

GIAN LUCA MORELLI (*)

INTENSITA' DELLA DIFFRAZIONE DEI RAGGI X DA PARTE DI MINERALI ARGILLOSI A STRATI MISTI

I - CALCOLI PER VARI MODELLI STRUTTURALI

Riassunto. — Sono riportati sotto forma di grafici i risultati di numerosi calcoli della funzione d'interferenza $\Phi(s)$, relativa a diversi modelli strutturali di particolare interesse nel campo dei minerali argillosi interstratificati a struttura disordinata. Sono considerati i modelli a due componenti corrispondenti alle coppie di traslazioni 17.8-10.0 Å, 17.5-10.0 Å, 17.0-10.0 Å, 15.0-10.0 Å, 12.5-10.0 Å. Sono stati studiati anche modelli a tre componenti corrispondenti alle traslazioni 17.8-14.0-10.0 Å.

L'andamento delle funzioni $\Phi(s)$ è discusso in relazione ai vari parametri statistici, in particolare al grado di disordine, alla percentuale dei componenti, alla differenza relativa delle varie traslazioni associate agli strati.

Abstract. — There are reported in some graphics, the results of several calculations of the interference function $\Phi(s)$, related to different structural models of outstanding interest in the field of mixed layer clay minerals. Models involving two translation vectors, as 17.8-10.0 Å, 17.5-10.0 Å, 17.0-10.0 Å, 15.0-10.0 Å, 12.5-10.0 Å, are taken into account. Models involving three translations vector as 17.8-14.0-10.0 Å, are also studied. The behavior of the $\Phi(s)$ functions is discussed in connection with the various statistical parameters, particularly the degree of disorder, the percent of the components, the relative differences of the different translation vectors associated to the layers.

Introduzione.

Nella presente nota sono riportati i risultati di numerosi calcoli della funzione d'interferenza $\Phi(s)$, relativa ad alcuni modelli strutturali di particolare interesse nel campo delle argille interstratificate a struttura disordinata. L'intensità diffratta lungo il vettore reciproco perpendicolare ai piani basali può essere calcolata per mezzo del

(*) AGIP Direzione Mineraria, Servizio Geochimico e Laboratori S. Donato Milanese, Milano.

semplice prodotto di $\Phi(s)$ per il quadrato del fattore di struttura « medio » $\bar{V}^2(s)$ dei vari strati componenti l'interstratificazione. La correttezza di questo calcolo sarà discussa in una prossima nota. Si può tuttavia affermare che, soprattutto nelle interstratificazioni illite-montmorillonite, ove i fattori di struttura intrinseci dei due tipi di strati non sono molto differenti, il prodotto $\Phi(s) \cdot \bar{V}^2(s)$ permette una interpretazione dei diffrattogrammi in modo del tutto soddisfacente (Cesari, Morelli, Favretto, 1961 - Favretto, Morelli, 1964). In tali casi, si è anche dimostrato che un'altrettanto soddisfacente interpretazione dei diffrattogrammi può essere ottenuta considerando le sole posizioni dei massimi di diffrazione, dati esclusivamente da $\Phi(s)$, senza tenere in particolare riguardo le intensità dei massimi stessi. In effetti la funzione $\bar{V}^2(s)$ presenta massimi molto allargati che non alterano sensibilmente la posizione dei picchi, in generale molto netti, della funzione d'interferenza $\Phi(s)$. Per questo motivo abbiamo ritenuto utile riportare l'andamento delle posizioni dei massimi di diffrazione per diversi casi di interstratificazioni illite-montmorillonite.

Scelta dei modelli strutturali.

E' stato considerato interessante calcolare $\Phi(s)$ per le seguenti coppie di distanze interplanari:

1)	$c_1 = 12.5 \text{ \AA}$	$c_2 = 10.0 \text{ \AA}$
2)	$c_1 = 15.0 \text{ \AA}$	$c_2 = 10.0 \text{ \AA}$
3)	$c_1 = 17.0 \text{ \AA}$	$c_2 = 10.0 \text{ \AA}$
4)	$c_1 = 17.5 \text{ \AA}$	$c_2 = 10.0 \text{ \AA}$
5)	$c_1 = 17.8 \text{ \AA}$	$c_2 = 10.0 \text{ \AA}$

corrispondenti rispettivamente ad interstratificazioni illite-montmorillonite con:

- 1) montmorillonite « sodica »
- 2) » « calcica »
- 3) » « glicolata »
- 4-5) » « glicerolata ».

Inoltre, è stato considerato il caso di un'interstratificazione di tre distanze interplanari, soprattutto allo scopo di verificare l'influenza del 3° strato sull'andamento di $\Phi(s)$.

In particolare è stata scelta la sequenza:

$$c_1 = 17.8 \text{ \AA} \quad c_2 = 14.0 \text{ \AA} \quad c_3 = 10.0 \text{ \AA}$$

corrispondente ad un'interstratificazione illite-clorite-montmorillonite.

Posizioni dei massimi di $\Phi(s)$.

Il calcolo è stato eseguito per le varie coppie di distanze interplanari per diverse configurazioni statistiche. Il tipo di configurazione statistica è stato definito in un altro lavoro (Cesari, Morelli, Favretto, 1965) attraverso il coefficiente D . D assume tutti i possibili valori compresi nell'intervallo che va da 0.0 ad 1.0: a questi due estremi corrispondono una configurazione del più elevato ordine statistico e, rispettivamente, del più elevato grado di disordine.

Non sono state prese in considerazioni le configurazioni di tipo segregato, tenendo anche conto del fatto che finora non si è riscontrato alcun esempio di questo tipo in natura.

Allo scopo di evidenziare l'intero intervallo di D , sono state calcolate le funzioni $\Phi(s)$ per $D = 0.0$, $D = 0.4$, $D = 0.6$, $D = 1.0$.

Le relazioni che legano le frequenze f_1 ed f_2 con le probabilità di sequenza q_1 e q_2 e D sono riportate, per il caso binario, nella nota già citata (Cesari, Morelli, Favretto, 1965).

Nella fig. 1 riportiamo un diagramma che mette in evidenza le relazioni esistenti fra tutti questi coefficienti.

Come si può vedere il campo di esistenza dei minerali interstratificati (per qualsiasi coppia di distanze interplanari) è circoscritto alla parte inferiore sinistra del monogramma. I lati del quadrato per $q_1 = 0$ fino ad $f = 0.5$ e $q_2 = 0$ per $f > 0.5$ rappresentano i punti in cui $D = 0.0$. Man mano che ci si avvicina alla diagonale il disordine cresce per arrivare al massimo di $D = 1.0$ sulla diagonale stessa.

Le linee tratteggiate rappresentano punti di « iso-disordine » per i diversi valori di $f (= f_1 \text{ o } f_2)$.

Nel punto singolare $q_1 = 0$ e $q_2 = 0$ la funzione ovviamente non è calcolabile.

La parte superiore destra del diagramma rappresenta il campo di esistenza delle strutture segregate.

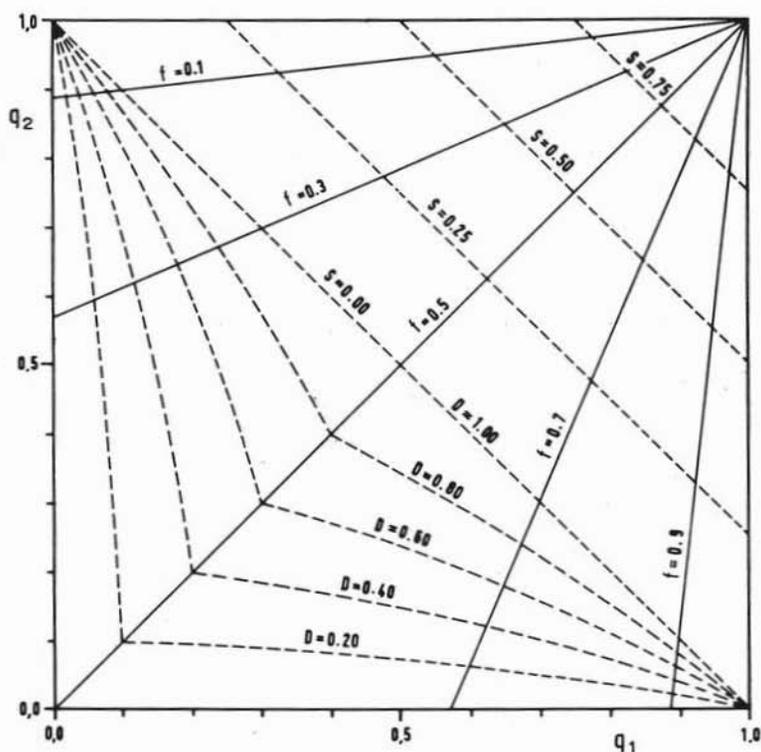


Fig. 1. — Nomogramma mostrante le relazioni esistenti tra q_1 , q_2 , f , D ed S .

I valori calcolati della funzione $\Phi(s)$ sono stati diagrammati in funzione della frequenza f_1 corrispondente alla distanza interplanare c_1 .

Interstratificazioni a due componenti.

La formula utilizzata per tutta questa serie di calcoli è quella data da G. Allegra nel 1964 (formula n. 37).

Nelle figg. 2-3-4-5-6 sono riportati i grafici relativi agli spostamenti dei massimi per le varie coppie di distanze interplanari sopra specificate.

Osservando i vari diagrammi si può innanzitutto notare che le funzioni relative alle coppie:

$$c_1 = 12.5 \text{ \AA} \quad c_2 = 10.0 \text{ \AA} \quad \text{e} \quad c_1 = 17.5 \text{ \AA} \quad c_2 = 10.0 \text{ \AA}$$

presentano un centro di simmetria per $s = 0.200$. E' facile quindi estendere i grafici sino ad $s = 0.400$ corrispondente al periodo della funzione. In questo punto risulta valida la relazione

$$m \frac{1}{c_1} = n \frac{1}{c_2} = s$$

ove m ed n sono numeri interi ed esiste pertanto un picco non previsto dalla formula di Allegra avente un'altezza infinita.

Per la coppia:

$$c_1 = 15.0 \text{ \AA} \quad c_2 = 10.0 \text{ \AA}$$

il centro di simmetria è addirittura ad $s = 0.100$. Per $s = 0.200$ si avrà anche in questo caso il picco di altezza infinita.

Infine per le coppie:

$$c_1 = 17.0 \text{ \AA} \quad c_2 = 10.0 \text{ \AA} \quad c_1 = 17.8 \text{ \AA} \quad c_2 = 10.0 \text{ \AA}$$

si nota un centro di pseudo-simmetria attorno ad $s = 0.200$.

E' molto importante mettere in evidenza che in quasi tutti i diagrammi riportati, l'andamento del picco che inizia con un $s = 0.100$ rimane praticamente costante per qualsiasi valore di D ed è in funzione esclusivamente di f_1 , mentre i picchi che lo precedono variano sensibilmente col variare di D . In particolare si può notare che i picchi con $s < 0.050$ scompaiono completamente man mano che si passa da una configurazione statisticamente ordinata ad una del tutto disordinata.

Si può concludere, quindi, che nei diffrattogrammi (delle sole riflessioni basali) relativi a minerali interstratificati, il primo picco (qualora sia presente) rappresenta l'ordine dell'interlaminazione; il terzo picco, essendo funzione esclusivamente di f_1 , rappresenta invece la composizione dello strato misto. Il picco intermedio tra i due è funzione sia di D che di f_1 : infatti per percentuali alte di c_2 (o basse di c_1) tende a trasformarsi in un rilievo od addirittura a scomparire; per percentuali basse di c_2 (o alte di c_1) il picco rimane quasi inalterato al variare di D .

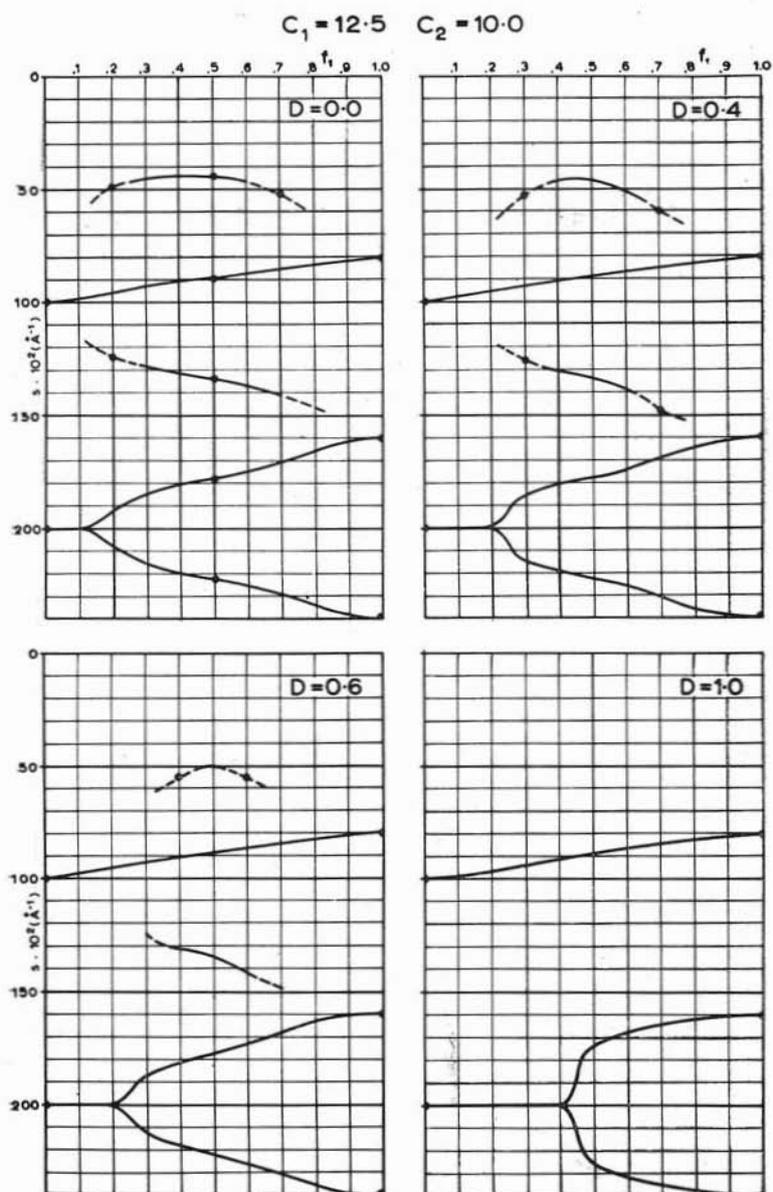
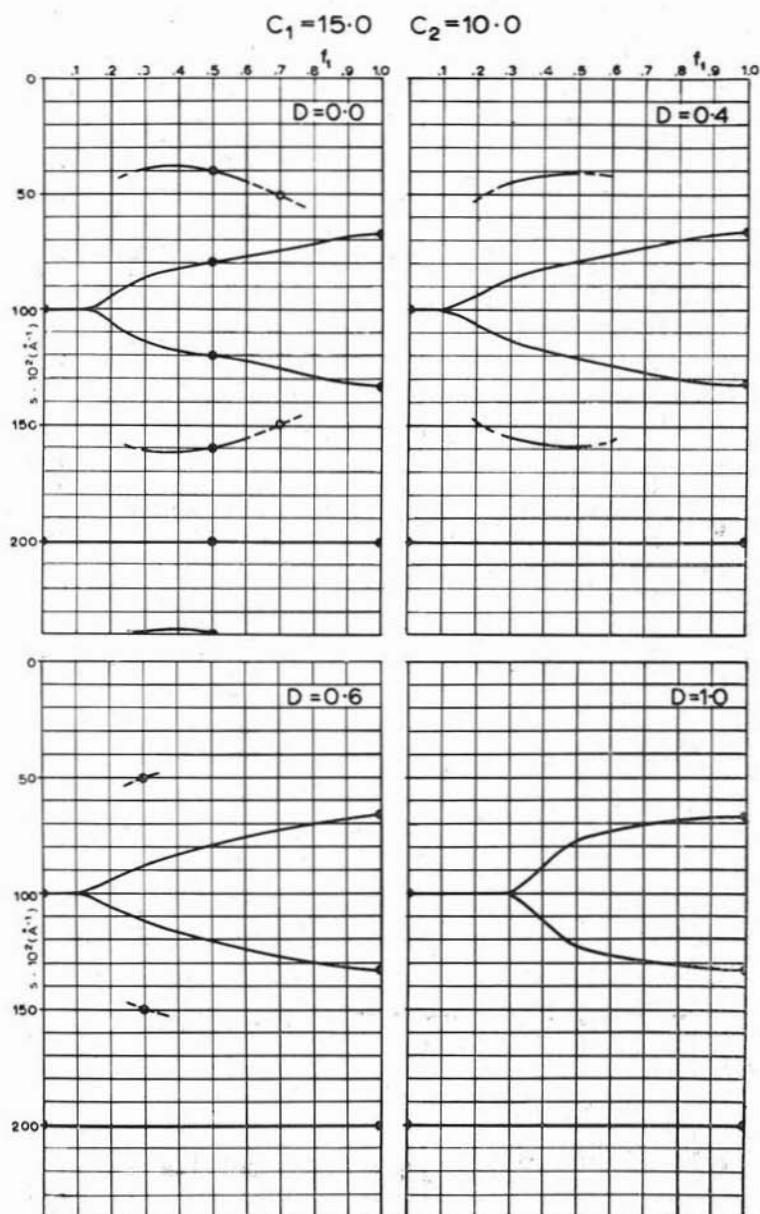
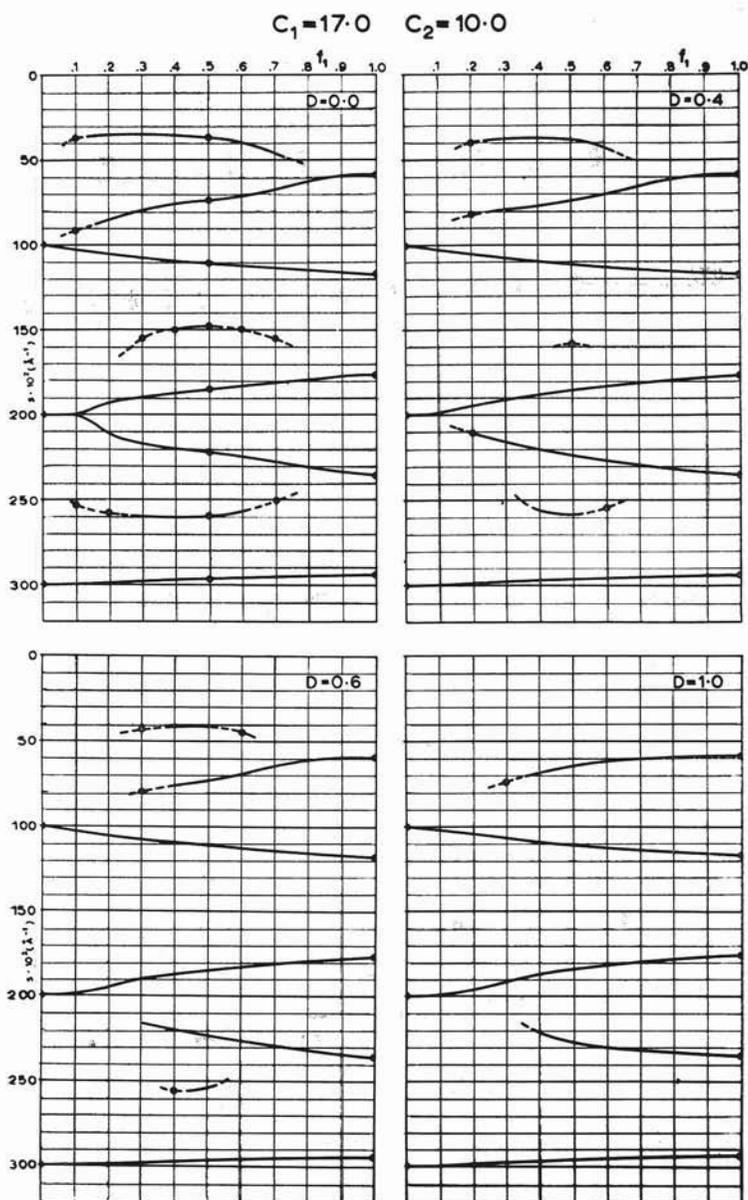


Fig. 2. — Spostamento dei massimi di $\Phi(s)$ in funzione di f_1 , per diversi gradi di disordine.

$$c_1 = 12.5 \text{ \AA} \quad c_2 = 10.0 \text{ \AA}.$$





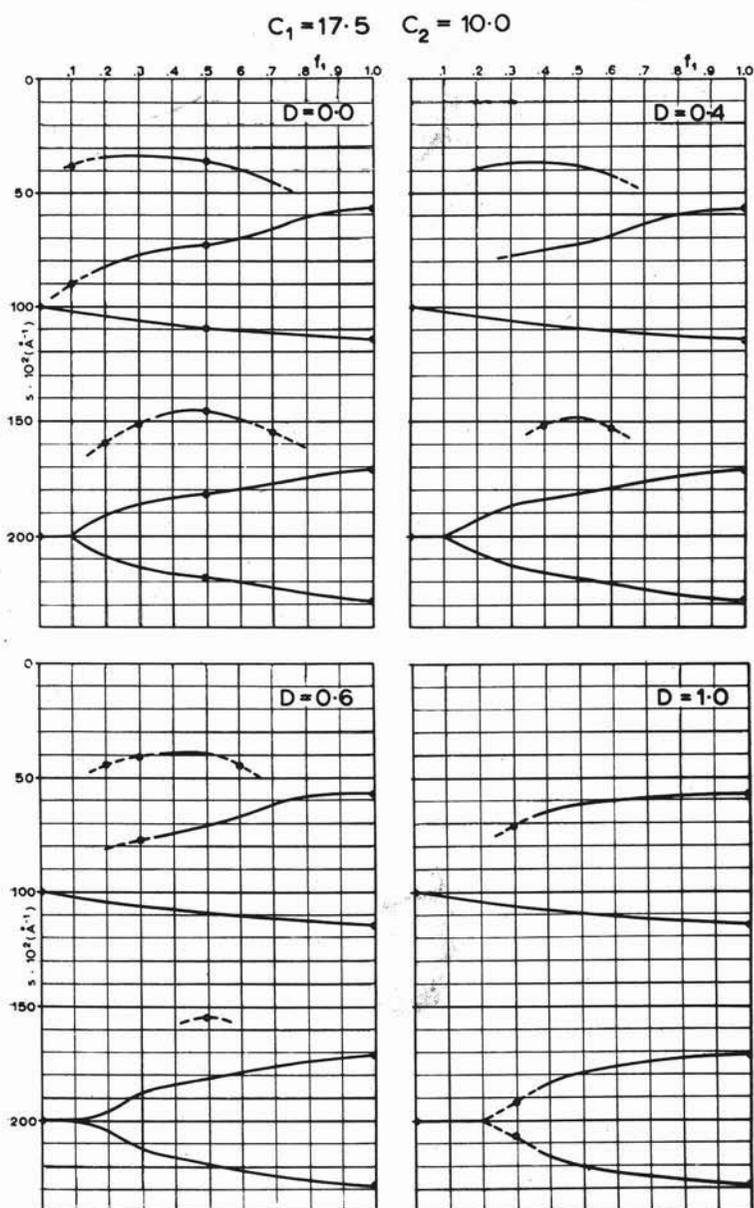
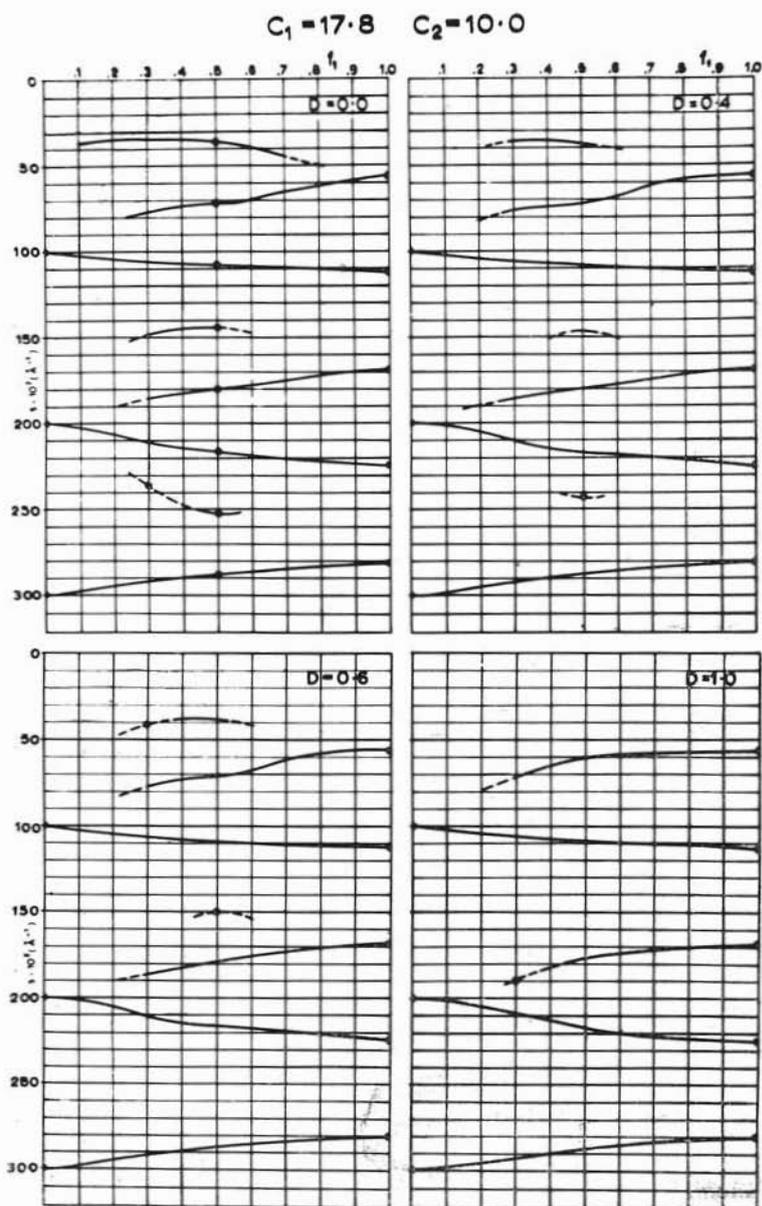


Fig. 5. — Spostamento dei massimi di $\phi(s)$ in funzione di f_1 , per diversi gradi di disordine.

$$c_1 = 17.5 \text{ \AA} \quad c_2 = 10.0 \text{ \AA}.$$



Un cenno particolare meritano i diagrammi delle figure 2 e 3.

Il primo, relativo alle coppie $c_1 = 12.5 \text{ \AA}$ $c_2 = 10.0 \text{ \AA}$ non prevede nessun picco intermedio tra quello a circa $s = 0.050$ ed il picco denotante la composizione.

Nel secondo caso (diagramma illustrante l'andamento dei picchi nel caso della coppia $c_1 = 15.0 \text{ \AA}$ $c_2 = 10.0 \text{ \AA}$) si nota che il picco che si origina ad $s = 0.100$ non è, al contrario degli altri casi illustrati, costante in funzione della variazione di D.

Minerali a tre componenti.

Il calcolo della funzione d'interferenza per minerali interstratificati a tre componenti è stato compiuto utilizzando la formula ricavata recentemente da Cesari ed Allegra (1965).

$$2 \{ -f_1 p_{11} - f_2 p_{22} - f_3 p_{33} + SA + TB + WC + ZI + (f_1 + f_2 A + f_3 B - p_{22} S - p_{33} T + WD + ZC) \cos \varphi_1 + \\ + (f_2 + f_1 A + f_3 C - p_{11} S - p_{33} W + TD + ZB) \cos \varphi_2 + (f_3 + f_1 B + f_2 C - p_{11} T - p_{22} W + SD + ZA) \cos \varphi_3 + \\ + (S + f_3 D - p_{33} Z) \cos(\varphi_1 + \varphi_2) + (-f_1 p_{22} - f_2 p_{11} + TC + WB) \cos(\varphi_2 - \varphi_1) + (T + f_2 D - p_{22} Z) \cos(\varphi_1 + \varphi_3) + \\ + (-f_1 p_{33} - f_3 p_{11} + SC + WA) \cos(\varphi_3 - \varphi_1) + (W + f_1 D - p_{11} Z) \cos(\varphi_2 + \varphi_3) + \\ + (-f_2 p_{33} - f_3 p_{22} + SB + TA) \cos(\varphi_3 - \varphi_2) + (f_1 C - p_{11} W) \cos(\varphi_2 - \varphi_1 + \varphi_3) + \\ + (f_3 A - p_{33} S) \cos(\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3) + (f_2 B - p_{22} T) \cos(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3) + Z \cos(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3) \}$$

s) = 1 +

$$1 + p_{11}^2 + p_{22}^2 + p_{33}^2 + A^2 + B^2 + C^2 + D^2 + 2 \{ (CD - p_{11} - p_{22} A - p_{33} B) \cos \varphi_1 + \\ + (BD - p_{22} - p_{11} A - p_{33} C) \cos \varphi_2 + (AD - p_{33} - p_{11} B - p_{22} C) \cos \varphi_3 + (A - p_{33} D) \cos(\varphi_1 + \varphi_2) + \\ + (BC + p_{11} p_{22}) \cos(\varphi_2 - \varphi_1) + (B - p_{22} D) \cos(\varphi_1 + \varphi_3) + (AC + p_{11} p_{33}) \cos(\varphi_3 - \varphi_1) + \\ + (C - p_{11} D) \cos(\varphi_2 + \varphi_3) + (AB + p_{22} p_{33}) \cos(\varphi_3 - \varphi_2) + p_{11} C \cos(\varphi_2 - \varphi_1 + \varphi_3) + \\ + p_{33} A \cos(\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3) + p_{22} B \cos(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3) + D \cos(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3) \}$$

$$\varphi_1 = 2\pi t_1 s; \quad \varphi_2 = 2\pi t_2 s; \quad \varphi_3 = 2\pi t_3 s; \quad s = (2 \sin \theta) / \lambda;$$

$$A = p_{11} p_{22} - p_{12} p_{21}$$

$$B = p_{11} p_{33} - p_{13} p_{31}$$

$$C = p_{22} p_{33} - p_{32} p_{23}$$

$$D = p_{32} M + p_{12} F - p_{22} B$$

$$F = p_{21} p_{33} - p_{23} p_{31}$$

$$G = p_{21} p_{32} - p_{22} p_{31}$$

$$H = p_{12} p_{33} - p_{13} p_{32}$$

$$L = p_{12} p_{23} - p_{13} p_{22}$$

$$M = p_{11} p_{23} - p_{13} p_{21}$$

$$O = p_{11} p_{32} - p_{12} p_{31}$$

$$S = f_1 p_{12} - f_1 p_{22} + f_2 p_{21} - f_2 p_{11}$$

$$T = f_2 p_{23} - f_2 p_{33} + f_3 p_{32} - f_3 p_{22}$$

$$W = f_1 p_{13} - f_1 p_{33} + f_3 p_{31} - f_3 p_{11}$$

$$Z = f_1 (C - H - L) + f_2 (B - F - M) + f_3 (G - O + A)$$

Il significato dei vari simboli è del tutto analogo a quello adottato nel caso di strutture a due componenti; t_1 , t_2 e t_3 sono i vettori associati ai tre componenti e che in generale possono essere non perpendicolari agli strati; nel caso dei minerali argillosi essi coincidono tuttavia con le distanze interplanari c_1 , c_2 e c_3 .

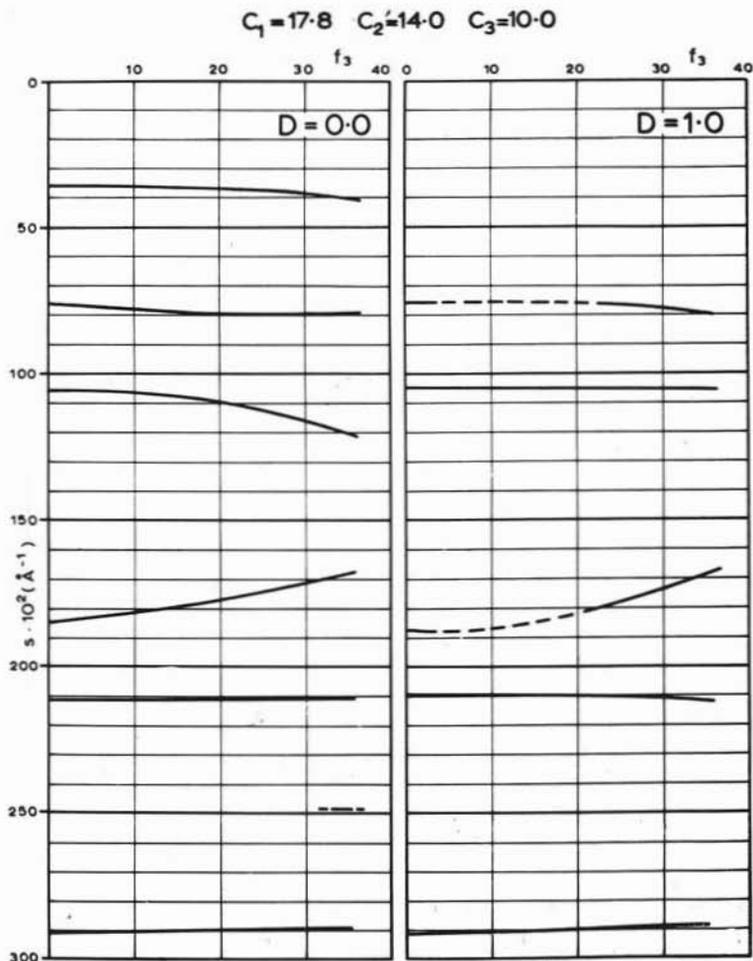


Fig. 7. — Spostamento dei massimi di $\Phi(s)$ in funzione di f_3 per un grado di disordine nullo ($D = 0.0$) o massimo ($D = 1.0$).

$$c_1 = 17.8 \text{ \AA} \quad c_2 = 14.0 \text{ \AA} \quad c_3 = 10.0 \text{ \AA}.$$

I calcoli di $\Phi(s)$ riguardano possibili strutture del tipo montmorillonite-clorite-illite, per i quali possono essere assunti i seguenti valori delle distanze interplanari:

$$c_1 = 17.8 \text{ \AA} \quad \text{per la montmorillonite « glicerolata »}$$

$$c_2 = 14.0 \text{ \AA} \quad \text{per la clorite}$$

$$c_3 = 10.0 \text{ \AA} \quad \text{per l'illite.}$$

Sono stati considerati due casi principali riguardanti la statistica della successione degli strati: 1) il caso del massimo grado di interlaminazione ($D = 0.0$) e 2) il caso di totale disordine ($D = 1.0$). Le formule utilizzate per il calcolo delle probabilità di sequenza p_{jk} nei vari casi sono riportate nel lavoro precedentemente citato.

Per i due casi considerati il rapporto delle frequenze f_1/f_2 è stato mantenuto al valore pressochè costante di 0.43 mentre la frequenza f_3 è stata fatta variare da 0.00 a 0.35.

L'andamento dei massimi delle funzioni è riportato per i due casi ($D = 0.0$, $D = 1.0$) nei grafici della fig. 7.

Si può osservare che nel caso di una struttura di elevato grado di disordine la posizione dei massimi è praticamente identica a quella di una struttura a due componenti ($f_1 = 0.30$, $f_2 = 0.70$); un certo cambiamento si avverte solo per il quarto picco se f_3 supera il 20%. Un cambiamento relativamente più elevato si osserva nel caso del massimo ordine ($D = 0.0$): la posizione dei primi quattro picchi è già abbastanza differente per valori di f_3 attorno al 10-15%.

Si può concludere quindi che nello studio dei minerali interstratificati a due componenti la presenza di un terzo componente può non essere rilevata particolarmente quando la posizione dei massimi sperimentali è misurabile con scarsa precisione (soprattutto per $D \sim 1.0$). In questo caso dovrebbe essere effettuato il calcolo non solo di $\Phi(s)$ ma anche delle intensità effettive.

Ringrazio vivamente la Direzione dell'AGIP Dir. Mineraria per aver permesso la pubblicazione dei dati riportati.

Ringrazio particolarmente i Drr. G. Long, D. Storer e S. Neglia per l'interesse dimostrato a questo lavoro.

Esprimo infine la mia riconoscenza al Dr. M. Cesari per il fattivo aiuto datomi durante la stesura della presente nota.

BIBLIOGRAFIA

- ALLEGRA G. (1964) - *The calculation of the intensity of x-rays diffracted by monodimensionally disordered structures*. Acta Cryst., Vol. 17, pg. 579.
- CESARI M., ALLEGRA G. (1965) - *The x-rays diffracted intensity by monodimensionally disordered structures. Case of identical layers and three different translation vectors*. (Da pubblicarsi).
- CESARI M., MORELLI G. L., FAVRETTO L. (1961) - *Identification d'un minéral à interstratification partiellement régulière d'illite-montmorillonite dans les argiles noires de la Sicile du Sud-Est*. Acta Univers. Carolinae. Geol., Suppl. 1, pg. 257.
- CESARI M., MORELLI G. L., FAVRETTO L. (1965) - *Determination of the type of stacking in mixed layer clay minerals*. Acta Cryst., Vol. 18, pg. 189.
- FAVRETTO L., MORELLI G. L., CESARI M. (1964) - *Caratterizzazione degli strati misti presenti negli argilloscisti del pozzo Lagonegro 1 (Potenza)* - Rend. S.M.I., pg. 137.