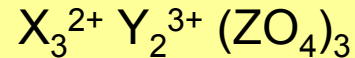


Aplikovaná RTG difraktometrie

Aplikace RTG práškové difrakce na vybrané
skupiny minerálů

Skupina granátu

Obecný vzorec granátu lze psát:



Ve struktuře granátu připadá na základní buňku osm vzorcových jednotek ($Z=8$).

Pozice X má **osmičetnou koordinaci** a je zpravidla obsazována kationy Fe^{+2} , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Mn^{+2} .

Pozice Y má **šestičetnou** (oktaedrickou) **koordinaci** a vstupují do ní kationy Al^{+3} , Fe^{+3} , Cr^{+3} .

Pozice Z má **čtyřčetnou** (tetraedrickou) **koordinaci** a kation Si^{+4} tvoří společně s kyslíky základ nesilikátové struktury.

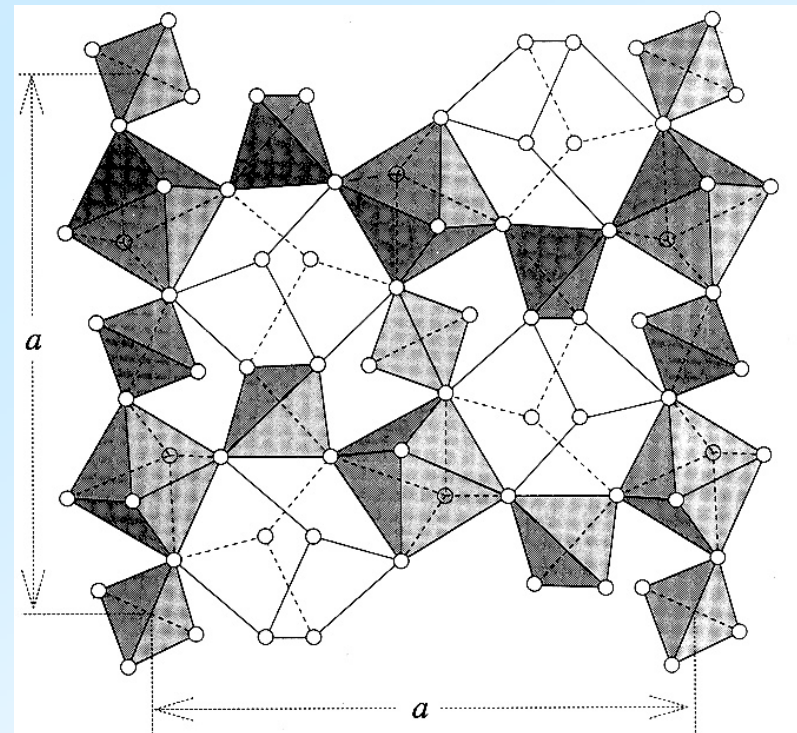
Prostorová grupa je Ia3d.

Uspořádání atomů v základní buňce je poměrně těsné, což se odráží v řadě fyzikálních vlastností jako je hustota, indexy lomu a tvrdost.

Struktura skupiny granátů

Tetraedry SiO_4 jsou vrcholy propojeny s **oktaedry YO_6** v osních směrech (x, y, z) a vytváří tak souvislou trojrozměrnou kostru. Kationy X vstupují do koordinačních **polyedrů XO_8** , které lze přirovnat k deformovanému hexaedru. Tato strukturní pozice má prostorovou polymerizaci, kdy každý polyedr XO_8 sdílí 4 hrany se sousedními polyedry XO_8 , 4 hrany s oktaedry YO_6 a 2 hrany s tetraedry SiO_4 .

Propojení izolovaných tetraedrů SiO_4 a oktaedrů YO_6 , které vytvářejí kostru pro deformované polyedry XO_8 .



Struktura skupiny granátů

Stupeň deformace tetraedrů SiO_4 ve struktuře granátů závisí na velikosti kationtu v deformované kubické pozici XO_8 , která s tetraedry sdílí dvě hrany. Poměrně rigidní tetraedrické pozice regulují velikost X pozice svojí rotací a podobně fungují rovněž YO_6 oktaedry.

Za vyšších teplot je regulace velikostí polyedrů řízena stejným mechanismem.

Přírodní granáty se obecně dělí na dvě skupiny:

Pyralspity

pyrop $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ 11,46 Å
almandin $\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ 11,53 Å
spessartin $\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ 11,62 Å

Ugrandity

uvarovit $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$ 12,02 Å
grossular $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ 11,85 Å
andradit $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$ 12,05 Å

Struktura skupiny granátů

Je prokázána lineární korelace mezi velikostí iontových poloměrů kationtů X, Y a rozměrem základní buňky. Relativní velikosti kationtů ovlivňují **izomorfní mísitelnost** jednotlivých koncových členů, obecně jsou granáty mísitelné ve skupinách pyralspitu a ugranditu, mezi oběma skupinami je izomorfie omezená.

Zvláštní pozornost zaslouží tzv. **hydrogranáty**. Ve struktuře může být omezené množství kyslíků v tetraedrech SiO_4 nahrazeno skupinou OH za vzniku např. hydrogrosuláru. Tyto granáty pak ztrácejí řadu svých typických fyzikálních vlastností.

Do granátů mohou vstupovat i některé „netradiční“ prvky a to Ti^{4+} , který obsazuje pozice YO_6 nebo Na^+ , který často nahrazuje Ca v pozicích XO_8 .

Stanovení chemismu z RTG difraktogramu

V práci Chmielová M., Martinec P., Weiss Z., (1997) se autoři pokusili najít vhodnou spojitost mezi chemickým složením granátů a jejich strukturními charakteristikami v práškovém difrakčním záznamu.

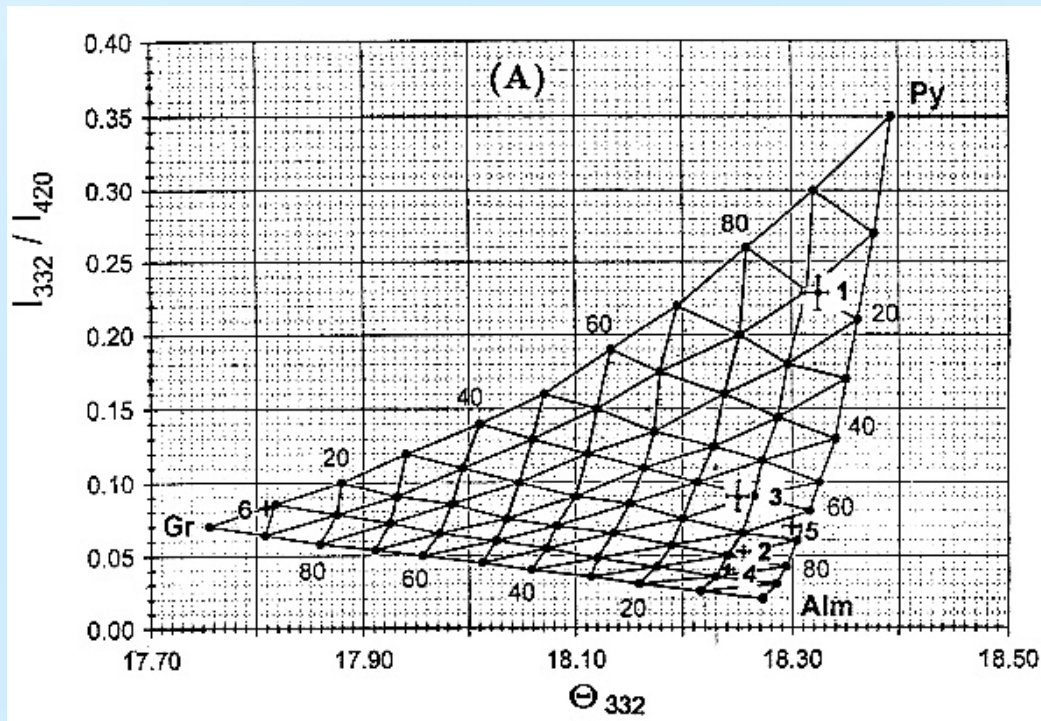
Za tímto účelem byly na základě zpřesněných struktur modelovány programem DIFK difrakční práškové záznamy koncových členů **almandinu**, **pyropu** a **grosuláru**, dále 27 binárních pevných roztoků s různým poměrem uvedených komponent a 36 ternárních pevných roztoků s různými poměry koncových členů.

Pro další výpočty jsou důležité oblasti difrakčního záznamu **35 - 41° 2 Θ** a **53 - 62° 2 Θ** (pro CuK α záření).

Stanovení chemismu z RTG difraktogramu

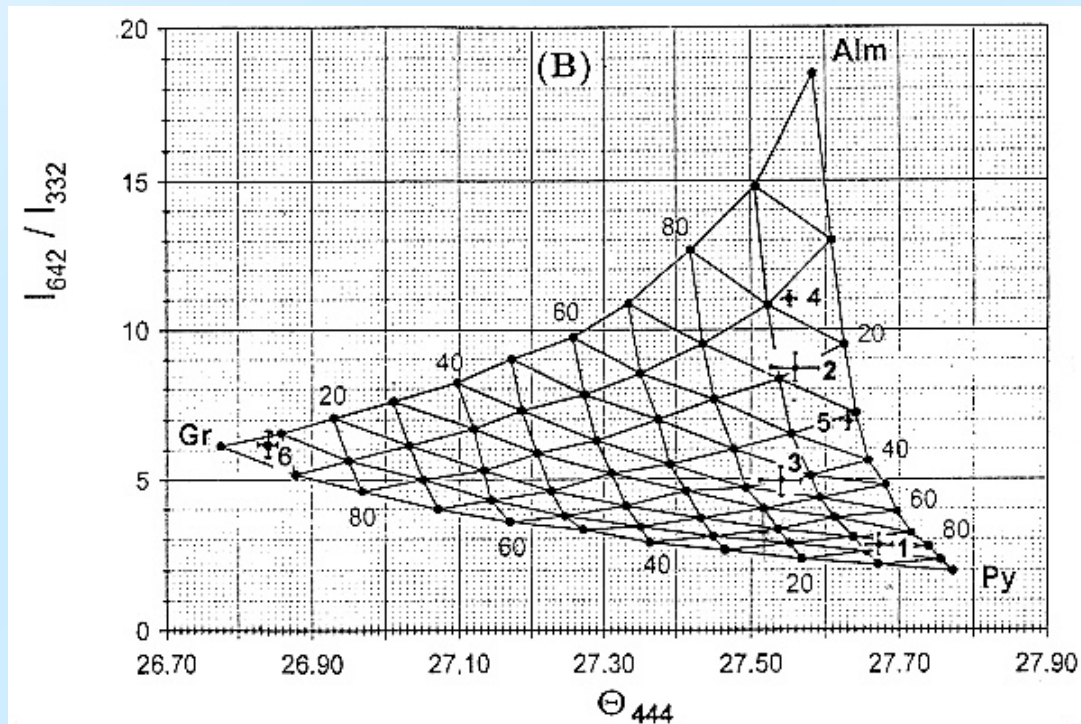
Ze získaných dat byly sestaveny dva diagramy pro granáty složené z koncových členů almandin, pyrop a grosulár. Pro stanovení chemického složení granátů vynášíme do grafu polohy a intenzity vybraných difrakčních maxim.

V prvním diagramu vynášíme hodnotu I_{332} / I_{420} vůči hodnotě difrakčního úhlu Θ_{332} . Intenzity musí být integrální, hodnota Θ pro $\text{CuK}\alpha$.



Stanovení chemismu z RTG difraktogramu

V druhém diagramu vynášíme I_{642} / I_{332} vůči hodnotě difrakčního úhlu Θ_{444} . Intenzity musí být integrální, hodnota Θ pro $\text{CuK}\alpha$.

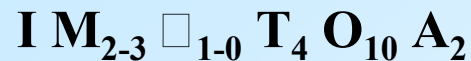


Skupina slíd

Slídy patří mezi fylosilikáty, které ve své základní buňce obsahují dvě tetraedrické vrstvy, mezi které je vložena vrstva oktaedrická.

Tyto vrstevní **komplexy t-o-t** jsou vzájemně odděleny rovinou mezivrstevních kationtů. **Mezivrstevní kation** je zpravidla v 12-četné koordinaci a průměrný náboj by neměl být nižší než 0,6 na vzorcovou jednotku.

Obecný vzorec je zpravidla uváděn ve formě:



I je mezivrstevní kation, zpravidla K, Na, Ca

M jsou kationy oktaedrické vrstvy, zpravidla Li, Fe, Mg, Al, Ti

\square je vakance v oktaedrické vrstvě

T je kation v tetraedrické vrstvě, zpravidla Si, Al

A je pozice obsazované nejčastěji OH, Cl a F.

Skupina slíd

V závislosti na typu mezivrstevního kationu můžeme slídy rozdělit na:

- Právě slídy – více jak 50% mezivrstevních kationů je monovalentních
- Křehké slídy – více jak 50% mezivrstevních kationů je divalentních
- Mezivrstevně deficitní slídy – obsahují méně než 0,85 a více než 0,6 pozitivního náboje na vzorcovou jednotku

Z hlediska obsazování pozic v oktaedrické vrstvě můžeme slídy rozdělit:

- ❖ **Dioktaedrické** – obsahují méně než 2,5 oktaedrického kationu na vzorcovou jednotku
- ❖ **Trioktaedrické** – obsahují více než 2,5 oktaedrického kationu na vzorcovou jednotku

Skupina slíd

Chemické složení $2M_1$ muskovitu ve vztahu k mřížkovým parametrům studovali Guidotti Ch. V., Sassi F.P., Blencoe J.G. (1989) a dospěli k následujícím závěrům.

Nejvýznamnější substituce ve složení muskovitu vyvřelých a metamorfovaných hornin jsou:

- $\text{Na} \Leftrightarrow \text{K}$ (paragonit – muskovit)
- $(\text{Mg}, \text{Fe}^{+2})^{\text{VI}} + \text{Si}^{\text{IV}} \Leftrightarrow \text{Al}^{\text{VI}} + \text{Al}^{\text{IV}}$
- $(\text{Fe}^{+3})^{\text{VI}} \Leftrightarrow \text{Al}^{\text{VI}}$

Každá z těchto substitucí je schopna měnit mřížkové parametry přírodních muskovitů. První substituce má vliv na parametr c , další dvě ovlivňují především rozměry a a b .

Skupina slíd

Mřížkové parametry a , b jsou ovlivněny mírou nahrazení Al^{VI} ionty Mg , Fe^{+2} a Fe^{+3} .

Substituce Mg , Fe^{+2} a Fe^{+3} za Al v oktaedrických pozicích spolu s nahrazováním K^+ v dvanáctičetné koordinaci má vliv na mřížkový parametr b . Důvodem je větší poloměr iontů Mg^{+2} a Fe^{+2} vzhledem k iontu Al^{+3} .

Záměna Al^{+3} za Si^{+4} v tetraedrických pozicích má na mřížkový parametr b jen minimální vliv.

Vztah mezi velikostí parametru b a obsahem $\sum(\text{Mg}+\text{Fe}_{\text{T}})$ je lineární:

$$b = 8,9931 + 0,044\sum(\text{Mg}+\text{Fe}_{\text{T}}) \quad r = 0,914, n = 88$$

S přibývajícím zastoupením uvedených iontů se zvětšuje parametr b . Rozměr parametru b ideálního muskovitu je 8,993 Å.

Skupina slíd

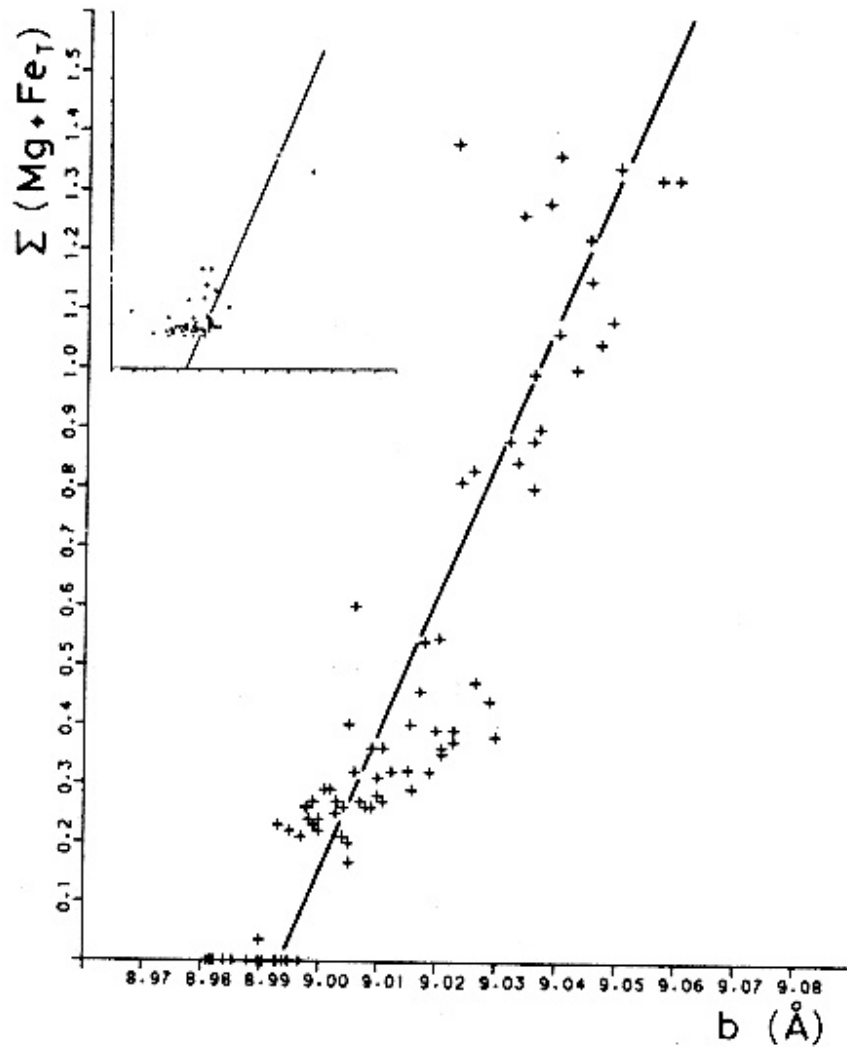


Diagram závislosti parametru b na $\Sigma(\text{Mg}+\text{Fe}_T)$ pro muskovity s $\text{Na} / (\text{Na} + \text{K}) \leq 0,15$.

Skupina slíd

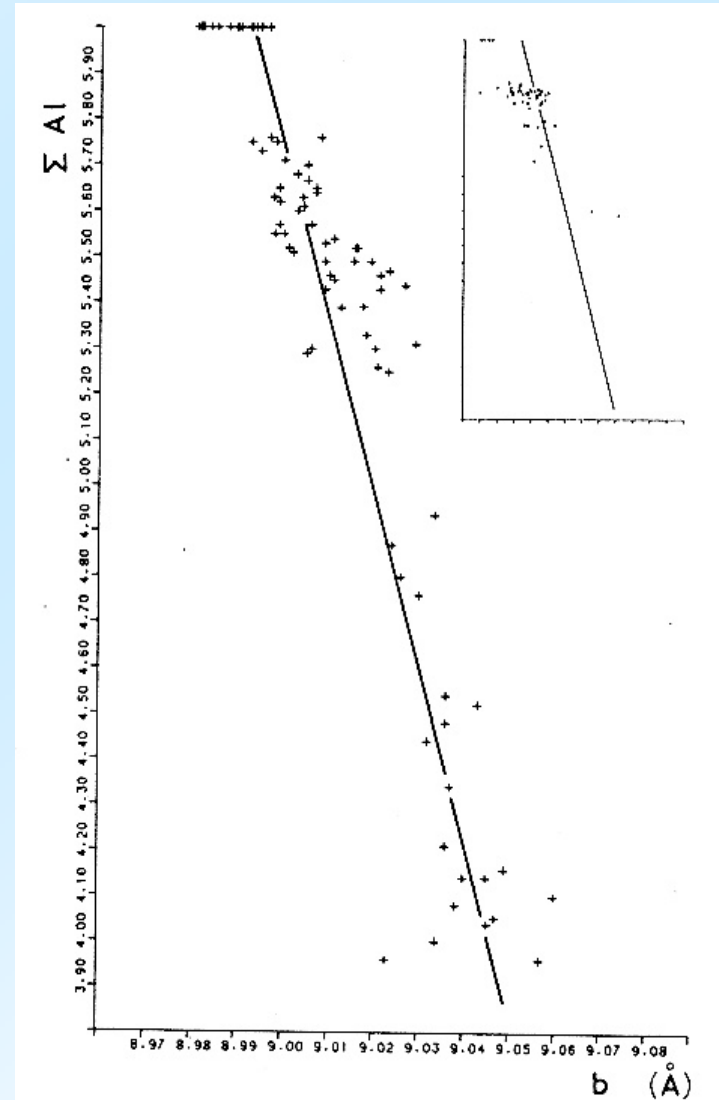
Podobná, ale s opačným znaménkem, je závislost b na ΣAl , protože odráží nahrazení Al ionty Mg a Fe. Tento vztah je výhodnější - snižuje se analytická chyba (neanalyzuje se Fe celkové). Rovnice regrese je:

$$b = 9,149 - 0,0258\Sigma Al$$

$$r = -0,921, n = 88.$$

Ideální muskovit se $\Sigma Al = 6$ má $b = 8,994 \text{ \AA}$.

Obrázek: Parametr b versus ΣAl pro muskovity s $Na / (Na + K) \leq 0,15$



Skupina slíd

Ze znalosti chemického složení a strukturních parametrů byly odvozeny další závislosti:

Regresní rovnice závislosti b ku Si:

$$\mathbf{b = 8,5966 + 0,0666Si} \quad r = 0,872, n = 88.$$

Regresní rovnice závislosti a ku $\Sigma(\text{Mg}+\text{Fe}_T)$:

$$\mathbf{a = 5,1831 + 0,027\Sigma(\text{Mg}+\text{Fe}_T)} \quad r = 0,907, n = 88.$$

(Muskovity s nízkým obsahem Na mají $a = 5,183 \text{ \AA}$.)

Regresní rovnice závislosti a ku ΣAl :

$$\mathbf{a = 5,2781 - 0,0157\Sigma\text{Al}} \quad r = -0,907, n = 88.$$

Regresní rovnice závislosti a ku Si:

$$\mathbf{a = 4,9312 + 0,0422Si} \quad r = 0,845, n = 88.$$

Skupina slíd

Z regresních rovnic vyplývá následující:

- zvýšením obsahu $\Sigma(\text{Mg}+\text{Fe}_T)$ o 0,1 hm.%, **vzroste** parametr b o 0,0044 Å (0,049%), zatímco rozměr a **vzroste** o 0,0027 Å (0,052%)
- vzroste-li ΣAl o 0,1 hm.%, **poklesne** parametr b o 0,0026 Å (0,029%) a **klesne** parametr a o 0,0016 Å (0,031%)
- vzroste-li obsah Si o 0,1 hm.%, **vzroste** parametr b o 0,0067 Å (0,074%) a parametr a **vzroste** o 0,0042 Å (0,081%)

Substituce $(\text{Mg},\text{Fe}^{+2})^{\text{VI}} + \text{Si}^{\text{IV}} \Leftrightarrow \text{Al}^{\text{VI}} + \text{Al}^{\text{IV}}$ je **funkcí tlaku**, takže měření parametru b lze užít jako monitor tlaku. Měření parametru b prostřednictvím linie (060) metodou Sassiho a Scolari slouží jako rychlá procedura k získání informací o relativním tlaku metamorfovaných hornin.

Karbonáty

Identifikace minerálů ve skupině kalcitu a dolomitu není vždy zcela jednoznačnou záležitostí, zvláště při komplikovaném izomorfním zastupování několika koncových členů.

Práce Weiss, Chmielová (1981) přesně definuje vztah mezi vzhledem difrakčního záznamu a složením konkrétního karbonátu pomocí modelovaných difrakčních spekter.

Pro řadu kalcitu bylo použito výchozí krystalové struktury kalcitu, popsané v grupě R-3c se dvěma vzorcovými jednotkami CaCO_3 na základní buňku. Frakční atomové souřadnice v symetricky nezávislé části jsou v tabulce. Parametr u závisí na vazebné délce C - O, resp. na mřížkovém parametru a_0 tak, že platí:

$$\text{vazebná délka C - O} = a_0 \cdot u$$

Hodnota u je 0,2571 (Cessin et al., 1965).

atom	Wyckoffovo označení	x	y	z
6 C	a	0	0	0,25
6 Ca	b	0	0	0
18 O	c	u	0	0,25

Karbonáty

Fe- magnezit (Mg - siderit)

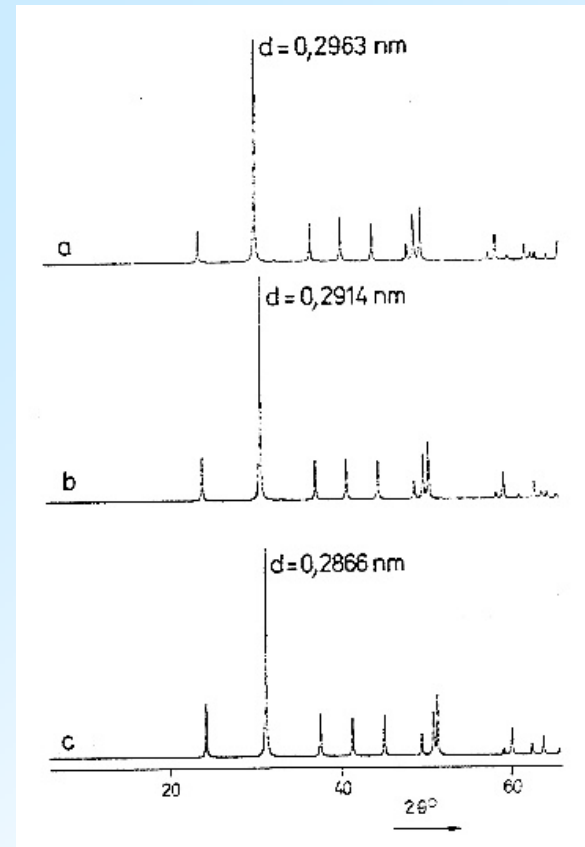
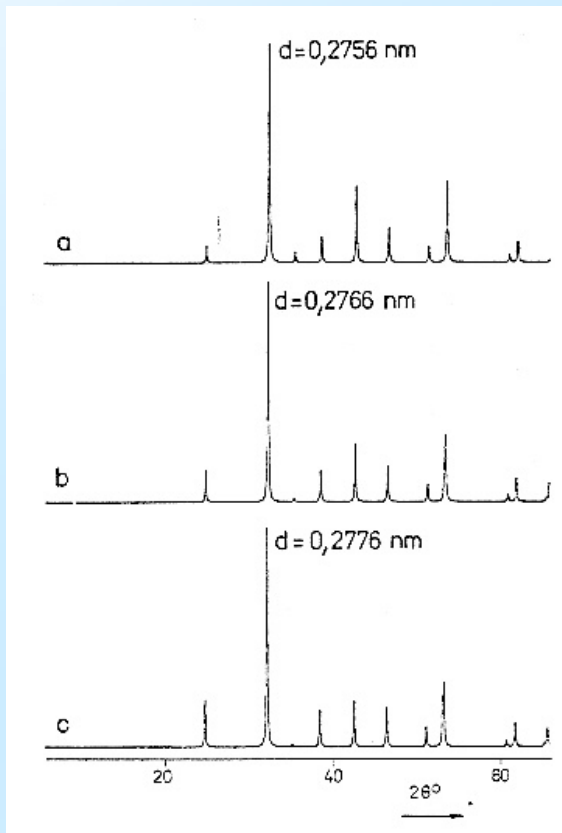
Vypočtená difrakční spektra (CuK α) záření pro a) Fe₃₀Mg₇₀ b) Fe₅₀Mg₅₀

c) Fe₇₀Mg₃₀

Ca-siderit (Fe-kalcit)

Vypočtená RTG difrakční spektra (CuK α) pro a) Fe₃₀Ca₇₀ b) Fe₅₀Ca₅₀

c) Fe₇₀Ca₃₀



Karbonáty

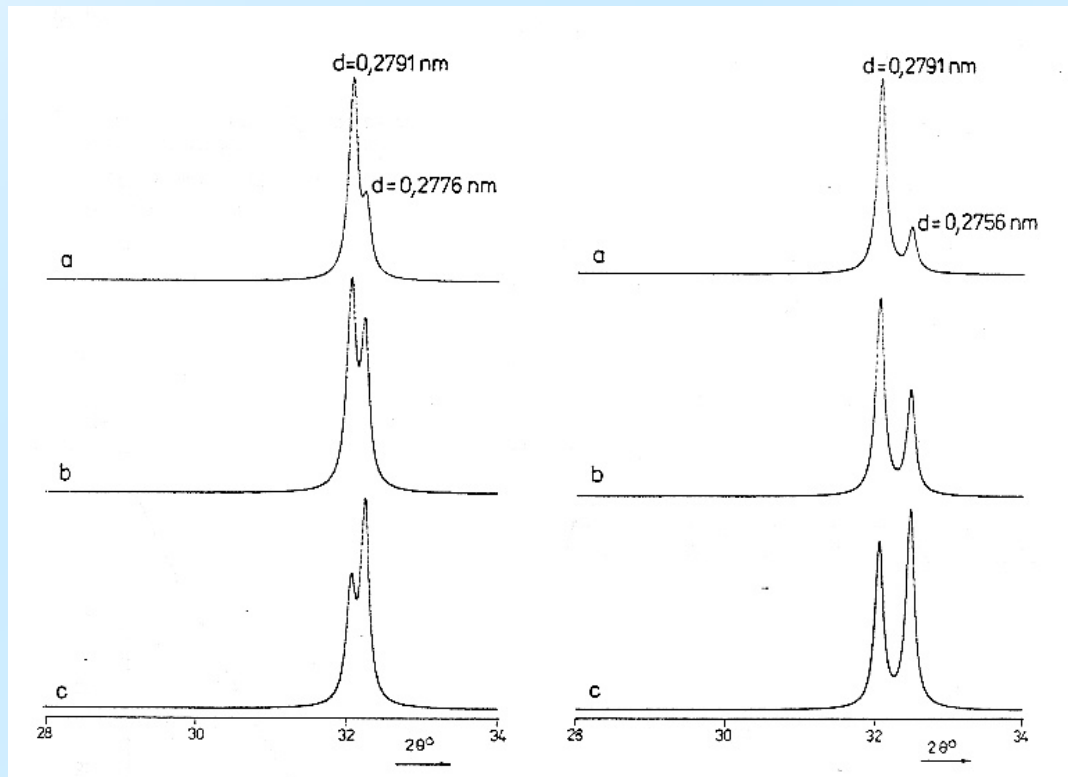
Za účelem stanovení závislosti semikvantitativního zastoupení fází na intenzitě difrakce 104, byly modelovány i dvojfázové směsi Fe-sideritu (Mg-magnezitu) se sideritem.

Vypočtená intenzita difrakcí 104 ve směsi sideritu a Mg-sideritu pro objemová zastoupení:

a) 70% siderit, 30% Mg-siderit b) 50% siderit, 50% Mg-siderit c) 30% siderit, 70% Mg-siderit.

Vypočtená intenzita difrakcí 104 ve směsi sideritu a Fe-magnezitu pro objemová zastoupení:

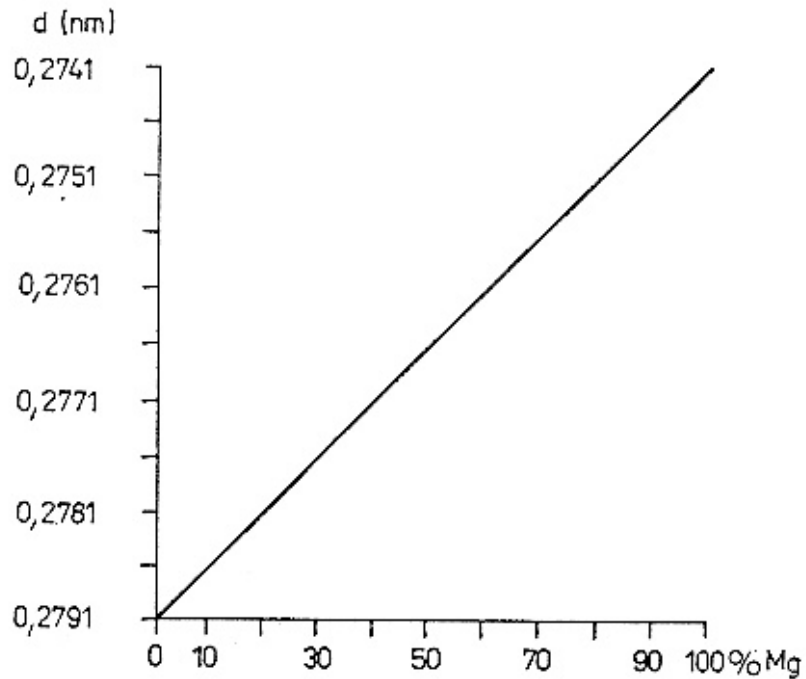
a) 70% siderit, 30% Fe-magnezit b) 50% siderit, 50% Fe-magnezit c) 30% siderit, 70% Fe-magnezit



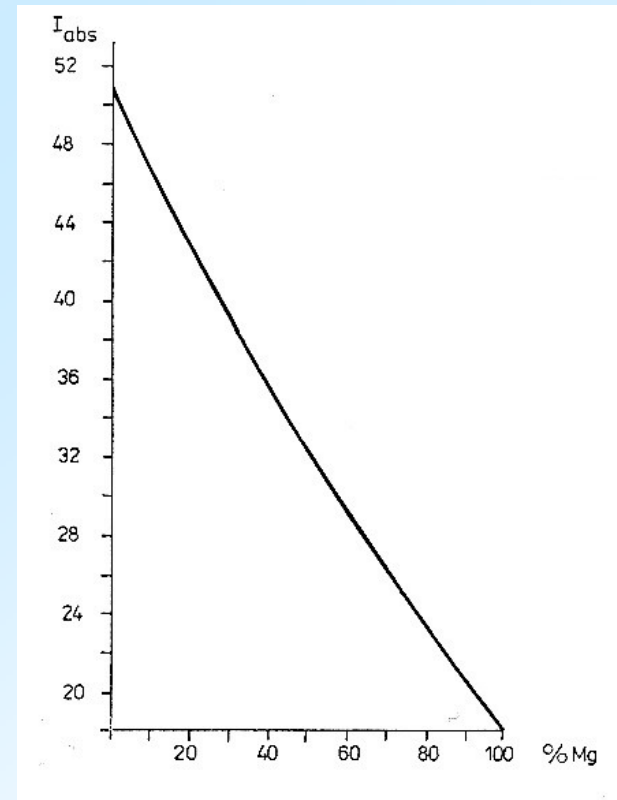
Karbonáty

Příklad stanovení Mg-složky v sideritu na základě analýzy modelovaných difrakčních záznamů.

Závislost d-hodnoty difrakce 104 na obsahu Mg ve struktuře sideritu (z vypočtených spekter)

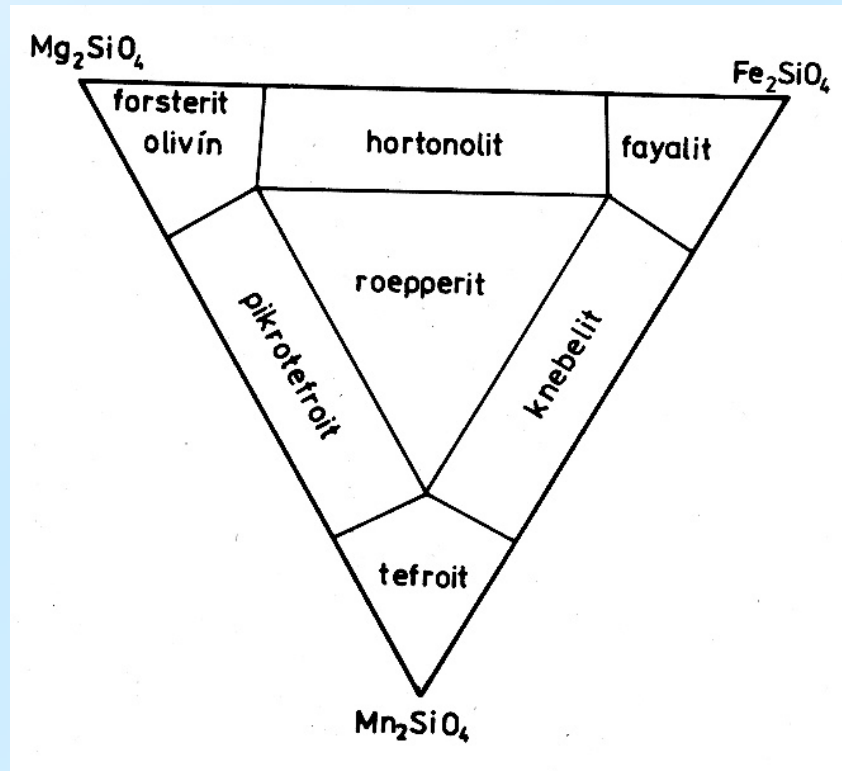


Závislost absolutní intenzity difrakce 104 na obsahu Mg ve struktuře sideritu



Řada olivínu

Krajními členy olivínové řady jsou forsterit (Mg_2SiO_4) a fayalit (Fe_2SiO_4). Jejich mísitelnost je neomezená i za nízkých teplot. Často se pro zobrazení používá ternární diagram s třetím Mn členem tefroitem.



Řada olivínu

Na strukturu olivínu lze nahlížet jako na vrstvy oktaedrických polyedrů příčně propojených tetraedry SiO_4 , které jsou paralelní s (100). Oktaedrické dutiny se dělí na M1 a M2, kdy pozice M1 je mírně deformovaná, pozice M2 je vcelku pravidelná. Ionty Fe a Mg obsazovány statisticky, u monticellitu (CaMgSiO_4) upřednostňuje iont Ca pozici M2.

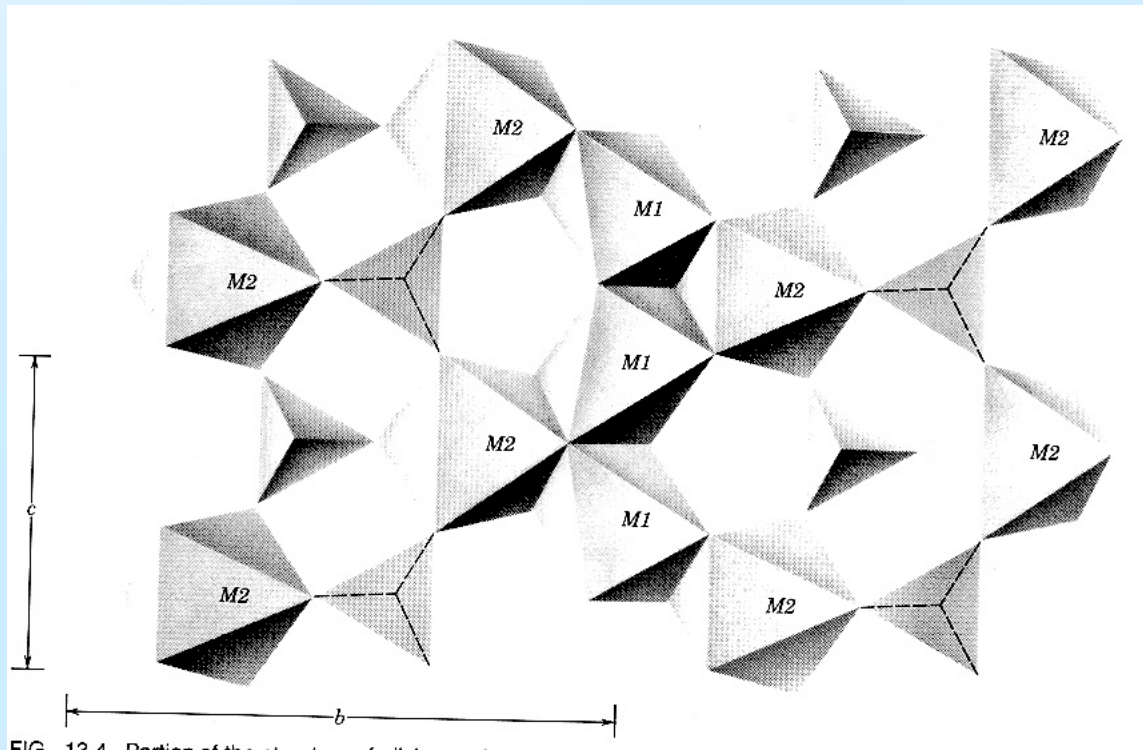


FIG. 13.4. Portion of the olivine crystal structure.

Řada olivínu

Mřížkové parametry obou krajních členů jsou rozdílné a velmi citlivě reagují na chemické složení (množství Fe ve struktuře). Mřížkové parametry pro syntetický

<i>forsterit</i>	a = 4,756	b = 10,195	c = 5,981
<i>fayalit</i>	a = 4,817	b = 10,477	c = 6,105

Existuje zcela jasná závislost, kdy se zvyšujícím se obsahem Fe rostou všechny mřížkové parametry a objem základní buňky.

Řada olivínu

Podle Suturina et al. (1971) lze tuto skutečnost vyjádřit pomocí následujících závislostí pro jednotlivé parametry:

$$Fa = 317,965a - 1513,276 \pm 11\%$$

$$Fa = 331,353b - 3356,118 \pm 3,4\%$$

$$Fa = 819,966c - 4902,415 \pm 4,5\%$$

Daleko přesnější výsledek je dosažen při použití závislosti všech tří parametrů zároveň, takže výsledná závislost je:

$$Fa = -3813,808 - 47,799a + 228,233b + 286,890c \pm 2,5\%$$

	Smrčí
Spočtené mřížkové parametry	
a	10,2269
b	5,9950
c	4,7642
Saturin (1971) (% Fa)	
Fa(a)	1,57
Fa(b)	32,60
Fa (c)	13,28
Fa(a,b,c)	12,49

Řada olivínu

Yoder a Sahama (1957) zjistili závislost mezi složením olivínu a polohou difrakční linie 130.

Závislost lze vyjádřit rovnicí:

$$\mathbf{Fo(obj.\%) = 4233,91 - 1494,59 d_{130}} \text{ (odvozeno z přírodních olivínů)}$$

$$\mathbf{Fo(obj.\%) = 4476,739 - 1582,278 d_{130}} \text{ (odvozeno ze syntetických olivínů)}$$