

ŠTÚDIUM ROZLOŽENIA NÁBOJA V ŠTRUKTÚRE SMEKTITOV

IVAN NOVÁK, BLAHOŠLAV ČÍČEL, IVAN HORVÁTH, ĽUDMILA NOVÁKOVÁ,
DANIEL MACHAJDÍK

Ústav anorganickej chémie SAV, 809 34 Bratislava, Dúbravská cesta 5

Došlo 16. 12. 1976

Na rade K a NH_4 -foriem montmorillonitov a nontronitov s celkovým nábojom v rozmedzí 0,6—1,3 e. s. j. na základnú bunku sa sledovala charakteristika vzniklých zmiešanovrstevnatých štruktúr. Prevažne vznikajú nepravidelné zmiešané štruktúry. Nezistila sa jednoduchá závislosť medzi pravdepodobnosťou výskytu 1 nm (10 Å) fázy a nábojom základnej bunky. Predpokladá sa heterogénne rozloženie náboja v štruktúre smektitov, a to nielen v smere kryštalografickej osi a a b , ale aj v smere osi c . V práci sa diskutuje model zmiešanovrstvenatých štruktúr typu I-M.

ÚVOD

Dioktaedrické smektity sú trojvrstvové prírodné hydrosilikáty, ktoré zahŕňujú minerály montmorillonit, beidelit a nontronit. Ich základnú bunku tvorí 8 tetraédrov $(\text{SiO}_4)^{4-}$ a 6 oktaédrov s centrálnym atómom Me^{2+} , alebo Me^{+3} . Tetraédre sú symetricky rozmiestnené po oboch stranách vrstvičky oktaédrov. Tetraédre a oktaédre vytvárajú súvislé vrstvy v rovine kryštalografických osí a a b . Centrálnymi atómami v tetraédroch môžu byť Si, Al, Fe, v oktaédroch najčastejšie Al, Mg, Fe. Substitúcia Al za Si v tetraédroch resp. Mg za Al v oktaédroch vytvára na trojvrstvový záporný náboj, ktorého veľkosť a rozloženie kontrolujú základné vlastnosti smektitov, ako kapacitu výmeny kationov, napúčavosť, fixáciu kationov a pod. Chemickou analýzou čistého minerálu je možné pomerne presne stanoviť hodnotu celkového záporného náboja v štruktúre smektitu, stanovenie jeho distribúcie je však značne obtiažne. Na základe experimentálnych výsledkov získaných štúdiom K-aNH-foriem smektitov je nutné predpokladať aj heterogénne rozloženie náboja v ich štruktúre tak v rovine kryštalografických osí a a b , ako aj v jednotlivých trojvrstviach v smere kryštalografickej osi c . Prítomnosť K^+ resp. NH_4^+ iónov v medzivrstevnom priestore smektitov v mieste zvýšenej hustoty záporného náboja spôsobuje vznik 10 Å fázy. Pravdepodobnosť výskytu 1 nm (10 Å) fázy odzrkadľuje heterogenitu rozloženia záporného náboja v mineráli.

VÝCHODZIE MATERIÁLY A EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Študovali sme nasledovné vzorky smektitov:

1. Syntetický montmorillonit PM-1 získaný z Ústavu anorganickej chémie AV NDR v Berlíne (Dr. J. Wiegman);
2. Montmorillonit Dakota z lokality Belle Fourche, South Dakota, U. S. A. (Ward's Nat. Sci. Establ., Rochester, N. Y.). Montmorillonit obsahuje cca 5 % illitu.
3. Montmorillonit Braňany, sev. Čechy. Obsahuje cca 5 % kaolinitu.

4. Montmorillonit Hrochoť, stred. Slovensko. Vzorka z vrtu GP Sp. Nová Ves HR-24 z hĺbky 119 m.
5. Montmorillonit Jelšovský Potok, stredné Slovensko.
6. Montmorillonit Kriva Palanka, Juhoslávia.
7. Nontronit Sampor, stredné Slovensko.
8. Montmorillonit Polkville z lokality Husband Mine, Polkville, Miss., U. S. A. (Ward's Nat. Sci. Est. Inc., Rochester, N. Y., U. S. A., API No. 20).
9. Montmorillonit Michajlov, Bulharsko. Vyseparovaný zo vzorky získanej od Dr. M. Störra z Moritz-Arndt Universität, Greifswald, NDR.
10. Nontronit Manito z lokality Manito, Wash., U. S. A. (Ward's Nat. Sci. Establ., Rochester, N. Y., API No. 33).

Ca-formy smektitov sme pripravovali rozplavovaním príslušných surových vzoriek vo vode, následným odsedimentovaním častíc nad $0,5 \mu\text{m}$, opakovaným vyzrážaním suspenzie 1N roztokom CaCl_2 a dokonalým premytím prebytku CaCl_2 mnohonásobnou dekantáciou etylalkoholom do negatívnej reakcie na Cl^- ióny. Po odfiltrovaní sa vzorky smektitov vysušili pri 65°C .

Pri príprave K- a NH_4 -foriem sme vychádzali z Ca-foriem opakovaným sýtením príslušnými chloridmi. Postup je podrobne popísaný v práci Horváth a Novák [1]. Stanovenie množstva $10 \text{ \AA}$ fázy v K-formách smektitov sa určovalo z RTG difrakčných línií metódou Fourierových transformácií podľa Mac Ewana [2, 3]. Vzorky boli snímkované na RTG difraktometri Müller—Philips pri použití žiarenia $\text{CuK}\alpha$, v prípade nontronitov a montmorillonitov s vyšším obsahom Fe sa použilo žiarenie $\text{CoK}\alpha$.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Časť výsledkov dokumentujeme pre vzorky Dakota, Jelšovský Potok a Manito v tab. I, II, III.

Tabulka I

Hodnoty d_{001} a hodnoty intenzít pre monoiónové formy montmorillonitu Jelšovský Potok

Ca-forma EG		K-forma		K-forma EG		NH_4 -forma		NH_4 -forma EG	
d_{001}	I	d_{001}	I	d_{001}	I	d_{001}	I	d_{001}	I
16,82	100	11,66	100	16,69	100	11,69	100	16,32	100
8,45	2,7	4,98	7,6	9,0	3,6	5,66	7,1	8,65	1,0
5,6	2,6	3,23	16,9	5,52	6	3,19	10	5,64	3,1
4,2	1,3	2,63	0,8	4,61	4,8	2,63	0,5	4,47	2,4
3,4	4,6	2,0	1,6	3,39	16,3	2,03	1	3,42	7
2,8	1	1,87	0,3	2,84	4			2,83	2
2,10	0,02			2,38	0,1			2,11	0,4
1,87	0,1			2,10	0,9			1,93	0,3
				1,95	1,8				

Kryštalochemický vzorec montmorillonitu Jelšovský Potok:
 $[\text{Si}_{7,59}\text{Al}_{0,41}] [\text{Al}_{3,06}\text{Fe}_{0,34}\text{Mg}_{0,63}] \text{Ca}_{0,48}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$

Tabuľka II

Hodnoty d_{001} a hodnoty intenzít pre monoiónové formy montmorillonitu DAKOTA

Ca-forma EG		K-forma		K-forma EG		NH ₄ -forma		NH ₄ -forma EG	
d_{001}	I	d_{001}	I	d_{001}	I	d_{001}	I	d_{001}	I
16,63	100	11,5	100	16,75	100	11,72	100	16,95	100
8,40	2,8	4,97	11	8,77	5,4	5,59	10	8,65	3,3
5,59	2,4	3,23	22	5,64	4,4	3,20	12,5	5,70	2,7
4,24	0,8	2,59	1,3	4,35	2,1	2,63	0,8	4,40	2,0
3,37	3,5	2,00	2,2	3,41	7,7	2,04	1,2	3,43	6,2
2,81	1			2,86	2,5	1,81	0,1	2,86	2,3
2,11	0,3			2,45	0,1			2,14	0,2
1,87	0,1			2,12	0,7			1,91	0,1
				1,91	0,8				

Kryštalochemický vzorec montmorillonitu Dakota:

[Si_{7,86}Al_{0,14}] [Al_{3,03}Fe_{0,43}Mg_{0,45}] Ca_{0,43} O₂₀(OH)₄

Tabuľka III

Hodnoty d_{001} a hodnoty intenzít pre monoiónové formy nontronitu MANITO

Ca-forma EG		K-forma		K-forma EG		NH ₄ -forma		NH ₄ -forma EG	
d_{001}	I	d_{001}	I	d_{001}	I	d_{001}	I	d_{001}	I
38	3,4	34,2	22,2	14,06	100	11,79	100	30,15	52
16,65	100	13,1	100	4,69	0,5	5,5	1,3	15,78	100
8,31	3,7	3,37	10,9	3,45	8,8	3,25	15	5,15	1,2
5,51	0,8	2,71	1,7	2,79	1,4	2,62	0,5	3,40	10,8
3,33	4,3	2,01	0,7	2,6	0,3	2,06	1,2	2,86	2,2
2,78	0,9							2,02	0,7
2,17	0,2								

Kryštalochemický vzorec nontronitu Manito:

[Si_{6,98}Al_{1,02}] [Al_{0,30}Fe_{3,59}Mg_{0,04}] Ca_{0,64} O₂₀(OH)₄

Neracionálne poriadky medzirovinných vzdialeností d_{001} svedčia o prítomnosti zmiešaných štruktúr nenapučiavajúcej (1 nm) a napučiavajúcich fáz. Týka sa to draselných i amóniových foriem príslušných smektitov pred i po sýtení etylénglykolom. Predpokladáme, že vznik takýchto zmiešaných štruktúr súvisí s nerovnomerným rozdelením náboja v štruktúre smektitov. Názory na stavbu zmiešaných štruktúr môžeme rozdeliť do troch skupín.

Najbežnejším názorom je, že sa základné trojvrstvia pre jednotlivé zložky medzi sebou podstatne odlišujú. Predpokladá sa, že v zmiešanej štruktúre illit-montmorillonit skutočne jestvujú 2 súvislé kryštalochemicky rozdielne druhy vrstiev — sludové a montmorillonitové. Tieto sa striedajú v rôznom poradí za sebou. Model tohoto druhu uvádza Hower [4], hoci podobné názory vyslovili už skôr napr. Johns a Jonas [5] a v nie explicitnej forme tento názor možno sledovať až k prvým prácam, ktoré sa zaoberali zmiešanými štruktúrami [6], [7], [8] a iní. Podľa analýz zozbieraných Weaverom a Pollardom [9] je priemerný náboj na trojvrství montmorillonitu 0,81 na základnú bunku,

u illitu je 1,43. Ak by platil spomínaný model, potom musí s narastajúcim podielom illitových trojvrství úmerne rásť aj náboj základnej bunky.

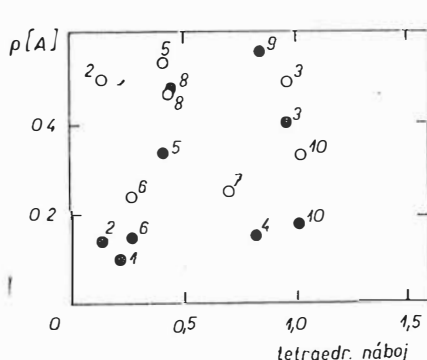
Druhá skupina názorov, ktorej reprezentantmi sú Tettenhorst a Johns [10] a Dric [11] vychádza z predpokladu o nerovnomernom rozložení náboja na trojvrstvách v smere osi *c*. Tettenhorst a Johns [10] sa takto pokúšajú vysvetliť výskyt 1,4 nm fázy u K-montmorillonitu API No 20. Dric [11] takto vysvetľuje vznik pravidelných zmiešaných štruktúr a jav nerovnomerného rozloženia náboja na vrstvách tetraédrov nazýva polarizáciou trojvrstvia.

Podľa tohoto modelu s narastaním podielu nevykompenzovaného náboja na tetraédroch by mal narastať aj podiel 1 nm fázy. Táto závislosť na celkovom náboji základnej bunky by mala byť výrazná.

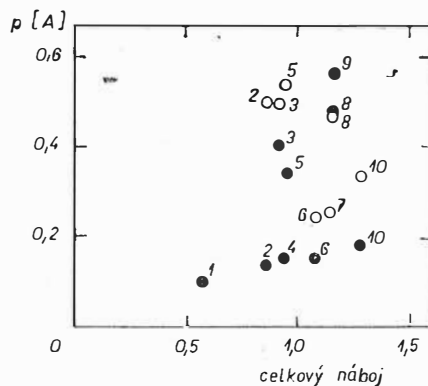
Tretia skupina názorov predpokladá nerovnomerné plošné rozloženie náboja na trojvrstvách [12], [13]. Nerovnomerné rozloženia náboja na ploche základného trojvrstvia a z toho vyplývajúca distribučná krivka hustoty náboja na jednotku plochy vedú k záveru, že na jednoduchej závislosti výskytu 1 nm fázy ako funkcie celkového, alebo tetraedrického náboja by nemala byť viditeľná funkčná závislosť. Túto možno nájsť iba ako funkciu dvoch premenných — celkového náboja a distribuenej krivky tohoto náboja.

Platnosť jednotlivých modelov sme overovali tak, že sme hľadali vzájomné vzťahy medzi celkovým nábojom základnej bunky a podielom 1 nm fázy v smektite a medzi tetraedrickým nábojom základnej bunky a podielom 1 nm fázy v smektite.

Výsledky týchto korelácií sú znázornené na obr. 1 a 2. Z uvedených



Obr. 1.



Obr. 2.

Obr. 1. Pravdepodobnosť výskytu 10 Å vrstiev (p_A) v závislosti od veľkosti tetraedrického náboja základnej bunky študovaných smektitov (1 — syntetický montmorillonit PM-1; 2 — Dakota; 3 — Braňany; 4 — Hrochot 24; 5 — Jelšovský Potok; 6 — Kriva Palanka; 7 — Sapor; 8 — Polkville; 9 — Michajlov; 10 — Manito).
○ — vzorky nasýtené s H_2O , ● — vzorky nasýtené etylénglykolom

Obr. 2. Pravdepodobnosť výskytu 10 Å vrstiev (p_A) v závislosti od veľkosti celkového náboja základnej bunky študovaného smektitu. Označenia ako u obr. 1.

grafov vyplýva, že vznik 1 nm fázy v smektitoch (v K- a NH_4 -formách smektitov) nie je iba funkciou celkového náboja, alebo veľkosti náboja tetraedrickej časti na trojvrstvách. Vzhľadom na to, že metódy stanovovania distribúcie náboja sú zatiaľ nedostatočne vypracované [14], [15], [16], nemôžeme zahrnúť

do výpočtu korelácie distribučnú charakteristiku hustôt náboja na trojvrstvách ako druhú nezávisle premennú.

Naše merania a údaje z literatúry sa najlepšie zhodujú s modelom, ktorý vychádza z týchto predpokladov:

A. Vzhľadom na štatistický charakter substitúcií Si—Al v tetraédroch a Al—Mg v oktaédroch musí jestvovať nerovnomerné rozloženie náboja na základnom trojvrství [12], [13].

B. Rozdelenie tetraedrického náboja na základnom trojvrství môže byť nesymetrické v smere kryštalografickej osi *c* [11].

C. Priemerné hodnoty náboja na jednotlivých trojvrstvách môžu byť rozdielne. Platí to ako pre náboj viazaný na tetraédroch, tak aj pre náboj viazaný na vrstve oktaédrov. Pre vznik 1 nm fázy považujeme za rozhodujúcu veľkosť záporného náboja viazaného na základné trojvrstvia minerálu [17], [18], [19]. 1 nm fáza vzniká tam, kde Coulombove elektrostatické príťažlivé sily medzi kationom a základnými trojvrstvami prevyšujú účinok odpudivých síl pôsobiacich v smere kryštalografickej osi *c* (hydratačná energia výmenného kationu, solvatačná energia molekúl tvoriacich koordinačný obal vymeniteľných kationov, lokálne odpudzovanie záporne nabitých vrstiev). Tento model jednoducho vysvetľuje vznik nepravidelných zmiešaných štruktúr, ktoré by sme mohli schématicky znázorniť ako dve vrstvy, ktorých vzájomná vzdialenosť v smere osi *c* je premenlivá. Pravidelné zmiešané štruktúry vyžadujú zvláštne rozloženie náboja na trojvrstvách. Ak považujeme pre ich vznik za rozhodujúce rozloženie tetraedrického náboja, potom musí prísť ku zahusťeniu tetraedrických substitúcií vždy po oboch stranách každej druhej medzery medzi základnými trojvrstvami. Takéto usporiadanie môže byť vyvolané rozložením atómov v štruktúre materského minerálu, alebo spôsobom vzniku smektitu. Vždy sa však jedná o zriedkavý jav, čo potvrdzuje vzácnosť výskytu pravidelných zmiešaných štruktúr smektitov v prírode.

Literatúra

- [1] Horváth I., Novák I.: *Proceedings of the 6-th Conf. on Clay Min. and Petrol.* 77—83. Editor J. Konta. Karlova Universita, Praha 1974.
- [2] MacEwan D. M. C.: *Kolloidzeitsch.* 149, 96—108 (1956).
- [3] MacEwan D. M. C.: *Kolloidzeitsch.* 156, 61—67 (1958).
- [4] Hower J.: *Proc. of the 15-th Conf. Clays and Clay Min.* 63—74 (1967).
- [5] Johns W. D., Jonas E. C.: *Jour. Geol.* 62, 4, 27 (1954).
- [6] Gruner J. W.: *Amer. Min.* 19, 557 (1934).
- [7] Nagelschmidt G.: *Miner. Mag.* 27, 59 (1944).
- [8] Alexander L. T., Hendricks S. B., Nelson R. A.: *Soil Sci.* 48, 273 (1939).
- [9] Weaver C. E., Pollard L. D.: *The Chemistry of Clay Minerals*, I. vyd., str. 9, 64. Elsevier, Amsterdam, New York 1973.
- [10] Tettenhorst R., Johns W. D.: *Clays and Clay Min. Proc.* 13-th Nat. Conf. 85 (1966)
- [11] Dric V. A.: *Fizičeskíe metody issledovania mineralov osadočnych porod.* Izd. Nauka, Moskva 1966.
- [12] Jackson M. L.: *Clays and Clay Min.*, 11-th Nat. Conf. 29 (1963).
- [13] Čičel B.: *Geol. práce, Zprávy* 27, 249 (1963).
- [14] Lagaly G., Weiss A.: *Proc. Int. Clay Conf.*, Vol. 1, 61. Israel University Press, Jerusalem 1969.
- [15] Stul M. S., Mortier W. J.: *Clay and Clay Min.* 22, 391 (1974).
- [16] Besson G., Misfud A., Tschoubar C., Méring J.: *Clays and Clay Min.* 22, 379 (1974).
- [17] Weir A. H.: *Clay Minerals* 6, 17 (1965).
- [18] Schultz L. G.: *Clays and Clay Min. Proc.* 13-th Nat. Conf. 275, (1966).
- [19] Sawhney B. L.: *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 33, 42 (1969).

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАРЯДА В СТРУКТУРЕ СМЕКТИТОВ

Иван Новак, Благовослав Чичел, Иван Горват, Людмила Новакова, Даниел Махайдик

Институт неорганической химии САН, Братислава

На основании исследования К- и NH₄-форм 9 природных и 1 синтетического смектита (8 проб монтмориллонитов, 2 нонтрониты) авторами предлагается модель распределения заряда в структуре смектитов, основывающаяся на следующих предположениях:

А. В виду статистического характера субституций Si—Al в тетраэдрах и Al—Mg в октаэдрах должно существовать неравномерное распределение заряда на основном трехслойном пакете.

В. Распределение тетраэдрического заряда на основном трехслойном пакете может оказаться асимметрическим в направлении к кристаллографической оси *c*.

С. Средние величины заряда на отдельных пакетах могут быть разными. Это справедливо как для заряда, связанного на тетраэдрах, так и для заряда, связанного на слое октаэдров.

С помощью модели объясняется образование неправильных смешанных структур, которые в природе встречаются гораздо чаще, чем правильные структуры типа 1M.

Рис. 1. Вероятность появления 1 nm слоев (*pA*) в зависимости от величины тетраэдрического заряда основной ячейки исследуемых смектитов (1 — синтетический монтмориллонит РМ-1, 2 — Дакота, 3 — Браһаны, 4 — Грохоть-24, 5 — Елишовы Поток, 6 — Крива Паланка, 7 — Сампор, 8 — Полквилле, 9 — Михайлов, 10 — Манито); —○— пробы, насыщенные Н₂О, —●— пробы, насыщенные этиленгликолем.

Рис. 2. Вероятность появления 1 nm слоев (*pA*) в зависимости от величины общего заряда основной ячейки исследуемого смектита. Обозначение как у рис. 1.

A STUDY OF CHARGE DISTRIBUTION IN THE STRUCTURE OF SMECTITES

Ivan Novák, Blahoslav Čičel, Ivan Horváth, Ludmila Nováková, Daniel Machajdík

Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava

On the basis of a study the K- and NH₄- forms of nine natural and one synthetic smectite (8 montmorillonite samples, 2 nontronites) a charge distribution model has been suggested for the smectite structure using the following assumptions:

A. In view of the statistical character of the Si—Al substitutions in tetrahedrons and the Al—Mg ones in octahedrons, there must arise non-uniform charge distribution over the basic three-layer unit.

B. Distribution of the tetrahedral charge over the basic three layer unit may be asymmetrical in the direction of crystallographic axes, *a*, *b* as well as *c*.

C. The mean charge values may be different at the individual three-layer units. This applies to the charge bound to tetrahedrons, as well as to that bound to the layer of octahedrons.

The model allows to explain simply the formation of irregular mixed-layered structures which are found in nature much more commonly than the regular. ones.

Fig. 1. Probability of 1 nm layer occurrence *pA* plotted vs. the tetrahedral charge per unit cell for the smectites studied (1 — synthetic montmorillonite РМ-1, 2 — Dakota 3 — Браһаны, 4 — Hrochot 24, 5 — Jelšový Potok, 6 — Kriva Palanka, 7 — Sampor, 8 — Polkville, 9 — Michaylov, 10 — Manito).

Fig. 2. The relationship between the probability of 1 nm layer occurrence *pA* and the total charge per unit cell for the smectites studied. The symbols are the same as those in Fig. 1.