

Aplikovaná RTG difraktometrie

Fylosilikáty

Význam fylosilikátů

Fylosilikáty jsou díky svým vlastnostem hojně využívané suroviny v nejrůznějších oblastech lidské činnosti.
Mezi nejčastěji využívané fylosilikáty můžeme zařadit:

Minerály serpentínové skupiny, hlavně chrysotil

Skupinu slíd – lepidolit (zdroj Li), muskovit

Jílové minerály – nejvíce skupina montmorilonitu

Význam jílových minerálů

Z fylosilikátů mají největší význam a využití právě jílové minerály. Několik příkladů významu a využití jílových minerálů následuje:

V zemědělství jsou informace o jílových minerálech nenahraditelné z hlediska vlastností půd.

Jílové minerály mohou v půdě působit jako katalyzátory, umožňující reakce organických složek.

Při zvětrávání ilitických materiálů na smektit a vermikulit významně vzrůstá výměnná kationová kapacita a relativní selektivita půd pro různé vyměnitelné kationy.

Jílové minerály se spolu s organickými zbytky, oxidy a hydroxidy Fe, Al a Mn a dalšími minerály účastní všech důležitých pochodů v půdách.

Význam jílových minerálů jako zásobáren draslíku pro rostliny je nesporný.

Význam jílových minerálů

Do mezivrstevních prostor jílových minerálů se často implementují nejrůznější molekuly a sloučeniny – mluvíme o *pilarovaných* jílových minerálech. Tyto komplexy mají často velmi výhodné vlastnosti a často jsou velmi šetrné k životnímu prostředí.

Především díky sorpčním vlastnostem nabývají jílové minerály na významu v oblasti ukládání toxických nebo radioaktivních odpadů.

Papírenský průmysl a výrobu sanitární keramiky si lze jen těžko představit bez kaolinitu.

Oblastí, kde se bez znalostí o jílových minerálech neobejdeme, je stavebnictví. Jedná se především o zakládání staveb nejrůznějšího typu (výškové budovy, mosty, tunely apod.), kde perfektní znalost vlastností materiálů obsahujících jílový podíl je zárukou bezpečnosti.

Význam jílových minerálů

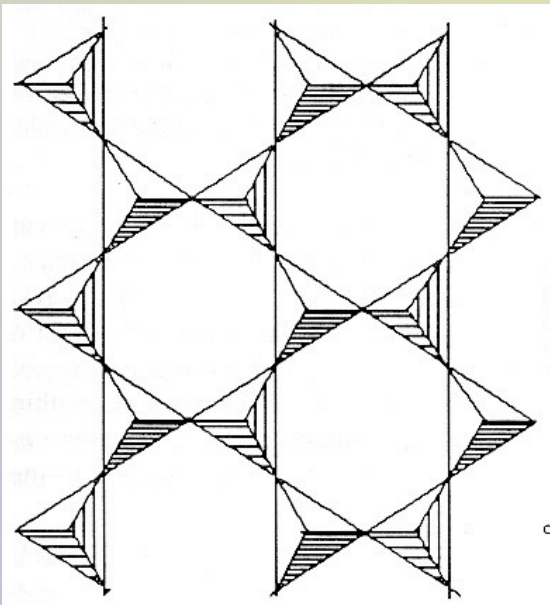
Povrchový náboj jílových minerálů (illit) je významným katalytickým činitelem při vzniku ropy. Znalost diagenetických změn jílových minerálů umožňuje provádět rekonstrukci teplotní historie sedimentárních bazénů.

Jílové minerály recentně vznikají v obrovských masách na mořském dně a hrají významnou geochemickou roli např. v rovnováze CO_2 .

Někteří autoři předpokládají, že jílové minerály sehrály důležitou roli při vzniku života na zemi.

Pojmy spjaté se strukturou vrstevnatých silikátů

Vrstevnaté silikáty se definují na základě stavby jejich struktury. Jílové minerály (clay minerals) patří do skupiny fylosilikátů, které obsahují souvislé **dvourozměrné sítě**. Koordinační tetraedry SiO_4 jsou propojeny vzájemným sdílením tří vrcholů a čtvrtý vrchol směřuje kolmo na tuto plochu.



Základ vzorcové jednotky pro tetraedrickou síť je T_2O_5 ($\text{T} = \text{Si}, \text{Al}, \text{Fe}, \dots$).
Tetraedrické sítě jsou propojeny do základní struktury s oktaedrickými sítěmi nebo jednotlivými kationy či skupinami kationů.

Pojmy spjaté se strukturou vrstevnatých silikátů

AIPEA komise stanovila pravidla pro užívání některých termínů:

- ✓ pojem *mřížka* (*lattice*) není synonymem k pojmu *struktura* (*structure*)
- ✓ akceptovatelné jsou pojmy vrstevnatá struktura, vrstevnatý silikát a fylosilikát
- ✓ pojem „*plane*“ (*rovina*) používat pro jednoduchou rovinu atomů
- ✓ pojem „*sheet*“ (*vrstva, plocha*) ve smyslu oktaedrická nebo tetraedrická vrstva, tj. spojení rovin kyslík - kation - kyslík
- ✓ pojem „*layer*“ (*vrstva, úroveň*) ve smyslu kombinace vrstev v předcházejícím významu, např. vrstva 1:1 nebo 2:1
- ✓ pojem „*interlayer*“ (*mezivrstva*) jako různě vyplněný prostor mezi vrstvami (*layers*) ve výše uvedeném smyslu
- ✓ *jednotková (základní) struktura* (*unit structure*) vyjadřuje souhrn „materiálu“ vrstvy a mezivrstvy

Pojmy spjaté se strukturou vrstevnatých silikátů

pojmem *2:1 vrstva* nahrazuje starší pojem **mastková vrstva**

pojmem *hydroxylová vrstva* nahrazuje starší pojem **brucitová vrstva**

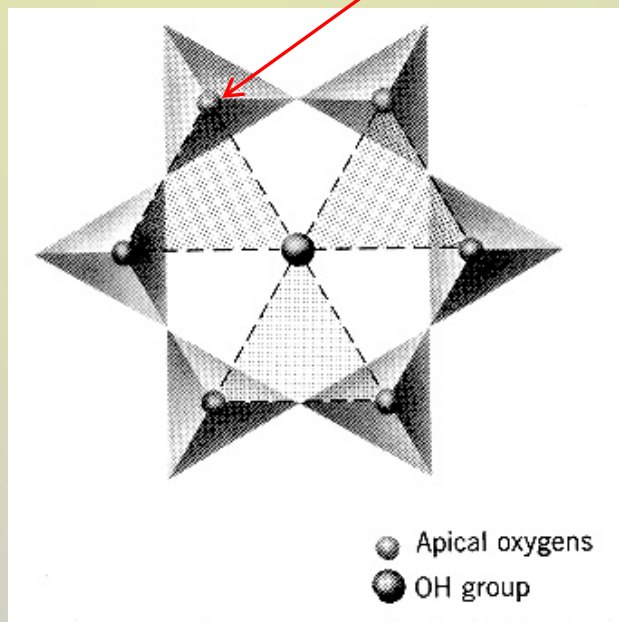
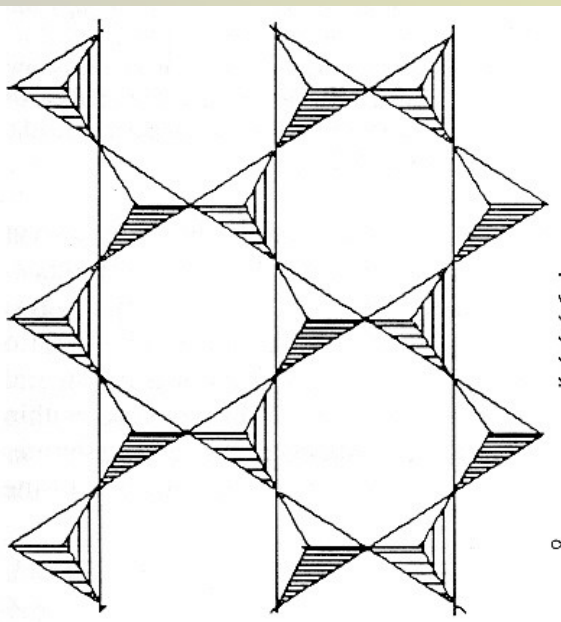
je přípustné používat označení vrstva brucitového nebo gibbsitového typu při zpřesnění dioktaedrického nebo trioktaedrického typu vrstvy

polytypie je definována jako fenomén ve dvoj- nebo vícevrstevných strukturách, které se liší ve vrstevném sledu. Vrstvy nemusí být krystalograficky identické, ale musí být podobné.

Tetraedrické vrstvy

V tetraedrických vrstvách převládají v pozicích T kationty Si^{4+} , které jsou často izomorfně zastupovány Al^{3+} a Fe^{3+} . Poměr T/O (kationt / kyslík) ve vrstevnatých silikátech je T_2O_5 .

Tetraedry jsou uspořádány do **nekonečných vrstev**. Každý je spojen přes tři sdílené kyslíky s ostatními tetraedry. Čtvrtý (apikální kyslík) směřuje kolmo vzhůru od bazální roviny.



Je-li celá síť uspořádána bez deformací, má hexagonální symetrii se vzdálenostmi Si-O kolem 1,62 Å a O-O kolem 2,64 Å.

Pokud je Si nahrazeno větším iontem Al^{3+} je vzdálenost Al-O kolem 1,77 Å.

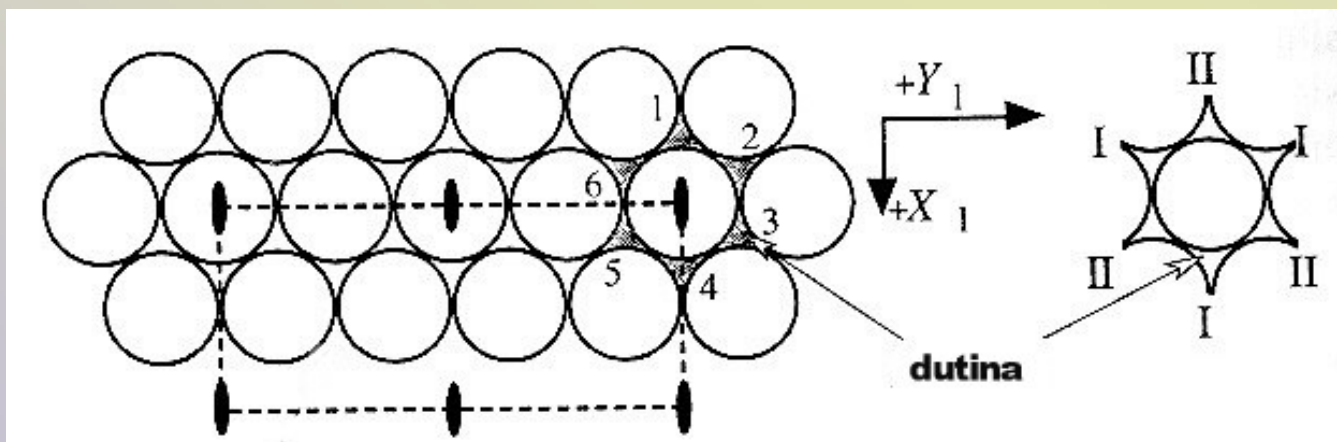
Oktaedrické vrstvy

Oktaedrickou vrstvu lze popsat jako dvě vrstvy nejtěsněji uspořádaných kyslíků a vrstvu oktaedricky vázaných kationů mezi nimi.

Pomyslným spojením šesti kyslíků, které jsou nejbližší každému kationu, dostaneme **koordinační oktaedr**.

Koordinace v oktaedrické vrstvě je taková, že každý anion má v nejbližším okolí šest sousedů v nejtěsnějším uspořádání a každý je obklopen šesti „dutinami“ (značeno 1-6). Polovina z nich vytvoří po vložení další vrstvy anionů **oktaedrické** a polovina **tetraedrické dutiny**.

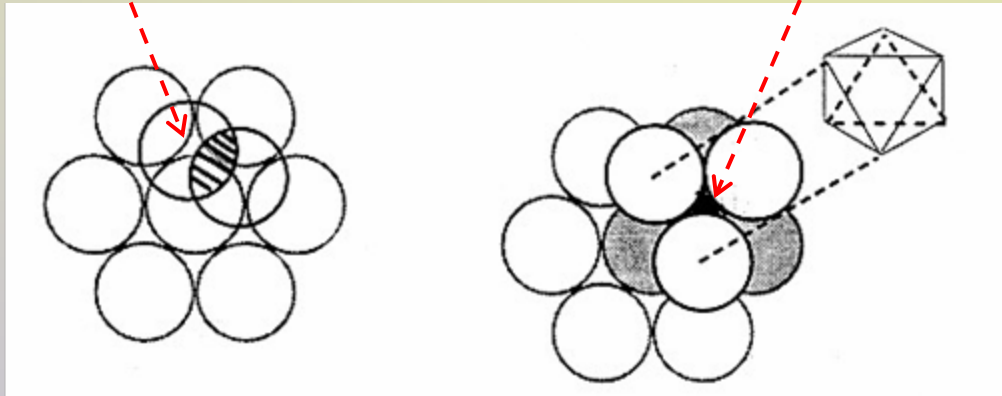
Tetraedrické dutiny nejsou v oktaedrických vrstvách fylosilikátů obsazeny.



Oktaedrické vrstvy

Nad dutiny základní vrstvy aniontů (kyslíky, hydroxyly) je uložena další aniontová vrstva ve smyslu nejtěsnějšího uspořádání. Z šesti dutin kolem každého anionu je neobsazena jen polovina a ty mají **tetraedrický** tvar.

Je-li dutina obklopena třemi anionty nahoře a třemi dole, je výsledný tvar dutiny **oktaedrický**.



Oktaedrické vrstvy

Jednotlivé oktaedrické dutiny jsou do dvojrozměrné vrstvy spojovány **sdílenými hranami**.

Pozice kationů jsou nejčastěji obsazovány Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} nebo Fe^{3+} , popř. dalšími tranzitními prvky nebo i Li^+ .

Pro další rozdělení oktaedrických vrstev se používá srovnání se strukturami minerálů **brucitu** a **gibbsitu**, které místo aniontů kyslíku obsahují hydroxylové skupiny.

Vzhledem k velmi sblíženému iontovému poloměru obou aniontů je tento průměr zcela vyhovující.

Obecně existují ve vrstevnatých silikátech oktaedrické vrstvy **gibsitového typu** $\text{Al}(\text{OH})_3$ nebo **brucitového typu** $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Možná mísitelnost těchto dvou typů je značně omezená.

Trioktaedrické vrstvy (brucitový typ)

Při nejtěsnějším uspořádání aniontů je uspořádání hydroxylových skupin shodné s uspořádáním kyslíků, protože jejich iontové poloměry jsou prakticky totožné. Každý hydroxylový aniont je kromě šesti dalších aniontů obklopen šesti dutinami. Uložíme-li další vrstvu nejtěsněji uspořádaných hydroxylů nad tyto dutiny, vzniknou v konečném důsledku tři dutiny s **oktaedrickou** a tři s **tetraedrickou** koordinací.

Tetraedrické dutiny zůstanou v této vrstvě vždy neobsazené, zatímco všechny oktaedrické dutiny jsou obsazeny **dvojmocným kationtem**, což při poměru kationt / aniont = 1:2 vede k elektrické neutralitě a vzniká **trioktaedrické vrstva** (vrstva brucitového typu).

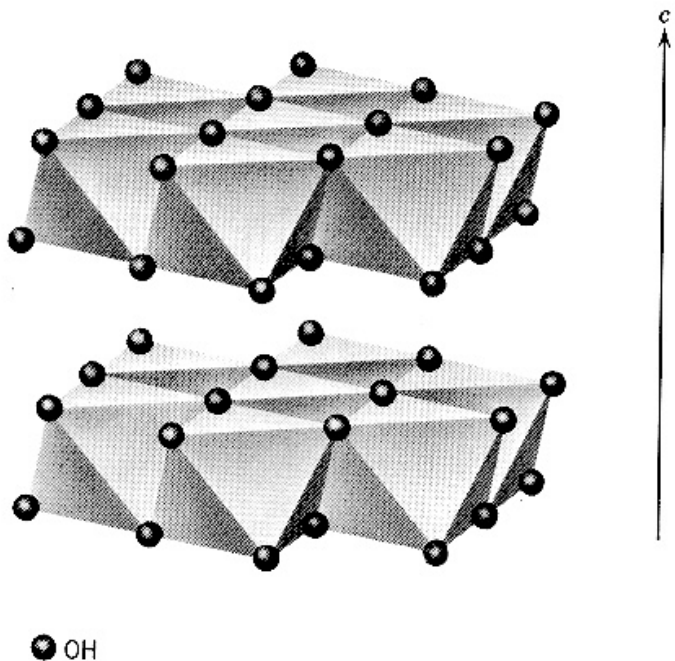
Tato vrstva se pak skládá ze tří atomárních rovin („atom planes“): hydroxylové anionty – dvojmocní kationty – hydroxylové anionty

Dioktaedrické vrstvy (gibbsitový typ)

Uspořádání hydroxylových anionů je stejné jako v předcházejícím případě, jediným rozdílem je, že oktaedrické dutiny jsou obsazovány **trojmocnými kationty**.

K dosažení elektrické neutrality celé vrstvy je potřeba obsadit pouze dvě třetiny oktaedrických dutin. Ve vrstvě je poměr kationt / aniont = 1:3.

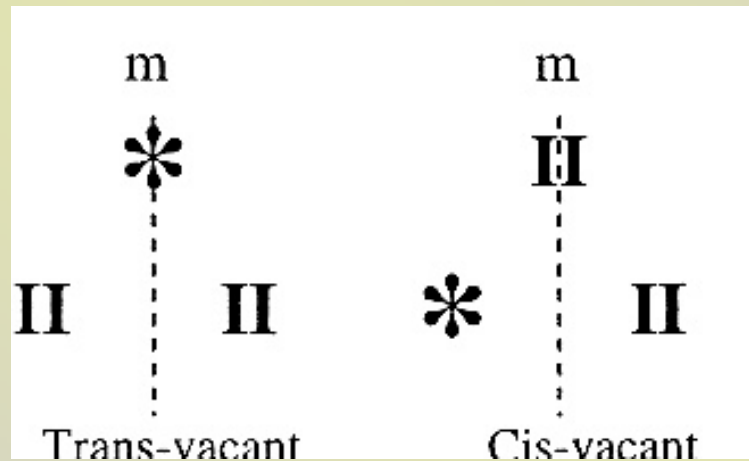
Taková vrstva je označována jako *dioktaedrická vrstva* (vrstva gibbsitového typu).



Struktura gibbsitu. Klad jednotlivých dioktaedrických vrstev ve směru parametru c , jedna třetina oktaedrických pozic je vakantních.

Dioktaedrické vrstvy

Minerály s dioktaedrickými a trioktaedrickými vrstvami mají zpravidla symetrii $C2/m$ nebo $C2$. Rovina zrcadlení (v případě $C2$ „pseudorovina“ zrcadlení) protíná jednu z oktaedrických pozic označovanou jako **M1**. Zbylé dvě pozice po stranách roviny zrcadlení se označují jako **M2** pozice.



Dvě pozice M2 jsou vzájemně rovnocenné. V dioktaedrických vrstvách mohou být vakantní jak pozice M1, tak pozice M2.

Potom rozlišujeme dioktaedrické vrstvy:

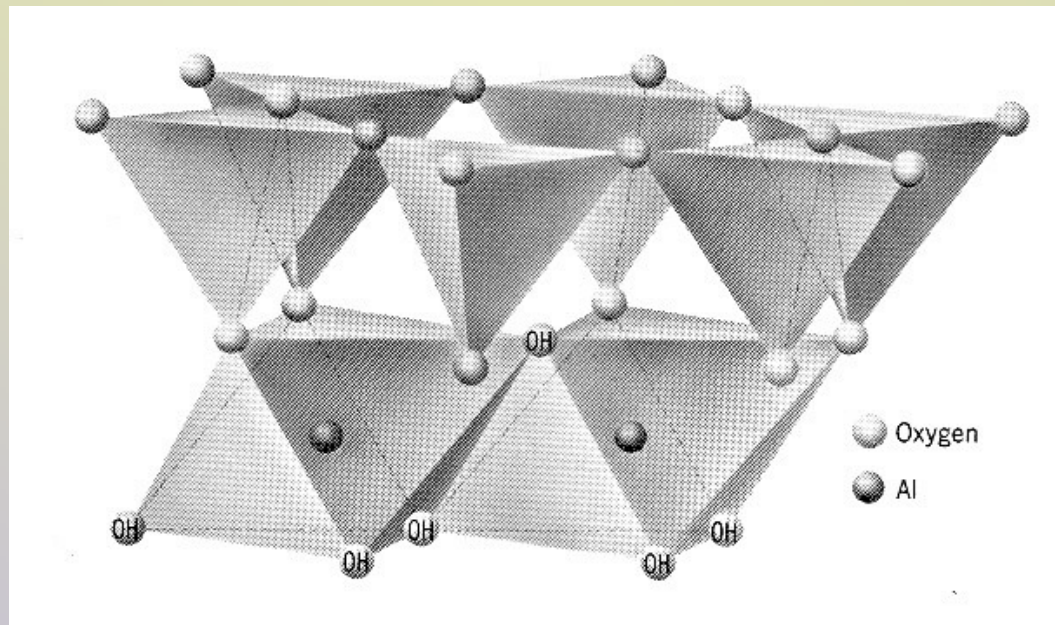
trans-vakantní kdy vakantní je pozice M1, tzn. rovina zrcadlení prochází přes vakanci

cis-vakantní kdy vakantní je jedna z M2 pozic a M1 je obsazena.

Propojení vrstev (typ t-o)

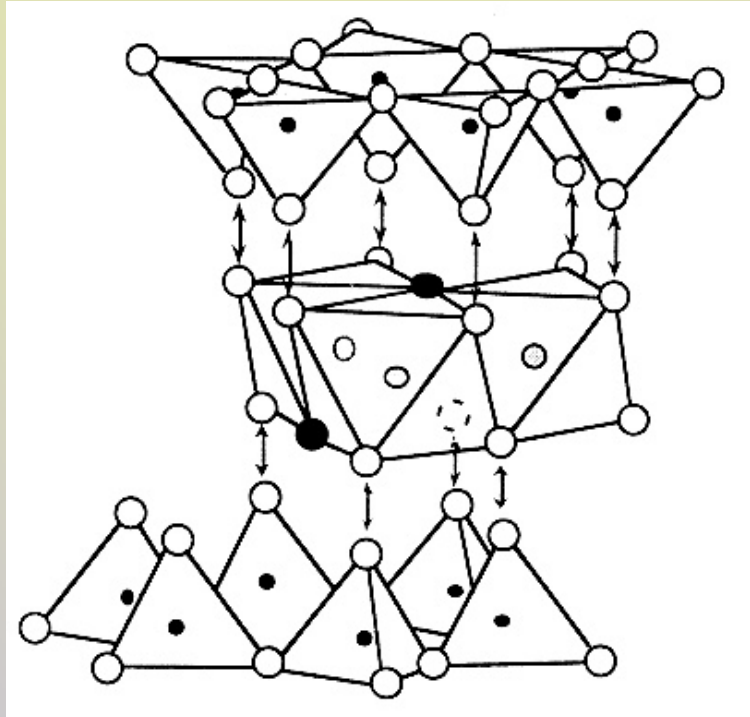
Jelikož vzdálenost iontů kyslík - kyslík a hydroxyl - hydroxyl v tetraedrických a oktaedrických vrstvách je přibližně stejná, mohou apikální kyslíky tetraedrické vrstvy nahradit dva ze tří hydroxylů jedné z rovin oktaedrické vrstvy.

Spojení jedné tetraedrické a jedné oktaedrické vrstvy je označováno jako **1:1 vrstevná struktura (nebo t-o vrstva)**.



Propojení vrstev (typ t-o-t)

Provedeme-li tutéž operaci rovněž z opačné strany oktaedrické vrstvy (přiložení tetraedrické sítě a nahrazení 2/3 hydroxylových skupin kyslíky) dostaneme trojvrstevnou strukturu označovanou jako **2:1 vrstevná struktura (t-o-t vrstva)**.



Propojení vrstev ve struktuře

Spojování jednotlivých sítí není zcela triviální a to hlavně z toho důvodu, že laterální rozměr tetraedrické sítě je větší, díky vstupu substituujících kationů Al^{3+} nebo Fe^{3+} .

Z toho důvodu je nutné určité **přeuspořádání**
a **deformace** u obou zúčastněných sítí.

Atomární rovina propojení vrstev je označována jako „spojovací“.
Mřížkový parametr b indikuje trioktaedrické a dioktaedrické vrstvy
(u dioktaedrické je menší).

Obecně je u gibbsitu tento rozměr 8,64 Å a u brucitu je to 9,43 Å.

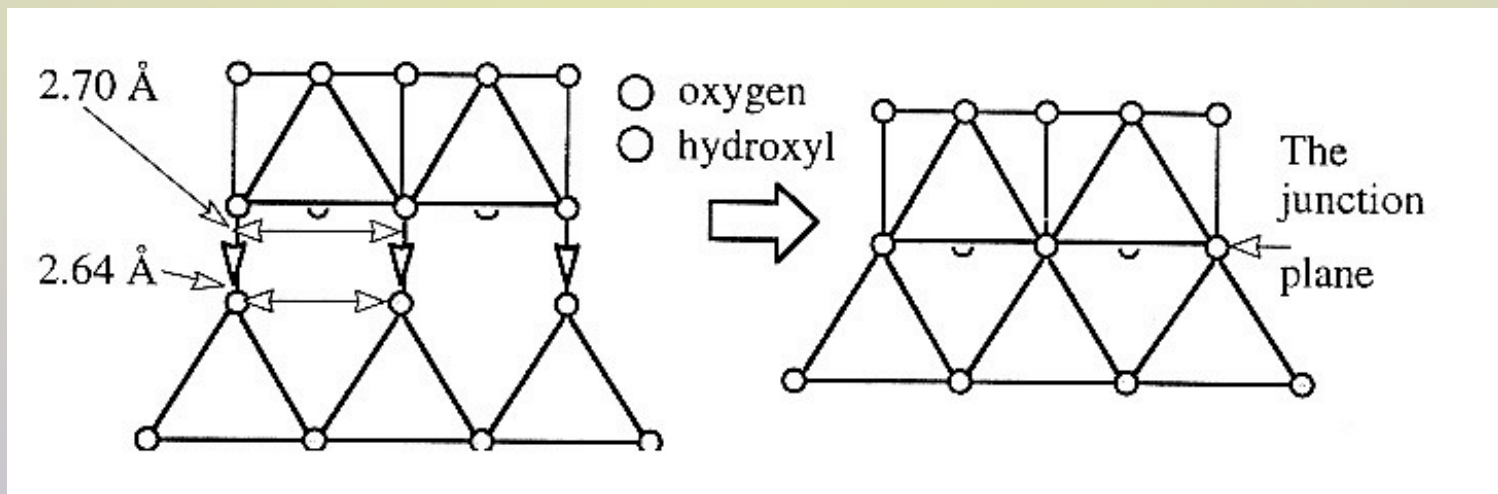
Ideální tetraedrická vrstva bez substituujícího Al má rozměr **$b = 9,15 \text{ Å}$** . Z těchto hodnot jasně vyplývá, že rozměr parametru b dioktaedrické vrstvy je o 6% menší a trioktaedrické o 3% větší než v tetraedrické síti.

Běžným jevem je substituce většího kationtu Al^{3+} za Si^{4+} a tím i růst parametru b , který má při náhradě přesně jedné poloviny atomů Si rozměr 9,55 Å (je tedy o 2% větší než v trioktaedrické síti).

Propojení vrstev ve struktuře

Spojení tetraedrické a oktaedrické sítě v silikátu 1:1
vznikem „spojovací“ roviny.

Rozměry ve vrstvách se mírně liší, obrázek je idealizovaný.



Propojení vrstev - deformace

Při skládání oktaedrických a tetraedrických vrstev jsou nahrazeny **2/3 hydroxylových skupin** oktaedrické sítě apikálními kyslíky sítě tetraedrické. Zbylé hydroxylové skupiny zaujmají pozice v centru **pseudohexagonální symetrie**, která je však nezbytnými posuny konvertována na monoklinickou. V případě vrstev 2:1 je ideální posun asi o $1/3$ parametru a .

Horizontální (rovina x-y) rozměr tetraedrických vrstev může být redukován třemi způsoby:

zahuštěním sítě

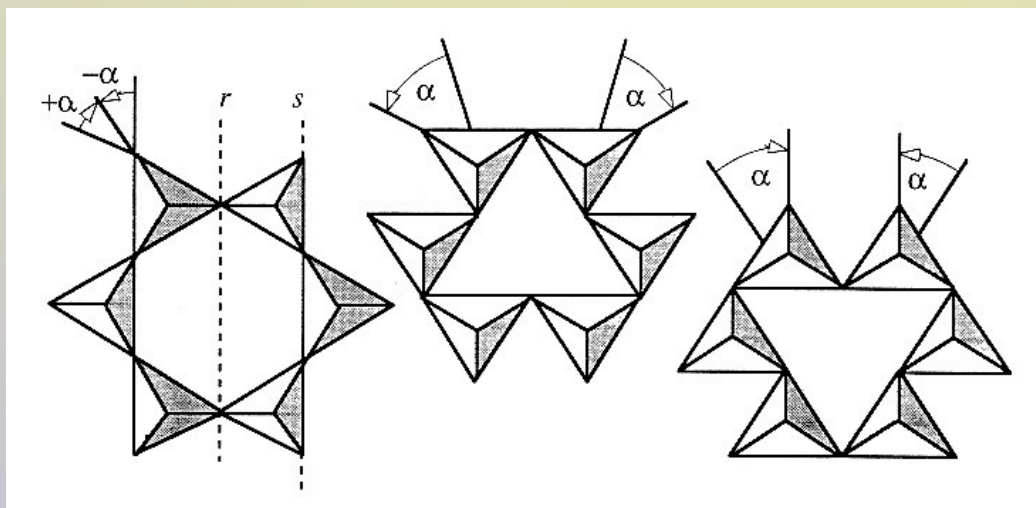
rotací jednotlivých tetraedrů na opačné strany podél os ve svých vrcholech kolmo k (001)

vychýlením (nakloněním) tetraedrů

Rotace v tetraedrické vrstvě

Při rotaci tetraedrů často vznikají trigonálně symetrické skupiny. Při změně tloušťky sítě je deformován ideální úhel O - Si - O tetraedru ($109^{\circ}28'$) a při jeho vzrůstu se **redukuje x-y rozměry** sítě.

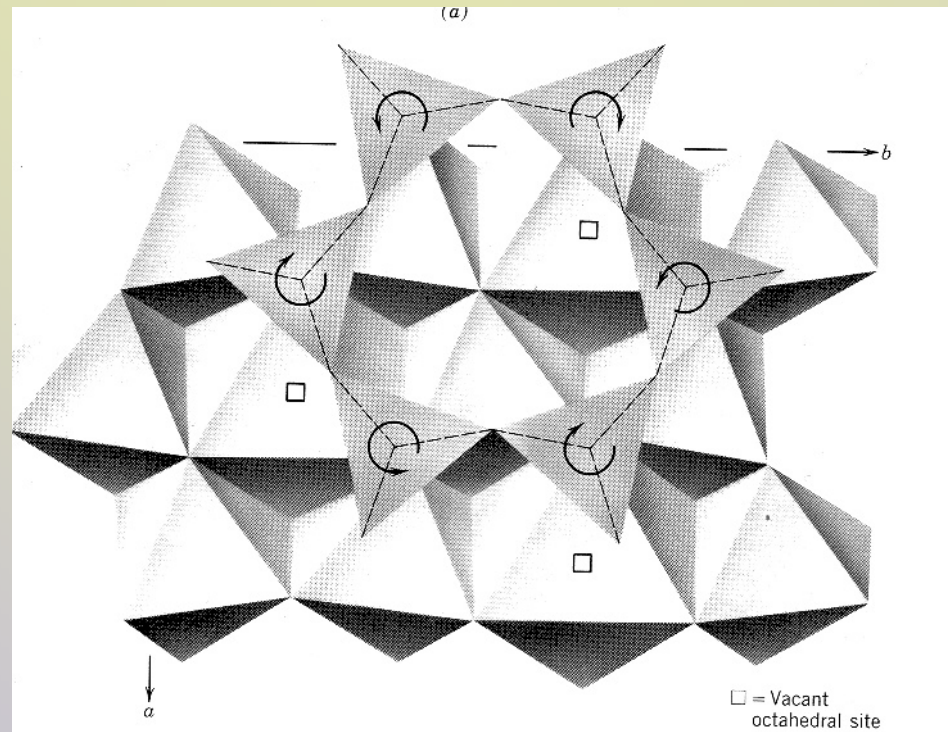
Rotace tetraedrů je možná podle linie r nebo podle linie s, což má za následek „zprohýbání“ tetraedrické vrstvy (známé hlavně u slíd). Naklánění tetraedrů po sobě jdoucích vrstev vede k trubičkovitému stočení vrstev a minerál má pak vláknitou morfologii (příklad chryzotilu).



Rotace v tetraedrické vrstvě

Ve struktuře muskovitu jsou rozměry x-y oktaedrické vrstvy menší, než jsou v ideální tetraedrické síti.

Rozměr je upraven opačnou rotací tetraedrů SiO_4 tetraedrické sítě podél os kolmých k síti. Tetraedrové prstence mění svoji původně hexagonální symetrii na trigonální.



Deformace trioktaedrických vrstev

Přeuspořádání oktaedrických vrstev je jednodušší u trioktaedrických komplexů.

Dochází zde k posunu každého aniontu ve třech směrech po sdílených hranách směrem dovnitř ke kationtu. Výsledkem je ztenčení vrstvy a větší rozměr x-y.

Deformace dioktaedrických vrstev

V dioktaedrických sítích je každá třetí pozice vakantní a při propojení s tetraedrickou sítí je deformace naprosto nezbytná.

Šest anionů kolem vakance je silněji poutáno k okolním kationtům, takže délka pomyslné hrany oktaedru kolem vakantní pozice se zvětší z asi 2,7 Å na asi 3,2 - 3,4 Å.

Výsledkem je nejen pokles tloušťky vrstvy, ale i protichůdný pohyb horních a dolních trojúhelníkových ploch oktaedru. Horní plocha se otáčí proti směru hodinových ručiček a je tažena směrem dolů, zatímco spodní plocha rotuje ve směru hodinových ručiček a je tažena směrem nahoru.

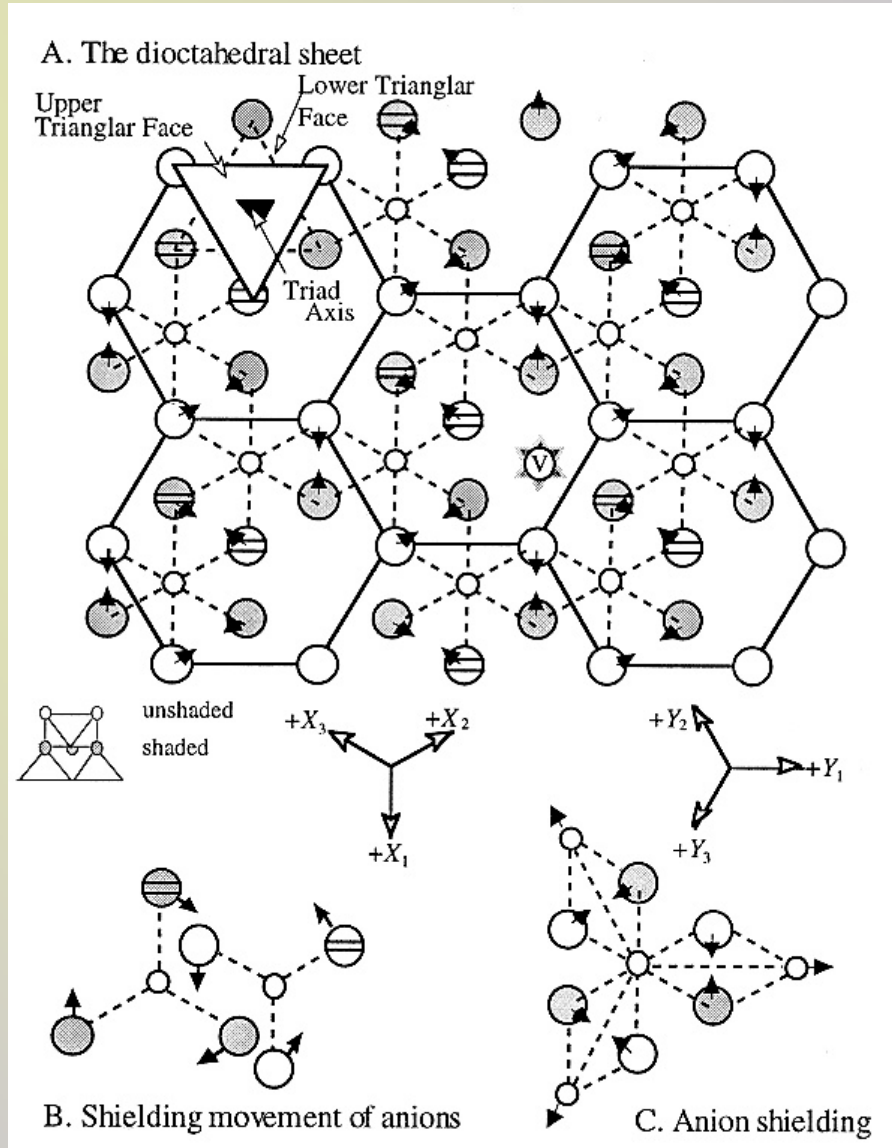
Tento pohyb má za následek jakési stínění kationů, jehož výsledkem je **krácení sdílených oktaedrických hran** z 2,7 až 2,9 Å na 2,3 - 2,5 Å (jde o hrany typu O - O a O - OH).

Deformace dioktaedrických vrstev

Velké bílé kroužky představují kyslíky a hydroxyly (dvě rovnoběžné čáry) v horní rovině a šedé ve spodní rovině.

Směr jejich protichůdné rotace je naznačen.

Malé kroužky jsou Al, vyznačeny jsou i vakance. Vyznačena je i hexagonální síť s hydroxyly ve středu.



Klad vrstev - polytypie

Jako neuspořádanost kladu vrstev můžeme označit nesystematické rotace a posuny jedné vrstvy vůči druhé kolem resp. podél krystalografické osy z.

O **polytypii** mluvíme, jestliže je uspořádání vrstev systematické a řídí se určitými pravidly.

Maximálním extrémem v neuspořádanosti kladu vrstev je tzv. **turbostratická struktura** (absolutní neuspořádanost). Setkáváme se s ní u halloysitu a většiny smektitů.

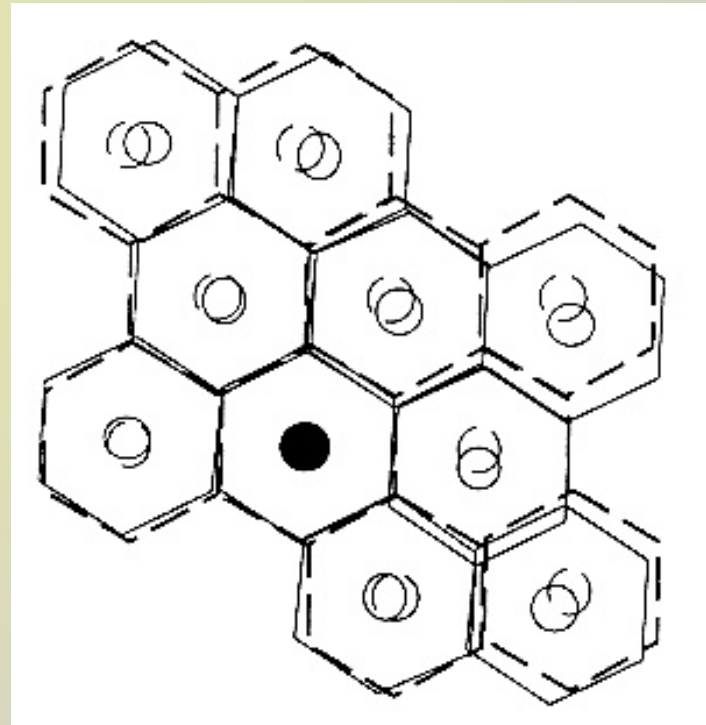
V případě smektitů umožňuje slabý náboj vrstev přítomnost omezeného množství **hydratovaných kationtů** v mezivrstevním prostoru a jejich vzájemná slabá přitažlivost vede k poměrně velkým mezivrstevním vzdálenostem.

Pokud systematické vazby mezi vrstvami téměř chybí, je klad vrstev zpravidla náhodný. Jednotlivé vrstvy mohou být **v rovině x-y** vcelku libovolně rotovány a posunuty.

Pravidelnost vrstvení **ve směru z** chybí a minerál je složen z dvourozměrných krystalitů, které ale zachovávají vzájemnou rovnoběžnost a proto jsou **bazální difrakce** takového vzorku ostré.

Klad vrstev

Běžný krystalit illitu má rozměr přibližně 40×40 základních hexagonálních buněk a pootočení sítě o pouhý 1° vůči předešlé je dostačující, aby difrakční záznam vykazoval **turbostratické uspořádání**.



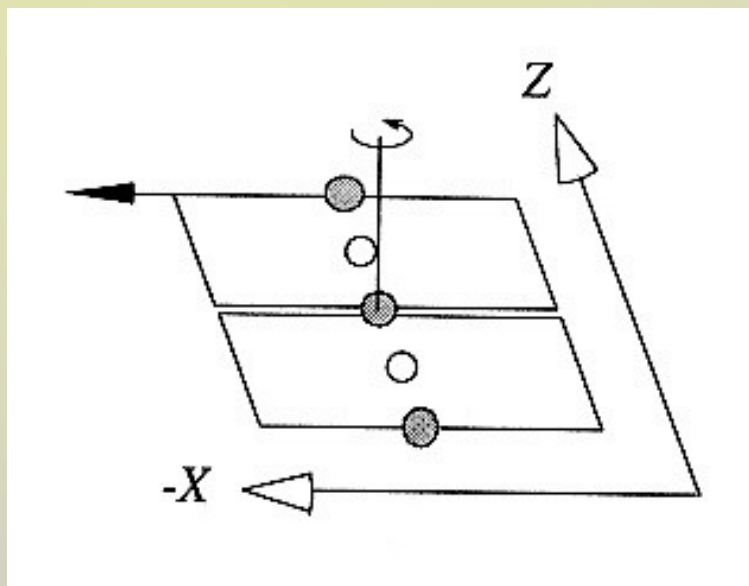
Na obrázku je hexagonální síť pootočená o 3° podle mezivrstevního kationu vyznačeného černě.

Klad vrstev

V případě **skupiny slíd** jsou přitažlivé síly mezi vrstevními komplexy a mezivrstevním kationem dostatečně velké a mezivrstevní kation je pevně lokalizován v hexagonálních nebo trigonálních dutinách tetraedrických vrstev.

Toto uložení znemožňuje libovolnou vzájemnou rotaci a posuny vrstev v rovině $x-y$. Jedinou možností je **rotace kolem mezivrstevního kationu** (osou rotace je z) v definovaných hodnotách (60° resp. 120°).

Obrázek demonstruje, že rotace vrstev ve struktuře slíd způsobuje translaci základní buňky v rovině $x-y$.

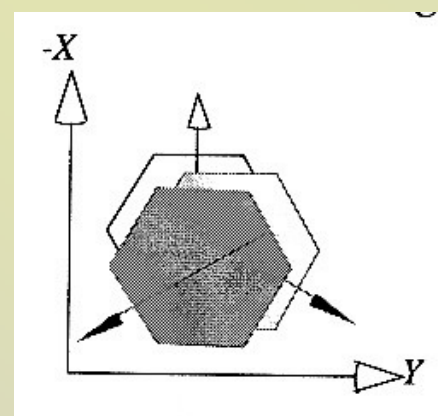
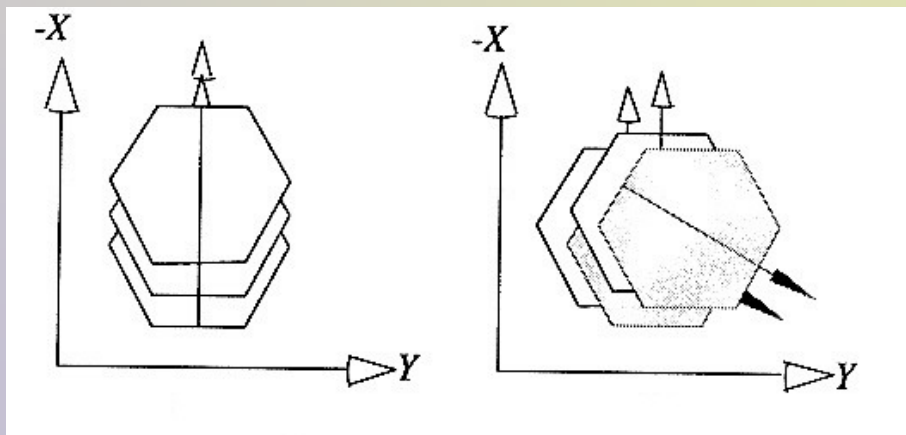


Klad vrstev

Rotace slídivých vrstevních komplexů v rovině $x-y$ má za následek posun středu základní buňky v rovině $x-y$. Vezmeme-li v **polytypu 1M** dva vrstevní komplexy se stejnou orientací, jsou pozice mezivrstevních kationů posunuty ve směru $-x$ o $a/3$.

Polytyp 2M₁ je vlastně případ střídavého otočení následujících strukturních rovin o 120° podél osy kolmé k bázi (001).

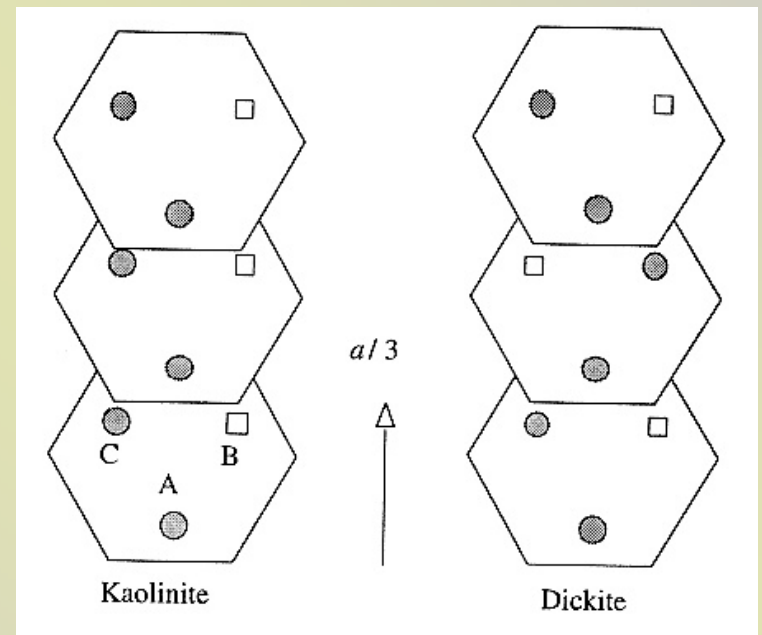
U slídivých minerálů **polytypu 3T** je toto otáčení o 120° spirálovité v kombinaci s posunem o $a/3$, takže výsledná symetrie je trigonální. K vzácnějším slídivým polytypům patří **2Or**, což je dvojrstvá rombická struktura, kde vrstvy střídavě rotují o 180° . V **polytypu 2M₂** se střídají vrstvy vzájemně pootočené o 60° .



Klad vrstev

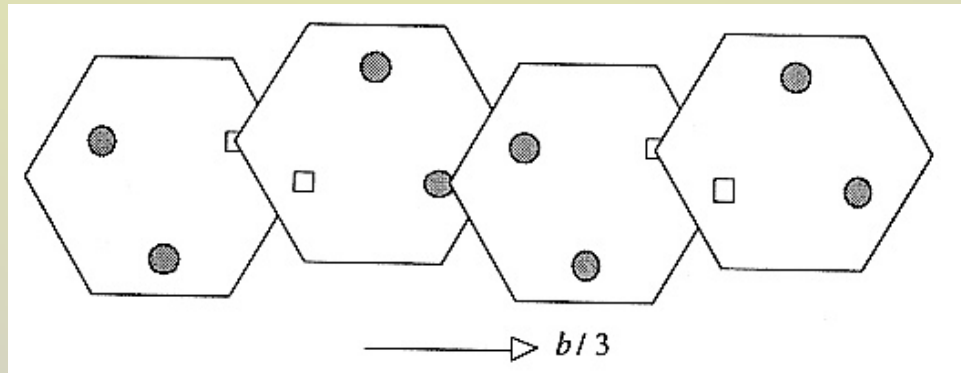
Princip **polytypie kaolinitu a chloritů** je poněkud odlišný, protože zde chybí mezivrstevní kation a dochází k interakcím mezi kyslíky tetraedrické vrstvy na straně jedné a hydroxyly oktaedrické vrstvy na straně druhé.

Mezivrstevní posun podél $-x$ u kaolinitu je podobně jako u slíd o $a/3$, ale je způsoben sklonem v oktaedrické vrstvě. Ve struktuře **kaolinitu** vzniká vzhledem k obsazování oktaedrických pozic polytypie 1M, v **dickitu** uspořádání 2M.



Klad vrstev

V **nakritu** dochází k rotaci vrstevních komplexů o 180° a posunu o $b/3$, což produkuje šestivrstevný polytyp. Záměnou os x a y lze tento polytyp předefinovat na dvouvrstevný 2M polytyp.



Neuspořádaná struktura kaolinitu vzniká při náhodné distribuci kationů v oktaedrické síti.

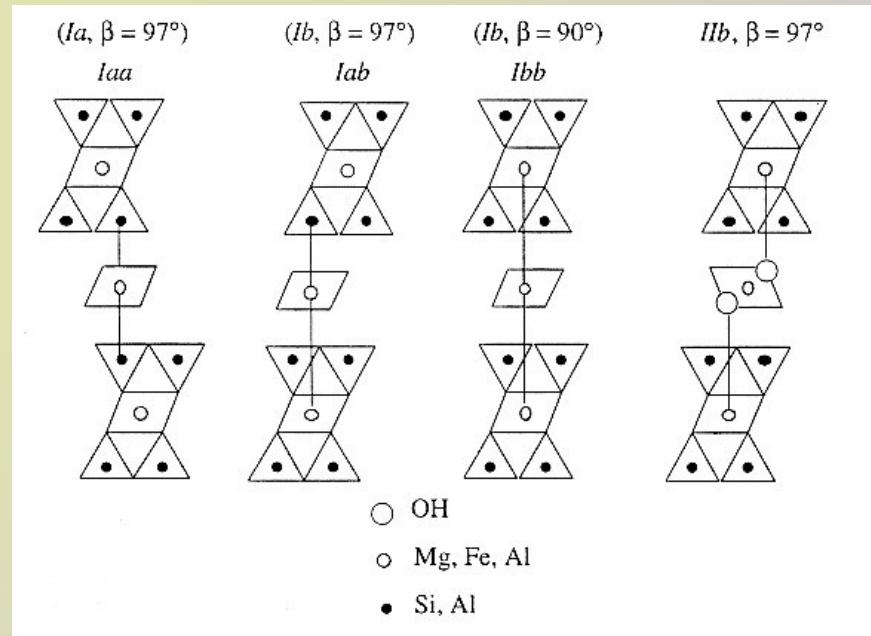
Klad vrstev

Polytypie chloritů závisí na vzájemných posunech hydroxylové mezivrstvy a 2:1 vrstevního komplexu. Pokud mají oktaedrické vrstvy sklon stejného směru vzniká **polytyp typu I** a pokud je sklon opačný (jedna z vrstev je otočena o 180°) jedná se **polytyp typu II**.

Veškeré posuny 2:1 vrstvy mohou být prováděny pouze s ohledem na omezení, která dává vodíková vazba mezi kyslíky a hydroxyly.

Jako **pozice typu a** se označuje uspořádání, kde kationy hydroxylové vrstvy leží přímo nad Si atomy tetraedrické vrstvy.

Pozice typu b znamená, že jsou kationy hydroxylové vrstvy navrstveny přes oktaedrické kationy 2:1 vrstvy. Z energetického hlediska je **pozice a** nepříznivá, protože krátká vzdálenost dvou kationtů působí odpudivě. V přírodě jsou pak skutečně tyto polytypy vzácné.



Vlastnosti jílových minerálů

Vlastnosti jílových minerálů vyplývají z vlastností jejich struktur. Z hlediska jejich využití nás nejvíce zajímají interakce jílových minerálů s jinými substancemi, prioritně s vodou.

Výsledné vlastnosti závisí na původu vody, obsahu kationtů a distribuci nábojů na povrchu jílových minerálů.

U interagujících iontů nás zajímá jejich velikost, valence, elektronegativita a hydratační energie.

Charakteristické vlastnosti jako plasticita, obsah živin, výměnná kapacita živin souvisí s vazbou vody na povrch jílových minerálů.

Společně s jílovými minerály nás často zajímají i minerály o velikosti jílových částic, často označované jako **půdní oxidy**. Jsou důležité z pedogenetického hlediska, protože přispívají k zadržování a uvolňování živin. S jílovými minerály tvoří velmi často společný agregát.

Vlastnosti jílových minerálů

Jílové minerály a minerály velikosti jílových částic mají na svém povrchu určitý náboj. Ten vzniká při heterovalentní substituci kationtů. Při včlenění tetraedrické nebo oktaedrické vrstvy do struktury, může být tato vrstva elektricky neutrální nebo může vykazovat negativní náboj.

Elektricky neutrální vrstvy musí mít oktaedrické pozice obsazeny ionty R^{3+} nebo R^{2+} podle typu (di- nebo trioktaedrické) a tetraedrické vrstvy musí být obsazeny Si^{4+} . Takové minerály (např. kaolinit) jsou ale poměrně vzácné.

Běžně se setkáme s různými odchylkami od ideálního počtu kationtů v určité pozici a vzniká tím **vrstevní náboj**. Běžná je substituce Al^{3+} za Si^{4+} v tetraedrické síti, čímž se jednak vyrovnává náboj oktaedrické sítě, ale rovněž vzniká záporný náboj této sítě.

Druhou možností vzniku negativního vrstevního náboje je substituce **Mg^{2+} za Al^{3+}** v dioktaedrických vrstvách nebo přítomnost vakance v trioktaedrické vrstvě.

Maximální vrstevní náboj u t-o-t jílových minerálů je -1 pro základ vzorcové jednotky T_4O_{10} (jedna polovina základní buňky vrstevných silikátů).

Vlastnosti jílových minerálů

Obnovení neutrality celé struktury je dosaženo vstupem iontů nebo iontových skupin do prostoru mezi vrstevními komplexy, tzv. **mezivrstevní prostor**. Nejčastějšími kationty jsou Na^+ , K^+ a Ca^{2+} , ze skupin jsou to NH_4^+ nebo organické molekuly a celé oktaedrické vrstvy vstupují do mezivrstevního prostoru u chloritů a vermikulitu.

Přesná představa o velikosti a rozložení vrstevního náboje je důležitá ze dvou hledisek:

Velikost vrstevního náboje je jedním z kritérií při klasifikaci jílových minerálů

Je důležitý z hlediska interakce povrchu vrstev (001) jílových minerálů se svým okolím.

Izoelektrický bod jílových minerálů

S dalším nábojem se setkáváme na hranách minerálních částic tj. na hranicích, kde končí strukturní mřížka a jsou zde porušené vazby. V těchto místech je složení a struktura udržována pomocí přídavných iontů (H^+ , OH^-), které sytí narušené vazby.

Náboj, vznikající při sycení porušených vazeb ionty H^+ a OH^- , se označuje jako **variabilní** (proměnlivý) náboj, zatímco náboj vrstevních komplexů označujeme jako **permanentní** (trvalý) náboj.

Součet permanentního a variabilního náboje každé částice udává její celkový náboj.

U minerálů s velkým permanentním nábojem je variabilní náboj zanedbatelný (zpravidla méně než 1% celkového náboje). Na významu nabývá u minerálů s neutrálními vrstevnými komplexy.

Důležitý je variabilní náboj u oxidů, hydroxydů, alophanu, imogolitu a kaolinitu. Jeho variabilita je dána závislostí na pH prostředí, ve kterém jsou částice ponořeny. Změna pH způsobuje změnu náboje sítí a tím je řízeno chování při rozptýlu a shlukování částic. Tyto změny lze měřit a popsat termínem **izoelektrický bod** nebo **bod nulového náboje** (zero point of charge - ZPC).

Izoelektrický bod jílových minerálů

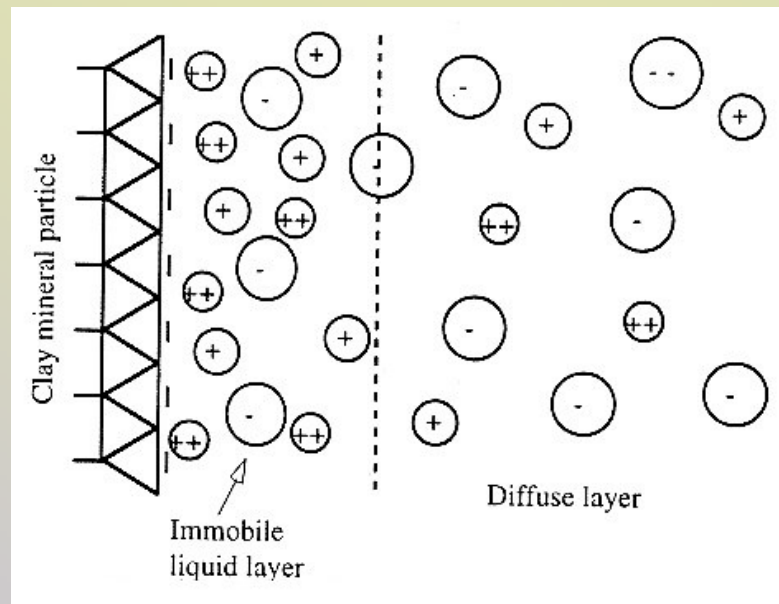
Obsahuje-li suspenze média a jílového minerálu přebytek iontů H^+ , mají minerální částice pozitivní náboj vrstev. Při přebytku OH^- iontů je náboj vrstev negativní. Hodnota pH, při které se negativní a pozitivní variabilní náboje rovnají, kolísá pro různé minerály.

Oxidy manganu dosahují hodnoty izoelektrického bodu kolem $pH = 1,5$; goethit nebo boehmit mají izoelektrický bod při $pH = 10$; kaolinit při $pH = 4,7$.

Elektrická dvojvrstva jílových minerálů

Negativně nabitý povrch jílových částic přitahuje opačně nabité ionty z okolní suspenze. Takto vzniklá skupina relativně těsně vázaných kationtů přitahuje méně pevně vázané aniony, a tyto zase ještě slaběji vázané kationy atd.

Tyto slaběji vázané skupiny iontů vytváří kolem částice difusní vrstvu **elektrických dvojvrstev**. Efekt nábojové síly nebo potenciálu se snižuje po linii kolmé k povrchu částice.



Elektrická dvojvrstva jílových minerálů

Předpokladem vzniku elektrické dvojvrstvy na povrchu jílové částice je dostatečný počet částic v suspenzi. Celá koncepce elektrické dvojvrstvy je důležitá pro vysvětlení rozptylu (**disperzi**) a shlukování (**vločkovatění**) jílových částic.

Jestliže se jednotlivé částice mohou vzájemně přiblížit jedna k druhé, mohou začít působit van der Waalsovy síly a vytváří se shluky větší než je rozměr koloidů, hovoříme o **vločkovatění**. Volný pohyb v suspenzi je pro takové shluky již nemožný a dochází k jejich **sedimentaci**.

Pohybují-li se v okolí částice **vícevalentní kationy** (R^{2+} nebo R^{3+}), stačí jich menší počet k neutralizaci povrchu jílové částice a „imobilní likvidní vrstva“ je menší a mohou se tak uplatnit van der Waalsovy mezimolekulové síly. Naopak při účasti **monovalentních kationů** (R^+) je „imobilní likvidní vrstva“ mocnější, čímž se interakce částic velmi omezí a výsledkem je existence drobných jílových částic, které zůstávají jednotlivě v suspenzi, jsou tedy **rozptýlené** (dispergované).

Výměnné ionty, kationtová výměnná kapacita

Zájem o vyměnitelné ionty v jílových minerálech je zejména z těchto důvodů:

Recyklace a odstranění radioaktivních odpadů nebo jiných nebezpečných kontaminantů

Využití kationtové výměnné kapacity (cation-exchange capacity, CEC) pro nejrůznější průmyslové technologie.

Pochopení vlastností půd, obnova a udržení živin v nich

Pochopení diagenetických pochodů

Distribuce vyměnitelných kationů v mezivrstevním prostoru je pravděpodobně řízena distribucí náboje na přilehlých tetraedrických vrstvách, které jsou tak neutralizovány.

Při **substituci Al^{3+} za Si^{4+}** mohou být kationy Al^{3+} rozmístěny v síti nepravidelně a tak pseudohehexagonální dutiny s vyšším počtem Al^{3+} jsou místem vhodnějším pro obsazení mezivrstevním kationem.

Výměnné ionty, kationtová výměnná kapacita

Důležitou vlastností koloidních částic je vysoký poměr mezi jejich povrchem a objemem. S povrchem jílových částic je spojen celkový náboj, k plochám (001) jsou přitahovány kationty a k hranám hlavně anionty z okolního roztoku.

Expandující jílové minerály mohou své kationty „vyměnit“ při kontaktu s roztokem bohatým na jiné kationty. Kationtová výměna je **dynamický proces** ovlivňovaný teplotou, koncentrací a pH roztoku a dále pak velikostí a nábojem kationů, energií hydratace kationů a distribucí vrstevního náboje jílového minerálu.

Pro stabilitu kationtů v montmorilonitech bylo stanoveno pořadí:



Znamená to, že prvky na pravé straně jsou v mezivrstevních prostorech lépe fixovány než prvky na straně levé.

Jílové minerály v interakci s vodou

Existuje několik faktů, které jsou obecně akceptovány:

- Některé jílové minerály v kontaktu s vodou bobtnají, jiné ne
- Voda tvoří koordinační sféry kolem většiny kationtů a ty jsou ostatními kationty více či méně pevně vázány
- Voda se chová v mezivrstevních prostorech dynamicky – molekuly vody se deformují, rotují a vibrují. Proto voda vázaná i těsně pod povrchem jílového minerálu nezamrzá ani při -30°C .

Bobtnání jílových minerálů probíhá výhradně podél krystalografického směru **z**. Ve směrech *a* a *b* nedochází k žádným změnám.

Chování vody v mezivrstvách bobtnavých minerálů ovlivňují tři faktory:

- ✓ Polární povaha molekul vody
- ✓ Velikost a náboj mezivrstevních kationtů
- ✓ Velikost a rozložení náboje sousedních tetraedrických vrstev

Jílové minerály v interakci s vodou

V expandovaných jílových minerálech je voda uložena v definovaných pozicích, ze kterých je uvolněna do okolí během **procesu diagenese**. To může být řídicím procesem při diagenetických změnách a **tvorbě nových jílových minerálů** a dalších diagenetických minerálů.

V mezivrstvách expandujících minerálů vytváří voda dvojrozměrné struktury (vrstvy). Tyto vrstvy jsou přítomny vždy v celočíselných počtech a to v závislosti na relativní vlhkosti.

Každý hydratovaný stav má diskrétní hodnoty $d(001)$:

$$9,6 - 12,4 - 15,2 - 18 \text{ \AA}.$$

Některé práce naznačují, že poměrně velmi často obsazuje pozici vody ion H_3O^+ .

Jílové minerály a organické sloučeniny

Popudem pro studium interakce jílových minerálů a organických sloučenin jsou zejména tyto aspekty:

- Jejich význam při vzniku, průzkumu a těžbě ropy.
- Správné a nesprávné využití organických herbicidů a pesticidů.
- Vlastnosti a chování jílových minerálů jako oxidantů, katalyzátorů a forem pro polymerizační syntézu organických molekul.
- Jílové minerály jako bariéry a adsorbenty organických látek na skládkách.
- Využití jílových organo-minerálních derivátů pro zlepšení fyzikálních vlastností plastů.
- Jejich význam při biotické syntéze.

Klasifikace jílových minerálů

Hlavním klasifikačním kritériem fylosilikátů do skupin (Bailey, 1980) je přítomnost vrstevních komplexů 1:1 (t – o) a 2:1 (t – o – t).

Uvnitř každé skupiny se sleduje jako klasifikační znak **náboj vrstev** nebo náboj na vzorcovou jednotku.

Dalším kritériem členění ve skupině je přítomnost trioktaedrických a dioktaedrických vrstev.

Vrstevní komplexy fylosilikátů jsou neutrální pouze tehdy, když tetraedrické pozice jsou obsazeny pouze atomy Si^{4+} a oktaedrické pozice pouze Mg^{2+} (trioktaedrické) nebo Al^{3+} (dioktaedrické).

To nastává v případě mastku nebo pyrofylitu, kde je vazba mezi vrstvami uskutečněna van der Waalsovými silami.

Ve většině fylosilikátů však dochází k řadě **substitucí**, takže jednotlivé sítě mají různé permanentní náboje.

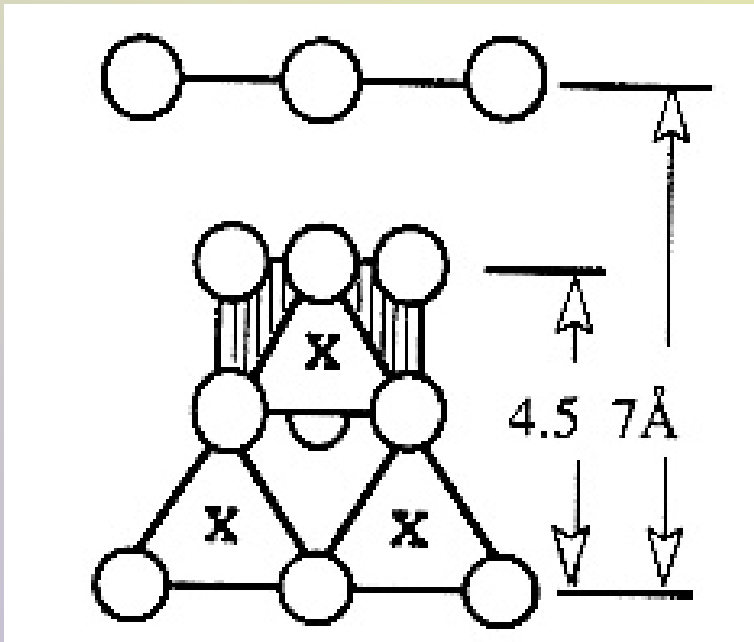
Klasifikace jílových minerálů

V následující tabulce je uvedena klasifikace fylosilikátů podle Bailey, 1980.

vrstevní typ	skupina (x = náboj na vzorcovou jednotku)	podskupina	minerály
1 : 1	serpentinová skupina - kaolinit x = 0	serpentinová skupina	chrysotil, antigorit, lizardit
		kaolinity	kaolinit, dickit, nakrit
2 : 1	mastek - pyrofylyt x = 0	mastky	mastek, willemseite
		pyrofylyty	pyrofylyt
	smektity x = 0,2 - 0,6	saponity	saponit, hectorit
		montmorillonity	montmorillonit, beidellit, nontronit
	vermikulity x = 0,6 - 0,9	trioktaedrické vermikulity	trioktaedrický vermikulit
		dioktaedrické vermikulity	dioktaedrický vermikulit
	slídy x = 1	trioktaedrické slídy	flogopit, annit
		dioktaedrické slídy	muskovit, lepidolit, illit, glaukonit
křehké slídy x = 2	trioktaedrické křehké slídy	clintonit	
	dioktaedrické křehké slídy	margarit	
2 : 1 : 1	chlority x je různé	trioktaedrické chlority	clinochlor, chamosit, nimit
		dioktaedrické chlority	donbassit
		di-tri a tri-dioktaedrické chlority	cookeit, sudoit
2 : 1 inverzní	sepiolit - palygorskit x je různé	sepiolity	sepiolit, loughlinit
		palygorskity	palygorskit

Vrstevní typ 1:1

Minerály vrstevního typu 1:1 zpravidla nemají vrstevní náboj nebo je jeho hodnota velmi nízká. Je to dáno striktním obsazením tetraedrických pozic Si^{4+} a oktaedrických pozic Mg^{2+} nebo Al^{3+} . Případné substituce jsou kompenzovány a proto se zachovává celková **elektrická neutralita**.

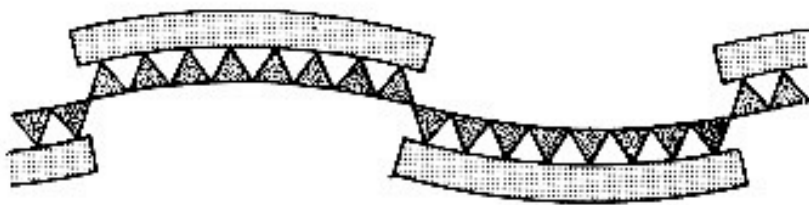



Existují dioktaedrické i trioktaedrické variety vrstevnatých silikátů 1:1 a uvnitř těchto skupin se mohou jednotlivé minerální druhy lišit kladem vrstev.

Serpentinová skupina

Minerály **serpentinové skupiny** mají strukturu složenou z vrstev 1:1, kterou tvoří trioktaedrická vrstva a tetraedrická vrstva.

Idealizovaný vzorec je $\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. Minerály této skupiny – antigorit, chrysotil a lizardit – vykazují řadu substitucí, především v trioktaedrické vrstvě se místo Mg^{2+} objevuje Fe^{2+} , Fe^{3+} a Al^{3+} .



 Brucite layer
Tetrahedral layer

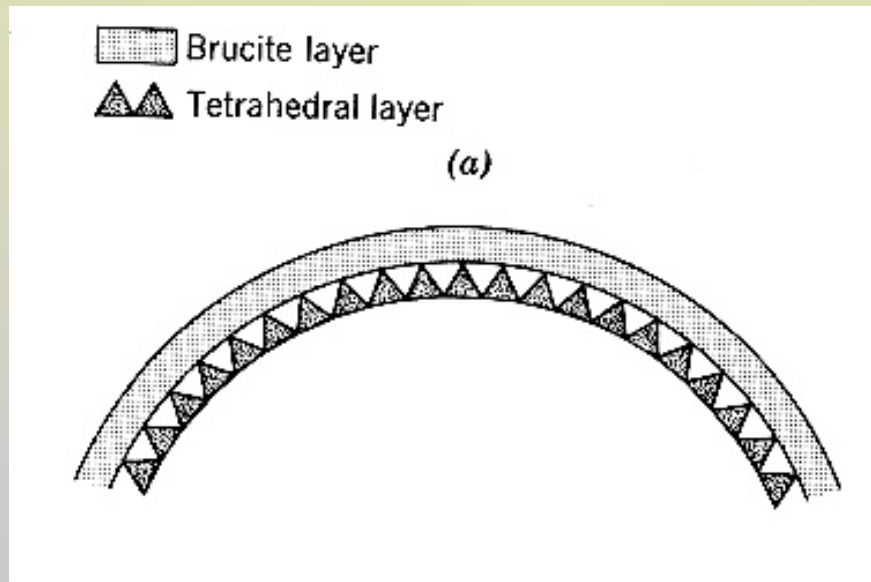
Nesrovnalosti v rozměrech přilehlých koordinačních tetraedrů a oktaedrů způsobují, že dvojvrstva 1:1 se po určité době překotí a vznikají systémy zvlněných rovin **antigoritu** s „vlnovou délkou“ 30 – 100 Å (kolem dvaceti tetraedrů SiO_4).

Serpentinová skupina

Pokud se dvojrstvý komplex zakřivuje stále stejným směrem, vznikají trubičkovité útvary **chrysotilu**. Osou takových útvarů mohou být krystalografické směry x a y .

Průměr trubiček se pohybuje v intervalu 220 – 270 Å. Vnitřní dutina bývá vyplněna amorfni silikátovou hmotou.

Chrysotil (stejně i antigorit) má několik rombických a monoklinických polytypů.



Serpentinová skupina

Lizardit má díky částečné substituci Al^{3+} v tetraedrických vrstvách rovinné komplexy 1:1. Byly identifikovány hexagonální a trigonální polytypy.

Vedle antigoritu, chrysotilu a lizarditu patří do skupiny ještě berthierin, amesit, cronstedtit, nepouit a garnierit. Parametr $d(001)$ se pohybuje mezi 7,0 - 7,4 Å.

- **Berthierin** $(\text{Fe}^{2+}_3\text{Mg}_{0,75}\text{Al}_2)(\text{Si}_{2,5}\text{Al}_{1,5})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ je minerál velmi často zaměňovaný s chamositem a v RTG spektru často interpretovaný jako kaolinit. Bývá běžný v mělkovodních mořských sedimentech. Podobným minerálem, ale s vyššími obsahy Fe^{3+} je **odinit**. Je typický pro kontinentální šelfy a laguny.
- **Nepouit** $\text{Ni}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, je nikelnatým analogem lizarditu a tvoří s ním izomorfní řadu.
- **Garnierit** $(\text{Ni}, \text{Mg})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, je strukturním analogem chrysotilu s obsahem niklu.

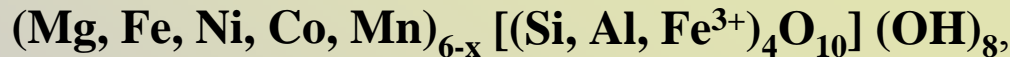
Serpentinová skupina

Greenalit $\text{Fe}^{2+}_6 \text{Si}_4\text{O}_{10} (\text{OH})_8$, je železnatým analogem lizarditu (struktura typu 1T) ale není vyloučeno, že může mít i strukturu antigoritového typu.

Amesit $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_6 \text{Al}_2 \text{Si}_4\text{O}_{10} (\text{OH})_8$, dříve řazený k chloritům je analogický ke struktuře lizarditu triklinické symetrie, pravděpodobně se vyskytuje ve více polytypech.

Cronstedtit $\text{Fe}^{2+}_4 \text{Fe}^{3+}_2 (\text{Si}_2 \text{Fe}^{3+}_2) \text{O}_{10} (\text{OH})_8$. Polovina tetraedrických pozic je obsazena Fe^{3+} , oktaedrické pozice obsazuje převážně Fe obou mocností. Ve struktuře kaolinitového typu je Fe^{3+} rozmístěno téměř pravidelně. Strukturální variabilita cronstedtitu je obrovská od neuspořádaných struktur až po pravidelné polytypy (1T, 1M, 2H₁, 6R₂ a řada dalších).

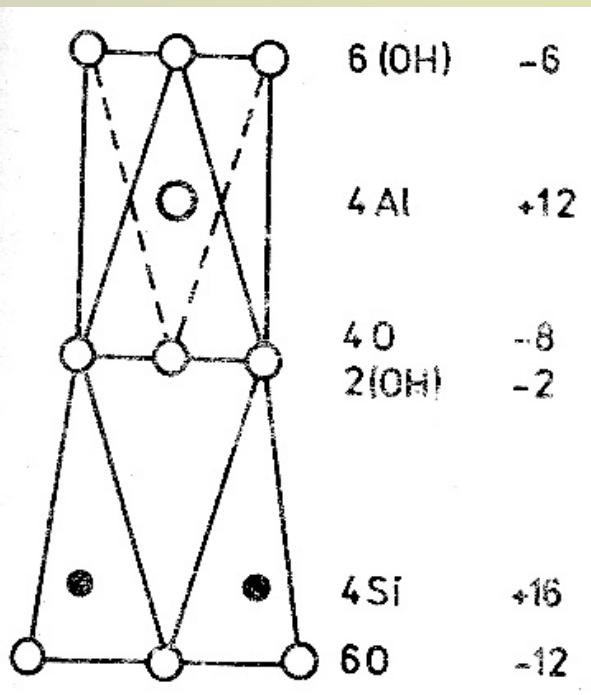
Chemické složení minerálů serpentinové skupiny je často variabilní a lze ho vyjádřit obecným vzorcem:



kde 6-x vyjadřuje možnou přítomnost vakancí.

Skupina kaolinitu

Kaolinit je dioktaedrický dvojvrstvý fylosilikát (1:1) složený z tetraedrické vrstvy Si atomů a vrstvy oktaedricky vázaných Al atomů. Apikální kyslíky tetraedrické vrstvy tvoří nedílnou část vrstvy oktaedrické. Zbylé anionty oktaedrické sítě tvoří hydroxyly. Jednotlivé 1:1 vrstvy jsou vzájemně vázány vodíkovými můstky (vazebná délka 3Å).



Bilance vrstev v ideálním případě je vyjádřena na obrázku.

Skupina kaolinitu

Do skupiny kaolinitu řadíme kaolinit (v různém stupni uspořádání), dickit, nakrit, 7Å halloysit a 10Å halloysit. V řádu několika procent se mohou ve struktuře objevovat vrstevní komplexy vermiculitového, slídového nebo smektitového typu, což vysvětluje případný **malý negativní náboj** vrstev.

Jedna z deformací vrstevního komplexu je dána dioktaedrií. Oktaedrické pozice jsou z 1/3 vakantní a dochází k posunům koordinačních aniontů podél sdílených hran a tím k „natažení“ celé sítě. Také tetraedrická síť se přizpůsobuje svou velikostí a to především vzájemnou rotací tetraedrů o 7° až 20°, čímž se celá síť deformuje a vzniká zpravidla ditrigonální uspořádání bazálních kyslíků.

Vzdálenost strukturních rovin (001) v kaolinitu je v ideálním případě 7,14 Å často však bývá až 7,2Å.

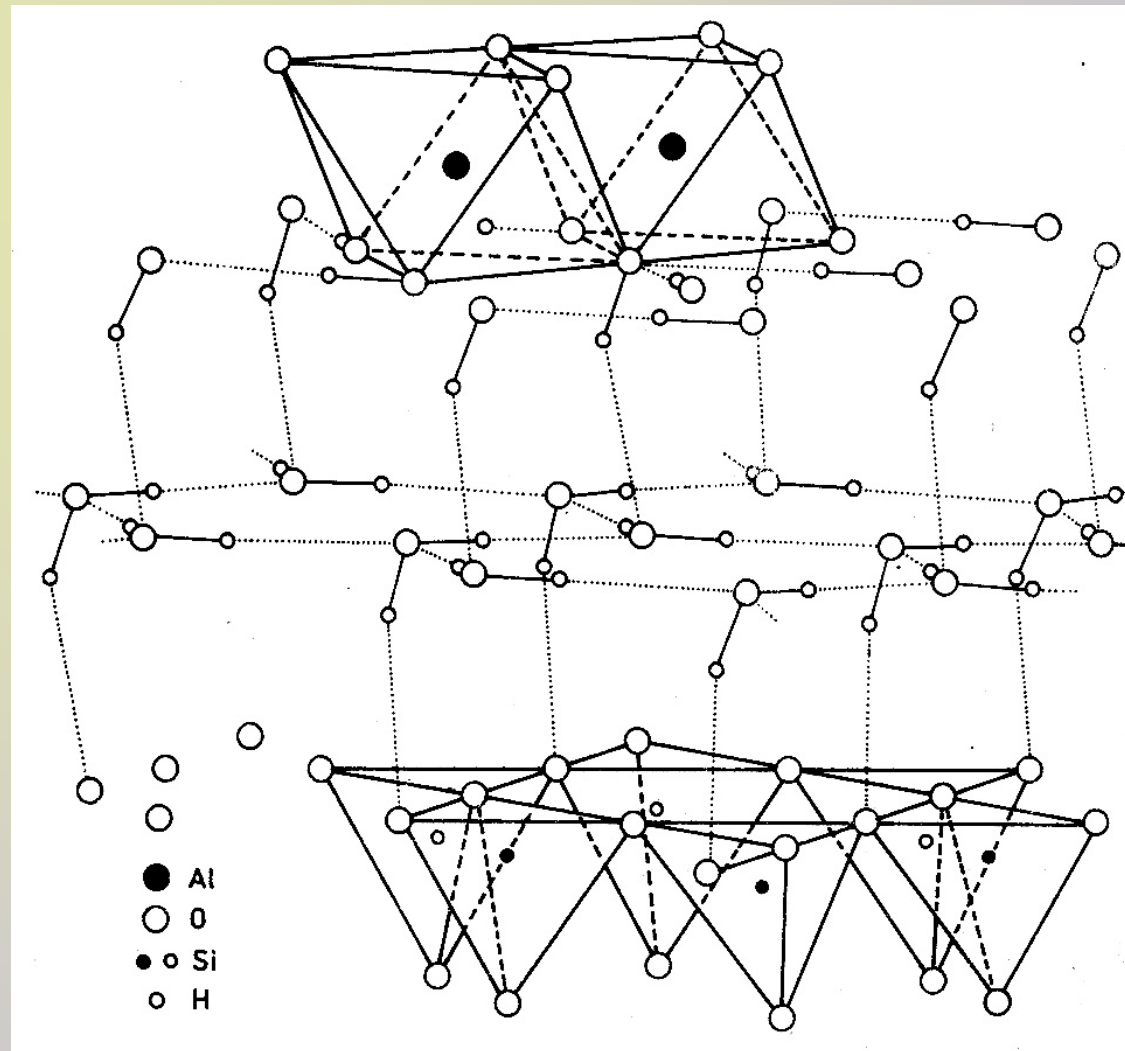
Skupina kaolinitu

Z hlediska polytypie mají kaolinit a **dickit** shodné mezivrstevní posuny a RTG práškové záznamy jsou si ve většině silných difrakcí podobné. Rozdílné umístění vakancí ve struktuře těchto dvou minerálů určuje symetrii a periodicitu osy c, což odpovídá rozdílům ve středních a slabých intenzitách práškových záznamů. **Nakrit** má posloupnost mezivrstevních posunů zcela odlišnou od kaolinitu a dickitu, takže i práškový záznam je zcela odlišný.

Vrstevní komplexy kaolinitu jsou spojeny **vazbou vodíkovým můstkem** OH - O (délka 3 Å) mezi bazálními kyslíky tetraedrické a hydroxyly oktaedrické sítě. Vzdálenosti jednotlivých vrstev jsou přibližně stejné. Uspořádání vodíkových vazeb se ale v detailu liší a je určováno různou vzájemnou polohou vrstev (x-y posuny, rotace).

Zvláštní postavení má 10Å halloysit, v jehož struktuře je mezi vrstvami kaolinitového typu (7 Å) vložena **vrstva vody** (2,9 Å). Voda může opustit strukturu velmi spontánně, stačí slabé zahřátí nebo vložení vzorku do vakua. Uvádí se, že halloysit je vysoce neuspořádané forma kaolinitu.

Skupina kaolinitu

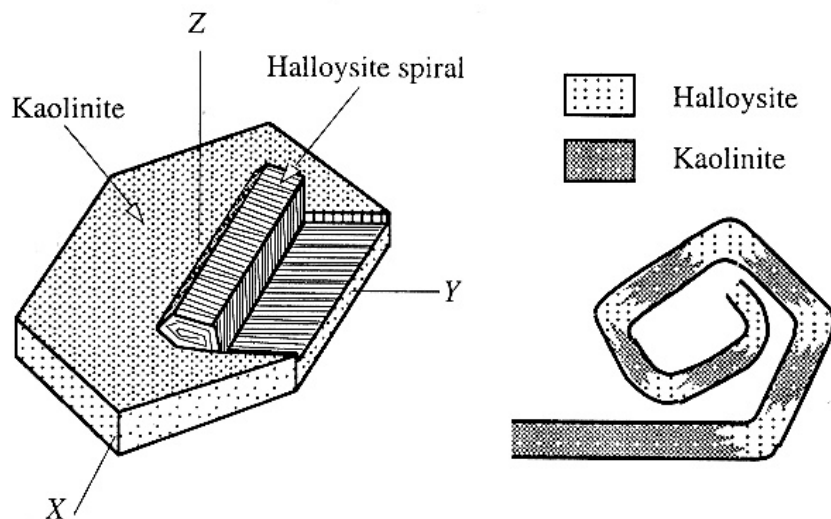


Schematické
znázornění struktury
10Å halloysitu
s vloženou
vrstvou vody.

Skupina kaolinitu

Halloysit se zpravidla vyskytuje ve formě stočených, cylindrických nebo kulovitých částic. Rozlišují se dvě formy:

- nehydratovaný halloysit se složením podobá kaolinitu $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
- hydratovaný halloysit se složením $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



Nehydratovaná forma se někdy označuje jako **metahalloysit**, zpravidla se ale používá značení halloysit (7Å) a halloysit (10Å).

Teplota vzájemného přechodu obou forem je kolem 70°C.

Byl identifikován případ vzniku kaolinitu z muskovitu ztrátou jedné tetraedrické sítě a následná tvorba halloysitu.

Skupina kaolinitu

Allophan a imogilit ($r \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 / s \cdot \text{SiO}_2 / t \cdot \text{H}_2\text{O}$, kde r, s, t jsou celá čísla) jsou minerály, které se strukturou nejvíce blíží skupině kaolinitu. Jsou amorfní nebo kryptokrystalické, poměr Si / Al je proměnlivý.

Morfologie *imogilitu* je trubičkovitá, vnější rozměr je kolem 20 Å. Základem jsou jednoduché gibsitové vrstvy zatočené do trubiček s připojenými silikátovými skupinami na vnitřní straně. Stupeň krystalinity postačuje k existenci několika poměrně širokých difrakcí v práškovém záznamu.

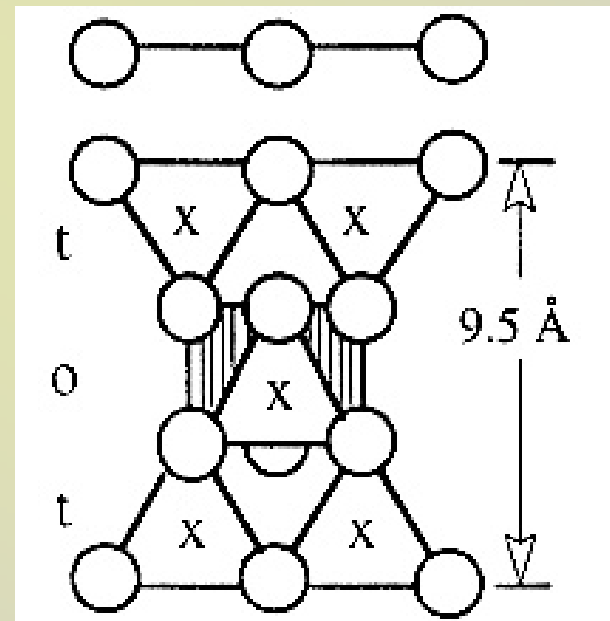
Allofán je složen z dutých kulovitých útvarů (rozměr 30 - 50 Å), které jsou ohraničeny defektními vrstvami kaolinitového typu. Obsah vody může být až 40%.

Vrstevní typ 2:1, z=0

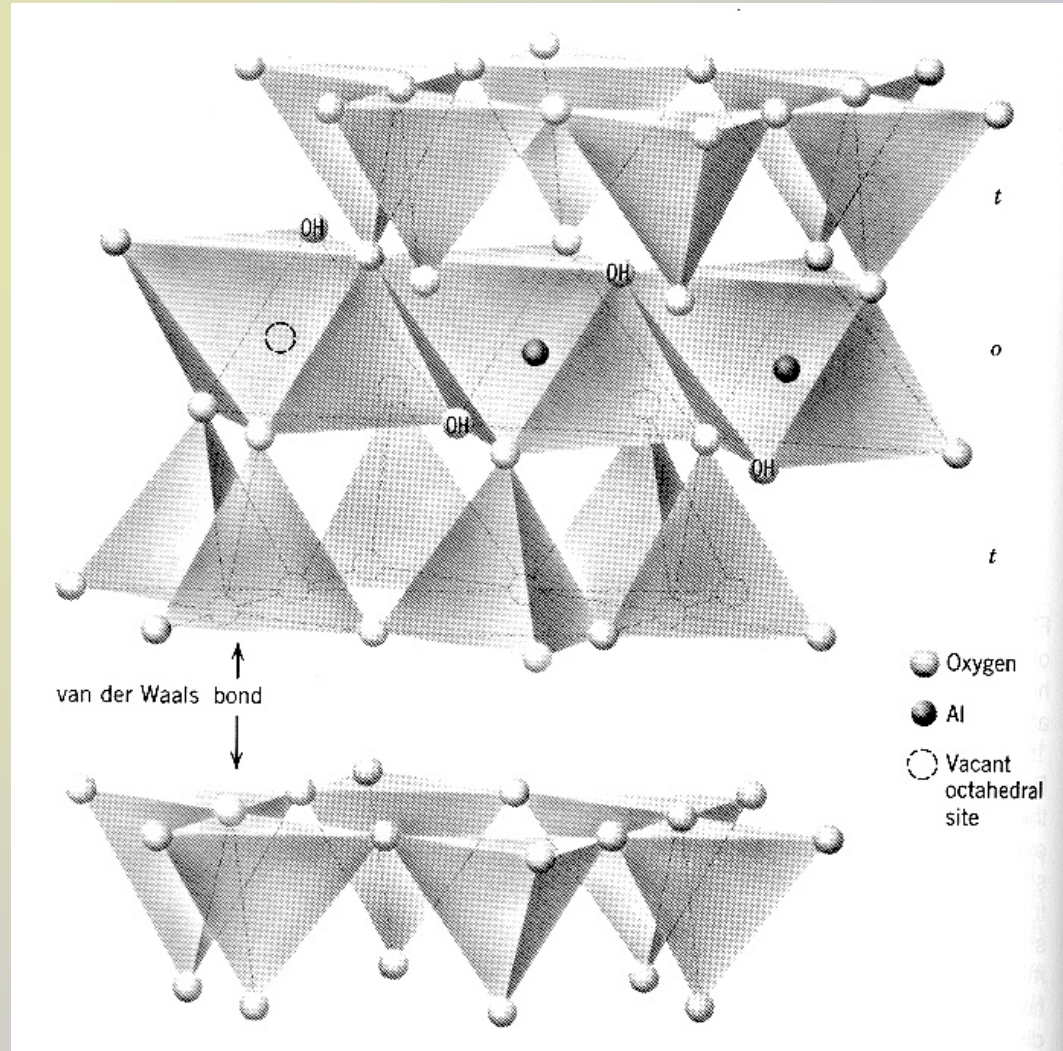
Vrstevnaté silikáty typu 2:1 můžeme rozdělit do dvou základních typů. První skupina jsou minerály s přibližně nulovým vrstevním nábojem a druhá skupina má vrstevní náboj kolem jedné. Tento vrstevní náboj se vztahuje na vzorcovou jednotku $T_4O_{10}(OH)_8$ pro 1:1 silikáty a $T_4O_{10}(OH)_2$ pro 2:1 silikáty.

V ideálním případě nemají 2:1 fyllosilikáty se $z = 0$ žádné tetraedrické a oktaedrické substituce, žádný vrstevní náboj a žádný mezivrstevní „materiál“.

Hlavními silami mezi jednotlivými t - o - t komplexy jsou van der Waalsovy mezimolekulové síly. Ty jsou zodpovědné za nízkou tvrdost, dokonalou štěpnost a „kluznost“, která umožňuje neuspořádané vrstvení.



Vrstevní typ 2:1, z=0



Schematické
znázornění struktury
2:1 (t – o – t) s $z = 0$,
na příkladu
dioktaedrického
pyrofilitu
 $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.

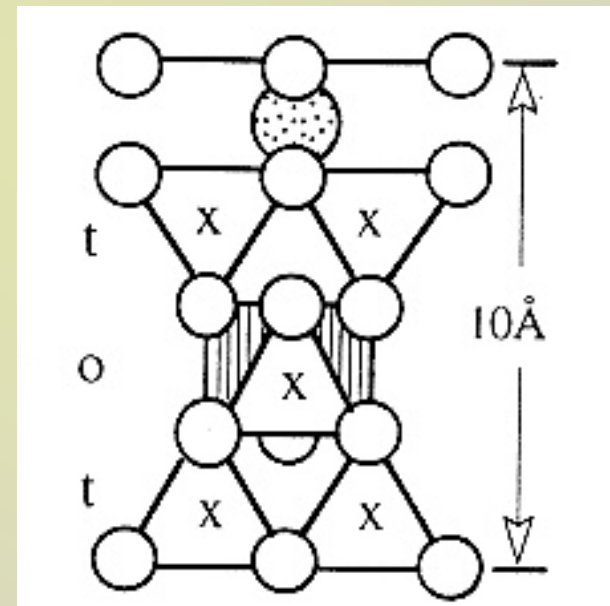
Vrstevní typ 2:1, $z \sim 1$

Vydeme-li z ideální struktury 2:1 se $z = 0$ a každý čtvrtý kation Si^{4+} nahradíme Al^{3+} , dostaneme vrstevní komplex s celkovým vrstevním nábojem -1 . Tento náboj je pak zcela kompenzován vstupem mezivrstevního kationu do mezivrstevního prostoru.

Tento model přesně odpovídá tzv. **pravým slídám**.

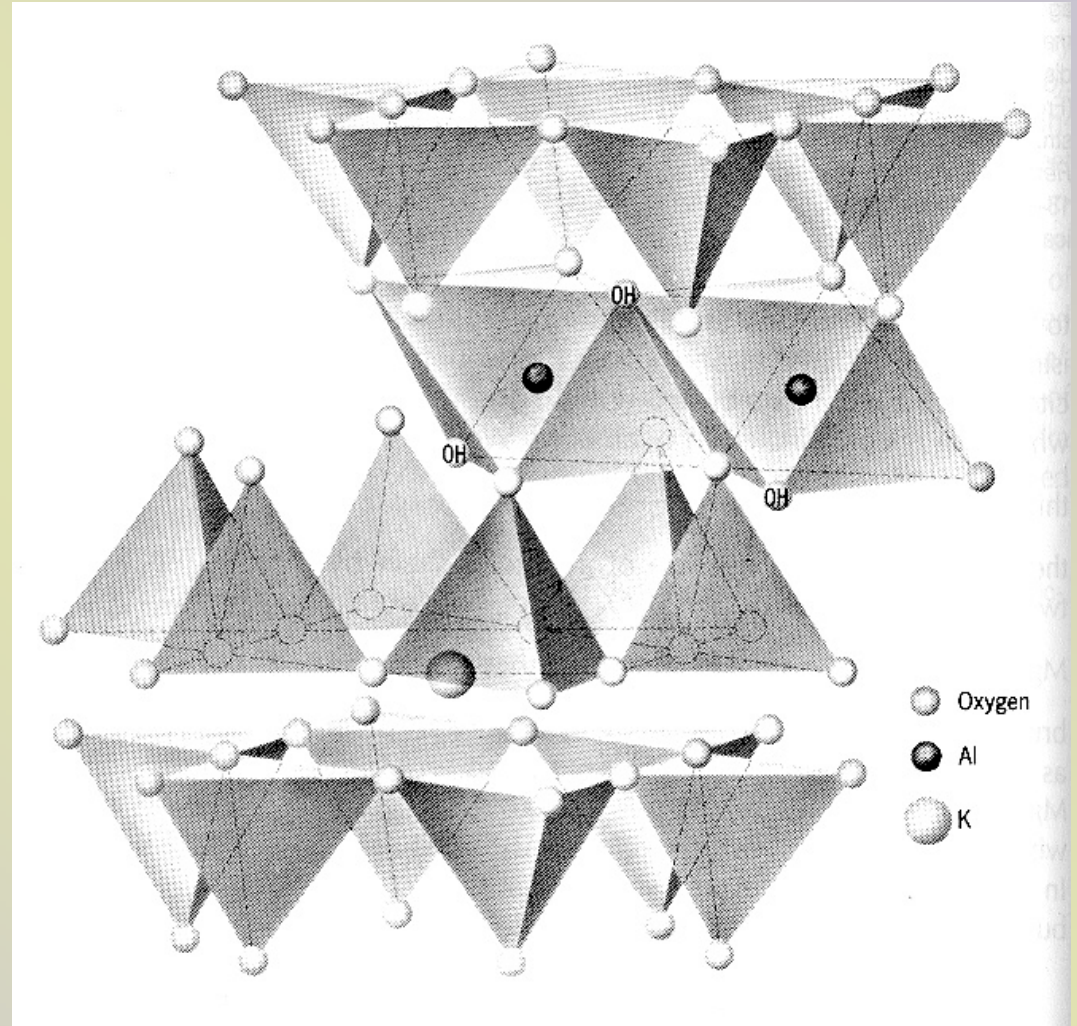
V sedimentárních horninách a půdách se velmi často setkáváme s jevem, kdy pravé slídy během zvětrávání ztrácejí část mezivrstevních kationů (hlavně K) a jejich vrstevní náboj $z < 1$.

Na okrajích agregátů se tak často mění na expandující 2:1 minerály. Slídy jsou tak velmi často předchůdci illitu a vermikulitu.



Vrstevní typ 2:1, $z \sim 1$

Schéma struktury 2:1 (t – o – t)
se $z \sim 1$, na příkladu struktury
dioktaedrického muskovitu
 $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$.



Vrstevní typ 2:1, z~1

Podskupina trioktaedrická, $(K,Na)_{x+y}(Mg,Fe^{2+},R^{3+})_{R+y}(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2$.

V oktaedrických pozicích dominuje Mg (flogopit) nebo Fe^{2+} (annit).

V tetraedrických pozicích je běžná substituce R^{3+} v poměru 1:3, čímž se kompenzuje substituce R^{3+} iontů v oktaedrických pozicích. V tetraedrických pozicích se nejčastěji setkáme s Al^{3+} , méně Fe^{3+} , v oktaedrických pozicích pak substituují nejčastěji Mn^{2+} , Li^+ , Fe^{3+} a Al^{3+} .

V mezivrstevním prostoru je vytvořena 12-četná pozice pro K^+ , Na^+ , NH_4^+ nebo Ca^{2+} .

Podskupina dioktaedrická, $(K,Na)_{x+y}[(Al,Fe^{3+})_{2-y}(Mg,Fe^{2+})_y](Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2$. Typickými příklady jsou muskovit a paragonit, které se liší pouze mezivrstevním kationem. Si-bohatá varieta se označuje jako *fengit*, kde poměr Si:Al v tetraedrických pozicích je 3,5:0,5 a *celadonit* má pouze Si^{4+} .

Možné vakance a substituce způsobují deformace v oktaedrické vrstvě a tím různé strukturní komplikace. V trioktaedrických typech je variabilita v kladu vrstev poměrně nízká. Dioktaedrické slídy vykazují naopak řadu polytypů, které jsou vhodnými modely při určování polytypie u illitu.

Vrstevní typ 2:1, $z < 1$

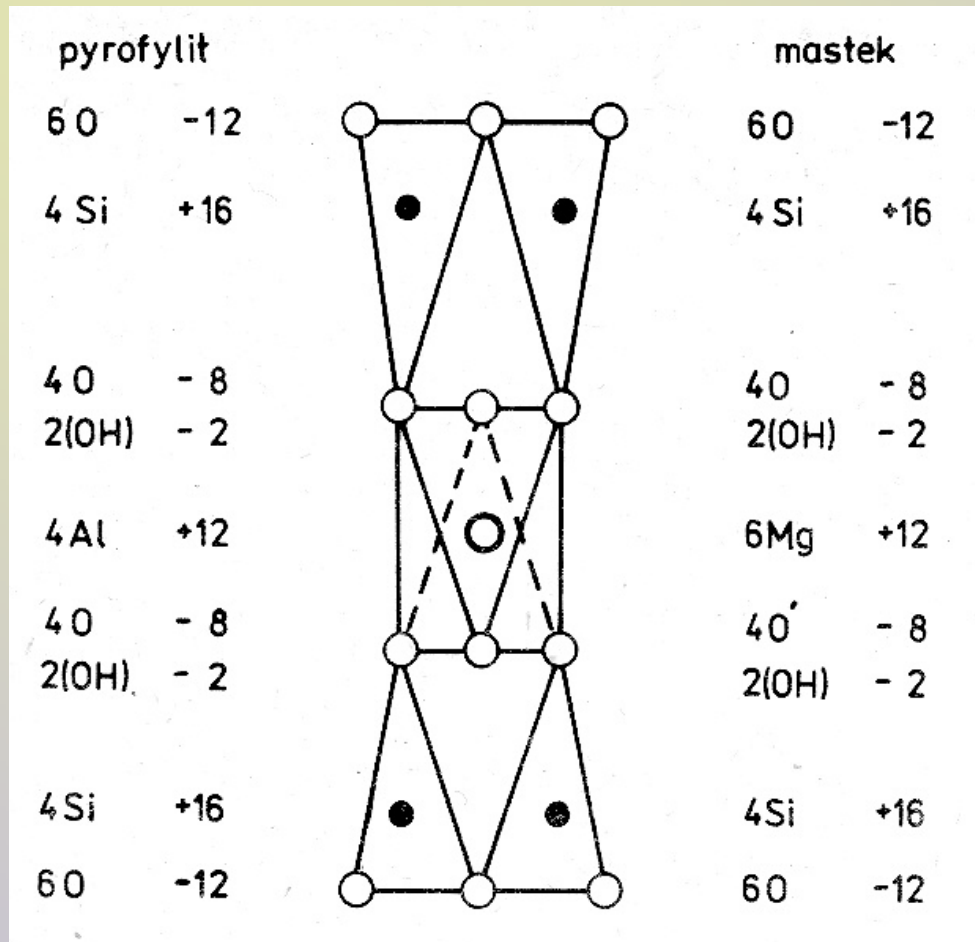
Do této skupiny řadíme především illit, glaukonit, smektity, vermikulit a chlority. I když tyto minerály vyčleňujeme na základě strukturních odlišností, často mohou plynule přecházet jeden na druhý.

Illit a glaukonit jsou téměř vždy dioktaedrické typy. **Smektity a vermikulit** mohou mít formu dioktaedrickou i trioktaedrickou.

Chlority jsou se svou hydroxylovou mezivrstvou mnohem komplikovanější, viz samostatná kapitola.

Skupina pyrofylitu a mastku

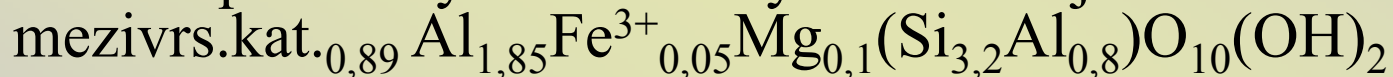
Jedná se o dioktaedrickou a trioktaedrickou formu fyllosilikátů 2:1, kdy vrstevní náboj je nulový.



Illit

Minerál strukturně velmi sblížený s muskovitem, vyskytující se v identických polytypech. Oproti muskovitu obsahuje více Si, Mg, Fe²⁺ a OH a méně tetraedrického Al a mezivrstevního K. Zpravidla se uvádí poměr Si_{3,5}Al_{0,5}O₁₀ v tetraedrické vrstvě a obsah K_{0,75} v mezivrstvě na základní vzorcovou jednotku. Je charakteristický bazálními difrakcemi d(001) = 10 Å, ale může obsahovat až 10% expandujících vrstev.

Jeden z průměrných vzorců byl stanoven jako:



Tetraedrická vrstva má vrstevní náboj -0,8. Náboj kyslíků -16 je kompenzován kationy +15,2 [(4×3,2)+(3×0,8) = 15,2].

Oktaedrická vrstva má vrstevní náboj -0,1. Náboj dvou kyslíků a dvou hydroxylů -6 je kompenzován kationy +5,9 [(3×1,85)+(3×0,05)+(2×0,1)].

Celkový náboj komplexu t- o – t v illitu je tedy -0,9 a je tedy velmi dobře kompenzován kladným nábojem mezivrstevních kationů, který byl v průměru stanoven na +0,89.

Illit

Ne všechny illity mají v mezivrstevní pozici kation K^+ . NH_4^+ illity mají hodnotu $d(001) = 10,33 \text{ \AA}$, tedy o něco větší než normální illit ($9,98 \text{ \AA}$). Drits et al. (1997) odvodil rovnici $C(NH_4) = 2,857 d_{001} - 28,51$, kde $C(NH_4)$ je počet kationů NH_4 v mezivrstvě na základ $O_{10}(OH)_2$.

Takové illity s vyšším $d(001)$ jsou ale často interpretovány jako illity s podílem smectitu.

Termín illit, zavedl ho Grim et al. (1937) podle státu Illinois, je v současné době používán dvojznačně. V prvním významu máme na mysli materiál slídového typu ve velikosti jílové frakce, v druhém významu jde o konkrétní minerál.

Pro význam prvního typu se doporučuje používat termín **illitický materiál**.

Polytypy illitu reflektují okolní podmínky, sekvence $1M_d - 1M - 2M_1$ odpovídá podmínkám stoupající teploty a tlaku.

Glaukonit

Glaukonit je Fe bohatá **dioktaedrická slída** se zastoupením Al^{3+} nebo Fe^{3+} v tetraedrických pozicích vyšším než 0,2 na vzorcovou jednotku a obsah oktaedrických R^{3+} kationů je vyšší než 1,2 atomu na vzorcovou jednotku. V oktaedrických pozicích platí, že **$\text{Fe}^{3+} \gg \text{Al}^{3+}$** . Se vzrůstajícím obsahem Al v oktaedrických pozicích může glaukonit volně přecházet do illitu. Oproti illitu má glaukonit vyšší obsazovací faktor v mezivrstevní pozici. Byl nalezen pouze v polytypech 1M a 1Md.

Pojem glaukonit by měl být vyhrazen pouze pro daný minerální druh, pro materiál mořských sedimentů zelené barvy a často i s vysokým podílem glaukonitu by se mělo používat termínu „glaukonitový“ materiál.

Glaukonit

Glaukonit vzniká **recentně** v mořských sedimentech v oblasti mezi šelfem a kontinentálním svahem. Pro jeho vznik a diagenezi je potřeba oxidační prostředí, organický materiál a poměrně dlouhý čas.

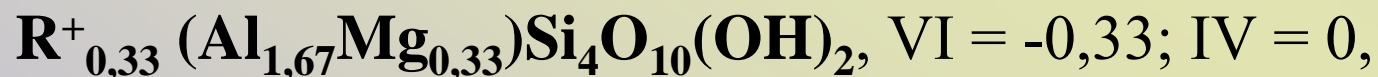
Samotný glaukonit vzniká zpravidla přes mezistádia – minerály smektitového a illitového typu. Z RTG difrakčního záznamu lze na základě poloh bazálních difrakcí stanovit „zralost“ glaukonitu (Odin, 1988) a tím i relativní stáří sedimentu.

Smektity

Smektit je označení pro celou skupinu minerálů, které mohou být di- nebo trioktaedrické. Jejich charakteristickou vlastností je schopnost expandovat a smršťovat svoji strukturu. Při expanzi bývá mezivrstevní kation nahrazen jiným kationem a mluvíme o **kationové výměnné kapacitě (CEC)**.

Expanze je zpravidla vyvolána vstupem vody nebo jiného polárního organického rozpouštědla (etylen glykol) do mezivrstevních prostor.

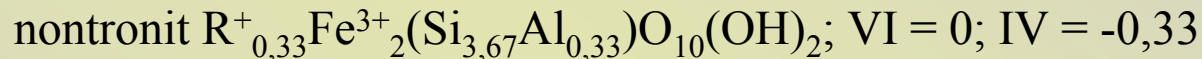
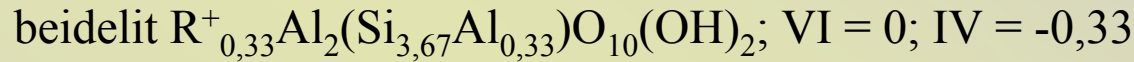
Ve skupině dioktaedrických smektitů může pocházet vrstevní náboj z oktaedrické vrstvy, což vyjadřuje obecný vzorec montmorillonitu:



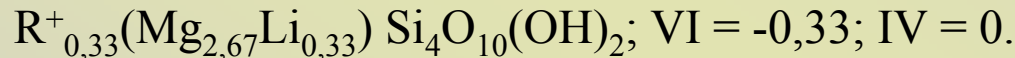
kde VI a IV představují náboj oktaedrické a tetraedrické vrstvy, R je vyměnitelný kation v mezivrstevním prostoru.

Smektity

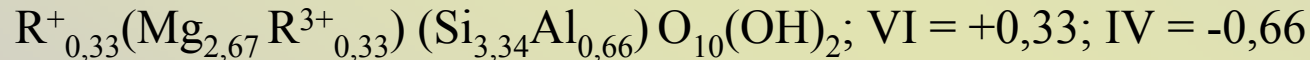
Smektity, ve kterých je vrstevní náboj výsledkem substitucí v tetraedrické vrstvě, jsou **beidellit** a **nontronit**. Jejich ideální vzorce jsou následující:



Ve skupině trioktaedrických smektitů převažují oktaedrické substituce v **hectoritu**



Od ostatních smektitů se poněkud liší **saponit**, ve kterém pozitivní náboj oktaedrické vrstvy kompenzuje velký negativní náboj tetraedrické vrstvy:



Obecně se za smektity považují minerály s nábojem vrstevního komplexu v intervalu -0,2 až -0,6. Vlastnosti jednotlivých smektitů jsou poměrně proměnlivé a to i v závislosti na typu mezivrstevního kationu.

Smektity

Původ smektitů není zcela jasnou záležitostí. Jedním z důležitých zdrojů je alterace vulkanických skel bohatých na Si nebo mohou vznikat z vulkanických popelů.

V půdách se předpokládá vznik smektitů z illitu, kaolinitu a chloritů.

Při zahřívání ztrácí smektity mezivrstevní vodu při teplotách 100° až 200°C, zatímco hydroxylová voda opouští strukturu při asi 550°C.

Při 750°C je smektit zcela bezvodý a parametr c je 9,6 Å.

Montmorillonit vysušený na vzduchu při normální teplotě má $d(001) = 15,2$ Å, zatímco po nasycení etylén glykolem stoupne hodnota nad 17 Å.

Vermikulit

Složení vermikulitu můžeme odvodit z biotitu, kdy Fe^{2+} nahradíme Fe^{3+} a snížíme tím náboj vrstvy: $[(\text{Mg}, \text{Fe}^{3+})_3(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_2]^-$. V mezivrstevním prostoru se pak setkáme s hydratovanými iony $[4\text{H}_2\text{O}(\text{Mg}_{0,5})]^+$.

Nábojová distribuce je podobná saponitu – pozitivní náboj oktaedrické vrstvy redukuje negativní náboj tetraedrické vrstvy. Podle nomenklatury se náboj t-o-t vrstvy pohybuje v intervalu 0,6 – 0,9.

Identifikace vermikulitu je velmi obtížná díky jeho těžko vysvětlitelným proměnlivým vlastnostem. Podle dosavadních znalostí lze vermikulit začlenit do tří chemických řad:

- biotit - trioktaedrický vermikulit - trioktaedrický smektit
- muskovit - dioktaedrický vermikulit - dioktaedrický smektit
- trioktaedrický chlorit - trioktaedrický vermikulit

Vermikulit ve své struktuře velmi často obsahuje vrstvy svých předchůdců a tak se můžeme setkat se smíšenými strukturami muskovit/vermikulit, biotit/vermikulit, illit/vermikulit nebo chlorit/vermikulit.

Vermikulit

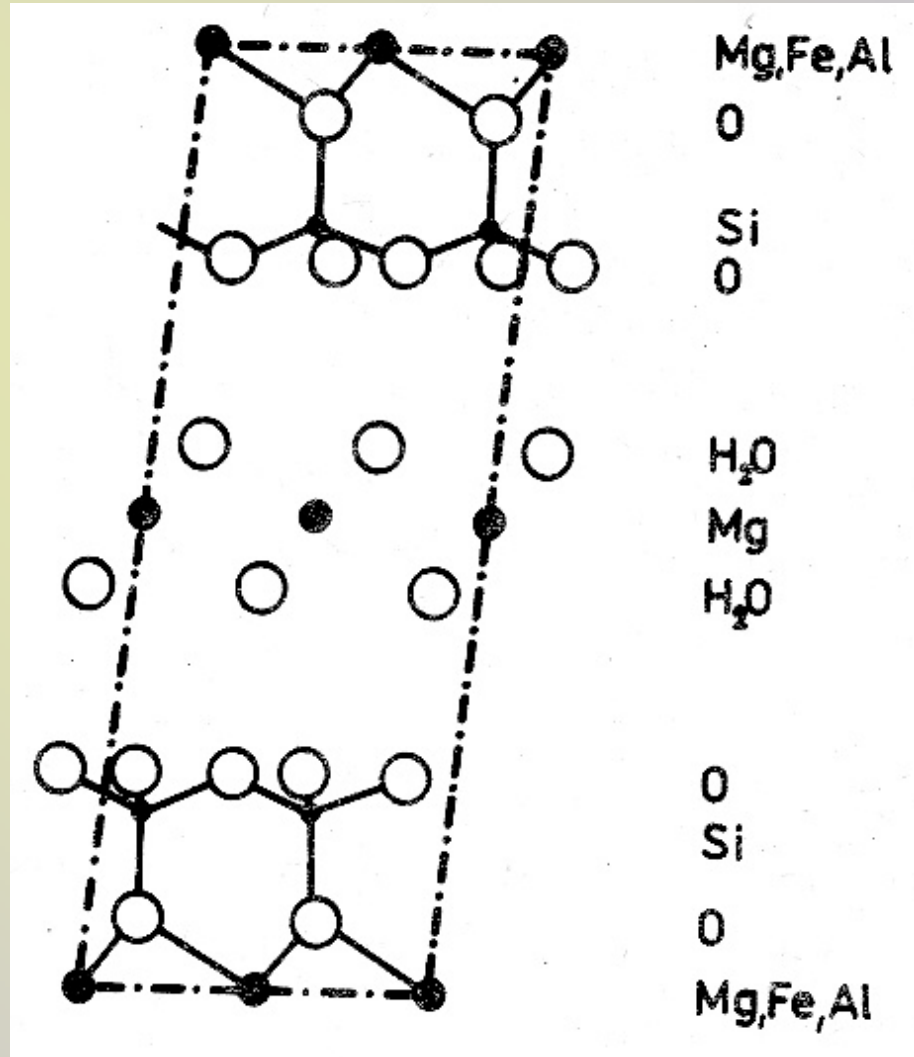
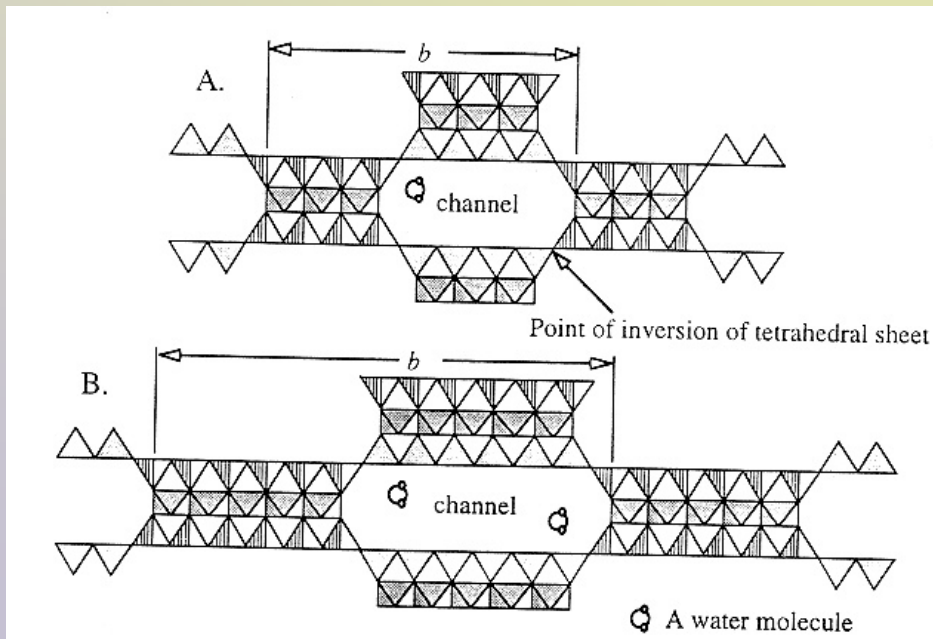


Schéma struktury
vermikulitu se
zaměřením na
hydratované ionty v
mezivrstevním prostoru.

Sepiolit, palygorskit

Oba minerály se vyskytují v aridních nebo semiaridních půdách, mořských sedimentech nebo vznikají při zvětrávání např. hadcových hornin.

Jejich struktura spadá mezi 2:1 silikáty, ale od ostatních jílových minerálů se liší oktaedrickými vrstvami uspořádanými do pásů. Tetraedry jsou děleny do pásů po dvou (palygorskit) nebo třech (sepiolit) řadách. Kanály mezi pásy mají 4 – 9,5 Å a mohou podobně jako zeolity obsahovat vyměnitelné kationy. Ve struktuře jsou dva typy vody – jedna je ve vazbě s oktaedrickými ionty a druhá je zeolitového typu.



A. Palygorskit s b parametrem 18 Å

B. Sepiolit s b parametrem 27 Å

Smíšené struktury jílových minerálů

Ze studia smíšených struktur (v originále „mixed-layered clay minerals“) vyplývá, že změny ve strukturách mají trend od metastabilních, vysoce neuspořádaných a vrstevně variabilních jílových minerálů směrem k vysoce uspořádaným, bezdefektním fázím.

Hnací silou těchto změn jsou čas, zvyšující se úroveň teploty a tlaku, migrace fluid, případně tektonické jevy.

Pro minerály, tvořené ze dvou nebo více typů vrstev, se používají označení **smíšená struktura** (mixed-layering, interlayering, interstratification). Tento pojem se nevztahuje na mechanické směsi.

Interstratifikace více jak dvou složek je vzácná.

Vrstvy jsou vždy skládány ve směru kolmém na krystalografickou osu z. Klad vrstev může být náhodný, částečně pravidelný nebo pravidelný.

Většina smíšených struktur jílových minerálů má tendenci spíše k uspořádanému vrstvení, zvláště je-li jedna z komponent bobtnavá.

Smíšené struktury jílových minerálů

Vrstvení dvou nebo více jílových minerálů ve směru z není ničím překvapivým, když si uvědomíme, že jsou všechny tvořeny ze stejných modulů oktaedrických a tetraedrických vrstev.

Srůst jednoho minerálu s druhým, kdy obě struktury jsou si podobné ve dvou směrech (2D) se označuje jako **epitaktický srůst**. U jílových minerálů je to běžný jev.

Na smíšenou strukturu lze také nahlížet jako na směs dvou koncových členů a také se mnohem častěji setkáme se smíšenou strukturou illit/smektit, než s jednotlivým illitem a smektitem. Některé méně běžné smíšené struktury jsou:

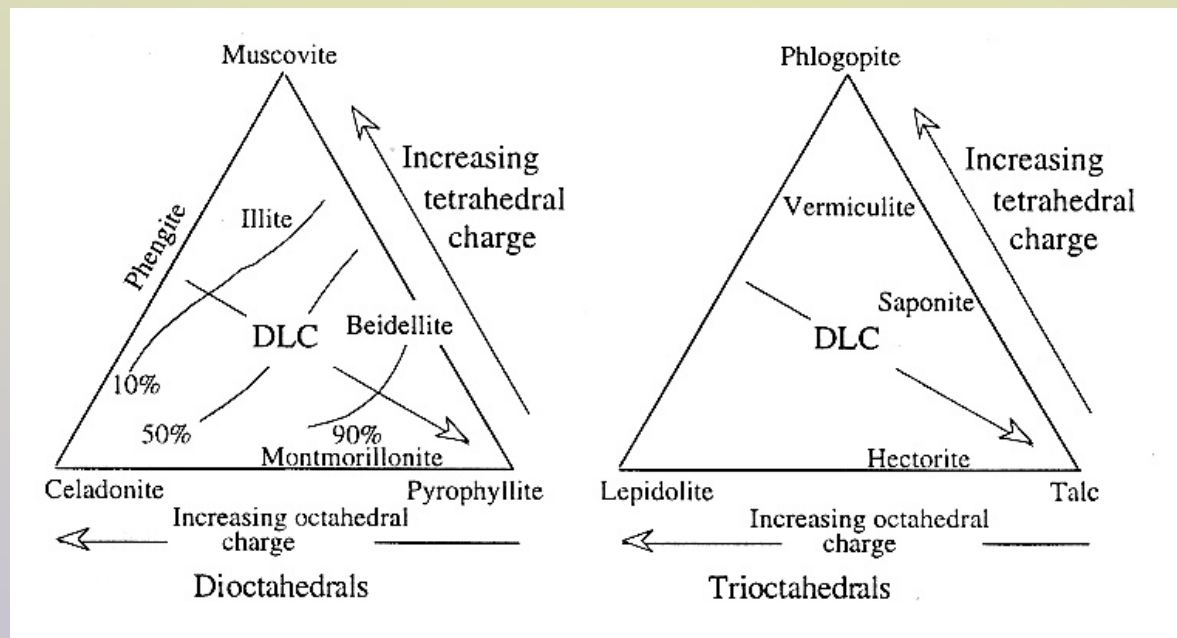
aliettite	1:1	mastek/trioktaedrický smektit
corrensite	1:1	trioktaedrický chlorit/trioktaedrický smektit
hydrobiotit	1:1	biotit/vermikulit
kulkeite	1:1	mastek/chlorit
rectorite	1:1	dioktaedrická slída/dioktaedrický smektit
tosudite	1:1	dioktaedrický chlorit/smektit

Smíšené struktury jílových minerálů

Smíšené struktury jílových minerálů s nedokonalým uspořádáním můžeme zaznamenat u 2:1 vrstev se $z < 1$, kde řada minerálů přechází jeden na druhý.

Obecné chemické vztahy dioktaedrických a trioktaedrických jílových minerálů jsou v diagramu. Linie pro 10%, 50% a 90% jsou pro obsah bobtnavých vrstev v illit/smektitu.

DLC = směr snižování vrstevního náboje.



Smíšené struktury jílových minerálů

Řada nedokonale uspořádaných smíšených struktur jílových minerálů jako illit/smektit (I/S) nebo chlorit/smektit (C/S) jsou důležité nejen z hlediska svého kvantitativního zastoupení, ale i jejich využití pro interpretaci geologické historie. Řadě struktur I/S je věnována značná pozornost, protože slouží k určení **zralosti organických materiálů** v sedimentačních bazénech.

Voda z mezivrstev smektitu je při zrání uvolňována a místo zaujímá illit. Proces je velmi významný při pohybu ropy v horninovém prostředí.

Rovněž chlorit tvoří dvoukomponentní interstratifikované minerály s ostatními vrstevnatými silikáty typu: biotit/chlorit, illit/chlorit, mastek/chlorit nebo vermikulit/chlorit.

Illit/smektit (I/S)

Hower et al. (1976) definovali vznik illitu ze smektitu za diagenetických podmínek rovnicí:

K-živec + smektit → illit + chlorit + křemen.

Potřebný draslík pochází z K-živce nebo jiných K-minerálů. Bylo zjištěno, že obsahují-li minerály I/S méně než 50% vrstev illitu, jsou vrstvy uspořádány náhodně, při objemu 55 – 65% illitu se mění uspořádání na R1 a je-li přítomno víc jak 75% illitu je uspořádání R3.

Illit/smektit zřídka přesahuje hranici 80% illitu, což je dáno deficitem K pro vznik illitu.

Jiní autoři zase uvádějí, že Al potřebný ke vzniku illitu je získán rozpadem části smektitu.

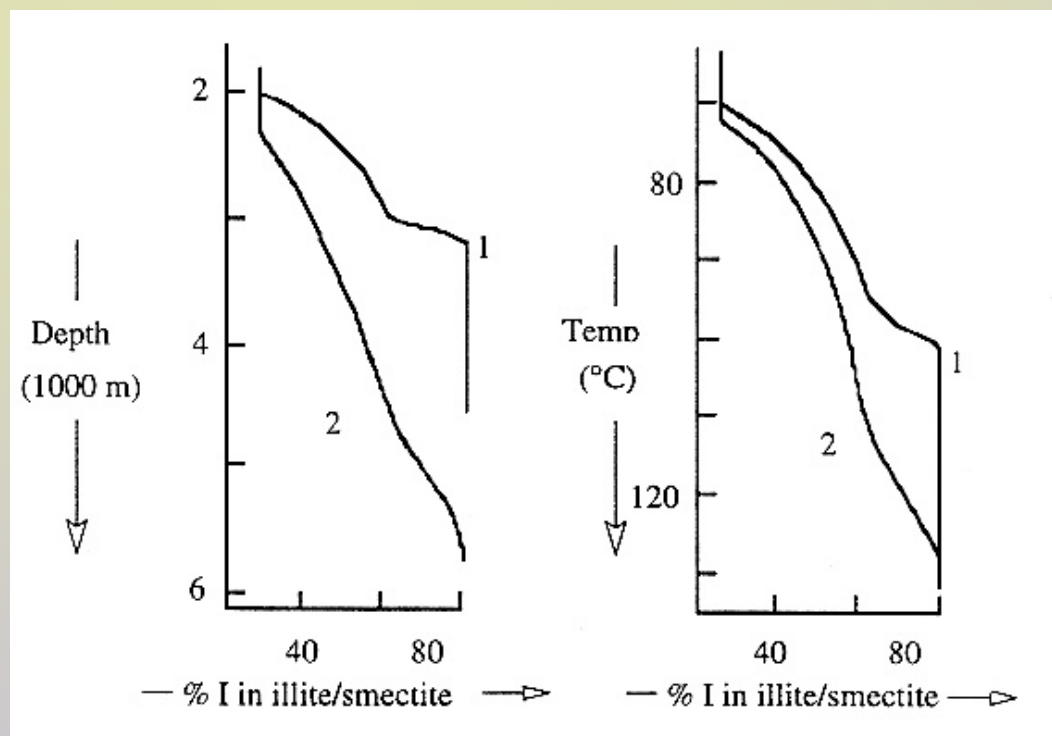
Přechody smektit → illit, označované jako illitizace smektitu, vyžadují čas, teplotu a zdroj draslíku. Tepelná energie, která stimuluje reakci, může pocházet:

- z termálního gradientu
- z hydrotermálních fluid
- z intruze magmatického tělesa

Přechod smektitu na illit probíhá snadněji a dříve ve více permeabilních horninách.

Illit/smektit (I/S)

Pro přechod smektitu na illit je dalším rozhodujícím faktorem čas. V řadě sedimentárních komplexů nebyl illit zjištěn až do hloubky 200 m. Lze tedy říci, že kinetika celé přeměny je kontrolována časovou i teplotní funkcí. Dobře to dokumentuje graf závislosti množství illit/smektitu na hloubce a teplotě.



1. eocení sediment
2. pleistocení sediment

Illit/smektit (I/S)

Někteří autoři zastávají názor, že alespoň část přechodů smektit→illit probíhá náhle. Při okamžité diagenезi je veškerá smektit illitizován ve stejný okamžik.

Model přechodu smektit → illit podle Mac Ewana zahrnuje náhodně nebo pravidelně srostlé vrstvy illitu a smektitu jako pevné sekvence, které rozptylují RTG záření. Na rozdíl od běžných modelů se komplexy dělí ve středu oktaedrických vrstev. Přechod smektit → illit probíhá přeskupením struktury bez porušení kladu vrstev.

Tzv. základní **částicový model** předpokládá tloušťku základní částice 10 Å. Částice illitu musí být mocná alespoň 20 Å a je složena ze dvou 10 Å částic propojených mezivrstevním draslíkem. Jsou-li dvě částice spojeny hydroxylovou vrstvou (s Mg a Fe), vznikne chlorit s tloušťkou 24 Å. Povrch částic může adsorbovat vodu nebo organické molekuly. Illitová částice tak může narůst až na 30- 50 Å. Model předpokládá, že částice nejsou srostlé epitakticky.

Illit/smektit (I/S)

Smíšená struktura illit/smektit Podle Mac Evanova modelu a modelu základních částic.

