

# Aplikovaná RTG prášková difraktometrie

Identifikace jílových minerálů

# Obecné zásady

Při shromažďování a analýze RTG dat jílových minerálů musíme brát ohled na následující důležité skutečnosti:

Ne všechny minerály v jílové frakci musí být nutně jílové minerály

RTG difrakce je velmi účinná metoda, ale někdy se neobejde bez doplňujících dat (např. chemická nebo DTA analýza).

Analýza jílových minerálů může být rozdělena do dvou stupňů:

**Kvalitativní analýza**, která umožní identifikaci jílových minerálů popř. i nejílových složek v horninovém vzorku.

**Kvantitativní analýza** je schopna stanovit procentuelní zastoupení jílových složek, ale v případě jílových minerálů je velmi obtížná a řada autorů mluví spíše o umění než vědě. V každém případě vyžaduje značné zkušenosti.

# Obecné zásady identifikace

Proces kvalitativní analýzy začíná identifikací **nejsilnějších difrakcí**, které jsou přiřazeny určitému minerálu a zpětně jsou pak identifikovány difrakce nižších intenzit, patřící tomuto minerálu.

Takto potvrzená příslušnost difrakcí je eliminována ze záznamu při dalším zpracování. Zbývá difrakční maxima jsou pak podrobena dalšímu kolu této procedury a postupně jsou identifikovány všechny difrakce v záznamu.

Častým minerálem jílové frakce je **křemen**, který může difrakční záznam komplikovat, ale velmi často ho lze využít vzhledem k neměnnosti jeho struktury jako **vnitřní standard** pro přesné určení poloh ostatních difrakcí.

Přesné d-hodnoty jílových minerálů jsou nutné především u smíšených struktur a jejich korekce je nutná vzhledem k snadnému vzniku instrumentálních aberací u reflexního uspořádání.

# Obecné zásady identifikace

Identifikace jílových minerálů RTG práškovou diffrakcí se provádí z **orientovaných preparátů**, kde je vyšší intenzita bazálních diffrakcí (00l).  
Obecné difrakce (hkl) jsou z hlediska základní identifikace bezvýznamné, protože změny ve strukturách jílových minerálů v rovině x-y jsou minimální.

Karty JCPDS jsou v některých případech identifikace jílových minerálů zavádějící, protože většina z nich odpovídá náhodné orientaci vzorku.

Difrakční záznamy jílových minerálů vykazují nápadné charakteristiky:

v pozici diffrakcí

v intenzitách diffrakcí

ve tvaru diffrakcí

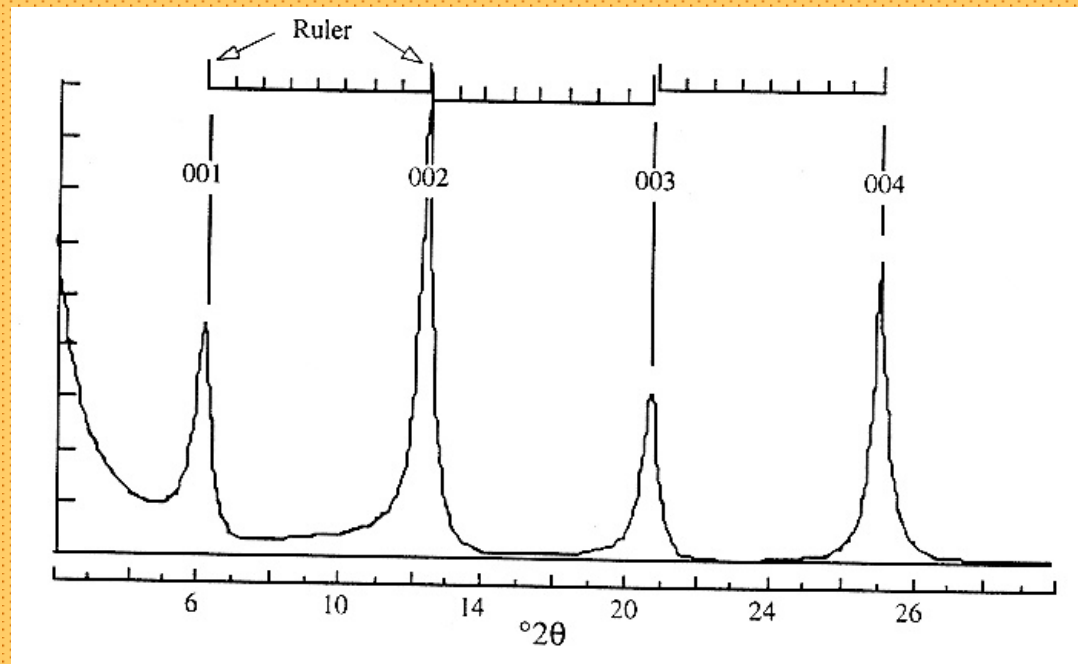
v pološířce diffrakcí (FWHM)

# Obecné zásady identifikace

Poloha difrakcí je definována Braggovou rovnicí, ve které můžeme v případě bazálních difrakcí (jeden rozměr) nahradit řád difrakcí  $n$  hodnotou  $l$  a rovnici zapsat jako  $l\lambda/2d = \sin\Theta$ . Dostáváme tak dvě konstanty:  $d = d(001)$  a  $\lambda$ .

Pokud uvažujeme malý úhel  $\Theta$ , úhel může být nahrazen sinem tohoto úhlu a dostáváme  $\Theta = l \times \text{konstanta}$ . Prakticky to znamená, že na nízkých difrakčních úhlech jsou jednotlivé členy difrakční sady (00 $l$ ) **stejně vzdálené**.

Na obrázku je zřejmé pravidelné posunutí bazálních difrakcí chloritu.



# Obecné zásady identifikace

**Intenzity difrakčních maxim** jílových minerálů jsou kontrolovány chemickým složením, pozicí atomů ve struktuře, fyzikálními charakteristikami vzorku a geometrií difraktometru.

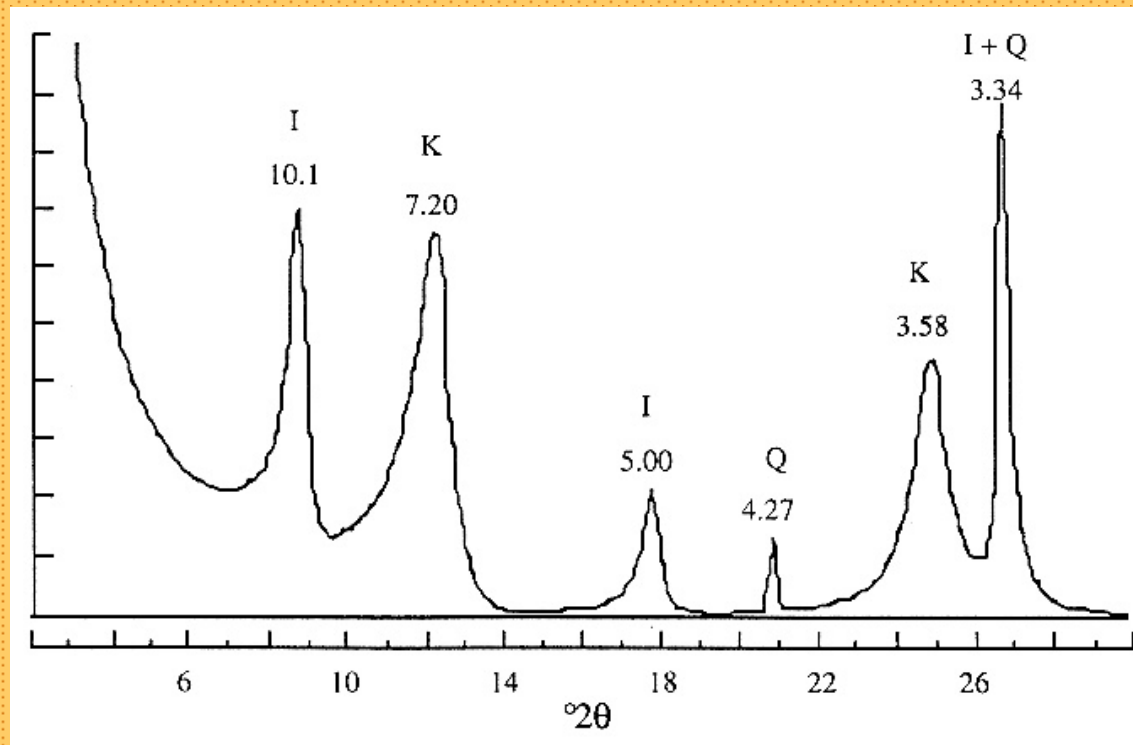
**Pološířka** bazálních difrakcí jílových minerálů je nepřímo úměrná střední vzdálenosti difrakčních rovin v opticky koherentní doméně (tloušťka krystalitu). Velmi dobře krystalické minerály s doménami ve stovkách Å (křemen) mají difrakce velmi ostré (malá pološířka FWHM). U jílových minerálů, kde je velikost domén jen v desítkách Å se difrakce rozšiřují.

Při kvalitativní analýze nám již letmý pohled na difrakční záznam zpravidla prozradí, jsou-li přítomny jílové minerály nebo zda jsou přítomny jiné minerály.

Bazální difrakce jednoho jílového minerálu mají **stejnou pološířku**, takže objeví-li se difrakce s jinou hodnotou pološířky, můžeme uvažovat o přítomnosti dvou různých jílových minerálů.

# Obecné zásady identifikace

Směs illitu, kaolinitu a křemene prozrazuje na první pohled přítomnost tří fází, které poznáme podle pološířek. Nejostřejší difrakce vykazuje křemen, naopak největší pološířku mají difrakční maxima kaolinitu. Jedna z difrakcí illitu se překrývá s nejsilnější difrakcí křemene.



# Obecné zásady identifikace

Identifikace jílových minerálů se provádí uvážlivým **porovnáváním pozic a intenzit** difrakčních maxim s literaturou. Vzorky s jedním jílovým minerálem se identifikují relativně snadno, komplikovanější situace nastává, je-li ve vzorku více jílových minerálů.

U směsí více jílových minerálů je zpravidla nejosvědčenějším postupem kladení si otázek:

Je přítomen kaolinit?  
Je přítomen illit?  
atd.

Po zodpovězení otázek tohoto typu dostáváme obraz o jílových minerálech v dané směsi.

V dalším kroku přikročíme k identifikaci difrakcí, které nebyly přiřazeny žádnému jílovému minerálu. Jedná se zpravidla o mastek, pyrofylit, paragonit, oxidy a hydroxidy železa, které mohou mít difrakce s pološířkou jako u běžných jílových minerálů. Jsou-li přítomny ostré difrakce, ověřujeme přítomnost např. křemene nebo karbonátů.

Při identifikaci vždy postupujeme od difrakčních maxim na nejnižších úhlech  $2\Theta$ . Výše uvedený postup můžeme považovat za základní kvalitativní fázovou analýzu, kde identifikujeme přítomnost určitých typů, např. smektit, bez bližší charakterizace.

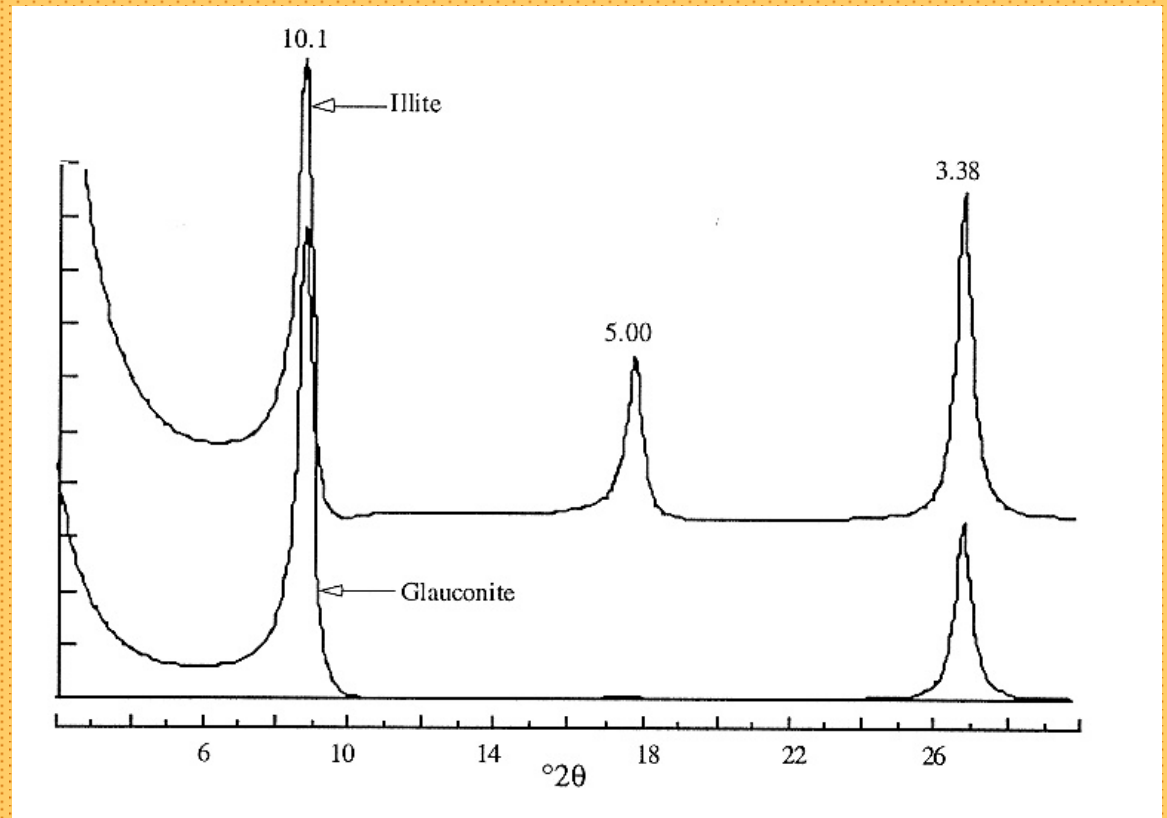


# Illit a glaukonit

Difrakční záznam illitu a gloukonitu je obtížné zaměnit s ostatními jílovými minerály.

**Glaukonit** má vyšší poměr intenzit 001/003 a má velmi slabou nebo chybějící difrakci 002, což je výsledkem rozptylu na oktaedricky vázaném Fe.

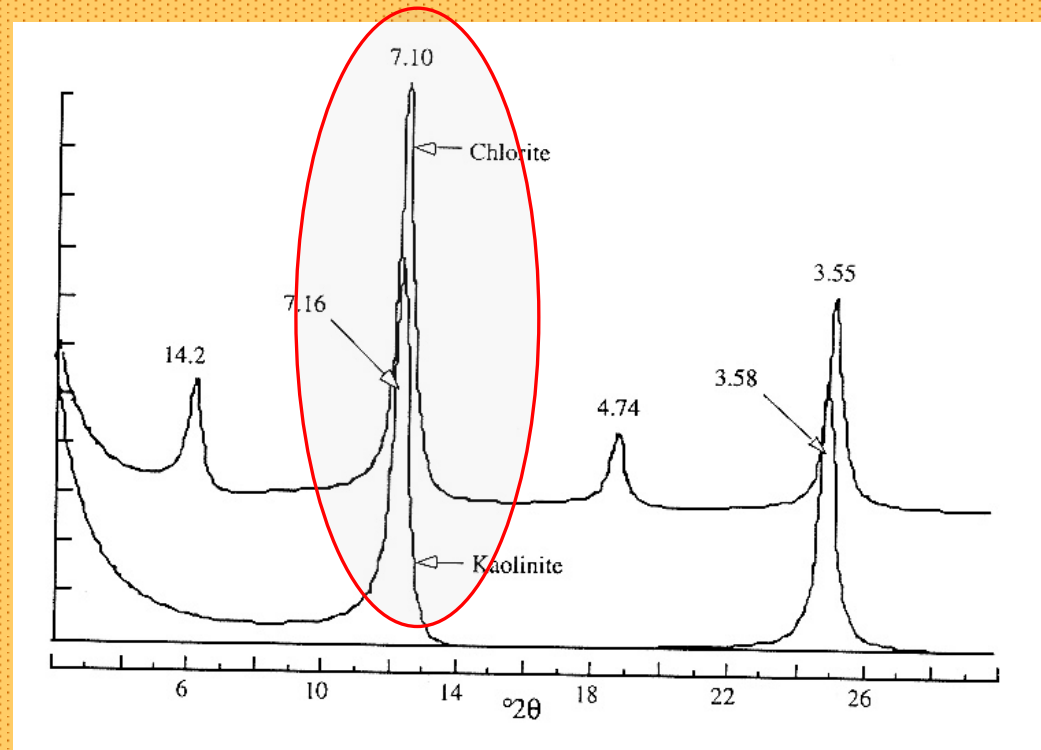
**Dioktaedrický glaukonit** je snadno zaměnitelný s trioktaedrickým flogopitem a biotitem, pomůže difrakce 060.



# Chlorit a kaolinit

Oba minerály zpravidla nebývají ve stejné geologické pozici, ale jejich případné rozlišení vyžaduje určitou pozornost.

Bazální difrakce chloritu do značné míry překrývají bazální difrakce kaolinitu. Chlority s vysokým obsahem Fe mají slabé bazální difrakce lichého řádu a tak se může stát, že zcela chybí 001 a 003 a záměna s kaolinitem je snazší.



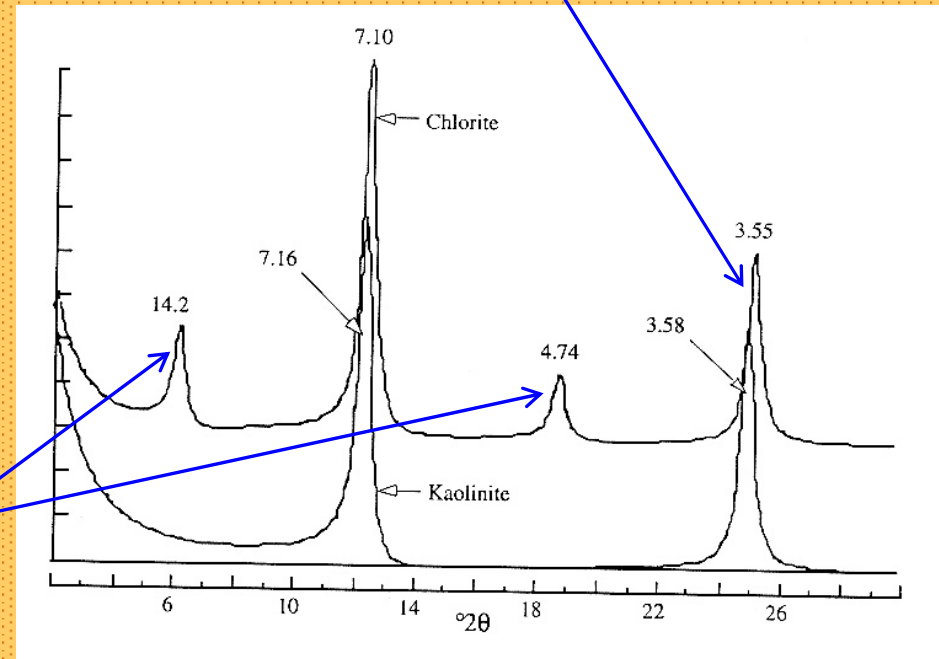
# Chlorit a kaolinit

Je několik možností, jak rozlišit oba minerály:

Určitým indikátorem přítomnosti obou minerálů je větší pološířka difrakce na  $25^\circ$  než je pološířka na  $12,5^\circ$   $2\Theta$ .

Poměr intenzit linií kaolinitu 002/003 je zpravidla kolem 10. Pokud je změřený poměr vyšší, lze předpokládat příspěvek intenzity od chloritu 004. Doprovodným znakem je přítomnost linií 001 a 003, ale ty mohou být velmi slabé.

Většina kaolinitů má difrakci 002 na  $24,9^\circ$   $2\Theta$  (pro Cu záření), zatímco chlorit má 004 na  $25,1^\circ$   $2\Theta$ . Budou-li krystality dostatečně velké, budou obě difrakce ostré a je možné jejich vzájemné rozlišení.



# Chlorit a kaolinit

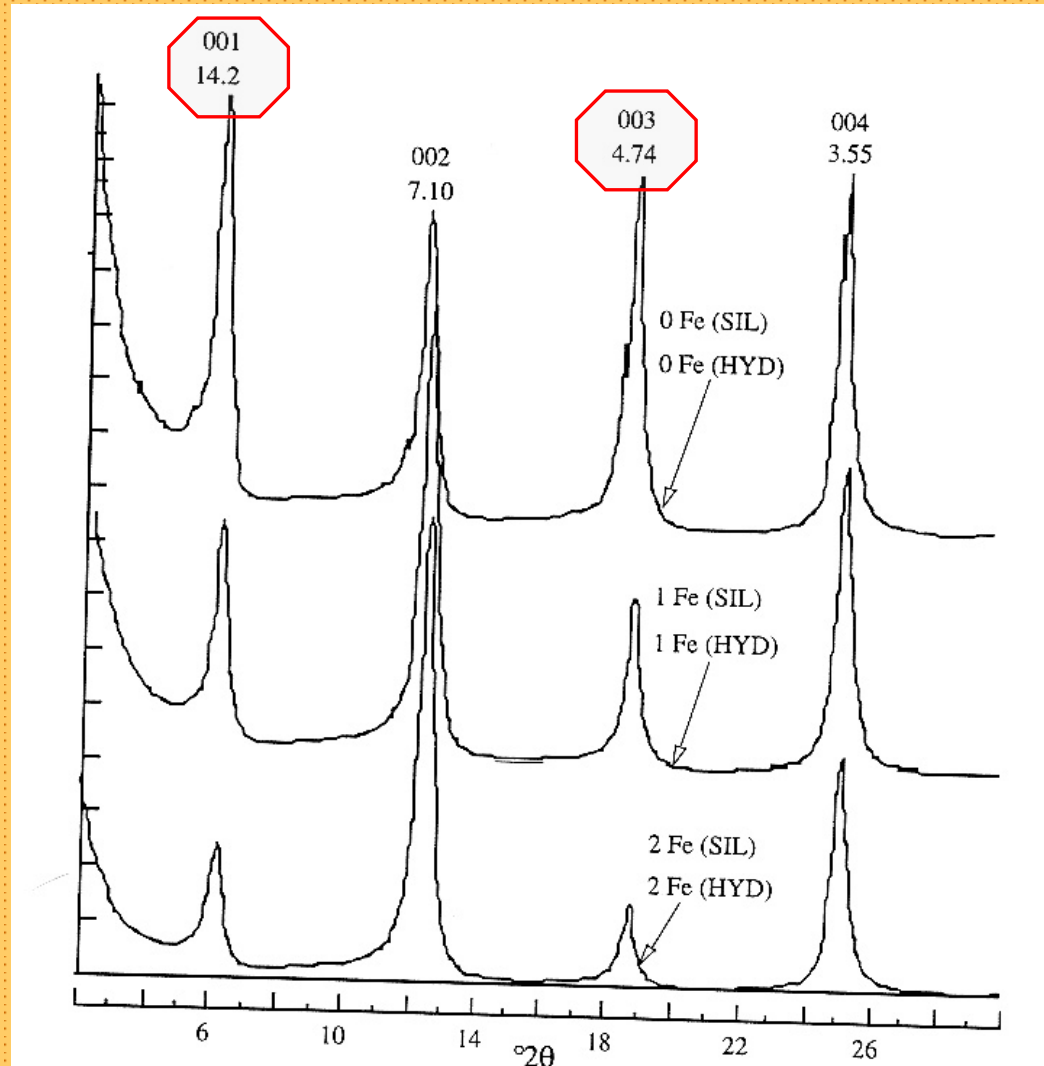
Problém nastává, pokud jsou slabé intenzity linií na  $12,5^\circ$  a  $25^\circ 2\Theta$ .  
Takový vzorek může obsahovat pouze chlorit, pouze kaolinit nebo oba.

Lze si pomoci zahřátím chloritu na  $550^\circ\text{C}$  po dobu 1 hodiny, kdy dojde k **porušení hydroxylové mezivrstvy**. Výsledkem je vzrůst difrakce 001 a její posun na  $6,3 - 6,4^\circ 2\Theta$ , zeslabí se difrakce 002, 003 a 004 (zcela nezmizí). Při stejné teplotě se **kaolinit** stává amorfni a jeho linie zcela vymizí. Tato zkouška může rozhodnout pouze o přítomnosti či nepřítomnosti chloritu.

Jinou možností je povaření vzorku po dobu 2 hodin v 1M HCl, kdy se veškerý chlorit rozpustí a zůstává pouze kaolinit.

# Chlorit a kaolinit

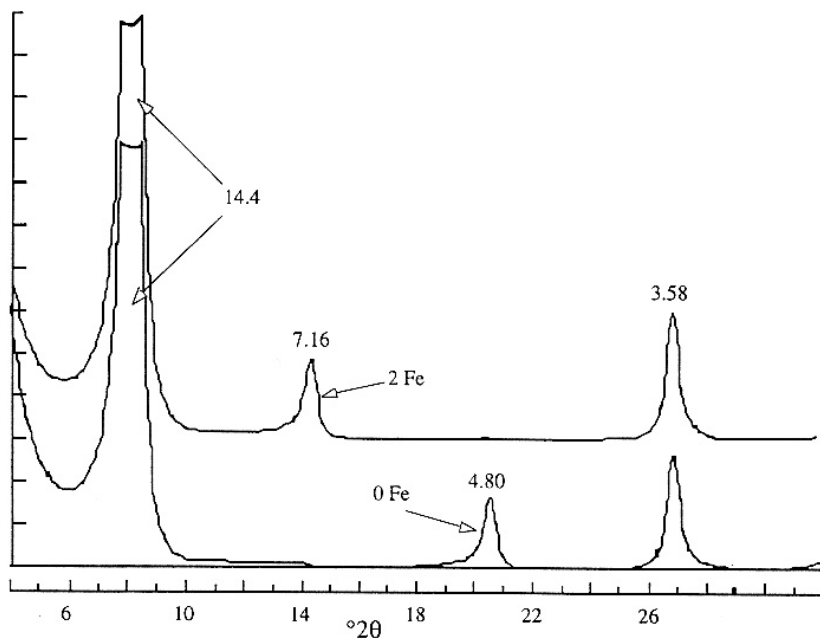
Intenzity sudých a lichých difrakčních maxim chloritu ze série 00l v závislosti na obsahu Fe, vztaženo na  $\text{Si}_4\text{O}_{10}$ .



# Vermikulit

Nejběžnější Mg-vermikulit má bazální difrakci d(001) na 14,5 Å a ta se po sycení glycerolem nemění (na rozdíl od smektitu). Difrakce 001 je velmi intenzivní.

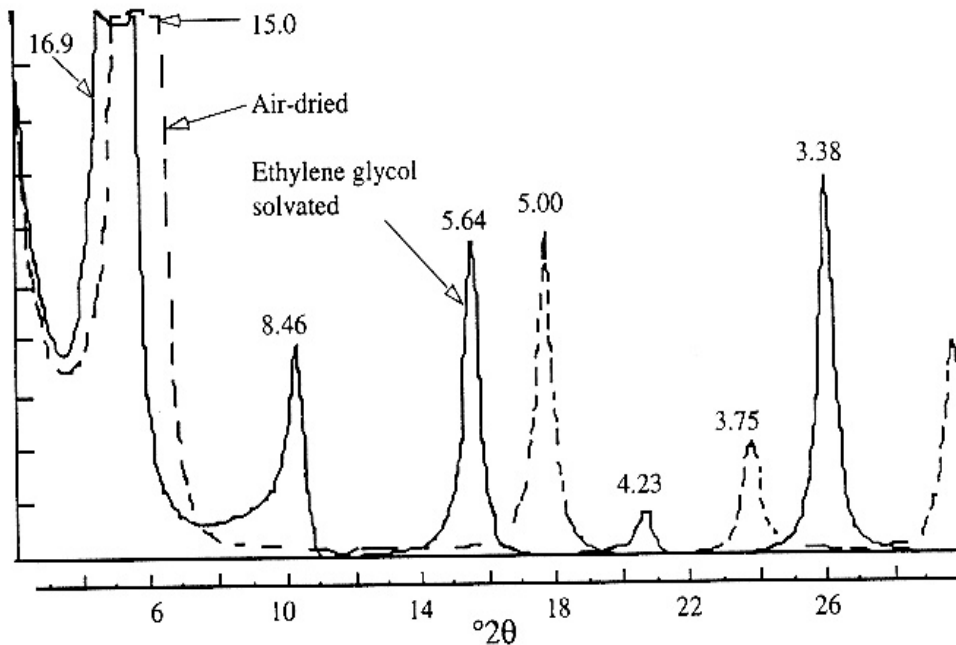
Velkým problémem je rozlišení směsi s chloritem, protože překryv difrakcí je dokonalý, zvláště má-li chlorit převahu Fe v 2:1 komplexech. Možností je ohřev vzorku na 300°C, kdy vermikulit mění svůj difrakční záznam a velmi se podobá glaukonitu (001 je 10 Å). Rozlišení dioktaedrické a trioktaedrické variety je možné podle polohy difrakce 060.



Na obrázku je vermikulit s různým zastoupením Mg-Fe. Množství je uvedeno na tři oktaedrické pozice.

# Smektity

Skupina smektitů je snadno identifikovatelná na základě porovnání záznamů načtených za normálních podmínek a po sycení etylén-glykolem. Za normálních podmínek je  $d(001)$  kolem **15 Å**, po sycení vzroste hodnota až na **16,9 Å**. Zahřátí vzorku na 300°C změní difrakční záznam do podoby velmi blízké illitu.



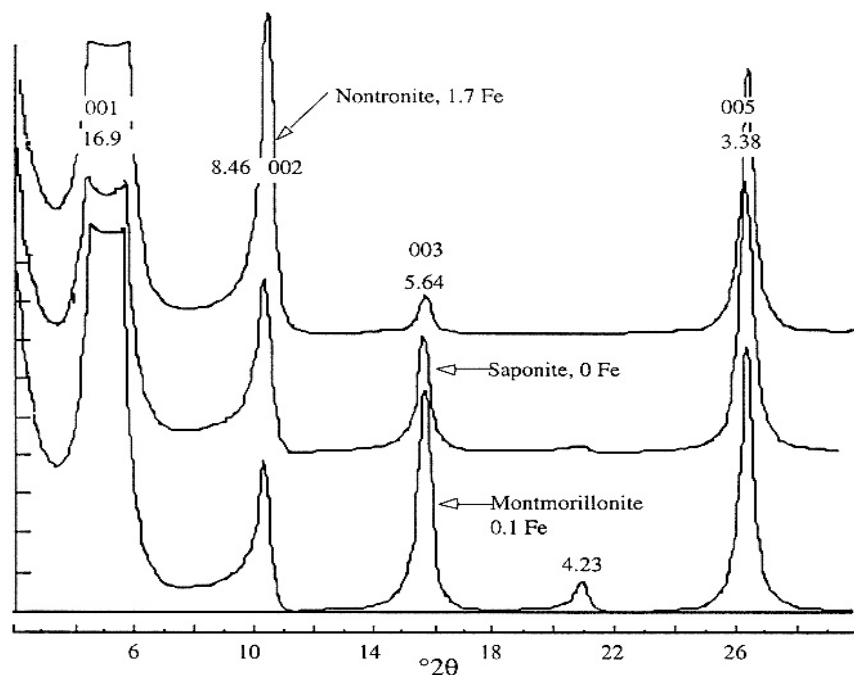
Největším problémem při identifikaci smektitů je rozhodnout, zde se jedná o smíšenou strukturu s illitem. Malé množství illitu posunuje difrakční maximum 003 k větším difrakčním úhlům.

Všechny glykolované smektity však nedosahují  $d(001)$  16,9 Å a tím je ovlivněna i poloha reflexe 003.

# Smektity

Intenzity linií 00l vypovídají o rozptylu RTG záření v oktaedrických vrstvách. Poměr intenzit difrakcí 002/003 ostře vzrůstá s počtem elektronů v oktaedrických vrstvách. Tento poměr je použitelný pro rozlišení di- a trioktaedrických smektitů, i když mírný obsah Fe v dioktaedrických varietách produkuje stejný difrakční obraz jako Mg-bohaté trioktaedrické variety.

Jednoznačné rozlišení je možné podle polohy difrakce 060.



Obrázek znázorňuje intenzitu difrakcí v závislosti na rozptylu v oktaedrických vrstvách (obsah Fe).



# Sepiolit, palygorskit a halloysit

Jelikož se jedná o vláknité minerály, převažují v záznamu obecné difrakce hkl .

Konkrétní hodnoty poloh a intenzit mohou silně kolísat.  
Zpravidla se nemění do teploty 200°C a glykolování nemá vliv na jejich záznam.

# Význam reflexe 060

Měření náhodně orientovaných vzorků při identifikaci jílových minerálů je užitečným dodatkem pro řešení kvalitativní klasifikace. Difrakční linie 060 nám dovoluje rozlišení mezi dioktaedrickými a trioktaedrickými typy minerálů, jelikož parametr  $b$  je citlivý na velikost kationtů a jejich obsazování v oktaedrických pozicích a není závislý na úhlu  $\beta$ . Tato difrakce je relativně slabá, ale zpravidla od pozadí rozlišitelná.

Pro jednotlivé minerály hodnoty kolísají v závislosti na složení oktaedrických vrstev, množství Al v tetraedrických vrstvách a náklonu tetraedrů.

U trioktaedrických vzorků je třeba dát pozor na křemen ( $d = 1,542 \text{ \AA}$ ).

kaolinit	$d(060) = 1,490$
montmorillonit	$d(060) = 1,492 - 1,504$
illit (muskovit)	$d(060) = 1,499$
biotit	$d(060) = 1,538$
chlority	$d(060) = 1,538 - 1,549$
vermiculit	$d(060) = 1,541$

# Stanovení polytypie

Stanovení polytypie je dalším stupněm v kvalitativní fázové analýze. Je zapotřebí záznam z **náhodně orientovaného vzorku**, kde je dobré rozlišení difrakčních maxim a pozadí. Velkou komplikací jsou samozřejmě překryvy, často i s nejlivými minerály jako křemen a živce.

Určení polytypie je časově náročné a vyžaduje kvalitní, nejlépe **monominerální** vzorek.

Některé polytypy lze stanovit na základě vyhasínání difrakcí, kdy se v záznamu objeví pouze bazální difrakce a z obecných hkl pouze reflexe s  $k=3n$ .

Relativně nejsnáze lze rozlišit u chloritů polytypy Ia, Ib a IIb, u skupiny kaolinitu rozlišíme kaolinit, dickit, nakrit a metahalloysit, u slíd lze rozeznat polytypy 1M, 3T a 2M1.

# Identifikace smíšených struktur

Identifikace smíšených struktur je poměrně komplikovaná a využívá se v ní všech dostupných metod pro identifikaci jednotlivých složek – glykolování, zahřívání, sycení vodou. Předpokladem úspěchu je velmi kvalitní difrakční záznam, kde může být rozhodující každá difrakce, resp. její poloha, intenzita nebo pološířka.

Nejjednodušší smíšené struktury jílových minerálů jsou složené ze dvou fází ve stejném poměru s uspořádáním R1. Takové minerály jsou zpravidla označovány vlastními názvy a jejich základní buňka má parametr 001 rovný součtu těchto parametrů obou zúčastněných fází.

Objemné buňky tohoto typu se označují jako **superstruktury** a jejich vertikální rozměr se značí  $d(00l)^*$ . Dobře orientovaný difrakční vzorek takového dvoufázového systému je složen ze skupiny bazálních difrakcí podle Braggova zákona  $d=d(00l)^*/l$ , kde  $l$  je celé číslo. Takový vzorek je označován jako **racionální**.

Obecným příkladem je corrensit, ve kterém se pravidelně střídají vrstvy smektitu a chloritu.

# Identifikace smíšených struktur

V jiných smíšených strukturách může být poměr zastoupení fází nepravidelný a uspořádání nedokonalé. Strukturu lze popsat statisticky a lze očekávat neperiodické 00l difrakce. Takové vzorky se označují jako **iracionální**.

Při pojmenovávání smíšených struktur vycházíme z nejmenší hodnoty  $d(001)$  v přirozeném stavu (bez glykolování) a druhou fázi oddělujeme lomítkem. Např. smíšená struktura illitu a smektitu se označí illit/smektit (IS nebo I/S).  
Množství fází ve struktuře se označuje u prvního jména, např. illit (0,7)/smektit znamená obsah 70 obj.% illitu.