

JERZY MEJSNER
Instytut Chemii Przemysłowej

ANALIZA RENTGENOSTRUKTURALNA MINERAŁU O MIESZANEJ STRUKTURZE PAKIETOWEJ MONTMORYLONITOWO-ILLITOWEJ Z MIŁOWIC

UKD 549.623.9:548.73(438.23—11)

BADANIE METODĄ BEZPOŚREDNIA Z ZASTOSOWANIEM CZYNNIKA STRUKTURY PAKIETÓW DIOKTAEDRYCZNYCH*

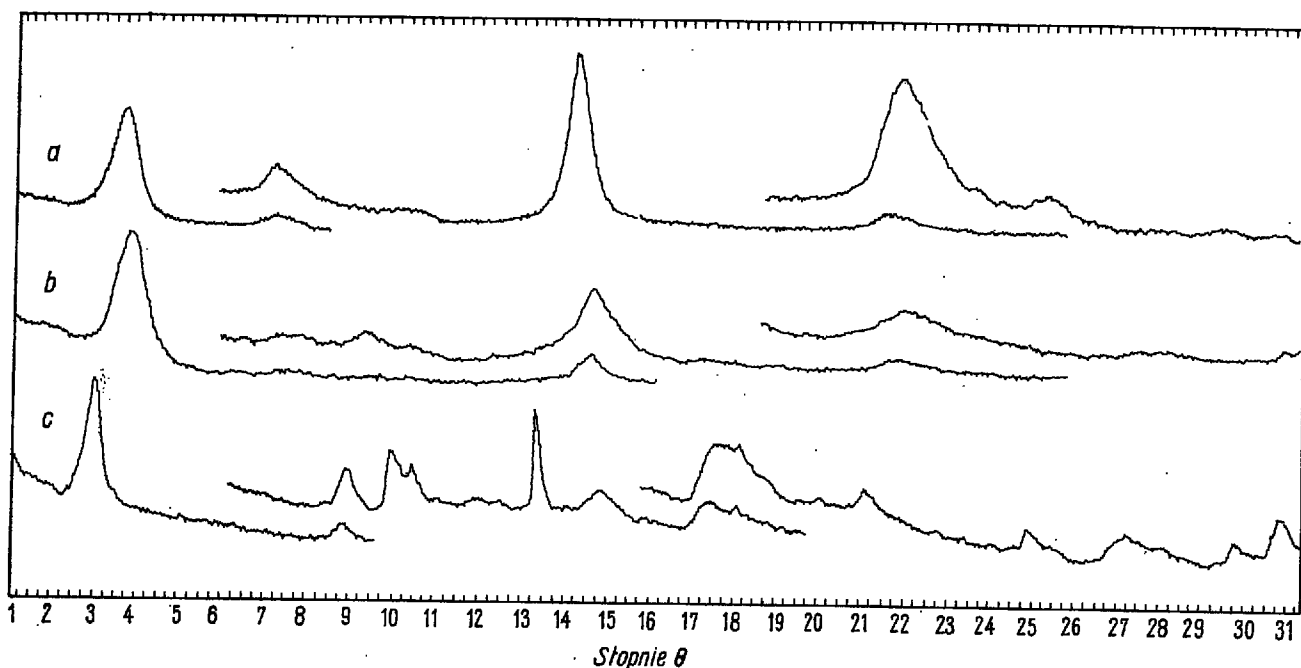
Wśród metod rentgenostrukturalnych, stosowanych do badania budowy krystalicznej minerałów o mieszanej strukturze pakietowej, największe zastosowanie znajduje ostatnio metoda bezpośredniej analizy harmoniczej. Metoda ta polega na obliczeniu funkcji $W(R)$ określającej prawdopodobieństwo, z jakim w odległości R od dowolnego pakietu w kierunku prostopadłym do płaszczyzny $x-y$ występuje następny pakiet (2). Funkcja ta jest określona za pomocą wzoru:

* I część artykułu na ten temat ukazała się w „Przeglądzie Geologicznym”, 1973, nr 6.

$$W(R) = \frac{a}{H} \int_0^{\infty} i(\mu) \cos \mu R d\mu$$

We wzorze tym $i(\mu)$ jest funkcją $i/PLG|F_i|^2$, gdzie i oznacza intensywność refleksów 001, PLG — czynnik polaryzacyjny Lorentza i geometryczny, a $|F_i|^2$ — czynnik struktury pakietów, który określa wpływ struktury pakietów na amplitudę promieniowania odbitego od płaszczyzny (001). W obliczeniach przyjmuje się, że pakiety tworzące struktury mieszane mają jednakowe czynniki $|F_i|^2$.

Wykres funkcji $i(\mu)$ składa się z ostrych maksimów, porozdzielanych obszarami o bardzo małej intensywności, przeto w praktyce funkcję $W(R)$ można obliczyć za pomocą szeregów, opisanych w pierwszej części tego artykułu (5). Do wykonania obliczeń ko-



Ryc. 1. Dyfraktogramy „orientowanych” preparatów montmorylonitu i minerału M/I z Milowic.

a — frakcja utrzymująca się w zawieszynie wodnej ponad 80 dób (montmorylonit), b — klasa ziarnowa, osiadająca w naczyniu wysokości 20 cm w czasie od 1 do 5 dób, c — klasa ziarnowa 6–8 μm .

Fig. 1. Diffractographs of “oriented” samples of montmorillonite and M/I mineral from Milowice.

a — fraction remaining in water suspension for over 80 days (montmorillonite), b — grain class, settling in reservoir 20 cm high in 1 to 5 days; c — grain class 6 to 8 μm .

nieczna jest jednak znajomość czynnika $|F_i|^2$, tymczasem przed przystąpieniem do badania budowy minerału o całkowicie nieznanej strukturze pakietowej czynnik ten nie jest wiadomy, ponieważ nie jest znany rodzaj tworzących tę strukturę pakietów. Wynikające z tego powodu trudności można pokonać stosując we wstępnym etapie badania budowy tych minerałów przybliżone wartości czynnika $|F_i|^2$. Uzyskane dzięki temu informacje o badanej strukturze wykorzystuje się następnie do obliczeń dokładniejszych. Diakonow opisał uproszczony sposób obliczania funkcji rozkładu prawdopodobieństwa występowania pakietów, w którym całkowicie pominał czynnik struktury pakietów (1), jednak wyniki uzyskane za pomocą tego sposobu charakteryzują strukturę jedynie jakościowo.

Przy badaniu struktur zbudowanych z dwóch rodzajów pakietów dobre wyniki może dać sposób kolejnych przybliżeń, zastosowany w badaniu struktury minerału pakietowego M/I z Milowic (5). Sposób ten polega na kolejnym stosowaniu metody prób i błędów i metody bezpośredniej; za pomocą pierwszej metody — nie wymagającej znajomości czynnika $|F_i|^2$ — określa się rodzaj pakietów i na tej podstawie oblicza się funkcję rozkładu prawdopodobieństwa $W(R)$.

Podczas badania struktur mieszanych zbudowanych z pakietów typu 2:1 występują ponadto trudności spowodowane brakiem informacji o sposobie wypełnienia pozycji oktaedrycznych w pakietach. Metoda oparta na precyzyjnym wyznaczeniu wartości d_{hkl} w przypadku minerałów o mieszanej strukturze pakietowej nie wyjaśnia tego zagadnienia, bowiem profil linii refleksów typu hk w minerałach, w których pakiety są ułożone beładnie, jest rozmyty i zawsze niesymetryczny, co niemożliwia wykonanie dokładnych pomiarów położenia maksimum intensywności refleksu. Z tego powodu wybór czynnika $|F_i|^2$ stosowanego do obliczeń funkcji $W(R)$, wyznaczonego dla pakietów dioktaedrycznych i trioktaedrycznych jest najczęściej całkowicie przypadkowy.

W badaniach budowy krystalicznej minerału o mieszanej strukturze pakietowej M/I z kopalni Milowice, opisanych w pierwszej części tego artykułu

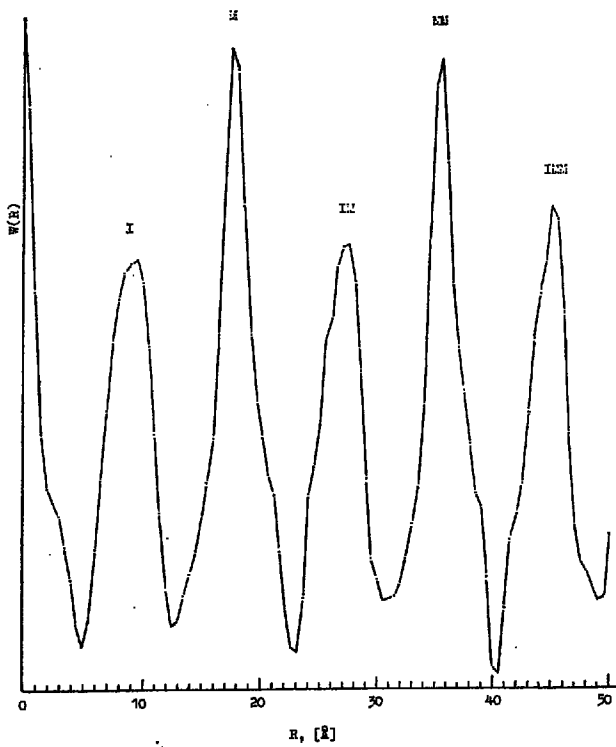
(5), stosowano czynnik $|F_i|^2$ obliczony dla pakietów trioktaedrycznych. W niniejszym artykule obliczono ponownie na podstawie tych samych pomiarów dyfraktometrycznych funkcję rozkładu prawdopodobieństwa występowania pakietów $W(R)$ w tym mineralu, stosując jednak czynnik $|F_i|^2$ obliczony dla pakietów dioktaedrycznych. Wyniki uzyskane przy zastosowaniu obu tych czynników struktury pakietów uzupełniają się wzajemnie, dając szczegółowy obraz struktury minerału M/I z Milowic. Wyniki te mogą również stanowić podstawę do rozważań na temat sposobu wypełnienia pozycji oktaedrycznych w tym mineralu.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Obliczono wartości funkcji rozkładu prawdopodobieństwa ułożenia pakietów $W(R)$ w przedziale 0–50 Å dla odległości R zmieniających się co 0,5 Å, wykorzystując wyniki pomiarów dyfraktometrycznych dwóch klas ziarnowych, wydzielonych z wodnej zawiesziny ilu milowickiego (5). Frakcje te były rozdzielane metodą sedymentacyjną. Jedna z nich zawierała ziarna osiadające w naczyniu wysokości 20 cm w czasie od 1 do 5 dób, a druga miała rozmiary 6–8 μm . W obliczeniach stosowano czynnik struktury pakietów $|F_i|^2$ wyznaczony dla pakietów dioktaedrycznych i czynnik $PLG|F_i|^2$ obliczony dla monokryształów. Wartość $I/PLG|F_i|^2$ zamieszczono w tabeli. Dyfraktogramy badanych klas ziarnowych zawierających naturalne wypełnienie przestrzeni międzypakietowych pokazano na ryc. 1. Dyfraktogramy tych klas, wykonane po nasyceniu próbek gliceryną, są zamieszczone w pierwszej części tego artykułu (5). W obu przypadkach naświetlono preparaty, w których ziarna są ułożone w sposób częściowo uporządkowany. Obliczone wykresy funkcji $W(R)$ pokazano na ryc. 2–5.

WPLYW CZYNNIKA STRUKTURY $|F_i|^2$ NA WYKRESY $W(R)$ MINERAŁU M/I z Milowic

Z porównania wykresów $W(R)$ klas ziarnowych badanego minerału, obliczonych za pomocą dioktae-



Ryc. 2. Wykres funkcji $W(R)$ wykonany na podstawie dyfraktogramu podmikronowej klasy ziarnowej, nasyconej gliceryną.

$I = 10 \text{ \AA}$, $M = 17,8 \text{ \AA}$.

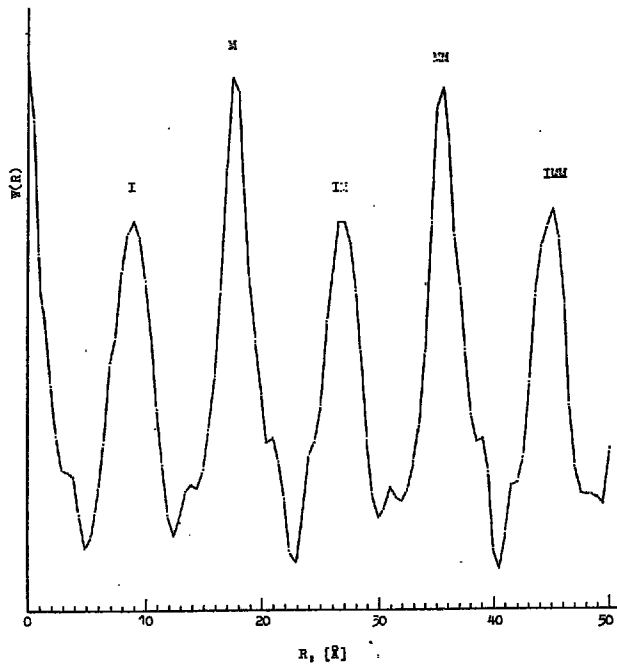
Fig. 2. Curve $W(R)$ drawn on the basis of diffractograph of submicronic grain class saturated with glycerine.

$I = \text{Å}$, $M = 17.8 \text{ \AA}$.

WARTOŚCI LICZBOWE $B = \frac{I_1}{\text{PLG } |F_1|^2}$ OBLICZONE NA PODSTAWIE DYFRAKTOGRAMÓW KLAS ZIARNOWYCH MINERAŁU M/I Z MIŁOWIC

Klasa ziarnowa osiadająca w naczyniu wysokości 20] cm w czasie od 1 do 5 dób				Klasa ziarnowa 3 do 6 μm			
bez gliceryny		z gliceryną		bez gliceryny		z gliceryną	
θ°	B	θ°	B	θ°	B	θ°	B
3,70	30	2,50	15	3,00	26	2,50	15
7,75	2	4,95	91	8,90	4	4,95	73
14,25	13	7,63	6	14,80	4	7,60	73
22,16	5	10,00	16	21,30	7	9,94	20
		12,68	20			12,32	11
		15,09	8			15,30	4
		17,75	12			20,46	4
		20,65	4			23,30	4
		23,20	4				

drycznego czynnika struktury z wykresami wykonanymi za pomocą czynnika struktury pakietów trioktaedrycznych (5) wynika, że rodzaj stosowanego czynnika $|F_1|^2$ wpływa na kształt wykresów funkcji $W(R)$. Wpływ ten dotyczy wysokości i kształtu pików właściwych oraz wysokości pików fałszywych, związanych z urwaniem się szeregów Fouriera. Na wykresach funkcji $W(R)$ klas ziarnowych nasyconych gliceryną, obliczonych sposobem dioktaedrycznego



Ryc. 3. Wykres funkcji $W(R)$ wykonany na podstawie dyfraktogramu klasy ziarnowej 6–8 μm , nasyconej gliceryną.

$I = 10 \text{ \AA}$, $M = 17,8 \text{ \AA}$.

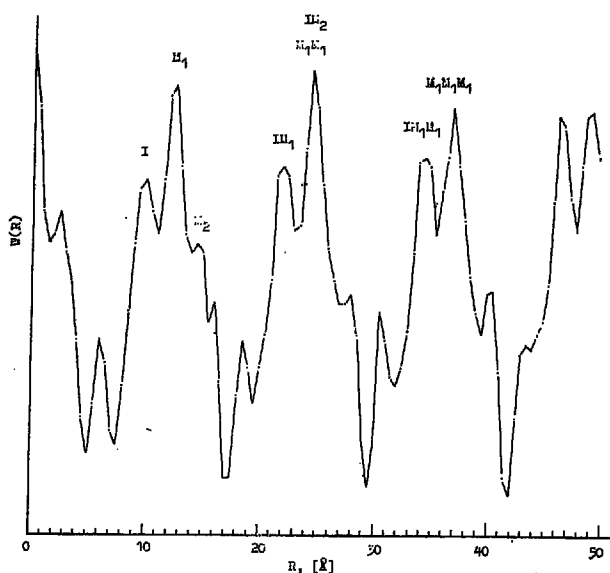
Fig. 3. Curve $W(R)$ drawn on the basis of diffractograph of grain class 6 to 8 μm , saturated with glycerine.

$I = 10 \text{ \AA}$, $M = 17.8 \text{ \AA}$.

czynnika $|F_1|^2$ (ryc. 2 i 3) występują piki, odpowiadające odległościom $R = 10 \text{ \AA}$ i $17,5 \text{ \AA}$. Wykresy te całkowicie potwierdzają wnioski jakościowe, wynikające z analogicznych wykresów obliczonych przy zastosowaniu trioktaedrycznego czynnika $|F_1|^2$. Zmiana czynnika strukturalnego wpływa jednak na wyniki oznaczeń ilościowych. Przy zastosowaniu czynnika dioktaedrycznego stosunek ilości pakietów montmorylonitowych do illitowych w odmianie podmikronowej wynosi 61:39, a w odmianie o uziarnieniu grubszym — 59:41, natomiast przy zastosowaniu czynnika trioktaedrycznego stosunek ten w obu odmianach wynosił 87:33 (5).

Wykresy funkcji $W(R)$ próbek nie nasyconych gliceryną (ryc. 4 i 5) potwierdzają obecność w obu odmianach pakietów illitowych i montmorylonitowych, ujawniają jednak nowe szczegóły struktury, które nie występują na wykresach uzyskanych przy zastosowaniu trioktaedrycznego czynnika $|F_1|^2$. Na wykresach tych próbek pik odpowiadający pakietom montmorylonitowym składa się z dwóch leżących blisko siebie pików, jednego przy odległości $R = 12,5 \text{ \AA}$ i drugiego przy $R = 15,5 \text{ \AA}$. Wysokości tych pików w badanych klasach ziarnowych są niejednakowe. Na wykresie frakcji podmikronowej wyższy jest pik odpowiadający odległości $R = 12,5 \text{ \AA}$ (ryc. 4), natomiast w odmianie o uziarnieniu grubszym wyższy jest pik odpowiadający odległości $R = 15,5 \text{ \AA}$ (ryc. 5).

Rodzaj stosowanego w obliczeniach czynnika struktury $|F_1|^2$ ma duży wpływ na wysokość pików, których obecność na wykresach jest spowodowana urwaniem się szeregów Fouriera. Na wykresach funkcji $W(R)$ próbek nasyconych gliceryną, obliczonych z zastosowaniem czynnika dioktaedrycznego, pików tych nie ma, natomiast na wykresach próbek nie nasyconych wysokość ich jest dużo mniejsza niż na odpowiednich wykresach obliczonych z zastosowaniem czynnika trioktaedrycznego.



Ryc. 4. Wykres funkcji $W(R)$ wykonany na podstawie dyfraktogramu podmikronowej klasy ziarnowej.

$I = 10 \text{ \AA}$, $M_1 = 12,4 \text{ \AA}$, $M_2 = 15,4 \text{ \AA}$.

Fig. 4. Curve $W(R)$ drawn on the basis of diffractograph of submicronic grain class.

$I = 10 \text{ \AA}$, $M_1 = 12,4 \text{ \AA}$, $M_2 = 15,4 \text{ \AA}$.

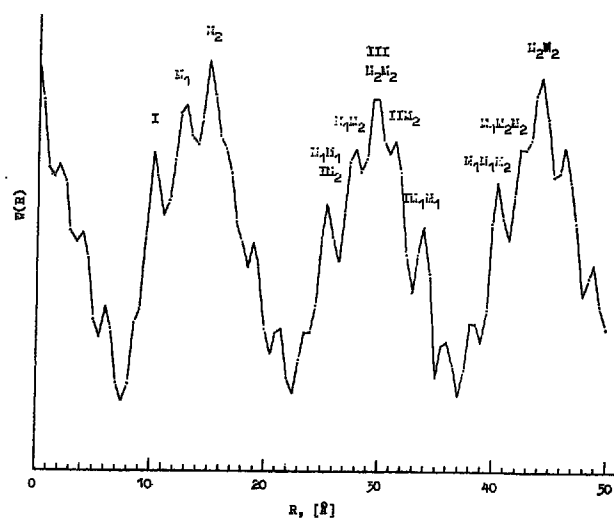
DYSKUSYJNOŚĆ WYNIKÓW I WNIOSKI

Z wykresów funkcji $W(R)$, obliczonych przy zastosowaniu czynnika struktury pakietów trioktaedrycznych wynika, że milowicki minerał o mieszanej strukturze pakietowej jest zbudowany z pakietów montmorylonitowych i illitowych. W klasie podmikronowej występuje odmiana 12,4/10 Å, a w klasie o ziarnach ponadmikronowych — odmiana 15,4/10 Å. W obu klasach pakiety są ułożone w kierunku 001 bezładnie (5).

Zastosowanie w obliczeniach czynnika struktury pakietów dioktaedrycznych ujawnia skomplikowaną budowę pakietów montmorylonitowych w tym mineralu. W obu badanych klasach ziarnowych występują dwa rodzaje tych pakietów, różniące się liczbą warstw wodnych wypełniających przestrzenie międzypakietowe — przestrzenie te są wypełnione warstwami pojedynczymi i podwójnymi. Liczba warstw wodnych w przestrzeniach międzypakietowych montmorylonitu zależy od rodzaju znajdujących się tam kationów wymiennych. W obecności kationów jednowartościowych występują pojedyncze warstwy wodne i $d_{001} = 12,4 \text{ \AA}$, natomiast kationom dwuwartościowym towarzyszą warstwy podwójne i $d_{001} = 15,4 \text{ \AA}$.

Trójpakietowa budowa 10/12,4/15,4 Å znajduje potwierdzenie w analizach chemicznych badanego mineralu. Z analiz tych wynika, że zarówno w klasie podmikronowej, jak też w klasie o uziarnieniu grubszym występują kationy K^+ , Na^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} (6). Wyniki termicznej analizy różnicowej wąskich klas ziarnowych również potwierdzają taką budowę. Na wykresach TAR tych klas wykonanych w dostatecznie dużych warunkach, występują odrębnie efekty termiczne towarzyszące dehydratacji kationów wymiennych jedno- i dwuwartościowych (4). Na prawdziwość wykresów $W(R)$, obliczonych z zastosowaniem dioktaedrycznego czynnika struktury pakietów, wskazuje także wyraźnie dostrzegalny na tych wykresach zanik pików fałszywych. Można więc wnioskować, że fragmenty o strukturze montmorylonitu w badanym mineralu są zbudowane podobnie do mineralu o mieszanej strukturze pakietowej Na-montmorylonitowo — Ca-montmorylonitowej, opisanego przez McAtee (3).

Z wykresów $W(R)$ obliczonych z dioktaedrycznym



Ryc. 5. Wykres funkcji $W(R)$ wykonany na podstawie dyfraktogramu klasy ziarnowej 6–8 µm.

$I = 10 \text{ \AA}$, $M_1 = 12,4 \text{ \AA}$, $M_2 = 15,4 \text{ \AA}$.

Fig. 5. Curve $W(R)$ drawn on the basis of diffractograph of grain class 6 to 8 µm.

$I = 10 \text{ \AA}$, $M_1 = 12,4 \text{ \AA}$, $M_2 = 15,4 \text{ \AA}$.

czynnikiem $[F_1]^2$ wynika, że skład pakietowy (stosunek pakietów 10/12,4/15,4 Å) w klasie podmikronowej i ponadmikronowej jest niejednakowy. W klasie podmikronowej większa część montmorylonitowych przestrzeni międzypakietowych jest wypełniona kationami jednowartościowymi, a mniejsza dwuwartościowymi, natomiast w klasie o uziarnieniu ponadmikronowym — odwrotnie, większa część tych przestrzeni jest wypełniona kationami dwuwartościowymi.

Stosunek sumy zawartości pakietów montmorylonitowych (12,4 Å i 15,4 Å) do zawartości pakietów illitowych w różnych klasach ziarnowych mineralu M/I , wydzielenych z frakcji podmikronowej, jest jednak stały. W ponadmikronowych klasach ziarnowych w szerokim przedziale zmian uziarnienia stosunek ten też jest stały, ale inny niż we frakcji podmikronowej. Wynika to z analiz TAR i z położenia refleksów 001/001 wąskich klas ziarnowych tego mineralu (4). Ustalono, że w klasach ziarnowych frakcji podmikronowej wartość $d_{001/001}$ jest stała i wynosi 11,8 Å, natomiast we frakcji ponadmikronowej wartość ta jest również stała, ale wynosi 14,9 Å.

Na podstawie dotychczasowych badań strukturę mineralu M/I z Milowic można więc opisać następująco: minerał ten jest zbudowany z pakietów montmorylonitowych (M) o odległości $d_{001} = 12,4 \text{ \AA}$ i $d_{001} = 15,4 \text{ \AA}$ i z pakietów illitowych (I). Pakiety te są ułożone w kierunku krystalograficznym 001 w sposób zorientowany, łącząc się wzajemnie w płaszczyznach $x-y$. Kolejność ułożenia pakietów jest bezładna. W ziarnach podmikronowych prawdopodobieństwo występowania pakietów $p_M = 0,61$ i $p_I = 0,39$. Wśród pakietów montmorylonitowych większa liczba przestrzeni międzypakietowych jest wypełniona pojedynczymi warstwami wodnymi (i kationami sodu), a mniejsza — warstwami podwójnymi (i kationami dwuwartościowymi). W ziarnach o rozmiarach ponadmikronowych prawdopodobieństwo występowania pakietów $p_M = 0,59$ i $p_I = 0,41$, większa liczba montmorylonitowych przestrzeni międzypakietowych jest wypełniona jednak podwójnymi warstwami wodnymi, a mniejsza — pojedynczymi.

Wykresy $W(R)$ wykonane na podstawie dyfraktogramów próbek nie nasyconych gliceryną są obciążone dużym błędem, związanym z małą liczbą su-

mowanych członów, dlatego na ich podstawie nie można określić liczbowych wartości współczynników p_{rsz} . W próbkach nasyconych gliceryną oba rodzaje montmorylonitowych przestrzeni międzypakietowych mają jednakową odległość $d_{001} = 18 \text{ \AA}$. Z wykresów $W(R)$ tych próbek wynika, że w obu odmianach — podmikronowej i nadmikronowej — wśród pakietów illitowych występuje bardzo wyraźnie zaznaczona tendencja do ułożenia uporządkowanego typu MIMIM ($p_{II} = 0$, $p_{IM} = 1$), natomiast pakiety montmorylonitowe wykazują tendencję do wydzielania stref w kryształach typu MMM (p_{MM} jest bliskie jedności).

Pochodzenie kationów sodowych, występujących w nadmikronowych klasach ziarnowych i kationów dwuwartościowych, występujących w klasach podmikronowych nie jest całkowicie jasne. Klasy te podczas rozdziału frakcjonującego były przetrzymywane przez długi okres w wodzie, co sprzyja procesowi wymiany kationowej. Dlatego opisane wyniki badań strukturalnych nie mogą być odnoszone do milowickiego minerału *M/I* w stanie naturalnym. Należy jednak podkreślić, że zbadanie struktury tego minerału bez stosowania preparatyki opartej na sedymentacji w środowisku wodnym napotyka bardzo duże trudności eksperymentalne.

Opisane w obu częściach tego artykułu badania minerału *M/I* z Milowic dotyczą ułożenia pakietów w kierunku prostopadłym do płaszczyzny $x-y$, natomiast wzajemna orientacja pakietów w kierunkach równoległych do tych płaszczyzn nie jest dotychczas znana. To interesujące zagadnienie również powinno doczekać się opracowania.

SUMMARY

In the previous paper („Przegląd Geologiczny”, no. 6, 1973), the studies on mineral with mixed packet structure from the mine Milowice (Upper Silesian Coal Basin) were described. The studies, by the use of Brown and MacEwan's method and using trioctaedric factor of packet structure $|F_1|^2$, showed that this mineral is built of loosely packed montmorillonite and illite packets.

In the present paper the probability function of the occurrence of $W(R)$ packets in this mineral was again calculated on the basis of the same diffractometric measurements. In the calculations, the factor of structure of dioctaedric packets was used. It was found that this mineral consists of three kinds of packets: 10 Å, 12.4 Å and 15.4 Å. The packets are randomly arranged in the direction perpendicular to $x-y$ planes. In submicronic fraction, packets of the distance $d_{001} = 12.4 \text{ \AA}$ prevail quantitatively over those of the distance 15.4 Å, whereas in the fraction of submicronic grains the packets of the distance 15.4 Å prevail. In illite packets there is a tendency to orderly arrangement of the MIMIN type, whereas montmorillonite packets show a tendency to form zones of the MMM type in crystallites.

1. Diakonow Ju. S. — O primienienii metoda analiza Furie k rasszifrowkie röntgenogramm słoistych mineralow so smieszanno-słoistoj strukturoj. Kristallografija, 1961, nr 4.
2. Mac Ewan D. M. C. — Randomly Stacked Layers in Clay Minerals. Nature, 1953, t. 171.
3. Mc Atee J. L. — Determination of Random Interstratification in montmorillonite. Am. Mineral. 1956, t. 41.
4. Mejsner J. — Wpływ struktury i rozmiarów ziarn minerału o mieszanej budowie pakietowej montmorylonitowo-illitowej z kopalni Milowice na kształt wykresów termicznej analizy różnicowej. Chem. analit. 1973, t. 18.
5. Mejsner J., Pentlakowa Z. — Analiza rentgeno-strukturalna minerału o mieszanej strukturze pakietowej montmorylonitowo-illitowej z Milowic. Badanie metodą prób i błędów oraz metodą bezpośrednią z zastosowaniem czynnika struktury pakietów trioktaedrycznych. Pr. geol. 1973, nr 6.
6. Mejsner J., Pentlakowa Z. — Ily montmorylonitowe z kopalni Milowice i możliwości zastosowania ich w gospodarce. Przem. chem. 1973, nr 7.

РЕЗЮМЕ

Описанный в предыдущей публикации (№ 6, 1973 г.) анализ строения минерала со смешанной пакетной структурой из шахты Милёвице Верхнесилезский угольный бассейн, проведенный методом Брауна и Мак-Ивена, с применением триоктаэдрического фактора структуры пакетов $|F_1|^2$ доказал, что этот минерал состоит из беспорядочно распределенных монтмориллонитовых и иллитовых пакетов.

В настоящей публикации представлено новое вычисление (на основании тех же дифрактометрических замеров) функции вероятности распространения пакетов $W(R)$ в этом минерале, однако с применением фактора структуры диоктаэдрических пакетов. Констатировано, что этот минерал сложен пакетами трех видов: 10 Å, 12,4 Å и 15,4 Å. Эти пакеты в направлении перпендикулярном к плоскости $x-y$ распределены беспорядочно. В подмикроновой фракции пакеты с интервалами $d_{001} = 12,4 \text{ \AA}$ преобладают над пакетами с интервалами 15,4 Å, а во фракции крупнее микроновой преобладают пакеты с интервалами 15,4 Å. Иллитовые пакеты проявляют признаки упорядоченной упаковки типа MIMIM, а монтмориллонитовые пакеты выявляют стремление к образованию зон в кристаллитах типа MMM.