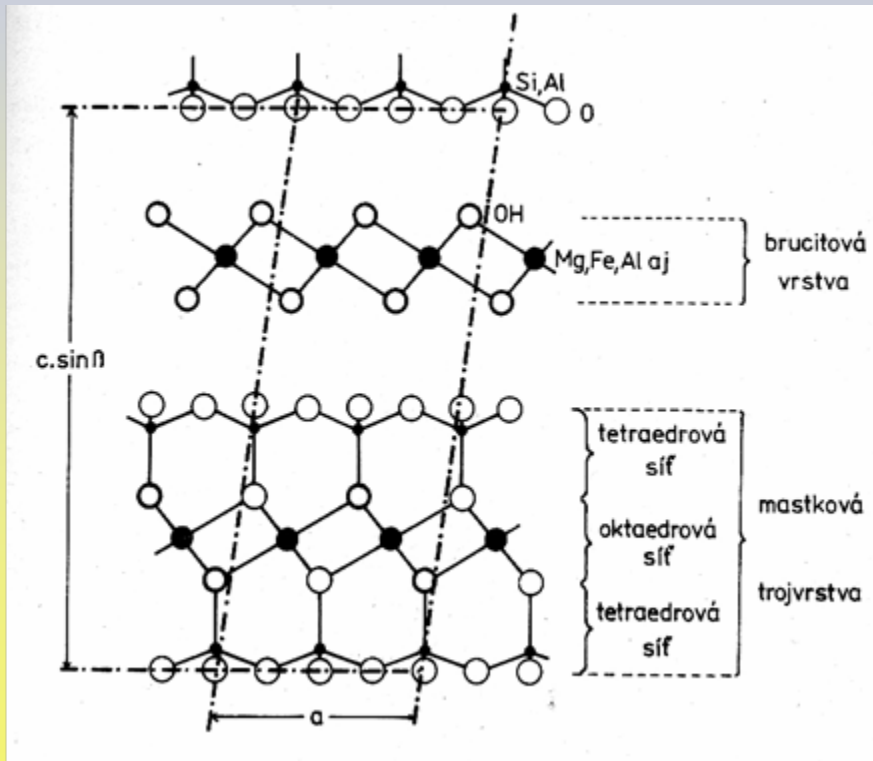


# Aplikovaná RTG difraktometrie

Klasifikace skupiny chloritů

# Struktura chloritů

Základní vrstevní motiv chloritů s parametrem  $c = 14 \text{ \AA}$ , je složen z negativně nabitých slídkových vrstev 2:1, která se pravidelně střídá s pozitivně nabitou hydroxylovou mezivrstvou.



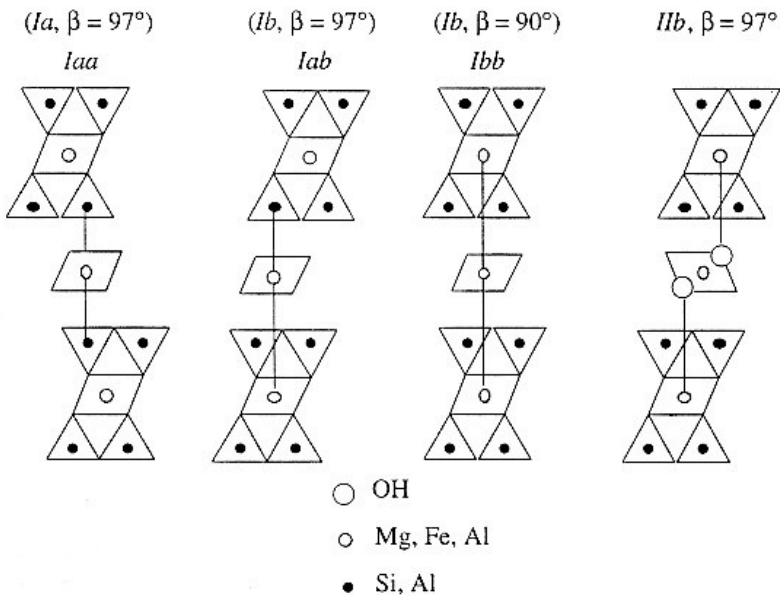
Negativní náboj 2:1 vrstvy vzniká zpravidla substitucí  $\text{Al}^{3+}$  v tetraedrické síti. Oktaedrické sítě 2:1 vrstvy a oktaedrická mezivrstva jsou zpravidla obsazovány Mg a  $\text{Fe}^{2+}$ , které jsou-li substituovány Al nebo  $\text{Fe}^{3+}$  mají přebytek pozitivního náboje.

Mezi hydroxyly mezivrstvy a bazálními kyslíky 2:1 vrstvy existuje vazba vodíkovým můstkem.

# Struktura chloritů

V brucitové mezivrstvě se mohou oktaedricky koordinované kationty nacházet ve dvou rozdílných pozicích. Celá mezivrstva může být uložena vzhledem k vrstvě 2:1 celkem **6 způsoby** tak, že vzniknou vodíkové vazby podobných délek mezi hydroxyly a kyslíky na povrchu vrstev.

Následující 2:1 vrstva může být uložena opět 6 způsoby vzhledem k brucitové mezivrstvě.



Celkem tedy existuje 12 jednovrstevných polytypů, v přírodě však byly nalezeny **pouze čtyři**.

Podle značení Bailey (1980) to jsou:

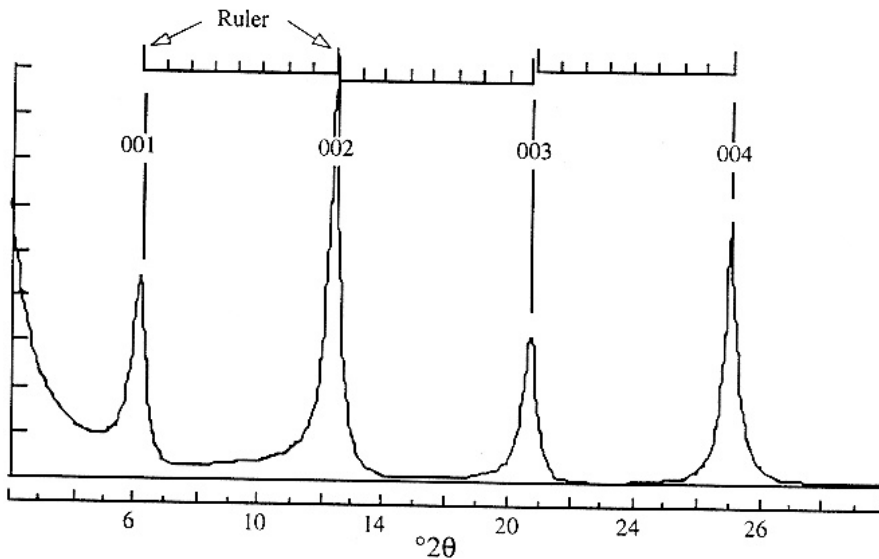
**IIb**,  $\beta = 97^\circ$ ; **Ib**,  $\beta = 90^\circ$ ;

**Ib**,  $\beta = 97^\circ$  a **Ia**,  $\beta = 97^\circ$ .

Teplotní stabilita těchto polytypů je od nižších teplot k vyšším:  $Ia \rightarrow Ib (97^\circ) \rightarrow Ib (90^\circ) \rightarrow IIb$ .

# Identifikace chloritů

V RTG práškovém záznamu se chlority vyznačují reflexí (001) s  $d = 14,1 - 14,4 \text{ \AA}$  v závislosti na složení. Fe bohaté chlority mají velmi slabé nebo dokonce chybějící bazální difrakce **lichého řádu**. V glycerinu pozice linie 001 neexpanduje a při ohřevu na  $500 - 700^\circ\text{C}$  se hodnota  $d$  mírně zmenší (několik desetín).



Při  $500^\circ\text{C}$  se intenzita linie (001) 2 krát až 5 krát zvýší, zatímco ostatní bazální difrakce na intenzitě výrazně ztrácejí. Jiné minerály s bazální linií (001) na  $14\text{\AA}$  (smectit, vermiculit) jeví při zahřátí změnu polohy na  $10\text{\AA}$ . Jsou -li ve směsi chlorit a kaolinit, lze je rozlišit podle linie (003) na  $4,75 \text{ \AA}$ , která u kaolinitu chybí.

# Vznik chloritů

Chlority, vznikající za nízkých teplot, mají zpravidla neúplné nebo nedokanalé brucitové a gibbsitové vrstvy, nebo se mohou střídat s vrstvami vermikulitu či smektitu (Ch/S nebo Ch/V). Vrstva se pak skládá z brucitových "ostrovů" a při použití glycerolu mohou oblasti mezi "ostrovy" **expandovat až na 16 - 17 Å.**

Tyto chlority se označují jako bobtnavé (swelling) a při ohřevu se rozkládají mnohem dříve než normální chlority, ale mají vyšší teplotní stabilitu než čistý vermikulit či smektit.

V horninových asociacích jsou chlority typické ve středním stupni metamorfózy – facie zelených břidlic, kde mohou vytvářet až téměř monominerální horninu – chloritovou břidlici.

Běžně se vyskytují v nízce temperovaných asociacích, zpravidla jako sekundární minerály a jsou významným minerálem vznikajícím rozkladem biotitu.

# Klasifikace chloritů

Chlority jsou hydratované alumosilikáty s komplexním složením a strukturou. V oktaedrických pozicích hydroxylové mezivrstvy a vrstvě 2:1 obsahují Mg, Fe a Mn, vzácněji pak Cr, Ni, V, Cu nebo Li. Kromě toho vykazují značnou schopnost substituce Al za Si v tetraedrických pozicích.

**Základní klasifikaci** a vydělení koncových členů trioktaedrických chloritů provedl Bayliss (1975) a doplnil Bailey (1988):

- chamozit  $(\text{Fe}^{+2}_5\text{Al})(\text{Si}_3\text{Al}) \text{O}_{10}(\text{OH})_8$
- klinochlor  $(\text{Mg}_5\text{Al})(\text{Si}_3\text{Al}) \text{O}_{10}(\text{OH})_8$
- nimit  $(\text{Ni}_5\text{Al})(\text{Si}_3\text{Al}) \text{O}_{10}(\text{OH})_8$
- pennantit  $(\text{Mn}_5\text{Al})(\text{Si}_3\text{Al}) \text{O}_{10}(\text{OH})_8$
- baileychlore  $(\text{Zn}_5\text{Al})(\text{Si}_3\text{Al}) \text{O}_{10}(\text{OH})_8$

# Klasifikace chloritů

Některé práce ukazují, že v trioktaedrických chloritech je Al zpravidla soustředěn do oktaedrických pozic hydroxylových mezivrstev a menší část je pak přítomna ve vrstvách 2:1.

V **di-trioktaedrických** chloritech jsou známy pouze dva koncové členy:

cookeit  $(\text{Li Al}_4)(\text{Si}_3\text{Al}) \text{O}_{10}(\text{OH})_8$

sudoit bez Li

**Di-dioktaedrické** chlority jsou reprezentovány pouze donbasitem, kde na čtyři tetraedrické pozice Si připadá substituce Al v rozmezí 0,7 - 1,3 atomu.

Distribuce dvoj- a trojvalentních kationtů (vzácně jedno- a čtyřvalentních) v oktaedrických pozicích má velký význam pro **strukturní rozdělení** chloritů.

Z hlediska počtu obsazených a vakantních oktaedrických pozic můžeme provést rozčlenění na **trioktaedrické** a **dioktaedrické** typy.

# Klasifikace chloritů

Vrstva bude **trioktaedrická**, pokud  $M = 2,5 - 3,0$  a  $\square = 0,5 - 0,0$  a **dioktaedrická**, pokud  $M = 2,0 - 2,5$  a  $\square = 1,0 - 0,5$  ( $M$  = oktaedrický kation,  $\square$  = vakance).

Pokud dále budem značit  $M$  oktaedrický kation v 2:1 vrstvě,  $M_i$  oktaedrický kation v hydroxylové mezivrstvě a  $\square$  vakanci, můžeme provést základní rozdělení chloritů:

- **tri-trioktaedrické**  $(M_{2,5-3} \square_{0,5-0} M_i_{2,5-3} \square_{0,5-0}) = M_{5-6} \square_{1-0}$
- **di-trioktaedrické**  $(M_{2-2,5} \square_{1-0,5} M_i_{2,5-3} \square_{0,5-0}) = M_{4,5-5,5} \square_{1,5-0,5}$
- **tri-dioktaedrické**  $(M_{2,5-3} \square_{0,5-0} M_i_{2-2,5} \square_{1-0,5}) = M_{4,5-5,5} \square_{1,5-0,5}$
- **di-dioktaedrické**  $(M_{2-2,5} \square_{1-0,5} M_i_{2-2,5} \square_{1-0,5}) = M_{4-5} \square_{2-1}$

Chlority s obsahem vakancí do 0,5 v celém vzorci mohou být označovány jako trioktaedrické, pokud vakance přesáhnou hodnotu 0,5 je chlorit di-tri nebo tri-dioktaedrický, v závislosti na distribuci vakancí mezi jednotlivými vrstvami.

Při označování tri- nebo dioktaedrických vrstev se první předpona vztahuje vždy k oktaedrické síti ve vrstvách 2:1 a druhá předpona k oktaedrické síti mezivrstvy.



# Krystalochemická klasifikace chloritů

Chlority mohou být rozčleněny graficky na základě chemického složení podle následujících proměnných:

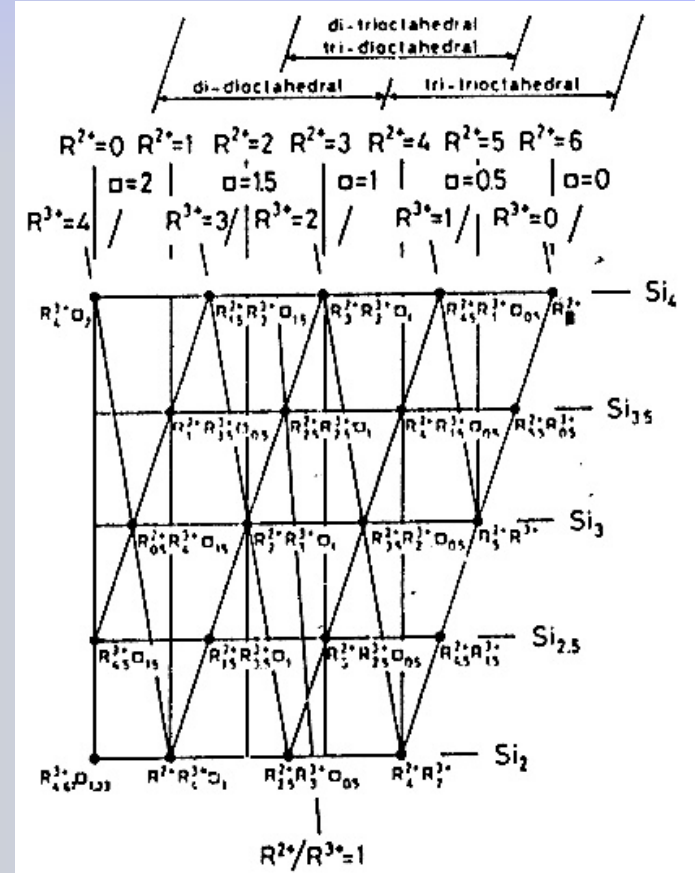
$R^{3+}$  je suma troj- a čtyřvalentních oktaedrických kationů ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  a  $Ti^{3+}$ )

$R^{2+}$  je suma dvojmocných oktaedrických kationů ( $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  a  $Ni^{2+}$ )

$\square$  je počet vakancí v oktaedrických pozicích

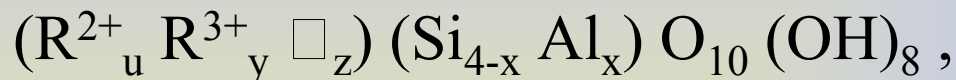
Tyto proměnné jsou počítány na 6 dostupných oktaedrických pozic.

$Si_{4-x}$  je počet atomů Si na čtyři tetraedrické pozice, kde x je počet substituujících trojvalentních kationů.



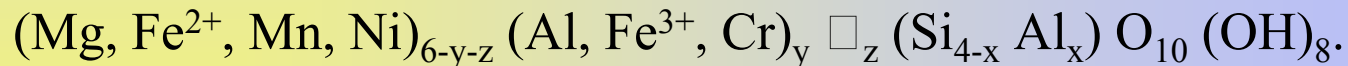
# Krystalochemická klasifikace chloritů

Chemické složení chloritů v grafické projekci je kontrolováno obecným vzorcem:



kde  $u+y+z = 6$  a  $z = (y-x)/2$ .

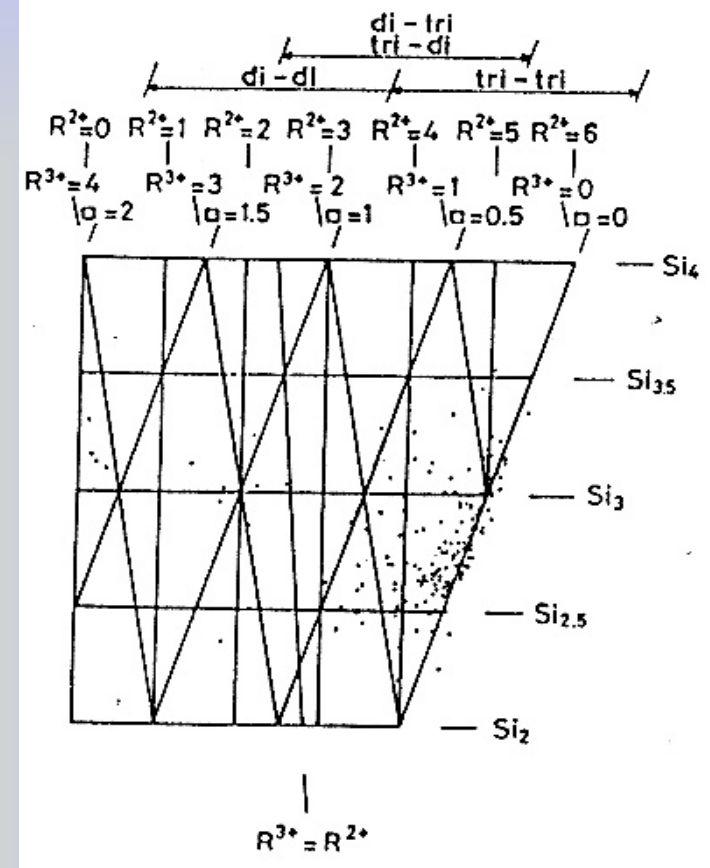
Doplníme-li možné prvky do vzorce získáme obecný vzorec:



# Krystalochemická klasifikace chloritů

Při klasifikaci chloritů je třeba vzít v úvahu nejen substituce v oktaedrických pozicích, ale i možné substituce v tetraedrických pozicích. Grafické klasifikační pole je pak rozděleno do čtyř pásů:

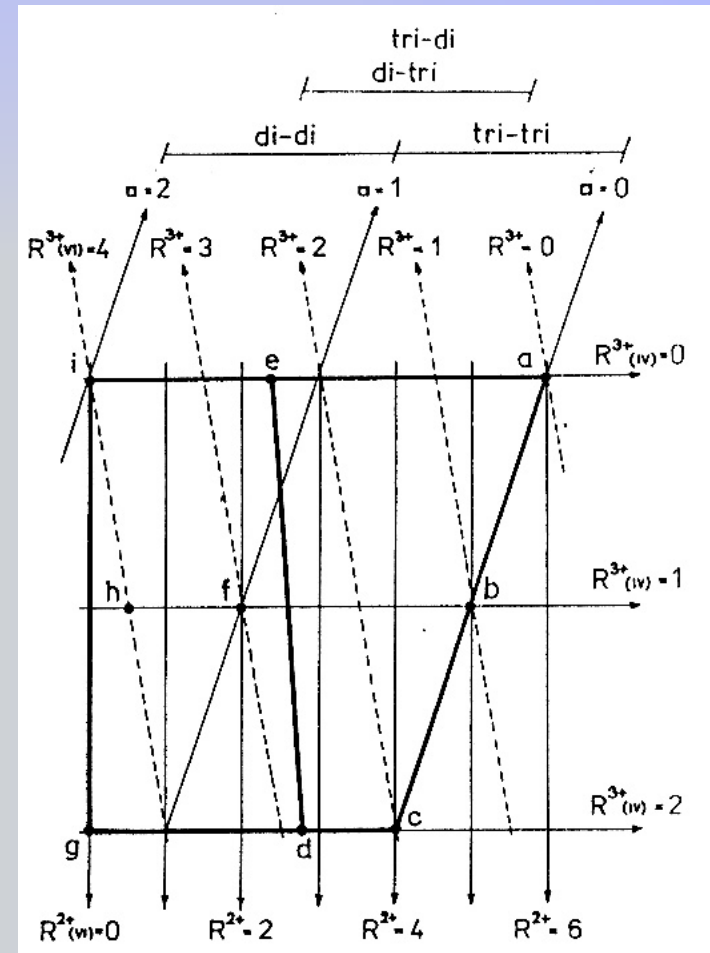
- pás mezi izoliniemi  $\square = 0$  a  $\square = 0,5$ , kde se promítají pouze trioktaedrické chlority
- pás mezi izoliniemi  $\square = 0,5$  a  $\square = 1$ , kde mohou být chlorit di-tri a tri-dioktaedrické
- pás mezi izoliniemi  $\square = 1$  a  $\square = 1,5$ , kde se promítají di-di, di-tri a tri-dioktaedrické chlority
- trojúhelník v pásu mezi izoliniemi  $\square = 1,5$  a  $\square = 2$ , kde se promítají di-dioktaedrické chlority extrémně bohaté na trojmocné kationy



# Krystalochemická klasifikace chloritů

Weiss (1991) provádí základní členění chloritů (v návaznosti na Wiewióra a Weiss, 1990) do dvou skupin:

- chlority s převahou dvojmocných kationtů ( $R^{2+} > R^{3+}$ ) a které se v diagramu zobrazí v poli a - b - c - d - e
- chlority s převahou trojmocných kationtů ( $R^{3+} > R^{2+}$ ) a ty spadají do pole e - d - g - i



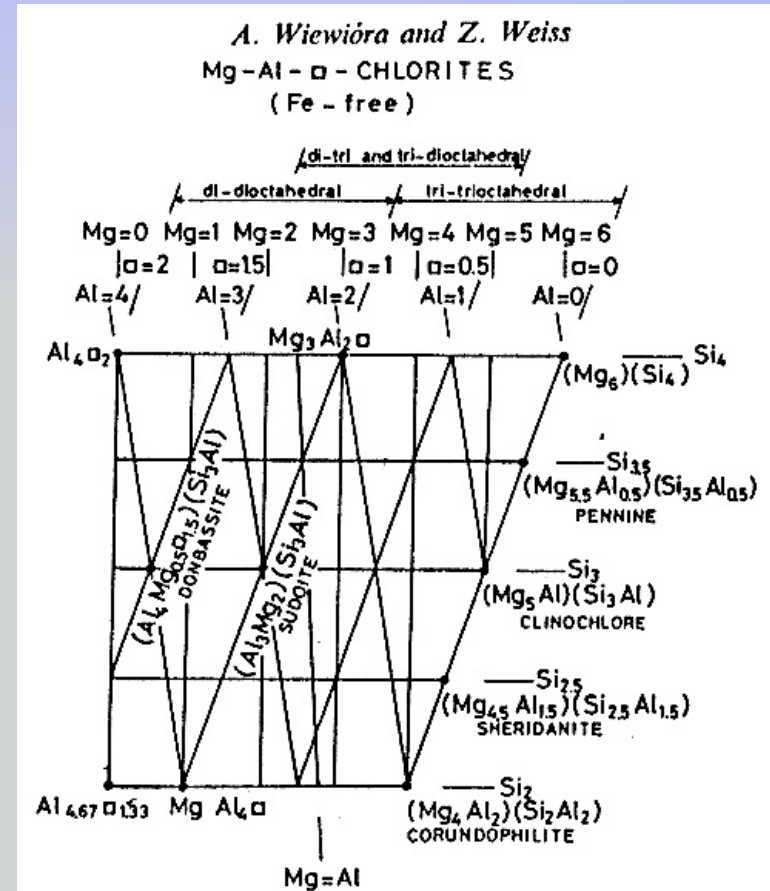
# Krystalochemická klasifikace chloritů

Vezmou-li se v úvahu konkrétní kationy, lze definovat koncové členy izomorfních řad chloritů, kdy k rozdělení koncových členů se nejlépe hodí projekční body b, f, h.

Koncové členy chloritů s kationtovým obsazením Mg - Al<sup>VI</sup> - □ - Al<sup>IV</sup> jsou:

- klinochlor (Mg<sub>5</sub>Al)(Si<sub>3</sub>Al) O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub>
- sudoit (Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub>□)(Si<sub>3</sub>Al) O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub>
- donbassit (Al<sub>4</sub>Mg<sub>0,5</sub>□<sub>1,5</sub>)(Si<sub>3</sub>Al) O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub>

Jedná se o tři strukturně rozdílné chlority, které spadají do různých podskupin. Klinochlor je tri-trioktaedrický, sudoit di-trioktaedrický a donbassit di-dioktaedrický.

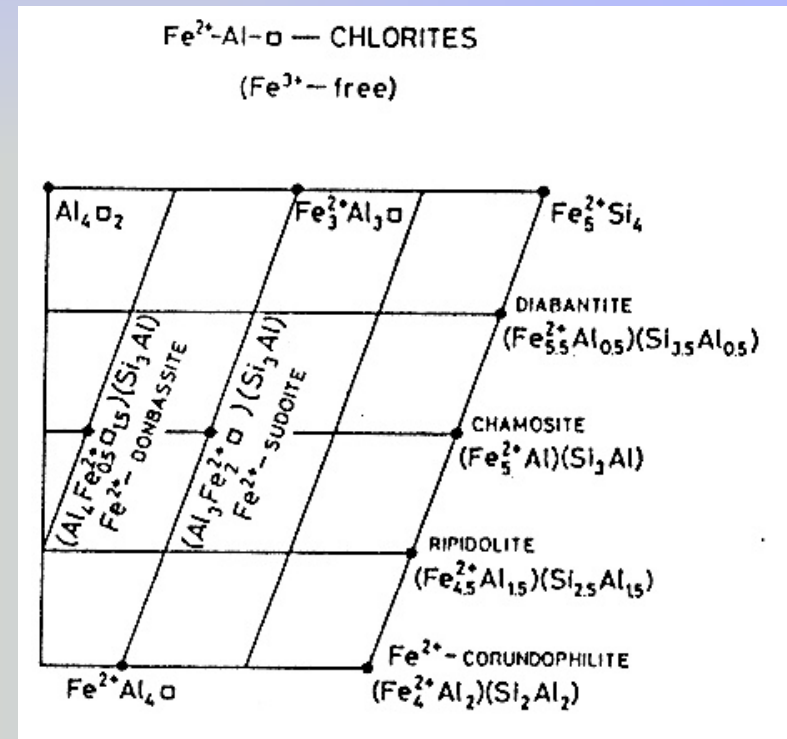


# Krystalochemická klasifikace chloritů

Další řada koncových členů s kationovým obsazením  $\text{Fe}^{2+}$  -  $\text{Al}^{\text{VI}}$  -  $\square$  -  $\text{Al}^{\text{IV}}$  je definována:

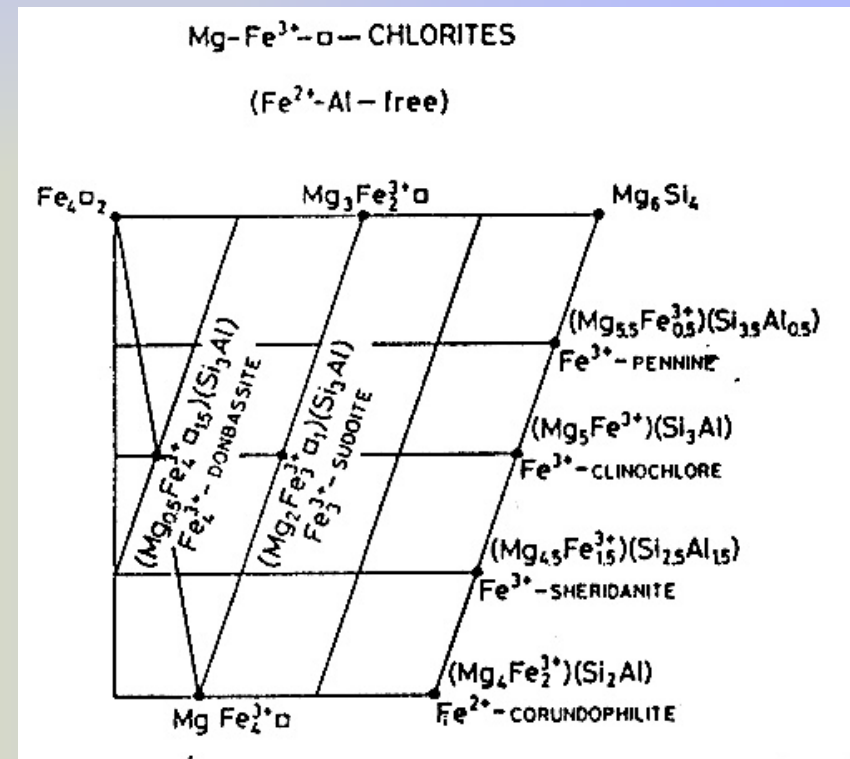
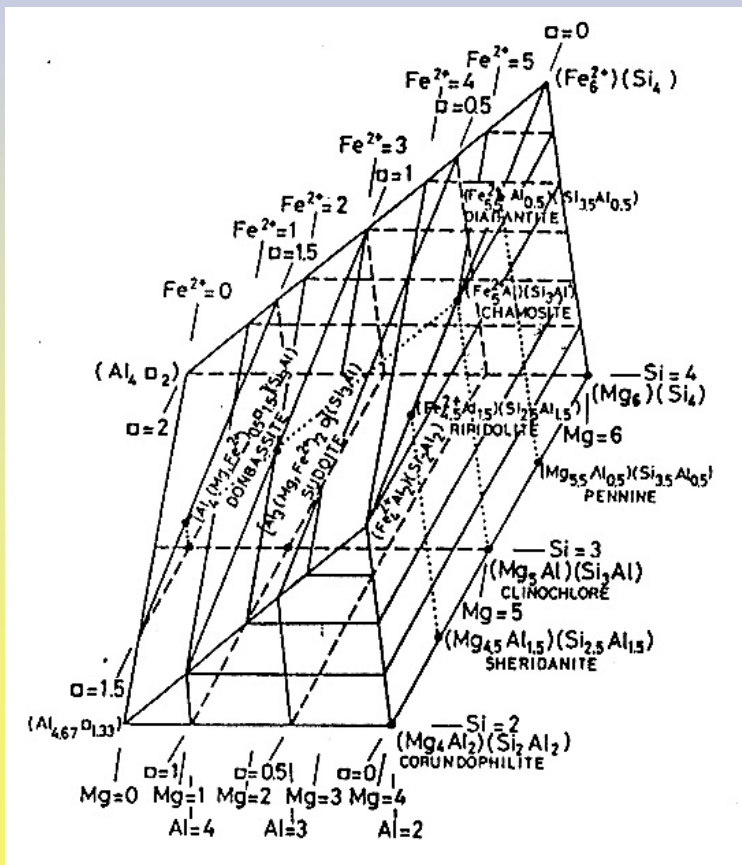
- chamozit  $(\text{Fe}^{2+}_5\text{Al})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
- ferrosudoit  $(\text{Al}_3\text{Fe}^{2+}_2\square)(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
- ferrodonbasit  $(\text{Al}_4\text{Fe}^{2+}_{0,5}\square_{1,5})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$

Speciální pojmenování pro chlority Mg -  $\text{Fe}^{3+}$  -  $\square$  -  $\text{Al}^{\text{IV}}$  není nutné, jelikož lze vyjít z koncových členů klinochlor, sudoit a donbasit s předponou ferri-



# Krystalochemická klasifikace chloritů

Chlority s kationy Mg - Al<sup>VI</sup> - □ - Al<sup>IV</sup> a Fe<sup>2+</sup> - Al<sup>VI</sup> - □ - Al<sup>IV</sup> s izomorfií Mg ⇌ Fe<sup>2+</sup> je možno zobrazit v následujícím trojrozměrném grafu. Podobně lze zobrazit stejné série s izomorfií Al<sup>VI</sup> ⇌ Fe<sup>3+</sup>.



# Krystalochemická klasifikace chloritů

Pokud známe krystalochemický vzorec chloritu, můžeme specifikovat jméno podle následujících bodů:

1

Určíme základní typ chloritu podle převahy dvojmocných nebo trojmocných prvků v oktaedrických pozicích. Lze k tomu úspěšně využít výše prezentované diagramy.

3

Stanovíme hlavní izomorfní řadu na základě dvou dominantních dvojmocných nebo trojmocných (závisí na bodě 1) oktaedrických kationů. Dominantní dvojmocný nebo trojmocný oktaedrický kation určuje nejbližší koncový člen, který pak dává **hlavní jméno**. Toto hlavní jméno může být modifikováno pomocí adjektiva odvozeného od druhého dominantního kationu.



# Krystalochemická klasifikace chloritů

3

Stanovení **podřízené izomorfní řady**. U chloritů typu  $R^{2+} > R^{3+}$  je to vstup podružných trojmocných prvků a naopak. Proto se stanoví převládající dva trojmocné prvky v chloritech  $R^{2+} > R^{3+}$  a stanoví se podřízená izomorfní řada (u chloritů  $R^{3+} > R^{2+}$  se stanovují dva dvojmocné prvky). Přítomnost takové podřízené izomorfní řady může být podle potřeby vyznačena adjektivem k hlavnímu jménu.

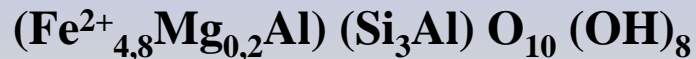
4

Provede se užší specifikace pozice chloritu v izomorfní řadě pomocí **schematického vzorce**. K stanovení chemismu chloritu je třeba použít tři nebo čtyř identifikátorů. První dva reprezentují procento dvou kationů, které definují hlavní izomorfní řadu, zatímco třetí odráží procento dominantního kationu v podřízené izomorfní sérii. Čtvrtý identifikátor udává procento zbývajících oktaedrických kationů (včetně vakancí) a označuje se X.

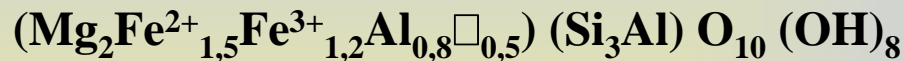
# Příklady klasifikace chloritů



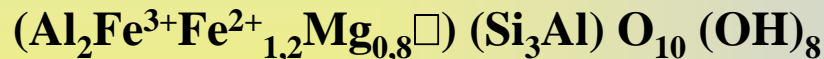
typ chloritu první ( $R^{2+} > R^{3+}$ ), hlavní izomorfní řada klinochlor - chamosit, jméno *železnatý klinochlor* (ferrous clinochlore); schematický vzorec  $\text{Mg}_{50}\text{Fe}^{2+}_{33}\text{X}_{17}$



typ chloritu první ( $R^{2+} > R^{3+}$ ), hlavní izomorfní řada klinochlor - chamosit, jméno *chamosit*; schematický vzorec  $\text{Mg}_3\text{Fe}^{2+}_{80}\text{X}_{17}$



typ chloritu první ( $R^{2+} > R^{3+}$ ), hlavní izomorfní řada klinochlor - chamosit, podřízená izomorfní řada klinochlor - ferriclinochlor, jméno *železnato-železitý klinochlor* (ferrous-ferric clinochlore); schematický vzorec  $\text{Mg}_{33}\text{Fe}^{2+}_{25}\text{Fe}^{3+}_{20}\text{X}_{22}$



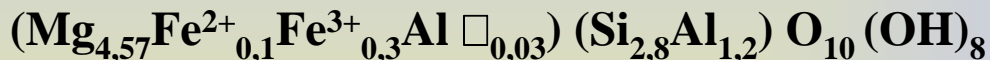
typ chloritu druhý ( $R^{3+} > R^{2+}$ ), hlavní izomorfní řada sudoit - ferrosudoit, podřízená izomorfní řada sudoit - ferrisudoit, jméno *železito - železnatý sudoit* (ferric-ferrous sudoite); schematický vzorec  $\text{Al}_{33}\text{Fe}^{3+}_{17}\text{Fe}^{2+}_{20}\text{X}_{30}$

# Příklady klasifikace chloritů

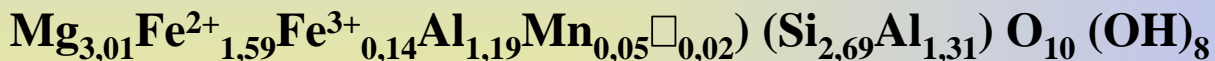


pojmenování provedeme podle hlavní izomorfní řady a přidáme doplňující adjektivum - hlinitý klinochlor (aluminium clinochlore); schematický vzorec  $\text{Mg}_{58}\text{Fe}^{2+}_0\text{Al}_{33}\text{X}_9$ .

Je doporučeno vytvořit jméno podle převažujícího prvku hlavní izomorfní řady a doplňující adjektivum přidávat pouze v případě, že druhý kation přesahuje 20 % dominantního kationu.



jméno: klinochlor, schematický vzorec  $\text{Mg}_{76}\text{Fe}^{2+}_2\text{X}_{22}$



jméno železnatý klinochlor (ferrous clinochlor), schematický vzorec  $\text{Mg}_{50}\text{Fe}^{2+}_{27}\text{X}_{23}$

Velkým problémem v analytice je rozlišení  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ , zvláště u běžných mikrosondových analýz. Bylo zjištěno (cca 150 bodových analýz chloritů), že v 90% případů se nedopustíme žádné chyby, když s  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  pracujeme jako s  $\text{Fe}_{\text{TOT}}$ .

# Klasifikace podle RTG difrakce

Chemická variabilita a různý klad vrstev (polytypie) komplikují identifikaci chloritů pomocí RTG analýzy. Distribuce difrakčních intenzit je ovlivněna právě polytypií a přítomností těžkých atomů (Fe, Cr) ve struktuře.

Modelováním práškových záznamů tri-trioktaedrických chloritů s izomorfií  $\text{Mg} \Leftrightarrow \text{Fe}$  a se vstupem Fe do oktaedrických pozic M1, M2 a M3 ve vrstvě 2:1 a  $\text{Mi}1$ ,  $\text{Mi}2$  a  $\text{Mi}3$  v mezivrstvě bylo zjištěno:

Pokud je distribuce Fe ve všech oktaedrických pozicích rovnoměrná, budou intenzity některých difrakcí 00l, 20l (l liché) a 13l (l sudé) u dvou různých chloritů se stejným celkovým obsahem železa stejné.

Intenzity se mění, pokud je **různá distribuce** v oktaedrické síti vrstvy 2:1 a mezivrstvy.

# Klasifikace podle RTG difrakce

Difrakce typu 02l jsou svojí intenzitou závislé na distribuci Fe mezi jednotlivými pozicemi M1, M2 a M3 vrstvy 2:1 a Mi1, Mi2 a Mi3 oktaedrické mezivrstvy.

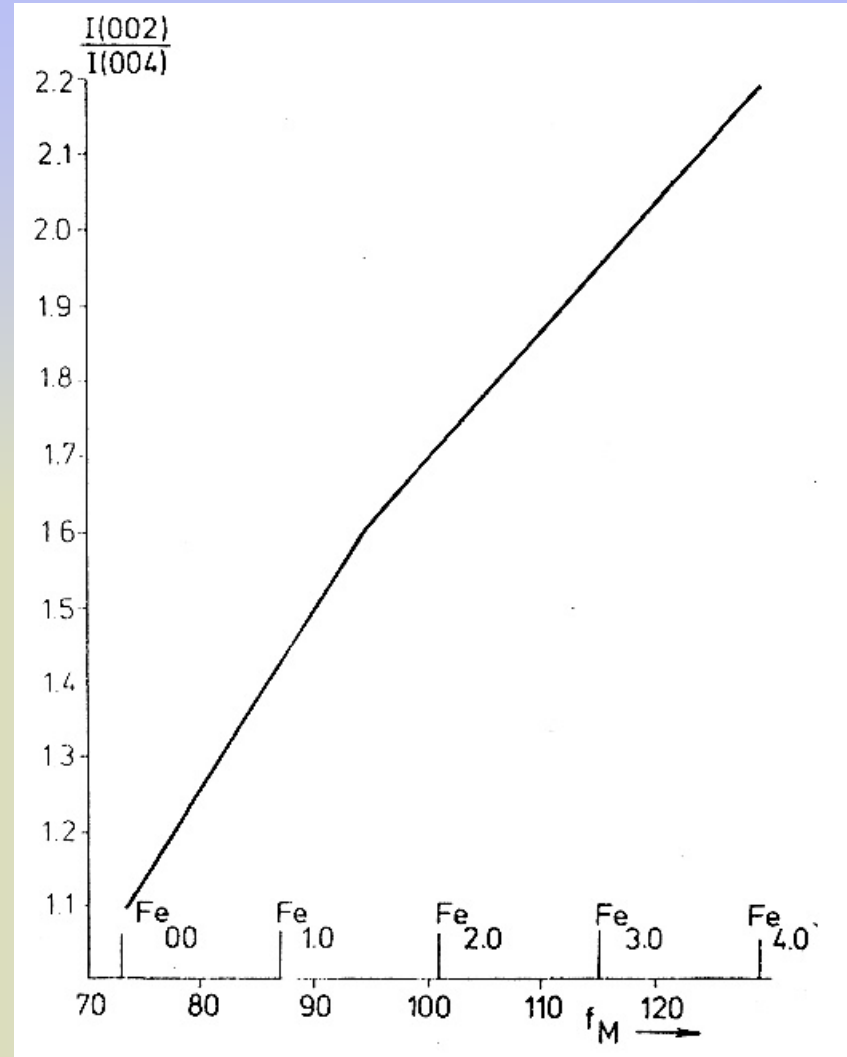
Pokud je chloritová struktura **homooktaedrická**, jsou intenzity těchto difrakcí nezávislé na celkovém obsahu Fe, ale závisí na distribuci mezi M a Mi.

Problematika stanovení obsahu těžkých kovů (hlavně Fe) ve struktuře chloritů byla řešena řadou autorů na základě změn intenzit ve vybraných bazálních liniích. Je zřejmé, že intenzity těchto bazálních linií se mění v závislosti na:

- změně celkového obsahu Fe, která způsobuje změny v intenzitách difrakcí 00l s l sudým
- změně v distribuci Fe mezi oktaedrickými pozicemi M a Mi, která způsobuje změny v intenzitách difrakcí 00l s l lichým

# Klasifikace podle RTG difrakce

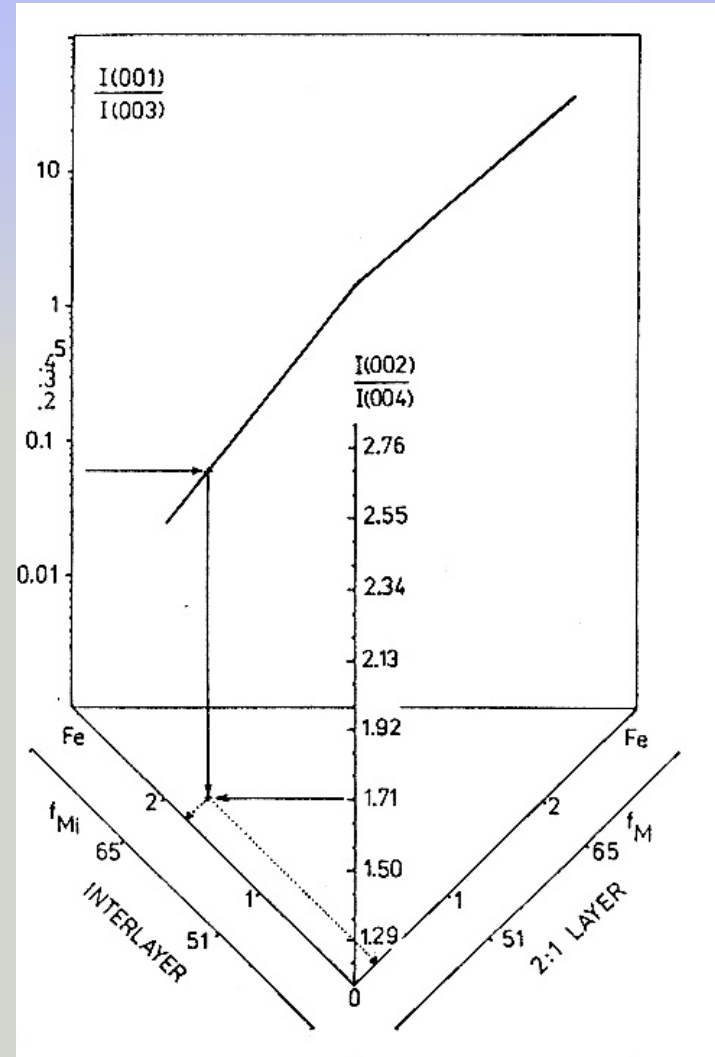
Na základě poměrů bazálních linií 002 / 004 lze stanovit totální rozptylovou mohutnost oktaedrických kationů v chloritové struktuře (značeno  $f_M$ ) a tím i celkový obsah Fe v oktaedrických pozicích.



# Klasifikace podle RTG difrakce

Pomocí dalšího poměru intenzit difrakcí 001 /003 můžeme stanovit možnou asymetrii mezi rozptylovou mohutností atomů Fe ve vrstvě 2:1 a mezivrstvě.

Z těchto dvou poměrů jsme schopni stanovit celkové množství a distribuci těžkých atomů (zde Fe) ve struktuře chloritu. Tyto závislosti lze aplikovat pouze na tri-trioktaedrické chlority.



# Klasifikace podle RTG difrakce

Různý klad vrstev (polytypie) ve struktuře chloritů nelze sledovat na intenzitách bazálních linií, ale na změnách intenzit **nebazálních difrakcí** jako 20l, 13l, 02l nebo 11l.

Konkrétní typy polytypů chloritů MDO (maximum degree of order) je možno stanovit, pokud známe distribuce intenzit 20l, resp. 13l a 02l.

**Difrakce prvního typu** (20l, 13l) jsou ostré a charakteristické pro všechny polytypy náležející do dané podskupiny polytypů (tzv. subfamilie).

Většina chloritových polytypů existuje ve čtyřech subfamiliích, značených A, B, C a D.

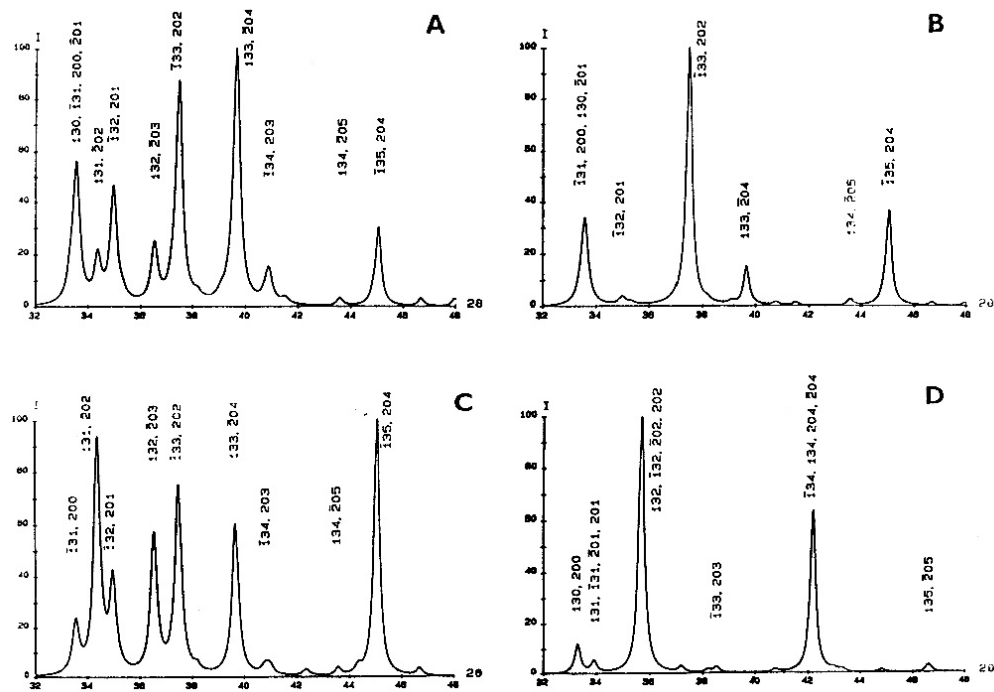
**Difrakce druhého typu** 02l jsou slabší a často difúzní a jsou charakteristické pro další polytypy, patřící k jiným skupinám MDO. Jednotlivé MDO polytypy můžeme identifikovat, pokud stanovíme skupinu a subfamilií, tj. stanovíme distribuci intenzit 20l (13l) a 02l difrakcí.

Difrakce 02l bývají často difúzní a proto stanovení MDO skupiny bývá problematické. Subfamilií lze stanovit v oblasti  $32 - 46^\circ 2\theta$  ( $\text{CuK}\alpha$ ), kde se nacházejí navzájem se překrývající difrakce 20l a 13l.



# Klasifikace podle RTG difrakce

Na základě studia asi 350 chloritů bylo zjištěno, že 93% chloritů lze přiřadit do subfamilií MDO polytypů, z toho 78% patří do subfamilie C, 17% do subfamilie D, 5% do subfamilie B a subfamilií A se nepodařilo identifikovat.



Na obrázku jsou uvedeny modelovaná spektra subfamilií A, B, C a D Mg-chamositu. Je nutno počítat i s tím, že intenzity analytických difrakcí pro stanovení subfamilie jsou ovlivněny i chemickým složením daného chloritu.

# Klasifikace podle RTG difrakce

Z dalších vztahů mezi strukturou a složením chloritů lze uvést:

- Radoslovich (1962) stanovil závislost:  $b = 9,23 \text{ \AA} + 0,03\text{Fe}^{2+} + 0,0285$
- Brindley (1961) zaznamenal vztah:  $d(001) = 14,55 \text{ \AA} - 0,29x$ , kde  $x$  je množství tetraedrického Al na čtyři tyto pozice.
- Rausell-Colom et al. (1991) studoval asi 100 vzorků chloritů a pomocí násobné lineární regresní analýzy došel k rovnici, která vyjadřuje závislost  $d(001)$  na množství některých kationů ve struktuře (anionová část  $\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ):  
$$d(001) = 14,359 - 0,0905\text{Al}^{\text{IV}} - 0,035\text{Al}^{\text{VI}} - 0,0201\text{Fe}^{2+} +$$
$$+ 0,0938\text{Cr}^{3+} + 0,0289\text{Mn}^{2+} - 0,0519\text{Li}^+$$

# Klasifikace podle RTG difrakce

Petruk (1964) uvádí, že pokud dva typy oktaedrických vrstev obsahují stejný počet lehkých a těžkých atomů, vzniklé bazální difrakce se vzájemně ruší, resp. k intenzitě bazálních difrakcí přispívají pouze tetraedrické sítě.

Jestliže je v oktaedrických sítích různý počet lehkých a těžkých prvků, je celková intenzita bazálních difrakcí výsledkem příspěvku tetraedrických i oktaedrických sítí.

Intenzity bazálních difrakcí 001 a 005 vzrůstají a intenzita linie 003 klesá, pokud obsah těžkých atomů v oktaedrické síti vrstvy 2:1 je vyšší než v brucitové mezivrstvě.

Na základě tohoto vztahu byl odvozen graf závislosti poměrů intenzit difrakcí 003/005 na počtu těžkých atomů v oktaedrické síti 2:1 vrstvy, resp. v brucitové mezivrstvě.

Kromě toho existuje závislost poměrů intenzit difrakcí  $(002 + 004) / 003$  na počtu těžkých atomů ve všech oktaedrických vrstvách.