

Přehledný referát

VÝMĚNNÁ KAPACITA JÍLOVÝCH MINERÁLŮ
A DISTRIBUCE NÁBOJŮ V JEJICH STRUKTUŘE

ZDENĚK BOROVEC

Katedra petrologie, přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, Albertov 6, 128 43 Praha 2

Výměna iontů na jílových minerálech závisí na krystalové struktuře minerálů, hustotě nábojů, chemickém složení, pH okolního roztoku a vlastnostech iontů, jako je jejich valence, velikost, stupeň hydratace a u aniontů též struktura. Kvantitativním vyjádřením množství náboje je výměnná kapacita. Rozsah výměnné kapacity kationtů (v mol/kg při pH 7,0) je pro allofan 0,70—1,00, kaolinit 0,03—0,18, halloysit (2 H₂O) 0,06—0,10, halloysit (4 H₂O) 0,40—0,50, montmorillonit 0,60—1,50, nontronit 0,40, hektorit 0,90—1,20, illit 0,10—0,40, glaukonit 0,10—0,20, seladonit 0,10—0,20, vermikulit 1,00—1,50, chlorit 0,20 (?), palygorskít 0,05—0,30, sepiolit 0,20—0,45. Deficit nábojů v krystalové struktuře jílových minerálů je vyrovnáván převážně ionty Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ a K⁺. Výměnným kationtem u většiny přírodních jílů a půd je nejčastěji Ca²⁺. V důsledku valenčního efektu jsou monovalentní kationty snadněji nahrazovány divalentními kationty na výměnných centrech povrchu minerálů.

ÚVOD

Při posuzování vlastností jílu v průmyslu a technice není rozhodující jen jejich mineralogické a petrografické složení, ale také stabilita zředěných suspenzí, tixotropie, botnání a velmi často některé reologické vlastnosti, především vaznost a řada jiných vlastností. Všechny tyto a další jevy jsou v nemalé míře ovlivňovány umístěním a velikostí nábojů ve struktuře jílových minerálů, druhem a množstvím kationtů a aniontů, které vyrovnávají deficit nábojů v krystalové struktuře. Výměna iontů u jílových minerálů závisí na jejich krystalové struktuře a na chemickém složení roztoku, který je ve styku s minerálem. Ionťová výměna se formálně podobá reverzibilní chemické reakci typu podvojného rozkladu, k níž dochází mezi ionty umístěnými na povrchu minerálů a ionty z roztoku. Při této výměnné reakci nevznikají ani nezanikají chemické (kovalentní) vazby. V průměru je přebytek nábojů na minerálech negativní. Kationty z roztoku jsou snadno přitahovány a v důsledku platnosti „principu lokální rovnováhy elektrostatičké náboje“ neutralizují tento náboj. Výměnné reakce se řídí zákonem působení hmot, ale jejich dosah je omezen počtem výměnných center na minerálu a silou vazby původních výměnných kationtů. Mírou množství výměnných center a tudíž i velikostí elektrostatičké náboje struktury je výměnná kapacita. Výměnná kapacita kationtů nebo aniontů daného jílu (při pH 7,0) se udává v molech resp. milimolech chemických ekvivalentů příslušných iontů na kilogram jílu.

ZDROJE NÁBOJŮ NA JÍLOVÝCH MINERÁLECH

Zdroji elektrických nábojů na povrchu jílových minerálů jsou podle Hendrickse [1], Brindleye a MacEwana [2]:

(1) Izomorfnní substituce atomů ve struktuře minerálů; např. náhrada Al za Si

v tetraedrech nebo Fe a Mg za Al v oktaedrech. Množství negativního náboje není závislé na pH prostředí.

(2) Disociace strukturálních skupin OH. Množství negativního náboje vzrůstá se stoupajícím pH prostředí.

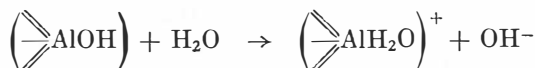
(3) Kromě uvedených zdrojů nábojů, které jsou dány genezí minerálů, dochází při drcení horniny k druhotným poruchám krystalové struktury, tj. k oddělování iontů nebo atomů, vázaných elektrostatickými nebo chemickými vazbami za vzniku volných, povrchově aktivních radikálů. Množství negativního náboje stoupá se stoupajícím pH prostředí.

(4) Difúze některých atomů ze struktury minerálu na výměnná centra v důsledku změny pH okolního roztoku; např. při nízkých pH roztoku difunduje část Al z oktaedrů na výměnná centra povrchu minerálů.

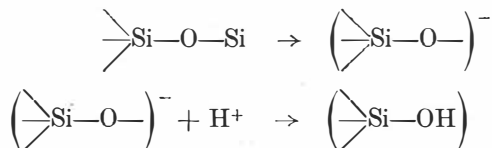
(5) Specifická sorpce aniontů, jako jsou křemičitany a hlinitany. Množství negativního náboje vzrůstá do určitého pH, při kterém specifická sorpce aniontů je maximální a pak klesá. Ve většině případů vliv specificky sorbovaných aniontů na množství negativního náboje je malý.

Aktivita povrchu jílových minerálů není ve všech jeho částech stejná. Síla vazby mezi povrchem a adsorbovanou částicí závisí na povaze adsorbentu a stoupá v pořadí inertní plyn < dipól < ion. Aktivita povrchů, vzniklých drcením minerálu klesá s časem v důsledku pozvolného vysycování vazebných povrchových sil.

Při mechanickém porušení struktury může dojít k prasknutí vazeb v síti tetraedrů, oktaedrů nebo v obou současně. Jestliže v síti oktaedrů Al—O—Al—O dojde k přerušení vazeb mezi kyslíkem a hliníkem, vznikne negativní centrum. Při přerušení vazeb mezi hliníkem a kyslíkem, po hydrataci a disociaci skupin OH získá toto místo pozitivní náboj:



Stejně úvahy může být použito pro hrany sítě tetraedrů Si—O—Si—O, kdy prasknutím a hydratací vazeb Si—O— vznikne skupina Si—OH:



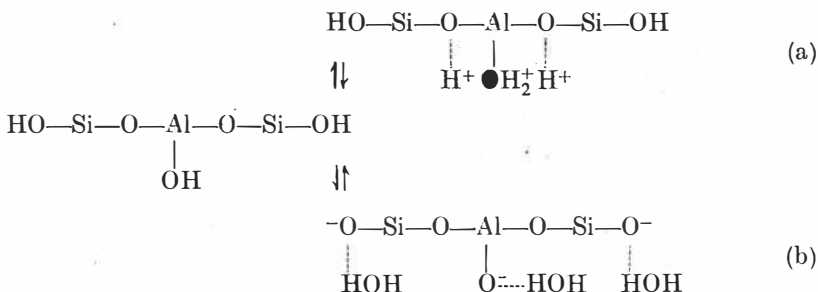
Povrchová kyselina křemičitá může disociovat, při čemž vzniká na povrchu minerálu negativní náboj a do roztoku je uvolňován pozitivní proton:



Jestliže stoupá pH roztoku, stoupá i disociace povrchové kyseliny křemičité, takže ionty H⁺ přecházejí do roztoku a hrany minerálu získávají negativnější náboj. Tato koncepce dobře vyhovuje v alkalickém a neutrálním prostředí. Vysvětluje vzrůst výměnné kapacity kationtů se zvyšujícím se pH.

V kyselém prostředí se snižuje množství negativních nábojů a stoupá množství pozitivních nábojů s poklesem pH prostředí. Při poklesu pH jsou nejprve neutralizovány funkční skupiny —Mg—O⁻, dalším poklesem pH jsou neutralizovány skupiny —Al—O⁻ z oktaedrů, pak —Al—O⁻ z tetraedrů a při velmi nízkých pH skupiny

—Si—O⁻. Funkční skupiny —Mg—OH a —Al—OH jsou protonovány pouze při velmi vysoké koncentraci iontů H⁺. Změnu struktury povrchu minerálů v kyselém roztoku, kdy jsou hrany pozitivně nabitý (a) a v alkalickém roztoku, kdy povrch je nositelem negativních nábojů (b), lze znázornit:

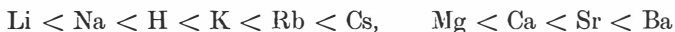


Koncepce přerušených vazeb na hranách minerálů nemůže vysvětlit přítomnost negativních nábojů v kyselém roztoku. U většiny jílových minerálů dochází k úplné neutralizaci negativních center na hranách při pH nižším než 7 až 8, nebo dokonce při pH 6 [4]. U kaolinitu dochází k neutralizaci hran při pH kolem 5 [5].

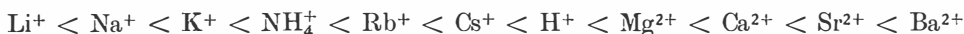
Vliv hran krystalů na množství náboje a velikost sorpce aniontů je nejmenší u smektitů (kolem 5% z celkové plochy připadá na hrany) a největší u minerálů skupiny kaolinitu (15—20% z celkové plochy připadá na hrany). U kaolinitu přerušené vazby na hranách krystalů silně ovlivňují velikost výměnné kapacity. U illitů a chloritů je jejich vliv na výměnnou kapacitu menší. U vermikulitů a smektitů je to 20% z celkové kationtové výměnné kapacity.

Někteří badatelé [6], [7] vysvětlují vznik negativních nábojů, především u kaolinitu, vakancemi v krystalové struktuře. Potvrzení těchto poruch rentgenografickými metodami doposud nebylo provedeno.

Uvedená zjednodušená představa dovoluje vysvětlit vznik negativních výměnných center na bazálních plochách jílových minerálů, kde je soustředěno největší množství výměnných kationtů, a pozitivních výměnných center na hranách minerálů, kde jsou vázány výměnné anionty. Schematické znázornění vazby výměnného iontu Na⁺ na montmorillonitu je uvedeno na obr. 1. Mezi kationty stejné valence byla zjištěna řada, v níž kationty na pravé straně vyměňují snadněji kationty, stojící vlevo [8]:



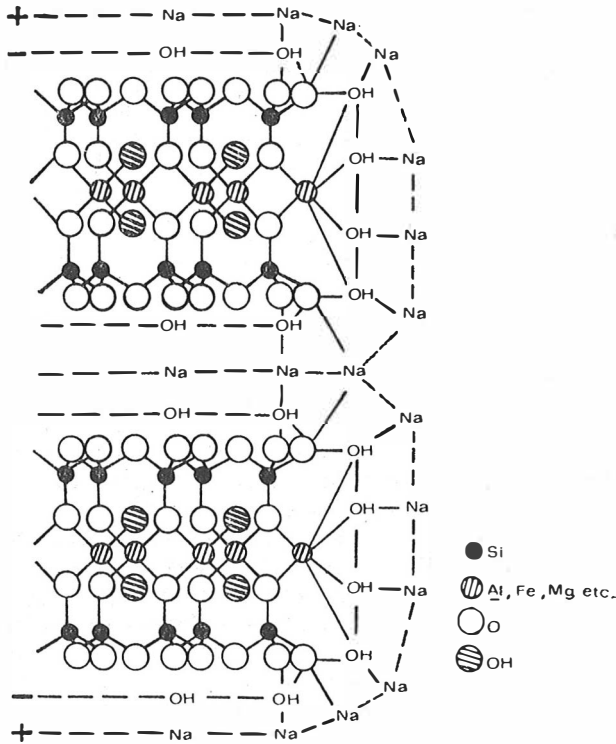
Nejsnáze je sorbován ion s vysokým nábojem (z) a malou velikostí (r), tj. takový ion, u něhož z/r je velké. Podle Schulzeho a Hardyho pravidla stoupá koagulační účinnost iontu a tudíž i sorpce s jeho mocenstvím. Síla, s jakou jsou ionty poutány k negativnímu povrchu, je dána liotropní neboli Hofmeisterovou řadou, která je totožná s pořadím iontů, sestavených podle jejich hydratačních tepel:



a pro pozitivně nabitě povrchy:



Výjimkou z tohoto pravidla jsou vodík, těžké kovy a některé organické sloučeniny, které se chovají jako divalentní nebo trivalentní kationty.



Obr. 1. Schematické znázornění uspořádání výměnných kationtů Na^+ v Na-montmorillonitu. (Upraveno z dat Pallmana a Schachtschabela, in Eitel [11].)

V literatuře je málo informací o výměně trivalentních iontů. Nejběžnější kationty Al^{3+} a Fe^{3+} se nezúčastňují výměnných reakcí, neboť tvoří hydroxidy, které jsou z větší části nerozpustné mezi pH 3 až 10 (v závislosti na koncentraci Al a Fe); tedy v oblasti pH, které je v přírodě nejběžnější. Hydroxokomplexy některých iontů mohou být adsorbovány obdobně jako poly- nebo univalentní ionty. Vazba těchto komplexů však závisí též na podobnosti jejich strukturální stavby se strukturou povrchové části minerálu.

Strukturální odlišnosti, určující výměnné vlastnosti jílových minerálů, jsou uvedeny v monografiích Deera, Howie a Zussmana [9], Grima [10] a Konty [11]. Názvoslovní stavebních jednotek podle Názvoslovního komitétu AIPEA bylo u nás uveřejněno spolu s českými termíny Kontou [12].

ALLOFAN

je amorfní materiál s nedokonale uspořádanými sítěmi křemíkových tetraedrů a hliníkových oktaedrů. Základní částice allofanu jsou sférické o průměru cca 5,5 nm [13]. Poměr $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ se pohybuje v rozmezí 1 : 0,8 až 1 : 2, ale obsah SiO_2 stoupá se vzrůstající organizací struktury. V důsledku špatně uspořádané struktury má allofan vysokou kationtovou výměnnou kapacitu — 0,70 mol/kg, ale nejsou výjimkou allofany s výměnnou kapacitou až 1,00 mol/kg [14].

SKUPINA KAOLINITU

Do této skupiny patří dvojsíťové (1 : 1) minerály (též kandity), ve kterých jedna síť tetraedrů je spojena se sítí oktaedrů. Jedna rovina základního dvojrvtví je na vnější části ukončena skupinami $\bullet\text{H}$ a opačná rovina atomy kyslíku. Vrstvy jsou k sobě poutány elektrostatickými silami, vodíkovými můstky mezi skupinou $\bullet\text{H}$ a atomy kyslíku a van der Waalsovými silami [15]. Výměnné kationty mohou být vázány pouze na vnějším povrchu v místech koncových atomů kyslíku, vystavených na hranách strukturních sítí. Proto u kaolinitu je výměnná kapacita ovlivněna velikostí zrn.

Kationtová výměnná kapacita se kromě velikostí zrn mění i podle stupně uspořádání struktury od 0,03 do 0,18 mol/kg, aniontová výměnná kapacita od 0,06 do 0,20 mol/kg. Se stoupajícím stupněm organizace struktury klesá kationtová výměnná kapacita. Analyticky zjištěný vyšší obsah Al a Fe v jílech může být způsoben mechanicky přimísenými oxidy, hydroxidy a minerály Fe a Al nebo tenkými vrstvičkami oxidů (včetně $\text{Si}\bullet_2 \cdot x\text{H}_2\bullet$), které obalují zrna kaolinitu, nebo také izomorfní substitucí atomů ve struktuře kaolinitu, podobně jako u montmorillonitu [16], [17]. Negativní náboj, vzniklý izomorfní substitucí atomů ve struktuře kaolinitu nezávisí na pH prostředí a je přímo odpovědný za malou hodnotu výměnné kapacity v kyselém prostředí [18], [19], [20], [21]. Podle Schofielda a Samsona [22] substituce jednoho atomu Al za Si ve 400 základních buňkách způsobuje zvýšení výměnné kapacity kaolinitu o 0,02 mol/kg. U velmi čistého plaveného kaolínu je poměr $\text{R}_2\bullet_3 : \text{Si}\bullet_2 = 1 : 2$, ale většina těchto kaolínů má tento poměr v rozmezí 1 : 1,8 až 2,9.

Halloysit má obdobnou strukturu jako kaolinit (viz např. [11]). Vyskytuje se jako hydratovaný halloysit (ozn. též endellit nebo 10 Å-halloysit) o teoretickém strukturním vzorci $\text{Al}_2\bullet_3 \cdot 2 \text{Si}\bullet_2 \cdot 4 \text{H}_2\bullet$ s $d_{001} = 1,01$ nm, vzdáleností základních dvojrvtví 0,574 nm a se dvěma vrstvami vody. Zahřátím hydratovaného halloysitu na 60 °C klesá obsah vody ve struktuře na 2,2—2,3.

Druhou formou je dehydratovaný halloysit (označ. též metahalloysit, halloysit nebo 7 Å-halloysit), který lze připravit z hydratovaného halloysitu jeho zahřátím na 200—400 °C. Přitom dojde ke stažení vrstev na $d_{001} = 0,72$ nm a jeho teoretický strukturní vzorec je $\text{Al}_2\bullet_3 \cdot 2 \text{Si}\bullet_2 \cdot 2 \text{H}_2\bullet$. Větší expanze halloysitu je možná po adsorpci některých polárních organických látek [23]. Krystaly jsou trubičkovité [24], [25], [26], destičkovité, vláknité [27], [28] a kulovité [29], [30]. Kationtová výměnná kapacita je 0,40—0,50 mol/kg, ale klesá se stupněm hydratace na 0,06 až 0,10 mol/kg v případě plně dehydratovaného halloysitu. Výměnné kationty jsou umístěny na vnějším povrchu krystalů, jako je tomu u kaolinitu [31]. Rentenografické odlišení dehydratovaného halloysitu od kaolinitu je založeno na převedení 7 Å-halloysitu na 10 Å-halloysit octanem draselným, odstraněním sorbovaného K^+ z mezivrstevních prostor a nasycením vzorku etylenglykolem [32], [33].

Do skupiny kaolinitu jsou zařazeny monoklinické minerály dickit a nejvzácnější nakrit. Výměnná kapacita je pro oba minerály nižší než u kaolinitu. Lokalizace nábojů a výměnných kationtů je shodná s kaolinitem.

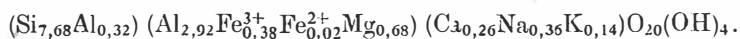
SKUPINA SMEKTITŮ

U trojsíťových jílových minerálů, kam patří kromě smektitů též jílové slídy, vermikulity a příbuzné 2 : 1 minerály, je síť oktaedrů upevněna mezi dvěma sítěmi tetraedrů, jejichž vrcholy směřují do nitra základního trojrvtví (obr. 1). Vrstvy mají deficit pozitivních nábojů (přebytek negativních nábojů) a koheze vrstev je

dána mezivrstevními výměnnými kationty: alkalickými prvky, prvky alkalických zemin, u jílových slíd převážně draslíkem.

Do skupiny smektitů patří montmorillonit, beidellit a nontronit. Tyto dioktaedrické smektity tvoří plynulé izomorfní řady. V krystalochemii je uváděna řada montmorillonit-beidellit, kde Si je nahrazován hliníkem, a izomorfní řada nontronit-beidellit, kde kromě Al v tetraedrech je u nontronitu ještě Fe (III), které nahrazuje většinou Al v oktaedrech. Jsou produktem přeměny vulkanického materiálu a bazických vyvřelých hornin. Původ montmorillonitu se odráží v jeho struktuře [34], [35], [36], [37]. Montmorillonity vzniklé zvětřáním slíd mají velký deficit pozitivních nábojů v tetraedrech. Protože tetraedry bezprostředně sousedí s mezivrstevními prostorami, je účinek negativních nábojů velmi silný. Jsou-li adsorbovány ionty K^+ , zabráňují expanzi vrstev. Část K^+ je „fixována“, tj. tak pevně vázána, že je nevýměnná amonnými ionty. Výměnná kapacita kationtů je vysoká a dosahuje hodnot až 1,50 mol/kg. Montmorillonity, které vznikly přeměnou neslídových materiálů, např. vulkanického skla, snadněji botnají, protože největší část negativního náboje je soustředěna v sítích oktaedrů; tedy daleko od mezivrstevních prostorů [38]. Monografii o bentonitech, jako horninách s vysokým obsahem montmorillonitu, uveřejnili Gregor a Čičel [39].

V montmorillonitech je relativně malé množství Si nahrazeno Al (maximálně 1/3), kdežto v oktaedrech větší část Al je nahrazena Fe (III), Fe (II) a Mg. Tak většina náboje je soustředěna v oktaedrech. Průměrný krystalochemický vzorec, vypočítaný ze 147 chemických analýz, je

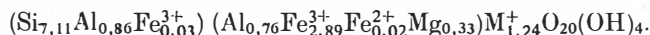


V průměru je 70 % celkového negativního náboje způsobeno substitucí divalentních iontů za Al v oktaedrech a 30 % je dáno substitucí Al (nebo z části též Fe(III)) za Si v tetraedrech. Celkový deficit nábojů struktury montmorillonitu je vyrovnán výměnnými kationty na vnějších plochách a hlavně v mezivrstevních prostorech. Kationtová výměnná kapacita je 0,60 až 1,50 mol/kg. Z 80 % je dána substitucemi ve struktuře a z 20 % je způsobena náboji na hranách. Aniontová výměnná kapacita je 0,20—0,30 mol/kg.

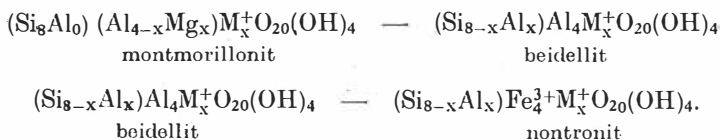
Grim a Kulbicki [40] zjistili, že některé bentonity obsahují mechanickou směs dvou typů montmorillonitů podle obsahu Mg v oktaedrech: (1) typ Cheto, kdy v montmorillonitu je přibližně 25 % Al nahrazeno Mg. Kolem 85 % z celkového náboje struktury je v oktaedrech a 15 % v tetraedrech. Výměnná kapacita u tohoto typu montmorillonitu je 1,14—1,33 mol/kg; (2) typ Wyoming se značně nižším obsahem Mg v oktaedrech (průměrně 9 % Al je nahrazeno Mg) a výměnnou kapacitou 0,89—1,11 mol/kg. Relativně vyšší kationtová výměnná kapacita montmorillonitů typu Cheto je v soulase s vyšším negativním nábojem a větším stupněm substituce atomů než u minerálů typu Wyoming. U typu Wyoming je většina náboje vytvořena substitucí atomů v tetraedrech, ale celkový náboj struktury je nižší než u typu Cheto. Hodnoty b_0 pro typ Wyoming (z hodnot d_{060}) jsou v rozmezí 0,894—0,897 nm, u typu Cheto od 0,897 do 0,901 nm neboť obsahuje více Mg.

Obsah Al ve struktuře montmorillonitu stoupá až do hodnoty Si : Al = 3 : 2, kdy tento dioktaedrický smektit je označován jako beidellit (nebo hlinitý montmorillonit). Má vysokou substituci Al za Si v tetraedrech, a v oktaedrech není přítomen Mg. Celkový deficit nábojů u beidellitu je téměř shodný s montmorillonitem. U montmorillonitů je však největší deficit nábojů v oktaedrech, u beidellitů v tetraedrech.

Nontronit je rovněž dioktaedrický smektit se strukturou podobnou montmorillonitu. Na rozdíl od montmorillonitu má v oktaedrech méně Al, značně více Fe(III) a méně Mg. Jestliže u tohoto smektitu klesá v oktaedrech poměr Al/Fe, klesá rovněž množství oktaedrického Mg. Celkové množství divalentních kationtů v oktaedrech je podstatně menší než u montmorillonitů. Nontronity jsou často produkty hydrotermální přeměny a povrchového zvětrávání bazaltů a jiných bazických a intermediárních magmatitů. Průměrný strukturní vzorec nontronitu je



V tetraedrech je kolem 70 % celkového náboje, v oktaedrech 30 %. Nontronit je železitou formou beidellitů v izomorfní řadě beidellit-nontronit, obdobně jako beidellit je koncovým členem řady montmorillonit-beidellit [41]:



V řadě montmorillonit-železitý montmorillonit:



Označení železitý montmorillonit je používáno tehdy, když obsah Fe(III) převyší obsah Al (v oktaedrech i celkově).

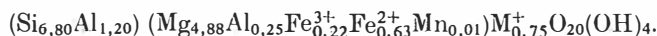
Celkové množství divalentních kationtů v oktaedrech nontronitu je mnohem nižší než u montmorillonitu a téměř veškerý náboj je soustředěn v tetraedrech hlavně v důsledku substituce Al za Si. Proto se nontronity více blíží beidellitům. Více než 70 % z celkového náboje je v tetraedrech a méně než 30 % v oktaedrech. V nontronitech se poměr (Al + Fe) : Si blíží 2 : 3 a obsahují málo Mg. Kationtová výměnná kapacita nontronitů je 0,40 mol/kg, někteří autoři [40] uvádějí až téměř 0,90 mol/kg. Aniontová výměnná kapacita je kolem 0,20/kg.

Hektorit patří do skupiny trioktaedrických smektitů variabilního složení v oktaedrech. Hektorit z klasické lokality Hector v Kalifornii (USA) má následující krystalochemický vzorec [42]:



Veškerý negativní náboj je soustředěn v oktaedrech. Kationtová výměnná kapacita je 1,15 mol/kg. Část skupin OH je nahrazeno F a Mg je zčásti nahrazeno Li. Tento minerál je produktem účinku horkých vod, obsahujících Li^+ a F^- , na klinoptilolit. Dalším trioktaedrickým smektitem je stevensit. Je to Mg bohatý minerál bez Al nebo jen s jeho malým obsahem. V oktaedrech je velmi málo Mn a Fe(III). Stevensit z New Jersey [43] má kationtovou výměnnou kapacitu 0,36 mol/kg. Téměř 100 % náboje je soustředěno v oktaedrech.

Náhradou Si v tetraedrech a Mg železem v oktaedrech se vyznačuje minerál saponit, průměrného krystalochemického vzorce:



Celkový náboj struktury je $-0,75$, náboj v tetraedrech je $-1,20$ a v oktaedrech je $+0,45$. Výměnnými kationty jsou hlavně Ca^{2+} a malé množství Na^+ . U tohoto minerálu byla zjištěna úplná izomorfní řada od $(\text{Si}_{7,4}\text{Al}_{0,6})$ do $(\text{Si}_{6,2}\text{Al}_{1,8})$. Saponit

s vysokým obsahem Fe(II) a Fe(III) (7,32 % Fe₂O₃ a 7,83 % FeO) v oktaedrech, kde nahrazují Mg, bývá označován jako griffitit [44]. Faust [45] ho však označuje jako varietu saponitu — železitý saponit. Je zajímavý vysokým obsahem Fe(II) ve struktuře. Výměnnými kationty jsou Ca²⁺ a Na⁺. Hlavní deficit nábojů je v sítech tetraedrů, kde Al zastupuje Si.

Z dalších smektitů je možno uvést volkonskoit, nejistého krystalochemického vzorce, který má v oktaedrech ještě Cr(III) (1—15 % Cr₂O₃) [46]; dále k trioktaedrickým smektitům patří saukonit, který je analogem saponitu, ale místo Mg jsou atomy Zn (10—40 % ZnO) [47]. Výměnnými kationty jsou Ca²⁺ a Na⁺. Náboj je hlavně soustředěn v tetraedrech, kde Si je nahrazeno z části Al. Dalším trioktaedrickým smektitem je pimelit s Ni v oktaedrech [48]. Medmontit je jediným mědnatým minerálem skupiny, který byl poprvé popsán Čuchrovem a Anosovem v roce 1950 [49] ze stepí Kazachstanu. Je blízký saponitu, ale obsahuje Cu(II) (21 % CuO). Výměnnými kationty jsou hlavně Ca²⁺ a malé množství K⁺ a Na⁺. Hlavní množství náboje je soustředěno v tetraedrech.

Výměnné kationty a jejich umístění na povrchu jílových minerálů výrazně ovlivňují aciditu povrchu [50]. Při relativní vlhkosti 98 % bentonitu z Wyomingu (USA) bylo zjištěno [51], že acidita povrchu montmorillonitu klesala v závislosti na druhu vázaných výměnných kationtů v pořadí Al > Mg > Ca = Li > Na = K a u nontronitu v řadě Al > Mg > Li > Ca = Na = K. Jestliže oba minerály byly při relat. vlhkosti 20 %, změnilo se pořadí na Al = Mg > Ca > Li > Na > K pro bentonit a Al = Mg > Li > Ca > Na > K pro nontronit. Největší vliv vlhkosti na změnu acidity povrchu obou minerálů byl zaznamenán v případě, kdy jejich výměnná centra byla neutralizována ionty Ca²⁺. V tomto případě acidita povrchu obou minerálů stoupala s klesající relativní vlhkostí [51]. V technologii silikátů je již dlouhou dobu znám vliv výměnných kationtů a dalších látek na flokulaci či dispergaci jílu v suspenzích [52], [53], [54], [55], [56], [57], [58], na pórovitost, stavbu sedimentů a ostatní technologické vlastnosti [59]—[75], nasákavost [68], [76], [77], [78] a aktivaci bentonitu pro výrobu bělicích hlinek [79], [80], [81], [82].

SKUPINA JÍLOVÝCH SLÍD

Illity jsou velmi stabilní minerály. Vznikají v prostředí o vysokém poměru K⁺/H⁺ [83] při zvětrávání draselných živců a přeměnou jílových minerálů 2 : 1 [84]. Název minerálu pochází z názvu státu, v němž se nachází ložisko Fithian (Illinois, USA). Tento minerál z Illinois má následující krystalochemický vzorec [85]:

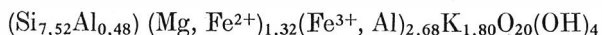


Některými autoři je tento illit pokládán za smíšenou strukturu, složenou z vrstev montmorillonitu a muskovitu [86]. V illitech je kolem 60—70 % náboje v tetraedrech a 40—30 % v oktaedrech. Kationtová výměnná kapacita je 0,10—0,40 mol/kg. Obsahy K₂O se pohybují od 7 do 9 %. Při úplném obsazení výměnných center obsahuje illit kolem 10 % K₂O. Taková struktura má $d_{001} = 1,0$ nm. Nižší obsahy K₂O ukazují na přítomnost ještě jiných vrstev než illitových. Se stoupajícím obsahem Fe(III) v oktaedrech klesá obsah K⁺ v mezivrstevních prostorech. Celkový obsah trivalentních a divalentních iontů v oktaedrech všech illitů je téměř konstantní. Nejíllový minerál blízký illitu je seričit. Obsah MgO u illitu

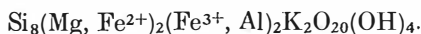
je kolem 2,7 %, u sericitu kolem 1,7 %; obsah Na₂O u illitu je přibližně 0,2 % a sericitu kolem 0,8 %.

Glaukonit je železem bohatý dioktaedrický jílový minerál ze skupiny jílových slíd. Jemu blízký je seladonit. Ačkoliv oba minerály byly zjištěny v různých prostředích, glaukonity se nejčastěji vyskytují v recentních a fosilních sedimentech, seladonity v přeměněných (zvětralých) vulkanických horninách.

Seladonity a glaukonity jsou zcela samostatné minerály [87] s velkou variabilitou jejich chemického složení. Seladonity mají obvykle vyšší obsah MgO a K₂O a nižší obsah Fe₂O₃ než glaukonity. Poměr Fe(III)/Mg je u seladonitů 1,1, u glaukonitů je kolem 2,7. Každý z těchto dvou minerálů tvoří vlastní izomorfní řadu. Průměrný krystalochemický vzorec glaukonitu je [87]



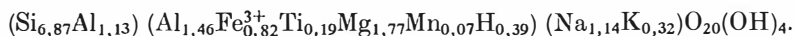
a seladonitu



U obou minerálů je značná substituce Fe(III) za Al v oktaedrech. V tetraedrech glaukonitu náhrada Si hliníkem způsobuje vznik špatně uspořádané 1M struktury ve srovnání s dobře uspořádanou strukturou 1M seladonitu. Celkový deficit ve struktuře glaukonitu je -1,80. Největší podíl nábojů je v oktaedrech (73 %). Z mezivrstevních prostor glaukonitu může být maximálně vyměněno 85 % kationtů, zbytek je nevýměnný. Seladonit má vyšší deficit nábojů ve struktuře (-2,0); z toho v tetraedrech je velmi malé množství a v oktaedrech je soustředěno maximální množství veškerého náboje struktury (80 až téměř 100 %). Většina náboje je vyrovnána ionty K⁺, z ostatních iontů jsou přítomny Ca, Mg a Na. Kationtová výměnná kapacita je kolem 0,20 mol/kg, ale její velikost značně závisí na množství expandovatelných vrstev a obsahu amorfního materiálu v mezivrstevních prostorech. Byly popsány glaukonity s kationtovou výměnnou kapacitou 0,60—0,90 mol/kg. Tyto hodnoty jsou však výjimečné a jde patrně o vliv zvýšeného podílu montmorillonitu ve smíšené struktuře s 10 Å-slídkovým minerálem.

Rozdíl mezi seladonitem a glaukonitem je v rozmístění nábojů v jejich struktuře. Kromě toho, mají glaukonity vyšší obsah Fe(III) v oktaedrech než seladonity. Průměrný obsah R(III) v oktaedrech pro seladonity je 2,08 a pro glaukonity 2,68 [87]. Obsah Fe(III) v oktaedrech glaukonitů je větší než 2,4, mnohdy až 3,0. V tetraedrech je obsah Al vyšší než 0,4. Rentgenograficky lze oba minerály snadno odlišit, neboť d_{060} u glaukonitů je od 0,1512 nm do 0,1517 nm (tj. > 0,151 nm), u seladonitů je d_{060} od 0,1507 do 0,1510 (tj. < 0,151 nm). Při použití infračervené spektrometrické analýzy jsou u seladonitu patrné velmi ostré absorpční pásy v oblasti 3610—3530 cm⁻¹, které jsou u glaukonitu velmi široké a často splyvají do jednoho pásu. Minerály, které obsahují ve struktuře více než 5 % jiných vrstev než glaukonitových nebo seladonitových, jsou označovány jako minerály se smíšenou strukturou.

Vermikulit je dioktaedrický nebo trioktaedrický minerál ze skupiny jílových slíd. Tento název je vyhrazen 2 : 1 expandovaným minerálům, které mají celkový náboj větší než smektity. Oba typy vermikulitů jsou běžné ve velikostních frakcích jílových minerálů. Tvar zrn je destičkovitý [88], [89] nebo vláknitý [90]. Vypočítaný průměrný krystalochemický vzorec vermikulitu je



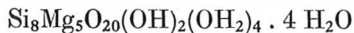
Celkový náboj vrstev je $-1,46$, z toho v tetraedrech je $-1,13$ (77 %) a v oktaedrech je $-0,33$ (23 %). Kationtová výměnná kapacita je $1,00$ – $1,50$ mol/kg, aniontová výměnná kapacita je kolem $0,04$ mol/kg. Deficit nábojů ve struktuře vermikulitu je $-1,00$ až $-1,50$ a je převážně dán substitucí atomů Al za Si v tetraedrech. Deficit nábojů je vyrovnán ionty Mg^{2+} , Ca^{2+} a Na^{+} [91]. Kation Mg^{2+} je v mezivrstevní prostora obklopen šesti molekulami vody [88], [89]. Zcela běžně bývají v mezivrstevních prostorách vermikulitu hydroxidy Al, Fe a Mg, které pak snižují hodnotu výměnné kapacity a zabraňují stahování vrstev na $1,0$ nm po reakci vermikulitu s roztoky draselných solí. Působením roztoků Mg^{2+} na biotit nebo illit vzniká vermikulit s vysokým negativním nábojem struktury. Kationtová výměnná kapacita pak dosahuje hodnot od $0,80$ do $2,00$ mol/kg [92].

SKUPINA CHLORITŮ

Struktura chloritů je typická poměrem $2:1:1$ sítí tetraedrů a oktaedrů. Zjednodušenou nomenklaturu chloritů uvádí Bayliss [93]. Pro chlority je charakteristický velký rozsah substituce atomů ve struktuře. Náhradou Si atomy Al vzniklý negativní náboj je vyrovnán substitucí Al a Fe(III) za Mg, Fe(II) a Mn(II) v oktaedrech. Hodnoty d_{001} závisí hlavně na stupni substituce Al za Si a d_{060} na obsahu Fe ve struktuře [94], [95], [96]. Rentgenograficky lze rozlišit dvě skupiny chloritů: (1) chlority strukturou blízké slídkám s $d_{001} \approx 1,43$ nm (14 Å-chlority) a (2) chlority strukturou blízké minerálům skupiny kaolinitu či serpentinu s $d_{001} \approx 0,7$ nm (7 Å-chlority, též septechlority). Chemickým složením se obě skupiny neliší [97]. Je velmi obtížná separace chloritů z půd a sedimentárních hornin, proto data o výměnné kapacitě v literatuře chybějí. Se značnou nejistotou je možno počítat, že kationtová výměnná kapacita se pohybuje kolem $0,20$ mol/kg. Grim [10] uvádí rozmezí $0,10$ – $0,40$ mol/kg. Pouze u expandujících chloridů lze očekávat vyšší hodnoty výměnné kapacity.

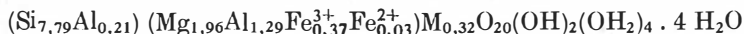
PALYGORSKIT

Pro minerál $2:1$ s vláknitou texturou a řetězovou strukturou, definovanou Bradleyem [98] jsou užívána synonyma palygorskit a attapulgit. Většinou je jemnozrný materiál ($\sim 1 \mu m$) vzniklý v lagunovém, jezerním nebo půdním prostředí a výplně puklin v horninách bohatých Mg^{2+} , označován jako attapulgit podle lokality Attapulgis v Georgii (USA). Prioritu má však název palygorskit podle rudní oblasti na Urale. Název palygorskit navrhl v roce 1862 Šavčenkov [99], attapulgit de Lapparent v roce 1935 [100]. Dalšími synonymy jsou „pilolit“, „lassalit“, „asbestos subéřiformis“, „skalní kůže“ atd. Názvem „pilolit“ byl dříve označován minerál s vysokým obsahem Al. Teoretický krystalochemický vzorec palygorskitu je [98]

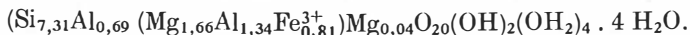


Kationtová výměnná kapacita je $0,05$ – $0,30$ mol/kg. Častá je substituce Al za Si v tetraedrech a Al, Fe(III) a Fe(II) za Mg v oktaedrech. Část negativního náboje struktury, vzniklého deficitem atomů v oktaedrech, je vyrovnána skupinami OH, které nahrazují atomy kyslíku.

Strukturální krystalochemický vzorec attapulgitu z Attapulgusu je [98]



a palygorskitu z Čerkassu (SSSR) [101]:

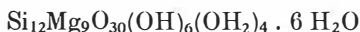


Analýzy Loughnana [102] ukázaly na možnou přítomnost Ca v oktaedrech, ačkoliv nikdy nebývá do oktaedrů zahrnován. Kationtová výměnná kapacita attapulgitu z Attapulgusu je 0,21 mol/kg a palygorskitu z Čerkassu 0,28 mol/kg. Deficit nábojů je pravděpodobně způsoben substitucí Al za Si a elektricky nevyrovnanými centry v kanálech minerálu. Adsorbuje jak kationty, tak neutrální molekuly. Maximální sorpční kapacitu má po odstranění vody zahřátím do 300 °C. Protože se v kanálech minerálu snadno sorbují alifatické uhlovodíky, je možno použít palygorskitu jako molekulárního síta pro jejich oddělení od aromatických uhlovodíků.

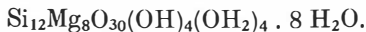
Výměnnými kationty jsou Ca^{2+} , Na^+ , K^+ a Mg^{2+} . V tetraedrech se obsah Al pohybuje od 0 do 0,70, v oktaedrech od 1,00 do 2,40 s celkovým poměrem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ od 0,5 do 1,0. Obsah Fe(III) v oktaedrech se mění od 0 do 0,8.

SEPIOLIT

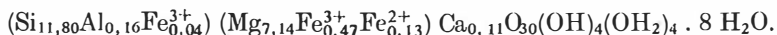
Sepiolit je vláknitý, hořčíkem bohatý jílový minerál, strukturálně podobný palygorskitu. Ideální krystalochemický vzorec je podle Nagyho a Bradleje [104]:



a podle Braunera a Preisingera [105]:



U sepiolitu jsou jednotlivé složky v poměru $\text{SiO}_2 : \text{MgO} : \text{H}_2\text{O} = 3 : 2 : 4$. Železem bohatý sepiolit (přibližně 17 % Fe_2O_3) bývá označován názvem ferrisepiolit. Hořečnatý sepiolit je nejběžnější. Jeho synonymem je „mořská pěna“ a „plastický mastek“. Z krystalochemického vzorce sepiolitu z Ampandrandava (Madagaskar) [106] je patrné rozložení nábojů ve struktuře:



Deficit pozitivních nábojů lze s určitou nejistotou hledat v náhradě Si trojnásobnými kationty. Kationty jsou adsorbovány bez ohledu na jejich velikost. To znamená, že výměnné kationty nejsou umístěny v kanálech, ale na snadno dostupných místech. Má velký měrný povrch, podobně jako palygorskit. Kationtová výměnná kapacita je v rozsahu 0,20–0,45 mol/kg. Výměnnými kationty jsou nejčastěji Ca, Mg, NH_4^+ a Cu. Byl zjištěn nikelnatý sepiolit s 9,78 % NiO v oktaedrech [107] a sodný sepiolit s Na, který nahrazoval Mg na hranách oktaedrů a v kanálech. Obsah Na_2O u tohoto sepiolitu byl 8,16 % a MgO 16,01 % [108], [109].

ZÁVĚR

Na základě současných poznatků o rozložení nábojů na povrchu jílových minerálů je možno konstatovat, že výměnné kationty (částečně též anionty) ovlivňují technologické vlastnosti jílových surovin. Výměnné kationty určují u téhož minerálu tvar a velikost flokulí, množství adsorbované vody, botnání, plasticitu,

vaznost a jiné vlastnosti. S tím souvisí i stavba sedimentu a jeho pórovitost. Z technických vlastností pak pevnost a smršťování hmot během sušení. Znalosti o distribuci nábojů ve struktuře jílových minerálů, velikosti celkového náboje, hodnotách kationtové a aniontové výměnné kapacity a o „fixaci“ některých kationtů minerály, umožňují lépe porozumět některým fyzikálním a chemickým vlastnostem jílových surovin ve výrobním procesu.

Literatura

- [1] Hendricks S. B.: *Industr. Eng. Chem.* 37, 625 (1945).
- [2] Brindley G. W., MacEwan D. M. C.: In: *Symposium „Ceramics“*, str. 15. Ceram. Soc., Stoke-on Trent 1953.
- [3] Yariv S., Cross H.: *Geochemistry of colloid systems*, str. 287. Springer-Verlag, Berlin 1979.
- [4] Swartzten-Allen S. L., Matijevec E.: *Chem. Rev.* 74, 385 (1974).
- [5] Ferris A. P., Jepson W. B.: *J. Colloid Interface Sci.* 51, 245 (1975).
- [6] Hunter R. J., Alexander A. E.: *J. Colloid Interface Sci.* 18, 820 (1963).
- [7] Street N., Buchanan A. S.: *Austr. J. Chem.* 9, 450 (1956).
- [8] Ross C. S.: *Washington Acad. Sci. Jour.* 33, 225 (1943).
- [9] Deer W. A., Howie R. A., Zussman J.: *Rock forming minerals, 3. Sheet silicates*. Wiley, New York 1962.
- [10] Grim R. E.: *Clay mineralogy*, 2. vyd. McGraw-Hill Co., New York 1968.
- [11] Konta J.: *Jílové minerály Československa*. Nakl. ČSAV, Praha 1957.
- [12] Konta J.: *Silikáty* 17, 141 (1973).
- [13] Kitagawa Y.: *Am. Mineralogist* 56, 456 (1971).
- [14] Aomine S., Jackson M. L.: *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 23, 210 (1959).
- [15] Cruz M., Jacobs H., Fripiat J. J.: *Proc. Internat. Clay Confer. Madrid 1972*, 35 (1973).
- [16] Robertson R. H. S., Brindley G. W., Mackenzie R. C.: *Am. Mineralogist* 39, 118 (1954).
- [17] Herbillon A. J., Mestdagh M. M., Vielvoye L., Derouane E. G.: *Clay Miner.* 11, 201 (1976).
- [18] Schofield R. K., Samson H. R.: *Clay Miner. Bull.* 2, 45 (1953).
- [19] Range K. J., Range A., Weiss A.: *Proc. Internat. Clay Confer. Tokyo, 3, Israel Univ. Press* (1969).
- [20] Mashali A., Grenland D. J.: *Proc. Internat. Clay Confer. Mexico*. Applied Publ. Ltd., 240 (1975).
- [21] Bolland M. D. A., Posner A. M., Quirk J. P.: *Aust. J. Soil Res.* 14, 197 (1976).
- [22] Keller W. D., Hanson R. F., Huang W. H., Cervantes A.: *Clays Clay Min.* 19, 121 (1971).
- [23] Carr R. M., Chih H.: *Clay Miner.* 9, 153 (1971).
- [24] Bates T. F.: In: *Symposium „Problems of clay and laterite genesis“*. Am. Inst. Min. and Mat. Eng., New York 1952, 144 (1952).
- [25] Bates T. F.: *Am. Mineralogist* 44, 78 (1959).
- [26] Bates T. F., Hildebrand F. A., Swineford A.: *Am. Mineralogist* 35, 463 (1950).
- [27] De Sousa Santos P., De Sousa Santos H., Brindley G. W.: *Am. Mineralogist* 51, 1640 (1966).
- [28] Kunze G. W., Bradley W. F.: *Clays Clay Min.* 12, 523 (1964).
- [29] Askenasy P. E., Dixon J. B., McKee T. R.: *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 37, 799 (1973).
- [30] Dixon J. B., McKee T. R.: *Clays Clay Min.* 22, 127 (1974).
- [31] Garrett W. G., Walker G. F.: *Clay Min. Bull.* 4, 75 (1959).
- [32] Borovec Z.: *Proc. 6th Confer. Clay Min. Petrol., Praha 1973*, Univ. Karlova, Praha, 67 (1975).
- [33] Miller W. D., Keller W. D.: *Proc. 10th Natl. Confer., Clays Clay Min., Oxford 1963*, 244 (1963).
- [34] Mackenzie R. C.: *Proc. Internat. Clay Conf. Stockholm 1963*, 183 (1963).
- [35] Harward M. E., Brindley G. W.: *Clays Clay Min.* 13, 209 (1965).
- [36] Kerns R. L., Jr., Mankin C. J.: *Clays Clay Min.* 16, 73 (1967).
- [37] Borovec Z.: *Čas. min. geol.* 17, 233 (1972).
- [38] Weaver C. E.: *Am. Mineralogist* 43, 839 (1958).
- [39] Gregor M., Čížek B.: *Bentonit a jeho využití*. Vyd. SAV, Bratislava 1969.
- [40] Grim R. E., Kulbicki G.: *Am. Mineralogist* 46, 1329 (1961).

- [41] Weir A. H., Greene—Kelly R.: *Am. Mineralogist* 47, 137 (1962).
- [42] Ames L. L., Goldich S. S.: *Econ. Geol.* 53, 22 (1958).
- [43] Faust G. T., Murata K. J.: *Am. Mineralogist* 38, 973 (1953).
- [44] Larsen E. S., Steiger G.: *Amer. J. Sci.*, ser. 5, 15, 1 (1928).
- [45] Faust G. T.: *Washington Acad. Sci. Jour.* 45, 66 (1955).
- [46] Dimitrov S.: *Ann. Univ. Sofia, II. Fac. Phys.-Math.*, Livre 3, *Sci. Nat.* 38 (1941—42), pt. 3, 207 (142). Citováno podle *Min. Abstr.* 10, 300 (1948).
- [47] Ross C. S., Hendricks S. B.: *U. S. Geol. Survey Prof. Paper* 205-B, 23 (1945).
- [48] Spangenberg K.: *Naturwiss.* 26, 578 (1938).
- [49] Čuchrov F. V., Anosov F. Ja.: *Zap. Vsesoj. Min. Ob-va*, II. ser., Nr. 79, 1, 23 (1950).
- [50] Borovec Z.: *Acta Univ. Carol., Geologica* 4, 287 (1972); 4, 303 (1972); 1/2, *Rost Vol.* 129 (1973).
- [51] Mortland M. M., Raman K. V.: *Clays Clay Min.* 16, 393 (1968).
- [52] Van Olphen H.: *J. Coll. Sci.* 19, 313 (1964).
- [53] Van Olphen H.: *Am. Parfumer* 77, 42 (1962).
- [54] Banin A., Lahav N.: *Nature (London)* 217, 1146 (1968).
- [55] Banin A.: *Science* 155, 71 (1967).
- [56] Shainberg I., Otoh H.: *Israel J. Chem* 6, 251 (1968).
- [57] Warkentin B. P., Bolt G. H., Miller R. D.: *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 21, 495 (1957).
- [58] Blackmore A. V., Miller R. D.: *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 25, 169 (1961).
- [59] Genze E. C. W. A.: *Symposium „Rheology and Soil Mechanics“*. Grenoble 1964, 91, (1964).
- [60] Borovec Z.: *Proc. 15th Czechosl. Conf. Electron Microscopy with Internat. Particip.*, Praha 1977, B, 448 (1977).
- [61] Borovec Z., Modrý S.: *Proc. 6th Conf. Clay Min. Petrol., Praha—Kutná Hora 1973*. Univ. Karlova Praha, 309 (1975).
- [62] Modrý S., Borovec Z.: *J. Amer. Ceram. Soc.* 53, 292 (1970).
- [63] Borovec Z., Modrý S.: *Čas. min. geol.* 16, 239 (1971).
- [64] Bowles F. A.: *Science* 159, 1236 (1968).
- [65] O'Brien N. R.: *Sedimentology* 15, 229 (1970).
- [66] Smart P.: *Proc. 15th Conf. Clays Clay Min.*, Pittsburgh 1967, 241 (1967).
- [67] Stepkowska E. T.: *Archivum Hydrotechniki* 24, 215 (1977).
- [68] Borovec Z., Waisserová F.: *Proc. 1st Internat. Ceramic Meeting on Research for Production*. Castellón de la Plana-Benicasim 1976, Faenza Editrice, Faenza, 114 (1976).
- [69] Freeman I. L., Rayment D. L.: *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 67, 611 (1968).
- [70] Bailey J. E., Hill N. A.: *Proc. Brit. Ceram. Soc.* 15, 15 (1970).
- [71] Borovec Z., Waisserová E.: *Proc. 7th Conf. Clay Min. Petrol., Karlovy Vary 1976*. Univ. Karlova, Praha, 129 (1977).
- [72] Sloane R. L., Kell T. R.: *Proc. 14th Conf. Clays Clay Min.*, Oxford 289 (1966).
- [73] Bowles F. A.: *Science* 159, 1236 (1968).
- [74] O'Brien N. R.: *Maritime Sediments* 6, 79 (1970).
- [75] Kotlov V. F.: *Věstník Moskov. Univ.* 2, 89 (1975).
- [76] Konta J., Borovec Z.: *Proc. Internat. Conf., Stockholm 1963*, Pergamon Press, 1, 261 (1963).
- [77] Konta J.: *Imbibometric-studium jílovitých hornin na nábrusech*. *Acta Univ. Carol., Geologica*, Monographia I, Univ. Karlova, Praha 1962.
- [78] Tolar V., Konta J.: *Silikáty* 23, 11 (1979).
- [79] Konta J., Boševska V.: *Schriftenr. geol. Wiss.* 5, 91 (1976).
- [80] Novák I., Gregor M.: *Proc. Internat. Clay Conf., Tokyo 1969*, I, 851 (1969).
- [81] Novák I.: *Chem. průmysl*, 20/45, 155 (1970).
- [82] Novák I.: *Silikáty* 17, 39 (1973).
- [83] Garrels R. M., Christ C. L.: *Solutions, minerals and equilibria*. Hapner and Row. New York 1965.
- [84] Konta J., Borovec Z.: *Proc. 3rd Conf. Clay Min. Petrol., Praha 1964*, 85 (1965).
- [85] Grim R. E., Bray R. H., Bradley W. F.: *Am. Mineralogist* 22, 813 (1937).
- [86] Walker G. F.: *Clay Min.* 3, 154 (1951).
- [87] Buckley H. A., Bevan J. C., Brown K. M., Johnson L. R.: *Min. Mag.* 42, 373 (1978).
- [88] Walker G. F.: *Clay Min.* 3, 154 (1951).
- [89] Mathieson A. M., Walker G. F.: *Am. Mineralogist* 39, 231 (1954).
- [90] Weiss A., Hofmann U.: *Acta Albertina Ratidbonansia* 20, 53 (1952).
- [91] Curtis C. D., Brown P. E., Somogyi V. A.: *Clay Min.* 8, 15 (1969).
- [92] Foster M. D.: *Clays Clay Min.* 10, 70 (1963).

- [93] Baylis J.: *Canad. Mineral.* 13, 178 (1975).
- [94] Hey M. H.: *Min. Mag.* 30, 277 (1954).
- [95] Brindley G. W., Gillery F. H.: *Am. Mineralogist* 41, 169 (1956).
- [96] Shirozu H.: *Min. Jour. Japan* 2, 209 (1958).
- [97] Foster M. D.: *U. S. Geol. Surv., Prof. Paper* 414-A (1962).
- [98] Bradley W. F.: *Am. Mineralogist* 25, 405 (1940).
- [99] Šavčenkov T. V.: *Zap. Sankt.-Peterburg. Mineral. Ob-va*, 102 (1862). Citováno podle [103].
- [100] De Lapparent J.: *C. R. Acad. Sci* 201, 481 (1935).
- [101] Ovčarenko F. D.: *Kolloidnaja chimija palygorskita*. AN USSR, Kyjev 1964.
- [102] Loughnan F. C.: *Proc. R. Soc. Queensland* 71, 43 (1959).
- [103] Caillière S., Hénin S.: Palygorskite. In „*The X-ray identification and crystal structure of clay minerals*“. Brown G. (edit.), Mineral. Soc., Clay Mineral. Group, London 1961..
- [104] Nagy B., Bradley W. F.: *Am. Mineralogist* 40, 885 (1955).
- [105] Brauner K., Preisinger A.: *Tscherm. Mineral. u. Petrogr. Mittlgn*s 6, 120 (1956).
- [106] Preisinger A.: *Proc. 6th Natl. Conf. Clays Clay Mineral.* 61 (1959).
- [107] Caillière S.: *Bull. Soc. Franc. Minéral.* 59, 163 (1936).
- [108] Fahey J. J., Ross M., Axerod J. M.: *Am. Mineralogist* 45, 270 (1960).
- [109] Millot G.: *Geology of clays*. Springer-Verlag, Berlin 1970.
- [110] Eitel W.: *Fizičeskaja chimija silikatov*. Izd. Inostr. Lit., Moskva 1962..