

JERZY MEJSNER, ZOFIA PENTLAKOWA

Inst. Chemii Przem., Polt. Warszawska

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

UKD 549.623.9:548.73:552.52:551.735(438.23—11 Miłowice)

BADANIE METODĄ PRÓB I BŁĘDÓW
ORAZ METODĄ BEZPOŚREDNIA
Z ZASTOSOWANIEM CZYNNIKA STRUKTURY PAKIETÓW
TRIOKTAEDRYCZNYCH

Wielu autorów stwierdziło, że w łałach montmorylonitowych z kopalni Miłowice występują minerały o mieszanej strukturze pakietowej montmorylonitowo-illitowej (*M/I*) (1, 2, 3). W literaturze opisano dwa sposoby jakościowego badania struktury krystalicznej i oznaczania zawartości pakietów w minerałach o mieszanej strukturze pa-

kietowej. Jeden z tych sposobów, okreśłany niekiedy jako metoda prób i błędów, polega na porównaniu rentgenogramu badanego minerału z wykresami rozkładu intensywności promieni rentgenowskich, obliczonymi dla różnych możliwych (założonych teoretycznie) struktur mieszanych na podstawie tzw. mieszanej funkcji Φ . Sposób ten opracowali teoretycznie Hendricks i Teller (4) oraz Mering (5), MacEwan (6), Brown i MacEwan (7) i Bradley (8).

Teorię Hendricksa i Tellera dostosowaną przez MacEwana do obliczania „mieszanej” funkcji Φ dla struk-

tur całkowicie nieuporządkowanych zbudowanych z dwóch rodzajów pakietów można przedstawić w postaci wzoru:

$$\Phi(r^*) = \frac{2p(1-p)\sin^2\pi r^*(d_2-d_1)}{1-2p(1-p)\sin^2\pi r^*(d_2-d_1)-p\cos 2\pi r^*d_1 - (1-p)\cos 2\pi r^*d_2}$$

gdzie: r^* – dowolny punkt w sieci odwrotnej,
 d_1 – większa odległość międzypakietowa d_{1001} ,
 d_2 – mniejsza odległość międzypakietowa d_{2001} ,
 p – udział większej odległości międzypakietowej d_{1001} .

Inny, zaproponowany przez MacEwana sposób obliczania „mieszanej” funkcji Φ polega na zastosowaniu analizy harmonicznej. Obliczenia wykonuje się według wzoru:

$$\Phi(r^*) = K \sum_n^n \sigma(R_n) \cos 2\pi r^* R_n$$

gdzie: $\sigma(R_n)$ – częstotliwość, z jaką występują w strukturze odległości międzypakietowe R_n ,
 N – liczba pakietów w kryształcie,
 K – stała.

Intensywność promieniowania rentgenowskiego I w punkcie $r^* = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$ ugiętego na sieci zbudowanej z mieszanych pakietów, mających jednakowe czynniki struktury pakietu F_1^2 , oblicza się na podstawie wzoru:

$$I = PLG |F_1|^2 \Phi$$

gdzie: PLG – czynnik polaryzacyjny, Lorentza i geometryczny. Czynnik struktury pakietów F_1^2 jest określony wzorem:

$$F_1 = \sum_a n_a f_a \cos 2\pi z_a \frac{1}{d'}$$

gdzie: n_a – liczba atomów a ,
 f_a – czynnik atomowy atomu a ,
 z_a – współrzędna atomu a w kierunku osi Z ,
 F_1 – amplituda struktury,
 d' – wartość $\frac{d}{n}$ obliczona z rentgenogramu.

Wykorzystując powyższe wzory Brown i MacEwan (7) wykonali wykresy, przedstawiające intensywność ugiętej wiązki promieni rentgenowskich w zależności od odległości w sieci odwrotnej. Wykresy zostały wykonane dla mieszanych struktur pakietowych 10/12,4, 10/14, 10/15,4, 10/17,7 i 7,15/10 dla różnych stosunków ilościowych pakietów. Przez porównanie z tymi wykresami dyfraktogramu minerału o mieszanej dwuskładnikowej strukturze pakietowej można szybko i jednoznacznie określić rodzaj pakietów, a niekiedy także ich wzajemny stosunek ilościowy.

Drugi sposób badania budowy minerałów o mieszanej strukturze pakietowej, określanej jako metoda „bezpośrednia”, polega na obliczeniu funkcji rozkładu odległości międzypakietowych W_R metodą analizy harmonicznej (9):

$$W_R = \frac{K}{\pi} \sum \frac{I_i}{PLG |F_i|^2} \cos(\mu_i R)$$

gdzie: $\mu_i = \frac{2\pi}{d'_i}$ określa położenie refleksu 001.

Funkcja W_R określa rodzaj mieszanych pakietów, prawdopodobieństwo występowania pakietów oraz różnych ich kombinacji w kierunku prostym do płaszczyzny $x-y$ i stosunki ilościowe. Na podstawie kształtu tej funkcji można więc rozpoznać sposób ułożenia pakietów. Według podziału wprowadzonego przez MacEwana (9)

ułożenie to może być uporządkowane, całkowicie albo częściowo beładne lub może wykazywać tendencję do segregacji.

Dzięki tym możliwościom metoda bezpośrednia stała się podstawową metodą badania budowy krystalicznej minerałów o mieszanej strukturze pakietowej. Minerale o strukturze M/I z Miłowic nie były dotychczas badane metodami analizy harmonicznej. Lukę tę wypełnia niniejszy artykuł.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

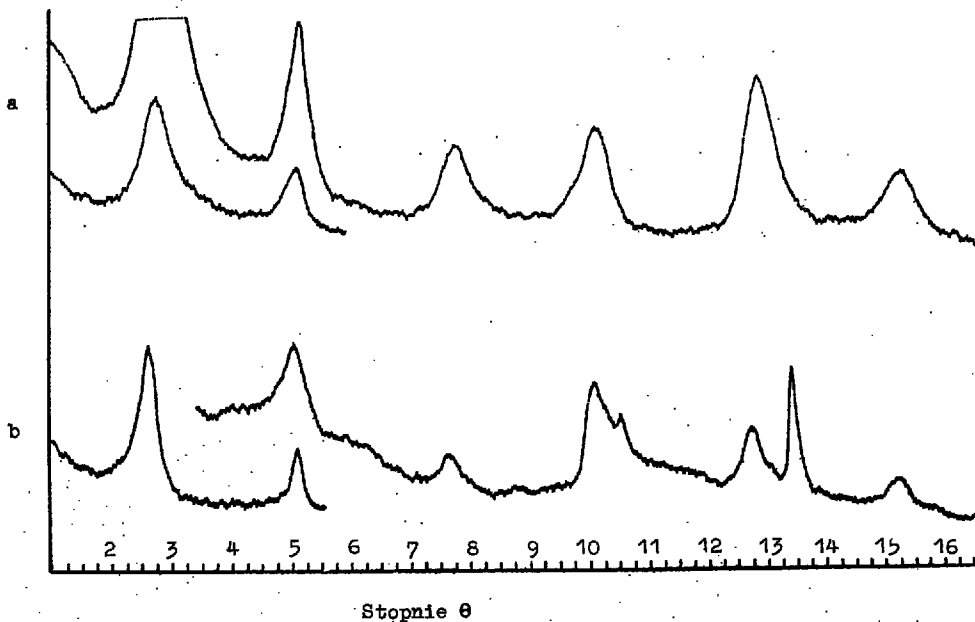
Do badań strukturalnych pobierano próbki kilogramowe z uśrednionej partii dwutonowej, przeznaczonej przez kopalnię Miłowice do badań technologicznych, prowadzonych w CLKSCHEM w Warszawie. Próbki rozmywano w wodzie destylowanej, po czym oddzielano na sicie 200 mesh zawieszinę wodną, zawierającą frakcję o ziarnach mniejszych od $71 \mu\text{m}$. Z frakcji tej oddzielano w aparacie Kopeckiego klasy ziarnowe 71–12, 12–8, 8–6, 6–3 i 3–1 μm . Frakcję zawierającą ziarna podmikronowe rozdzielano na klasy ziarnowe, stosując sedimentację stacjonarną. Oddzielano klasy ziarnowe, osiadające w naczyniu o wysokości 20 cm w czasie: po jednej, od jednej do pięciu, od pięciu do dziesięciu, od dziesięciu do dwudziestu i od dwudziestu do czterdziestu dób. Wszystkie klasy ziarnowe poddawano powtórnej sedimentacji w celu oczyszczenia, następnie suszono w temperaturze 100°C . Frakcję utrzymującą się w zawiesinie w czasie osiemdziesięciu dób wydzieleno przez odparowanie wody.

Wszystkie klasy ziarnowe poddawano analizie rentgenostrukturalnej i TAR. Z analiz tych wynika, że zawartość minerału M/I wzrasta ze zmniejszeniem wymiarów klas ziarnowych. Poczynając od klasy 9–12 μm aż do klasy osiadającej w czasie czterdziestu dób minerał ten stanowi główny składnik klas; oprócz minerału M/I w klasach tych stwierdzano rentgenostrukturalnie jedynie obecność kwarcu, o czym świadczy występowanie refleksu $\frac{d}{n} = 3,34 \text{ \AA}$.

Intensywność tego refleksu maleje ze zmniejszaniem wymiarów klas ziarnowych, a w klasach podmikronowych zanika całkowicie. W klasie o ziarnach większych od $12 \mu\text{m}$ zawartość minerału M/I znacznie maleje, dlatego klasę tę pominięto w opisywanych badaniach, natomiast we frakcji utrzymującej się w zawiesinie w czasie osiemdziesięciu dób występuje montmorylonit, w którym odległość $d_{001} = 12,4 \text{ \AA}$.

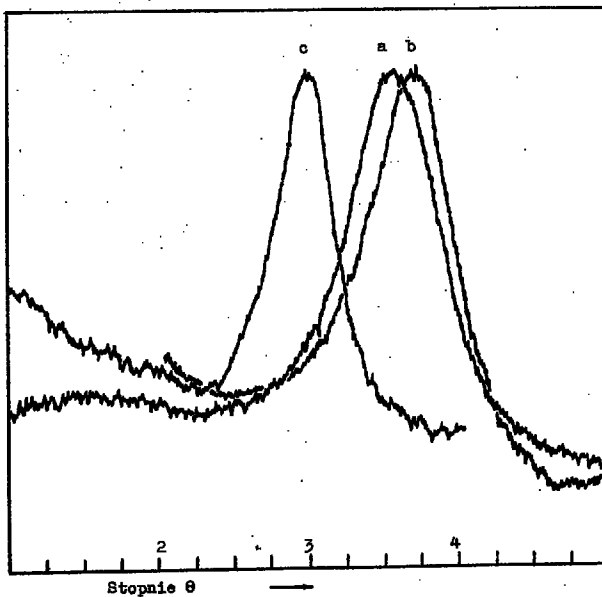
Wyniki analizy harmonicznej zależą od prawidłowego oznaczenia intensywności refleksów rentgenowskich 001. Intensywność tych refleksów należy oznaczać, stosując do pomiarów dyfraktometrycznych preparaty, w których ziarna są ułożone w sposób zorientowany płaszczyznami (001) równoległe do płaszczyzny powierzchni preparatu. Tak zorientowane ułożenie ziarn w badanych preparatach osiągnąć, stosując sedimentację ziarn w zawiesinie wodnej na odpowiednio przygotowane szkiełka. Preparaty o zorientowanym ułożeniu ziarn nasyconych gliceryną wykonano, stosując sedimentację w wodnym roztworze gliceryny.

Na dyfraktogramach „orientowanych” preparatów podmikronowych klas ziarnowych występują wyłącznie refleksy typu 001, natomiast w preparatach klas ponadmikronowych stopień orientacji ziarn maleje, o czym świadczy pojawienie się refleksu typu hk o odległości $\frac{d}{n} = 4,44 \text{ \AA}$.



Ryc. 1. Dyfraktogramy „orientowanych preparatów mineralu M/I z Milowic, nasyconych gliceryną
a — klasa ziarnowa, osiadająca w naczyniu wysokości 20 cm w czasie od 1 do 5 dób (odmiana 12,4/10), b — klasa ziarnowa 6–8 μ (odmiana 15,4/10).

Fig. 1. X-ray diffractograms of oriented and glycerine saturated samples of M/I mineral from Milowice
a — grain class settling in cylinder 20 cm high during 1 to 5 days (12.4/10 variety), b — grain class 6–8 μ (15.4/10 variety).



Ryc. 2. Refleksy rentgenowskie 001 Na-montmorillonitu i 001/001 mineralu M/I z Milowic
a — frakcja utrzymująca się w zawiesinie w czasie 80 dób (Na-montmorillonit), b — klasa ziarnowa osiadająca w naczyniu wysokości 20 cm w czasie od 1 do 5 dób (odmiana 12,4/10), c — klasa ziarnowa 6–8 μ (odmiana 15,4/10).

Fig. 2. X-ray 001 reflexes of Na-montmorillonite and 001/001 reflexes of M/I mineral from Milowice
a — grain-size class remaining in suspension for 80 days (Na-montmorillonite), b — grain-size class settling in cylinder 20 cm high during 1 to 5 days (12.4/10 variety), c — grain-size class 6–8 μ (15.4/10 variety).

Dyfraktogramy „orientowanych” preparatów dwu klas ziarnowych nasyconych gliceryną, na których znajdują się refleksy typu 00l pokazano na ryczeniu 1.

Wartość funkcji W_R obliczono dla odległości międzypakietowych R , zmieniających się co 0,5 do 50 Å. Stoso-

Tabela I

WARTOŚCI LICZBOWE $B = \frac{I}{PLG(F_1^2)}$ OBLICZONE NA PODSTAWIE DYFRAKTOGRAMÓW ODMIAN MINERAŁU M/I Z MIŁOWIC

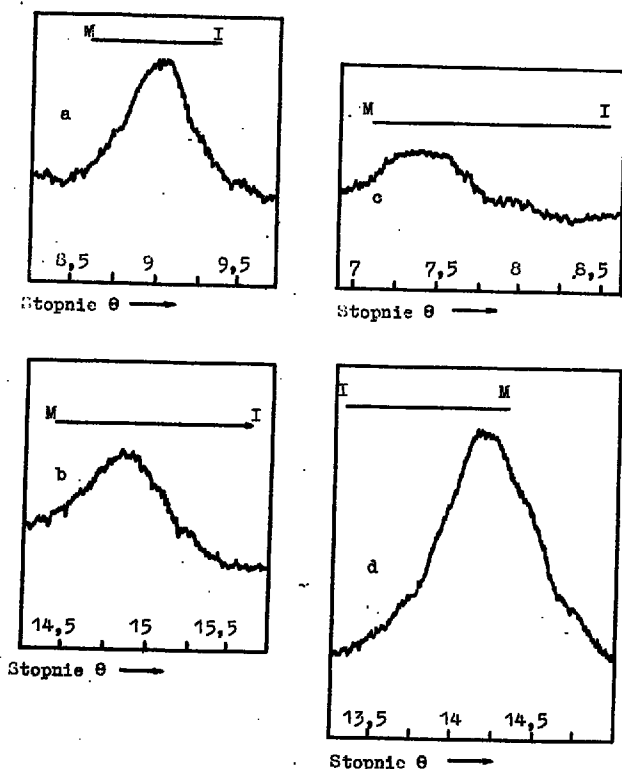
Klasa ziarnowa, osiadająca w naczyniu wysokości 20 cm w czasie od jednej do pięciu dób (odmiana 12,4/10) Klasa ziarnowa 6–8 μ (odmiana 15,4/10)

Bez gliceryny		z gliceryną		bez gliceryny		z gliceryną	
θ°	B	θ°	B	θ°	B	θ°	B
						3,70	
3,70	98	2,50	51	3,00	263	2,50	57
7,75	39	4,95	220	8,90	429	4,95	362
14,24	243	7,63	300	14,80	29	7,60	165
22,16	261	12,68	200	21,30	109	12,32	112
		15,09	79			15,30	37
		23,20	290			23,30	100

wano czynnik polaryzacyjny, Lorentza i geometryczny obliczony dla monokryształów (określony wzorem $PLG = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta}$) i czynnik struktury F_1^2 obliczony dla pakie-

tów trioktaedrycznych. Wartości liczbowe $\frac{I_l}{PLG|F_1|^2}$ obliczone na podstawie intensywności refleksów 00l odmian badanego mineralu M/I zamieszczono w tabeli I.

Liczba sumowanych członów w analizie harmonicznej jest ograniczona liczbą refleksów typu 00l. Dokładność oznaczeń ilościowych wzrasta w tej analizie z liczbą sumowanych członów. Liczba refleksów 00l na dyfraktogramach badanego mineralu M/I zależy od sposobu wypełnienia montmorillonitowych przestrzeni międzypakietowych. Przy naturalnym wypełnieniu tych przestrzeni jest ona



Ryc. 3. Refleksy rentgenowskie 001,₁/001₂ mineralu M/I z Miłowic.

a — refleks 003/002 odmiany 15,4/10, b — refleks 005/004 odmiany 15,4/10, c — refleks 002/002 odmiany 12,4/10, d — refleks 004/003 odmiany 12,4/10.

Fig. 3. X-ray 001,₁/001₂ reflexes of M/I mineral from Miłowice
a — 003/002 reflex of 15.4/10 variety, b — 005/004 reflex of 15.4/10 variety, c — 002/002 reflex of 12.4/10 variety, d — 004/003 reflex of 12.4/10 variety

niewielka, a wzrasta pod wpływem nasycenia próbek gliceryną. Z tego powodu wykresy funkcji W_R obliczone na podstawie dyfraktogramów próbek nienasyconych gliceryną, wykorzystano jedynie do potwierdzenia wniosków jakościowych, wynikających z badań przeprowadzonych metodą prób i błędów, natomiast oznaczenie zawartości pakietów oparto na wykresach W_R próbek nasyconych.

WYNIKI ANALIZY RENTGENOSTRUKTURALNEJ MINERAŁU M/I Z MIŁOWIC METODĄ „PRÓB I BŁĘDÓW”

Z porównania rozkładu intensywności refleksów na dyfraktogramach klas ziarnowych, wydzielonych z badanych ilów z wykresami, obliczonymi na podstawie funkcji Φ wynika, że w ilach tych występują dwie odmiany mineralu o mieszanej strukturze pakietowej montmorylonito-illitowej, różniące się wypełnieniem montmorylonitowych przestrzeni międzypakietowych. Odmiany te grupują się w różnych frakcjach ziarnowych i dzięki temu można je w prosty sposób rozdzielić, stosując metody oparte na sedimentacji w środowisku wodnym. We frakcji o ziarnach ponadmikronowych występuje odmiana mineralu M/I, w której montmorylonitowe przestrzenie międzypakietowe są wypełnione podwójną warstwą wodną i dwuwartościowymi kationami międzypakietowymi (jak wynika z (10), są to głównie kationy Ca^{2+} i Mg^{2+}). Odmianę tę oznaczono symbolem 15,4/10. W podmikronowych klasach ziarnowych występuje odmiana, w której montmorylonitowe przestrzenie międzypakietowe są wypeł-

nione pojedynczą warstwą wodną, a jako kation wymienny występuje w niej Na^+ . Odmianę tę oznaczono symbolem 12,4/10. Wraz z mineraliem M/I występuje w opisywanych ilach „czysty” montmorylonit, nie mający przewarstwień pakietów illitowych. Montmorylonit ten zawiera w przestrzeniach międzypakietowych kationy Na^+ i występuje we frakcji najdrobniejszej, utrzymującej się w zawieszinie wodnej w czasie ponad 80 dób.

Refleksy 001/001, 002/002, 003/002, 003/004 i 005/004 opisanych odmian M/I pokazano na rycinach 2 i 3. Obszary zmienności położenia refleksów mieszanej struktury pakietowej M/I w zależności od stosunku ilościowego warstw M do warstw I zaznaczono na tych rysunkach poziomymi kreskami. Obszary te są ograniczone z jednej strony położeniem refleksu pochodzącego od struktury zbudowanej wyłącznie z pakietów M, a z drugiej strony — położeniem refleksu pochodzącego od struktury zbudowanej wyłącznie z pakietów I.

Z porównania rozkładu intensywności refleksów występujących na dyfraktogramach obu odmian mineralu M/I z wykresami, obliczonymi na podstawie funkcji Φ można wnioskować o sposobie ułożenia pakietów montmorylonitowych i illitowych w badanym mineralu. Ułożenie to jest charakterystyczne dla mieszanej struktury pakietowej, w której pakiety ułożone są w sposób zorientowany w kierunku krystalograficznym [001], przylegając do siebie płaszczyznami x-y i w której kolejność ułożenia pakietów różnego rodzaju jest bezładna. Ułożenie pakietów montmorylonitowych i illitowych jest więc takie jak ułożenie kart w dwóch razem potasowanych taliach, a komórka elementarna nie ma określonego periodu identyczności c_0 .

WYNIKI ANALIZY RENTGENOSTRUKTURALNEJ MINERAŁU M/I Z MIŁOWIC „METODĄ BEZPOŚREDNIA”

Wyniki uzyskane metodą prób i błędów są całkowicie zgodne z wynikami uzyskanymi metodą bezpośredniej syntezy Fouriera. Na wykresie funkcji W_R obliczonym na podstawie dyfraktogramu klasy ziarnowej osiadającej w czasie od jednej do pięciu dób występują piki 10 Å i 12,5 Å, natomiast na wykresie W_R klasy ziarnowej 6–8 μm występują piki 10 i 15,5 Å. Na wykresach funkcji W_R obu tych klas ziarnowych nasyconych gliceryną występują piki 10 i 17,5 Å. Wykresy funkcji W_R obu odmian mineralu M/I z naturalnym wypełnieniem montmorylonitowych przestrzeni międzypakietowych oraz z wprowadzonymi tam cząstkami gliceryny pokazano na rycinach 4–7. Piki na tych wykresach odpowiadają odległościom d_{001} i ich kombinacjom, występującym w badanej strukturze pakietowej. Tak np. pik odpowiadający na wykresach odległości około 27,5 Å powstaje w wyniku występowania obok siebie w badanej strukturze pakietów o odległości $d_{001} = 9,4$ i 17,7 Å.

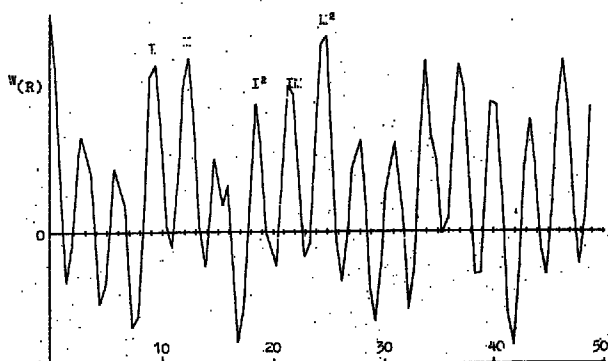
Na wykresach funkcji W_R wraz z pikami związanymi ze strukturą badanych mineralów występują piki fałszywe, których obecność jest spowodowana urwaniem szeregów Fouriera. Do takich pików należy np. występujący na rycinie 6 pik, odpowiadający odległości $R = 6,5$ Å, oraz piki $R = 3$ i 6 Å na rycinie 4. Piki związane z urwaniem szeregu przy dalszym powiększaniu liczby sumowanych członów zanikają, dzięki czemu można je łatwo odróżnić od pików właściwych.

Jeżeli przez p_s oznaczymy częstotliwość występowania pakietów typu s, a przez p_{ss} — prawdopodobieństwo tego,

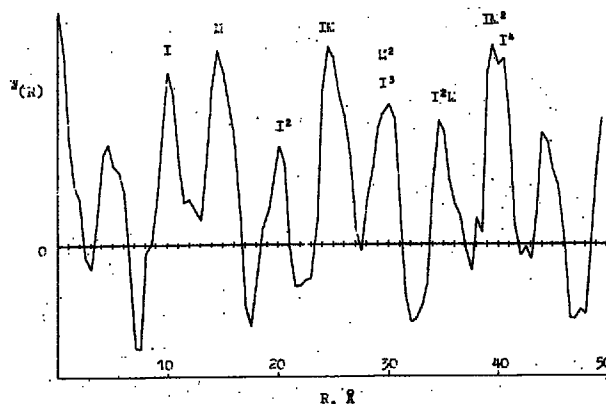
WYSOKOŚCI PIKÓW h NA WYKRESACH FUNKCJI W_R ODMIAN MINERAŁU M/II
Z MIŁOWIC, NASYCONYCH GLICERYNA I WSPÓŁCZYNNIKI PRAWDOPODOBIEŃSTWA p_{rs}

Odmiana M/II	Wysokości pików h						Współczynniki prawdopodobieństwa p_{rs}			
	h_I	h_M	h_{IM}	h_{MM}	h_{II}	h_{IIM}	p_{IM}	p_{MI}	p_{MM}	p_{II}
12,4/10 (klasa ziarnowa osiadająca w czasie od jednej do pięciu dób*)	0,33	0,67	0,39	0,63	0	0,42	1	0,09	0,91	0
15,4/10 (klasa ziarnowa 6–8 μm)	0,33	0,67	0,41	0,61	0	0,43	1	0,12	0,88	0

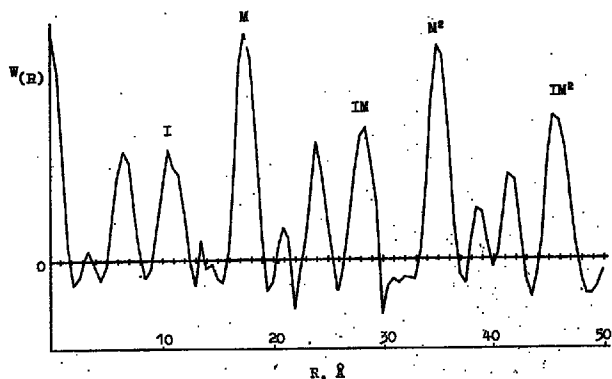
*W naczyniu wysokości 20 cm



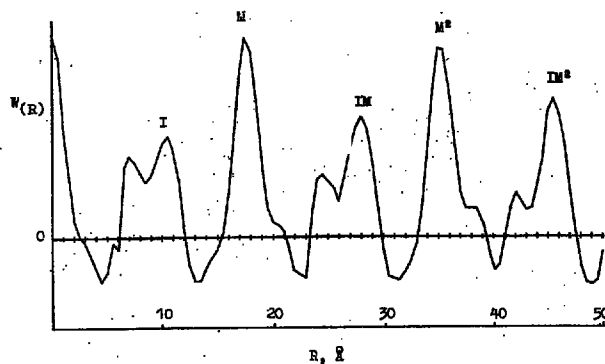
Ryc. 4. Wykres funkcji $W_{(R)}$ odmiany 12,4/10.
Fig. 4. Graph of function $W_{(R)}$ for 12,4/10 variety



Ryc. 5. Wykres funkcji $W_{(R)}$ odmiany 15,4/10
Fig. 5. Graph of function $W_{(R)}$ for 15,4/10 variety



Ryc. 6. Wykres funkcji $W_{(R)}$ odmiany 12,4/10 nasyczonej gliceryną
Fig. 6. Graph of function $W_{(R)}$ for glycerine saturated 12,4/10 variety



Ryc. 7. Wykres funkcji $W_{(R)}$ odmiany 15,4/10 nasyczonej gliceryną
Fig. 7. Graph of function $W_{(R)}$ for glycerine saturated 15,4/10 variety

że pakiet s występuje w strukturze po pakiecie r , to zgodnie z teorią prawdopodobieństwa:

$$\begin{aligned} \sum_r p_r &= 1 \\ \sum_s p_{rs} &= 1 \text{ dla wszystkich } r \\ \sum_r p_r p_{rs} &= p_s \text{ dla wszystkich } s \end{aligned}$$

Obliczenie wszystkich wielkości typu p_r i p_{rs} wystarcza do pełnego opisu struktury krystalicznej minerału o mieszanej budowie pakietowej.

Wysokości pików h funkcji W_R są związane ze współczynnikami p_{rs} następującymi równaniami:

$$\begin{aligned} h_A &= k p_A \\ h_{AA} &= k p_A p_{AA} \\ h_{AB} &= k (p_A p_{AB} + p_B p_{BA}) \\ h_{AAB} &= k (p_A p_{AA} p_{AB} + p_A p_{AB} p_{BA} + p_B p_{BA} p_{AA}) \\ h_{AAA} &= k p_A p_{AA} p_{AA} \end{aligned}$$

k jest w tych równaniach współczynnikiem proporcjonalności.

Wartości współczynników prawdopodobieństwa p_{rs} , obliczone na podstawie powyższych wzorów umieszczono w tabeli II. Z danych, zawartych w tej tabeli wynika, że prawdopodobieństwo występowania pakietów montmorylonitowych i illitowych w obu odmianach minerału *M/I* jest jednakowe i wynosi $p_I = 0,33$ i $p_M = 0,67$. Prawdopodobieństwo występowania bezpośrednio po sobie pakietów illitowych p_{II} w obu odmianach jest równe zeru, natomiast prawdopodobieństwo występowania bezpośrednio po sobie pakietów montmorylonitowych p_{MM} wynosi odpowiednio 0,63 i 0,61. Prawdopodobieństwo występowania po pakietach illitowych pakietów montmorylonitowych w obu odmianach jest równe jedności.

Prawdziwość współczynników prawdopodobieństwa p_{rs} sprawdzono, porównując obliczone na ich podstawie wysokości pików h_{IMM} z wysokościami tego pików, zmierzonymi na wykresach. W odmianie 12,4/10 obie wartości h_{IMM} są jednakowe i wynoszą 0,42, a w odmianie 15,4/10 nieco różnią się między sobą — wartość obliczona wynosi 0,44, a wartość zmierzona 0,43. Przyczyny występowania tej różnicy nie są znane. Z obecności na wykresach funkcji W_R znacznych pików, spowodowanych urwaniem szeregów Fouriera wynika jednak, że wysokości występujących na tych wykresach pików h , a więc i wartości liczbowe współczynników p_{rs} są obarczone błędami. Błędy te można zmniejszyć, powiększając liczbę sumowanych członów, co wymaga jednak stosowania w obliczeniach „złagodzonej” funkcji rozkładu prawdopodobieństwa W_R .

LITERATURA

1. Bolewski A., Kubisz J., Parachoniak W., Kłapyta Z. — Produkty degradacji mik w skałach montmorillonitowych karbonu górnośląskiego. II. Skały montmorillonitowe z Milowic. *Prace min.* 22, 1970.

SUMMARY

The Na-montmorillonite and mixed-layer montmorillonite-illite (*M/I*) mineral exist in carboniferous bentonites from coal mine Milowice (Upper Silesian Coal Basin). In this paper the crystal structure of *M/I* mineral in dry condition and after being saturated with glycerine was described. This structure was investigated by means of MacEvan's probability function W_R .

Two kinds of *M/I* mineral (12,4/10 and 15,4/10) in investigated bentonites were found. The sizes of the 12,4/10 kind grains were smaller than one micron, while of the 15,4/10 kind grains were greater (the Na-montmorillonite occurs in the most fine grain fraction). In montmorillonite layers of 12,4/10 kind mainly Na^+ ions were observed as the exchangeable cations, in 15,4/10 kind — Ca^{2+} and Mg^{2+} ions. The layers *M* and *I* were randomly interstratified in both kinds of mineral examined. The coefficients of occurring of sequence's layers probability p_M , p_I , p_{MI} , p_{IM} , p_{MM} and p_{II} were indicated.

РЕЗЮМЕ

В карбонских бентонитовых илах из „Милёвиц” (Верхнесилезский Угольный Бассейн) выступает Намонтмориллонит, а также минерал со смешанно-слоистой монтмориллонито-иллитовой (*M/I*) структурой. Представлены рентгеноструктурные исследования минерала *M/I* в сухом виде, а также после насыщения глицерином. Исследования проводились с помощью функции распределения межслоевых расстояний W_R .

Установлено, что в исследованных илах находятся две разновидности минерала *M/I*: 12,4/10 и 15,4/10. Размеры зерен вида 12,4/10 меньше микрона, вместо того размеры зерен 15,4/10 — больше микрона (Намонтмориллонит находится в наиболее тонкой фракции). В монтмориллонитовых слоях вида 12,4/10 обменным катионом, прежде всего, является Na^+ , а для вида 15,4/10 — Ca^{2+} и Mg^{2+} . В обоих видах минерала *M/I* слои *M* и *I* расположены беспорядочно. Определены коэффициенты вероятности чередования в структуре слоев p_M , p_I , p_{MI} , p_{IM} , p_{MM} и p_{II} .

2. Ryska J. — Krystalochemiczne i fizyczne właściwości montmorylonitów poziomu bentonitowego w karbonie produktywnym Zagłębia Górnośląskiego. *Prz. Geol.* 1967, nr 10.

3. Mejsner J. — Wpływ struktury i rozmiarów ziarna minerału o mieszanej budowie pakietowej montmorylonitowo-illitowej z kopalni Milowice na kształt wykresów termicznej analizy różnicowej. *Chemia analityczna*, 1973, 18, 177.

4. Hendricks S., Teller E. — X-Ray interference in partially ordered layer lattices. *J. Chem. Phys.* 1942, v. 10, nr 3.

5. Mering J. — X-Ray diffraction in disordered layer structures. *Acta cryst.* 1949, nr 2.

6. MacEwan D.M.C. — Some notes on the recording and interpretation of x-ray diagrams of soil clays. *J. Soil. Sci.* 1949, nr 1.
MacEwan D.M.C. — Fourier transform methods. II. Calculation of diffraction effects for different types of interstratification. *Kolloid Z.* 1958, v. 156.

7. Brown G., MacEwan D.M.C. (w pracy zbiorowej) — X-Ray identification and crystal structures of clay minerals. Wyd. 1 pod redakcją G.W. Brindley London 1951, wyd. drugie uzupełnione pod redakcją G. Brown, London 1961.

8. Bradley W.F. — Analysis of mixed-layer clay mineral structures. *Analytical Chem.* 1953, v. 25.

9. MacEwan D.M.C. — Fourier transform methods. I. A direct method of analysing interstratified mixtures. *Kolloid Z.* 1956, v. 149.

10. Mejsner J., Wertz Z. — Iły montmorylonitowe z kopalni Milowice jako lepsze syntetycznych mas formierskich. *Prace Inst. Odlew. Z. specjalne* 6, 48 (1972).