

EDUARD MARTINY, JOZEF KRISTÍN*

DIE QUANTITATIVE BESTIMMUNG VON KALZIT, DOLOMIT UND MAGNESIT IN KARBONATGESTEINEN MITTELS DERIVATOGRAPHISCHER METHODE

(Abb. 1—14)

Kurzfassung: Vorliegende Arbeit befasst sich mit der quantitativen Bestimmung der Komponenten des binären Systems Kalzit—Dolomit und des ternären Systems Kalzit—Dolomit—Magnesit mittels derivatographischer Methode. Auf Grund der thermogravimetrischen Ergebnisse zeigte es sich, dass die derivatographische Methode für die erwähnten Bestimmungen geeignet ist und es kann somit die mineralogische Zusammensetzung der Karbonatgesteine mit genügender Genauigkeit bestimmt werden.

Einführung

Eine der wichtigsten Aufgaben des mineralogisch-petrographischen Studiums der Karbonatgesteine ist einerseits die Klärung deren mineralogischer und chemischer Zusammensetzung, zumal jedoch die quantitative Bestimmung des Gehaltes an einzelnen Mineralen. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der quantitativen Bestimmung von Kalzit und Dolomit in künstlichen Gemischen und Karbonatgesteinen, und der Bestimmung des Magnesits in künstlichen Gemischen.

Bisher wurde das erwähnte Problem vermittelt verschiedener anderer Methoden gelöst. Es sind dies z. B. die auf der quantitativen Bestimmung von CaO , MgO und SO_2 mittels chemischer Phasen-Analysen beruhenden Methoden (H. Gillet et alii, 1964). Weiters sind dies die auf der Röntgenbeugung beruhenden Methoden (J. N. Weber, F. G. Smith 1961). Eine der weitest verbreiteten Methoden zur quantitativen Bestimmung von Kalzit und Dolomit bzw. anderer Karbonatminerale in Gesteinen stellt jene, auf der unterschiedlichen Löslichkeit der jeweiligen Karbonatminerale in Säuren basierende dar. Anhand analytischer Kurven werden dann, aus der Menge des freigesetzten Kohlendioxids, die Gehalte an einzelnen Mineralen berechnet. Es sind dies verschiedene Modifikationen der ursprünglich Skinnerschen Methode (S. I. M. Skinner, R. L. Halstead, J. E. Bridon 1959). Bei uns fand die von J. Turan (1965) modifizierte Methode die häufigste Anwendung. Diese sogenannten manometrischen Methoden sind schnell, stellen an den Apparaturenpark keine sonderlichen Ansprüche und liefern zufriedenstellende Ergebnisse, obwohl vom analytischen Standpunkt eine Reihe von Vorbehalten geltend gemacht werden können. Schliesslich stellen die auf der DTA basierenden Methoden, eine weitere Gruppe von solchen zur quantitativen Bestimmung von Karbonatminerale in Karbonaten dar. Es entstand eine Unmenge solcher Arbeiten, von denen hier wenigstens einige genannt werden sollen. In diese Gruppe gehören jene Methoden, die auf der Auswertung der durch die Nulllinie und die endotherme Ausschlag-Kurve begrenzten Fläche, der Messung des endothermen Ausschlages auf Grund zubereiteter Standardgemische mit verschiedenen Mengen an Dolomit und Kalzit, beruhen; diese ermöglichen jedoch nur eine mehr oder

* Prom. Geol. J. Kristín, Dipl. Ing. E. Martiny, Geologisches Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, Bratislava, Štefánikova ul. 41.

minder genaue semiquantitative Auswertung (J. P. Nicolet, J. P. Vernet 1965; W. Smykatz-Kloss 1964; O. Čejchan, K. Smrček 1965; P. Wieden 1954). Weitere thermische Methoden machen sich die Kombination von DTA und GTA zunutze. Diesen genannten Methoden gereicht die ungenaue Ablesung der Anfangs- und Endtemperatur der Dekarbonisation zu welcher noch die Verzerrung der Ergebnisse durch Beimengungen (z. B. von Tonmineralen) hinzukomm, zum Nachteil.

Die Unzulänglichkeiten dieser thermischen Methoden werden bei der derivatographischen Methode eliminiert, da hier neben der DTA- und TG- auch die DTG-Kurve registriert wird, auf Grund deren die Anfangs- und Endtemperaturen, innerhalb welcher die endothermen Reaktionen verlaufen ziemlich genau bestimmt werden können. Die, die derivatographische Bestimmung von Karbonatmineralen in Karbonatgesteinen behandelnde Literatur ist allerdings ziemlich rar. Die Möglichkeit der Bestimmung von Dolomit neben Kalzit wird in der Arbeit von F. Paulík, J. Paulík, L. Erdey (1966) erwähnt. Eingehender wird das Problem der Bestimmung von Kalzit, Dolomit und Magnesit, jedoch bloss in Gemengen von Magnesit-Kalzit und Magnesit-Dolomit, von F. Paulík, G. Liptay und L. Erdey (1963) erörtert. In der genannten Arbeit schenken die Autoren dem Einfluss der Gestalt des Tiegels (Höhe, Breite), der Zerfallstemperatur des Kalzits, Dolomits und Magnesits in normaler sowie in Kohlendioxid-Atmosphäre, ein Augenmerk. Als Genauigkeitsgrenze führen die Autoren 5 % an zugegebenem Karbonat-Mineral an.

Die derivatographische Bestimmung des Gemisches Kalzit—Dolomit

Die quantitative Bestimmung der Komponenten des Systems Kalzit—Dolomit ist von den Möglichkeiten der Bestimmung der beim thermischen Zerfall des Dolomitgitters freigesetzten Kohlendioxidmenge abhängig. Dieser Zerfall wird von J. Schwoab (1952) bzw. R. A. W. Haul und H. Heystek (1952) durch folgende zweistufige Reaktion erläutert:



Während die erste Reaktion laut angeführter Autoren im Temperaturintervall zwischen 680—850 °C verläuft, verläuft die zweite in einem solchen zwischen 890—960 °C. Die Dekarbonisation des Kalzits findet dann gemeinsam mit der Dekarbonisation des durch den Zerfall von Dolomit entstandenen CaCO_3 statt. Der Beginn der Dekarbonisation des Kalzits liegt aber bei bedeutend niedrigeren Temperaturen. M. Vaniš (1959) stellte anhand von volumetrischen Messungen des freigesetzten Kohlendioxids, den Beginn der Dekarbonisation des Kalzits bei 716 °C fest. Unter normalen Bedingungen ist es unmöglich, die durch den Zerfall des Mg-Bestandteils des Dolomits freigesetzte Kohlendioxidmenge von jener, durch den Zerfall des Ca-Bestandteils des Dolomits resp. Kalzits freigesetzten, zu unterscheiden.

Allgemein ist es jedoch bekannt, dass in der Kohlendioxidatmosphäre (bei bestimmtem Druck) die Gipfel der endothermen Reaktion des Ca-Bestandteils sowohl der Dolomite, als auch der Kalzite zu höheren Temperaturen hin verschoben sind, während die Verschiebung des Gipfels der endothermen Reaktion des Mg-Bestandteils von Dolomiten unscheinbar ist. Aber gerade dieses Anwachsen des Temperaturunterschiedes der Dekarbonisation in Kalzit und Dolomit ermöglicht deren quantitative Bestimmung. Dies wurde auch bei der derivatographischen Bestimmung von Kalzit, Dolomit und Magnesit von F. Paulík, G. Liptay und L. Erdey (1963) bestätigt.

Von diesen obenangeführten Erkenntnissen ausgehend war es notwendig, optimale Bedingungen für eine quantitative Bestimmung der Komponenten des Systems Kalzit—Dolomit und des Systems Kalzit—Dolomit—Magnesit mittels derivatographischer Methode, zu finden.

Zwecks Studium einer derivatographischen Methode zur quantitativen Bestimmung der Komponenten des oben erwähnten binären resp. ternären Systems wurde der Derivatograph MOM System F. Paulík, J. Paulík, L. Erdely angewendet. Für das binäre System Kalzit—Dolomit wurde dolomitischer Sand der Lokalität Malé Kršteňany mit einem Gehalt an $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ von 98,18 % und Kalzit der Lokalität Makovec mit einem CaCO_3 -Gehalt von 98,37 % und dem $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ -Gehalt von 1,2 % verwendet. Bei der Bestimmung der optimalen Bedingungen zur derivatographischen Bestimmung von Dolomit und Kalzit wurde von jenen Parametern ausgegangen, die auf dieses Problem den grössten Einfluss nehmen.

Experimentell wurde festgestellt, dass bei Anwendung des Platintiegels Nr. 1 die optimalste Einwaage 440 mg, bei der Empfindlichkeit 200 der Waage, beträgt; dabei sind die auf dem Derivatographen einstellbaren Parameter wie folgt: Empfindlichkeit der DTA $1/15$, $\text{DTG}_{1/10}$ und Aufheizgeschwindigkeit $12^\circ\text{C min}^{-1}$. Der Einfluss der Körnigkeit wurde ebenfalls geprüft. Als geeignetste Körnigkeit kann eine solche, die niedriger als 0,1 mm ist, angesehen werden. Über die Anwendung der Kohlendioxidatmosphäre soll im zuständigen Kapitel gesprochen werden.

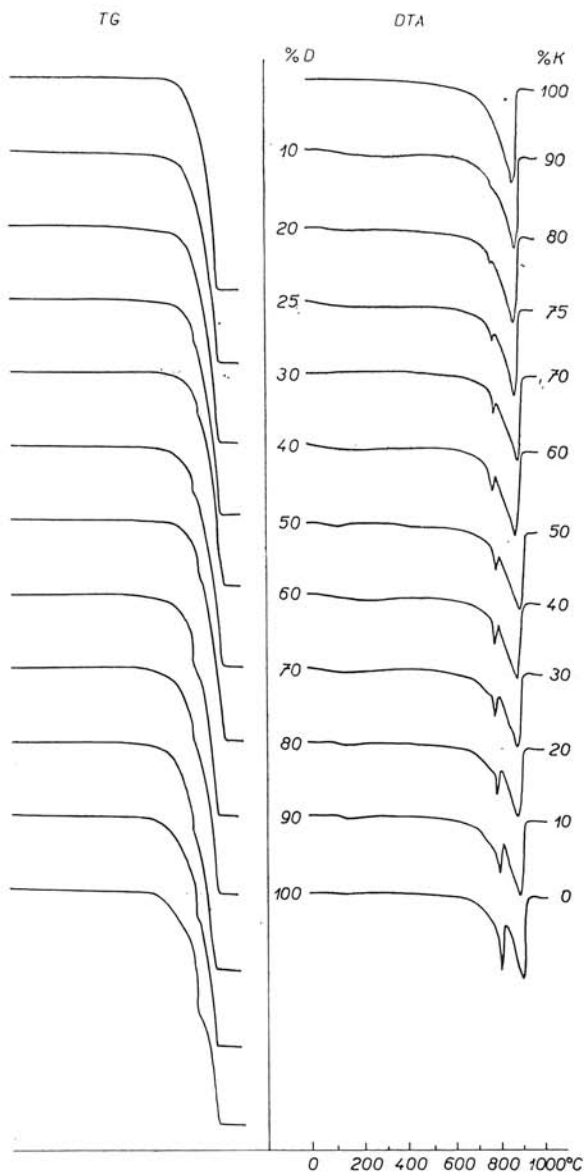


Abb. 1. Derivatogramm des Gemisches Dolomit—Kalzit in normaler Atmosphäre.

Als geeignetste Körnigkeit kann eine solche, die niedriger als 0,1 mm ist, angesehen werden. Über die Anwendung der Kohlendioxidatmosphäre soll im zuständigen Kapitel gesprochen werden.

Die derivatographische Bestimmung des Gemisches Kalzit—Dolomit unter Zutritt von Luft

Bevor noch an die quantitative derivatographische Bestimmung der Komponenten des Systems Kalzit—Dolomit in Kohlendioxidatmosphäre herangetreten wurde, wurden die Möglichkeiten einer Lösung dieses Problems unter normalen Bedingungen, d. i. unter Zutritt von Luft geprüft da wie bekannt, beim Zerfall des Dolomits eine gewisse Menge Kohlendioxids frei wird, dessen Partialdruck im Inneren des Tiegels, den Gipfel der endothermen Reaktion der Dekarbonisation der Ca-Komponente des Dolomits, bzw. Kalzits zu höheren Temperaturen hin verschiebt. Diese Erscheinung steht im Verhältnis zu der Menge des anwesenden Dolomits. Gleichzeitig wurde die Nachweisgrenze bei der quantitativen derivatographischen Bestimmung von Dolomit in Kalksteinen verfolgt.

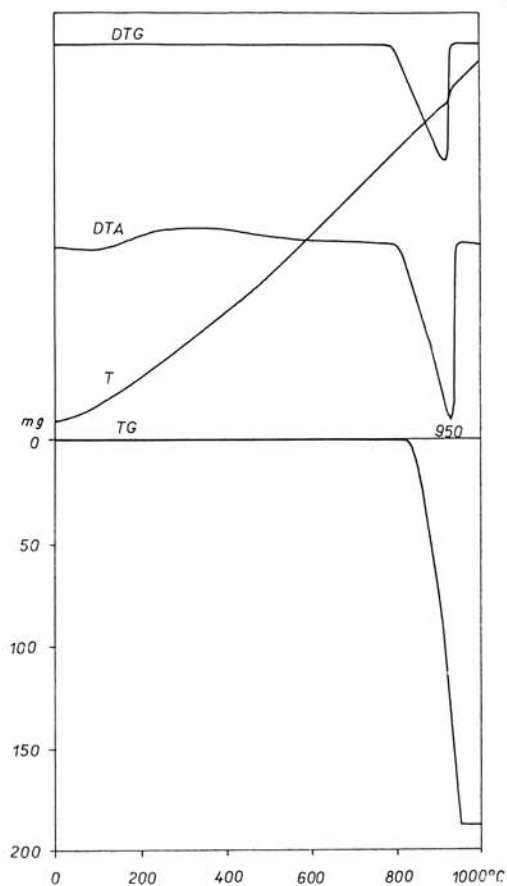


Abb. 2. Derivatogramm des Kalzits in Kohlendioxidatmosphäre.

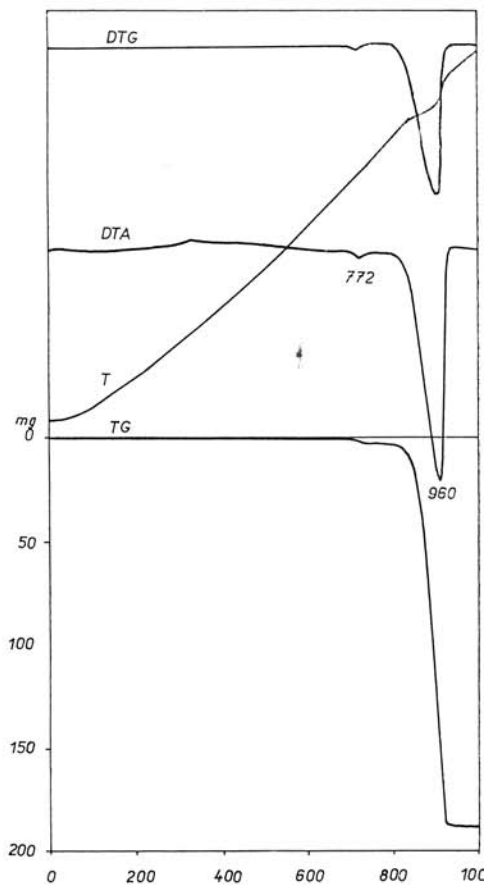


Abb. 3. Derivatogramm eines Gemenges von 96,30% Kalzits und 3,14% Dolomits in Kohlendioxidatmosphäre.

Es wurden derivatographische Analysen von Gemengen Kalzit—Dolomit unter Einhaltung verschiedener gegenseitiger prozentueller Vertretung der Komponenten durchgeführt (Abb. 1). Wie die Ergebnisse der Messungen auf Grund der TG-Messungen zeigen, ist die quantitative Bestimmung eines Dolomitgehaltes unter 40 % infolge eines unzureichenden Partialdruckes des Kohlendioxids nicht möglich. Hier entsteht zwischen der Endphase der Dekarbonisation der dolomitischen Mg-Komponente und der Anfangsphase der Dekarbonisation der Ca-Komponente ein minimales Temperaturintervall von 5–10 °C. (Abb. 1, Probe 2, 3, 4, 5). Wie aus Abbildung 1 ersichtlich, haben die TG-Kurven der Proben mit weniger als 40 % Dolomitgehalt einen kontinuierlichen Verlauf, ohne ausgeprägten Übergang zwischen den beiden Dekarbonisationsstufen des Dolomits und Kalzits.

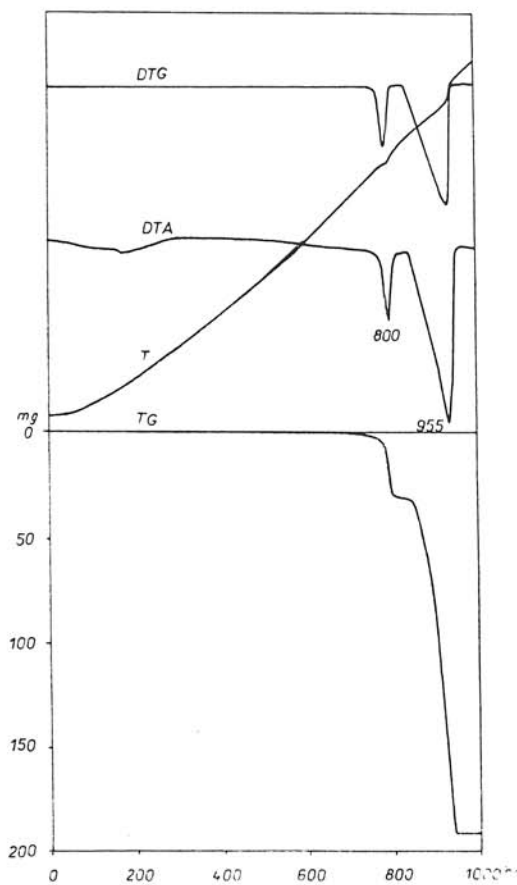
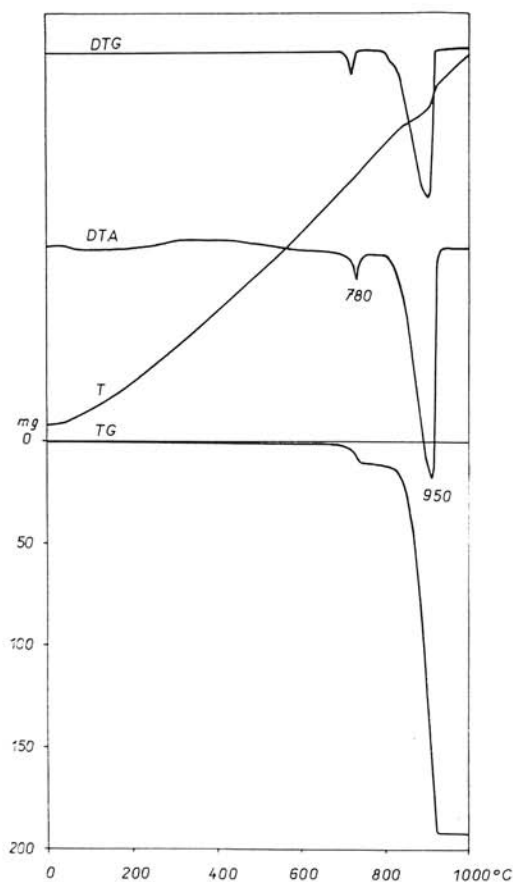


Abb. 4. Derivatogramm eines Gemisches von 88,53 % Kalzits und 10,90 % Dolomits in Kohlendioxidatmosphäre.

Abb. 5. Derivatogramm eines Gemisches von 68,85 % Kalzits und 30,29 % Dolomits in Kohlendioxidatmosphäre.

Die thermogravimetrische Bestimmung des Gemisches Kalzit—Dolomit in Kohlendioxidatmosphäre

Eine der wichtigsten Aufgaben bei der derivatographischen Bestimmung von Kalzit und Dolomit in Kohlendioxidatmosphäre war neben den schon vordem erwähnten Bedingungen die Ermittlung der optimalen Menge des in den Ofenraum einzuführenden Kohlendioxids. Dieses wurde aus einer Stahlflasche über einen Druckausgleichsbehälter und eine mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Gaswaschflasche in den Ofenraum eingeführt. Das Kohlendioxid muss im Ofen einen gewissen Überdruck erzeugen doch darf dieser nicht zu hoch sein, da eine Strömung die thermogravimetrischen Vorrichtungen beeinflussen würden, was sich durch verschiedene Deformationen der TG- und DTG-Kurven bemerkbar machen würde. Die optimale Menge des einzuführenden

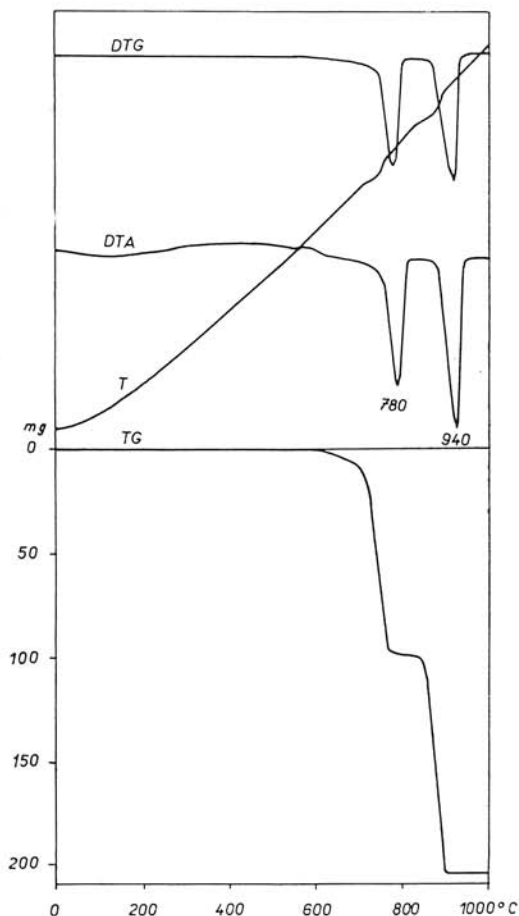
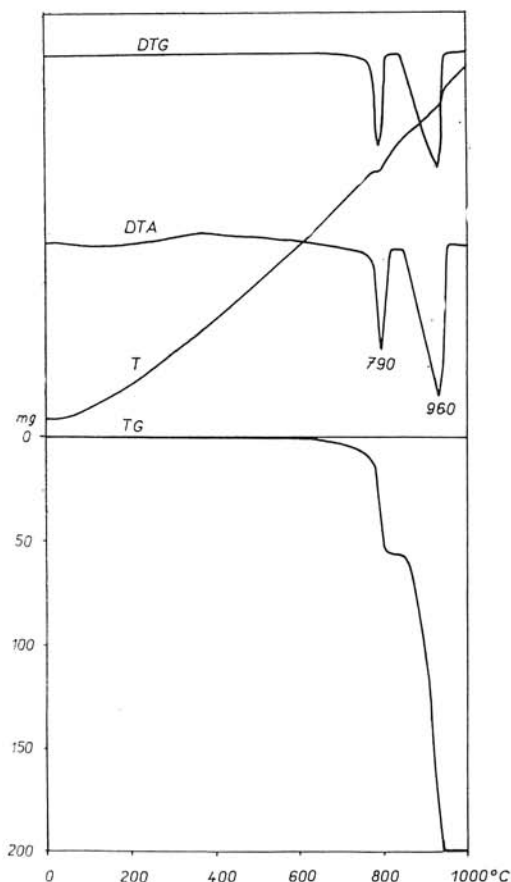


Abb. 6. Derivatogramm eines Gemisches von 49,18% Kalzits und 49,69% Dolomits in Kohlendioxidatmosphäre.

Abb. 7. Derivatogramm des Dolomits in Kohlendioxidatmosphäre.

Kohlendioxids wurde experimentell mittels Durchflussmengenmesser ermittelt. Als geeignetste Menge an Kohlendioxid zur derivatographischen Bestimmung von Kalzit und Dolomit entsprechen ungefähr 50 ml/min, wobei diese Menge während der Dauer der Analysendurchführung verhältnismässig genau eingehalten werden muss. Der Einfluss des Kohlendioxids auf die endothermen Reaktionen im Verhältnis zu normalen Bedingungen ist am besten aus den Abbildungen 2—7 ersichtlich. Auf den DTA-Kurven der erwähnten Proben ist der Gipfel der endothermen, der Dekarbonisation des Kalzits zugehörigen Reaktion zu 950 °C hin, entgegen einer Temperatur von 925 °C bei normaler Atmosphäre, verschoben. Dieser Umstand hat einen nicht geringen Einfluss auf die Genauigkeit der Bestimmung des Beginns und Endes der Dekarbonisation der einzelnen Bestandteile anhand der DTG-Kurven.

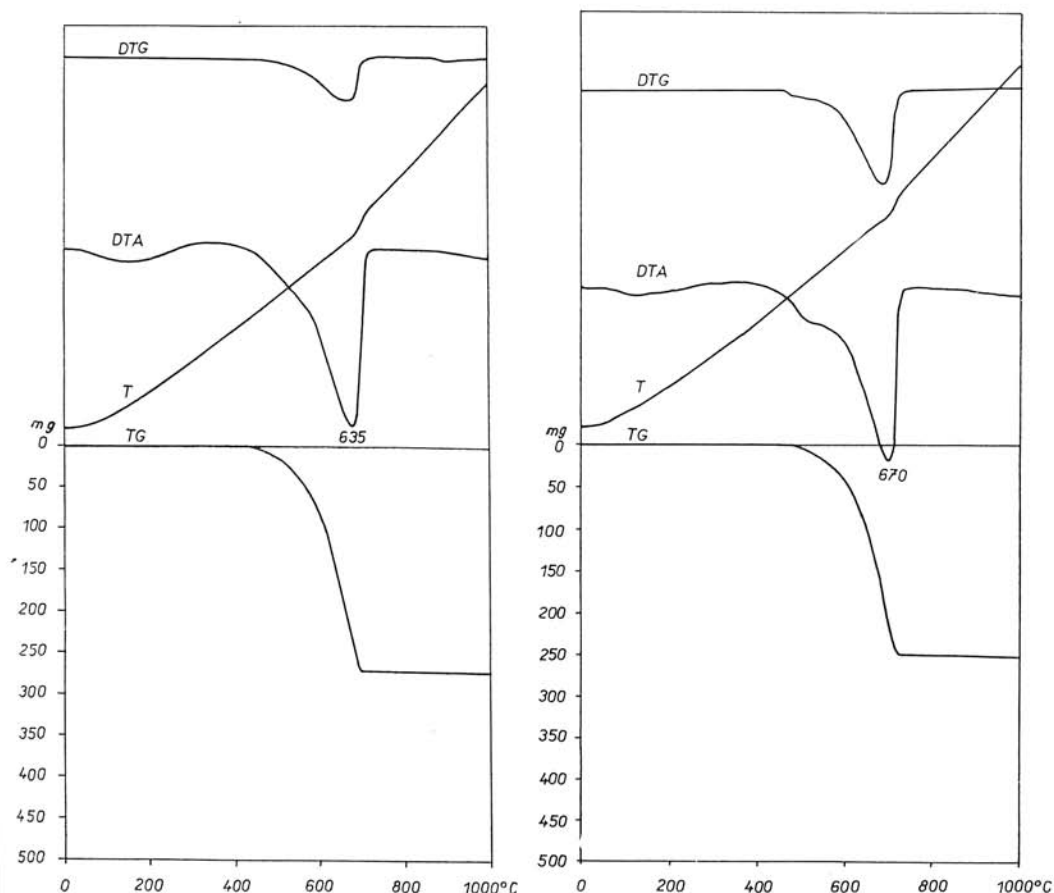


Abb. 8. Derivatogramm des Magnesits in normaler Atmosphäre.
Abb. 9. Derivatogramm des Magnesits in Kohlendioxidatmosphäre.

Bei der quantitativen thermogravimetrischen Bestimmung von Kalzit und Dolomit wurde einerseits die Genauigkeit der Bestimmung der einzelnen Bestandteile, andererseits die Reproduzierbarkeit und die Bestimmbarkeitsgrenze des Dolomits verfolgt.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der quantitativen Bestimmung der jeweiligen Bestandteile des Systems Kalzit—Dolomit angeführt. Auf Grund von Vergleichen der errechneten theoretischen Werte mit den gemessenen zeigte es sich, dass die derivatographische Methode zur Bestimmung von Kalzit und Dolomit geeignet ist und gute Ergebnisse zeitigt. Die Reproduzierbarkeit der Methode wurde an 10 Proben eines 50 Gew.-% Kalzit und 50 Gew.-% Dolomit enthaltenden Gemisches beglaubigt. Der mittlere quadratische Relativfehler der Kalzit- und Dolomitbestimmung beträgt $\pm 1,52\%$. Anhand der TG-Kurven (Abb. 2—7) war es möglich, die Bestimmbarkeitsgrenze des Dolomits mit 2% festzusetzen. Unterhalb dieser Grenze sind die Ergebnisse nicht

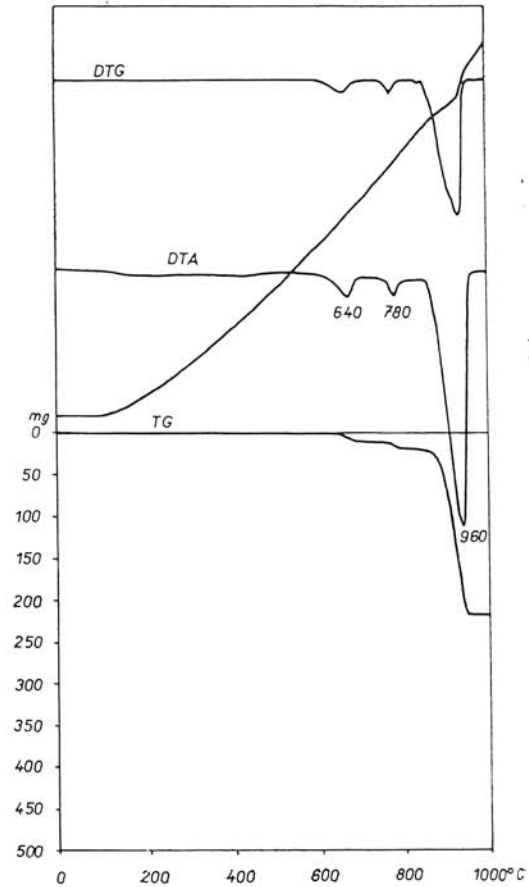
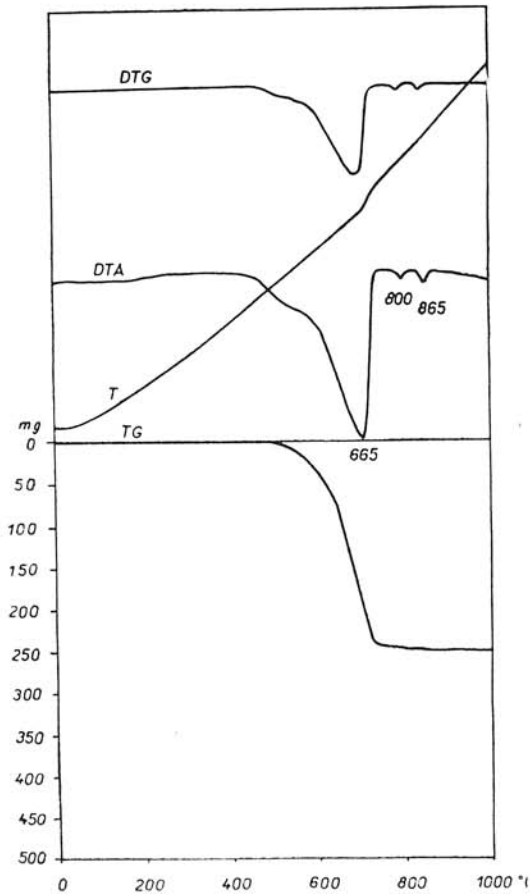


Abb. 10. Derivatogramm eines Gemisches von 1,96% Dolomits und 95,64% Magnesits in Kohlendioxidatmosphäre.

Abb. 11. Derivatogramm eines Gemisches von 88,53% Kalzits, 5,98% Dolomits und 4,88% Magnesits in Kohlendioxidatmosphäre.

mehr genügend genau, da die Ablesegenauigkeit des Gewichtes anhand der TG-Kurve maximal ± 1 mg beträgt.

Die thermogravimetrische Bestimmung des Gemisches Magnesit—Dolomit—Kalzit in Kohlendioxidatmosphäre

Zum Zwecke des Studiums des Systems Magnesit—Dolomit—Kalzit wurde der im vorhergehenden Kapitel genannte Dolomit resp. Kalzit verwendet. Der Magnesit der Lokalität Bankov enthielt 97,60 % MgCO_3 und 2,40 % unlöslichen Rückstand.

Die Gemische vom Typ Magnesit—Dolomit—Kalzit (Tab. 2) wurden deshalb in den angegebenen prozentuellen Anteilen gemischt, weil von den Bedingungen des natürlichen

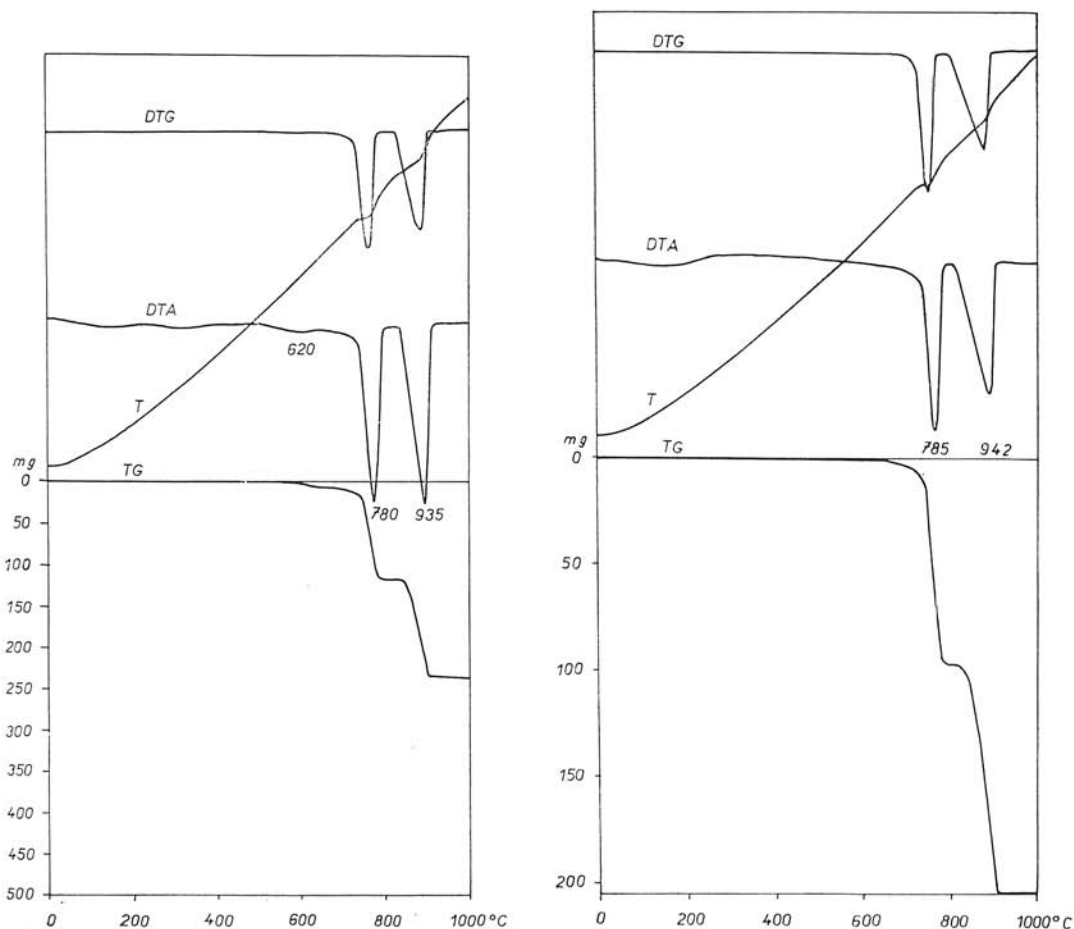


Abb. 12. Derivatogramm eines Gemisches von 96,21 % Dolomits und 1,95 % Magnesits in Kohlendioxidatmosphäre.

Abb. 13. Derivatogramm der Probe Nr. 3 — Dolomit in Kohlendioxidatmosphäre.

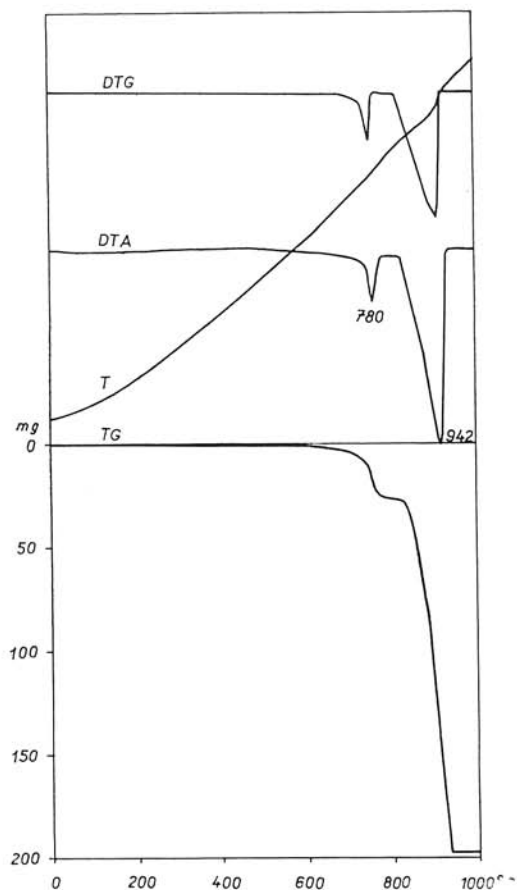


Abb. 14. Derivatogramm der Probe Nr. 8—dolomitischer Kalkstein in Kohlendioxidatmosphäre.

thermogravimetrischen Kurven bzw. deren Verlauf, ist es evident, dass es möglich ist 1,95 % Magnesits neben 96,21 % Dolomits (Abb. 12) und 1,96 % Dolomits neben 95,64 % Magnesits (Abb. 10) quantitativ zu bestimmen. Als Beispiel der mineralogischen Bestimmung aller drei im Gemenge vorhandenen Komponenten diene Abbildung 11 die derivatographische Aufzeichnung eines Gemisches von 4,88 % Magnesits, 5,98 % Dolomits und 88,53 % Kalzits darstellt.

Anhand der Ergebnisse der quantitativen Bestimmung von Gemengen, die in Tabelle 2 angeführt sind und deren Vergleich mit den errechneten Werten kann konstatiert werden, dass die derivatographische Methode auch für das ternäre System Kalzit—Magnesit—Dolomit bzw. dessen Analyse geeignet und von ausreichender Genauigkeit ist, wobei die Bestimmbarkeitsgrenze der einzelnen erwähnten Komponenten bei 2 % der Karbonatminerale liegt.

Vorkommens der Magnesitlagerstätten ausgegangen wurde, wo bekanntlich Dolomit- und Kalzitgängen bis zu einem Anteil von 20 % vorkommen.

Auf Grund von chemischen Analysen ist es unmöglich bei einem gleichzeitigen Vorkommen von Kalzit, Dolomit und Magnesit in Karbonatgesteinen, diese zu bestimmen. Demhingegen können anhand der thermischen Analyse, die sich die Phasenveränderungen zunutze macht, die jeweiligen Komponenten aus den thermogravimetrischen Ausschlägen bestimmt werden.

In Abbildung 8 und 9 sind die derivatographischen Aufzeichnungen des Magnesits bei normaler und Kohlendioxidatmosphäre angeführt.

Der Verlauf der DTA-Kurve des Magnesits bei Anwendung von Kohlendioxid (Abb. 9) ist durch den Verlauf einer um 480 °C stattfindenden, wenig ausgeprägten endothermen Reaktion charakterisiert. Diese Reaktion wurde durch die beginnende Dekarbonisation gebremst. Verursacht wurde sie höchstwahrscheinlich durch den Zerfall einer kleinen Menge von Verunreinigungen einiger weiterer Karbonatminerale die im Magnesit zugegen sind (Hydromagnesit, Siderit).

Die derivatographischen Aufzeichnungen der in Tabelle 2 angeführten Gemische, sind in den Abbildungen 10—12 ersichtlich. Auf Grund der

Tabelle 1. Quantitative Bestimmung von Kalzit und Dolomit in Gemischen (Kohlendioxid-Atmosphäre)

Proben Nr.	Kalzit				Dolomit				Abb.
	Einwaage %	Gefunden %	Ab- wei- chung %	Rel. %	Einwaage %	Gefunden %	Ab- wei- chung %	Rel. %	
1	98,37	97,72	-0,65	0,66					2
2	96,30	94,96	-1,34	1,39	3,14	2,78	-0,36	11,46	3
3	90,50	89,83	-0,67	0,74	8,95	8,36	-0,59	6,59	
4	88,53	87,77	-0,76	0,86	10,90	10,22	-0,68	6,65	4
5	83,61	83,63	+0,02	0,02	15,74	15,00	-0,74	4,70	
6	68,85	67,19	-1,66	2,41	30,29	30,47	+0,18	0,59	5
7	49,18	47,55	-1,63	3,31	49,69	51,42	+1,73	3,48	6
8	24,59	25,85	+1,26	5,12	73,93	72,37	-1,56	2,11	
9					98,18	97,61	-0,57	0,58	7

Die Kalzit- und Dolomitmengen in den Gemengen wurden im Hinblick auf deren Gehalt in den natürlichen Ausgangsproben umgerechnet.

Vergleich der Bestimmungsergebnisse von Dolomit und Kalzit mittels behandelter Methode mit den auf Grund chemischer und manometrischer Analysen gewonnenen Resultaten

Zum Zwecke eines Vergleiches der Ergebnisse der Thermogravimetrie mit jenen der chemischen und manometrischen Analyse wurden Karbonatgesteine mit unterschiedlichen Gehalten an CaO, MgO und unlöslichem Rückstand ausgesucht (Kalksteine, Dolomite, dolomitische Kalksteine und mergelige Kalksteine). Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 angeführt. Aus genannter Tabelle geht hervor, dass die anhand chemischer Analysen gewonnenen Werte von CaO und MgO in allen Fällen höher sind als diejenigen, welche mittels manometrischer bzw. thermogravimetrischer Analyse ermittelt wurden.

Die Erhöhung der Werte genannter Bestandteile wird dadurch verursacht, dass bei der chemischen Analyse das Gestein als Ganzes analysiert wird und somit in den Resultaten der CaO- und MgO-Mengen auch deren Werte in den nichtkarbonatischen Bestandteilen (unlöslicher Rückstand) aufscheinen.

Beispiele derivatographischer Analysen einiger natürlicher Proben sind in Abb. 13 und 14 zu ersehen. Im ganzen kann konstatiert werden, dass die anhand derivatographischer Methode gewonnenen Ergebnisse mit denen der manometrischen Analysen übereinstimmen. Eventuelle Abweichungen bewegen sich im Rahmen der zulässigen analytischen Fehler.

Schlussfolgerung

Anhand der derivatographischen Methode wurden über 200 Proben künstlicher Gemische von Karbonatmineralen und Karbonatgesteinen mit Rücksicht auf die qualitative, vor allem aber auf die quantitative Bestimmung von Kalzit, Dolomit und Magnesit, durchgeführt. Experimentell wurden verschiedene Einflüsse auf die Bestimmung genannter Komponenten wie Körnigkeit, Einwaagemenge, die wählbaren Parameter

Tabelle 2. Quantitative Bestimmung von Kalzit, Dolomit und Magnesit in Gemischen (Kohlendioxid-Atmosphäre)

Proben Nr.	Kalzit				Dolomit				Magnesit				Abb.
	Ein- waage 0/0	Gefun- den 0/0	Abwei- chung 0/0	Rel. 0/0	Ein- waage 0/0	Gefun- den 0/0	Abwei- chung 0/0	Rel. 0/0	Ein- waage 0/0	Gefun- den 0/0	Abwei- chung 0/0	Rel. 0/0	
1	—	—	—	—	—	—	—	—	97,60	97,80	+0,20	0,20	9
2	—	—	—	—	1,96	2,14	+0,18	9,18	95,64	95,80	+0,16	0,17	10
3	—	—	—	—	88,36	86,01	+2,37	2,34	9,76	9,60	-0,16	1,64	
4	88,53	88,62	+0,9	1,02	5,98	5,80	-0,18	3,01	4,88	5,60	+0,72	14,75	11
0,5	—	—	—	—	96,21	96,50	+0,29	0,30	1,95	1,92	-0,03	1,54	12

Die Kalzit, Dolomit- und Magnesitmengen in den Gemengen wurden im Hinblick auf deren Gehalt in den natürlichen Ausgangsproben umgerechnet.

welche am Derivatographen einstellbar sind, sowie die in den Ofenraum eingeführte Kohlendioxidmenge verfolgt. Die durch erwähnutes Studium gewonnenen Erkenntnisse, lassen sich in folgende Punkte zusammenfassen:

1. Die Einwaage ist so zu wählen, dass die Sensitivität den Wert 500 nicht übersteigt, was einer Einwaage von ungefähr 440 mg entspricht.

2. Die Körnigkeit ist der Einwaage und der Grösse des Tiegels (Nr. 1) anzupassen. Die optimalste Körnigkeit für thermogravimetrische Bestimmungen von Karbonaten liegt unter 0,1 mm.

Tabelle 3. Vergleich der mittels derivatographischer Methode gewonnenen Analysenergebnisse von CaO und MgO bzw. CaCO_3 und $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ in natürlichen Karbonaten, mit den mittels chemischer und manometrischer Analyse gewonnenen.

Proben Nr.	Chemische Analyse		Manomet- rische Analyse		Derivatographische Analyse				Abb.
	CaO 0/0	MgO 0/0	CaO 0/0	MgO 0/0	CaO 0/0	MgO 0/0	CaCO_3 0/0	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	
1	55,66	0,10	54,65	—	54,38	—	97,04	—	13
2	54,62	0,20	53,97	0,20	54,55	—	97,35	—	
3	30,61	21,71	34,48	20,66	30,40	20,75	—	94,92	
4	42,99	1,59	43,71	0,57	41,16	—	73,39	—	
5	55,31	0,20	54,85	0,13	54,44	—	97,17	—	
6	47,28	0,90	49,52	—	47,75	—	81,66	—	14
7	36,95	2,06	37,78	0,32	35,33	1,25	50,45	9,52	
8	49,44	5,32	49,32	5,49	49,23	4,78	76,49	22,85	
9	48,26	6,07	51,07	4,51	48,07	4,57	74,43	21,90	

Probennr. 1 — Kalkstein, Lokalität: Tisovec — Steinbruch der Kalkbrennerei, mittlere Etage. 2 — Gutensteinkalk, Lokalität: Nemecká — Steinbruch oberhalb der Kalkbrennerei. 3 — Dolomit, Lokalität: Pliešivec — verlassene Abdeckung. 4 — Mergeliger Kalkstein, Lokalität: Kostiviarská bei Banská Bystrica — Steinbruch der Zementfabrik. 5 — Kalkstein, Lokalität: Dúbravica. 6 — Mergeliger Kalkstein, Lokalität Ružomberok. 7 — Mergeliger Kalkstein, Lokalität Ľubietová — Eisenbahnhaltestelle, Strasseneinschnitt. 8 — Dolomitischer Kalkstein, Lokalität: Muráň — Steinbruch an der Strasse. 9 — Dolomitischer Kalkstein, Lokalität: Tisovec.

3. Die Aufheizgeschwindigkeit beträgt $12^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

4. Die Kohlendioxidatmosphäre — im Milieu der analysierten Probe bekräftigt die endothermen Ausschläge dadurch, dass sie die einzelnen Komponenten des Systems voneinander trennt, was ein Ablesen der Gewichtsverluste ermöglicht. Zufriedenstellende Ergebnisse wurden sowohl bei künstlichen Gemischen, als auch bei natürlichen Karbonatgesteinen die mitsamt Kalzit—Dolomit bzw. Magnesit—Dolomit—Kalzit enthielten erzielt, da es bei Anwendung einer Kohlendioxidatmosphäre möglich war Dolomit bzw. Magnesit schon ab 2°_0 zu bestimmen. Qualitativ lassen sich die genannten Minerale schon bei einer Konzentration von über 1°_0 identifizieren.

5. Verlässlich lässt sich die behandelte Methodik auch ohne Anwendung einer Kohlendioxidatmosphäre zur qualitativen und quantitativen Analyse von Gemengen Magnesit—Kalzit und Magnesit—Dolomit anwenden. Weniger erfolgreich ist die Möglichkeit der Anwendung zur Bestimmung von Dolomit—Kalzit, falls das System nicht mehr als 40°_0 enthält.

6. Die Berechnung anhand der thermogravimetrischen Kurven ist im Hinblick auf die Registriervorrichtung einfach und objektiv.

7. Die erarbeitete Methodik wurde erfolgreich zur Bestimmung von Kalzit und Dolomit in natürlichen Proben von Kalksteinen, Dolomiten, dolomitischen Kalksteinen und mergeligen Kalksteinen angewendet. Die mittels thermogravimetrischer Methode ermittelte mineralogische Zusammensetzung der natürlichen Proben wurde mit den durch chemische bzw. volumetrische Analysen gewonnenen Angaben verglichen.

Übersetzt von E. Walzel.

SCHRIFTTUM

- Čejchan O., Smrček K., 1945: DTA binárních směsí ihlčitanů Fe, Mg a Ca. Silikaty 9, 3, Praha. — Grillo H., et al., 1964: Méthodes d'analyse quantitative appliquées aux roches et aux prélèvements de la prospection géochimique. Mémoires du Bureau de Recherches Géologiques et Minières 30, Paris. — Nicolet J. P., Vernet J. P., 1965: Analyse thermique différentielle: application au problème des carbonates. Bull. des Laboratoires de Géol. Minéral. Géophysique et du Musée géologique de l'Université Lausanne 156, Lausanne. — Paulik F., Paulik J., Erdéy L., 1966: Derivatography a Complex Method in thermal Analysis. Talanta 13, Oxford-London. — Paulik F., Liptay G., Erdéy L., 1963: Die Bestimmung von Kalzit, Magnesit und Dolomit nebeneinander mit Hilfe des Derivatographen. Periodica Polytechnica 7, 3, Budapest. — Skinner S. I. M., Halstead R. L., Bridon J. E., 1959: Quantitative manometric Determination of Calcite and Dolomite in soils and Limestones. Canad. J. Soil Science 39. — Turan J., 1965: Quantitative manometrische Bestimmung von Karbonaten des Typs Kalk-Dolomit. Geol. zborn. Slov. akad. vied 12, 1, Bratislava. — Webb T. L., Heystack H., 1957: The Carbonate Minerals in Machenzie R. C., 1957: The Differential thermal Investigation of Clays. London. — Weber J. N., Smith F. G., 1961: Rapid Determination of Calcite-Dolomite Ratios on sedimentary Rocks. J. Sedimentary Petrol. 31, 1, Menasha. — Wieden P., 1954: Differential-thermoanalytische Untersuchungen an Magnesiten. Tschermaks mineral. petrograph. Mitteilungen 5, 1—2, Wien.

Zur Veröffentlichung empfohlen von B. Čížek.