

## PĘCZNIE NIE MINERAŁÓW ILASTYCH POD WPLYWEM WODY I CIECZY ORGANICZNYCH

UKD 549.623.9:548.7:548.3:539.388.8

Badania minerałów ilastych rozwijają się z każdym rokiem coraz intensywniej. Jest to podyktowane rosnącym zapotrzebowaniem na surowce ilaste, a także tym, że minerały ilaste określają w znacznym stopniu fizyko-chemiczne własności licznych skał i są wskaźnikami warunków ich powstawania. Identyfikacja minerałów ilastych na podstawie własności pęcznienia pod wpływem wody i cieczy organicznych ma szczególne znaczenie nie tylko dla geologa. Coraz częściej z usług mineraloga w tym zakresie korzysta gleboznawca i chemik, leśnik i ceramik. Rozróżniamy dwa rodzaje pęcznienia:

1. Pęcznienie międzycząsteczkowe. Pod wpływem penetracji wody, elektrolitów lub innych cieczy pomiędzy cząsteczki minerałów, przede wszystkim ilastych, obserwujemy makropęcznienia. Tego rodzaju pęcznienie jest dziedziną raczej chemii koloidów niż mineralogii strukturalnej.

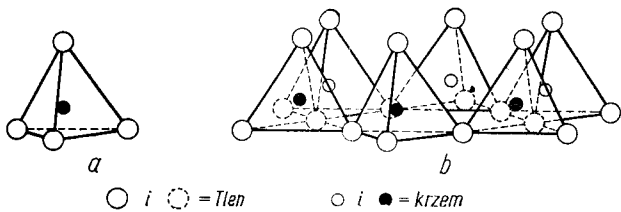
2. Pęcznienie międzywarstwowe (wewnątrzkrystaliczne) zachodzi w obrębie kryształów i jest przede wszystkim właściwością minerałów ilastych o stosunku ilości warstw tetraedrycznych do oktaedrycznych 2:1 i ładunku warstwy na cząsteczkę chemiczną w granicach 0,2—0,8; tj. smektytów (montmorylonitów)

i wermikulitów. Podkreślić jednakże należy, że inne minerały, które do niedawna uważane były za niepęczniące, mogą w określonych warunkach również podlegać pęcznieniu międzywarstwowemu. Dotyczy to mik i minerałów grupy kaolinitu. Chloryty przeważnie nie posiadają tej zdolności, jednakże znane są przypadki występowania chlorytów pęczniących. Pęcznieniu mogą także podlegać minerały mieszanowarstwowe w przypadku, gdy któryś z przewarstwujących pakietów posiada zdolność pęcznienia.

Niekiedy pęcznienie międzywarstwowe może przejść w rodzaj pęcznienia międzycząsteczkowego, np. montmorylonit nasycony jonami sodu, zanurzony w roztworze chlorku sodu, ekspanduje w sposób niemal ciągły w miarę zmniejszania się stężenia soli. Wyraża się to liniowym wzrostem wartości odległości międzypłaszczyznowej  $d_{(001)}$  montmorylonitu, proporc-

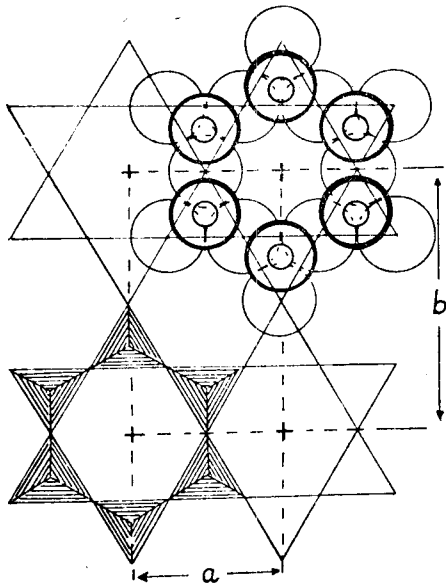
jonalnym do  $\frac{1}{2}$ . Do wartości  $d_{(001)} \sim 20 \text{ \AA}$  (stęż. soli)

można mówić jeszcze o pęcznieniu międzywarstwowym montmorylonitu. Jednakże pęcznienie postępuje nadal, przekraczając wartość  $d_{(001)} \sim 40 \text{ \AA}$ , co odpowiada już stanowi koloidalnemu minerału. Obserwowano



Ryc. 1. (a) pojedynczy czworościan krzemowo-tlenowy, (b) warstwa tetraedrów krzemowo-tlenowych.

Fig. 1 (a) single silica tetrahedron, (b) the sheet structure of silica tetrahedron arranged in a hexagonal network (after Grim, 1962).



Ryc. 2. Wyidealizowane heksagonalne uporządkowanie czworościanów w warstwie krzemowo-tlenowej.

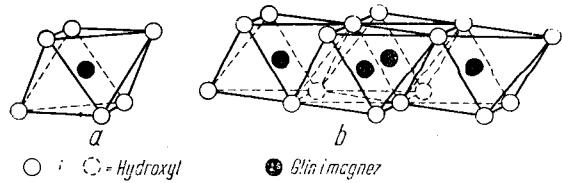
Fig. 2. Silicon-oxygen network, ideal hexagonal arrangement (after Brindley's lectures).

nawet takie przypadki, kiedy poszczególne pakiety montmorylonitu sodowego zostały rozsunięte na odległość 150 Å. Oznacza to, że pakiety te stały się jednostkami odrębnymi — cząsteczkami (3).

#### PODSTAWY KRYSZTAŁOCHEMII MINERAŁÓW ILASTYCH

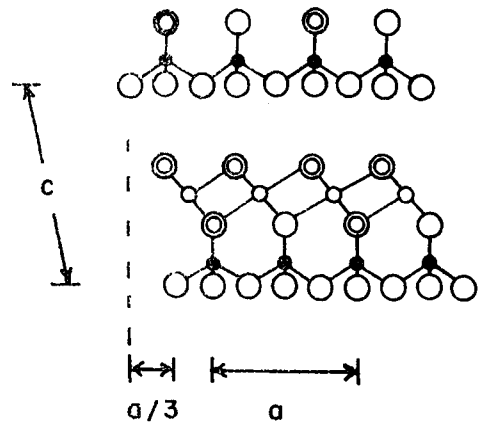
O zdolności minerałów do pęcznienia międzywarstwowego decyduje ich budowa wewnętrzna. Atomy struktury pospolitych minerałów ilastych składają się z dwóch warstw: tetraedrycznej i oktaedrycznej. Głównym elementem warstwy tetraedrycznej jest czworościan krzemowo-tlenowy (ryc. 1). Czwo-rościany ułożone w jednej płaszczyźnie połączone są ze sobą narożami w ten sposób, że każde sześć czwo-rościanów tworzy rodzaj sześciokąta. W przypadku wyidealizowanej struktury jest to sześciokąt foremny (ryc. 2).

Głównym elementem warstwy oktaedrycznej jest ośmiościan glinowo-tlenowy lub manganowo-tlenowy (ryc. 3). Ośmiościany łączą się między sobą krawędziami i tworzą odrębną warstwę. Warstwa tetraedryczna połączona wiązaniami wodorowymi z warstwą oktaedryczną tworzy pakiet, który jest jednostką strukturalną właściwą dla minerałów grupy kaol-



Ryc. 3. (a) pojedynczy ośmiościan, (b) warstwa oktaedrów.

Fig. 3. (a) single octahedral unit, (b) the sheet structure of the octahedral units.



Ryc. 4. Pakiet typu 1:1 (serpentyń). ○ tlen, ● krzem, OH—, o glin lub magnez.

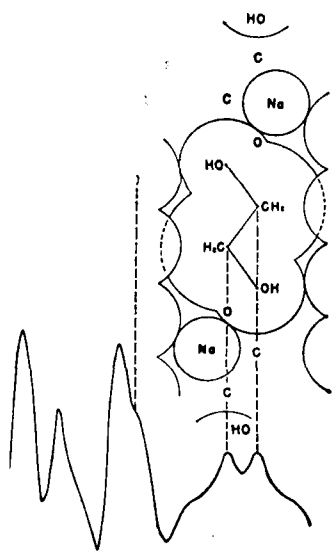
Fig. 4. 1:1 type layer (serpentine), ○ oxygen, ● silicon, o hydroxyl group, o aluminium or magnesium.

linitu i serpentynu (ryc. 4). Powierzchnię warstwy tetraedrycznej stanowią tleny, natomiast powierzchnia warstwy oktaedrycznej obsadzona jest tylko grupami OH—. Dzięki takiej budowie pomiędzy poszczególnymi pakietami działają nie tylko siły Van der Waalsa, ale również siły elektrostatyczne. Z tego względu kryształy (nie mylić z agregatami) minerałów grupy kaolinitu charakteryzują się dużą spoi-nością i są odporne na czynniki działające w kierunku rozsunięcia poszczególnych pakietów. To tłumaczy fakt, że kaolinit był do 1960 r. (a serpentyn jest do chwili obecnej) uważany za minerał zupełnie nie podlegający ekspansji sieci.

W strukturze typu 1:1 pakiety są elektrycznie obojętne. Jedynymi miejscami, gdzie występować mogą ładunki elektryczne są krawędzie kryształów z powodu tzw. pękniętych wiązań. Wtedy ujemnie naładowane cząsteczki są adsorbowane na krawędziach blaszek kaolinitu.

Pakiety złożone z dwóch warstw tetraedrycznych i jednej oktaedrycznej zawartej między nimi charakteryzowane są dla struktury pirofilitu-talku, łyszczuków oraz struktur pośrednich, jak u smektytów (montmorylonitów), wermikulitów i illitów. W przyrodzie i talku pakiety są elektrycznie obojętne podobnie, jak w minerałach grupy kaolinitu.

W łyszczukach statystycznie co czwarty atom  $Si^{4+}$  jest podstawiony w warstwie tetraedrycznej przez atom  $Al^{3+}$ . Pochodzące stąd ujemne ładunki pakietów są kompensowane przez kationy międzywarstwowe, które wypełniają pozycje sieciowe pomiędzy środkami pierścieni warstw tetraedrycznych sąsiadujących pakietów. Kationy międzywarstwowe odgrywają aktywną rolę w przyciąganiu pakietów, co oprócz sił Van der Waalsa wpływa na trwałość



Ryc. 5. Jednowymiarowa synteza Fouriera pokazująca przypuszczalne uporządkowanie cząstek glikolu etylenowego w pojedynczo-warstwowym kompleksie z wermikulitem sodowym.

Fig. 5. One-dimensional Fourier syntheses showing possible arrangements of ethylene glycol molecules in a single-layer complex of sodium vermiculite (after Brindley, 1966).

struktury łyszczyków. W przyrodzie zachodzą jednak procesy ługowania  $K^+$ , co przy jednoczesnej zmianie stosunku Al do Si prowadzi do przekształcenia łyszczyków w illity. W związku z tym illity wykazują nieco niższy niż u łyszczyków ładunek elektryczny pakietu, zawierający się w granicach 0,9–1,0 na cząsteczkę chemiczną.

W montmorylonitach i wermikulitach diadocchia heterowalentna zachodzą w warstwie tetraedrycznej i oktaedrycznej. W wermikulitach ładunek pakietu na cząsteczkę chemiczną wynosi od 0,6–0,9. Wskutek zmniejszonej ilości kationów międzywarstwowych w stosunku do łyszczyków występuje możliwość pokonania sił wzajemnego przyciągania między pakietami i odepchnięcia ich na większe odległości. Zaobserwowano, że już woda może powodować zmianę odległości międzypłaszczyznowej  $d_{(001)}$  w granicach 11,58–14,98 Å zależnie od wymiennych kationów i wilgotności próbek.

Ładunek pakietu 0,25–0,6 na cząsteczkę chemiczną jest właściwy minerałom montmorylonitowym. Dla zrównoważenia tego ładunku potrzeba załadunku połowy lub jednej czwartej tej ilości kationów, która wypełnia przestrzenie międzypakietowe w łyszczykach. Obok kationów wymiennych wchodzi w nie również woda, a ilość jej jest zależna od ilości tych kationów oraz ich zdolności do hydratacji. Siły wzajemnego oddziaływania pomiędzy pakietami są tu znacznie słabsze niż u wermikulitów i dzięki temu zmiana odległości międzypłaszczyznowych jest łatwiejsza.

#### MIEDZYWARSTWOWE UWADNIANIE MONTMORYLONITÓW

Montmorylonity przyjmują w przestrzeni międzypakietowej pojedynczą lub podwójną warstwę cząsteczek wody zależnie od właściwości kationu i ciśnienia pary wodnej. Kationy o małym polu elektrycznym, takie jak np.  $Na^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Ba^{2+}$  wytwarzają pojedynczą warstwę wody, a następnie podwójną przy wyższych wilgotnościach, gdy kationy o większym polu elektrycznym, takie jak  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  wykazują tendencję do tworzenia podwójnowarstwowego kompleksu w szerokim zakresie ciśnień pary wodnej. W pokojowych warunkach, a więc przy około 50–60% wilgotności względnej, montmorylonity nasycone  $Na^+$  lub  $Li^+$  wykazują odległości międzypłaszczyznowe  $d_{(001)} \approx 12,5$  Å, natomiast zawierające  $Ca^{2+}$  lub  $Mg^{2+} \approx 15$  Å. Zwiększenie wilgotności próbki pociąga za sobą zwiększenie odległości międzypłaszczyznowej. W roztworze wodnym montmorylonity: wapniowy i magnezowy osiągają wartość  $d_{(001)} \approx 19$  Å, gdy w przypadku montmorylonitu sodowego lub litowego pęcznienie zachodzi w sposób nieograniczony.

Montmorylonity pozbawione wody wskutek ogrzewania do temperatury 100–260°C (zależnie od kationu wymiennego) kolapsują aż do odległości  $d_{(001)}$  około 10 Å, tj. właściwej łyszczykom. Jednakże dzięki ogromnej zdolności do hydratacji kationów międzywarstwowych montmorylonity wychwytyują parę wodną z otoczenia i łatwo pęcznią. Reaktywność montmorylonitu w stosunku do wody jest porównywalna z reaktywnością  $P_2O_5$ . Montmorylonity są więc typowymi minerałami pęczniącymi i łatwo je zidentyfikować na podstawie tej cechy nawet w warunkach polowych, gdzie dokonywane obserwacje są jednak sumą pęcznienia wewnątrz i zewnątrz krystalicznego.

#### KOMPLEKSY ORGANICZNE MONTMORYLONITÓW I WERMIKULITÓW

Badania ostatnich lat podyktowane zainteresowaniem wielu gałęzi przemysłu doprowadziły do poznania ogromnej ilości kompleksów organiczno-łszczykowych. W badaniach mineralogicznych najszerze zastosowanie uzyskały glikol etylenowy i glicerol. Odczynniki te wypierają całkowicie wodę międzypakietową bez względu na rodzaj i ilość kationów wymiennych, a także bez względu na to, czy badany minerał jest monojonowy, czy polijonowy (ryc. 5). Wszystkie montmorylonity nasycone glikolem etylenowym wykazują odległość  $d_{(001)} = 16,9$ –17,1 Å, a wermikulity około 16,1–16,3 Å. Nieregularne kompleksy wermikulitowe mogą wykazywać niższe wartości  $d_{(001)}$  w granicach na przykład 14,3–15,6 Å.

Pod wpływem glicerolu regularne kompleksy montmorylonitów wykazują wartość  $d_{(001)} \approx 17,8$  Å, a wermikulitów 17,6 Å, a nieregularne odpowiednio mniej, podobnie jak w przypadku glikolu etylenowego (1). Stałość wartości  $d_{(001)}$  kompleksu z glicerolem bądź z glikolem etylenowym jest bardzo istotną cechą diagnostyczną tych minerałów i każda identyfikacja minerałów ilastych powinna opierać się m. in. na badaniu wspomnianych kompleksów.

#### PECZNIE NIE MINERAŁÓW GRUPY KAOLINITU

Spośród tych minerałów jedynie haloizyt był uznany jako zdolny do pęcznienia (i kurczenia) wewnątrzkrystalicznego. Haloizyt występuje w formie uwodnionej o wartości  $d_{(001)} \approx 10,01$  Å, która łatwo kolapsuje do  $d_{(001)} \approx 7,2$  Å w związku z utratą wody już w temp. 70°C (metahaloizyt). Uwodnioną formę restaurować można przez nasylenie metahaloizytu glikolem etylenowym powodującym ekspansję sieci do  $d_{(001)} = 10,9$  Å i następnie wymycie glikolu etylenową wodą.

W 1959 r. udało się po raz pierwszy spowodować ekspansję sieci kaolinitu (Wada, 1960), przy zastosowaniu octanu potasu jako czynnika kompleksotwórczego. Octan potasu produkuje uwodniony kompleks z kaolinitem, w związku z czym wartość  $d_{(010)}$  rośnie od 7,15 Å do 14,1 Å. Kompleks bezwodny charakteryzuje się wartością  $d_{(001)} \approx 11,5$  Å.

Kompleksotwórcza efektywność działania octanu potasu oraz szeregu związków organicznych, np.: mocznik, hydrazyna polega na ich zdolności do tworzenia wiązań wodorowych z warstwami kaolinitu przy wchodzeniu tych związków w przestrzenie międzypakietowe.

#### LITERATURA

1. Brindley G. W. — Clay Minerals, 1966, nr 6.
2. Grim R. E. — Applied Clay Mineralogy, 1962.
3. Brown G. — The X-ray identification and crystal structure of clay minerals, 1961.
4. Olphen H. — An introduction to clay colloid chemistry, 1963.
5. Wiewióra A., Brindley G. W. — Proc. Inter. Clay Conf. Tokio (w druku), 1969.

## SUMMARY

Many ideas on structure and swelling properties of clay minerals have been presented. The authors have in view an interlayer rather than an interparticle swelling. Montmorillonite and vermiculite water complexes, as well as ethylene glycol and glycerol complexes have been mentioned. Finally, both natural and artificial swelling processes of minerals of kaolinite group have been shortly described, too.

## РЕЗЮМЕ

В статье даны основные характеристики структуры глинистых минералов и условия их набухания. Рассматривается лишь внутреннее кристаллическое набухание, связанное с кристаллохимией этой группы и поэтому представляющее интерес для минералога. Описаны комплексные соединения с водой и с наиболее известными органическими жидкостями глинистых минералов, обладающих структурой типа 2:1 и 1:1.

Перевод автора