

Научни съобщения

Използуване на трихексиламин за експандиране на монтморилонит при рентгенографски изследвания на неориентирани прахови препарати

Спартак Д. Чочов

Геологически институт, 1113 София

S. D. Chochov — *Use of trihexylamine for expanding of smectite in X-ray studies of unoriented powder specimens.* A new expanding agent for smectite in unoriented powder specimens has to be found in order to use the computer programs of the new generation automatic X-ray powder diffractometers. The trihexylamine we experimented is the most suitable for this purpose. The obtained X-ray data are compared with those of glycerol. The advantage of trihexylamine for quantitative X-ray determination is shown. Ca-montmorillonite was used in the experiment with the computer program package DIFFRAC-II Siemens. The computed standard deviation from the measured normalized intensities as a function of the montmorillonite concentration is 5.4%. The lowest threshold for definite montmorillonite determination is 5%. These studies confirm the possibilities for a wide use of trihexylamine in the study of recent and ancient clay sediments.

През последните години в рентгеноструктурния анализ широко навлязоха ново поколение автоматични прахови рентгенови дифрактометри с големи възможности за извършване на количествени определения. Използуваните в тях програмни пакети обаче са разработени само за сухи прахови препарати, което сериозно затруднява или прави невъзможно прилагането при тях на известните досега методики за ориентирани мокри препарати, напоени с глицерин или етилен гликол. От друга страна, изследванията на Hoffmann & Grindley (1961) показват, че степента на набъбване, получена след обработка с глицерин, варира. Самият процес на насищане е сравнително бавен. Възпроизводимостта на резултатите е ниска. Именно тези недостатъци ни накараха да потърсим други органични реагенти, които след набъбването на смектита да позволяват анализирането му в нормални прахови препарати в сухо състояние. Най-удачен в това отношение се оказва трихексилamina. Неговото въздействие върху смектита и механизъмът на формиране на органичните комплекси са развити подробно в работата на Rex & Bauer (1966).

Цел на настоящата работа е да се апробира методиката за набъбване на смектит за нуждите на количествения фазов анализ на глинни с помощта на автоматичен прахов рентгенов дифрактометър D-500 Сименс и на програмния пакет DIFFRAC II.

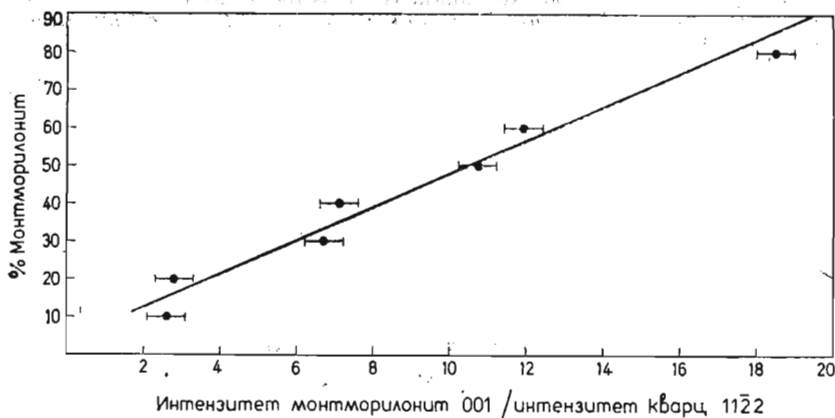
Използуваният в експеримента трихексиламин е швейцарско производство. Реагентът е приготвен по рецептата на Rex & Bauer (1966) чрез обработка на трихексилamina с оцетна киселина. Излишната киселина се измива с дестилирана вода. Необходимото рН на разтвора се постига чрез допълнително прибавяне на натриев бикарбонат. Към сместа се прибавя тетраhydroфуран, след което реагентът се филтрира и се разрежда с изопропанол.

Препаратите с калциев монтморилонит се обработват с разтвора на трихексилмин, след което се оставят да изсъхнат добре. Материалът се хомогенизира около 15 min и от него се правят стандартни прахови препарати, които се оставят да престоят 24 h в помещението на дифрактометъра с оглед да се избегне влиянието на различната влажност. Препаратите са анализирани на вертикален гониометър при следните условия: Си-лъчение, 40 kV, 30 mA, 1°/min, стъпка 0,01. Получените изходни резултати са обработени с програмата IDR на програмния пакет DIFFRAC 11.

За установяване на възпроизводимостта на резултатите, както и на прага на чувствителност на метода е изследвана серия от проби на калциев монтморилонит в смес с различни съдържания на кварц. Концентрациите на монтморилонит варират от 2 до 90%. Получените резултати показаха, че поради недостатъчна чувствителност на програмата IDR в малките ъгли 2% концентрации не можаха да бъдат установени със сигурност, макар че на плотограмите се изписва пик с интензитет около 100 импулса. Монтморилонитът се диагностицира уверено в съдържания над 5%.

В процеса на проведения експеримент се установи, че понякога освен характерния 18,1 Å пик се появява и малък сателитен рефлекс при 17,5 Å, който вероятно е резултат от въздействието на ориентацията на двойния аминов слой. Съществено предимство на метода е високата интензивност на рефлексите на диагностичния 18,1 Å пик. Това вероятно се дължи на факта, че след формирането на единичния аминов слой при 13,5 Å и втория слой при 17,5 Å въглеродните вериги се подреждат почти вертикално, което е основна предпоставка за високата степен на повторимост на рефлекса при 18,1 Å (Rex & Вауег, 1966). По този начин резултатният набъбващ ефект се оказва идентичен по своето междуплоскостно разстояние на този след обработка с глицерин, но за разлика от него той е много по-интензивен.

Изследванията на Rex & Вауег (1966) за интензитета на смектитовия рефлекс (001) като функция от количеството на прибавения реагент показват, че при количества до около 0,15 g на 1 g проба интензитетът на пика расте. Над тази стойност с увеличаването на трихексиламиновия реагент интензитетът на рефлекса не се изменя в диапазона на смектитови концентрации от 10 до 90%. Нашите изследвания все пак показаха, че с времето реагентът вероятно старее дори съхраняван при ниски температури, което понякога налага и повторна обработка на материала.



Фиг. 1. Количествено еталониране на монтморилонит чрез използване 10% кварц като вътрешен стандарт

Измерените от нас нормализирани интензитети като функция от монтморилонитовите концентрации показаха стандартна девиация от 5,4% (фиг. 1), която е много близка с тази, изчислена от Rex & Вауег (1966).

Така направените изследвания за приложението на трихексилamina за набъбване на смектита показаха големите му предимства с оглед успешното прилагане при качествените и количествените рентгенографски определения на глинести седименти:

— Материалът, обработен с трихексилamin, позволява направата на неориентирани сухи прахови препарати, което позволява директното прилагане на количествения минераложки анализ с помощта на програми QUANT-1 и QUANT-2 от програмния пакет DIFFRAC 11 на съвременни и древни седименти, съдържащи набъбващи глини. Набъбналите сухи препарати са ключът за успешното приложение на количествената методика по метода на C h u n g и в смектитсъдържащи седименти.

— Обработката с трихексилamin увеличава междуплоскостното разстояние на базалния рефлекс от първи порядък до 18,1 Å, което по стойност не се различава от това след обработка с глицерин.

— Обработеният с трихексилamin пик на смектита при 18,1 Å е много по-интензивен от този, получен след насищане с глицерин, което повдига прага не само на качествената диагностика, но и за неговите количествени определения.

В заключение трябва да се отбележи, че органичният реагент трихексилamin е незаменим по отношение възможността за направата както на неориентирани, така и на ориентирани сухи прахови препарати от набъбващи глини. Това решително повишава възпроизводимостта на резултатите и позволява да се избегне непреодолимият досега ефект на неконтролируемо мокроене след прилагане на масово използваната сега у нас методика за набъбване на монтморилонита с глицерин и гликол.

Трихексилaminът досега с успех е използван в количествените рентгенографски определения на седименти, на ефузивни и метаморфни скали от над 600 сондажа от дъното на Световния океан, извършени с кораба „Гломар Челинджър“ по програмата JOIDES.

Л и т е р а т у р а

- Hoffman, R., G. W. Brindley. 1961. Adsorption of ethylene glycol and glycerol by montmorillonite. — *Am. Mineral.*, 46, 3/4, 450—452.
- Reh, R. W., W. R. Bauer. 1966. New amine reagents for X-ray determination of expandable clays in dry samples. — *Thirteenth National Conference on Clays and Clay Minerals*. London, Pergamon. 453 p.

(Постъпила на 3. VIII. 1987 г.)