

MONTMORILLONITE-CRISTOBALITE ASSOCIATION IN BENTONITE CLAYS FROM BULGARIAN DEPOSITS

Albena Ilieva, Virgil Dimov

Central Laboratory of Mineralogy and Crystallography, BAS, Acad. G. Bonchev Str., bl. 107, 1113 Sofia, Bulgaria;
e-mail: albena.ilieva@dir.bg; vidsofbg@bas.bg

Key words: opal-C, montmorillonite-cristobalite association, bentonite clays, TEM, XRD

Introduction

Cristobalite is a common autigenic mineral in bentonite clays of different genesis – hydrothermal, hydrothermal-metasomatic or diagenetic/catagenetic formed as a result of devitrification of volcanic glass in the process of argilization of acid or intermediate volcano-sedimentary rocks. The close association between montmorillonite and cristobalite in the finest fractions of bentonites has been firstly described by Ross and Hendricks (1945), and discussed later by many authors (Foster, 1956; Elsea, Rice, 1996, and others). The fact that the two minerals are physically inseparable is well known and a closer relationship, than a simple mineral mixture between them, has been supposed (Nemecz, 1981).

Cristobalite has been described by Атанасов и Горанов (1963), Атанасов и др. (1964), Атанасов и др. (1965) и Атанасов и др. (1965^a) as one of the main non-clay autigenic minerals in the bentonite clays from the Palaeogene volcano-sedimentary complex in the East Rhodopean-Upper Thracian Palaeogene depression.

The aim of the present study is to justify the structural state of cristobalite impurity in bentonite clays from several Bulgarian deposits and to characterize the montmorillonite-cristobalite association in the clay fractions using powder X-ray diffraction (XRD) analysis and transmission electron microscopy (TEM).

Materials and methods

Five samples were studied as fractions below 2 μm separated from suspensions of bentonite clays: the two varieties of the Kardjali bentonite clays - SB (grey-bluish) and SY (yellow-green), and three white bentonite samples – SW-1 (Enchetz vilage, Kardjali district), SW-2 (Dimitrovgrad), and SW-3 (Zlatna livada village, Chirpan district).

XRD analysis of the samples was performed on DRON 3M diffractometer with a horizontal Bragg-Brentano goniometer using Ni-filtered Cu-K α

radiation (40 kV, 28 mA). A step-scan technique was applied to disoriented samples prepared after the technique of Petrov and Kirov (1979), with a step of 0.02 $^{\circ}2\theta$ and 3 s per step in the range 10 - 50 $^{\circ}2\theta$. The positions of reflections were determined by fitting the XRD patterns and using the Winfit software package (Krumm, 1994).

TEM observations and electron-diffraction study were performed using a Philips EM 420T, equipped with an EDAX 9100 attachment for elemental analysis of the samples.

Results and discussion

The fractions studied consist mainly of montmorillonite; cristobalite and calcite present also as impurities in all the samples (Fig. 1). The content of cristobalite impurity ranges between 2-3 to 12 % wt. in the Kardjali bentonites and up to 30 % wt. in the white bentonite samples. As was established from the XRD-patterns, cristobalite is represented only by two reflections – at 4.06 \AA and 2.50 \AA . Such

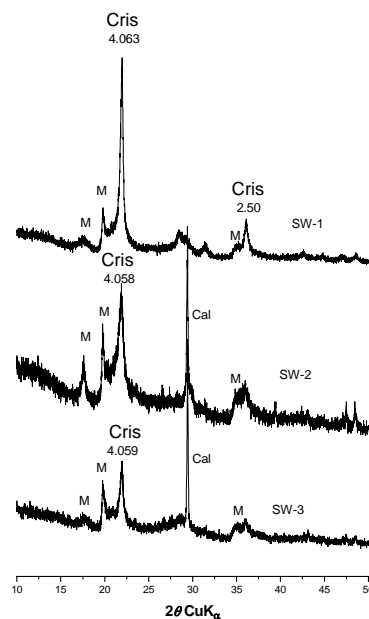


Fig.1. Powder XRD patterns of samples SW-1, SW-2 and SW-3

cristobalite has been called anomalous by Nemezc (1981). Profile fitting of the diffraction patterns in the range of 19 to 24 $2\theta^\circ$ (Fig. 2) shows the presence of two diffraction maxima: the first is at about 4.15 Å, broadened and diffuse, corresponding to the disordered opaline matrix or opal-A; and the second is at 4.05–4.06 Å. This peak position, shifted from 4.04 Å (which is characteristic of the d_{101} of α -cristobalite) to higher values, is sufficient to distinguish opal-C from α -cristobalite. Such a pattern has been described as typical of the microcrystalline variety of hydrous SiO_2 - opal-C (Smith, 1998; Elsea, Rice, 1996). According to the accepted classifications (Jones, Segnit, 1971; Flörke et al., 1991), the cristo-

balite from the studied clay fractions of bentonite might be related to the category of opal-C.

The close association between montmorillonite and cristobalite in the clay fractions is well observed with TEM (Fig. 3). Montmorillonite is represented by isomethrical or slightly elongated particles with “cloud-like” diffuse outlines or curled edges. Cristobalite appears as submicrometric-sized platy grains clustered onto montmorillonitic flakes. Electron probe microanalyses of the montmorillonite-cristobalite “aggregates” show that their chemical composition is predominantly SiO_2 (up to 90%). Other components such as Al, Mg, Ca, Fe, are characteristic of the montmorillonitic “support”.

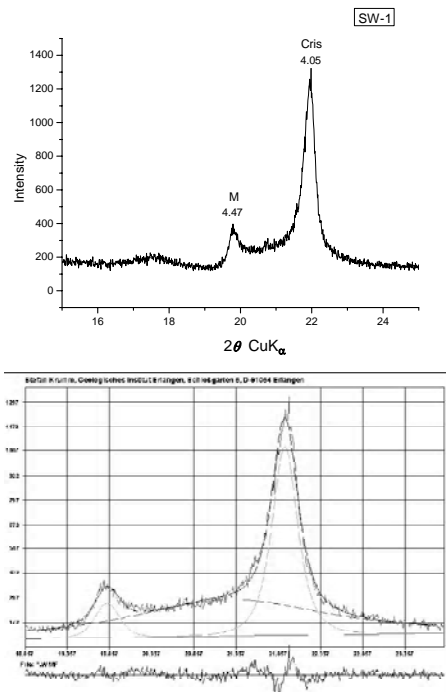


Fig.2. Profile fitting of the powder XRD patterns of sample SW-1

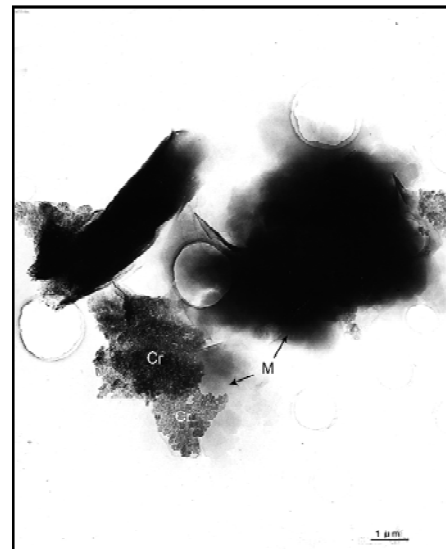


Fig.3. Bright field TEM image of montmorillonite/cristobalite association in fractions <0.002 mm of bentonite clays: M – montmorillonite; Cr – cristobalite.

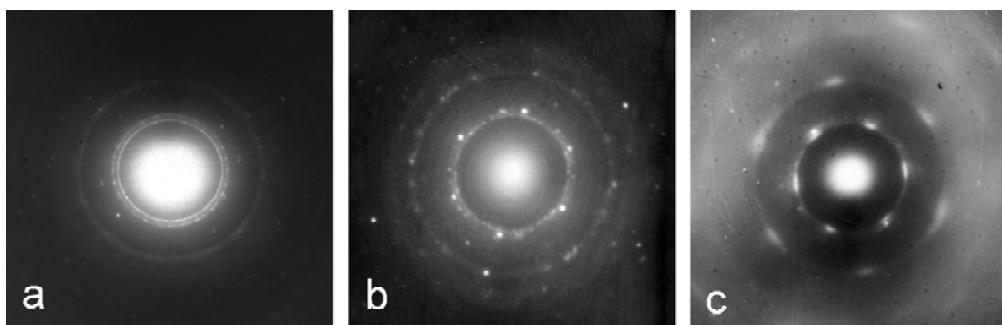


Fig.4.(a,b,c) SAED images of montmorillonite-cristobalite association

The most common selected area electron diffraction (SAED) images, which were obtained from the “aggregates” described above, consist of polycrystalline diffraction maxima of montmorillonite along the [001] direction and additional spots along the rings corresponding to d_{khl} of about 4.1 Å and 2.5 Å (characteristic for low cristobalite) along the [111] direction (Fig. 4 a). In some SAED images breakage of the polycrystalline rings of cristobalite is observed up to forming discrete spot maxima, corresponding to the

single crystalline net in the (111) plane (Fig. 4 b). Spot maxima of cristobalite can be also observed, configured symmetrically to the hexagonally disposed spot maxima of montmorillonite (Fig. 4 c), obtained along the [001]. The latter could be explained by a possibly oriented intergrowth of cristobalite and montmorillonite. Analysis of the cristobalitic single crystalline diffraction image implies a possible epitaxial intergrowth of cristobalitic crystallites with (112) atomic planes parallel to the (001) planes of montmorillonite.

References

- Атанасов, Г., А. Горанов. 1963. Бентонитови глини от района на гр. Кърджали. – *Год. СУ, Биол.-геол.-географ. фак.*, 56, 2-геол., 149-188.
- Атанасов, Г., А. Горанов, Д. Стефанов, С. Трашлиев. 1965. Бентонитови глини от с. Златна ливада, Чирпанско. – *Год. СУ, Геол.-географ. фак.*, 58, 1-геол., 145-156.
- Атанасов, Г., Д. Стефанов, А. Горанов. 1965^a. Допълнителни данни върху минералогията на бентонитовите глини от Кърджали. – *Год. СУ, Геол.-географ. фак.*, 58, 1-геол., 135-144.
- Атанасов, Г., Д. Стефанов, С. Трашлиев, А. Горанов. 1964. Бентонитови глини от района на Димитровград. – *Год. СУ, Геол.-географ. фак.*, 57, 1-геол., 75-91.
- Elzea, J. M., S. B. Rice. 1996. TEM and X-ray diffraction evidence for cristobalite and tridymite stacking sequences in opal. – *Clays, Clay Miner.*, 44, 492-500.
- Florke, O. W., H. Graetsch, B. Martn, K. Roller, R. Wirth. 1991. Nomenclature of micro- and non-crystalline silica minerals, based on structure and microstructure. – *Neues Jb. Miner. Abh.*, 163, 19-42.
- Foster M.D. 1953. Geochemical studies of clay minerals: II. The determination of free silica and alumina in montmorillonite. – *Geochemica and Cosmochemica Acta*, 3, 143-154.
- Jones, J.B., I.R. Segnit. 1971. The nature of opal. I. Nomenclature and constituent phases. – *J. Geol. Soc. Aus.*, 18, 57-68.
- Krumm, S. 1994. “WINFIT 1.0 - A computer program for X-ray diffraction line profile analysis”. – *XIII Conference on Clay Mineralogy and Petrology*, Acta Universitatis Carolinae Geologica, 38, 253-261.
- Nemecz, E. 1981. *Clay Minerals*, 547 p.
- Petrov, S. L., G. N. Kirov. 1979. A method for the elimination of the preferred orientation of diffractometric samples. – *C.-R. Acad. Bulg. Sci.*, 32, 9, 1267-1270.
- Ross, C. S., S. B. Hendricks. 1945. Minerals of the montmorillonite group: Their origin and relation to soil clays. – In: *US Dept. Int. Prof. Pap.*, 205-B, 23-79.
- Smith, D. K. 1998. Opal, cristobalite, and tridymite: Noncrystallinity versus crystallinity, nomenclature of silica minerals and bibliography. – *Powder Diffraction*, 13, 2-19.

МОНТМОРИЛОНИТ-КРИСТОБАЛИТОВА АСОЦИАЦИЯ В БЕНТОНИТОВИ ГЛИНИ ОТ БЪЛГАРСКИ НАХОДИЩА

Албена Илиева, Виргил Димов

Кристалитът е един от най-често срещаните автогенни примесни минерали в бентонитови глини с хидротермален, хидротермално-диагенетен, диагенетно-катагенетно произход. Образува се в резултат на промяната на вулканското стъкло при аргилизация на кисели и среднокисели вулканогенно-седиментни скали. Тясната асоциация на кристалита с монтморилонитови минерали в най-фините фракции на бентонитовите глини се отбелязва за първи път от Ross & Hendricks (1945) и е дискутирана по-късно от много изследователи. Nemecz (1981) предполага ориентирано нараст-

ване на кристалитовите кристалити върху повърхността на монтморилонитовите частици.

Кристалитът е описан като един от главните автогенни неглинести минерали в Кърджалийските бентонитови глини (Атанасов, Горанов, 1963; Атанасов и др., 1965^a), образувани в процеса на аргилизация на среднокисели вулканогенно-седиментни скали, както и в белите бентонитови глини с диагенетно-катагенетен произход от находищата край Димитровград и с. Златна ливада, Чирпанско (Атанасов и др., 1964; Атанасов и др., 1965).

В настоящата работа на базата на изследвания в трансмисионен електронен микроскоп (ТЕМ) и рентгенодифракционен анализ (РДА) на фракции под 0,002 mm, отделени от бентонитови глинни от някои български находища (сивозелените бентонити, Кърджалийско и белите бентонити от находищата при с. Енчец, Кърджалийско, кариера “Дурхана”, Димитровградско и с. Златна ливада, Чирпанско), е уточнено структурното състояние на кристобалита и е изследвана природата на монтморилонит-кристобалитовата асоциация в тях. Съдържанието на кристобалит варира от 2-3% до 12% тегл. в глинестите фракции на Кърджалийските бентонити и от около 15 до 30% - в белите. На дифрактограмите от неориентирани препарати, изготвени от глинестите фракции, кристобалитът е представен с два рефлекса – при около 4,06 Å и 2,50 Å. Чрез стъпково сканиране и профилно фитване на дифрактограмите в областта от 19 до 25° 2θ е уточнено структурното състояние на свободния SiO₂ в микронните фракции. Съгласно възприетите класификации кристобалитът в изследваните проби попада в категорията на опал-С. Наблюденията в ТЕМ показват, че той е представен под формата на

зърна с субмикрометрични размери и финоплочест хабитус, полепнали по монтморилонитовите частици. Електронносондовите микроанализи на такива „агрегати” показват, че те са изградени основно от SiO₂ (до 90%), останалите компоненти (Al, Mg, Ca, Fe) са характерни за монтморилонитовия състав.

Най-често наблюдаваните образи на електронна дифракция, получени от гореописаните „агрегати”, се състоят от поликристални дифракционни максимуми на монтморилонит по направление [001] и на кристобалит по направление [111]. В редки случаи поликристалните максимуми са разкъсани и преминават в точки, като монтморилонитовите образуват хексагонали, а кристобалитовите се разполагат симетрично на монтморилонитовите в мрежа, близка до хексагонална, съответстваща на монокристална дифракционна картина по направление [111]. Анализът на тези дифракционни картини предполага ориентирано нарастване на кристобалитовите кристалити по монтморилонитовите частици. Ориентировката на кристобалита е с атомни равнини (112), успоредни на атомните равнини (001) на монтморилонита.