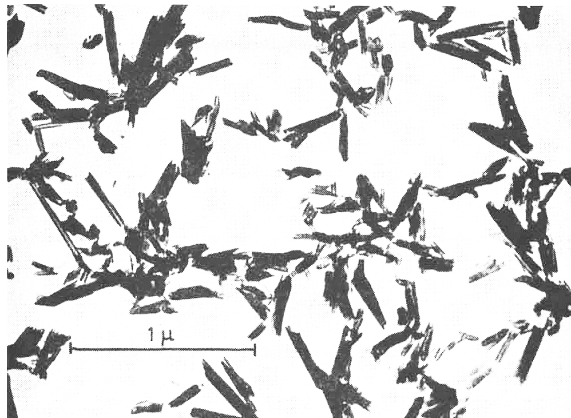
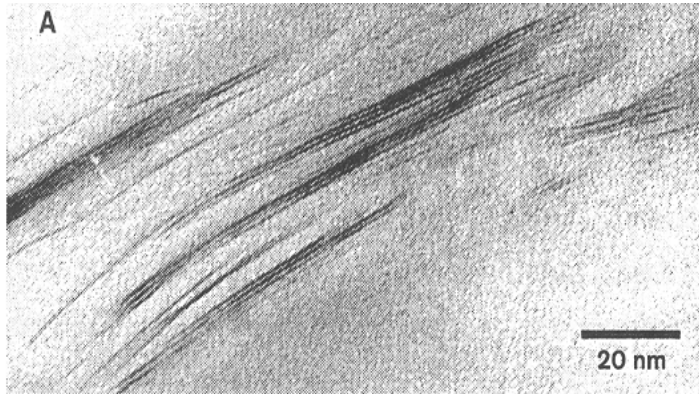
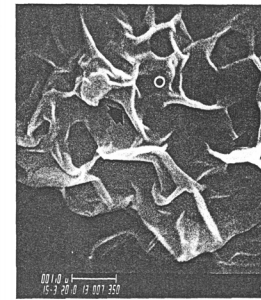
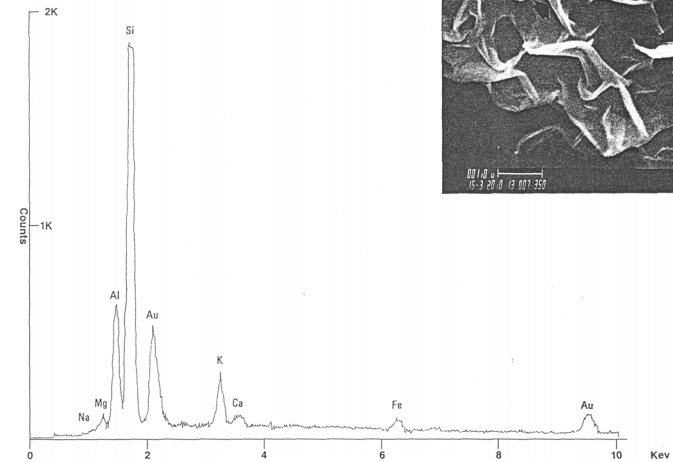


Mikroskopické metody výzkumu jílových minerálů



Energy Dispersive X-Ray Spectrum (EDX)
Smectite ($\frac{1}{2}\text{Ca}, \text{Na}$)_x (Al, Mg, Fe)_y [(Si, Al)_zO₂₀] • nH₂O



J. Franců - M. Koubová

Elektronová mikroskopie SEM, TEM, HRTEM

elektronový svazek (vlnová délka = např. 0,0086 nm při urychlovacím napětí 20 kV, nebo 0,0025 nm při 200 kV), zdroj elektronů – katoda

svazek elektronů je urychlován napětím mezi katodou a anodou (obvykle 60-200 kV) a usměrňovaný sérií elektromagnetických čoček do úzkého svazku, tak, že při dopadu má průměr cca 10 nm, svazek se pohybuje po vzorku, kde vytváří sekundární elektrony, které mohou být urychlovány, zesilovány. Obraz je potom obrazem sekundárních elektronů v oblasti snímané primárním svazkem.

Celá soustava je ve vakuu, což může způsobovat změnu tvaru minerálů (smektit).

Při dopadu svazku na povrch dochází ke složitým interakcím, transmisi primárního svazku, (ne)elasticky rozptýlené elektrony a absorpci elektronů, produktem interakcí jsou sekundárně emitované elektrony (sekundární, obraz povrchu), zpětně rozptýlené elektrony (obraz povrchu, závislé na Z – distribuční mapy prvků), Augerovy elektrony s nízkou energií, spojitě a charakteristické RTG záření, katodová luminiscence atd. Tyto produkty se dají využít při jednotlivých typech analýz.

SEM (rastrovací el. mikroskopie) využívá odražené elektrony pro zkoumání povrchu, **studium pórového prostředí a povrchů**, na základě morfologie je možné odlišit některé jílové minerály (nontronit – výrazně prodloužené částice oproti beidelitu), posloupnost vzniku (minerály detritické a novotvořené), chemismus a genezi minerálů

SEM a TEM

SEM využívá sekundárně emitovaných elektronů (topografie povrchu) a zpětně rozptýlených elektronů (mapy prvků, určení atomového čísla)

Na elektronový mikroskop je možné aplikovat mikroanalyzátory vlnově disperzní (VDX) nebo energiově disperzní (EDX = EDAX), které detekují RTG záření vznikající při interakci primárního svazku a vzorku a určit složení minerálů.

vzorky musí být suché (jsou ve vakuu), pokovené, aby se na jejich povrchu nevytvářel elektrický náboj

Existují přístroje, které mají v komůrce místo vakuu slabě ionizující plyn – vhodnější pro studium povrchů jílových minerálů (u nás v Řeži), vzorky nemusí být pokovené.

V transmisní elektronové mikroskopii (TEM) se na tvorbu obrazu využívají primárně transmitované a (ne)elasticky rozptýlené elektrony,

elastický – mění se směr svazku, nemění se energie,

při neelastickém rozptylu se mění směr a snižuje se energie,

preparáty pro TEM se připravují složitě, svazek elektronů musí projít skrz,

při přípravě se např. kapka zředěné suspenze jílu kápne na tenkou uhlíkovou (tloušťka 2 nm) nebo kolódiovou destičku

nebo při pozorování povrchu pouze vzorek pokreje tenkou vrstvou kovu nebo

uhlíku a následně se vzorek odleptá a pozoruje pouze vrstvička kovu nebo uhlíku

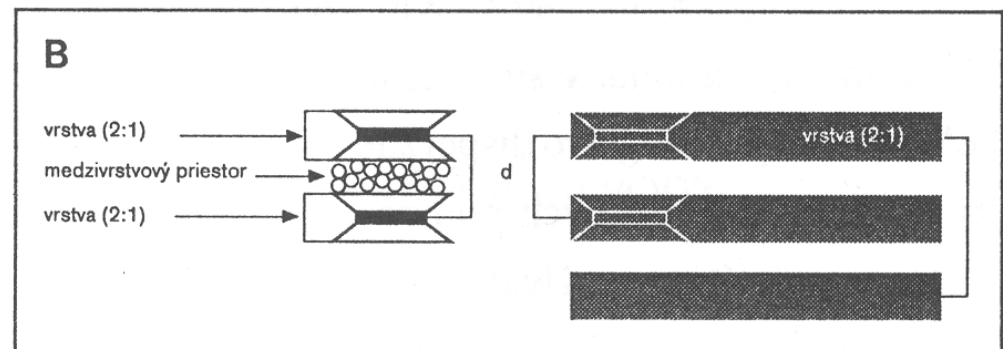
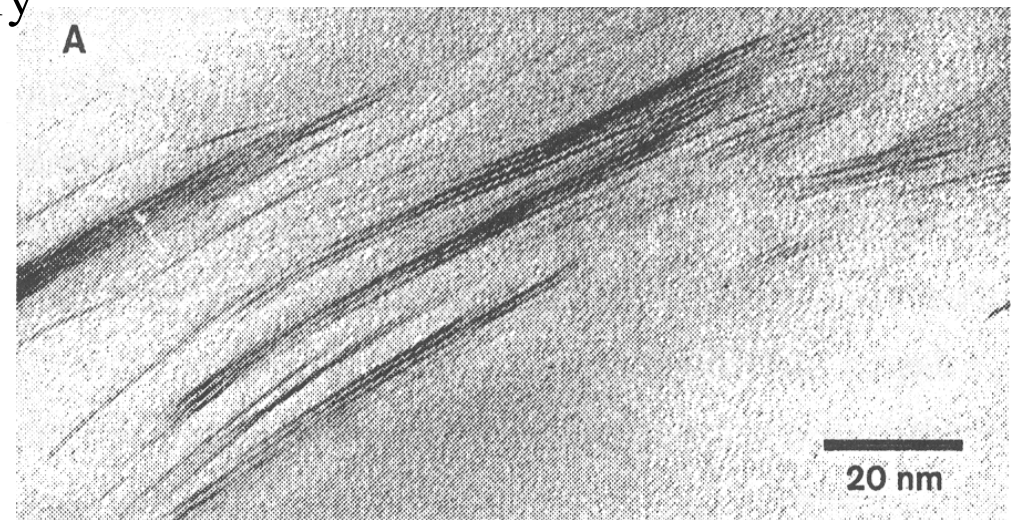
TEM

Pro TEM se také připravují ULTRATENKÉ ŘEZY, ve vakuu dochází k prudkému odpařování vody vzorků, čímž se mění strukturní uspořádání částic, strukturní parametry minerálů a výsledku se pozorují artefakty, proto se při přípravě ultratenkých řezů používá postup eliminace vlivu ztráty vody při odběru, zpracování vzorků a v mikroskopu, proces přípravy zahrnuje několikadenní zálévání, sycení a vyměňování látek (voda, metanol, propylénoxid), a zalévání vzorku do živice, z takto připravených vzorků se řežou řezy tloušťky 60-80 nm řezy se připravují z celých hornin i ze separované frakce jílu, frakce jílu není v původním stavu, ale je to jílový koncentrát, v případě celých hornin, půd je možné pozorovat původní strukturu daného vzorku a kvantifikovat změny v pórovém prostředí tato technika se využívá pro odlišení generací illitů, měření velikosti částic illitů – využívá se sycení PVP-10 (použití při HRTEM vysoce rozlišující TEM), které umožní odlišit expandující mezivrstvy (bez sycení PVP-10 nelze mezivrstvy odlišit: illitové 1 nm, smektitové 1,35 nm) více index krystalinity, ultratenké řezy spolu s HRTEM umožní studovat uspořádání vrstev, jejich orientaci, zjistit poruchy ve struktuře, měřit d (mezirovinnou vzdálenost), měřit distribuci velikostí jílových částic

TEM se využívá především pro stanovení morfologie jednotlivých částic a na základě toho identifikovat minerály, identifikace amorfních a slabě krystalických složek (neporušené řezy) pseudokrystalických síranů i oxohydroxidy Fe, Mn, **HRTEM** se využívá především pro měření mezivrstevné vzdálenosti (d) a tím identifikovat především smíšeněvrstevné struktury

HRTEM

TEM je možné spojit s analyzátozem RTG záření a výsledný přístroj je **Analytická elektronová mikroskopie (AEM)**. Přesnost a spolehlivost této analýzy je relativně malá vzhledem k rastrovací el. mikr. (SEM) a základní rozdíl při použití EDX v TEM a SEM je v geometrické konfiguraci detektorů, které musí být přizpůsobeny omezenému prostoru v případě TEM a zároveň chráněné proti zbytkovému záření.

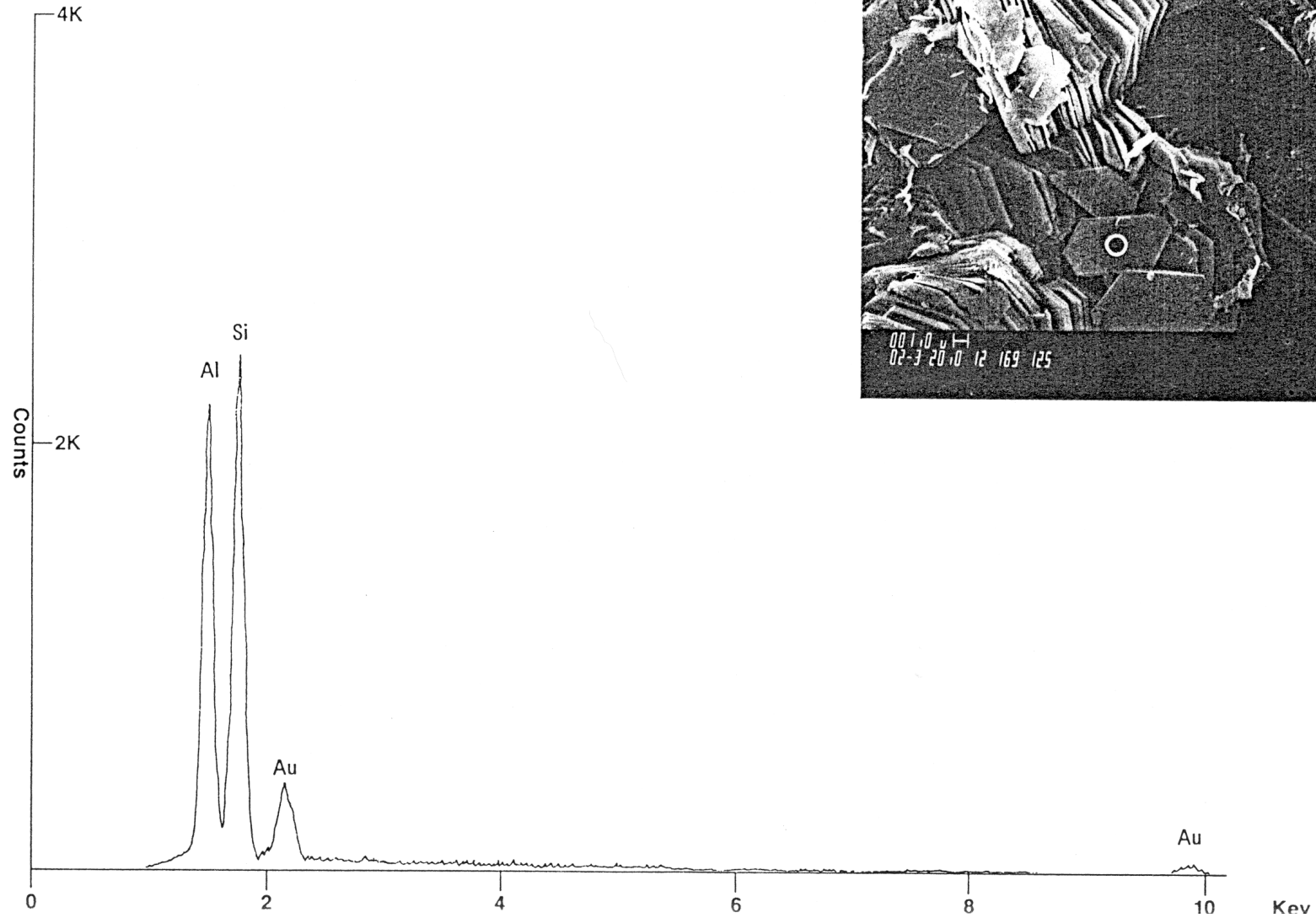


Obrázok 3.9 A) HRTEM fotografia smektitu. B) Schématické znázornenie merania mezivrstevnej vzdialenosti (d parameter).

Energy Dispersive X-Ray Spectrum (EDX)

Kaolinite $\text{Al}_4 [\text{Si}_4 \text{O}_{10}] (\text{OH})_8$

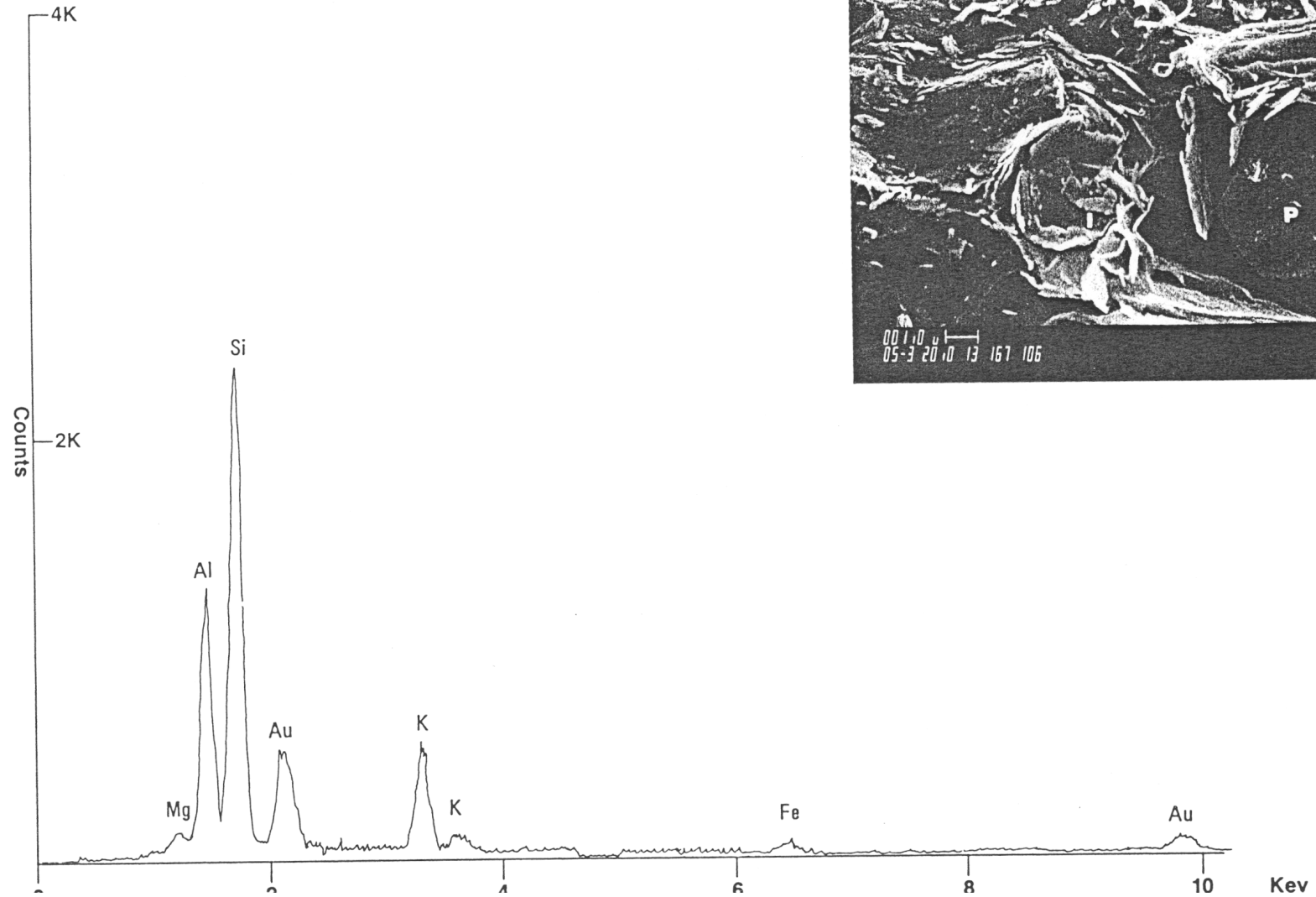
SEM-EDS kaolinit



Energy Dispersive X-Ray Spectrum (EDX)



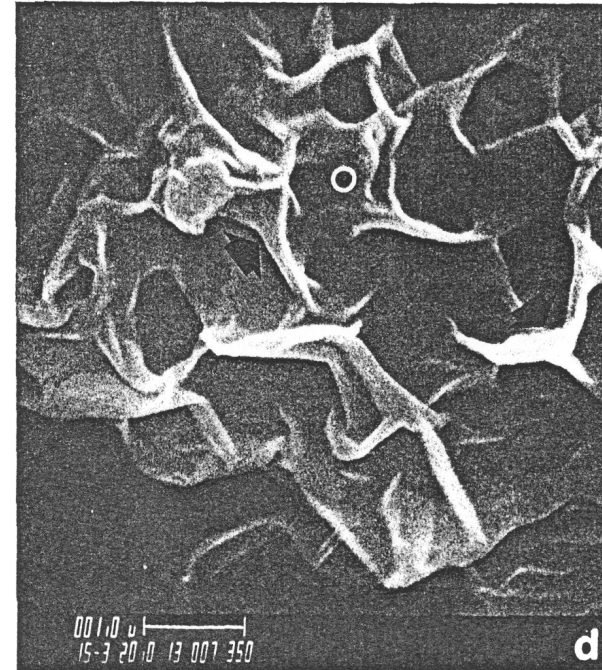
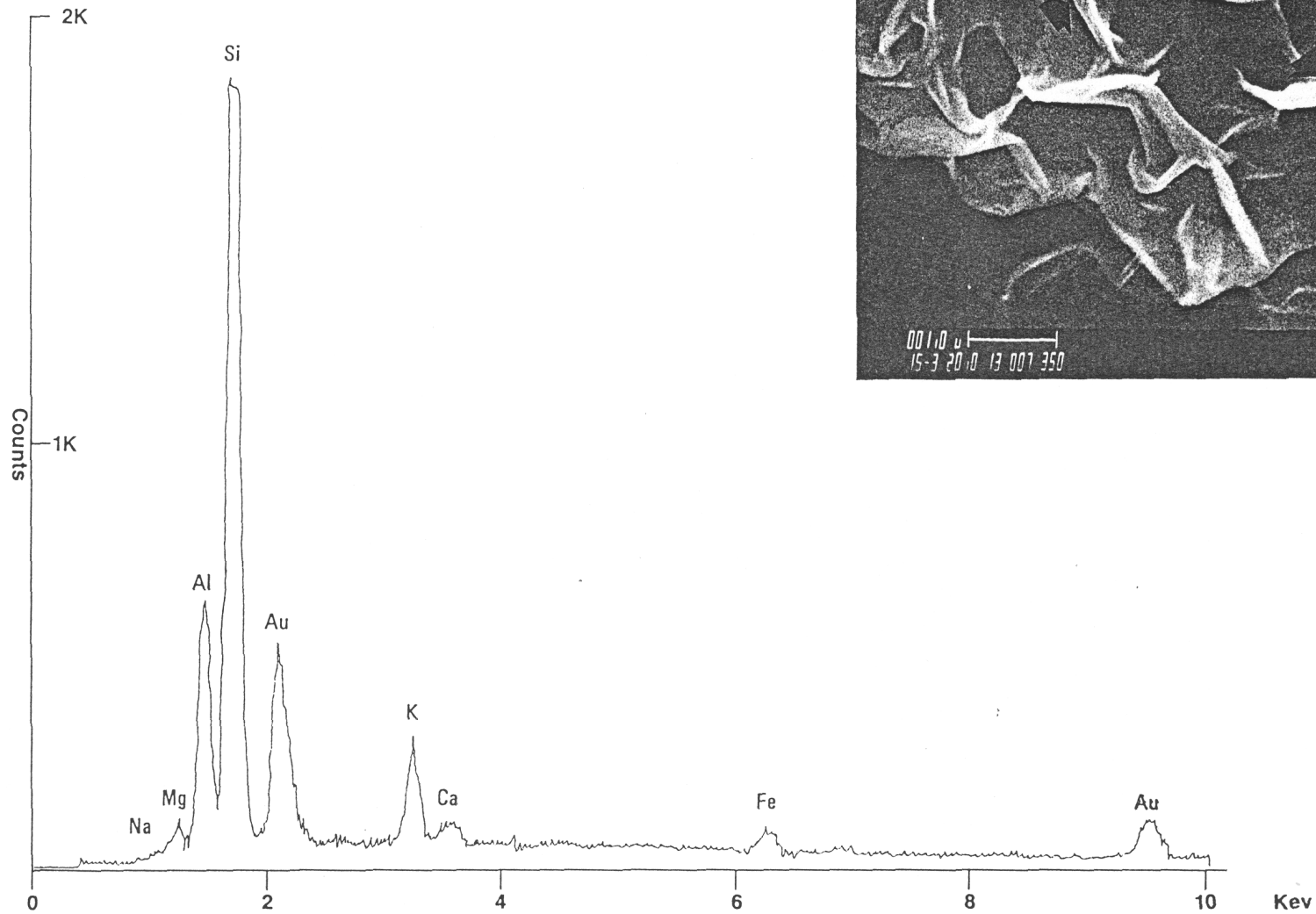
SEM-EDS - Illit



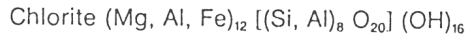
Energy Dispersive X-Ray Spectrum (EDX)

Smectite $(\frac{1}{2}\text{Ca}, \text{Na})_{0.7} (\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_4 [(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

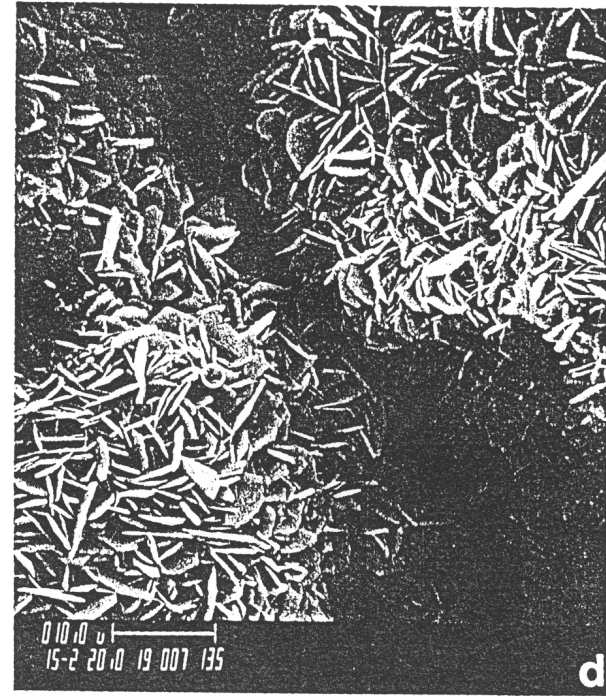
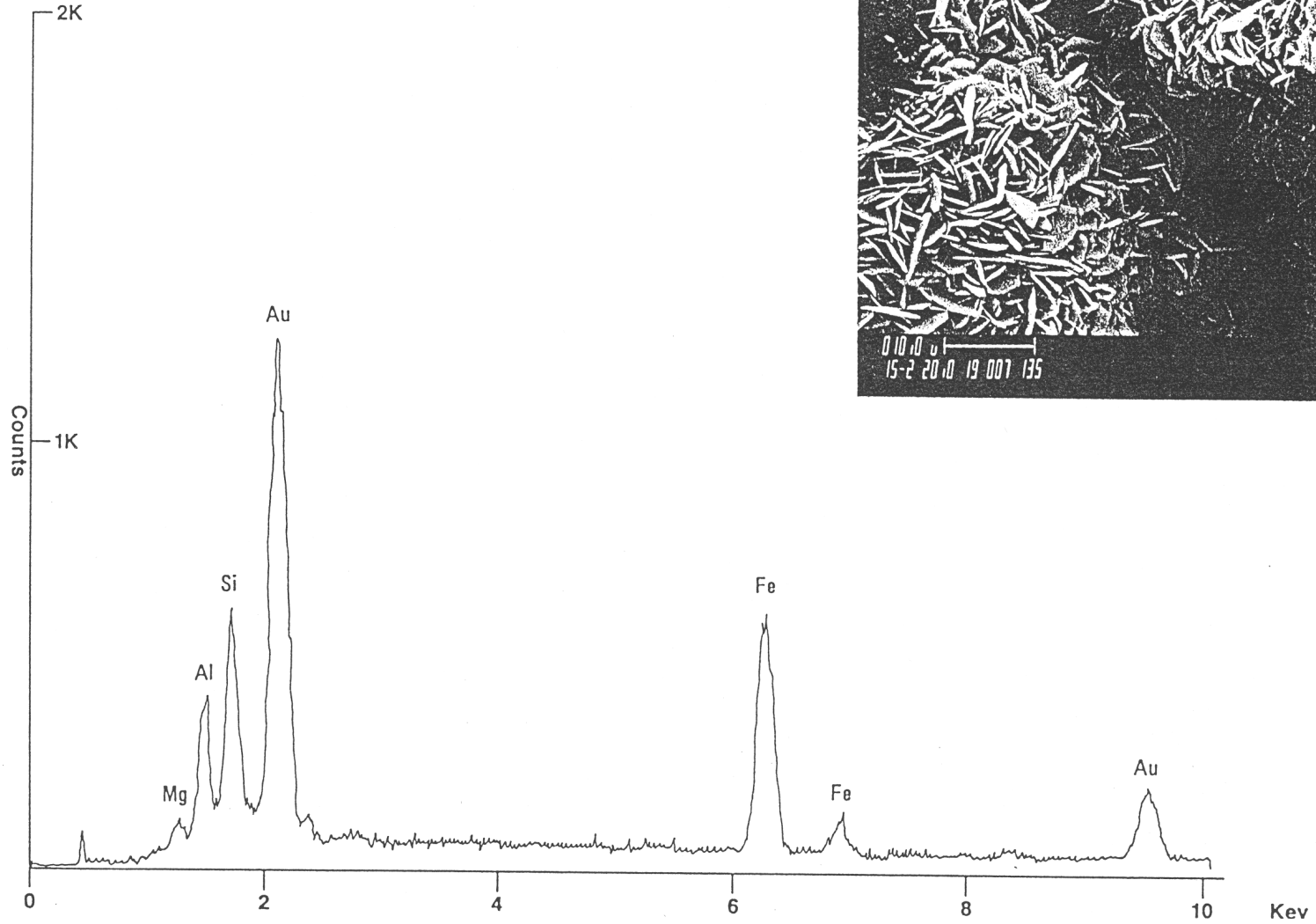
SEM-EDS - smektit

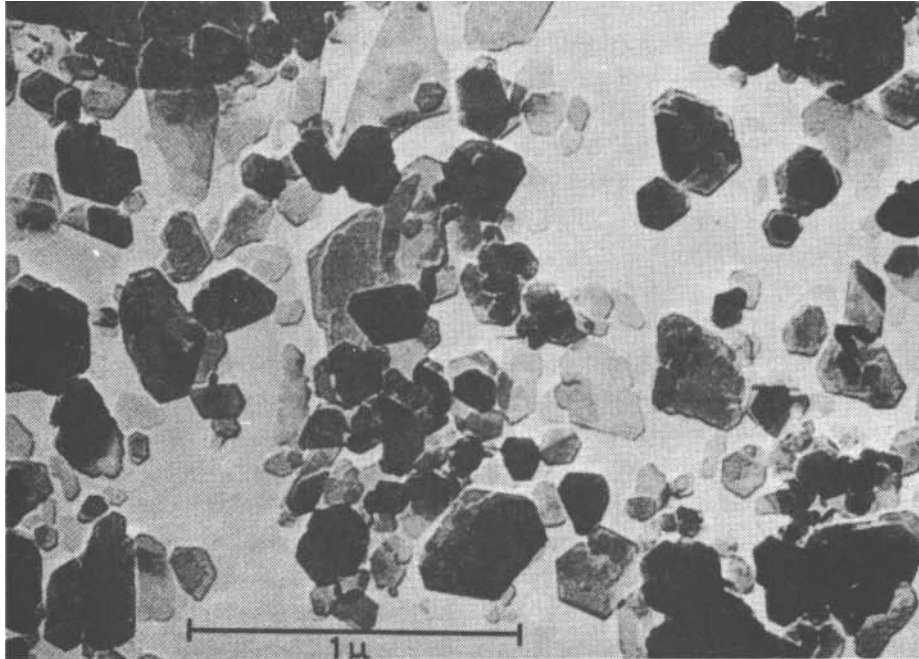


Energy Dispersive X—Ray Spectrum (EDX)



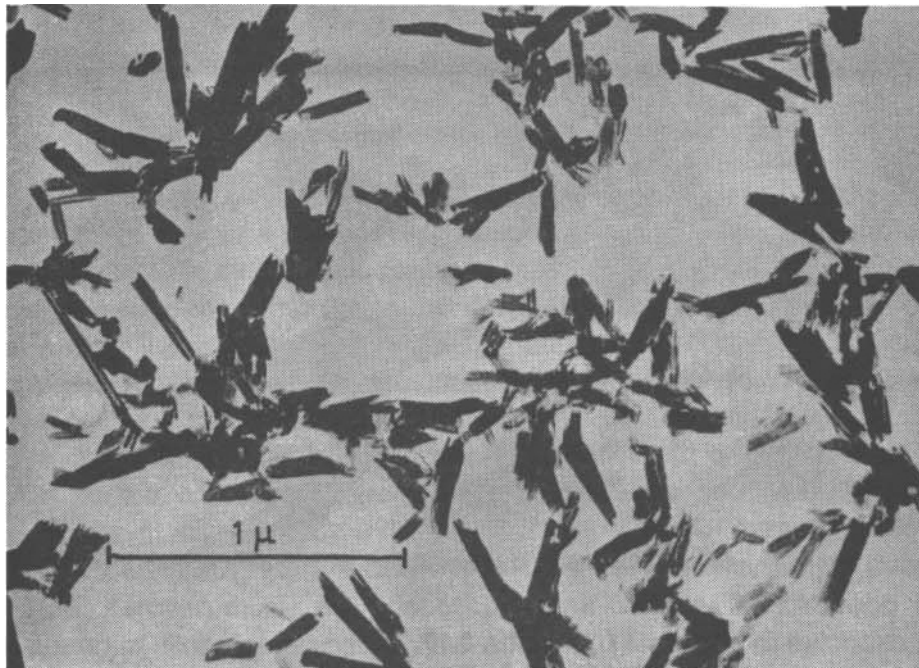
SEM-EDS Chlorit





TEM - kaolinit

TEM fotografie
kaolinitu



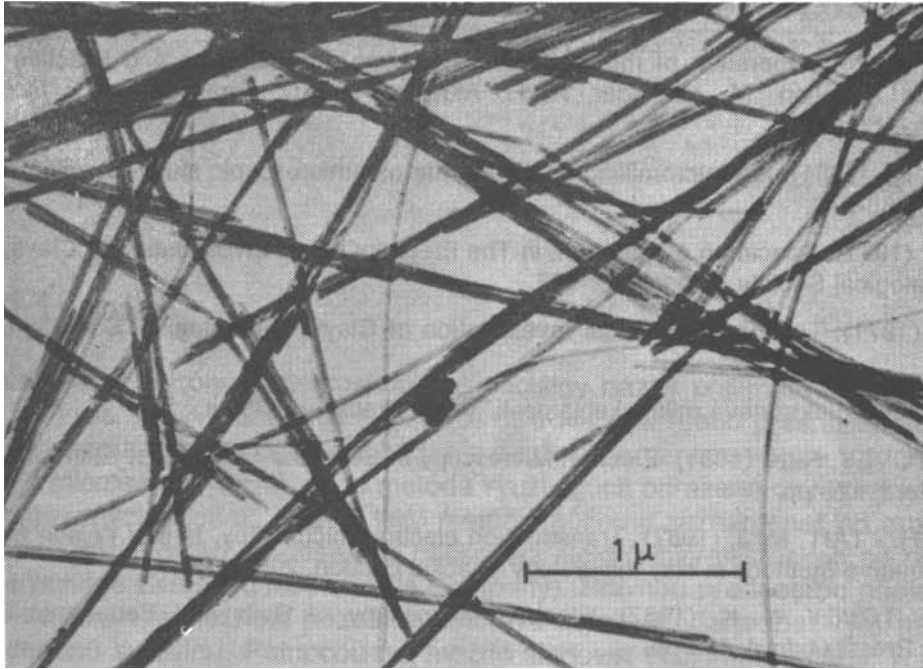
mikrofotografie
halloyzitu



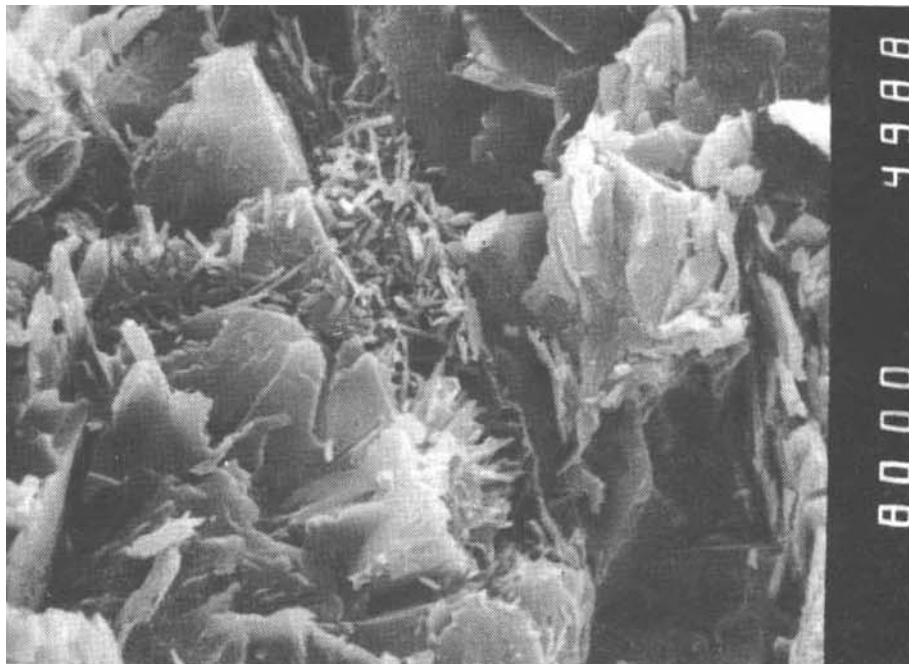
TEM fotografie -
destičkovitý illit



SEM mikrofotografie
vláken krystalů mordenitu
s oválnými shluky smektitů

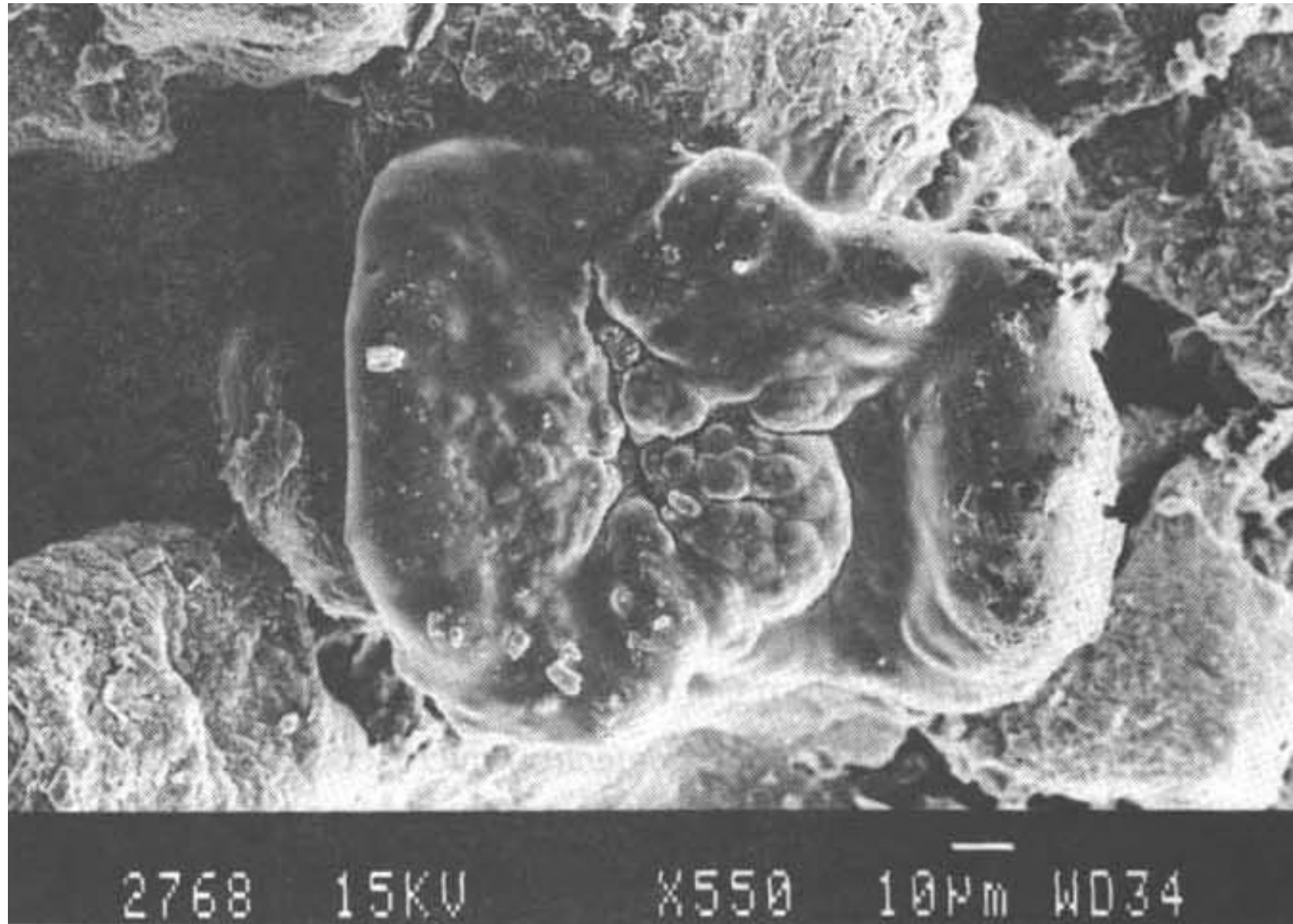


TEM fotografie
palygorskitu
s vláknitou morfologií



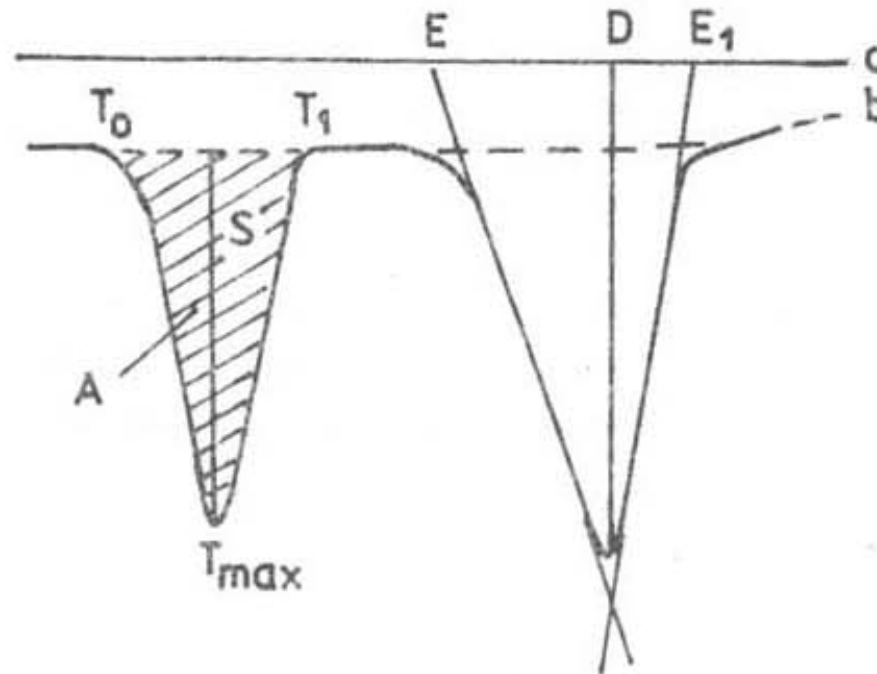
pyrofyllit s příměsí
rourkovitého halloyzitu

SEM mikrofotografie
amorfních hydroxidů Fe



Diferenční termická analýza

při této metodě se při zahřívání zaznamenává rozdíl mezi teplotou vzorku a referenčního materiálu, termické efekty se projeví na DTA křivce píkem pod bazální linií, endotermický efekt (označuje se znaménkem -), exotermický (+)

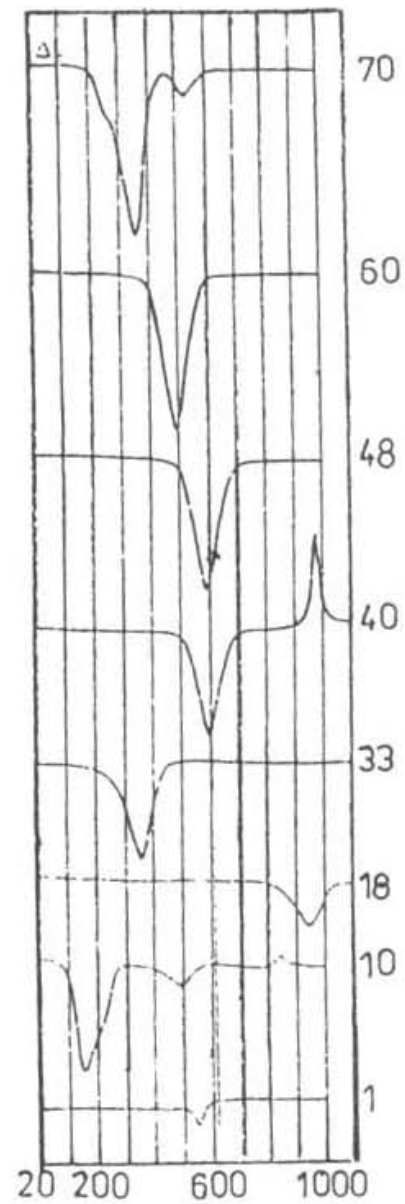


Obr. 5.1

Geometrické prvky DTA křivky.

a - nulová linia, b - bazálna linia, T_0 - začiatok termického efektu, T_1 - koniec termického efektu, T_{max} - maximum termického efektu, $T_1 - T_0$ - interval teplôt termického efektu, S - plocha, A - amplitúda, E_1D/ED - index tvaru termického efektu

DTA



Obr. 5.4

Termogramy rôznych minerálov.

1 - gibbsit, 2 - brucit, 3 - böhmit, 4 - kaolinit,
5 - goethit, 6 - mastenec, 7 - nontronit, 8 - kremeň

Sorpční vlastnosti - Ionová výměnná kapacita (CEC)

(kationtová – CEC, aniontová – AEC), schopnost sorbovat kationty a anionty a udržovat je ve vyměnitelné formě. Ionová vyměnitelná kapacita je definovaná jako celkový ionový náboj aktivně absorbovaného komplexu, obvykle se měří při pH=7 a vyjadřuje v miliekvivalentech na 100 g (meq/100 g), celková kapacita se skládá z CEC a AEC.

CEC – suma všech vyměnitelných kationtů, které je schopná surovina absorbovat při daném pH. V podstatě je to negativní náboj, který mají minerály suroviny. Náboj je tvořen z izomorfních substitucí (permanentní) a poruchami vazeb na povrchu (povrchový)

stanovuje se tak, že:

sytíme vzorek v destilované vodě 1M roztokem např. octanu amonného nebo chloridu barnatého, protřepáme, odstraníme centrifugací přebytečný roztok, opakujeme 3-5 krát, tímto se všechny vyměnitelné kationty ve vzorku vyměnili např. za Ba^{2+} nebo NH_4^+ , potom se tyto iony opět vymění za jiné kationty stejným způsobem, tzn. přidáním roztoku např. NaCl, $MgSO_4$, Na je vyměněno za NH_4^+ , Ba za Mg, supernatant ovšem slíváme do odměrné baňky a nakonec v supernatantu stanovíme např. spektrofotometricky množství vyměněných ionů Ba, NH_4^+ , iony se vymění na základě vyšší koncentrace jiných ionů v okolí

Měrný povrch

jedna z nejvýznamnějších veličin pro charakterizaci aktivního povrchu dané suroviny, povrchu, který se může účastnit interakcí s okolními látkami, nejčastěji se měrný povrch stanovuje u jemně dispergovatelných hornin a jíků, používá se metoda retence ethylenglykolmonoethyléru:

vzorky v uzavíratelné flašce dáme do vákua, kde je necháme 48 hodin, pak je zvážíme, pak do vzorku po kapkách přidáváme ethylenglykolmonoethyléru (EGME) dokud se kapalina vsakuje, necháme stát 15 min, pak na 1,5 hodiny dáme do vákua v exikátoru, který byl vakuován rotační vývěvou, pak zase flašku přesně zvážíme, toto: vkládání do vákua a vážení opakujeme 6-7 krát, výsledky vyneseme do grafu – osa x čas – 1,5 hodiny, osa y hmotnost EGME ve vzorku, bod ve kterém se křivka lomí z ostrého do pozvolného průběhu je bod retence (R) – zadržení EGME, pro výpočet měrného povrchu P_M je vzorec: $P_M = R/M \cdot k$ (m^2/g),
M – hmotnost suchého vzorku, k – konstanta = 0,326

Optická mikroskopie neřeší identifikaci jílových minerálů, mnohdy nejde rozeznat ani to, zda se jedná vůbec o jílový minerál

Datování K-Ar na illitech - vlivem rozpadu K vzniká Ar v mezivrství