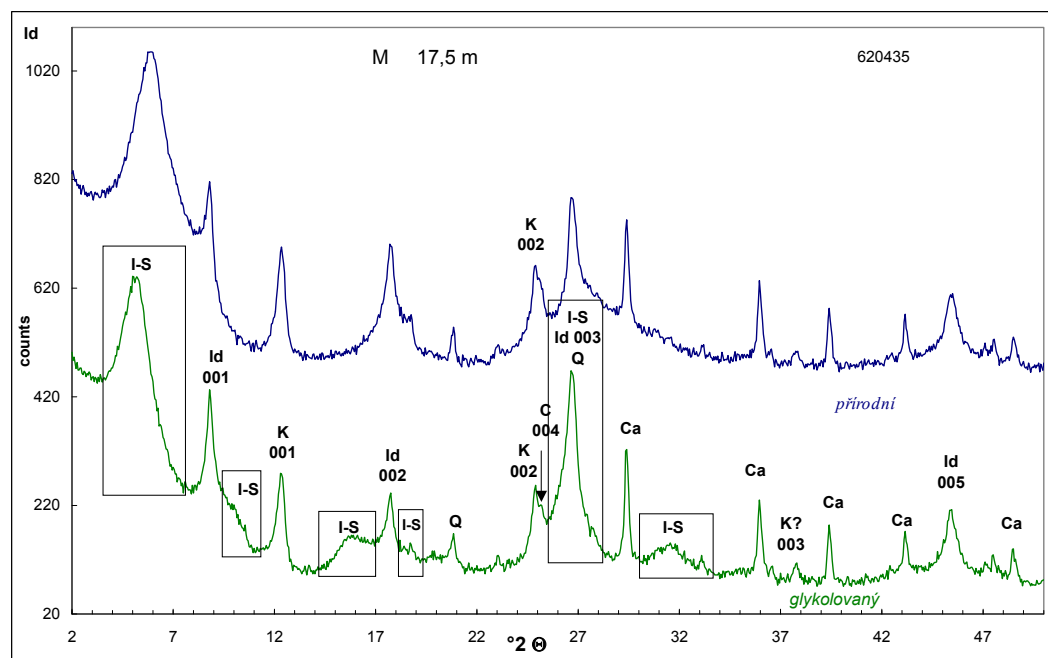


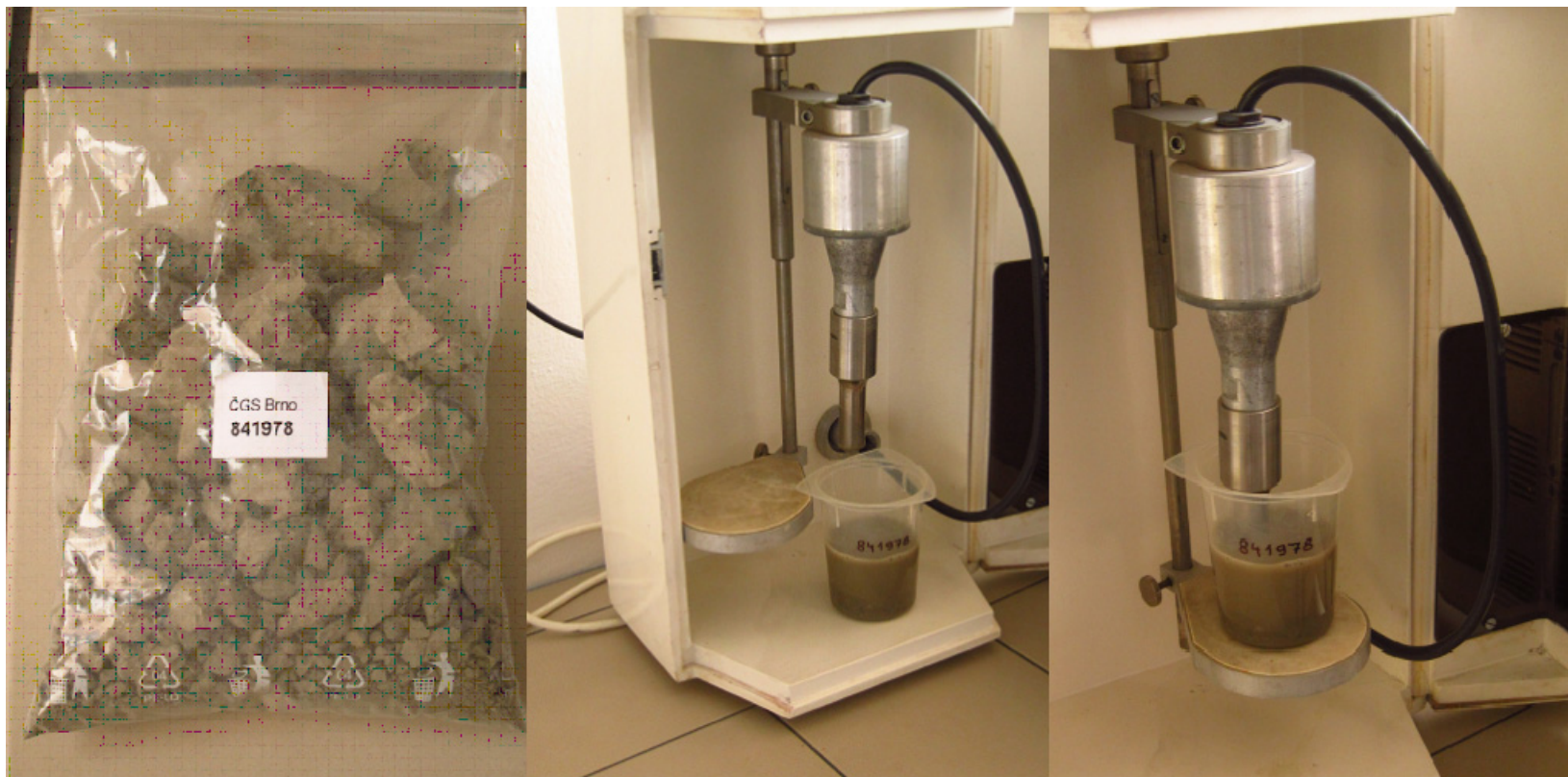
Metody výzkumu jílových minerálů



J. Franců - M. Koubová

Separace jílové zrnitostní frakce

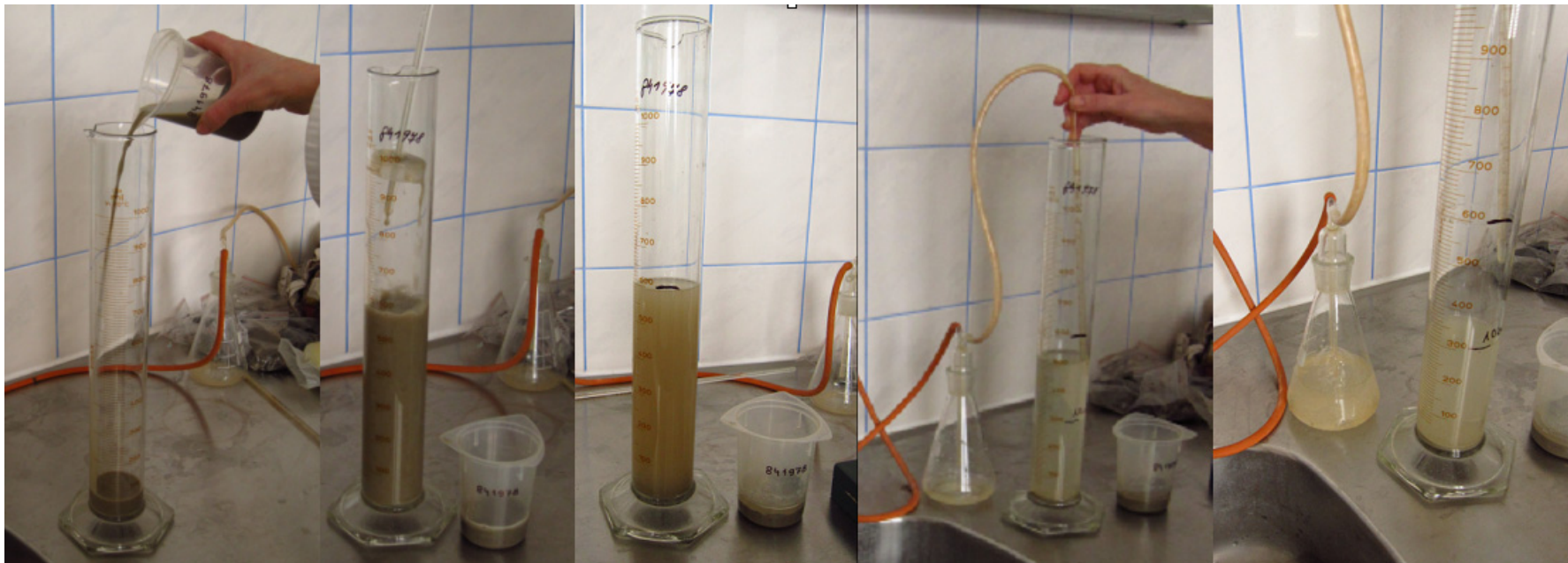
1. Rozdružení zeminy nebo rozemletí horniny
2. Odstranění nejílových tmelů (karbonátů acetátovým pufrem, Fe-oxidů a organické hmoty peroxidem vodíku)
3. Dispergace ultrazvukem - suspenze



Separace jílové frakce

1 nm = 10 Å

4. Sedimentace suspenze vzorku v destilované vodě
5. Stažení (odsání) suspenze zrnitostní frakce $< 2 \mu\text{m}$
6. Zahuštění jílové suspenze a dialýza (odstranění elektrolytu)
7. Zhotovení orientovaného preparátu z jílové frakce



Separace jílové frakce

1 nm = 10 Å

6. Zahuštění jílové suspenze a dialýza (odstranění elektrolytu)
7. Zhotovení orientovaného preparátu z jílové frakce



Přehled metod analýzy jílových minerálů

Roentgen difrakční analýza (XRD)

Roentgen difrakční analýza orientovaného preparátu,
nebo IR analýza (infračervená spektroskopie)

RTG – identifikace jednotlivých minerálních fází

IR – strukturní studium - vazby Si-O, Al-O, ...

HRTEM – high resolution transmission electron microscopy

TEM – transmission electron microscopy

SEM – rastrovací elektronová mikroskopie (scanning e. m.,)

EDS – energiově disperzní spektroskopie na SEM

DTA - Diferenční termická analýza

Měření fyzikálních vlastností (měrný povrch, CEC)



obr. z novin

RTG difrakční analýza

RTG záření je část elektromagnetického spektra $10^1 - 10^{-2}$ nm, mají vlastnosti vln i částic, vzniká při nárazu elektronů na kovové lampě (antikatódy z Cu, Fe, Cr, Co, Mn) a produkují 2 typy záření:

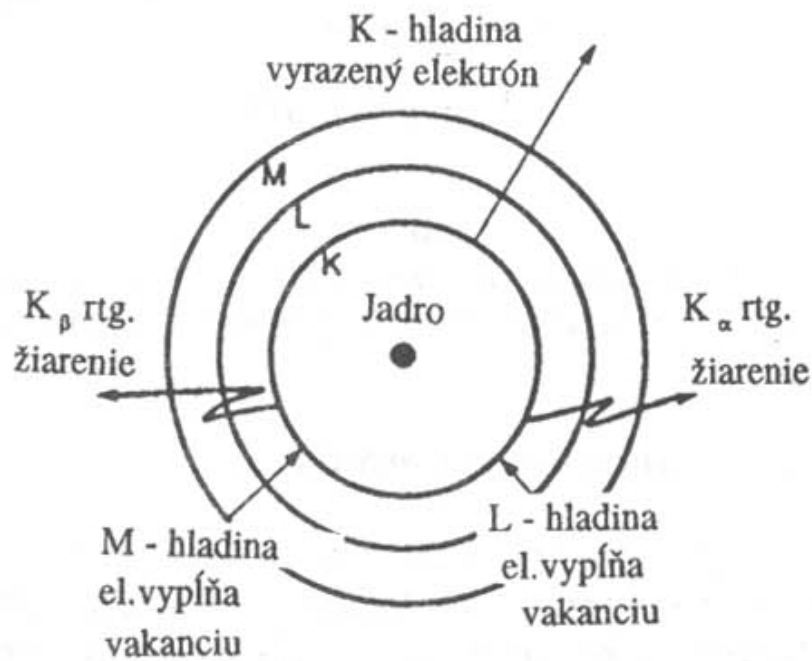
charakteristické záření vzniká při excitaci atomů anody, kdy je zaplněno prázdné místo po excitovaném elektronu z vrstvy K jiným elektronem, pak dochází k vyzáření RTG záření. Při přeskokách vzniká záření charakteristické pro materiál anody:

z vrstvy L do vrstvy K - $K\alpha_1$ a $K\alpha_2$,

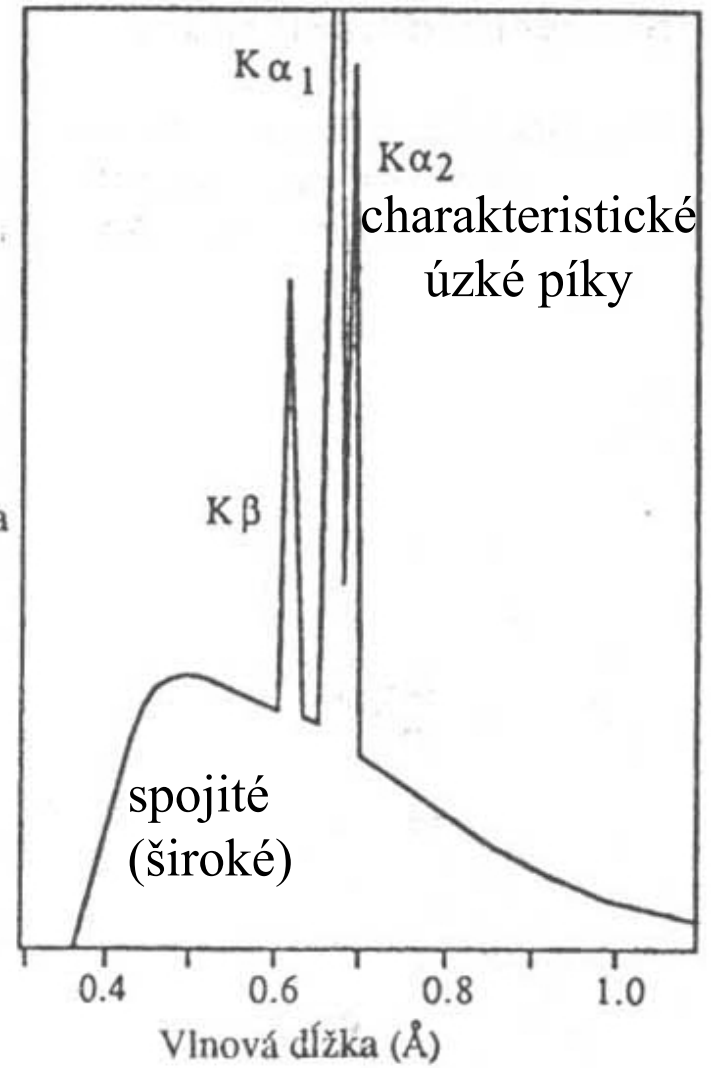
z vrstvy M do vrstvy K vzniká $K\beta_1$, $K\beta_2$, $K\beta_3$ – lze odstranit filtry,

potom se jako RTG monochromatické záření používá $K\alpha_1$ a $K\alpha_2$ resp. jejich průměr $K\alpha = 1,54178$ Å, protože jsou velmi blízko

spojité záření (pozadí) – spojité spektrum různých vlnových délek, vzniká při brždění dopadajících elektronů na elektrony cílového atomu anody, kdy dochází ke ztrátě energie, která se projeví vyzářením fotonů s frekvencí RTG záření



↑
Intenzita



Vznik rtg záření

z vrstvy L do vrstvy K - $K\alpha_1$ a $K\alpha_2$,

z vrstvy M do vrstvy K vzniká $K\beta_1$, $K\beta_2$, $K\beta_3$

Dopad RTG záření z anody na vzorek způsobuje především **absorbci a difrakci** RTG záření na vzorku

Podle Bragga je možné difrakci chápat jako rozptyl RTG svazků na rovinách krystalové mřížky. Monochromatický svazek RTG záření dopadá na rovnoběžný sled strukturních rovin hkl pod úhlem theta, po dopadu část svazku pokračuje stejným směrem a část se difraktuje pod úhlem 2θ .

Absorbce záření

Zeslabení intenzity primárního svazku při průchodu vrstvou libovolného materiálu závisí na vlnové délce primárního záření, na chemickém složení a tloušťce materiálu a na geometrickém uspořádání jevu

Difrakce = koherentní rozptyl – elastická kolize fotonu s elektronem

Při elastické kolizi fotonu s elektronem foton změni svůj směr a zachová svou energii a fázi, zasažený elektron se rozkmitá ve stejné frekvenci jakou má dopadající vlna a stane se zdrojem elektromagnetického záření, toto rozptýlené záření je polarizované a má jinou amplitudu než původní záření, ale stejnou vlnovou délku.

Takto vzniklé svazky záření navzájem interferují (v některých směrech dochází k zesílení, v některých k zeslabení jejich intenzity závislosti na fázovém posunu vln, které se sčítají nebo odčítají) a produkují záření difraktované, jehož směr je odlišný od směru dopadajícího záření a svírá úhel 2θ

Inkoherentní rozptyl - pozadí (využití při roentgen fluorescenční analýze)

Při neelastické kolizi s elektronem ztrácí foton část své energie, kterou předá elektronu, e^- je ionizován a při dostatečné energii může být vyražen z atomu (zpětně odražený e^-), při zaplnění vakance elektronem z vyšších energetických hladin dojde ke vzniku elektromagnetického záření o jiné vlnové délce než primární dopadající RTG svazek. Je to základ rtg fluorescenční analýzy chemického složení.

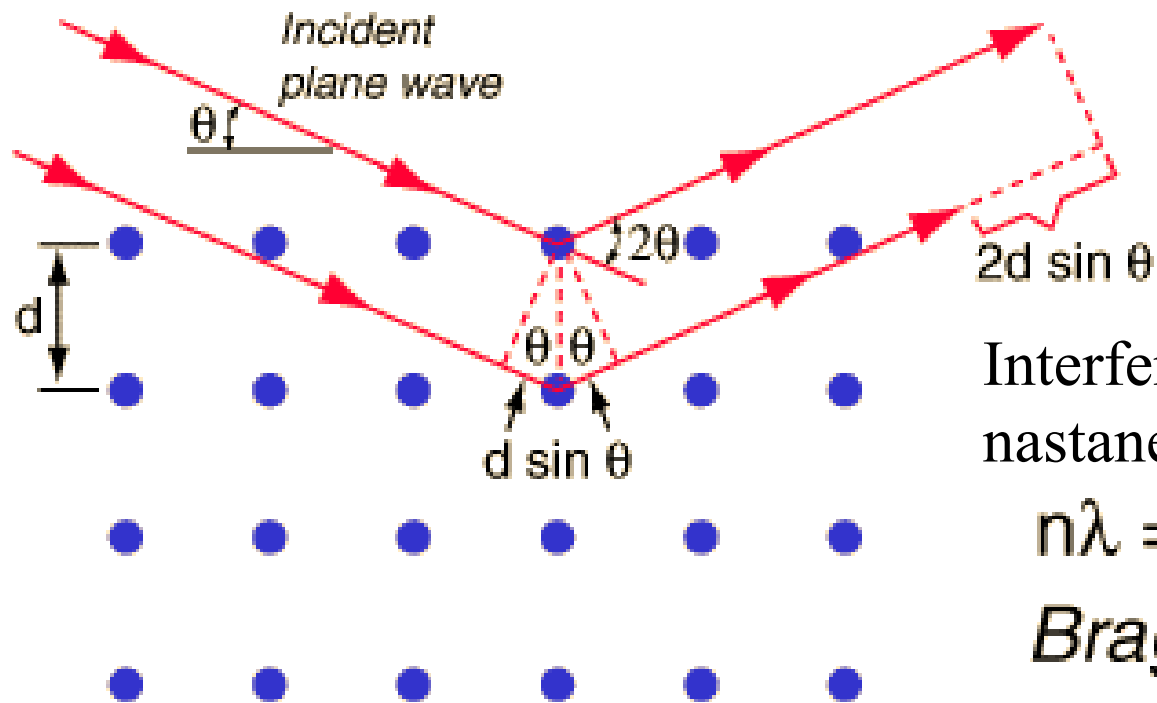
Braggova rovnice: $n\lambda = 2d_{(hkl)} \sin\Theta$

λ – vlnová délka,

d – mezivzrostová vzdálenost,

Θ – úhel dopadu RTG záření (theta)

n – celé číslo, počet vlnových délek



Interferenční zesílení
nastane když

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Bragg's Law

Rtg Difrakční analýza

Díky rozdílné schopnosti difrakce jednotlivých minerálů (křemen, živce x jílové minerály) způsobené krystalochemickými vlastnostmi je nutné jílovou frakci separovat a analyzovat samostatně jílová frakce (pod 2 μm) obsahuje především jílové minerály, dále může obsahovat menší množství křemene, případných karbonátů či živců

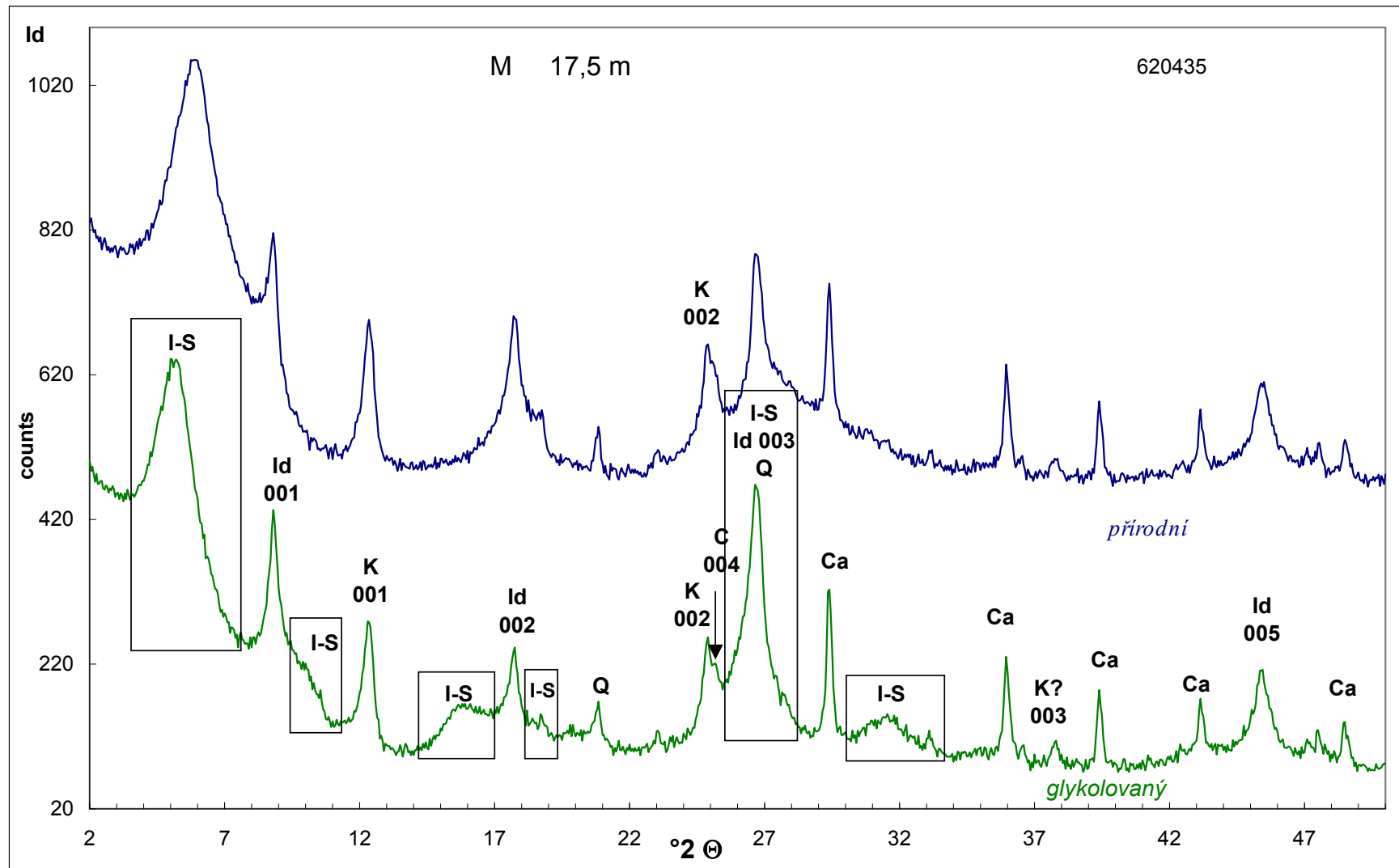
Při identifikaci minerálů a následné RTG analýze se využívá:

 sycení chemikáliemi (ethylen glykolem, glycerolem, sytí se orientovaný preparát) nahrazení kationtů v mezivrstvě u smektitů a vermikulitů (K, Na, Mg, Li saturace) žíhání (při dané teplotě nejčastěji při 350 °C a 550°C, nebo kontinuální)

Při zhotovení orientovaných preparátů se na RTG záznamu zvýrazňují bazální reflexe (001) = (hkl) a ostatní píky se potlačí

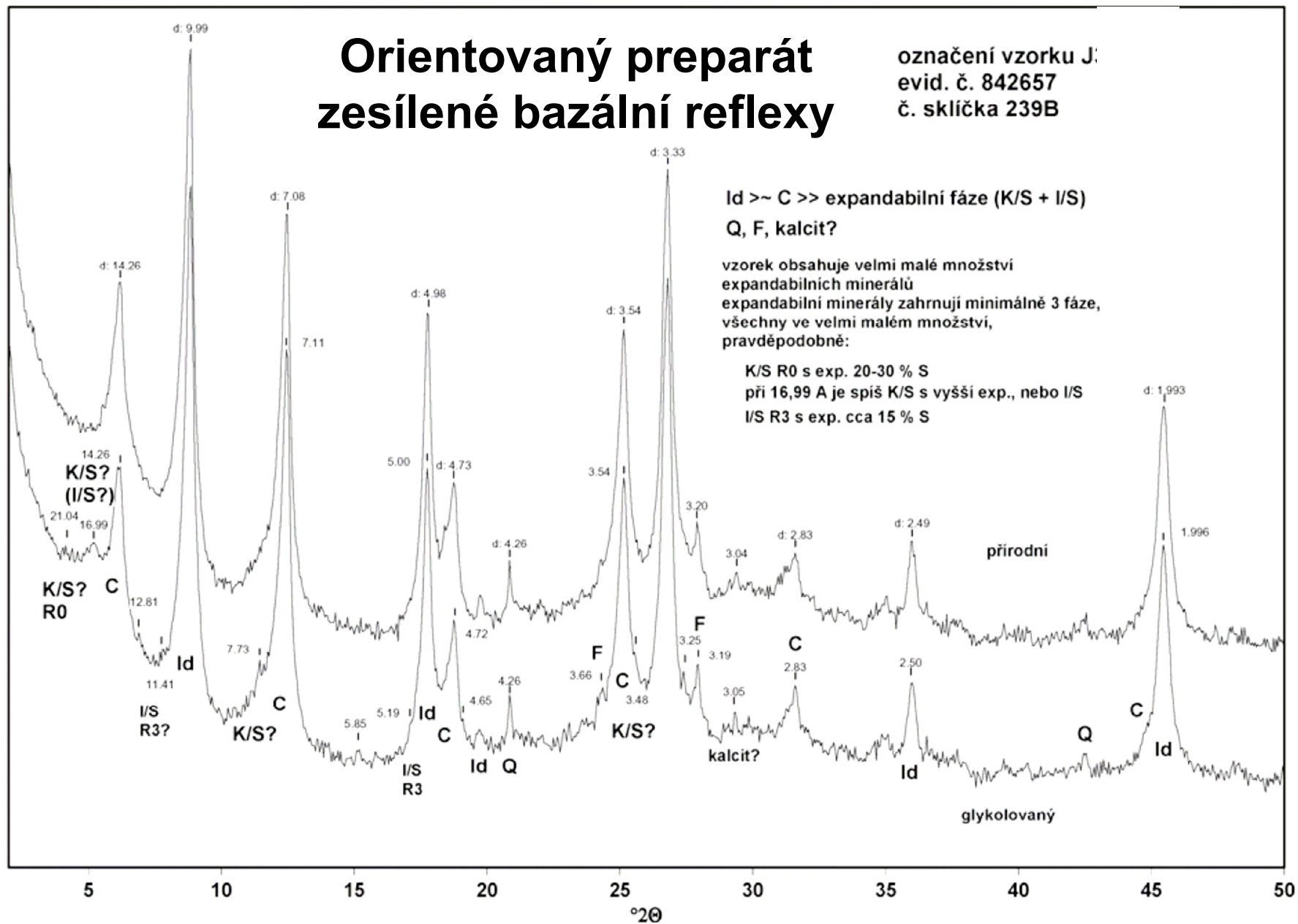
Popis difraktogramů (příroní a glykolem sycený stejný preparát)

Každý pík zobrazuje jednu balální stukturální rovinu určitého minerálu: I-S illit-smektit, Id - diskretní (čistý) illit, K - kaolinit (možná i serpentín), C - chlorit, Q - křemen, Ca - kalcit



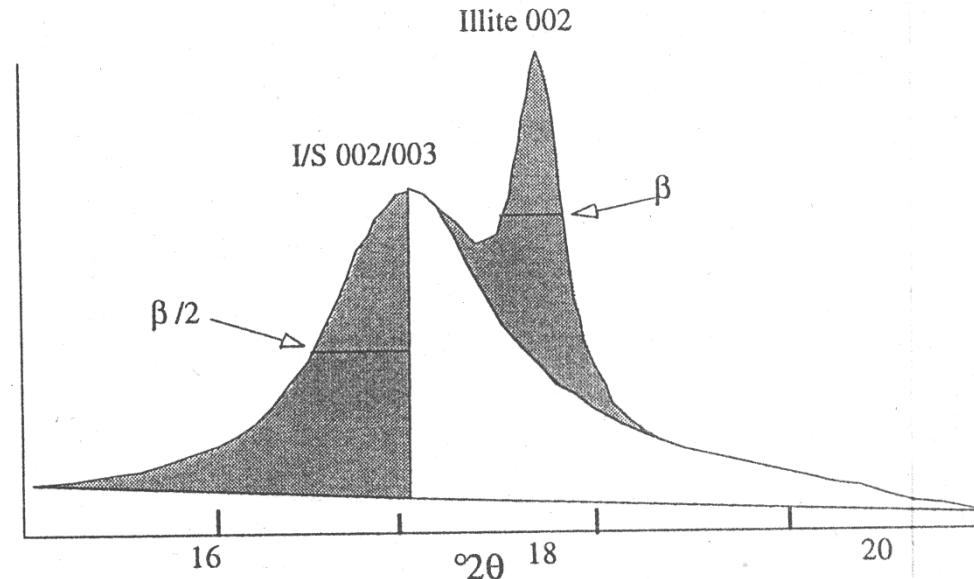
Orientovaný preparát zesílené bazální reflexy

označení vzorku J:
evid. č. 842657
č. sklička 239B



Obr. 2. Roentgen difrakční záznamy přírodního vzorku a syceného etylénglykolem: J3-I

Vyhodnocování XRD



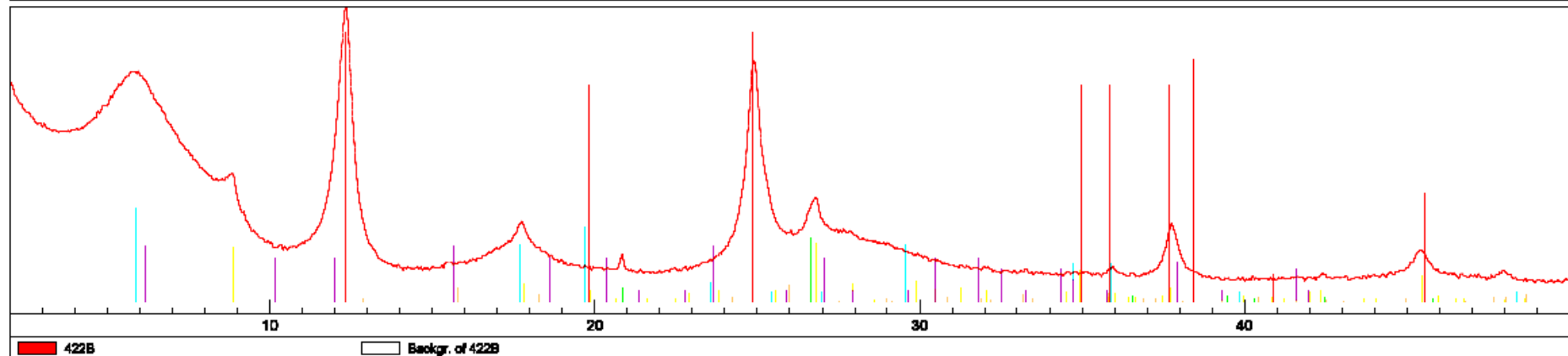
Částečný překryv difrakce illitu a smíšeně vrstevného illit-smektitu, tmavé/ světlé plochy ukazují spodní a naložení pík

Podle Longstaffa (1981) je XRD analýza celkového vzorku dobrá pro identifikaci horninotvorných minerálů. Tato celková analýza má podhodnocené jílové minerály (jsou příliš drobné). Fylosilikáty na neorientovaných preparátech je možné zachytit na RTG difrakčním záznamu až od 2-5 hmot. %.

K identifikaci jílových minerálů je nutná jejich separace před XRD analýzou.

Catalogue Description: \Ba0132\Francú
 Path: \Ba0132\Francú
File Name: 422B.RD
 Type: Phillips Date: 9.8.2011 17:05
Sample Description: 422B

Step [°] Angle range [°] Time [s] Wavelength [Å] Voltage [kV] Current [mA] Slits
 0.050 2.000 - 50.000 2.0 Cu 1.540562

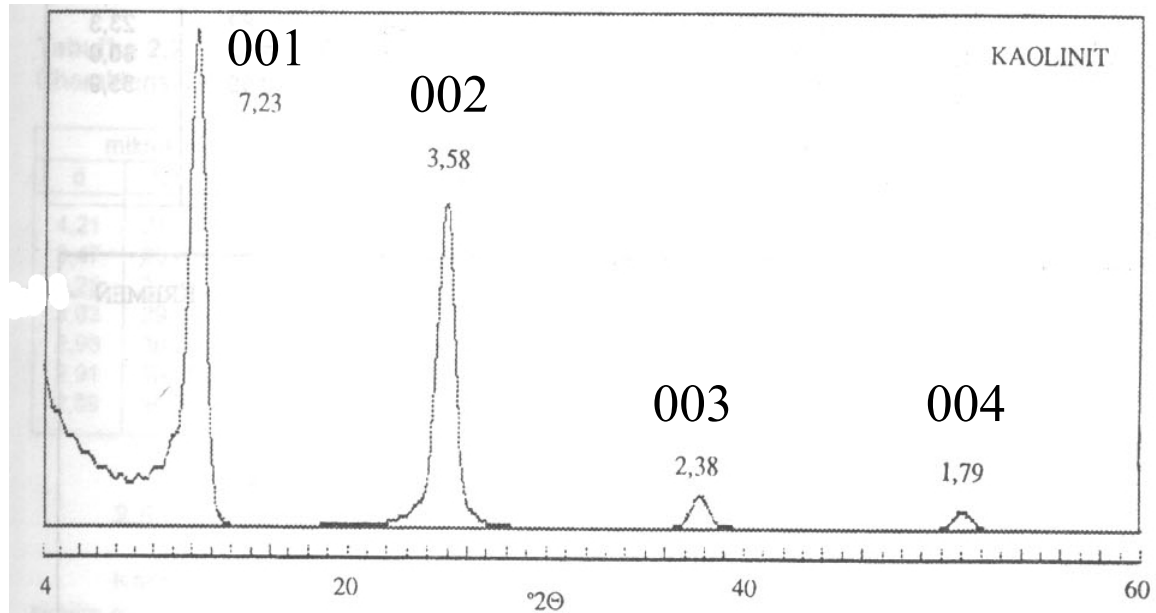


— Sample —	6-221	6-263	13-135	33-1161	11-672	7-364
2θ [°] I/I ₀ d [Å]	Kaolinite 1Md	Muscovite-2M1	Montmorillonite-1	Quartz, syn	Faujasite	Analcime
	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (Ca _{0.2} (Al,Mg) ₂ Si ₄	SiO ₂	Na ₂ Al ₂ Si _{4.7} O ₁₃ .	NaAl(SiO ₃) ₂ ·H ₂ O

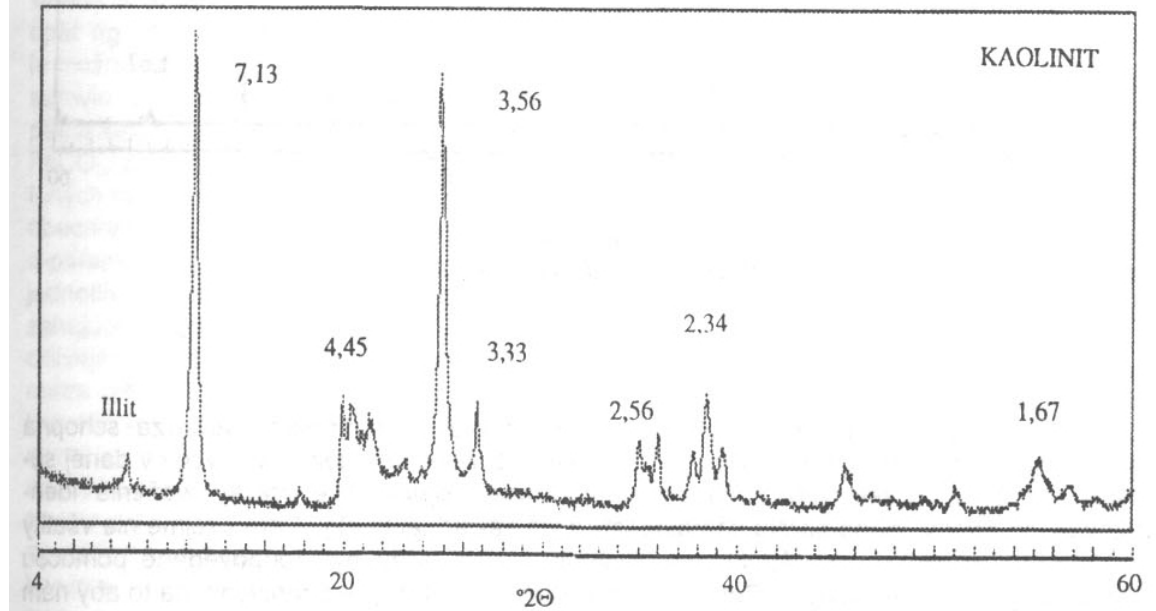
XRD neorientovaný preparát a vyhledávání
 minerálů v knihovně difrakcí
 (program navrhne barevné tyčky a obdélníky)

KAOLINIT

orientovaný
preparát
zdůrazněné
bazální difrakce



neorientovaný
preparát
(nahodile
orientované
krystality)
bazální i
nebazální difrakce



Obr. 2.8

Porovnanie rtg difrakčného záznamu toho istého preparátu (kaolinitu), ktorý bol pripravený z rôznych preparátov. A - z orientovaného preparátu, B - z neorientovaného preparátu

Hydratace a dehydratace jílových minerálů

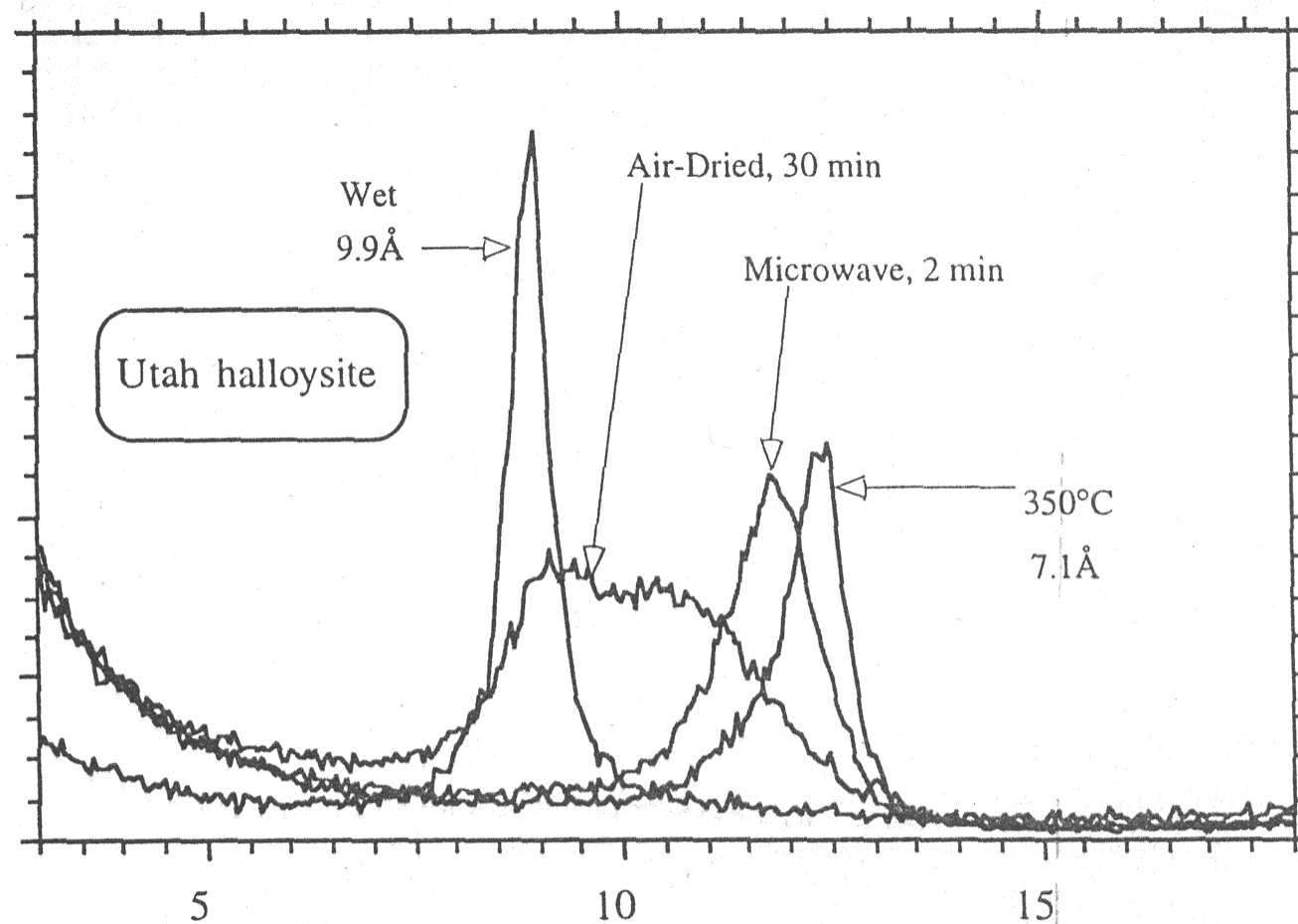
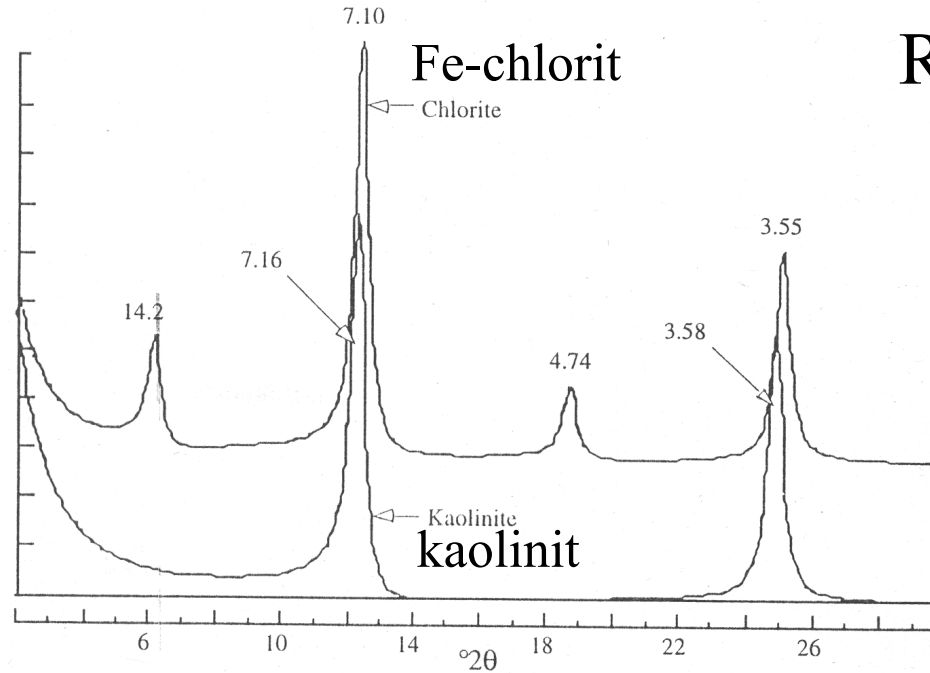


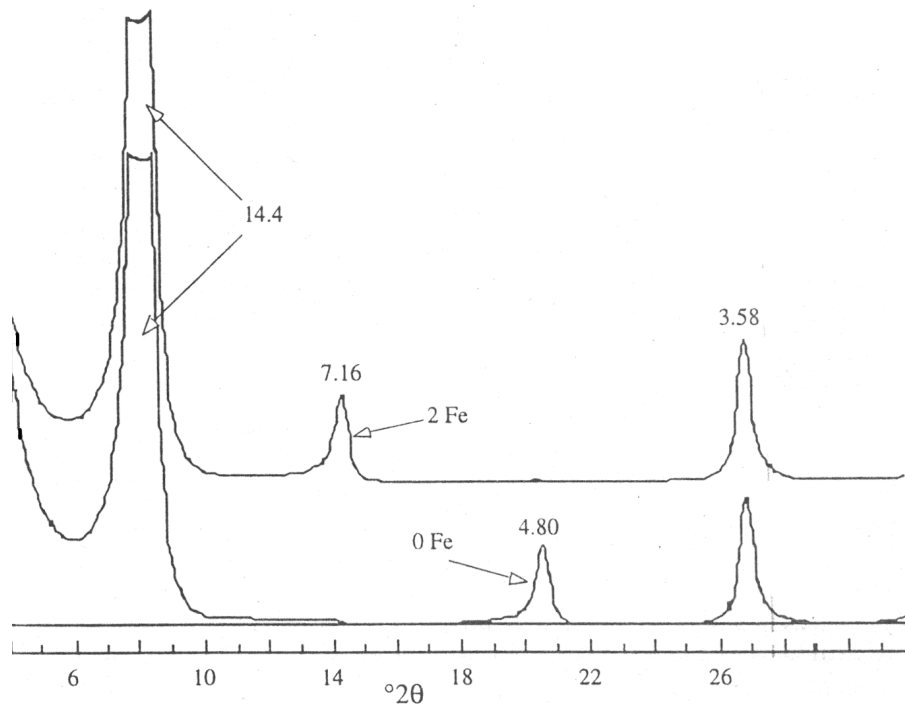
Fig. 5.2. An example of halloysite moving from the completely hydrated to dehydrated. Sample courtesy of R. E. Hughes, Illinois State Geological Survey.

Rozlišení kaolinitu a chloritu



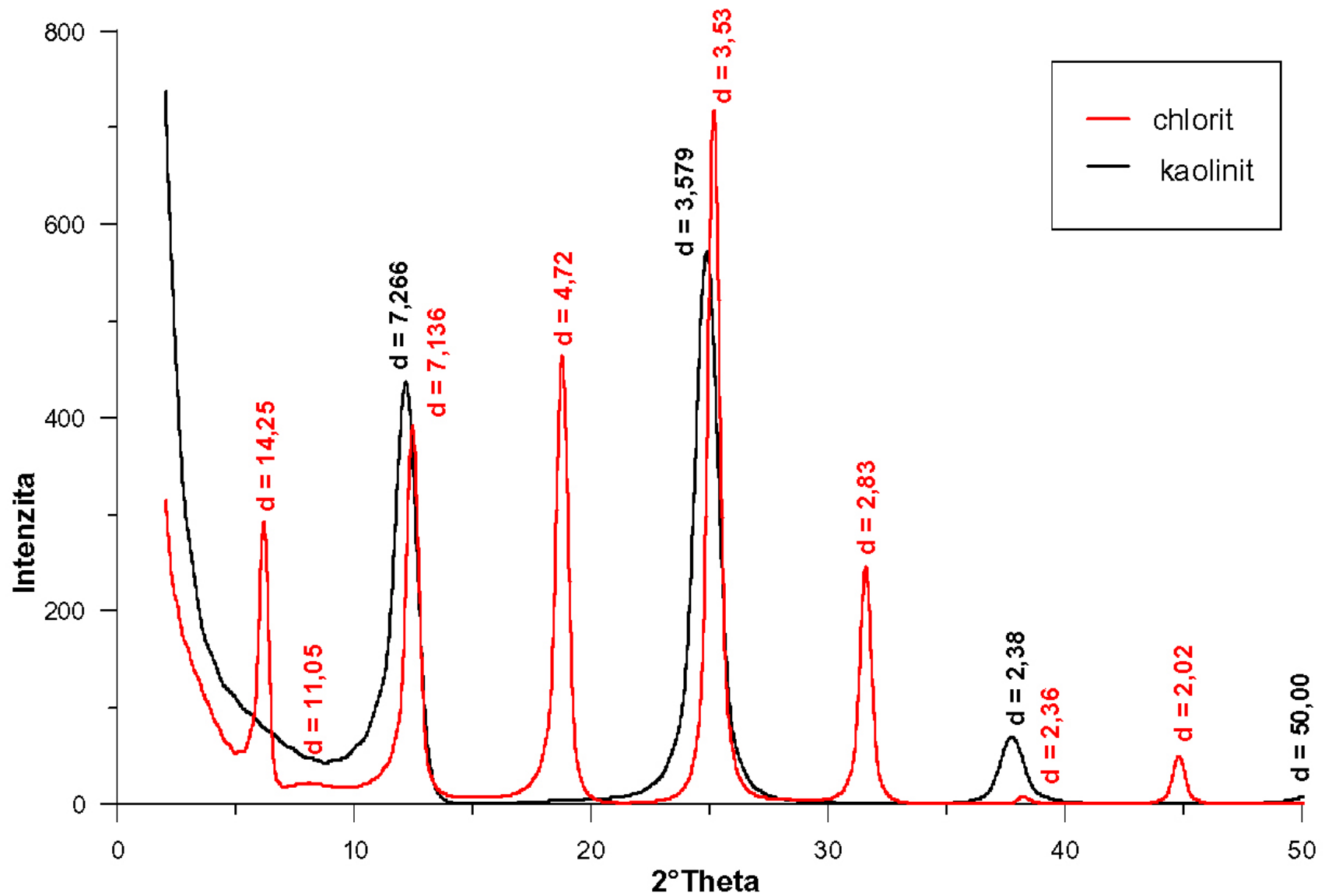
Kaolinit má dost od sebe vzdálené píky.

Chlorit jich má ve stejném intervalu dvakrát víc.



Přírodní stav Mg – vermikulitu, hodnoty Fe udávají počet oktaedrických míst (max. 3) na jednotku Si_4O_{10}

Horní a spodní obrázek jsou nasnímané jinými lampami – Co, Cu. Píky mají proto odlišnou polohu



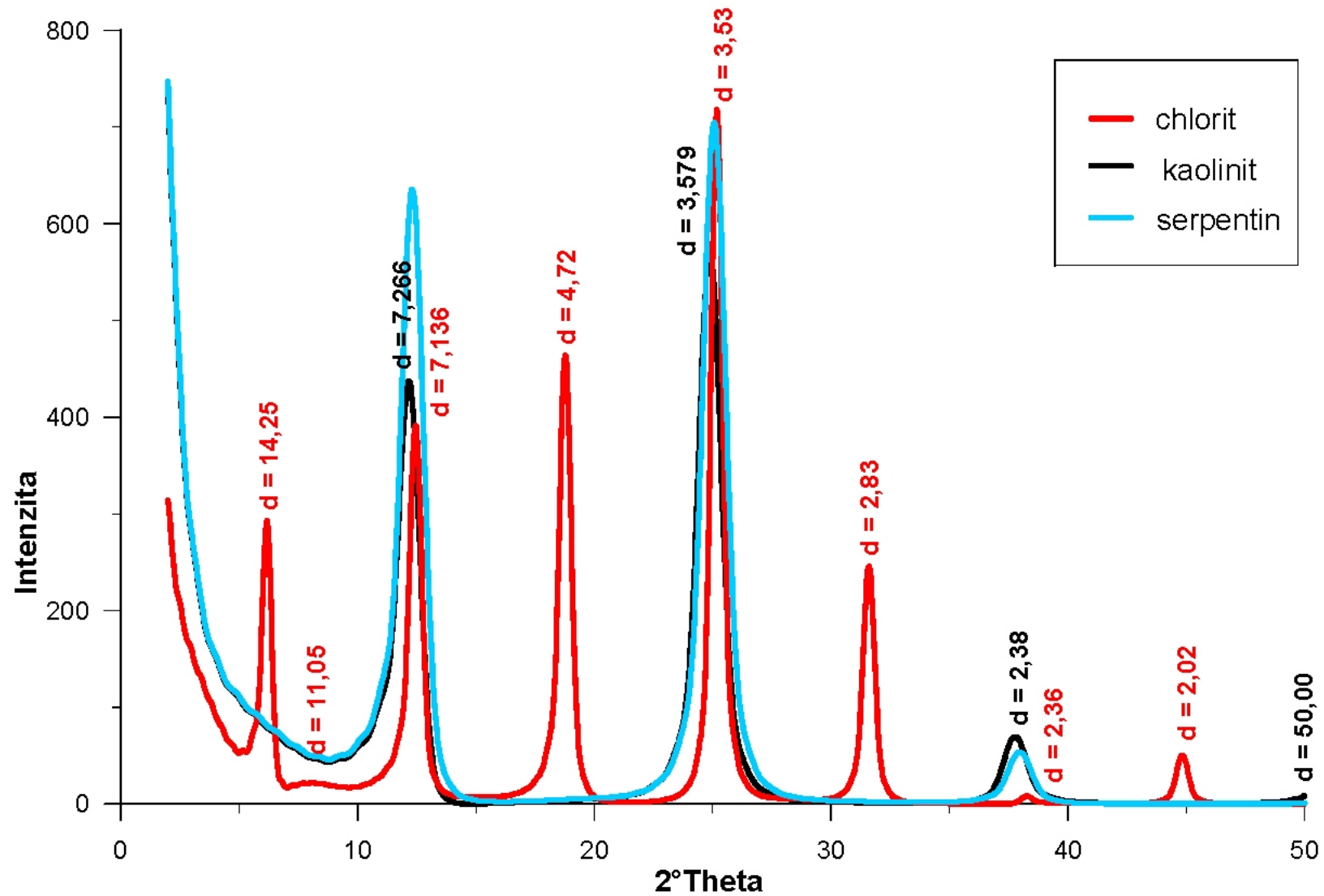
Obr. 2 Orientované RTG difrakční záznamy kaolinitu a chloritu modelované pomocí programu NEWMOD (Reynolds 1985)

d (Å) – mezirovinná vzdálenost

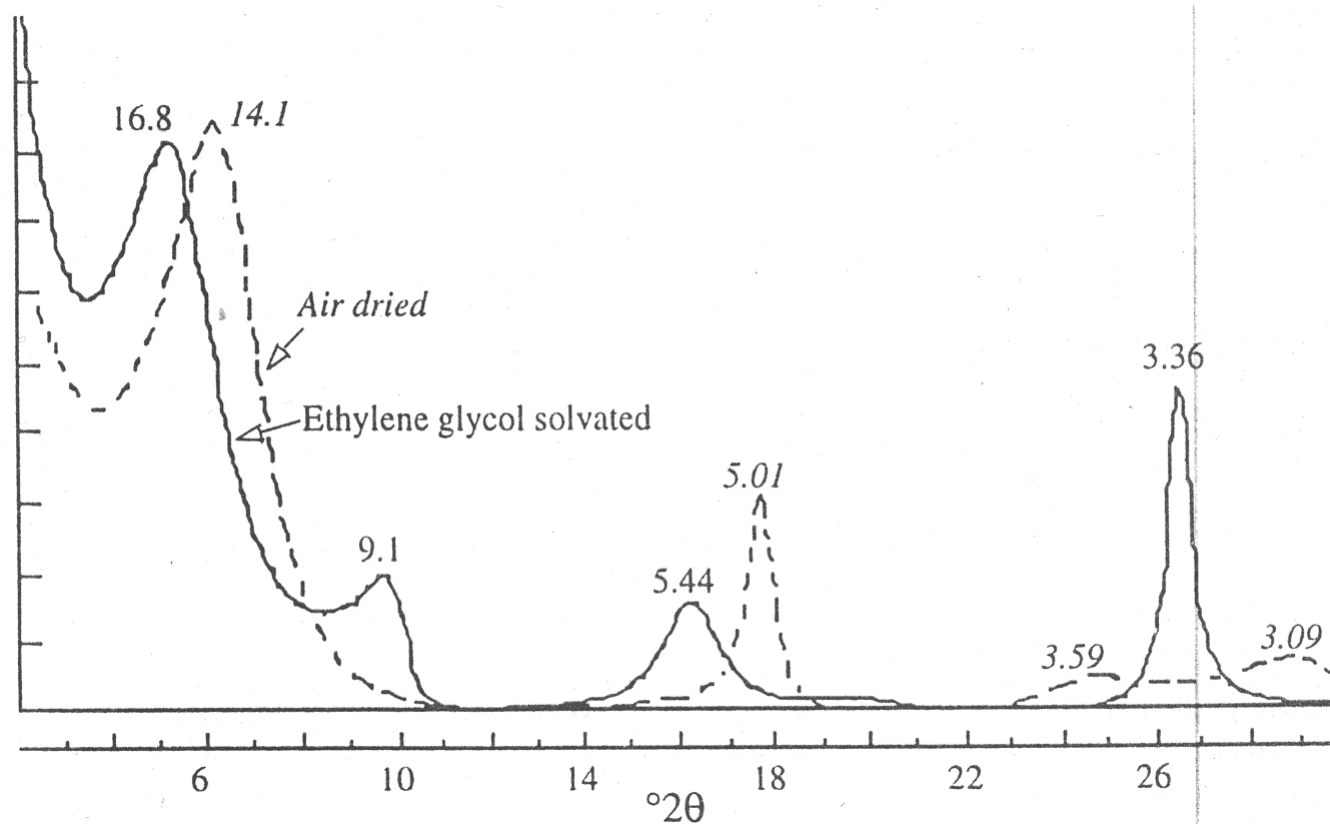
Šucha (2001)

Chlorit Kaolinit a serpentín

Obr. Orientované RTG difrakční záznamy kaolinitu a chloritu modelované pomocí programu NEWMOD (Reynolds 1985)



Illit-smektit a glykolování



Změna difrakčního záznamu v přírodním (air-dried) preparátu a po sycení EG (ethylen glykolem): smíšeněvrstevný illit/smektit (I/S) s expandabilitou 50 % S a R0 (reichweite R0 = neuspořádaný)

Velikost částic

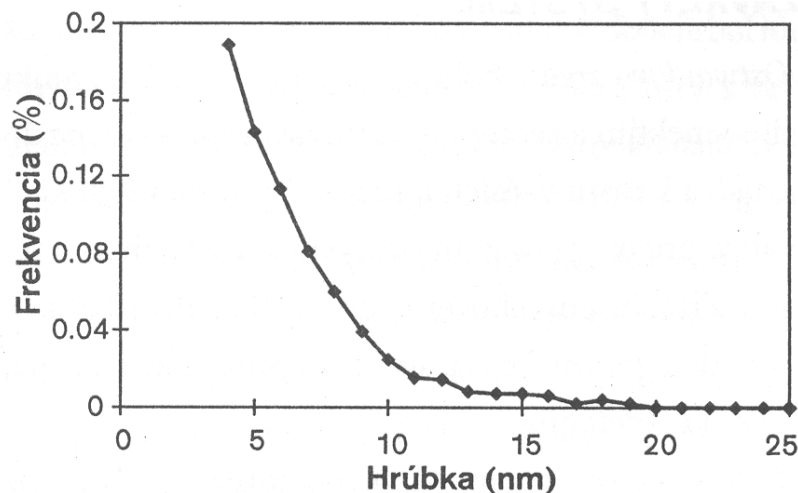
Tvar křivky distribuce velikostí částic (který se dá vyčíst z XRD analýzy) může být lognormální nebo asymptotický). Vypovídá to o **způsobu nukleace a růstu částic** (zpomalující se a zrychlující se růst, určení mechanismů růstu).

Ostwaldovo zrání např. v uzavřeném systému dochází k růstu větších a k rozpouštění menších krystalů.

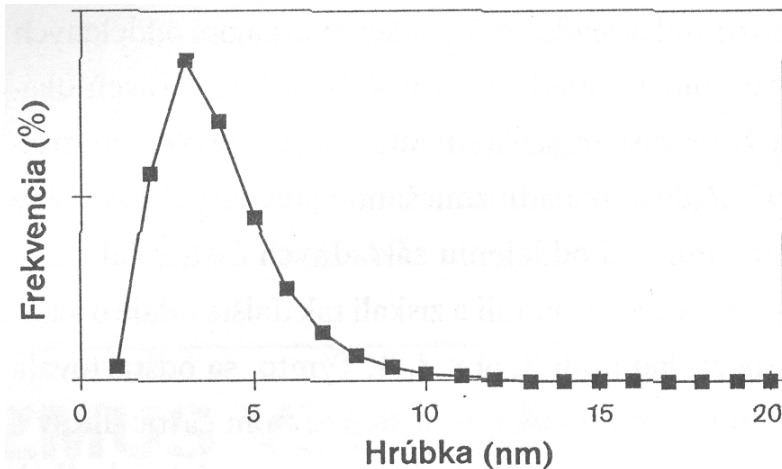
Prostředí vzniku (dostupnost stavebních látek):

Otevřený systém – stavební látky nezbytné pro růst krystalů přicházejí z jiného zdroje než jsou vlastní krystaly,

Uzavřený systém – v případě, že ke krystalizaci dochází na úkor krystalů, na místě, transformací struktury.



Obrázok 5.2 Príklad asymptotickej distribúcie veľkostí částic.



Obrázok 5.1 Príklad lognormálnej distribúcie veľkostí částic.

Infračervená spektrometrie IRS = IČS

elektromagnetické záření ve střední infračervené oblasti
vlnčet $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ = vlnová délka $2500\text{-}50000\text{ nm}$ působí na vzorek.

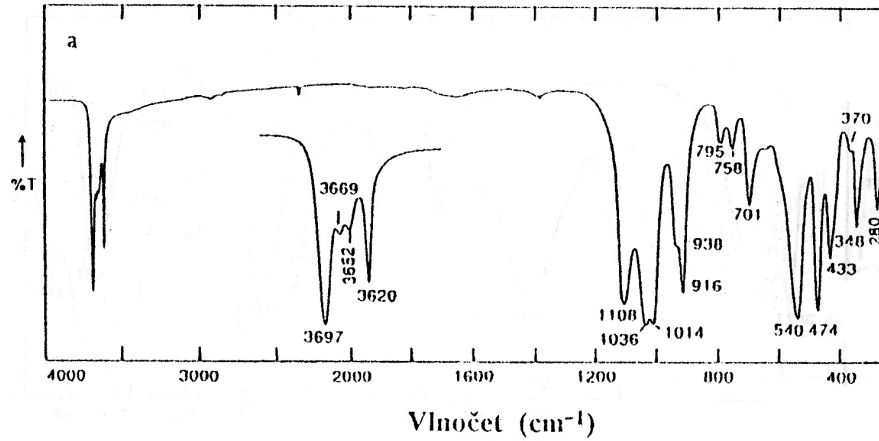
Každá molekula vzorku může dosahovat charakteristického intervalu vibrační a rotační energie. Tím, že molekule dodáme konkrétní energii (elmag. záření o charakteristické vlnové délce), atomy se rozkmitají a detektor to zaznamená jako pokles toku záření dané frekvence (absorbční spektroskopie). Využívá se např. molekul H-O, H-O-H, Al-O-Si, Al-O, Si-O (C-H, C-C organické mol.).

Analytický záznam IR spekter zobrazuje závislost transmittance (%) (100% - absorbance IČ) na vlnčetu (cm^{-1}).

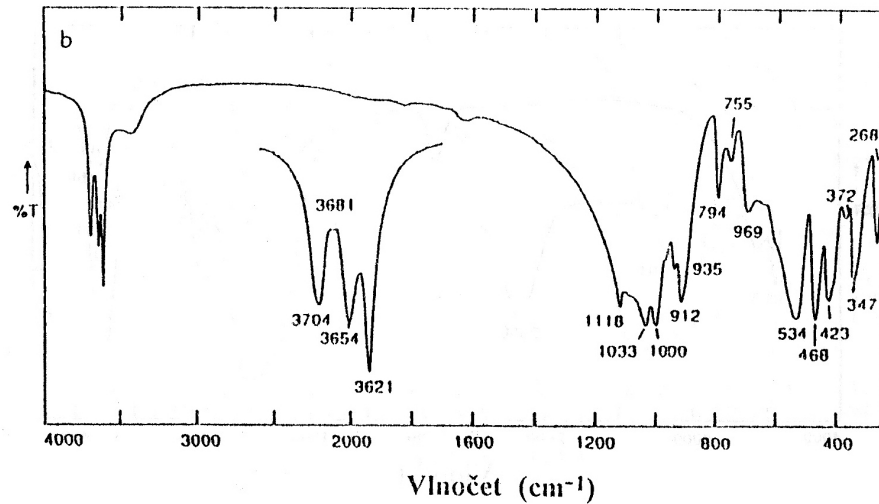
Při IR spektroskopii se využívá Fourierova transformace – mnohonásobné načtení záznamu a jeho statistické zpracování, díky které se sníží vliv pozadí.
Pro IR analýzu se připravuje preparát –
slisovaná KBr tabletky, která obsahuje cca 1 mg vzorku a 300 mg KBr.

Absorpční
IR pásy
charakte-
rizují typ
vazeb v
základní
buňce

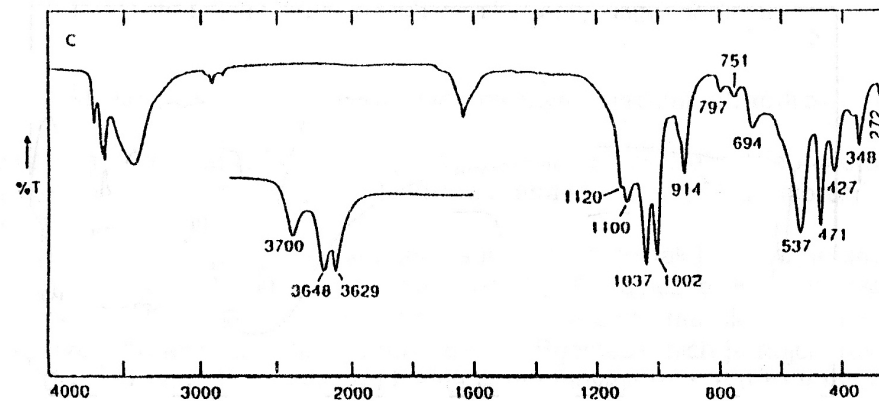
polytypy
skupiny
kaolinitu
 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$



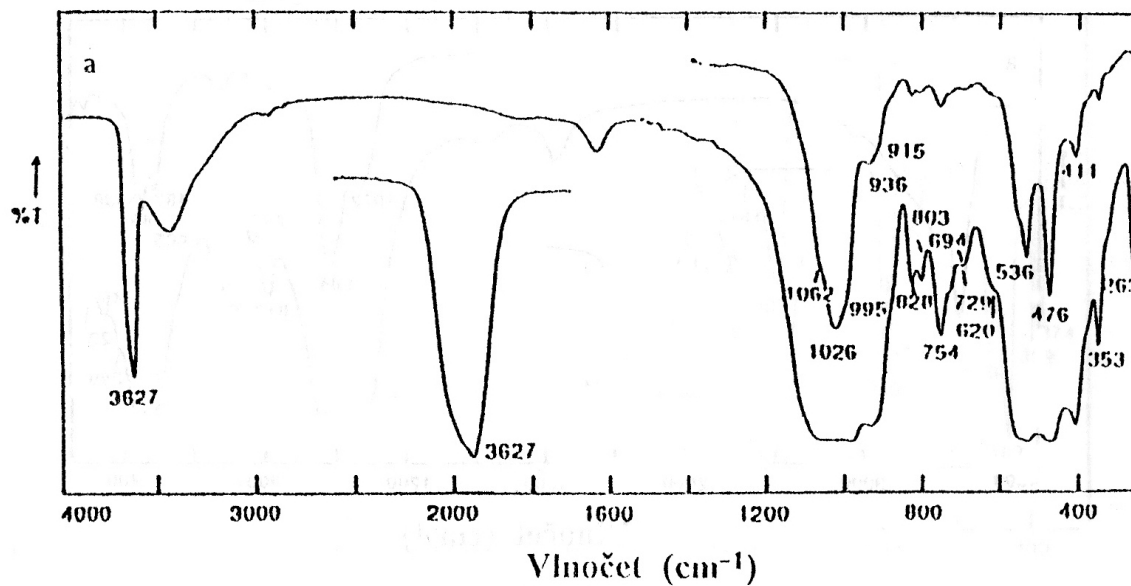
kaolinit



dickit

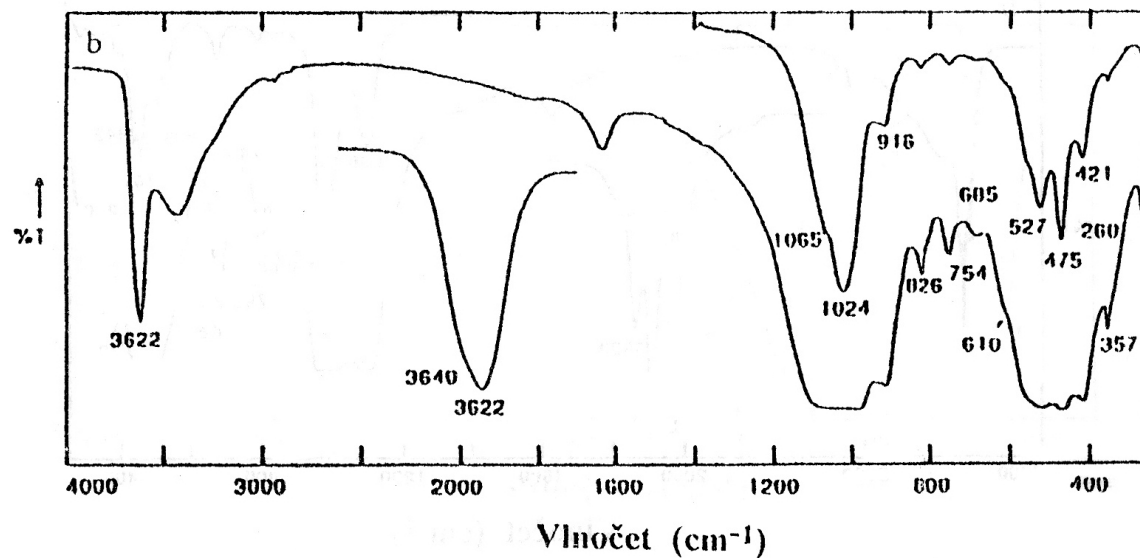


nacrit



muskovitický illit
(odvozený od musk.)

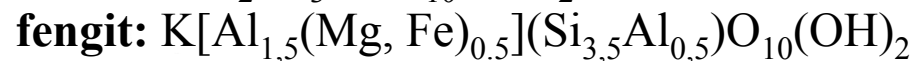
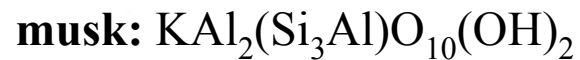
Illit



fengitický illit
fengit oproti musk.
má víc Mg, Fe²⁺, Si,
méně Al

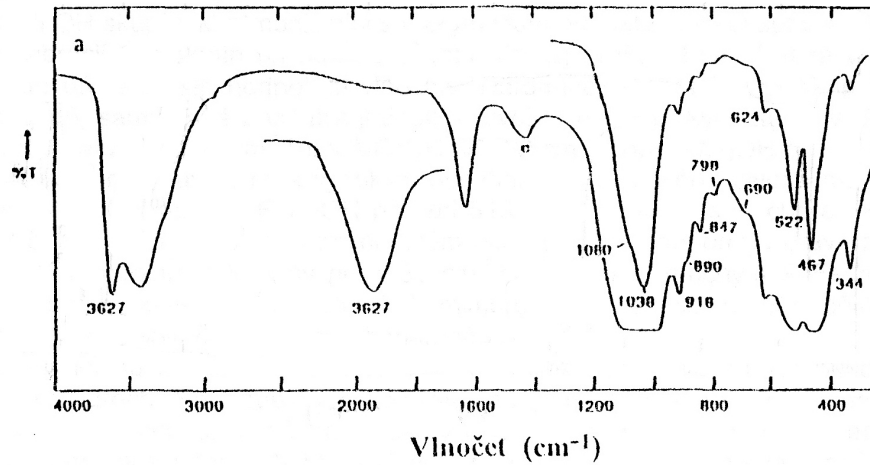
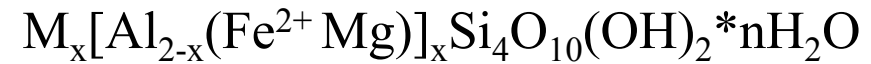
Obr. 6.4

IČ spektra illitů: a) muskovitický illit, b) fengitický illit



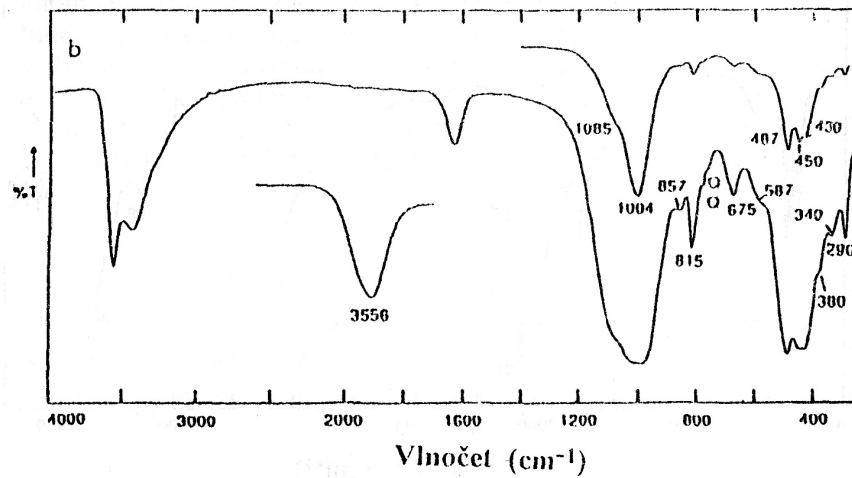
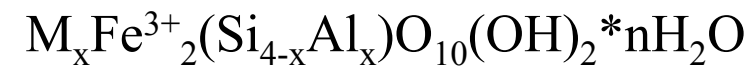
dioktaedrické smektity

montmorillonit

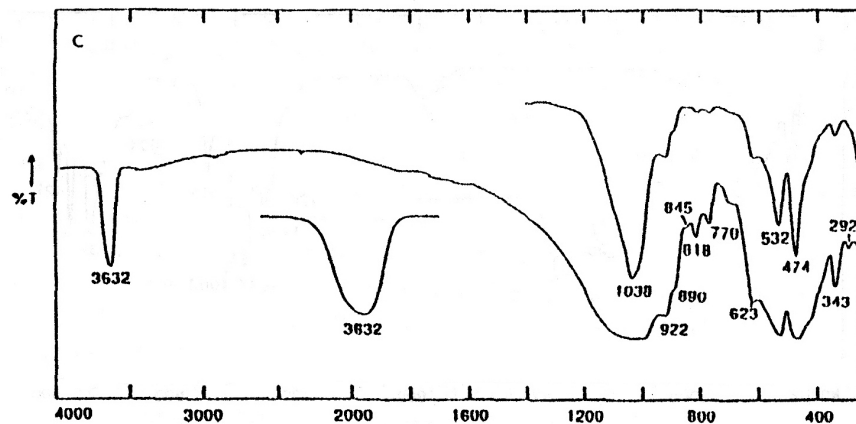


Smektity

nontronit



beidelit



IR bez Fourierovy transformace

Záznam běžných vzorků půd a sedimentů na přístroji bez Fourierovy transformace

I - illit (I+I/S+S), K - kaolinit, Q - křemen

