

Ultrahangos előkészítés mineralógiai vizsgálatokhoz

PÁRTAY GÉZA

MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézete, Budapest

Diszperziók szuszpendálása, anyagrészek feltárása zárványokból a mikroszkópos preparatív technika régi problémája. Indokolt ennek a kérdésnek a megoldása krisztallográfiai, illetve a talajtani vizsgálatok szempontjából, figyelembe véve az időfaktort, a feltártsági fokot és a megfelelő szemcse nagyság kiválasztását. Szubmikroszkópos ásványtani kísérleteknél egyre inkább előtérbe kerül a szemcseméret pontos szétválasztásának és elkülönített vizsgálatának problémája. Különösen vonatkozik ez a talajkolloidokra, melyeknél az alkalmazott előkészítési mód lényegében meghatározza a kapott eredményt is. Bonyolítja a helyzetet a többkomponensű rendszer, az alacsony szimmetria, a számtalan variáns, a zárványok, melyek sok esetben mikroszkópos sőt szubmikroszkópos nagyságúak, valamint a nagy mennyiségű kvarc és amorf anyag. Az előkészítés hagyományos módszerei megfelelő részletességgel megtalálhatók a témával foglalkozó szak- és kézikönyvekben. [2, 7, 10, 24, 29]

A laboratóriumunkban szerzett sokéves tapasztalat és adatgyűjtés után, célul tűztük ki olyan módszernek a kidolgozását, mely lényegesen csökkenti a hagyományos technika objektív és szubjektív hibáit, fizikai és kémiai hatásait, valamint az időfaktort.

A hagyományos technika megreformálására már történtek kísérletek. KASHIWAGI [19] levegő átáramoltatásos módszert ajánlott és alkalmazott igen jó eredménnyel. 105 °C-on szárított és mozsárban összetört 5 g-nyi talajon 2 cm/sec sebességgel levegőt áramoltatott át egy órán keresztül, e célra szerkesztett készülékben. A különböző kísérleti körülmények változtatásával nyert 2 mikronnál kisebb frakció súlya 10–910 mg között mozgott és 20 mikronnál nagyobb részecske nem volt a vizsgált anyagmintában. Előnyei a módszernek: nem kell vizes szuszpenzióval dolgozni, lecsökken az előkészítési idő, a vizsgált anyag mentes mindenféle kémiai beavatkozástól.

Ultrahangos diszpergálást alkalmazott KAWASAKI és AOMINE [20] H₂O₂-os előkészítés után. 130 ml vízbe mért 5 g talajt 20 kHz-en 10 percig besugárzott. A teljes feltárás elérése céljából még szükséges volt a preparátumot rövid ideig 0,5 n NaOH-al forralni. (A szerzők nem közölték az időtartamot.) A módszerrel elegendő mennyiségű 2 mikron alatti frakciót nyertek.

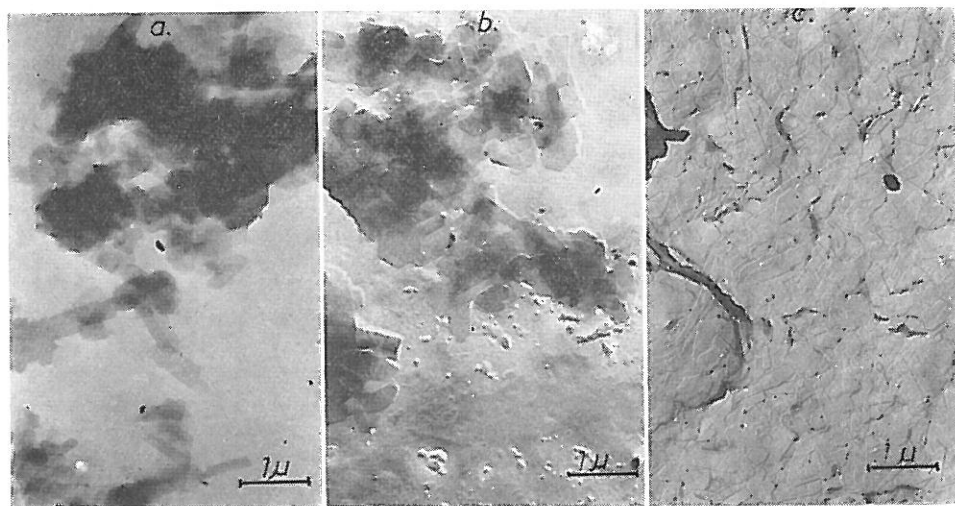
NUCHOLLS és FULLER [23] 40–10 mikron közötti frakció előállításához használta az ultrahang dezintegráló hatását.

KANNO és AIMURA [18] allofán vizsgálatainál hasonlította össze az ultrahangos és rázatásos feltárás hatását. Két különböző típusú ultrahang készüléket alkalmaztak: 10 kHz 100 W és 20 kHz 150 W teljesítményűt. A besugár-

zási időt 10–60 perc között változtatták. A bemért anyagmennyiség 5 g volt 20 ml vízben. Vizsgálták az anyag viselkedését 2 ml n HCl és 4 ml n NaOH diszpergáló közegben is. A kinyert anyagmennyiség legalább 10, de egyes esetekben 50%-kal is több volt besugárzás hatására, mint rázatással. A besugárzási idők és a diszpergáló közeg változtatása lényeges különbséget nem okozott.

HALSTEAD és szerzőtársai [15] valamint JOKUSEN és STARR [16] az ultrahang extraháló hatását használta fel. Az előbbieket szerves foszforvegyületeket vizsgáltak 8 különféle talajtípusnál, a kezelés időtartama 1–2 óra volt. Az utóbbiak a környezetvédelmi program keretében inszekticideket és hatásukat vizsgálták a talajban, három különböző időintervallumban, hat különböző szolvátrendszerben két másik módszerrel kombinálva.

Az ultrahangos dezintegrálással mint a hidegapítás egyik módszerével RAYLEIGH már 1917-ben foglalkozott, [27]. A problémakörnek igen nagy az irodalma – úgy hazai, mint külföldi szerzők tollából – és igen széles területe van alkalmazási módjainak (ipari, biológiai, orvosi, preparatív stb.). Laboratóriumunkban több éve kísérletezünk felhasználásával a preparátum előkészítés terén, különösképpen elektronmikroszkópos vonatkozásban. A beavatkozás szonokémiai hatásait – ha egyáltalán a vizsgált rendszer stabilitási határai között van ilyen – az általános alkalmazás bevezetése előtt feltétlenül szükséges megvizsgálni. Akusztikus sugárzás terjedésekor – mint ismeretes [1, 4, 5, 12, 22] – a besugárzott anyag jónéhány fiziko-kémiai jellemzője változást szenvedhet. Ez olyan nagymérvű is lehet, hogy befolyásolhatja bizonyos folyamatok sebességét, más irányba terelheti a reakciót, folyamatokat indíthat meg vagy katalizálhat. E változások létrejöttét magyarázni lehet az akusztikus térben létrejövő megnövekedett részecskesebességekkel, gyorsulásokkal, nagy nyomásgradiensekkel, valamint ennek következtében kialakuló kavitációra visszavezethető ionizációs állapotokkal.



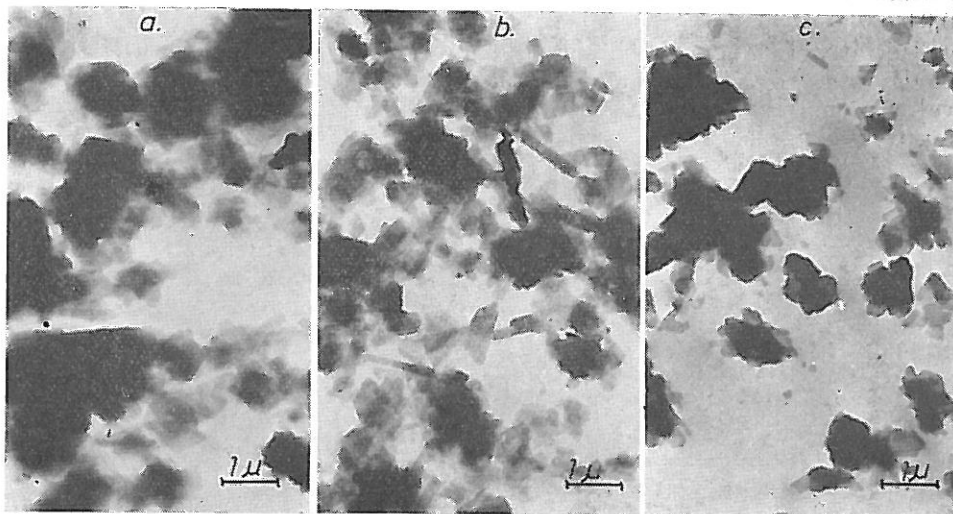
1. ábra

Füzzerradványi illit elektronmikroszkópos felvétele, a) árnyékolatlan; b) Pd-al árnyékolva; c) szénreplika képe.

Irodalmi adatok szerint [9, 11, 22, 28] a kavitációs helyeken 10 000 atmoszféra nagyságrendű nyomás is uralkodhat. GÜNTHER [14] a felületi feszültség változását vizsgálta és azt találta, hogy víz esetében ez 10%-kal is növekedhet, melynek labilitása rendkívül nagy ugyan, de minden kavitáció alkalmával újonnan képződik. 300 kc/s frekvenciánál egy óra hosszát tartó besugárzás alatt $2 \cdot 10^4$ cm² rendellenes felület keletkezik egy állóhullám mentén. Ez a rendellenes felület kémiailag aktív kontakt felületként jöhet számításba.

Nem elhanyagolható a besugárzás következtében létrejövő ionizációs hatás sem, melynek következtében a folyadékokban szabad gyökök is keletkezhetnek. E szabad gyökök igen sok reakciót hozhatnak létre. Amennyiben a víz minden szennyeződéstől mentes, úgy látszólag nincs változás. Számítalan reakció jöhet számításba azonban, ha a víz oldott anyagot is tartalmaz. Jelen esetben, saját viszonyaink között, olyan vizes közegben levő diszperz rendszerrel van dolgunk, mely nagyon sok kioldható komponenst is tartalmaz. Fokozottan kell tehát vizsgálni, hogy ezek a szonokémiai reakciók végbementek-e és hatásukra keletkezett-e olyan környezet, mely alkalmas volt arra, hogy anyagrendszerünkben szerkezeti változásokat létrehozzon. Bonyolítja a helyzetet, ha a vízben levegő is van feloldva. Ebben az esetben a hidrogénperoxid mellett ammónia, különböző nitrogénoxidok, illetve salétromsav és salétromsav is keletkezhet. POŁOZKI [25, 26] kimutatta, hogy 100 ml O₂-vel és N₂-vel telített vízben 40 percnyi ultrahang besugárzás után 0,151 mg H₂O₂, 1,59 mg HNO₂ és 0,167 mg HNO₃ keletkezik, ami azt jelenti, hogy az oldott O₂ 32%-a, a N₂ 6%-a kötődött le.

Csak néhány lehetőséget említettünk annak bizonyítására, hogy az ultrahangos feltárás alkalmazásakor nem elsősorban a fizikai erőhatásokat tartjuk veszélyesnek — bár bizonyos esetekben a rácssíkok között levő van der Waals erőket legyőzhetik — hanem az újonnan keletkezett kémiai vegyü-



2. ábra

Füzérradványi illit elektronmikroszkópos képe, a) 3 perces; b) 10 perces; c) 30 perces ultrahang besugárzás után.

1. táblázat

21 látótérre és 188 mérhető szemcseszámra átszámított értékek, a besugárzási idő függvényében

(1) Besugárzási idő/perc	(2) Látóterek száma	%	(3) Szemcseszám	
			mért	számított
3	21	100	188	188
10	35	166	677	407
30	31	147	868	587

leteket, melyek reakciókba léphetnek és alapvető strukturális változásokat okozhatnak. Ezért nem elhanyagolható a rezgésszám mellett a besugárzási ideje a keletkező anyagok és a kialakulható reakciók szempontjából. Ugyancsak az időfaktort kell figyelembe venni akkor is, ha megfelelő feltártsági fokú ill. megfelelő szemcseméretű preaprátumot akarunk nyerni. E két ellentétes hatás megfelelő kompenzációja dönti el módszerünk alkalmazhatóságát.

Kísérleti rész

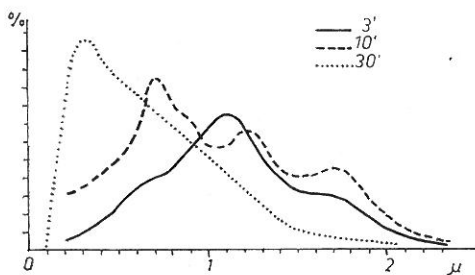
Kísérleti anyagnak — mérés-technikai megfontolásból — a fűzerradványi illitet találtuk a legmegfelelőbbnek, melyet desztillált vizes közegben ultrahang segítségével dezintegráltunk. A preparátumon előidézett hatást elektronmikroszkópos, röntgen- és termikus szerkezetvizsgálattal ellenőriztük.

Ultrahangos szétválasztáshoz anyagunkból 5 ml desztillált vízbe 0,5 g-t mértünk be. 4 mintát készítettünk, melyeket — egy kontroll mellett — 3'—10'—30'-es időtartammal Lehfeldd készüléken 800 kHz-en besugároztunk, megfelelő hűtéssel, szobahőmérsékleten.

Az elektronmikroszkópos felvételeket Tesla BS 242 A—E készülékkel készítettük 60 kV-os gyorsító feszültséggel. A kontrollt hagyományos módon 0,01 n NaOH-ban szuszpendáltuk és formvar hártýára preparáltuk. Ezt vizsgáltuk árnyékolatlan, palládiummal 20°-os szögben árnyékolt és szénreplika módszerrel. A kezelt preparátumokat árnyékolatlanul és az esetleges struktúrváltozás megállapítására elektrondiffrakcióval is kontrolláltuk, ugyancsak formvar hordozóhártýára preparálva.

A röntgenvizsgálatot DRON—I típusú röntgendiffraktométerrel végeztük Cu K_α sugárzással, 40 kV-os gyorsítófeszültséggel, 10 mA fűtőárammal, 320-as időállandóval, 5000 imp/sec beütésszám, 1500×-os erősítés és 1°/min goniométer előtolás mellett, orientált preparátumon. A forgatást megismételtük glicerines és 550 °C-on izzított anyaggal is.

A termikus vizsgálatot STANTON típusú DTA készülékkel végeztük 10 °C/min sebesség mellett (+20)°—(+1000) °C hőmérséklet határok között alumíniumoxid, mint inert anyag ellenében. A bemért anyag súlya 0,12 g volt.

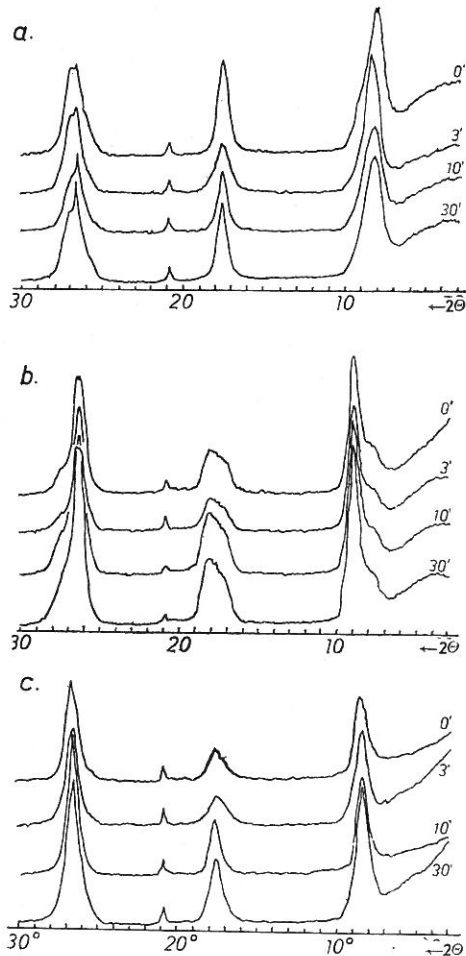


3. ábra

Szemcseeloszlási görbék különböző időtartamú ultrahangkezelés után

Eredmények értékelése

A kontroll-mintáról készült elektronmikroszkópos felvételen (1. ábra) az illit jól ismert képét látjuk. A kezelt (2. ábra) anyagról készült kép semmiféle struktúrdeformáltságot nem mutat, a képletek szélei épek, felritkulás, töredezettség nem látható. Mindhárom kezelt anyag egy-egy látóteréről készült elektrondiffrakciós felvétel is, melyeknek denzitogramjai teljes azonosságot mutatnak. Az egyezés bizonyítja, hogy a különböző időtartam hatás belső változást a rácsban nem okozott. Meghatároztuk a szemcseméret eloszlást is. Ez már változást mutat a besugárzási idő függvényében (3. ábra). A szemcse-eloszlási görbék inflexiós pontjai 1,1; 0,7; 0,3 mikronos helyekre esnek. A maximumok helyeit vizsgálva már a 3 perces besugárzás is elegendőnek bizonyul. Ennél az időértéknél a maximum helye 1,1 mikronnál van és a mérettartomány szét húzódott 0,4 és 2 mikron között, két alig észlelhető szélső csúcscsal. A 10 perces besugárzásnál 0,7 mikronnál adódott a maximum, 1,2 és 1,8 mikronos további csúcsokkal, melyek kifejezettek és a későbbiek során, megfelelő centrifugálással szétválaszthatók. A 30'-es besugárzásnál 0,3 mikronos éles maximum után további csúcsok nincsenek és egyenes lefutás után 1,4 mikronnál a görbe gyakorlatilag minimum helyzetet ér el. Az 1. táblázat értékeit nézve érdekes összefüggések adódnak. Itt feltüntettük a megvizsgált látóterek, illetve a hozzájuk tartozó mérhető szemcsék számát. A látóterek számai különböző felvételtechnikai okok miatt nem azonosak. Ha extrapoláljuk az értékeket 21 látómezőre és 188 szemcsére, azonnal látjuk, hogy míg a besugárzási idő tízszeresére, addig a szemcseszám csak háromszorosára emelkedett. 10 perces besugárzásnál a növekedés $2,1 \times$ -es. Ugyancsak a 188 szemcsét véve alapul, kitűnik, hogy a besugárzási idő növelésével megnövekszik az abszolút szemcseszám is mégpedig 3–10 perc között nagyobb mértékben, mint 10–30 között. Tehát kielégítő a 10 perces besugárzás, mert a feltárt szemcsék száma nem növekszik.



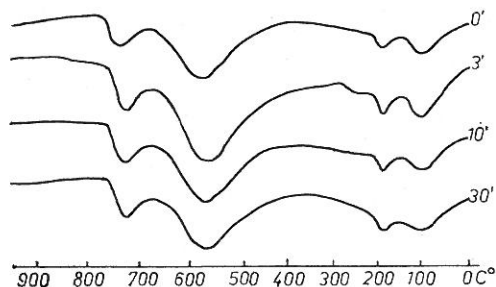
4. ábra

Röntgendiffraktométeres mérések, a) kezeletlen; b) glicerines kezeléssel; c) 550 °C-ra hevítve; 0; 3; 10; 30 perces ultrahangos kezelés után. A glicerines kezelés (b) hatására jól észlelhető a duzzadó rácsú komponens kiválása.

szik olyan mértékben, hogy indokolt lenne vállalni az egyéb reakciók létrejöttének veszélyeit. További kísérleteink alapján laboratóriumunkban a 10 perces besugárzást választottuk.

A röntgendiffraktométeres vizsgálatok eredményét (4. ábra) összehasonlítva megállapíthatjuk, hogy szerkezeti változás nem jött létre a vizsgált anyagban. Mindössze azt lehet mérni, hogy a síkhálótávolság néhány század Å-mel megnövekedett — egyértelműen — a besugárzási idő növelésével. A kontroll preparátum síkhálótávolsága 10,59 Å volt. Ez a távolság 3 perces besugárzás után 10,39 Å-re csökkent, a 10 perces után 10,64 Å-re, majd a 30 perces után 10,74 Å-re növekedett. Hogy ez mennyire tendenciózus és mennyire jelenti a rács fellazulását, annak végérvényes eldöntésére további nagyszorozatú kísérletek és mérések szükségesek. Mivel a 001 reflexiót eltolódva találtuk (10,0 Å helyett 10,59 Å) elvégeztük a vizsgálatot glicerines kezelés és 550 °C-os izzítás után is. Így sikerült meghatározni, hogy egy duzzadó rácsú komponens is van jelen, mely nagy valószínűség szerint montmorillonit. Ezt az észlelésünket jól alátámasztják a hazai illetve montmorillonit szennyeződését leíró irodalmi adatok [8]. A meghatározást WEAVER [30] által ajánlott és JONES és BROWN [17] által háromkomponensű szerkezetekre is kiterjesztett módszer szerint végeztük a 001 reflexiók alapján. Kapott eredményeink jól egyeznek BROWN [6] adataival.

A termikus analízisnél is elsősorban azt vizsgáltuk, hogy a kezelések hatására történt-e valamilyen kimutatható változás. Az 5. ábra is bizonyítja, hogy a görbék a kiértékelhető csúcsok szempontjából teljesen azonosak, a normálistól eltérő szerkezettorzulás jelei nem láthatók. Kivételt képez a 3 perces besugárzással kezelt preparátum, melynél a 900–1000 °C között mért endoterm csúcs, mely a rács szétesését jelzi, nem észlelhető. Egyébként a görbe lefutása itt is típusos. Az illit mellett itt is bizonyítjuk a diffraktométeres méréssel egyezően a montmorillonit jelenlétét. Az illitet az 570 °C körüli, a montmorillonitot a 720 °C körüli csúcs igen jól reprezentálja. A 900–1000 °C körüli endoterm mindkét ásványnál közös. Észleléseink megegyeznek FÖLDVÁRINÉ [8], BARSHAD [3] és GRIM és ROWLAND [13] vizsgálataival. KULP és TRITES [21] igazolta, hogy a csúcs helye változik a szemcseméret függvényében, mégpedig a méret csökkenésével az alacsonyabb hőmérsékletek felé. Saját vizsgálataink alkalmával ezt nem tapasztaltuk. Ez a tény megerősíti az elektronmikroszkópos szemcseméretmeghatározás eredményét, hogy a különböző időtartamú kezelés alatt a szemcseméret nem változik jelentősen.



5. ábra

DTA vizsgálat eredményei, 0; 3; 10; 30 pereig besugárzott anyagban. Az illit csúcs értékei sorrendben: 571; 571; 578; 571 °C; a montmorillonit csúcs értékei: 722; 722; 721; 718 °C

Összefoglalás

Laboratóriumunkban hosszabb tapasztalatszerzés után — modell-anyagon — ultrahangos dezintegrálási kísérletet végeztünk abból a célból, hogy megvizsgáljuk, ez a feltárási mód alkalmas-e szerkezetvizsgálati előkészítés céljaira. Egy kezeletlen kontroll mellett, három, különböző ideig — 3, 10, 30 perc — ultrahanggal, besugárzott anyagot vizsgáltunk, elektronmikroszkóppal, röntgendiffraktométerrel és termikus analízissel esetleges szonokémiai vagy fizikai reakciók létrejöttének szerkezettorzító hatását figyelve. Az elévített vizsgálatokból egyértelműen megállapítható, hogy semmiféle struktúrváltozás nem történt. A szemcsevizsgálatokból kitűnik, hogy 10 perces besugárzás a feltáráshoz elegendő és más kémiai vagy fizikai beavatkozás nem szükséges. A vizsgálat sorozat mintegy melléktermékeként meghatároztuk, hogy az egységesnek tartott modellanyag kevert, illitet és montmorillonitot tartalmaz. Adataink természetesen modell anyagunkra vonatkoznak. Dúsított és frakcionáltabb szemcseméretű preparátum alapanyagok előállítását, valamint általánosabb érvényű következtetések levonását további munkánk feladatának tartjuk.

Irodalom

- [1] ALTENBURG, K.: Zur molekular-kinetischen Auffassung der Flüssigkeiten. *Kolloid Z.* **117**, 153—176. 1950.
- [2] ARANY, S. et al.: In: Talaj- és trágyavizsgálatimódszerek. 83—92. Mezőgazd. Kiadó. Budapest. 1962.
- [3] BARSHAD, L.: The effect of the interlayer cations on the expansion of the mica. Type of crystal lattice. *Amer. Min.* **35**, 225—238. 1950.
- [4] BERGMANN, L.: *Der Ultraschall*. Wetzlar. Hirzel. Leipzig. 1949.
- [5] BEUTHE, H.: Über den Einfluss der Ultraschallwellen auf chemische Prozesse. *Z. phys. Chemie Abt.* **163**. 161. 1933.
- [6] BROWN, G.: The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. *Mineralogical Soc. London*. 1961.
- [7] FEKETE, Z., HARGITAI, L. & ZSOLDOS, L.: Talajtan és Agrokémia. Mezőgazd. Kiadó. Budapest. 1964.
- [8] FÖLDVÁRINÉ, VOGL, M.: A differenciális termikus elemzés szerepe az ásványtanban és a földtani nyersanyagkutatásban. Műszaki Kiadó. Budapest. 1958.
- [9] FRENKEL, J.: On electrical phenomena associated in liquids. *Acta physicochim. (USSR)* **12**, 317. 1940.
- [10] DI GLÉRIA, J., KLIMES-SZMIK, A. & DVORACEK, M.: Talajfizika és talajkolloidika. Akadémiai Kiadó. Budapest. 1957.
- [11] GREGUSS, P. ifj.: Ultra és szuperhangok fizikai-kémiai hatásai. *Magyar Kém. Foly.* **57**, 257—267. 1961.
- [12] GREGUSS, P. ifj.: Szonokémia. Mérnöki Továbbképző Int. 1144 sz. kiadv. 67—109. Budapest. 1954.
- [13] GRIM, R. E. & ROWLAND, R. A.: Differential thermal analysis of clay minerals and other hydrous materials. *Amer. Min.* **27**, 223, 746—761, 801—818. 1942.
- [14] GÜNTHER, R.: Die elektrischen Ersatzgrößen von piezoelektrischen Kristallen und ihre Messung. *Z. Hochfrequenztechn.* **200**. 1937.
- [15] HALSTEAD, R. L., ANDERSON, G. & SCOTT, N. M.: Extraction of organic matter from soils by means of ultrasonic dispersion in aqueous acetylacetone. *Nature. (London.)* **211**, 1430—1431. 1966.
- [16] JOKUSEN, R. E. & STARR, R. I.: Ultrasonic extraction of insecticides in soil. I. Comparison of extraction methods and solvent systems over three time intervals. *J. Econ. Ent.* **60**, 1679—1682. 1967.
- [17] JONAS, E. C. & BROWN, T. E.: Three-component interstratifications. *J. Sediment. Petrol.* **29**, 77—86. 1959.

- [18] KANNO, I. & AIMURA, S.: Dispersion of humic allophan soils with supersonic vibration. *Soil Sci. Plant Nutr.* **13**. 165–170. 1967.
- [19] KASHIWAGI, H.: Proposal of a new method for the isolation of the clay fraction of soils by means of air flow. *Soil. Sci. Plant Nutr.* **7**. 12–17. 1961.
- [20] KAWASAKI, H. & AOMINE, S.: So-called 14 Å clay minerals in some Ando soils. *Soil Sci. Plant Nutr.* **12**. 18–24. 1966.
- [21] KULP, J. L. & TRITES, A. F.: Differential thermal analysis of natural hydrous ferric oxides. *Amer. Min.* **36**. 23–44. 1951.
- [22] LOISELEUR, J.: Sur l'activation de l'oxygene par les ultrasons. *C. R. Acad. Sci. Paris.* **218**. 876. 1944.
- [23] NUCHOLLS, M. J. & FULLER, R. K.: Sieve analysis of particles smaller than 44 microns in diameter. *Soil Sci.* **102**. 292–295. 1966.
- [24] PAPP, F. & KERTÉSZ, P.: Kőzethatározó. 2. kiad. Tankönyvkiadó. Budapest. 1964.
- [25] POLOTZKI, I. G.: Chemical action of cavitations. *J. allg. Chem. (USSR)* **17**. 1048. 1947.
- [26] POLOTZKI, I. G.: Die Bestimmung von NO₂, NO₃ und H₂O₂ in Wasser, das einem Ultraschallfeld ausgesetzt ist. *J. allg. Chem. (USSR)* **17**. 649. 1947.
- [27] RAYLEIGH, L.: On the pressure developed in a liquid during the collapse of a spherical cavity. *Phil. Mag.* **34**. 94. 1917.
- [28] SOLOVJEVA, L. R.: Chemical action of supersonic waves. *J. techn. Physics.* **6**. 2059. 1937.
- [29] VENDEL, M.: A kőzetmeghatározás módszertana. Akad. Kiadó. Budapest. 1959.
- [30] WEAVER, C. E.: Mixed-layer clays in sedimentary rocks. *Amer. Min.* **41**. 202–221. 1956.

Érkezett: 1971. július 7.

Supersonic Vibration to the Preparation of Soils for Minerological Analyses

G. PÁRTAY

Research Institute of Soil Science and Agricultural Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest

Summary

After preliminary studies on model mediums the supersonic desintegration techniques were as a method of preparation of soils for fine structure analysis. Besides the untreated control, soil separates treated with supersonic vibration, using different exposure times (3, 10 and 30 minutes), were examined by electron-microscope, X-ray diffractometer and DTA analysis and the structure destruction effect of possible sonochemical or sonophysical reactions was studied. On the basis of the analyses it can be definitely stated that no structure-destruction has happened. According to the electron microscopic particle-size analyses, the supersonic vibration using 10 minutes as exposure time was perfectly sufficient for the dispersion of separates and no other chemical or physical pretreatment was necessary. The examination revealed that the model clay mineral, considered to be homogeneous, was mixed and contained illite and montmorillonite. The further aims of the investigations was to prepare more concentrated separates with more differentiated particle-size distribution and to draw general conclusions.

Table 1. Number of dispersed particles, reduced to 21 electron microscopic fields and 188 particles, as a function of the exposure time of supersonic vibration. (1) Exposure time of supersonic vibration (minute). (2) Number of electron microscopic fields. (3) Number of particles measured and calculated.

Fig. 1. Electron micrograph of illite from Füzérradvány (Hungary). *a*) Unshadowed. *b*) Pd-shadowed. *c*) C-replica micrograph.

Fig. 2. Electron micrograph of illite from Füzérradvány (Hungary). *a*) After supersonic vibration (exposure time 3 minute). *b*) After supersonic vibration (exposure time 10 minutes). *c*) After supersonic vibration (exposure time 30 minutes).

Fig. 3. Particle-size distribution curves after supersonic vibration of different exposure times. In the case of short supersonic vibration (exposure time/3 minutes) the maximum was found at 1,1 μ and the curves became wider between 0,4 and 2 μ with 2

outside peaks which were hardly observable. In the case of supersonic vibration of 10 minutes the maximum was found at $0,7 \mu$ with other peaks at $1,2$ and $1,8 \mu$, which were well expressed and could be separated by centrifuging. After a long supersonic vibration (exposure time 30 minutes) there was a sharp well expressed maximum at $0,3 \mu$, there were no further peaks, and after a monotonous decrease the curve reached the minimum at $1,4 \mu$.

Fig. 4. Measurements by X-ray diffractometer. a) Untreated. b) Treated by glycerine. c) Heated to 550°C ; after supersonic vibration, using exposure times 0; 3; 10 and 30 minutes. Plane spacing of control preparation was found to be $10,59 \text{ \AA}$. This spacing decreased by $10,39 \text{ \AA}$ and increased by $10,64 \text{ \AA}$ and $10,74 \text{ \AA}$ due to supersonic vibration using exposure times of 3, 10 and 30 minutes respectively. Separation of component with expanding lattice could be well observed, due to the effect of treatment with glycerine.

Fig. 5. Results of DTA analysis, under the effect of supersonic vibration (exposure time 3,0, and 10 minutes). Values of illite peaks are as follows: $571; 571; 578; 571^\circ\text{C}$. Values of montmorillonite peaks are as follows: $772; 722; 721; 718^\circ\text{C}$

Vorbereitung von Proben zur mineralogischen Untersuchung mit Ultraschall

G. PÁRTAY

Forschungsinstitut für Bodenkunde und Agrilkulturchemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest

Zusammenfassung

Nach einer längeren Periode der Sammlung von Erfahrungen an Modellstoffen wurde in unserem Laboratorium ein Desintegrationsversuch mit Anwendung von Ultraschall durchgeführt um auszukunden, ob diese Aufschlussmethode zur Vorbereitung der Proben für Strukturuntersuchungen geeignet ist. Nebst einer unbehandelten Kontrolle wurden drei, mit Ultraschall verschieden lang (3, 10, 30 Min.) behandelte Proben mit dem Elektronenmikroskop, dem Röntgendiffraktometer und mit thermischer Analyse untersucht um die etwaige strukturverzernde Wirkung der sonochemischen und physikalischen Reaktionen zu beobachten. Die durchgeführten Untersuchungen zeigen eindeutig, dass in den Strukturen keine Änderungen aufgetreten sind. Die Untersuchung der Körnchen bewies, dass zur Aufschliessung eine 10 Minuten lang dauernde Ultraschall-Behandlung ausreichend ist und keine anderen, weder chemischen, noch physikalischen Eingriffe nötig sind. Als Nebenresultat stellte es sich heraus, dass die bisher als einheitlich betrachtete Modellprobe aus Illit und Montmorillonit besteht. Die Angaben beziehen sich naturgemäss auf die Modellprobe. Die Herstellung von angereicherten Präparatgrundstoffen mit fraktionierteren Körnungsbereichen, sowie die Ermittlung allgemeingültiger Schlussfolgerungen werden als weitere Aufgaben betrachtet.

Tab. 1. Auf 21 Sichtfelder und 188 messbare Körnchen umgerechneten Werte als Funktion der Ultraschall-Behandlung. (1) Behandlungsdauer in Minuten. (2) Anzahl der Sichtfelder. (3) Körnchenzahl, gemessen und berechnet.

Abb. 1. Elektronenmikroskopische Aufnahme von Illit aus Füzérradvány (Ungarn). a) Ungeschirmt. b) mit Pd abgeschirmt. c) Kohlenreplik-Bild.

Abb. 2. Elektronenmikroskopische Aufnahme von Illit aus Füzérradvány (Ungarn) nach einer Ultraschall-Behandlung von a) 3 Minuten, b) 10 Minuten und c) 30 Minuten.

Abb. 3. Körnchenverteilungskurven nach verschieden langer Behandlung mit Ultraschall. Nach der 3 Minuten langen Behandlung trat das Maximum bei $1,1 \mu$ auf und das Messbereich der Körnchengrössen erstreckte sich von $0,4$ bis $2,0 \mu$, mit zwei, kaum bemerkbaren äusseren Spitzen. Nach der 10 Minuten langen Behandlung zeigte sich das Maximum bei $0,7 \mu$, und bei $1,2$ und $1,8 \mu$ waren zwei weitere gut definierte Spitzen zu beobachten, die im Laufe der Arbeit durch entsprechendes Zentrifugieren getrennt werden konnten. Nach der 30 Minuten langen Behandlung konnten nach einem spitzen Maximum bei $0,3$ keine weiteren Spitzen beobachtet werden, nach einem gleichmässigen Ablauf erreicht die Kurve bei $1,4 \mu$ praktisch ihren Minimumwert.

Abb. 4. Messungen mit dem Röntgendiffraktometer: a) unbehandelt; b) mit Glycerin behandelt; c) auf 550°C erhitzt; nach einer 0, 3, 10 und 30 Minuten langen Behandlung mit Ultraschall. Die Entfernung des ebenen Netzes war $10,59 \text{ \AA}$. Diese Entfernung verringerte sich nach der 3 Minuten langen Behandlung auf $10,39 \text{ \AA}$, nach der Behand-

lung von 10 und 30 Minuten wuchs sie aber auf 10,64, bzw. auf 10,74 Å an. Bei der Behandlung mit Glycerin (b) kann die Aussonderung der Komponente mit quellender Netzstruktur gut beobachtet werden.

Abb. 5. Ergebnisse der DTA-Untersuchung. Die Proben wurden 0, 3, 10 und 30 Minuten lang mit Ultraschall behandelt. Die Spitzenwerte liegen bei Illit der Reihe nach bei 571, 571, 578 und 571 °C; und bei Montmorillonit bei 722, 722, 721 und 718 °C.

Ультразвуковая подготовка образцов к минералогическому анализу

Г. ПАРТАЙ

Научно-исследовательский институт почвоведения и агрохимии А. Н. Венгрии, Будапешт

Резюме

В лабораторных условиях на модельном материале провели опыты по ультразвуковой дезинтеграции с целью изучения пригодности этого метода для предварительной подготовки при исследовании структур. Параллельно с необработанным контролем изучали материал, обработанный ультразвуком в течении 3, 10 и 30 минут. Используя электронномикроскопический и рентгенодифрактометрические методы, а также термический анализ наблюдали за возможной деформацией структур под влиянием сонохимических и физических реакций. Проведенные исследования показали, что никаких изменений в структуре не происходило. Из анализа первичных частичек следует, что 10 минутная обработка ультразвуком достаточна для дезинтеграции образца без каких либо химических или физических вмешательств. В ходе исследования определили, что исходный материал является смешанным, содержит иллит и монтмориллонит. Данные относятся только к модельному веществу.

Табл. 1. Величины перечисленные на 21 поле зрения и 188 измеряемых частиц в зависимости от времени обработки ультразвуком. (1) Время обработки, мин. (2) Число полей зрения. (3) Число частиц измеренное и вычисленное.

Рис. 1. Снимок под электронным микроскопом иллита из Фюзеррадвань (Венгрия). а) Без затенения. б) Затенение с палладием. в) Угольная реплика.

Рис. 2. Снимок под электронным микроскопом иллита из Фюзеррадвань (Венгрия). а) После 3-х минутной обработки ультразвуком. б) После десятиминутной обработки ультразвуком. в) После 30-ти минутной обработки ультразвуком.

Рис. 3. Кривые распределения частичек под влиянием продолжительности обработки ультразвуком. При 3-х минутной обработке ультразвуком получили максимум при 1,1 μ и область измерения расширилась от 0,4 до 2 μ , с двумя едва заметными пиками. При 10-ти минутной обработке максимум был получен при 0,7 μ с двумя пиками при 1,2 и 1,8 μ , которые хорошо выражены и в дальнейших анализах могут быть разделены центрифугированием. При 30-ти минутном облучении наблюдается ярковыраженный максимум при 0,3 μ , других пик не наблюдается и после прямого снижения при 1,4 μ кривая практически достигает минимума.

Рис. 4. Рентгенодифрактометрические измерения. а) Без обработки. (Глицериновая обработка. в) Нагрев до 550°C. После обработки ультразвуком в течении 0, 3, 10 и 30 минут. (001) кристаллической решетки контрольного препарата было 10,59 Å. Это расстояние после трехминутной обработки ультразвуком сократилось до 10,39 Å, после десятиминутной обработки возросло до 10,64 Å и после 30-ти минутной обработки до 10,74 Å. Под влиянием обработки глицерином (б) хорошо видно выделение компонента с набухшей решеткой.

Рис. 5. Данные термического анализа, материал обрабатывался ультразвуком в течении 0, 3 и 10 минут. Величины пиков иллита: 571; 571; 578; 571°C; монтмориллонита: 722; 722; 731; 718°C.