

*Íly v geologických  
procesoch*

Vladimír Šucha



---

# OBSAH

<b>PREDHOVOR</b>	<b>7</b>
<b>1 ÚVOD</b>	<b>9</b>
1.1 ÍL NAD ZLATO?	9
1.2 ÍLY A ÍLOVÉ MINERÁLY	10
1.3 POSTAVENIE ÍLOV V GEOLOGICKOM CYKLE	11
<b>2 FYLOSILIKÁTY</b>	<b>13</b>
2.1 ŠTRUKTÚRA FYLOSILIKÁTOV	13
2.2 ZÁKLADNÁ KONCEPCIA ŠTRUKTÚRY FYLOSILIKÁTOV	13
2.3 KLASIFIKÁCIA FYLOSILIKÁTOV	17
<b>3 ZÁKLADNÉ METÓDY IDENTIFIKÁCIE A CHARAKTERIZÁCIE ÍLOVÝCH MINERÁLOV</b>	<b>19</b>
3.1 RÖNTGENOVÁ PRÁŠKOVÁ DIFRAKČNÁ ANALÝZA	19
3.2 ELEKTRÓNOVÁ MIKROSKOPIA	26
3.2.1 TRANSMISNÁ ELEKTRÓNOVÁ MIKROSKOPIA	26
3.2.2 RIADKOVACIA ELEKTRÓNOVÁ MIKROSKOPIA	32
3.3 INFRAČERVENÁ ABSORPČNÁ SPEKTROSKOPIA	34
<b>4 ZÁKLADNÁ CHARAKTERISTIKA ÍLOVÝCH MINERÁLOV ZÚČASTŇUJÚCICH SA GEOLOGICKÝCH PROCESOV</b>	<b>37</b>
4.1 SKUPINA SERPENTÍNU A KAOLINITU	37
4.1.1 PODSKUPINA SERPENTÍNU	37
4.1.2 PODSKUPINA KAOLINITU	38

---

4.2	ALOFÁN A IMOGOLIT	41
4.3	SKUPINA MASTENCA A PYROFYLITU	41
4.3.1	PODSKUPINA MASTENCA	42
4.3.2	PODSKUPINA PYROFYLITU	42
4.4	SKUPINA SMEKTITOV	42
4.4.1	PODSKUPINA DIOKTAEDRICKÝCH SMEKTITOV	46
4.4.2	PODSKUPINA TRIOKTAEDRICKÝCH SMEKTITOV	47
4.5	SKUPINA VERMIKULITU	47
4.6	SKUPINA SEÚD	48
4.6.1	TRIOKTAEDRICKÉ SEUDY	49
4.6.2	DIOKTAEDRICKÉ SEUDY	50
4.7	SKUPINA CHLORITOV	52
4.8	SKUPINA S EPIOLITU A PALYGORSKITU	53
4.9	ZMIEŠANOVRSTEVNATÉ MINERÁLY	53
4.9.1	ILLIT-SMEKTIT	54
4.9.2	CHLORIT-SMEKTIT	59
4.9.3	KAOLINIT-SMEKTIT	60
4.10	SPRIEVODNÉ MINERÁLY	60
<b>5</b>	<b>MECHANIZMUS VZNIKU ÍLOVÝCH MINERÁLOV</b>	<b>68</b>
5.1	VÝZNAM MERANIA VEKOSTÍ ČASTÍC MINERÁLOV	68
5.2	MECHANIZMUS VZNIKU VERSUS VEKOSŤ ČASTÍC ÍLOV	70
<b>6</b>	<b>HYPERGÉNNE PROSTREDIE</b>	<b>76</b>
6.1	ZÁKLADNÁ CHARAKTERISTIKA HYPERGÉNNYCH PROCESOV	77
6.2	SMEKTITY	85
6.3	VERMIKULIT	86
6.4	AL-HYDROXIDY V MEDZIVRSTVÍ EXPANDUJÚCICH FYLOSILIKÁTOV	88
6.5	ILLIT A ZMIEŠANOVRSTEVNATÝ ILLIT-SMEKTIT	89
6.6	KAOLINIT A HALLOYZIT	93
6.7	PALYGORSKIT A SEPIOLIT	96
<b>7</b>	<b>DIAGENETICKÉ A METAMORFNÉ PROSTREDIE</b>	<b>97</b>
7.1	REAKČNÝ MINERÁLNY RAD SMEKTIT→ZMIEŠANO- VRSTEVNATÝ ILLIT-SMEKTIT→ILLIT→MUSKOVIT	98
7.1.1	SMEKTIT	98
7.1.2	ILLIT-SMEKTIT	99
7.1.2.1	ILLITIZÁCIA SMEKTITU A ORGANICKO-GEOCHEMICKÉ PARAMETRE	101
7.1.2.2	MOŽNOSTI VYUŽITIA ILLIT-SMEKTITU	102
7.1.2.3	RIZIKÁ SPRÁVNEJ IDENTIFIKÁCIE ILLIT-SMEKTITU	105
7.1.2.4	VÝZNAM ILLITIZAČNEJ REAKCIE PRE SAMOTNÝ DIAGENETICKÝ PROCES	107
7.1.2.5	ILLITIZÁCIA A IZOTOPOVÉ ZLOŽENIE I-S	108

---

7.1.3	ILLIT	109
7.1.3.1	KRYŠTALINITA ILLITU	110
7.1.3.2	POLYTYPY ILLITU	114
7.1.3.3	$b_0$ -PARAMETER ILLITU	114
7.1.3.4	ILLITY S OBSAHOV AMÓNIA A TOBELIT	114
7.1.4	PARAGONIT A ILLIT (MUSKOVIT)-PARAGONIT	116
7.2	KAOLINIT	117
7.4	CHLORIT A ZMIEŠANOVSTEVNATÝ CHLORIT-SMEKTIT	118
7.4.1	CHLORITOVÁ GEOTERMO-METRIA	118
7.4.2	CHLORITY A LITOLÓGIA	119
7.4.3	ZMIEŠANOVSTEVNATÝ CHLORIT-SMEKTIT A CORRENSIT	120
7.5	ÍLY V PÓROVOM PRIESTORE SEDIMENTÁRNYCH HORNÍN	121
<b>8</b>	<b>HYDROTERMÁLNE PROSTREDIE</b>	<b>123</b>
8.1	POSTAVENIE ÍLOV V HYDROTERMÁLNOU PROSTREDÍ	123
8.2	SMEKTIT	131
8.3	ILLIT A ZMIEŠANOVSTEVNATÝ ILLIT-SMEKTIT	132
8.4	$\text{NH}_4$ -ILLIT A PARAGONIT	136
8.5	CHLORIT	137
8.6	KAOLINIT	137
8.7	PYROFYLIT	140
<b>9</b>	<b>LITERATÚRA</b>	<b>141</b>



---

# PREDHOVOR

Na Slovensku prešla už veľmi dlhá doba od roku 1981 kedy vyšla kniha *Mineralógia a kryštalochémia ílov* (Čičel et al.), ktorá sa im venovala prierezovo. Od tej doby sa monografického spracovania dočkali len kaolínové íly (Kraus, 1989) a tak vznikol určitý nevyplnený priestor, ktorý sťažoval orientáciu v klasických poznatkoch o ílových mineráloch a ich štruktúre, ale aj v najnovších poznatkoch o geologických aplikáciach a interpretáciách. Táto monografia je určená predovšetkým profesionálom zo všetkých geologických disciplín, ktorí sa ílmi detailne nezaobierajú, ale chcú niektoré ich vlastnosti využiť pri poznávaní geologických procesov. Samozrejme je určená aj študentom geológie ako príručka k štúdiu vrstevnatých silikátov. Preto sú niektoré kapitoly doplnené aj o ilustračné obrázky a didaktické informácie objasňujúce rozoberané témy. Mnohé popisované problémy je možné s použitím tejto monografie rozriešiť alebo pochopiť, viac je však takých, ktoré sú len načrtnuté a pre ich priame praktické použitie rozsah práce nestačí. Preto je v texte pomerne veľa citácií, ktoré pomocou rozsiahleho zoznamu použitej literatúry poskytnú záujemcom detailnejšie informácie.

Málokedy sa stane, že je autor nejakej odbornej práce schopný zvládnuť jej vecnú aj formálnu stránku sám, bez pomoci kolegov a recenzentov. Preto by som na tomto mieste rád spomenul aspoň tých, ktorí mi pomáhali najviac. Odbornú stránku práce som počas jej celého vzniku konzultoval s prof. Ivanom Krausom z Prírodovedeckej fakulty UK a preto mu patrí moja vďaka v prvom rade. Odborné aspekty pomohli dolaďovať a zlepšovať odborní recenzenti prof. Dionýz Vass z Technickej univerzity vo Zvolene a Dr. Peter Komadel z Ústavu anorganickej chémie SAV. Po technickej stránke moja veľká vďaka patrí kolegyni Dr. Márii Dubíkovej z Prírodovedeckej fakulty UK a jej manželovi Bohdanovi. Bez nich by kniha neuzrela svetlo sveta. Za pomoc pri technickej úprave pomerne veľkého počtu obrázkov ďakujem kolegom Dr. Petrovi Uhlíkovi, Mgr. Petrovi Šottníkovi a Mgr. Miroslavovi Hontymu. Redakcii Acta Geologica Universitas Comenianaе ďakujem, že sa podujala túto prácu vydať.

Vladimír Šucha





# KAPITOLA

# 1

## ÚVOD

### 1.1 ÍL NAD ZLATO?

Iste každý z nás pozná známu rozprávku Soľ nad zlato, v ktorej neúcta k soli, dôležitej súčasti každodenného života, spôsobila, že soľ sa zo života vytratila a až vtedy, keď jej nebolo, si ľudia uvedomili ako im chýba. Pokúsme sa o paralelu s ílmi, ktoré sú rovnako, ba možno ešte viac ako soľ, prítomné všade okolo nás. Ich existenciu mnohokrát nevnímame, alebo ich berieme ako úplnú samozrejmosť. Predstavme si, že bývame v rodinnom dome, jedného rána sa zobudíme a íly budú preč, jednoducho sa z nášho života stratia. Skúsme sa zamyslieť, čo by sa stalo, čo by sa v našom živote zmenilo. V prvom rade by sme stratili všetky tanieri, porcelánové misky, hrnčeky, šálky, kvetináče, umývadlá, záchodove misy, obkladačky, dlaždice. Stratili by sa všetky farby zo stien, zmizli by zubné pasty, kozmetické prípravky, čistiace prášky. Mnohé plasty a syntetické gumeny by sa rozpadli, všetok kvalitný papier by sa zmenil na toaletný. A nakoniec, ak je náš dom z tehál, úplne by sa rozpadol a zostala by z neho len hŕba drevených trámov, kovových konštrukcií a skla. Nie, nechcem vás strašiť, ani táto práca nechce patriť do ríše science-fiction.

Chcem len na úvod naznačiť, že sa budeme zaoberať pomerne nenápadným, ale mimoriadne užitočným materiálom, bez ktorého by sme si celkom určite nevedeli predstaviť náš bežný, každodenný život (obr. 1.1). Íly a ílové minerály majú svoje priame využitie v najrôznejších odvetviach hospodárstva ako sú stavebníctvo, chemický priemysel (katalyzátory, nosiče hnojív, plnidlá farieb, bieliace hlinky), výroba keramiky a porcelánu. V pôdohospodárstve má poznanie ílov nezastupiteľnú úlohu pri posudzovaní kvality a typu pôdy, ako aj pri stanovení jej správneho využitia. K novším sféram využitia ílov patrí ochrana životného prostredia, kde íly zaraďujeme do kategórie surovín priamo chrániacich životné prostredie, zneškodňujúcich a imobilizujúcich toxické látky, ako aj k surovinám zabraňujúcim šíreniu nežiadúcich látok v prostredí. V geologických disciplínach majú íly nezastupiteľné miesto v sedimentológii a sedimentárnej petrológii. Tu predstavujú kvantitatívne mimoriadne významnú zložku podieľajúcu sa na tvorbe hornín. Osobitný význam majú íly pre ložiskovú geológiu, kde sú priamo objektom vyhľadávania a geologického prieskumu,

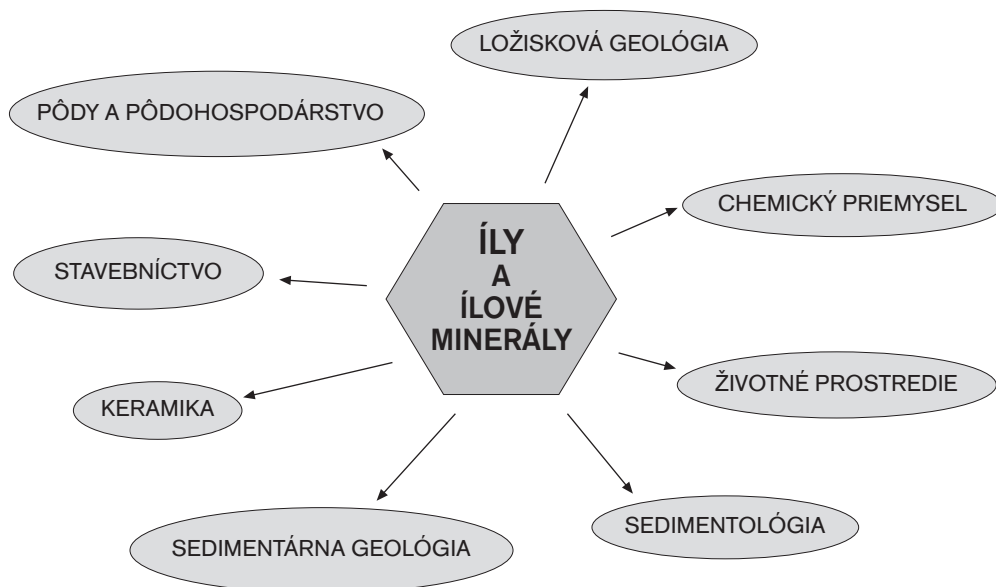
v prípade ak ide o ložisko ílovej suroviny. V mnohých prípadoch však íly pre ložiskovú geológiu (ale aj pre iné geologické odbory) predstavujú významné indikátory procesov, ktoré treba poznať aby sme mohli ložiská iných surovín indikovať a vyhľadávať.

Hlavným cieľom tejto knihy je poskytnúť informácie, ktoré geologický vývoj a procesy zapisujú do pamäte ílov, kde čakajú ukryté na každého, kto má schopnosti a záujem prečítať si ich a prípadne ich aj následne využiť. Kniha by mala byť príručkou, ktorá geológom a ďalším záujemcom môže pomôcť spomenuté informácie získať a používať v geologickej praxi.

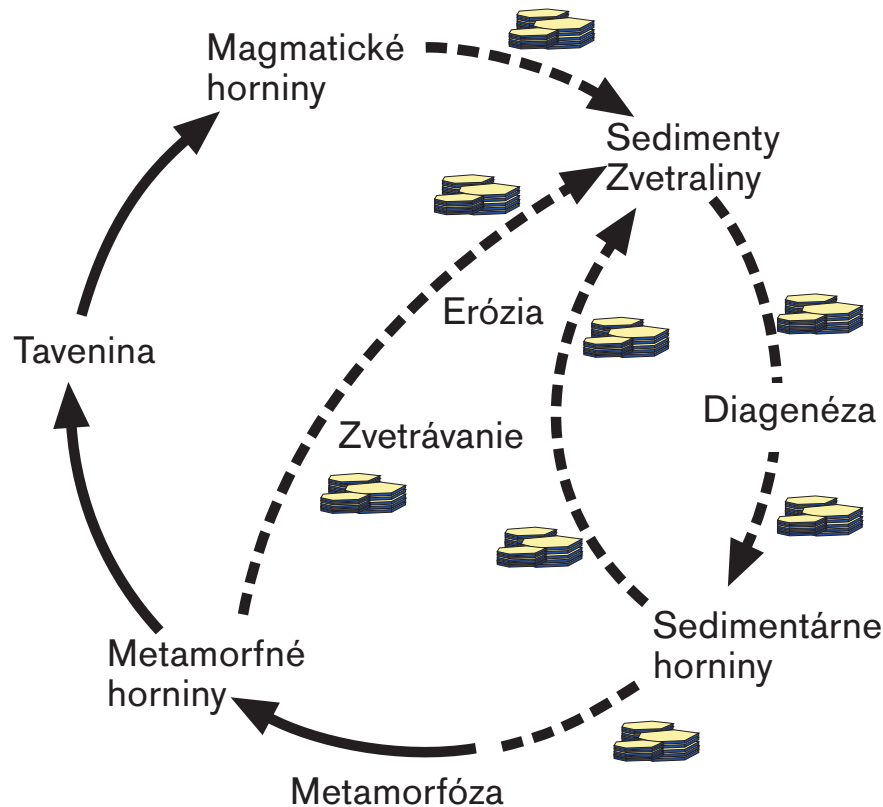
## 1.2 ÍLY A ÍLOVÉ MINERÁLY

Toto sú dva pojmy, ktoré budeme v knihe spomínať pravdepodobne najčastejšie. Preto ich treba ob-

jasniť hneď na začiatku. Pod pojmom íl budeme chápať horninu, ktorá obsahuje aspoň 50 hmotnostných % častíc, ktoré sú menšie ako 2  $\mu\text{m}$ . To je definícia geologická a mineralogická. Čoraz častejšie je akceptovaná aj v ďalších technických odboroch ako geotechnika, keramický priemysel atď. V pôdoznalectve sa za ílovú frakciu považuje všetko čo je menšie ako 4  $\mu\text{m}$ . Ílovú frakciu tvoria ílové a sprievodné minerály. Za ílové minerály budeme v tejto práci považovať alumosilikáty s vrstevnatou štruktúrou - fylosilikáty, spolu s palygorskitom, sepiolitom, a pseudokryštalickými protoformami fylosilikátov (alofán, imogolit...). Za sprievodné minerály budeme považovať hydroxidy a oxyhydroxidy Fe, Al, Mn, kryštalické a amorfné formy  $\text{SiO}_2$ , zeolity, karbonáty a ďalšie minerály, ktoré sa často nachádzajú v ílovej frakcii hornín.



**Obrázok 1.1** Schematické znázornenie možností využitia ílov a ílových minerálov v najrôznejších oblastiach života ľudskej spoločnosti.



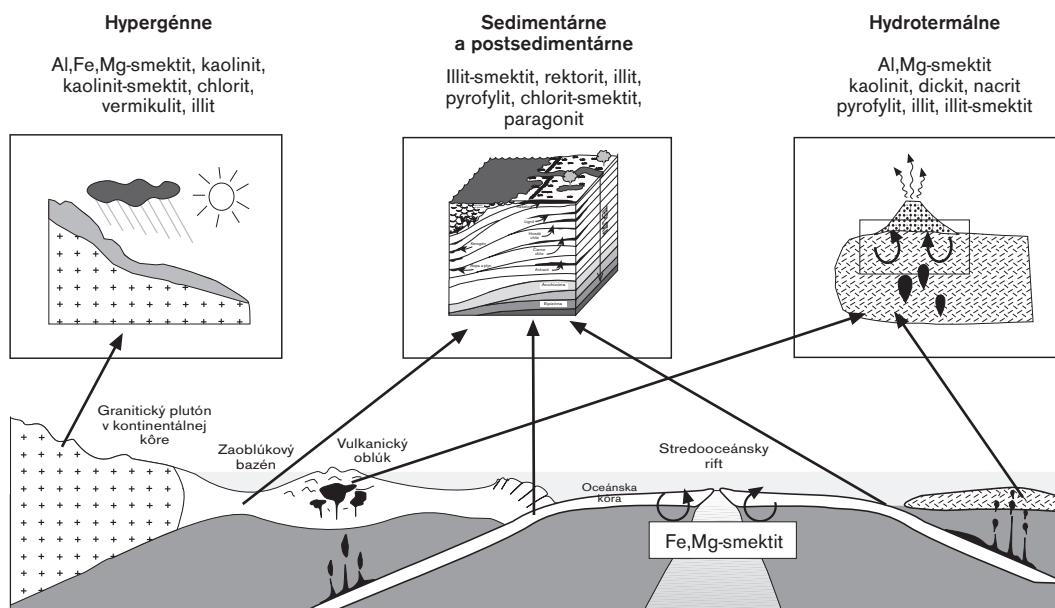
**Obrázok 1.2** Znáznornenie etáp geologického cyklu, v ktorých sa vyskytujú ílové minerály (prerušované čiary a obrázky ílových kryštálov).

### 1.3 POSTAVENIE ÍLOV V GEOLOGICKOM CYKLE

Íly a ílové minerály nachádzame vo väčšine fáz geologického cyklu, okrem fáz s mimoriadne vysokými teplotami (obr. 1.2). Sú významným produktom všetkých druhov zvetrávania, ktorému podliehajú magmatické, metamorfne aj sedimentárne horniny. Svojou veľkosťou a fyzikálno-chemickými vlastnosťami umožňujú transport geologickej hmoty vo veľkých kvantách a na veľké vzdialenosti. Íly sú podstatnou zložkou sedimentov a do sedimentačných bazénov prinášajú významné množstvo organických látok, ktoré chránia pred oxidá-

ciou počas transportu. V postsedimentárnych premenách majú podstatnú a nezastupiteľnú úlohu pri litifikácii sedimentov a pri tvorbe autigénnych minerálov. Ich minerálne reakcie uvoľňujú fluídy, ktoré významne urýchľujú migráciu uhlodíkov. Ich prítomnosť podmieňuje protektorské vlastnosti sedimentov, ako aj vlastnosti kolektorov. Voda viazaná do štruktúry ílov je významným činiteľom metamorfnych procesov.

Geotektonická pozícia geologického prostredia podmieňuje jeho vlastnosti a tým aj typy ílových minerálov, ktoré sa v ňom nachádzajú (obr. 1.3). Ílové minerály ich kryštalochemické vlastnosti veľmi citlivo reagujú na fyzikálno-chemické vlastnosti okolia najmä pri ich



**Obrázok 1.3** Geotektonické postavenie prostredí (hypergéenne, sedimentárne a postsedimentárne, hydrotermálne), v ktorých ílové minerály zohrávajú významnú úlohu.

vzniku a snažia sa dostať s okolitým prostredím čo najskôr do rovnováhy. To podmieňuje možnosti ich využitia ako indikátorov geologických procesov. Najdôležitejšími prostrediami, v ktorých je možné ich indikačné vlastnosti využiť sú, hypergéenne prostredie, sedimentárne a postsedimentárne prostredie a hydrotermálne

prostredie. Týmto prostrediami sa budeme postupne v práci zaoberať a poukážeme na možnosti, ktoré íly poskytujú na ich lepšie poznanie a charakterizáciu. Ešte predtým si zhrnieme základné poznatky o ich štruktúre, genéze a metódach, ktoré používame pri ich štúdiu.

## KAPITOLA

# 2

## FYLOSILIKÁTY

### 2.1 ŠTRUKTÚRA FYLOSILIKÁTOV

Základné a všeobecne známe štruktúrne a kryštalochemické vlastnosti ílov sú spracované na základe prehľadných prác Brindley a Brown (1980), Čícel et al. (1981), Bailey (1984, 1988), Dixon (1989) a Moore a Reynolds (1997).

### 2.2 ZÁKLADNÁ KONCEPCIA ŠTRUKTÚRY FYLOSILIKÁTOV

Názov fylosilikáty je odvodený z latinského slova *philos* = list. Už sám názov skupiny hovorí, že ide o minerály s vrstevnatou štruktúrou. V slovenčine pre ne veľmi často používame názov vrstevnaté silikáty. Na pochopenie ich štruktúry môžeme využiť model najtesnejšieho usporiadania guľiek v jednej rovine, ktoré budú pre zjednodušenie predstavovať atómy kyslíka. Najtesnejšie usporiadanie takýchto guľiek je hexagonálne. To znamená, že každá guľka je obklopená ďalšími šiestimi (obr. 2.1). Medzi guľkami sa zároveň vytvoria dva typy troj-

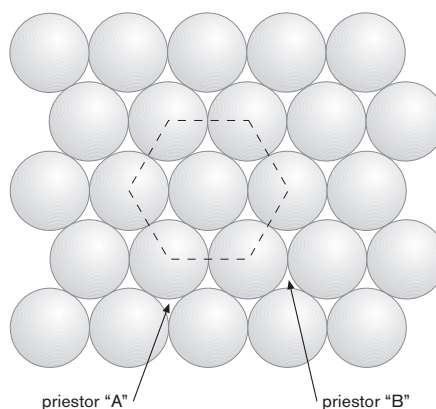
uholníkovitých priestorov (jamiek), ktorých vrcholy sú odlišne orientované (typ A a typ B pozri obr. 2.1). Keď na túto rovinu umiestnime ďalšiu rovinu najtesnejšie usporiadaných guľiek, dostaneme opäť dva typy priestorov. Jeden, nad ktorým je umiestnená guľka a druhý, nad ktorým je umiestnená jamka druhej roviny. Dostali sme tak priestory, z ktorých jeden je obklopený štyrmi guľkami a druhý je obklopený šiestimi guľkami (obr. 2.2). Guľky na obrázkoch v reálnej štruktúre fylosilikátov sú centrami záporného náboja, najčastejšie predstavujú  $O^{2-}$ ,  $OH^-$  alebo  $F^-$ . Kladný náboj, zabezpečujúci elektroneutralitu, je lokalizovaný na centrálnych atómoch, ktoré sa nachádzajú v priestoroch, ktoré vytvorili (model dvoch rovín je možné na lepšie pochopenie problému jednoducho vyrobiť zlepením stolnotenisových loptičiek).

Javy ilustrované na obrázkoch 2.1 a 2.2 je možné interpretovať aj ako tetraedrickú koordináciu v prípade, že priestor, v ktorom môže byť umiestnený kation, je obklopený štyrmi  $O^{2-}$  a ako oktaedrickú koordináciu v prípade, že priestor je obklopený šiestimi  $O^{2-}$ . V prvom prípade hovoríme o existencii tetraédrov a v druhom o existencii oktaédrov. Tetraédre

aj oktaédre sa spájajú do sietí, ktoré predstavujú základné stavebné jednotky fylosilikátov.

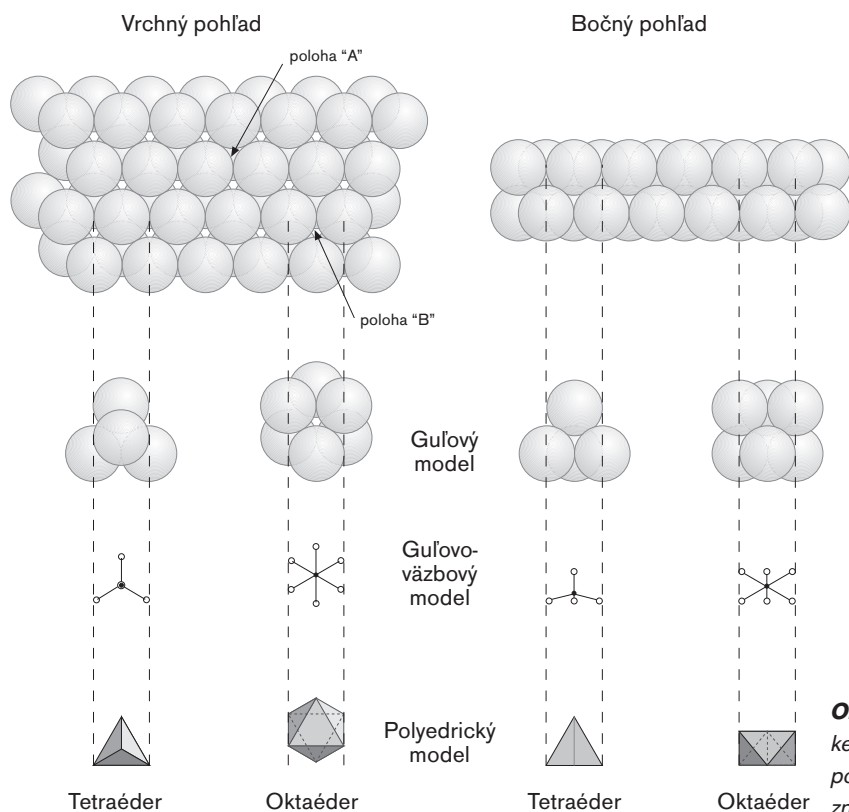
### OKTAEDRICKÁ SIET'

Dve roviny najtesnejšie usporiadaných guľiek predstavujúcich anióny OH<sup>-</sup> vytvárajú oktaedrické priestory, ktoré je možné obsadiť kationmi dvoma spôsobmi. Prvý spôsob je obsadenie dvojmocným kationom napr. Mg<sup>2+</sup>, ktorý môžeme umiestniť do každého oktaedrického priestoru. Tento spôsob nazývame **trioktaedrický**, lebo tri z troch oktaedrických pozícií sú obsadené. Takto získame vzorec Mg<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub> alebo Mg(OH)<sub>2</sub>. Každý Mg<sup>2+</sup> je obklopený 6 OH<sup>-</sup>, ale zároveň každý OH<sup>-</sup> anión je spoločný pre tri Mg<sup>2+</sup>, to znamená 6 tretín OH<sup>-</sup> pre každý kation. Takto vzniknutá sieť je elektroneutrálna, lebo náboj je v rámci siete vyrovnaný. Oktaedrická sieť s horčíkom ako centrálnym atómom existuje v prírode aj samostatne vo forme minerálu brucitu, preto je niekedy táto sieť nazývaná aj brucitovou (obr. 2.3).

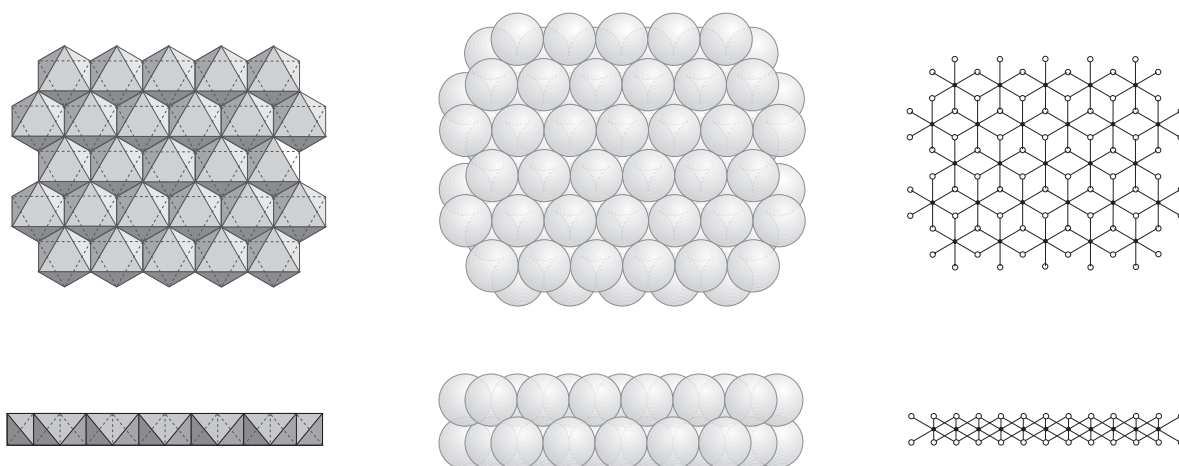


**Obrázok 2.1** Najtesnejšie hexagonálne usporiadanie guľičiek v ploche.

Iný spôsob obsadenia pozícií nastáva, ak máme troj- mocný kation, napríklad Al<sup>3+</sup>. V tomto prípade, aby sme zachovali elektroneutralitu siete, potrebujeme len dva kationy Al<sup>3+</sup> na obsadenie troch oktaedrických



**Obrázok 2.2** Schéma tetraedrickej a oktaedrickej kordinácie s použitím viacerých spôsobov znázornenia.



**Obrázok 2.3** Schéma trioktaedrickej siete.

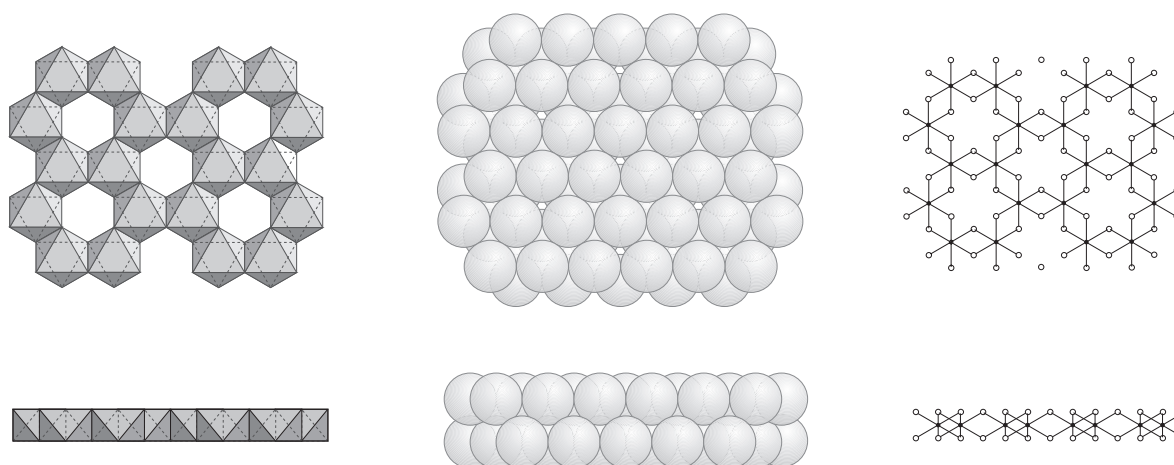
pozícií, a preto tento spôsob obsadenia nazývame **dioktaedrický**. Vzorec môže byť odvodený podobným spôsobom ako pre Mg. V dioktaedrickej sieti máme dva katióny  $\text{Al}^{3+}$ , z ktorých každý je obklopený šiestimi polovicami aniónu  $\text{OH}^-$  (lebo každý anión  $\text{OH}^-$  je zdieľaný dvoma katiónmi). To dáva výsledný vzorec  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , čo je zároveň vzorec v prírode existujúceho minerálu gibbsitu, a preto sa dioktaedrická sieť často nazýva gibbsitovou (obr. 2.4).

Okrem  $\text{Mg}^{2+}$  a  $\text{Al}^{3+}$  sa v prírode môžu v oktaedrickej pozícii fylosilikátov nachádzať aj mnohé iné prvky

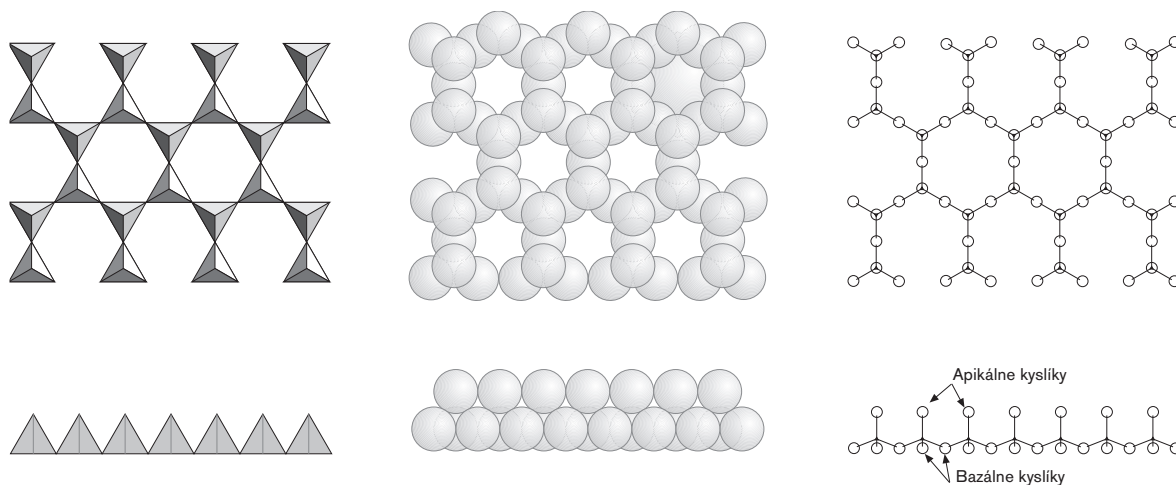
(takmer všetky prechodné prvky periodickej sústavy spolu s Li boli v oktaédroch identifikované). Najčastejšie sú to však okrem  $\text{Mg}^{2+}$  a  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ .

### TETRAEDRICKÁ SIETĚ

Je tvorená  $\text{SiO}_4$  tetraédrami, ktoré sú navzájom pospájané do siete prostredníctvom troch kyslíkov v rohoch vytvárajúcich rovinu bazálnych atómov, čím sa vytvára charakteristické hexagonálne usporiadanie (obr. 2.5). Štvrtý atóm kyslíka - apikálny (vrcholový) je orientovaný kolmo na rovinu bazálnych kyslíkov a vytvára



**Obrázok 2.4** Schéma dioktaedrickej siete.



**Obrázok 2.5** Schéma tetraedrickej siete.

spojenie s oktaedrickou sieťou. Vzhľadom na to, že všetky bazálne kyslíky sú spoločné pre tri najbližšie tetraédre, môžeme vzorec vyjadrujúci pomer kation/anión v tetraedrickej sieti napísať ako  $\text{Si}_2\text{O}_5$ . Dominantný kation  $\text{Si}^{4+}$  býva často čiastočne nahrádzaný  $\text{Al}^{3+}$  a zriedkavo  $\text{Fe}^{3+}$ , iné atómy v tetraedrických sieťach fylosilikátov neboli zatiaľ identifikované (Brindley a Brown, 1980; Bailey, 1980b).

### SPÁJANIE SIETÍ

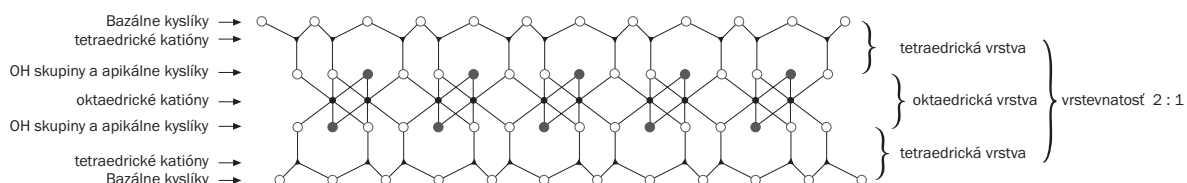
Individuálne siete oktaedrická a tetraedrická sa navzájom spájajú do vrstiev. Existujú dva základné typy vrstiev - 1:1 a 2:1, kde čísla predstavujú počet sietí vytvárajúcich jednu vrstvu. Pri type 1:1 sú spo-

jené jedna oktaedrická s jednou tetraedrickou sieťou (obr. 2.6). Pri type 2:1 je jedna oktaedrická sieť sendvičovite uzatvorená medzi dvoma tetraedrickými (obr. 2.7). Vzdialenosti medzi dvoma atómami kyslíka tetraedrickej siete a dvoma hydroxilovými skupinami oktaedrickej siete sú približne rovnaké, a tak sa siete môžu navzájom spojiť prostredníctvom apikálnych kyslíkov tetraedrickej siete, ktoré nahrádzajú dva z troch aniónov  $\text{OH}^-$  oktaedrickej siete. V niektorých prípadoch sú rozdiely v zmienovaných vzdialenostiach také veľké, že vzniknuté napätie spôsobí zrolovanie vrstvy, čím dochádza k vzniku osobitného trubičkovitého habitu minerálov (napr. halloyzit, chryzotil; pozri kapitolu 4).



**Obrázok 2.6** Schéma spojenia tetraedrickej a oktaedrickej siete do vrstvy typu 1:1.





**Obrázok 2.7** Schéma spojenia dvoch tetraedrických a jednej oktaedrickej siete do vrstvy typu 2:1.

## NÁBOJ FYLOSILIKÁTOV

Takmer všetky fylosilikáty majú elektrický náboj. Celkový náboj sa skladá z vrstvomého náboja, inak nazývaného permanentný, a z variabilného náboja. Variabilný náboj je spojený s existenciou porúch vo väzbách medzi iónmi na hranách kryštálov a obvykle predstavuje menej ako 1% celkového náboja fylosilikátov. Permanentný náboj, vzniká substitúciami v tetraedrickej alebo oktaedrickej sieti. Elektroneutralita siete existuje vtedy, ak sú všetky pozície tetraedrickej siete obsadené  $\text{Si}^{4+}$  a všetky pozície v trioktaedrickej sieti obsadené  $\text{Mg}^{2+}$ , resp. dve z troch pozícií v dioktaedrickej sieti obsadené  $\text{Al}^{3+}$ . Takýto stav v skutočnosti nastáva len veľmi zriedkavo, a preto pri substitúciách, keď sú katióny s vyšším mocenstvom nahrádzané katiónmi s nižším mocenstvom, dochádza k vzniku náboja (napríklad katióny  $\text{Si}^{4+}$  v tetraédroch sú nahrádzané katiónmi  $\text{Al}^{3+}$ ). Maximálny vrstvomý náboj 2:1 vrstiev vzťahnutý k základnej bunke (predstavujúcej 8 tetraedrických nábojov a 20 kyslíkov) je 2,00. Elektroneutralita jednotlivých vrstiev je zachovávaná prostredníctvom individuálnych iónov alebo skupín iónov, ktoré sú umiestnené do medzivrstvomého priestoru, ktorý je súčasťou štruktúry fylosilikátov. Najčastejšími medzivrstvomými iónmi zabezpečujúcimi neutralitu sú draslík, sodík a vápnik. Stretávame sa však aj s inými iónmi ako sú horčík, amónium, alebo organické látky. Veľkosť náboja fylosilikátov podmieňuje do značnej miery ich vlastnosti a zároveň je jedným z klasifikačných kritérií tejto skupiny minerálov.

## 2.3 KLASIFIKÁCIA FYLOSILIKÁTOV

Skôr ako predstavíme jednotlivé minerálne skupiny, je potrebné zhrnúť základné pojmy nomenklatury fylosilikátov:

**rovina iónov** - rovina tetraedrických katiónov, rovina apikálnych kyslíkov a hydroxylových skupín, rovina oktaedrických katiónov, rovina bazálnych kyslíkov;

**sieť** - dvojrozmerné zoskupenie polyédrov (oktaedrická a tetraedrická sieť);

**vrstva** - spojenie dvoch alebo troch sietí do jednej vrstvy (vrstva typu 1:1 a 2:1);

**medzivrstvie** - priestor medzi dvomi vrstvami.

Najdôležitejším kritériom pri klasifikácii fylosilikátov je počet sietí vytvárajúcich jednu vrstvu - typ 1:1 alebo 2:1. Niekedy sa vyčleňuje ešte samostatný typ vrstiev označovaný ako 2:1:1, ktorý sa vzťahuje výlučne na chlority a predstavuje vrstvu typu 2:1 a ešte jednu oktaedrickú sieť umiestnenú v medzivrství. Ďalším kritériom odlišujúcim podskupiny je spôsob obsadenia oktaedrickej siete - dioktaedrické a trioktaedrické obsadenie. U chloritov, keďže majú jednu oktaedrickú sieť v 2:1 vrstve a druhú v medzivrství, sa kombinácie obsadenia oboch sietí zdvojnásobia. Na tomto základe sú fylosilikáty rozdelené v tab. 2.1.

### ZMIEŠANOVRSŤEVNATÉ ŠTRUKTÚRY

Okrem klasifikácie uvedenej v predchádzajúcej časti sú s rozvojom identifikačných metód stále viac

**Tabuľka 2.1** : Klasifikácia fylosilikátov

Typ Vrstvy	Skupina	Podskupina
1:1	Serpentínu a Kaolinitu	Serpentínu - trioktaedrická Kaolinitu- dioktaedrická
2:1	Mastenca a Pyrofylitu	Mastenca -triokteadrická Pyrofylitu - dioktaedrická
2:1	Smektitov	Trioktaedrické smektity Dioktaedrické smektity
2:1	Vermikulitu	Trioktaderické vermikulity Dioktaedrické vermikulity
2:1	Slúd	Trioktaedrické sludy Dioktaderické sludy
2:1	Krehkých slúd	Dioktaedrické krehké sludy
2:1	Chloritov	Tri-Trioktadrické Di-Dioktaedrické Di-Trioktaedrické Tri-Dioktaedrické*
2:1	Sepiolitu a Palygorskitu	

\*zatiaľ neboli identifikované

prinášané nové informácie o zmiešanovrstevnatých mineráloch, ktoré sú tvorené kombináciou viacerých, najmenej však dvoch typov vrstiev. Je po-

trebné zdôrazniť, že nejde o zmes dvoch minerálov, ale o jeden minerál tvorený dvoma alebo viacerými vrstvami.

---

## **ZÁKLADNÉ METÓDY IDENTIFIKÁCIE A CHARAKTERIZÁCIE ÍLOVÝCH MINERÁLOV**

Predtým, ako sa budeme zaoberať všeobecnou charakteristikou ílov a ich správaním sa v geologických procesoch, musíme si stručne opísať základné metódy, bez ktorých by sme nedokázali íly a ich vlastnosti spoznávať.

### **3.1 RÖNTGENOVÁ PRÁŠKOVÁ DIFRAKČNÁ ANALÝZA**

Röntgenová (rtg) prášková difrakcia je najrozšírenejšia metóda používaná na identifikáciu a charakterizáciu ílových minerálov. Na základe viacerých monografií venovaných tejto problematike (Brindley a Brown, 1980; Wilson, 1987; Moore a Reynolds, 1997) môžeme všeobecné informácie o rtg difrakcii ílov zhrnúť nasledovne. Rtg žiarenie (lúče X) predstavuje časť elektromagnetického spektra. Vzniká pri prudkom zabrzdení rýchleho toku elektrónov na hmotnej prekážke. Najbežnejším zdrojom rtg žiarenia sú rtg trubice (lampy), ktoré predstavujú sklenené banky so zatavenými elektródami, medzi ktorými je vysoké napätie. Z katódy sú emitované elektróny, ktoré urýchľované vysokým na-

pätím (15 až 60 kV) dopadajú na antikatódu (anódu) a produkujú dva základné typy rtg žiarenia:

**1. Spojité žiarenie**, ktoré má spojité spektrum rôznych vlnových dĺžok. Spojité žiarenie vzniká prudkým spomalením elektrónov v dôsledku ich vstupu do silného elektrického poľa v okolí jadier atómov antikatódy, pričom dochádza k strate energie. Táto strata sa prejaví vyžiarovaním fotónov s frekvenciou, ktorá zodpovedá hodnotám rtg spektra. Distribúcia vlnových dĺžok spojitého žiarenia nezávisí od materiálu antikatódy. Intenzita spojitého žiarenia závisí od napätia v trubici, od atómového čísla materiálu antikatódy a od intenzity anódového prúdu v trubici.

**2. Charakteristické žiarenie** s ostrými píkami typickými pre použitý materiál antikatódy. Charakteristické žiarenie vzniká nárazom rýchlo letiacich elektrónov na antikatódu tak, že sa vyrazia elektróny z ich orbitálov mimo sféry vplyvu atómového jadra. Vyrazený elektrón je okamžite nahradený ďalším elektrónom z vyššej energetickej úrovne. Pritom dochádza k vyžiarovaniu fotónov s frekvenciou zodpovedajú-

cou tomuto prechodu. Energia uvoľnených fotónov je daná rozdielom medzi energiami do procesu zapojených atómových úrovní. V praxi sa najviac využíva charakteristické žiarenie vznikajúce vtedy, keď je elektrón vyrazený z hladiny K a na jeho miesto sa posunie elektrón z hladiny L a M. Tým vznikne séria charakteristických línií, ktoré označujeme  $K_{\alpha_1}$ ,  $K_{\alpha_2}$  a  $K_{\beta}$ . K línie vytvárajú veľmi blízky dublet. Jeho váženým priemerom je hodnota  $K_{\alpha}$ , s ktorou pri difrakčnej analýze najčastejšie pracujeme. Charakteristické žiarenie výrazne závisí od materiálu antikatódy, a preto jeho vlnová dĺžka bude pre daný materiál charakteristická. V praxi sa najčastejšie ako materiál na prípravu antikatód využíva meď, kobalt a železo (vlnová dĺžka charakteristického žiarenia Cu  $K_{\alpha}$  = 0,154178 nm, Co  $K_{\alpha}$  = 0,179020 nm, Fe  $K_{\alpha}$  = 0,193728 nm).

Pri dopade rtg žiarenia na kryštalovú štruktúru sa jednotlivé atómy, ktoré ju vytvárajú sami stávajú zdrojom rtg žiarenia s rovnakou vlnovou dĺžkou. Lúče, ktoré takto vznikajú, navzájom interferujú a produkujú lúče difraktované, ktorých smer je odlišný od smeru dopadajúceho lúča. Podľa názoru Bragga je možné chápať difrakciu aj ako odraz rtg lúčov na rovinách kryštalovej mriežky. Tento pohľad na difrakciu je možné interpretovať nasledujúcim spôsobom: Monochromatický lúč rtg žiarenia s vlnovou dĺžkou  $l$  dopadá na rovnobežný sled štruktúrnych rovín (hkl) pod uhlom  $\Theta$ . Po dopade na tieto roviny sa lúč rozdelí do dvoch smerov. Jednak pokračuje v smere primárneho rtg lúča a jednak postupuje pod uhlom  $2\Theta$ . Uvažované roviny hkl tento uhol rozdeľujú na dve polovice, takže celý dej je podobný odrazu. Uhol dopadu rtg lúčov na štruktúrnu rovinu sa rovná uhlu odrazu. Ide však o odraz selektívny, vyplývajúci z nutnosti vzájomného fázového súladu difraktovaných (odrazených) vln. Ak majú byť lúče vo fáze, musí sa ich dráhový rozdiel rovnať celistvému násobku vlnovej dĺžky použitého žiarenia. Je zrejme, že dráhový rozdiel medzi obidvoma lúčmi zodpovedá vzťahu

$$nl = 2d_{hkl} \sin \Theta$$

Je to podmienka, ktorá bola odvodená v roku 1912 W. L. Braggom a nazýva sa Braggova rovnica. Pritom  $n$  predstavuje celé číslo reprezentujúce násobok vlnovej dĺžky,  $l$  je vlnová dĺžka použitého rtg žiarenia,  $d$  je medzirovinná vzdialenosť a  $\Theta$  je uhol dopadu rtg lúčov na štruktúrnu rovinu.

V minulosti sa na registráciu difrakčných diagramov polykrystalických látok používali fotografické techniky, ale v súčasnosti sa tieto prakticky nepoužívajú alebo len vo veľmi zriedkavých prípadoch. Prístroj, ktorý nahrádza klasické komory na film sa nazýva rtg difraktograf. Rtg difraktograf sa skladá z troch základných častí:

1. zdroj rtg žiarenia (rtg lampa);
2. goniometer s detektorom (miesto kam umiestňujeme vzorku);
3. zaznamenávacie zariadenie.

Výstupom rtg difrakčnej analýzy sú záznamy kvánt difraktovaného rtg žiarenia. Záznamy sú najčastejšie vo forme zápisu na kalibrovaný papier, kde sa difrakčné maximá prejavujú ako píky s rôznou výškou a tvarom, alebo vo forme digitálneho záznamu do počítača, ktorý umožňuje lepšie následné spracovanie difrakčných záznamov niektorým z programov, ktoré sú v súčasnosti pomerne ľahko dostupné.

### **PRÍPRAVA PREPARÁTOV PRE RTG PRÁŠKOVÚ DIFRAKCIU**

Vrstevnaté silikáty, reprezentované hlavne ílovými minerálmi vyžadujú pred samotnou prípravou preparátov separáciu jemnej frakcie (najčastejšie pod 0,002 mm). Separácia je nevyhnutná hlavne pre ich koncentráciu, teda minimalizáciu množstva ostatných neílových minerálov. V rámci separácie sa vo veľkej miere využíva ultrazvuková dezintegrácia, ale aj rozpúšťanie jednotlivých tmelov (karbonáty, sulfáty, odstraňovanie organickej hmoty a oxidov či hydroxidov železa, Šucha et al., 1991). Analýza vrstevnatých silikátov má aj ďalšie špecifikum vyplývajúce z ich vrstevnatej štruktúry, tým sú orientované preparáty. Predstavujú najvýznamnejší typ preparátov využívaných na identifikáciu a charakterizáciu vrstevnatých silikátov na základe diagnos-

tických bazálnych reflexov. Východiskom na prípravu orientovaných preparátov je najčastejšie vyseparovaná suspenzia, ktorá sa necháva sedimentovať na sklenené, keramické alebo kovové doštičky. Druhý spôsob, ktorý možno využiť, je vákuová filtrácia suspenzie a následné prenesenie jemného filmu obsahujúceho študovaný materiál na nosič vzorky. Pri používaní sklenených doštičiek, ktoré je najbežnejšie, je veľmi dôležité dostatočné množstvo materiálu na nosiči, ktorý sa vkladá do rtg difrakčného prístroja. Množstvo musí byť také, aby predstavovalo pre rtg žiarenie „nekonečne hrubý preparát“. To znamená, že hrúbka vzorky je dostatočná, aby prístroj nezaznamenával vplyv amorfného skla. V opačnom prípade sú záznamy len ťažko interpretovateľné. Optimálne množstvo materiálu je 10 mg na 1 cm<sup>2</sup> nosiča (Brindley a Brown, 1980). V prípade nosičov, ktoré neobsahujú amorfný materiál, napr. čistý kremík (Eberl et al., 1998b) nie je nutné túto podmienku dodržiavať. V takomto prípade často stačí na analýzu niekoľko miligramov materiálu. Teplota sušenia orientovaných preparátov by nemala presiahnuť 60 - 70 °C.

Neorientované, alebo presnejšie náhodne orientované práškové preparáty, sú najbežnejšími preparátmi, ktoré prášková rtg difrakcia využíva. V prípade materiálov, ktoré nemajú vrstevnatú štruktúru, postačí pre bežnú difrakčnú analýzu podrvenie a pulverizácia reprezentatívneho materiálu na hrúbku pod 10 μm, ktorý sa potom umiestni do držiaka vzorky podľa typu použitého prístroja. V prípade vrstevnatých silikátov však nastáva problém s prednostnou orientáciou kryštálov, čo výsledky rtg difrakcie značne skresľuje. K najbežnejšie používaným postupom patrí zmiešavanie s roztavenou kolofóniou, pričom sa predpokladá, že častice vrstevnatých silikátov sa obalia kolofóniou a po následnom stuhnutí a pulverizácii nadobudnú izometrický tvar (Šucha et al., 1996a). Hillier (1999) publikoval metódu rozprašovania ílovej suspenzie zvrchu do valcovej piecky. Kým sa malé guľôčky rozprášenej suspenzie dostanú na dno vyhrievaného valca, prudko sa usušia a zachovávajú si pravidelný guľovitý tvar. Takto upravenú vzorku už stačí

iba nasypať do držiaka a dobre reprodukovateľná náhodná usporiadanosť je zaistená.

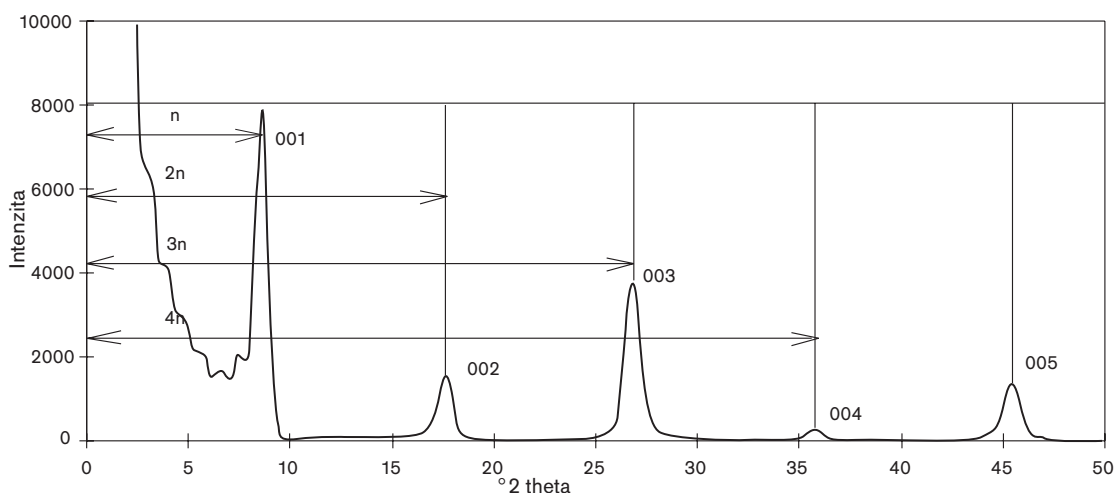
Ďalšou možnosťou je sprejovanie ílovej suspenzie do tekutého dusíka, kde sa kvapky vody obsahujúce ílové častice prudko zmrazia. Po následnom vysušení vymrazovaním dostaneme, podobne ako pri predchádzajúcom spôsobe, guľôčkovité agregáty zabezpečujúce nepravidelné usporiadanie.

### ÚPRAVA PREPARÁTOV

Preparáty sa pred rtg difrakčnou analýzou často upravujú sýtením rôznymi chemikáliami, alebo sa žihajú. Difrakčné záznamy takto upravených preparátov spolu s prírodnými preparátmi vytvárajú dobrý predpoklad na správnu identifikáciu.

**Sýtenie chemikáliami.** Najbežnejším spôsobom chemického opracovania preparátov je sýtenie etylénglykolom (EG). Je založené na fakte, že niektoré íly sú schopné do svojej štruktúry prijímať molekuly etylénglykolu a zväčšovať tak medzivrstevnú vzdialenosť „d“. Takýmto minerálom hovoríme expandujúce. Prakticky každý orientovaný preparát určený na rtg difrakčnú identifikáciu vrstevnatých silikátov musí byť sýtený etylénglykolom. Postup je veľmi jednoduchý. Do uzatvárateľnej sklenenej nádoby (najvýhodnejší je exsíkátor) vložíme na spodok sklenenú misku naplnenú roztokom etylénglykolu. Nad ňu, na keramický rošt, poukladáme orientované preparáty. Nádobu uzatvoríme a vložíme do sušičky na 8 hodín pri teplote 60 °C. V priebehu tohto času dôjde k nasýteniu preparátov parami EG. Ďalším, menej častým, spôsobom je interkalácia dimetylsulfoxidom. Tento spôsob je možné využiť na odlíšenie kaolinitu od chloritu. Postup je rovnaký ako pri etylénglykole, ale použitá teplota je 100 °C.

**Žihanie preparátov.** Štruktúra, vlastnosti, aj rtg difrakčné charakteristiky niektorých minerálov sa vplyvom žihania menia. Toto sa často využíva pri ich identifikácii. Do teploty 400 až 500 °C je možné vzorky žihať na sklenených, resp. keramických podlož-



**Obrázok 3.1** Vypočítaný rtg záznam bazálnych reflexov illitu so znázornením Mehringovho pravidla, podľa ktorého je uhlová poloha bazálneho daná násobkom uhlovej polohy prvého bazálneho reflexu.

kách alebo v keramických téglikoch. Pri vyšších teplotách je vhodné použiť platinové tégliky.

**Pridávanie vnútorných štandardov.** V niektorých prípadoch, predovšetkým ak je potrebné získať veľmi presné hodnoty pozície rtg difrakčných píkov, alebo v prípade, že máme k dispozícii nie veľmi kvalitný difrakčný prístroj, používame vnútorné štandardy. Ide v podstate o to, že počas prípravy práškoveho preparátu pridáme ku vzorke malé množstvo čistého a dokonale rtg difrakčne charakterizovaného materiálu. Polohu reflexov analyzovanej látky odpočítavame od polohy reflexov štandardu. Najčastejšie používaným štandardom je kryštalický kremeň alebo čistý kremík.

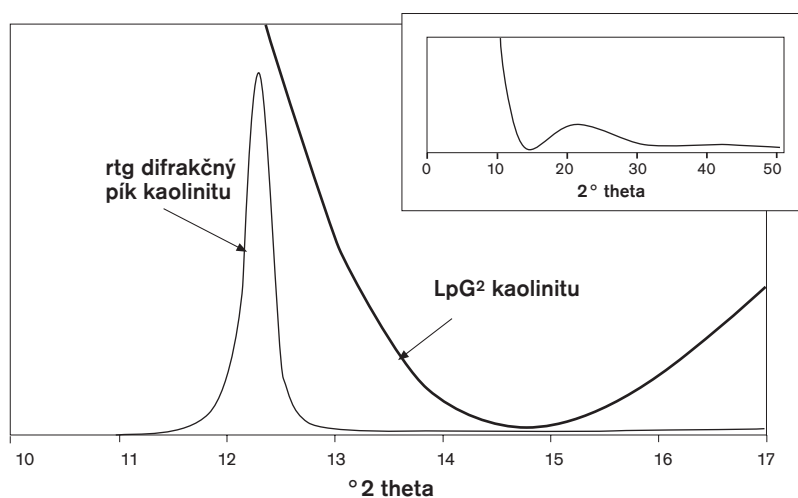
### VYHODNOTENIE RTG DIFRAKČNÉHO ZÁZNAMU VRSTEVNATÝCH SILIKÁTOV A IDENTIFIKÁCIA MINERÁLOV

Existujú dve základné úrovne, na ktorých sa robí vyhodnocovanie rtg difrakčných záznamov. Je to kvalitatívne alebo kvantitatívne vyhodnocovanie. Najčastejšie prichádzame do styku s kvalitatívnym vyhodnocovaním. Samotná kvalitatívna analýza predstavuje snahu čo najpresnejšie priradiť skupinám reflexov, ktoré sa vyskytujú na rtg difrakčnom zázname, príslúchajúce minerá-

ly. Prístup k vyhodnocovaniu závisí hlavne od typu preparátu (orientovaný, neorientovaný preparát). V každom prípade v prvom rade priradíme jednotlivým píkom hodnoty stupňov  $2\theta$  zodpovedajúce ich polohe na zázname. Z nich ľahko vypočítame podľa Braggovej rovnice hodnotu medziorovinej vzdialenosti „d“. Pri identifikácii vrstevnatých silikátov sú najdôležitejšie bazálne reflexy, ktoré zvyčajne používame orientovaných preparátov. Pri ich vyhodnocovaní môžeme využívať tzv. Mehringovo pravidlo (Drits a Kossovskaja, 1990), podľa ktorého sa bazálne reflexy nachádzajú vždy v pravidelných intervaloch (uhlová poloha nasledujúceho bazálneho reflexu je násobkom polohy reflexu predchádzajúceho; obr. 3.1). Okrem polohy difrakčného píku si všimáme aj jeho intenzitu (výšku), tvar a šírku. Zjednodušene možno povedať, že čím je difrakčný reflex vyšší a užší, tým je minerál lepšie vykryštalizovaný. Intenzita reflexu ( $I$ ) je funkciou viacerých parametrov a môžeme ju opísať rovnicou:

$$I = LpG^2F + Bc,$$

kde  $Lp$  je Lorentzova polarizačná funkcia,  $G^2$  je štruktúrny faktor, ktorý je výrazne závislý od kryštalochemickej zloženia,  $F$  je interferenčná funkcia, ktorá vyjadruje počet koherentne difraktujúcich vrstiev, a  $Bc$  je



**Obrázok 3.2** 001 reflex kaolinitu so znázornením priebehu  $LpG^2$  kaolinitu vo vybranom uhlovom intervale. Vo výseku vpravo hore je znázornený priebeh  $LpG^2$  v širokom uhlovom intervale do  $50^\circ 2\theta$ .

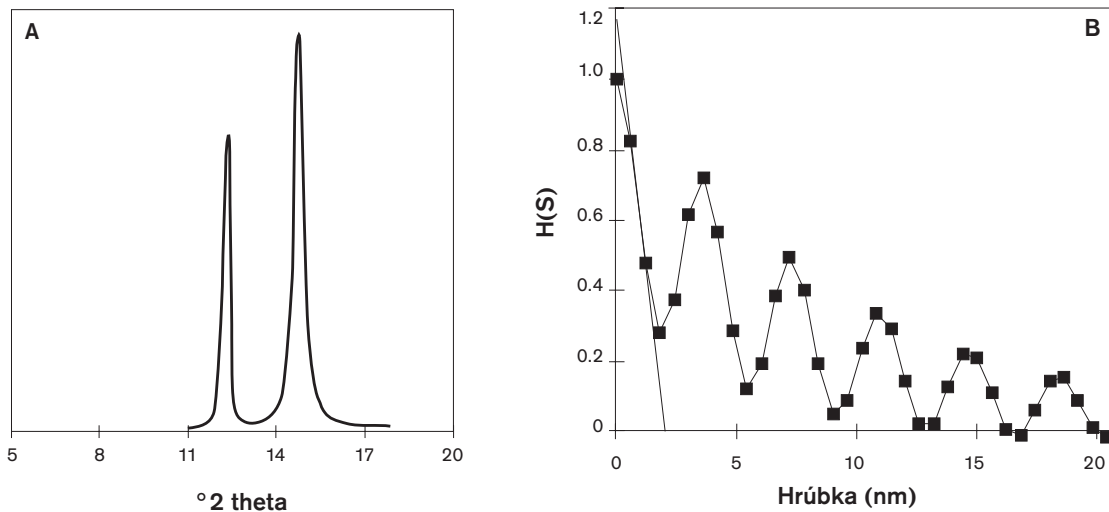
pozadie (bližšie informácie Klug a Alexander, 1974; Moore a Reynolds, 1997).

Na určenie minerálnej fázy je nevyhnutné porovnanie nameraných údajov s tabuľkovými údajmi. Najčastejšie používaným a najkomplexnejším súborom difrakčných práškových údajov je Powder Diffraction File (PDF) publikovaný Joint Committee on Powder Diffraction Standards (USA). V súčasnosti je už k dispozícii aj vo forme kompaktných diskov, ktoré sa dajú ľahko používať pomocou osobného počítača. Ale ešte predtým, ako by sme mohli tieto tabuľky použiť, musíme mať aspoň predbežné údaje o možnom minerálnom zložení. Tieto údaje môžeme získať porovnaním hodnôt d-parametrov vypočítaných podľa Braggovej rovnice z rtg difrakčného záznamu s tabelovanými hodnotami (Brindley a Brown, 1980; Šucha et al., 1996a). V takýchto tabuľkách sú jednotlivým hodnotám priradené prislúchajúce minerály. Až po tomto predbežnom hodnotení minerálneho zloženia skúmanej vzorky pristúpime k overeniu celých súborov reflexov charakteristických pre daný, predbežne identifikovaný, minerál v detailných tabuľkách PDF. V žiadnom prípade k vyhodnocovaniu minerálneho zloženia nemôžeme pristupovať mechanicky. Je potrebné brať do úvahy aj ostatné informácie o vzorkách, ktoré sú dostupné z terénneho výskumu, makroskopického alebo mikroskopického štúdia daných vzoriek. Veľmi dobrým pomocníkom pri identifikácii vrstevnatých silikátov, predovšetkým v prípade, že sa

stretne so zmiešanovrstevnatými štruktúrami, je program NEWMOD (Reynolds, 1985), ktorý umožňuje modelovať bazálne reflexy monominerálnych aj zmiešanovrstevnatých fylosilikátov.

### MERANIE HRÚBOK KRYŠTALITOV VRSTEVNATÝCH SILIKÁTOV

Merania rôznych indexov kryštalinity (illitu, kaolinitu, chloritu), ktoré odrážajú (resp. sa predpokladá, že odrážajú) stupeň štruktúrnej usporiadanosti minerálov a sú založené na princípoch rtg difrakcie, sa aj napriek nepresnostiam, ktoré sú v nich obsiahnuté, využívajú niekoľko desiatok rokov (pozri kapitoly 5 a 7). Za celé toto obdobie nebola k dispozícii metóda, ktorá by meranie hrúbok kryštalitov (koherentne difraktujúcich domén) uspokojivo vyriešila. Zdá sa, že posledné obdobie prinieslo toľko očakávanú metódu, ktorá vychádzajúc zo starších prác (pozri kapitolu 5), poskytuje správne a reprodukovateľné výsledky. Ide o tzv. Bertaut-Warren-Averbachovu metódu (BWA), ktorej teoretické východiská boli publikované v práci Drits et al. (1998). Metóda vychádza zo snahy oddeliť interferenčnú funkciu, ktorá vyjadruje hrúbku kryštalitu, z intenzity rtg difrakčného reflexu. BWA analýza robí korekciu na pozadie rtg difrakčného záznamu a odstraňuje  $LpG^2$  z intenzity tým, že intenzita je vydelená v každom kroku rtg záznamu hodnotou  $LpG^2$  pre daný minerál, ktorého parametre hrúbky kryštalitov sú analyzované. Takto



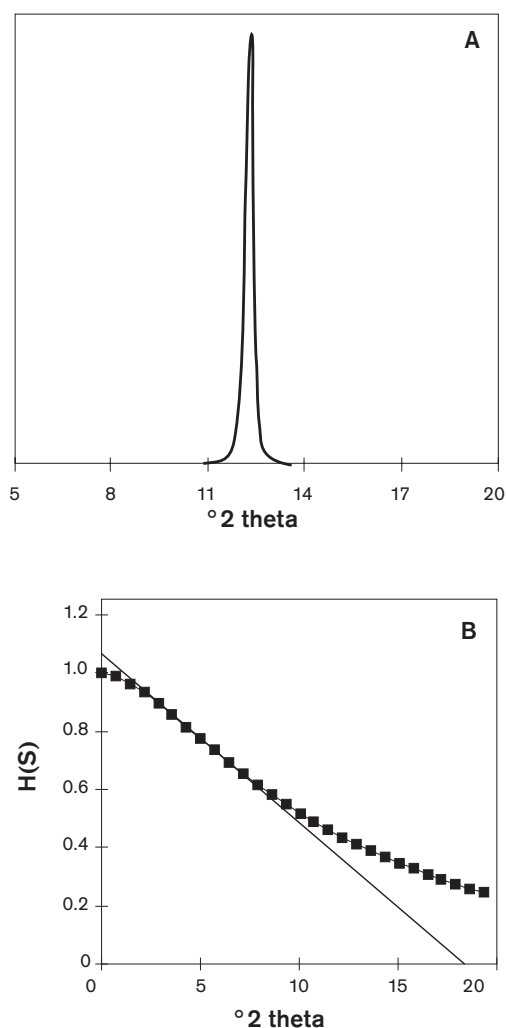
**Obrázok 3.3** A) Príklad priebehu interferenčnej funkcie kaolinitu so znázorneným rušivým píkom vzniknutým v dôsledku delenia intenzity veľmi malými hodnotami  $LpG^2$ . B) Fourierové koeficienty vypočítané v prípade použitia interferenčnej funkcie znázornenej na obrázku A, ktoré nie sú vhodné na stanovenie priemernej hrúbky.

upravené intenzity (v podstate už len interferenčná funkcia) sú podrobené Fourierovej analýze (obr. 3.2). Výsledkom takéhoto postupu je niekoľko parametrov - priemerná hrúbka kryštálov odvodená z distribúcie hrúbok, samotná distribúcia hrúbok a priemerná hrúbka extrapolovaná prostredníctvom Fourierových koeficientov (Drits et al. 1998). Problémom pri odstraňovaní  $LpG^2$  je vznik veľmi veľkého píku tam, kde sa hodnoty  $LpG^2$  blížia k nule. V takomto prípade dochádza k deleniu pôvodnej intenzity veľmi malým číslom a výsledkom je číslo veľmi veľké. Takýto pík vzniknutý v dôsledku vydelenia intenzity súčnom  $Lp$  a  $G^2$  by neumožnil kvalitné spracovanie interferenčnej funkcie a narušil by výsledky. Autori sa nepriaznivým následkom vyhli využitím súmernosti interferenčnej funkcie a navrhli zrkadlovito preklopiť interferenčnú funkciu z neporušenej strany na stranu porušenú spomenutým efektom cez vrchol reflexu (obr. 3.3 a 3.4). Všetky spomenuté kroky sú zakomponované do počítačového programu nazvaného MudMaster (Eberl et al., 1996), ktorý je k dispozícii na Internete, alebo priamo u prvého autora (D. D. Eberl, U.S. Geological Survey, Marine Street, Boulder, Co, USA). Program je voľne šíriteľný (viazaný na citá-

ciu pôvodného zdroja). Bol publikovaný v tzv. otvorených súboroch US Geological Survey a je priebežne doplňaný a pozmeňovaný podľa toho, ako sú doplňované nové poznatky. Ide o program, ktorý pracuje v prostredí MS Excel a je relatívne jednoducho ovládateľný. Najdôležitejšou súčasťou kvalitného výsledku z uvedeného programu je kvalitný rtg difrakčný záznam (krok 0,02 stupňa 2 theta a expozičný čas minimálne 5 s/krok). Drits et al. (1998) zároveň dokázali, že efekt prístroja a neodlíšeného žiarenia  $K\alpha_1$  a  $K\alpha_2$  na rozšírenie rtg difrakčného reflexu je zanedbateľný až do hrúbky cca 20 nm. Teda na merania hrúbok kryštálov, ktorých priemerná hrúbka nepresahuje 20 nm (čo je plne vyhovujúce pre väčšinu ílových minerálov), nie je potrebné používať štandard.

Na meranie hrúbok kryštálov zmiešanovrstevnatých minerálov, ktoré majú vo svojej štruktúre vrstvy s rôznou medzivrstevnou vzdialenosťou, však táto technika nebola priamo použiteľná, lebo rôznosť medzivrstevných vzdialeností spôsobuje rozširovanie rtg difrakčného reflexu a v takom prípade interferenčná funkcia nie je ovplyvňovaná len hrúbkou kryštálu, ale aj striedaním sa rozdielných vrstiev. Najvypuklejšie sa tento prob-



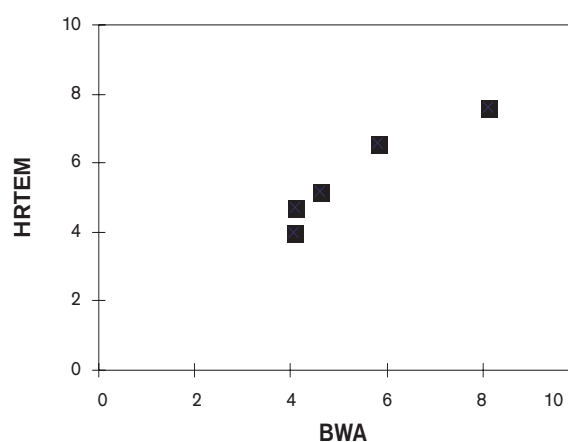


**Obrázok 3.4** A) Priebeh interferenčnej funkcie kaolinitu s použitím zrkadlového preklopenia zo strany nižších uhlov 2 theta. B) Furierové koeficienty versus hrúbka kryštálov, vhodné na stanovenie priemernej hrúbky.

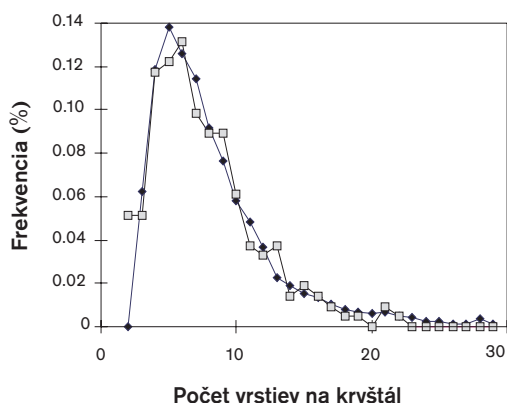
lém prejavoval pri illit-smektite (I-S), ktorý patrí medzi najčastejšie používané indikátory geologických procesov. Pri tomto minerále bol vypracovaný nový prístup, ktorý zahŕňa interkaláciu zmiešanovrstevnatého I-S polymérom PVP-10 (polyvinylpyrolidón s molekulovou hmotnosťou 10 000), ktorý odstraňuje medzičasticovú difrakciu a odstraňuje vplyv pozadia použitím leštených kremíkových doštičiek (Eberl et al., 1998b). 2,5 mg ílu sa zmieša s 5-10 mg PVP-10 a nanesie v suspenzii na

kremíkovú doštičku veľkosti podložného sklíčka rutinne používaného na rgt difrakciu orientovaných preparátov. Po vyschnutí preparátu je možné použiť už opísaný postup BWA analýzy. Molekuly PVP-10 vstupom do medzivrstvia oddialia illitové častice tak, že medzi nimi nedochádza k medzičasticovej difrakcii. K difrakcii dochádza len na časticách pevne spojených medzivrstevným draslíkom do základnej častice. Takýmto spôsobom je možné získať údaje o priemernej hrúbke základných častíc a aj distribúciu hrúbok.

Pri použití BWA, ktorá nie je priamou, ale je sprostredkovanou metódou na stanovovanie hrúbok, sa vždy stretávame s problémom, ktorý predstavuje vzťah medzi nameranými hodnotami hrúbky kryštálov (koherentne difraktujúcich domén) a skutočnými hrúbkami kryštálov. Princiálne je možné, že v jednom kryštále (častici) môže existovať viac kryštálov, t.j. domén, ktoré budú difraktovať rozdielne. Preto nie je možné bez priamych údajov tvrdiť, že údaje získané z BWA analýzy sú totožné s hrúbkou kryštálov (častíc). Pretože otázka vyriešenia vzťahu medzi hrúbkou kryštálov a kryštálov bola pre využívanie BWA techniky mimoriadne dôležitá, použili sa priame merania elektrónovou mikroskopiou pre zistenie priamych údajov na rovnakých

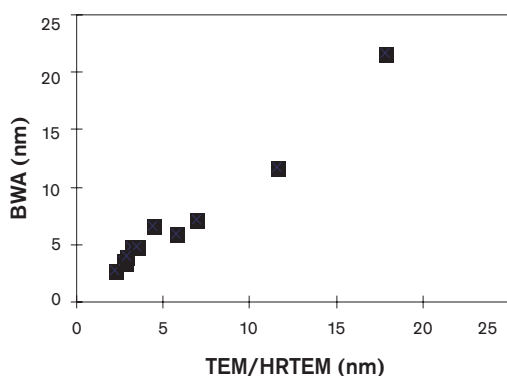


**Obrázok 3.5** Vzťah medzi hrúbkou kryštálov (v nm) smektitov meranou HRTEM a hrúbkou kryštálov (nm) tých istých vzoriek stanovenou metódou BWA.



**Obrázok 3.6** Priebeh distribúcie priemerného počtu vrstiev na kryštál saponitu merané BWA (čierne symboly) a HRTEM (sivé symboly).

vzorkách, ktoré boli analyzované BWA technikou. Testované boli smektity, pyrofylyty, illity a zmiešanovrstevnaté I-S. Výsledky ukázali, že najlepšia zhoda bola dosiahnutá pre smektity. Pri smektitoch sa podarilo pri použití 5 vzoriek dosiahnuť zhodu nielen pri priemernej hrúbke, ale aj pri tvare distribúcie (obr. 3.5 a 3.6). Pri pyrofylytoch sa prejavila dobrá zhoda hodnôt priemerných hrúbok meraných HRTEM (vysokorozlišovacia elektrónová mikroskopia) aj BWA metódou pre vzorky s nižšími priemernými hodnotami, avšak pri vzor-



**Obrázok 3.7** Vzťah medzi hrúbkou kryštálov (v nm) illitov meranou TEM alebo HRTEM a hrúbkou kryštálikov (v nm) tých istých vzoriek stanovenou metódou BWA.

kách s veľkou priemernou hrúbkou boli hodnoty získané z BWA zreteľne vyššie, ako hodnoty z HRTEM (Uhlík et al., 2000a). Tento rozpor je možné vysvetliť pravdepodobnou štatistickou nedostatočnosťou počtu častíc, ktoré je fyzicky možné zmerať v rozumnom časovom intervale použitím HRTEM, preto sú priemerné hrúbky podhodnotené. Podobne aj pri illitoch sa preukázala veľmi dobrá zhoda medzi priemernými hrúbkami meranými obidvoma metódami (obr. 3.7). Podobne ako pre hrubšie pyrofylyty aj pre illity sa v pri vyšších hodnotách prejavuje nedostatočný počet meraní pri použití HRTEM, ale pre priemerné hrúbky menšie ako 10 nm je zhoda veľmi dobrá.

## 3.2 ELEKTRÓNOVÁ MIKROSKOPIA

Elektrónovú mikroskopiю môžeme v podstate rozdeliť v princípe na dve odlišné metódy. Prvou je transmisná elektrónová mikroskopia (TEM), do ktorej zahŕňame aj tzv. vysokorozlišovaciu TEM označovanú v literatúre skratkou (HRTEM z anglického High Resolution Transmission Electron Microscopy) a analytickú elektrónovú mikroskopiю (AEM). Druhú skupinu tvorí riadkovacia elektrónová mikroskopia (SEM, z anglického Scanning Electron Microscopy), ku ktorej sa priradujú aj viaceré analytické metódy založené na interakcii elektrónového lúča so vzorkou.

### 3.2.1 TRANSMISNÁ ELEKTRÓNOVÁ MIKROSKOPIA

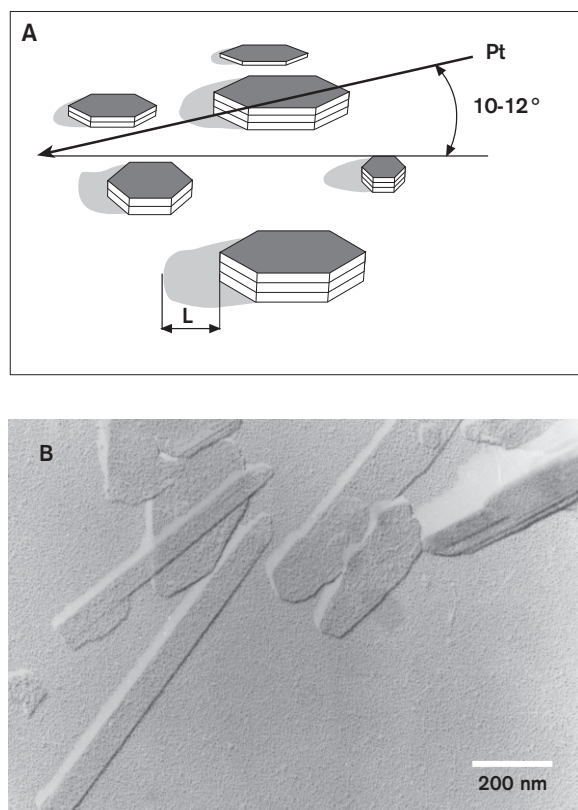
Ak vzájomne porovnáme elektrónovú a svetelnú mikroskopiю, zistíme, že mnohé jeho časti sú veľmi podobné. Na prenos (tvorbu) obrazu sa pri svetelnom mikroskope používa svetelný lúč s vlnovou dĺžkou od 750 nm do 200 nm. Pri svetelnom mikroskope sa používajú sklenené šošovky. Tie sú v elektrónovom mikroskope nahradené magnetickými alebo elektrostatickými šošovkami, ktoré využívajú symetrické magnetické alebo elektrické polia. V prípade svetelného mikroskopu svetlo

prechádza cez preparát, alebo sa odráža od jeho povrchu a vstupuje do objektívu pod veľkým uhlom (približne  $70^\circ$ ). Objektívom zväčšený obraz sa ďalej zväčšuje projekčnou šošovkou až nakoniec vchádza do zorného poľa ľudského oka (pri priamom pozorovaní), alebo sa premiestni na matricu (pri fotografovaní). Elektronové mikroskopy využívajú na prenos obrazu namiesto svetelného lúča elektrónový lúč. V tom je zásadný rozdiel medzi obidvoma druhmi mikroskopov. Výhodou použitia elektrónového lúča je, že má o niekoľko rádov kratšiu vlnovú dĺžku (napr. 0,0086 nm pri urýchľovacom napätí 20 kV alebo 0,0025 nm pri 200 kV; Hrivňák, 1986). Pretože rozlišovacia schopnosť mikroskopu je úmerná použitej vlnovej dĺžke lúča, je aj rozlišovacia schopnosť elektronových mikroskopov podstatne lepšia ako svetelných mikroskopov. Použitie elektrónového lúča v elektronových mikroskopoch však na druhej strane vyvoláva aj určité komplikácie. Predovšetkým tubus mikroskopu musí byť evakuovaný na vysoké pracovné vákuum. Ďalej je nevyhnutné použiť zvláštne katódy ako zdroje elektrónov, tzv. elektrónové delo. Elektróny uvoľnené zo zdroja sú urýchľované vloženým napätím medzi katódou a anódou. Toto urýchľovacie napätie, ktoré zásadným spôsobom ovplyvňuje aj rozlišovaciu schopnosť mikroskopu, sa zvyčajne pohybuje od 60 kV až do 200 kV, no sú známe aj mikroskopy, ktoré pracujú s megavoltovým napätím (až 10 MV). Pri prechode elektrónového lúča preparátom dochádza k rôznym druhom interakcie lúča s hmotou preparátu. Okrem primárnych transmitovaných elektrónov, to môžu byť elasticky alebo neelasticky rozptýlené elektróny, ďalej sa môžu elektróny spätne rozptýliť, môže dôjsť k sekundárnej emisii elektrónov, ku vzniku rtg žiarenia, katódovej luminiscencii, emisii Augerových elektrónov až po absorpciu elektrónov (Hrivňák, 1986; Nadau a Tait, 1987). Analytické prístroje využívajú niektoré z uvedených interakcií. V transmisnej elektrónovej mikroskopii sa na tvorbu obrazu využívajú primárne transmitované a elasticky a neelasticky rozptýlené elektróny. Elastický rozptyl označujeme aj ako nízkouhlový alebo Braggov rozptyl. Pri elastickom rozptyle sa mení

smer lúča, ale nemení sa energia lúča. Pri neelastickom rozptyle sa mení nielen smer lúča, ale znižuje sa aj jeho energia. Energetický rozdiel sa mení napríklad na teplo. Pri interakcii lúčov s preparátom vchádzajú redistribuované lúče do poľa objektívu. Clonou objektívu môžeme odfiltrovať rozptýlené elektróny od transmitovaných, takže mohutné objektívové magnetické pole nám zobrazí hustotu elektrónov po prechode primárneho lúča vzorkou. Obraz zväčšený objektívom sa ďalej prenáša do intermediálnej a projektorovej šošovky až je nakoniec zviditeľnený na fluorescenčnom tienidle. Pod fluorescenčným tienidlom sa obvykle u väčšiny elektrónových mikroskopov nachádza fotografický prístroj alebo televízna kamera, ktoré sú určené na zachytávanie obrazu. Simultánne televízne zobrazenie preparátu je veľmi výhodné predovšetkým pri vysokorozlišovacej elektrónovej mikroskopii, kedy pomocou tohto systému môžeme dosiahnuť oveľa lepší kontrast a kvalitnejšie zaostrenie.

### **PRÍPRAVA VZORIEK PRE TEM**

Príprava vzoriek pre TEM je základným predpokladom získania kvalitných fotografií použiteľných na ďalšie vyhodnocovanie a interpretáciu. Príprava preparátov pre TEM je pomerne zložitý a náročný proces, ktorý vyžaduje použitie viacerých techník a postupov v závislosti od typu suroviny, ktorý chceme pomocou TEM analyzovať. Už samotný názov tejto metódy naznačuje, že musíme pracovať s preparátmi, cez ktoré je schopný elektrónový lúč prechádzať. To znamená, že musia byť dostatočne tenké na to, aby sme ich obraz mohli v elektrónovom mikroskope pozorovať. Základom pri príprave preparátov je nosič preparátu, ktorým je prakticky vo väčšine prípadov použitia transmisného elektrónového mikroskopu medená sieťka s rozmerom niekoľkých milimetrov (najčastejší priemer je 3 mm) s rôznou hustotou ôk. Sieťka má na svojom povrchu označený stred ako aj označené okraje šípkami pre dobrú orientáciu pri prezeraní preparátu v mikroskope. Medená sieťka je pokrývaná vo väčšine prípadov podložnou fóliou, ktorou môže byť uhlíkový film alebo kolódiová blanka.



**Obrázok 3.8** A) Schématické znázornenie TEM metódy merania hrúbok častíc ílových minerálov pomocou pokovenia Pt. B) TEM fotografia častíc illitu pokovených Pt.

**1. Príprava uhlíkového filmu.** Najčastejšie sa uhlíkový film pripravuje evaporáciou z uhlíkovej elektródy tak, aby sa vytvorila približne 2 nm hrubá vrstva uhlíka na čerstvo odlúpenej slúde pomocou vákuového naparovacieho prístroja. Uhlíkový film, ktorý sa nachádza na povrchu sludovej doštičky, je následne v destilovanej vode od sludy oddelený a prenosený na sieťku.

**2. Príprava kolódiovej fólie.** Kolódiová fólia sa pripravuje tak, že na vodnú hladinu kvapneme z výšky 2-3 cm jednu kvapku 1 až 2 % roztoku kolódia v etylacetáte alebo amylacetáte. Kolódiový roztok sa po vodnej hladine rozleje a po niekoľkých minútach sa

amylacetát alebo etylacetát vyparí, takže na vodnej hladine zostane tenká kolódiová blanka. Táto sa zachytí na medených sieťkach. Kolódiová fólia sa obvykle následne naparuje uhlíkom.

### METÓDA SUSPENZIÍ

Najstarším a najbežnejším spôsobom prípravy preparátov pre TEM je metóda suspenzií. Pri tejto metóde sa vhodne zriedená vodná suspenzia ílu kvapne na nosič preparátu pokrytý už spomínanými fóliami a následne sa vysuší. Takto pripravený preparát je priamo možné sledovať v TEM. Nevýhodou je potreba pripraviť väčšie množstvo zriedení, lebo je pomerne ťažké odhadnúť správne zriedenie tak, aby jednotlivé častice nevytvárali agregáty, ale boli oddelené (obr. 3.8B, 4.5, 8.27). Súčasťou metódy suspenzií je tzv. tieňovanie, ktoré slúži na zlepšenie kontrastu pozorovaných vzoriek a na kvantitatívne stanovenie ich hrúbok. V niektorých prípadoch, keď pomocou elektrónovej mikroskopie pozorujeme veľmi tenké častice, môže sa ich kontrast strácať a ich okraje rozplývať. Vtedy je možné použiť tieňovanie, ktoré okraje zvýrazní. Pri tomto postupe (Nadeau a Tait, 1987 a Šrodoň et al., 1992; obr. 3.8A, B) sa vzorka pokoví pod malým uhlom (približne  $10^\circ$ ) z jedného bodu platinou. Hrúbka pokovenia je približne 6 nm. Potom sa zmení uhol pokovenia tak, aby bol preparát pokrytý všesmerne uhlíkovým filmom s hrúbkou 2 nm. Zmeraním dĺžky tieňa, ktorý je paralelný so smerom pokovenia vypočítame hrúbku častíc podľa nasledovného vzorca

$$P = (L \cdot \operatorname{tga} a) / m,$$

kde  $L$  je dĺžka tieňa,  $a$  je uhol pokovenia,  $m$  je zväčšenie mikroskopu. V prípade, že dĺžka tieňa nie je meraná paralelne so smerom pokovenia, musíme použiť pre meranie hrúbky korekciu, ktorá predstavuje odchýlku merania tieňa od smeru pokovenia.

### REPLIKY

Túto metódu je možné používať na sledovanie vzájomného usporiadania častíc a morfológie povrchu materiálov. Metóda replík zaznamenala svoje najväčšie roz-

šírenie predovšetkým v období keď nebol dostatočne rozšírený riadkovací elektrónový mikroskop, ktorý je pre spomenuté účely oveľa výhodnejší. Princíp tejto metódy spočíva v tom, že povrch vzorky je pokrytý tenkou vrstvičkou kovu alebo uhlíka a vzorka, ktorá bola takýmto spôsobom pokrytá je následne rozpustená v kyseline chlorovodíkovej alebo kyseline fluorovodíkovej (v závislosti od druhu materiálu). Takto získaný replikový film sa následne prepláchnie destilovanou vodou, umiestni na medenú podložnú sieťku a je tak pripravený na pozorovanie v transmisnom elektrónovom mikroskope (Gard, 1971).

### ULTRATENKÉ REZY

Vodnaté fylosilikáty predstavujú osobitný problém pri príprave ultratenkých rezov, lebo obsahujú veľké množstvo vody (voda viazaná v štruktúre, v medzivrstvách a aj voda vyplňajúca priestory medzi časticami). Problém spôsobuje voda, ktorá sa zo vzoriek odparí počas transportu z terénu do laboratória, resp. počas spracovania vzoriek. Vzorky, ktoré čiastočne stratili vodu strácajú, svoje pôvodné usporiadanie a menia svoj vonkajší vzhľad a vlastnosti (Tessier a Chenu, 1997). Paradoxne druhým problémom je voda, ktorá vo vzorkách zostáva. Tá bráni preniknutiu živice pri impregnácii preparátu a zároveň spôsobuje jeho nestabilitu pri kontakte s elektrónovým lúčom v prostredí vysokého vákuu v elektrónovom mikroskope, lebo tu dochádza k prudkému odparovaniu vody, čím sa mení nielen usporiadanie častíc, ale aj štruktúrne parametre minerálov. Výsledkom je pozorovanie artefaktov. Preto sa pri príprave ultratenkých rezov používa špeciálny postup na elimináciu negatívneho vplyvu prípadnej straty vody počas odberu a spracovania vzorky, ale zároveň aj negatívneho vplyvu prudej straty vody v mikroskope.

Príprava ultratenkých rezov zahŕňa okrem samotného rezania aj niekoľkodňový proces zalievania vzorky do živice, ktorý modifikoval Tessier (1984) zo zalievania biologických preparátov. Forma vzorky, ktorá sa zalieva, môže byť rôzna: úlomok celohorninovej vzorky alebo pôdy (podmienkou je nízky obsah veľmi tvrdých

minerálov ako napr. kremeň), vyseparovaná zrnitostná frakcia, vodná suspenzia. Osobitným prípadom je príprava klasického tenkého preparátu (výbrusu) pre optickú mikroskopiu, z ktorého môžeme určitú časť vybrať pre následnú prípravu ultratenkého rezu.

Zvolená vzorka sa vloží do horúceho agaru, ktorý sa pripraví varením agarového prášku v destilovanej vode. Agar po vychladnutí ztuhne a vytvorí tak želatínový agarový „koláč“, s ktorým je možné ľahko manipulovať. Tento sa vloží na niekoľko dní do prostredia s vysokou vlhkosťou, čím sa vzorka prostredníctvom priepustného agarového obalu nasýti vodou. V nasledujúcom kroku sa voda vo vzorke vymení za metanol, metanol za propylénoxid a na záver sa propylénoxid vymení za živicu. V úplnom závere výmenného procesu sa vzorka, stále ešte v agare, vloží do formičky, zaleje živicom a nechá polymerizovať. Až z takto upravených vzoriek je možné úspešne rezať ultratenké rezy, ktoré sú schopné poskytnúť kvalitnú informáciu. Rezy hrubé 60 až 80 nm, ktoré sa režu na mikrorezačke diamantovým nožom, sa zachytávajú na vodnej hladine a sú umiestnené na TEM sieťku pokrytú kolódiom a uhlíkom (detaily pozri v Šucha et al., 2000).

Technika ultratenkých rezov bola nedávno modifikovaná na využitie pre meranie základných častíc illitu a odlišenie viacerých generácií illitov, hlavne v pelitoch. Táto metóda je založená na HRTEM ultratenkých rezov vzoriek interkalovaných polymérom polyvinylpyrrolidón s molekulovou hmotnosťou 10 000 (PVP-10). Podrobnosti sú uvedené v práci Uhlík et al. (2000). Princípom novej techniky je vstup pomerne veľkej molekuly PVP-10 do každého expandujúceho medzivrstvia zmiešanovrstevnatého minerálu illit-smektit a jeho výrazné rozšírenie. Takéto medzivrstvia je potom možné ľahko odlišiť na fotografiách získaných z HRTEM a následne zmerať hrúbky jednotlivých základných illitových častíc tvoriacich zmiešanovrstevnatý kryštál. Pri klasickom prístupe nie sme schopní polohu expandujúceho medzivrstvia v zmiešanovrstevnatom minerále presne lokalizovať, lebo rozdiel medzi illitovým a smektitovým medzivrstvím je veľmi malý (illitové 1 nm, smektitové

1,35 nm; Šrodoň et al., 1990), a preto nie je týmto spôsobom možné zmerať hrúbku jednotlivých základných častíc a následne ani vypočítať distribúciu hrúbok. Je možné vypočítať len priemernú hrúbku, resp. maximálnu a minimálnu expandabilitu. Z distribúcie základných častíc je možné určiť, či je daná vzorka tvorená jednou alebo viacerými generáciami illitu. Odlíšenie viacerých generácií je dôležité predovšetkým v prípadoch, keď potrebujeme oddeliť vplyv autigénnych a detritických zložiek.

### **VYUŽITIE TEM PRI ŠTÚDIU ÍLOVÝCH MINERÁLOV**

Jednoznačne najväčšie uplatnenie v minulosti a aj v súčasnosti má TEM pri stanovovaní morfológie jednotlivých častíc. Na základe poznania tvaru jednotlivých častíc je možné identifikovať niektoré minerály tvoriace íl (obr. 4.5, 4.14, 4.20, 4.22, 4.25, 6.7, 6.14, 6.21, 7.14). Typickým príkladom takéhoto využitia je identifikácia halloyzitu, na základe charakteristickej tubulárnej (trubičkovitej), resp. globulárnej morfológie. Druhou možnosťou využitia poznania morfológie ílových surovín je štatistické vyhodnotenie distribúcie veľkosti častíc. Veľkosť častíc je v mnohých prípadoch určujúcim faktorom pre určovanie, resp. porovnávanie genézy minerálov, mechanizmu ich vzniku (pozri kapitolu 5), alebo využitia jednotlivých ílových surovín v priemysle. Predovšetkým sa to týka materiálov určených pre výrobu porcelánu a materiálov vyrábaných vysokotlakovým stláčaním ílov. V rutinnej technologickej praxi, vo firmách zaoberajúcich sa výrobou keramických materiálov a porcelánov, sa na meranie veľkosti častíc bežne používajú prístroje využívajúce rtg žiarenie alebo laserové lúče. Ale všetky typy týchto prístrojov vyžadujú však kalibráciu a súčasne v istých časových intervaloch kontrolu prostredníctvom merania veľkosti častíc pomocou transmisnej elektrónovej mikroskopie, ktorá jediná zaručuje priame, presné a správne meranie veľkosti jednotlivých častíc. Poznanie distribúcie veľkostí častíc tvoriacich nerudnú surovinu je dôležité aj pre posúdenie jej sorpčných a katalytických vlastností. Ich po-

znanie sa výhodne uplatní v súvislosti s technologickými a environmentálnymi aplikáciami surovín.

### **MOŽNOSTI VYUŽITIA ULTRATENKÝCH REZOV**

Vo všeobecnosti je možné použitie elektrónovej mikroskopie ultratenkých rezov rozdeliť na dva základné prístupy:

1. rezy neporušených celohorninových vzoriek;
2. rezy separovaných frakcií.

Príprava preparátov sa nijako nelíši pri oboch spomenutých prístupoch. Rozdiel je však v informácii, ktorú zvoleným prístupom získavame. U neporušených vzoriek je najvýznamnejším prínosom možnosť pozorovania pôvodného usporiadania častíc, tmelov, medzičasticového pórového priestoru, vzájomnej postupnosti vzniku a vývoja jednotlivých fáz. Mikroskopia separovaných frakcií nemôže poskytovať informácie o pôvodnom stave skúmaného subjektu, ale umožňuje pozorovať vybranú veľkostnú frakciu v koncentrovanej podobe, čím sa uľahčuje určovanie tvaru kryštálov, ich veľkosti, ako aj kryštalografických parametrov (medzirovinná vzdialenosť, parametre základnej bunky, poruchy v štruktúre). Obe tieto základné prístupy elektrónovej mikroskopie ultratenkých rezov zahŕňajú v sebe možnosti sledovania pri malom zväčšení (zväčšenie 1000 až 15000 násobné), kedy dostávame informáciu o analyzovanej vzorke ako celku, ako aj pri veľkom zväčšení a veľkom rozlíšení (zväčšenie 50 000-krát a viac).

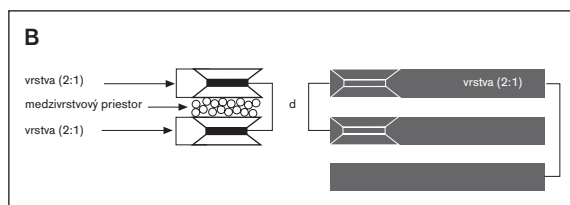
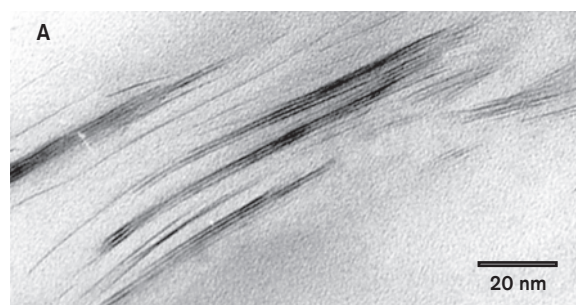
### **ELEKTRÓNOVÁ MIKROSKOPIA REZOV NEPORUŠENÝCH VZORIEK**

V prípade, že je pri príprave rezu použitá neporušená vzorka, máme možnosť nesprostredkovane pozorovať pôvodnú štruktúru danej horniny alebo pôdy. Tento mimoriadne cenný prístup umožňuje sledovať zmeny v minerálnom systéme vo vzťahu k zmenám v prostredí, v ktorom sa nachádza. Zmeny môžu predstavovať fyzikálno-mechanické alebo chemické procesy. Je to ideálny spôsob na sledovanie fázových a štruktúrno-textúrnych zmien v zvetralinových a pôdnych profiloch, kde môžeme pozorovať kvalitatívne aj kvantitatívne

zmeny v závislosti od intenzity pôsobenia rôznych činiteľov (zvetrávanie, postup znečistenia, účinnok roztokov, podzemnej vody atď.). TEM ultratenkých rezov, pri takýchto aplikáciách, umožňuje kvantifikovať zmeny v pórovom systéme, ktoré majú priamy vplyv na fyzikálno-mechanické vlastnosti horniny alebo pôdy (permeabilita, hydraulická vodivosť, fyzikálna stabilita). Identifikácia jednotlivých minerálnych fáz umožňuje odlíšiť autigénne a detritické zložky, ako aj postupnosť ich vzniku, resp. vzájomnej transformácie. Mnohokrát je táto metóda jedinou, ktorá poskytuje informáciu o formách výskytu zložiek, ktoré sa v hornine, resp. pôde nachádzajú. Typickým príkladom sú oxyhydroxidy Fe a Mn alebo pseudokryštalické sírany. Tieto zložky významne ovplyvňujú vlastnosti pôd a sedimentov, ale formy ich výskytu sú mnohokrát neznáme predovšetkým z dôvodu ich amorfnej alebo slabokryštalickej povahy. Ultratenké rezy neporušených vzoriek majú nezastupiteľnú úlohu pri experimentálnom štúdiu zmien zemín pri zmenách vonkajších podmienok. Predovšetkým sa jedná o experimentálne štúdium dlhodobého účinku umelých hnojív na fyzikálno-chemické vlastnosti pôd, na možné zmeny vlastností ílových tesnení pri styku s kyslým, resp. alkalickým prostredím v úložiskách toxických a rádioaktívnych odpadov (Robert et al., 1991; Tessier, 1991; Tessier et al., 1992).

### ELEKTRÓNOVÁ MIKROSKOPIA REZOV SEPAROVANÝCH FRAKCIÍ

Tento spôsob prípravy preparátov využívame predovšetkým pri aplikáciách zameraných na sledovanie veľkosti častíc a ich distribúcií, ktoré sa v súčasnom období stávajú kľúčom pri poznávaní geologických procesov. Aj napriek skutočnosti, že existuje niekoľko nepriamych metód, ktoré určujú veľkosti kryštálov (napr. rtg difrakcia Eberl et al., 1996, Drits et al., 1998), zostáva elektrónová mikroskopia v mnohých prípadoch jedinou priamou metódou zabezpečujúcou kalibráciu a overenie akejkoľvek nepriamej metódy. Okrem toho v prípadoch, keď musíme pracovať so zmesami minerálov podobných rtg. difrakčných vlastností, je TEM opäť jedinou metódou



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

umožňujúcou dospieť k výsledkom. Charakteristickým príkladom je stanovenie distribúcie hrúbok autigénneho illitu v ílovcach a bridliciach, kde je prítomných niekoľko generácií sludových minerálov. V takomto prípade je aplikácia TEM ultratenkých rezov ideálnou metódou poskytujúcou veľmi dobré výsledky (Uhlík et al., 2000b). Okrem veľkosti kryštálov zohráva v mnohých aplikáciách veľký význam aj ich tvar. Opäť TEM je jedinou metódou umožňujúcou stanoviť tvary kryštálov (Šrodoň a Elsass, 1994; Šucha et al., 1996b; Rajec et al., 1999).

Neoddeliteľnou súčasťou elektrónovej mikroskopie ultratenkých rezov je vysokorozlišovacia TEM. Poskytuje možnosť priameho pozorovania mriežkových rovín v kryštáloch a tým aj možnosť merania parametrov nanometrových rozmerov. HRTEM sa využíva hlavne na meranie medziurovinnej vzdialenosti ( $d$ -parameter) jednotlivých minerálov (nameraná vzdialenosť od stredov krajných vrstiev kryštálu sa vydělí celkovým počtom medzivrstiev a zväčšením), čím sme ich schopní presne identifikovať (obr. 3.9). Pri fylosilikátoch je nesmierne významná na identifikáciu zmiešanovrstevnatých silikátov. Využíva sa aj na štúdium stavby kryštálov a porúch, resp. dislokácií v ich štruktúre.

### **ANALYTICKÁ ELEKTRÓNOVÁ MIKROSKOPIA**

Analytická elektrónová mikroskopia (AEM) predstavuje techniku, ktorá spája transmisný elektrónový mikroskop spolu s analyzátorom rtg žiarenia. Hlavnou výhodou tejto techniky je možnosť analyzovať individuálne častice malých rozmerov, ktoré sú viditeľné len pri použití elektrónovej mikroskopie pri veľkých zväčšeniach. Prvý analytický elektrónový mikroskop sa objavil v roku 1968 a bol spojený s vlnovo disperzným detektorom rtg žiarenia, v súčasnosti sa v kombinácii s TEM používajú energiovo disperzné detektory. Hrúbka preparátov analyzovaných pomocou AEM zodpovedá hrúbke preparátov používaných pre transmisnú elektrónovú mikroskopiu. To znamená, že ide o preparáty veľmi tenké, a teda je možné povedať, že analyzovaná oblasť je definovaná priemerom elektrónového lúča dopadajúceho na preparát. V tomto prípade nedochádza k vytváraniu tzv. emisného objemu, ako je to pri mikroanalýze spojenjej s riadkovacou elektrónovou mikroskopiou, a teda efekt absorpcie rtg. žiarenia a sprievodné fluorescenčné efekty môžeme zanedbať (Bain et al., 1994). Presnosť a spoľahlivosť takejto analýzy je relatívne malá, ale cenná je skutočnosť, že analyzujeme individuálnu časticu s presne definovanou morfológiou, a teda častokrát dostávame oveľa ľahšie interpretovateľné výsledky ako pri použití metód chemickej analýzy celkovej vzorky. Takýmto spôsobom môžeme identifikovať cudzorodé materiály v surovinách aj v prípade, keď ich kvantitatívne zastúpenie je veľmi malé, ale skutočnosť ich prítomnosti môže vážne ovplyvňovať geologickú interpretáciu alebo technologický proces. V takýchto prípadoch nie je možné použiť žiadnu inú náhradnú metódu, ktorá by bola schopná informáciu takéhoto druhu poskytnúť. Základným rozdielom pri použití energiovo disperzných spektrometrov používaných v spojení s transmisným elektrónovým mikroskopom a riadkovacím elektrónovým mikroskopom je v geometrickej konfigurácii detektorov, ktoré musia byť prispôbené obmedzeným priestorovým podmienkam v TEM. Zároveň musia byť prispôbené na ochranu kryštálového detektora pred zvyškovým žiarením. Príprava pre-

parátov pre analytickú elektrónovú mikroskopiu je zhodná s prípravou preparátov pre TEM, ale je nutné byť opatrný pri používaní rôznych dispergačných činidiel, lebo niektoré môžu nepriaznivo ovplyvniť výsledky prvkovej analýzy.

### **3.2.2 RIADKOVACIA ELEKTRÓNOVÁ MIKROSKOPIA**

Riadkovacia elektrónová mikroskopia je oficiálny názov pre metódu, ktorá sa najčastejšie v bežnej reči pomenúva názvom scanová (skenová) mikroskopia, prípadne presnejšie scanová elektrónová mikroskopia. Je to metóda využívajúca odrazené elektróny na sledovanie povrchu študovaných vzoriek. Rozvoj tejto metódy môžeme zaznamenať od druhej polovice 60. rokov. Prvý komerčne dostupný riadkovací elektrónový mikroskop sa objavil v roku 1965 (McHardy a Birnie, 1987). Hlavnou prednosťou riadkovej elektrónovej mikroskopie je možnosť poznať priestorové vzťahy medzi jednotlivými minerálmi tvoriacimi študovanú horninu. Pomocou nej je možné sledovať vonkajšiu morfológiu kryštálov alebo jednotlivých častíc, veľkosť, distribúciu a tvar pórových priestorov a ich výplne. Zároveň táto metóda umožňuje využívanie elektrónových analyzátorov chemickeho zloženia jednotlivých komponentov tvoriacich surovinu.

Základom SEM (zhrnutie McHardy a Birnie, 1987) sú sekundárne elektróny produkované po dopade primárneho elektrónového lúča na vzorku. Primárny lúč vychádza z vlákna, je urýchľovaný vysokým napätím (až 50 kV) a usmerňovaný sériou elektromagnetických šošoviek do úzkeho lúča tak, že v okamihu dopadu na vzorku jeho priemer dosahuje približne 10 nm. Lúč sa pohybuje po povrchu objektu cik-cakovým rastrom prostredníctvom dvoch párov vychyľovacích cievok, ktoré sú napájané prúdom z rastrovacieho generátora. Ten istý prúd prechádza cez cievky v katódovej trubici, a tak vzniká na obrazovke rovnaký, ale oveľa väčší raster. Obraz vznikajúci na displeji katódovej trubice je obrazom sekundárnych elektrónov v oblasti povrchu prepa-



rátu snímaného primárnym lúčom. Zväčšenie je podmienené relatívnou veľkosťou dvoch rastrov a môže byť ovplyvňované jednoduchou zmenou prúdu v dvoch sadách vychyľovacích cievok. Vzhľadom na to, že elektrónový lúč môže byť rozkmitávaný zvyškovými molekulami vzduchu celá sústava riadkovacieho mikroskopu je udržiavaná vo vysokom vákuu. Vlastnosti povrchu vzorky ovplyvňujú emisiu sekundárnych elektrónov, to znamená, že poskytujú obraz o povrchu vzorky, ktorý je podobný tomu, ktorý môžeme pozorovať v odrazovom optickom mikroskope, ale s oveľa lepšou schopnosťou zväčšenia, rozlíšenia a väčšou hĺbkou ostrosti.

Pri dopade elektrónového lúča na povrch vzorky dochádza medzi nimi k zložitej interakcii. Produktom ich vzájomného pôsobenia sú sekundárne emitované elektróny, spätne rozptýlené elektróny, Augerove elektróny s nízkou energiou, spojité a charakteristické rtg žiarenie.

Pre praktické využitie v riadkovej elektrónovej mikroskopii sa používajú dva druhy signálov a na základe toho rozoznávame dva základné typy zobrazení.

### 1. Obraz sekundárne emitovaných elektrónov.

Tento obraz charakterizuje predovšetkým topografiu povrchu vzorky. Menej citlivý je na zmenu orientácie kryštálu (ak nemá súčasne za následok zmenu morfológie oproti primárnemu lúču), na relatívne hodnoty potenciálov alebo magnetického poľa. Detektor signálu býva v tomto prípade citlivý na elektróny s energiou menšou ako 50 eV. Najčastejším typom detektora je scintilátor s fotónásobičom.

**2. Obraz spätne rozptýlených elektrónov.** Takýto obraz sa získava, ak využijeme elektróny, ktoré opúšťajú vzorku s energiou vyššou ako 50 eV. Môže byť použitý na určenie atómového čísla danej oblasti vzorky. Na tomto základe je možné vytvoriť svetelnú prvkovú detekciu pri vysokom rozlíšení alebo prvkové mapy pri normálnych podmienkach riadkovej elektrónovej mikroskopie.

## PRÍPRAVA PREPARÁTOV

Veľmi dôležitým faktorom ovplyvňujúcim kvalitu výsledkov získaných riadkovacou elektrónovou mikroskopiou je vhodná príprava preparátov. Vzhľadom na to, že mikroskop pracuje v podmienkach vysokého vákuua preparáty musia byť dokonale suché a ich povrch musí byť elektricky vodivý, aby sa nevytváral na ich povrchu elektrický náboj, ktorý by negatívne ovplyvňoval výsledný obraz. Zároveň musí byť zabezpečený dobrý elektrický kontakt preparátu s jeho držiakom.

### METÓDY ODSTRAŇOVANIA VODY

Sušenie. Pre väčšinu preparátov, ktoré sa používajú pri riadkovej elektrónovej mikroskopii (karbonáty, silicity, živce, zeolity, atď.) je vyhovujúce sušenie na vzduchu pri teplote nepresahujúcej 100 °C. Toto neplatí pre íly, lebo takýmto sušením by sa mohla porušiť pôvodná štruktúra minerálov alebo vzájomné usporiadanie častíc. Z ílov je vhodné odstraňovať vodu niektorou z nasledujúcich metód:

**Sušenie vymrazovaním.** Na túto metódu možno použiť kvapaliny s veľmi nízkou teplotou varu. Takými sú napr. tekutý dusík (-196 °C), freón 22 (-146 °C), tekutý propán (-190 °C). Spomedzi zmienených kvapalín sa najčastejšie používa vymrazovanie pomocou tekutého dusíka, lebo ten je najbežnejšie komerčne dostupný. Sušenie vákuovým vymrazovaním je takisto pomerne rozšírené. Používajú sa na to lyofilizátory, teda prístroje, ktoré zo vzoriek odstraňujú vodu pri teplote asi -30 až -40 °C. Vo vákuu dochádza k sublimácii zmrzutej vody bez toho, aby sa narušila pôvodná štruktúra látky, ktorá vodu obsahovala.

**Sušenie pri kritickej teplote.** Táto technika sa v minulosti používala len pre biologické preparáty, ale v súčasnosti sa čoraz viac využíva aj pre preparáty geologické (McHardy et al., 1982). Ide o metódu, pri ktorej je voda zo vzorky odstraňovaná tekutým CO<sub>2</sub> prostredníctvom predchádzajúcej výmeny vody za metanol, alebo acetón. Vzorka, z ktorej bola voda odstránená výmenou za metanol sa umiestni do tlakovej nádoby a tekutý CO<sub>2</sub> sa pomaly vpúšťa do nádoby tak, aby boli všetky

vzorky, ktorých rozmer by nemal byť väčší ako 1 cm, pokryté tekutým CO<sub>2</sub>. V takomto stave sa vzorky nechajú niekoľko hodín, aby sa zabezpečila dôkladná výmena metanolu za CO<sub>2</sub>. Potom sa celá tlaková nádoba so vzorkami a tekutým CO<sub>2</sub> zahrieva na teplotu o niekoľko stupňov vyššiu ako je kritická teplota CO<sub>2</sub> (31 °C a 7,6 MPa). Takto nad kritickú teplotu zohriaty CO<sub>2</sub> sa pomaly vypúšťa do ovzdušia a po ukončení celého procesu sú vzorky pripravené pre snímanie prostredníctvom elektrónového riadkovacieho mikroskopu.

#### POKRÝVANIE PREPARÁTOV VODIVOU VRSTVOU

Íly predstavujú nevodivé materiály, a preto je nevyhnutné pri riadkovej elektrónovej mikroskopii povrch vzoriek upraviť tak, aby sa stal vodivým. Najvhodnejšími látkami pre tento účel sú zlato, uhlík, zliatina zlata a paládia, alebo platina. Vodivý film na povrchu vzorky musí byť celistvý a dostatočne hrubý, aby sa v ňom nevytváral náboj, ale nesmie byť taký hrubý, aby menil morfológiu povrchu, ktorý pokrýva. Výber pokovovacieho materiálu závisí od toho, akú informáciu predpokladáme pomocou analýzy získať. Pri riadkovej elektrónovej mikroskopii je najdôležitejšia produkcia sekundárnych elektrónov, to znamená, že vplyv chemického zloženia vzorky môže byť potlačený. Je dôležité, aby signál závisel len od topografického povrchu vzorky. Na sledovanie morfológie povrchu vzoriek sa najčastejšie používa zlato, príp. zliatina zlata a paládia. Platina sa používa vtedy, ak je možné využiť jej výhodu v tom, že jej častice sú veľmi malých rozmerov a umožňujú štúdium pri vyššej rozlišovacej schopnosti.

#### VYUŽITIE SEM PRI ŠTÚDIU ÍLOVÝCH MINERÁLOV

Najrozsiahlšie využitie SEM pri štúdiu ílov a ílových minerálov je späté predovšetkým s poznávaním ílovej výplne pórových priestorov a sledovaním vzájomného postavenia kryštálov a častíc ílových minerálov v hornine. Dôležitý význam má vždy pri štúdiu prímiesí neílových minerálov v íloch a naopak pri sledovaní stopových množstiev ílov v neílových horninách. SEM je

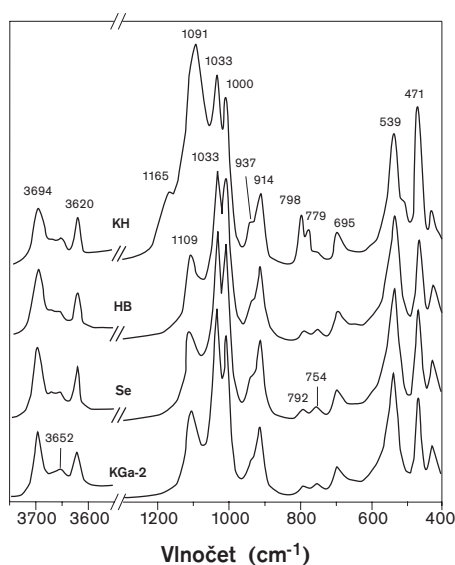
schopná rozlíšiť minerály detritické od autigénnych v sedimentoch, resp. odlišiť genetické fázy vzniku minerálov pri jednotlivých geologických procesoch.

### 3.3 INFRAČERVENÁ ABSORPČNÁ SPEKTROSKOPIA

V poslednom období sa infračervená absorpčná spektroskopia (IČ spektroskopia) stala takmer nevyhnutnou súčasťou štúdia ílových minerálov. Je to veľmi rýchla, ekonomická a nedeštruktívna metóda, ktorú je možné použiť na identifikovanie neznámych minerálov a ich prímiesí, ale aj na poznanie kryštalochemických vlastností a osobitostí minerálov už identifikovaných inými metódami. Jej veľkou výhodou je, že poskytuje informácie o látkach kryštalických, slabokryštalických aj amorfných.

Princíp IČ spektroskopie spočíva v absorpcii elektromagnetického žiarenia z IČ oblasti pri jeho interakcii s molekulami (časticami) látky, ktorú analyzujeme. Vzniknuté vibrácie sa prejavujú v spektre absorpčnými pásmi. Podľa charakteru vibračného pohybu delíme vibrácie na valenčné a deformačné (podrobnejšie pozri Russell a Fraser, 1994; Šucha et al., 1996a). Infračervenú oblasť môžeme rozdeliť podľa vlnočtu na blízku (12 000 až 4 000 cm<sup>-1</sup>), strednú (4 000 až 400 cm<sup>-1</sup>) a ďalekú IČ oblasť (400-50 cm<sup>-1</sup>). Najčastejšie je využívaná stredná oblasť, v poslednom období sa zaznamenali pokroky vo využívaní blízkej IČ oblasti hlavne pri diaľkovom prieskume a vyhľadávaní hydrotermálnych ílových alterácií (Martínez-Alonso et al., 1998). O ďalekej IČ oblasti sa rovnako objavili prvé práce naznačujúce potenciálne využitie pri poznaní ílových minerálov (Laperche, 1991; Prost et al., 1999).

IČ spektrum poznáme väčšinou vo forme grafického výstupu, na ktorom je možné vidieť funkčnú závislosť intenzity (absorbancie alebo transmitancie) od vlnočtu. V princípe intenzita lúča je po prechode analyzovanou látkou nižšia ako intenzita dopadajúceho lúča.

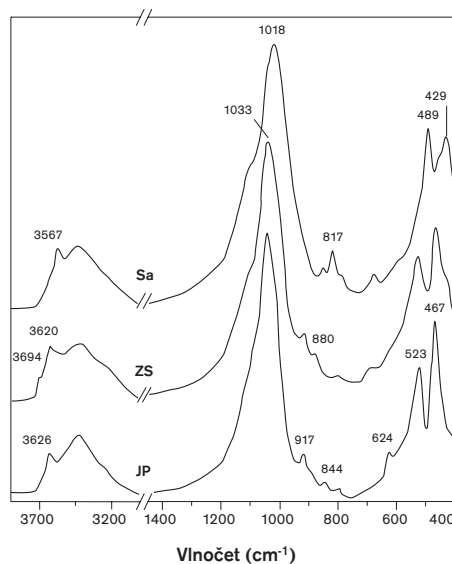


**Obrázok 3.10** IČ spektrá vybraných kaolinitov: Király-Hegy=KH; Horní Bříza=HB; Sedlec=SE; Georgia=KGa2 (prevzaté z práce Madejová et al., 1997).

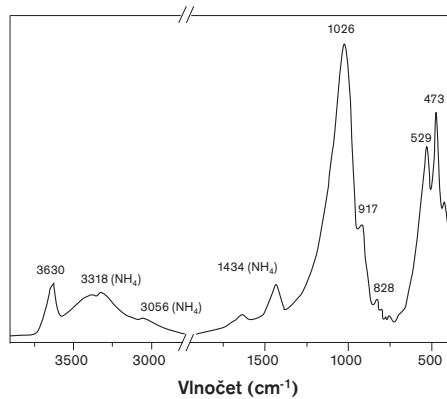
Infračervené spektrá látok je možné merať v plynnom, kvapalnom aj tuhom stave. Ílové minerály sú tuhé látky, preto sa bude pri ich analýze uplatňovať postup rutinne používaný pre tuhé látky. Vzhľadom na to, že IČ žiarenie musí cez látku prechádzať, je nutné analyzovanú látku umiestniť do prostredia priepustného pre IČ žiarenie. Najčastejšie sa na tento účel používa KBr, s ktorým sa analyzovaná vzorka zmieša a vylisuje do tabletky. Množstvo vzorky nevyhnutné pre analýzu je veľmi malé (čo je ďalšia výhoda tejto metódy) a pohybuje sa okolo 0,5 mg na sledovanie intenzívnych vibrácií (napr. Si-O) a 1 až 2 mg na sledovanie menej intenzívnych absorpcií. Nevýhodou používania KBr je jeho silná hydrofobnosť, čo spôsobuje prekryvanie niektorých vibrácií skúmaného minerálu vibráciami molekulej vody.

Polohy (vlnočty) jednotlivých vibrácií v spektre sú dané vzťahom medzi vlnočtom, hmotnosťou atómov a silovou konštantou väzby. Identifikovanie jednotlivých minerálov, resp. ich bližšia charakterizácia pomocou IČ spektroskopie je najčastejšie založená na porovnávaní spektier známych materiálov (minerálov) s ana-

lyzovanou vzorkou (Farmer, 1974; Kodama, 1985; Russell a Fraser, 1994). Najbežnejšie využitie IČ spektroskopie pri štúdiu ílov je zamerané na zistenie prítomnosti kaolinitu aj pri nízkych koncentráciách pomocou charakteristického pásu pri  $3690\text{ cm}^{-1}$  (obr. 3.10). IČ spektroskopie je citlivá aj na stupeň štruktúrneho usporiadania kaolinitu (Madejová et al., 1997). Pri mineráloch zo skupiny smektitov je možné podľa spektra zistiť chemické zloženie a tým presnejšie typ minerálu z tejto skupiny spolu s charakteristikou kryštalochemického zloženia. Je možné odlišiť vibrácie väzieb  $\text{AlAlOH}$ ,  $\text{AlFeOH}$ ,  $\text{AlMgOH}$  a  $\text{FeFeOH}$  oktaedrických kationov, čo umožňuje relatívne presnú charakterizáciu smektitov (obr. 3.11; Madejová et al., 1995). Pri illitoch je IČ spektroskopie nezastupiteľná pri detekcii prítomnosti amónneho kationu v medzivrství (obr. 3.12; Kozáč et al., 1977; Šucha a Širáňová, 1991; Šucha et al., 1994; 1998). Okrem toho sa viacerí autori vcelku úspešne (obr. 3.13) pokúšali o koreláciu medzi obsahom Fe a Mg v oktaédroch illitu pomocou vibrá-

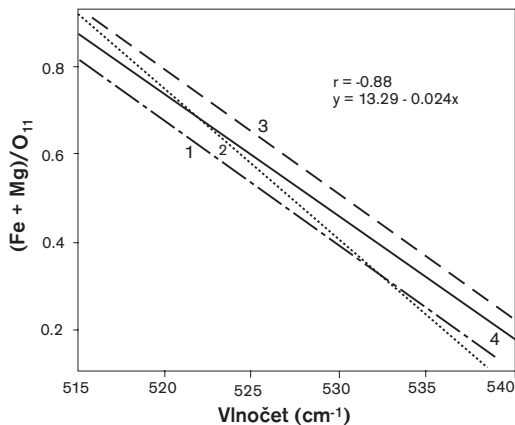


**Obrázok 3.11** IČ spektrá smektitov z troch slovenských ložísk Sampil (Sa), Zvolenská Slatina-Lieskovec (ZS) a Jelšový potok (JP). Sa je nontronit, ZS je Fe-montmorillonit a JP je Al-Mg montmorillonit (prevzaté z práce Madejová et al., 1995).

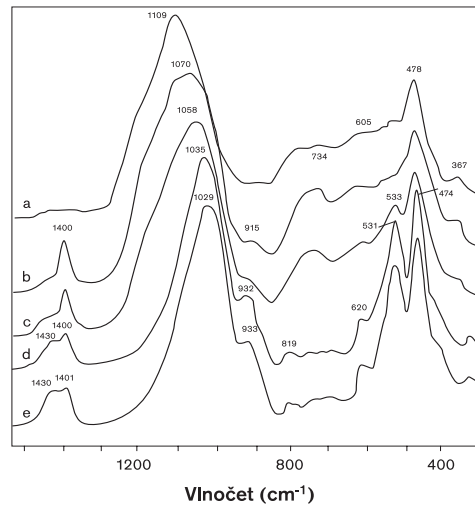


**Obrázok 3.12** IČ spektrum tobelitu ( $\text{NH}_4$ -illit) z hydrotermálnej oblasti Hargita v Rumunsku (poskytnuté I. Bobosom) s malým obsahom smektitových medzivrstvi (do 10%).

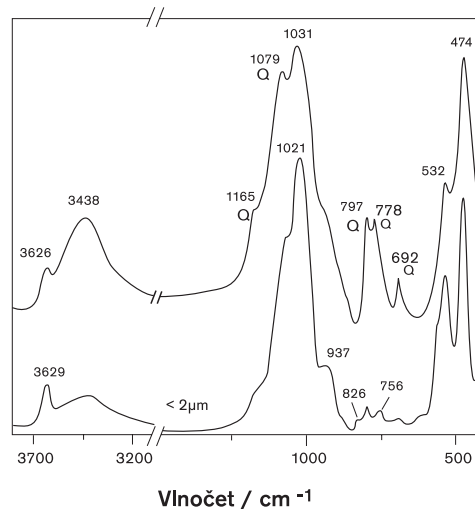
cie pri  $510\text{-}540\text{ cm}^{-1}$  (Hunziker et al., 1986; Eberl et al., 1987; Flehmig a Gehlken, 1988; Šucha et al., 1993b). Významné je využitie aj pri posudzovaní prítomnosti amorfných  $\text{SiO}_2$  fáz, ktoré sa prejavujú zmenou polohy SiO vibrácie (obr. 3.14), ako aj kryštalického kremeňa, ktorý je vo vzorkách veľmi ľahko identifikovateľný (obr. 3.15).



**Obrázok 3.13** Vzťah medzi obsahom oktaedrického Fe a Mg v štruktúre illitov a polohou vibrácie pri  $510\text{-}540\text{ cm}^{-1}$  (1-Hunziker et al., 1986; 2-Flehmig a Gehlken, 1988; 3-Eberl et al., 1987; 4-Šucha et al., 1993b).



**Obrázok 3.14** IČ spektrá sady amónnych illitov pripravených hydrotermálnym experimentom. Od vrchného spektra smerom dole sú nakreslené: a) spektrá východiskového amorfného gélu, b) vzorky po 3 hodinách experimentu, c) po 6 h, d) po 24 h a e) po 28 dňoch (prevzaté z práce Šucha et al., 1998).



**Obrázok 3.15** IČ spektrá illitu z lokality Šobov v celohorninovom stave a po separovaní jemnej frakcie. V neseparovanej vzorke sú dobre viditeľné pásy kremeňa (označené Q; prevzaté z práce Madejová et al., 1995).

---

# ZÁKLADNÁ CHARAKTERISTIKA ÍLOVÝCH MINERÁLOV ZÚČASTŇUJÚCICH SA GEOLOGICKÝCH PROCESOV

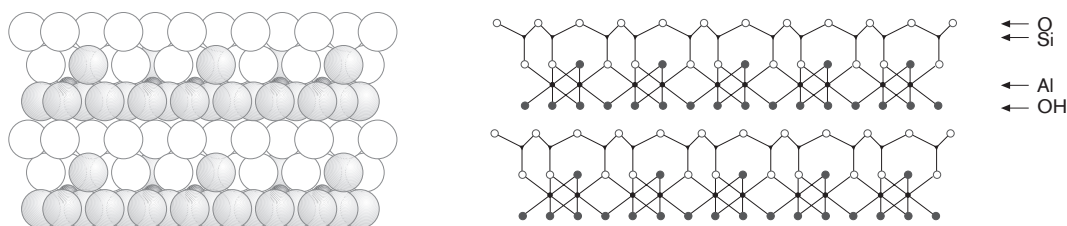
## 4.1 SKUPINA SERPENTÍNU A KAOLINITU

Vo všeobecnosti minerály tejto skupiny majú nízky vrstvový náboj, lebo u väčšiny je malá alebo žiadna substitúcia v jednotlivých sieťach. V tejto skupine existujú obidve variety oktaedrických sietí - trioktaedrická (podskupina serpentínu) aj dioktaedrická (podskupina kaolinitu).

### 4.1.1 PODSKUPINA SERPENTÍNU

Všeobecný vzorec tejto podskupiny je  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ . Minerály tejto skupiny majú rozmery od niekoľkých mikrometrov až po niekoľko milimetrov. Tvary ich kryštálov sú platničkovité, vlasovité, ale veľmi často vytvárajú rúrky. Rúrky sa tvoria v dôsledku snahy napasovať o niečo menšiu tetraedrickú sieť na oktaedrickú. Minerálmi tejto podskupiny sú chryzotil, lizardit, antigorit ( $Mg_{3-x}Si_2O_5(OH)_{4+2x}$ ), amesit  $(Mg,Al)(SiAl)O_5(OH)_4$ , berthierín, baumit, greenalit, karyopilit a cronstedtit. Navzájom sa líšia predovšetkým rozdielnymi kationmi nahrádzajúcimi Si v tetraédroch a Mg v oktaédroch.

Lizardit, antigorit a chryzotil sú známe aj pod spoločným názvom serpentínové minerály. Sú to najčastejšie sa vyskytujúce trioktaedrické 1:1 fylosilikáty. Kvantitatívne dominuje lizardit a po ňom nasleduje antigorit. Najmenej častý je chryzotil, hoci je asi najznámejším serpentínovým minerálom. Lizardit tvorí kontinuálny izomorfný rad s amesitom, ktorý sa od lizarditu líši čiastočnou substitúciou Al za Mg. Serpentíny sú horninotvorné minerály. Vzhľadom na kryštalochemické zloženie minerálov tejto podskupiny je zrejmé, že budú charakteristické pre geologické prostredia s vysokým obsahom Mg. Väčšinou sú späté s prográdnou a retrográdnou metamorfózou ultrabázických, hornín, resp. s finálnymi štádiami hydrotermálnej alterácie Mg bohatých hornín (Veblen a Wylie, 1993). Možno ich nájsť aj v asociácii s karbonátovými horninami a ložiskami mastenca. Serpentíny vytvárajú ložiskové akumulácie, ale až 95% ekonomicky využívaných serpentínov je viazaných na využitie chryzotilu (Ross, 1981), najmenej častého minerálu spomínanej trojice. Technický názov pre serpentínové minerály je azbest. Na Slovensku je viacero výskytov a ložísk serpentínových minerálov viazaných hlavne na oblasť gemerika. Najznámejšie ložisko



**Obrázok 4.1** Schéma štruktúry kaolinitu.

je Dobšiná. K ďalším patria Kobeliarovo, Jaklovce, Jasov, Držkovce a iné (Kraus a Kužvart, 1987). Priemyselné využívanie serpentínov na vytváranie žiaruvzdorných izolácií a tkanín v súčasnosti rapídne pokleslo vzhľadom na zdravotné riziká, ktoré sú s ich používaním spojené. Predpokladá sa, že vzhľadom na tvar svojich častíc serpentíny po vdýchnutí zostávajú zapichnuté v sliznici dýchacej sústavy a vyvolávajú dráždenie a nepriaznivé reakcie organizmu, ktoré môžu vyústiť až do nádorových ochorení (Kane, 1993). Hlavnú úlohu v rizikosti zohráva chemická stabilita vlákna serpentínového minerálu. Chryzotilové vlákna majú podľa viacerých experimentálnych zistení najnižšiu stabilitu, a preto sú menej rizikové ako lizardit alebo antigorit (Mossman, 1993).

#### 4.1.2 PODSKUPINA KAOLINITU

Všeobecný vzorec tejto podskupiny je  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ . Kaolinitové minerály sú tvorené jednou tetraedrickou a jednou dioktaedrickou sieťou, ktoré vytvárajú jednu vrstvu hrubú 0,7 nm s triklinikou základnou bunkou (obr. 4.1). Prakticky žiadna substitúcia nebola v tejto podskupine identifikovaná. Minerály podskupiny kaolinitu sú nasledujúce: kaolinit (s rôznymi stupňami usporiadania), halloyzit (s rôznym stupňom hydratácie), dickit a nakrit (bližšie pozri Giese, 1988; Murray et al., 1993).

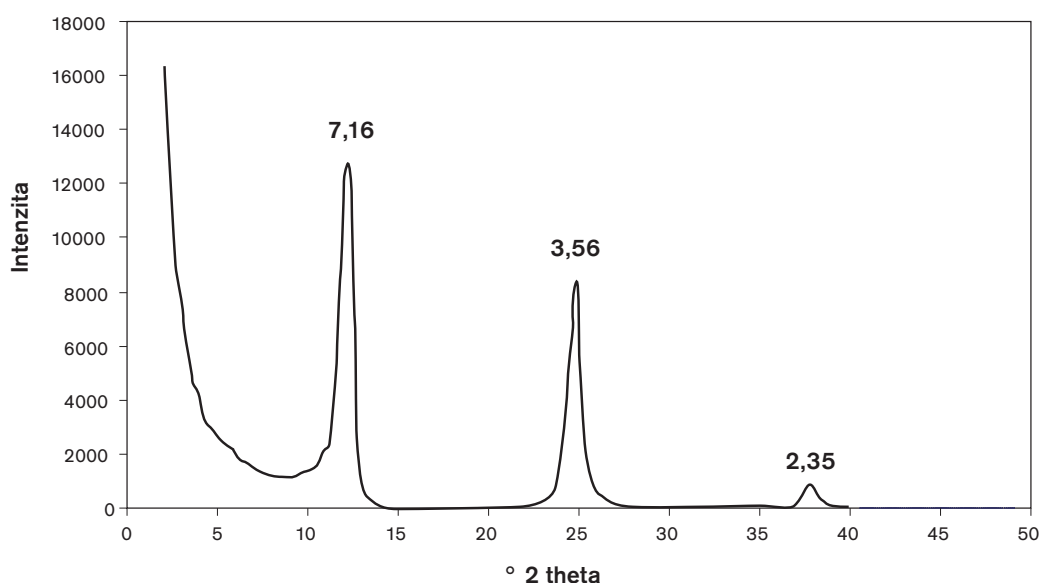
#### KAOLINIT

Triklinický minerál s veľkosťou častíc od desiatín mikrometra až po niekoľko mm (vo výnimočných prípadoch, keď hovoríme o tzv. vermikulárnom kaolinite, ktorý môže vzniknúť ako pseudomorfóza po sludách (obr. 4.2)). Tvar častíc je často pravidelný hexagonálny. Farba monominerálnych výskytov alebo akumulácií je biela, veľmi časté sú odtiene spôsobené minerálnymi prímiesami. Najčastejšie sú to rôzne odtiene okrovej a červenej spôsobené oxyhydroxidmi Fe. V pôdach a sedimentoch sú kaolinity submikroskopických rozmerov a nadobúdajú farbu hornín, v ktorých sa vyskytujú. Kaolinitové agregáty sú rozpadavé a mäkké, ale kaolinit ako horninová prímies sa môže vyskytovať aj vo veľmi tvrdých horninách (napr. čiastočne hydrotermálne alterované ryolit, pieskovec atď.). Patrí k najbežnejším fylosilikátom a zaraďujeme ho do veľkej skupiny ílových minerálov. Kaolinit obsahuje vo svojej štruktúre veľmi často malé množstvo (niekoľko %) vrstiev sludy, vermikulitu alebo smektitu (Moore a Reynolds, 1997). Termicky je málo stabilný a už pri teplotách 450 až 550 °C

doch, keď hovoríme o tzv. vermikulárnom kaolinite, ktorý môže vzniknúť ako pseudomorfóza po sludách (obr. 4.2)). Tvar častíc je často pravidelný hexagonálny. Farba monominerálnych výskytov alebo akumulácií je biela, veľmi časté sú odtiene spôsobené minerálnymi prímiesami. Najčastejšie sú to rôzne odtiene okrovej a červenej spôsobené oxyhydroxidmi Fe. V pôdach a sedimentoch sú kaolinity submikroskopických rozmerov a nadobúdajú farbu hornín, v ktorých sa vyskytujú. Kaolinitové agregáty sú rozpadavé a mäkké, ale kaolinit ako horninová prímies sa môže vyskytovať aj vo veľmi tvrdých horninách (napr. čiastočne hydrotermálne alterované ryolit, pieskovec atď.). Patrí k najbežnejším fylosilikátom a zaraďujeme ho do veľkej skupiny ílových minerálov. Kaolinit obsahuje vo svojej štruktúre veľmi často malé množstvo (niekoľko %) vrstiev sludy, vermikulitu alebo smektitu (Moore a Reynolds, 1997). Termicky je málo stabilný a už pri teplotách 450 až 550 °C



**Obrázok 4.2** SEM fotografia vermikulárneho kaolinitu, vzniknutého ako pseudomorfóza po slude (prevzaté z práce Kraus, 1989).



**Obrázok 4.3** Rtg difrakčný záznam kaolinitu vypočítaný pomocou programu NEWMOD (Reynolds, 1985).

dochádza k rozkladu jeho štruktúry. Väzba medzi jednotlivými vrstvami je relatívne slabá, a tak viaceré organické látky sú schopné interkalovať kaolinit (interkalácia je vstup cudzorodej látky - molekúl alebo iónov, do medzivrstvia fylsilikátov). Štruktúrna usporiadanosť kaolinitu predstavujúca množstvo vrstiev pravidelne usporiadaných nad sebou je veľmi variabilná a do značnej miery odráža podmienky jeho vzniku a podmieňuje možnosti jeho využitia v praxi.

Vyskytuje sa prakticky vo všetkých geologických prostrediach. Pre jeho vznik sú charakteristické relatívne nízke pH (=4 a menej) a vysoká aktivita Al. Často vzniká v hydrotermálnom prostredí ako súčasť okolorudných premien, alebo počas postsedimentárnej premeny hornín v diagenetickom štádiu. Kvantitatívne najviac kaolinitu vzniká ako produkt zvetrávania, pre ktoré je charakteristická humidná a teplá klíma (napr. vlhké trópy, kde aj v súčasnosti dochádza k vzniku veľkého množstva kaolinitu). Najčastejšími primárnymi minerálmi, z ktorých kaolinit vzniká sú živce, sludy a vulkanické sklo. Preto aj najvýznamnejšie kaolínové kôry zvetrávania nachádzame na granitoidoch a arkózach. Na mnohých miestach vo svete nachádzame hrubé kôry

zvetrávania tvorené kaolinitom ako dominantným minerálom (bližšie pozri kapitolu 6). Takéto horniny potom nazývame kaolínmi. Kaolíny môžu vznikáť nielen intenzívnym zvetrávaním hornín, ale aj sekundárne, ako naplaveniny pretransportované z pôvodných kôr zvetrávania. Takto vzniknuté kaolíny tvoria veľmi často ložiská najkvalitnejšej suroviny (Kraus, 1989; Murray a Keller, 1993).

Kaolín ako surovina patrí medzi neobnoviteľné suroviny najdlhšie využívané človekom. Najstaršie použitie bolo sústredené hlavne na oblasť keramiky a porcelánu. Ako prví ho začali využívať čínski výrobcovia porcelánu, odkiaľ sa umenie výroby porcelánu dostalo do Európy. Aj sám názov kaolín je odvodený od čínskeho Kau-ling, čo znamená názov víšku v strednej Číne (provincia Jiang Xi), odkiaľ pochádzal kaolín odoslaný v 17. storočí do Európy. Svetoznámy čínsky, anglický, nemecký, ale aj český porcelán je priamo viazaný na kvalitné ložiská kaolínov. Spotreba kaolínov vo svete neustále rastie a táto surovina má aj veľmi dobré perspektívy do budúcnosti. Tradičná potreba kaolínov pre keramické produkty je stále aktuálna, ale aj tak tvorí z celkovej svetovej spotreby menšinu. Najviac sa tejto suroviny

spotrebúva v papierenskom priemysle ako nenahradiateľné plnidlo na výrobu kvalitného papiera a ako plnidlo v gumárenskom a chemickom priemysle (Harben a Kužvart, 1996).

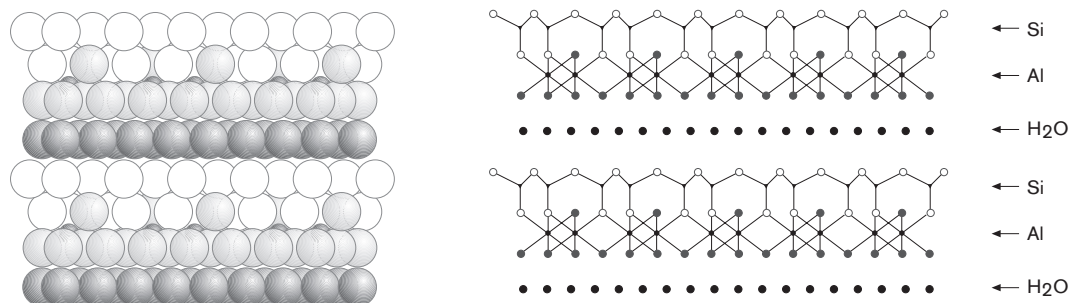
Kaolinit sa nachádza prakticky všade okolo nás, drvivá väčšina pôd a sedimentov obsahuje kaolinit, a preto nemá význam jeho náleziská spomínať. Najvýznamnejšie kaolínové ložiská vo svete sa nachádzajú v štáte Georgia v USA, v Brazílii a v Číne. Menšie sú na Ukrajine, v Taliansku, Nemecku a Veľkej Británii (Murray a Keller, 1993; Harben a Kužvart, 1996). U nás vzhľadom na geologickú históriu sme nemali dlhé periódy vhodné pre kaolínové zvetrávanie, a tak aj množstvo ložísk je relatívne malé (Kraus, 1989). K najvýznamnejším patrí oblasť Lučenskej kotliny s ložiskami Horná Prievrana (primárne zvetrávacie ložisko na paleozoických metamorfitoch a fylitoch) a Vyšný Petrovec (sekundárne ložisko preplaveného kaolínu). Potom je to ložisko Rudník v Košickej kotline (preplavený kaolín z kôry zvetrávania na tzv. popročskom granite). Jeho využitie je podmienené menším výskytom vhodných akumulácií. V keramike môže slúžiť len ako prímes do suroviny, lebo vysoký obsah vody spôsobuje praskanie výrobkov po vypálení. Významnejšie akumulácie hydrotermálneho kaolinitu sú u nás v JZ časti Kremnických vrchov, ale tu ide hlavne o zmesí spolu so smektitom, čo limituje možnosti použitia.

Identifikácia kaolinitu makroskopicky je nemožná a preto sa na to využívajú viaceré laboratórne metódy.

Najbežnejšie sa používa rtg difrakcia, pomocou ktorej je kaolinit ľahko rozpoznateľný (na základe identifikačných bazálnych reflexov, ktoré sú násobkom d-parametra 001 reflexu = 0,71 nm; obr. 4.3). Rtg difrakčnou analýzou bazálnych reflexov môžeme určiť len podskupinu kaolinitu ako celok, jednotlivé minerály sa takýmto spôsobom odlišiť nedajú. Na ich rozlíšenie musíme použiť analýzu nebazálnych reflexov, ako aj iné analytické metódy ako je infračervená spektroskopia (pozri kapitulu 3). Problémom je určiť prítomnosť kaolinitu, resp. minerálov podskupiny kaolinitu vtedy, ak sú v zmesi s chloritom, ktorý má niektoré reflexy na tom istom mieste. V takom prípade môžeme použiť interkaláciu s organickou látkou - dimetylsulfoxidom (kaolinit molekuly dimetylsulfoxidu prijíma do medzivrstvia, čím zmení svoj d-parameter, zatiaľ čo chlorit je voči nemu rezistentný), alebo použijeme IČ spektroskopiu. Kaolinit má charakteristické OH vibrácie (okolo  $3670\text{ cm}^{-1}$ ), pomocou ktorých je možné jednoznačne určiť prítomnosť kaolinitu.

### HALLOYZIT

Je veľmi podobný na kaolinit. Má podobné vlastnosti aj prostredia vzniku. Je otázne, či existujú dve variety halloyzitu alebo len jedna. Iste existuje varieta, v ktorej sú vzájomné sily medzi jednotlivými vrstvami slabé, čo umožňuje prítomnosť 0,29 nm hrubej vrstvy vody medzi nimi (Giese, 1988). Tým dochádza aj k zmene medzivrstvovej vzdialenosti, ktorá sa z pôvodných 0,71 nm



**Obrázok 4.4** Schéma štruktúry halloyzitu.





**Obrázok 4.5** TEM fotografia častíc halloyzitu (prevzaté z práce Gerthofferová a Šucha, 1992).

zmení na 1,0 nm (obr. 4.4). Voda z medzivrstvia veľmi ľahko odchádza už pri prudšom sušení alebo vo vákuu, čím sa zmení aj d-parameter opäť na 0,71 nm. Otázna je varieta halloyzitu bez medzivrstvovej vody. Viacerí odborníci ju vyčleňujú ako samostatnú varietu (Moore a Reynolds, 1997), ale mnohí ju považujú len za slabo usporiadaný kaolinit. Halloyzit je charakteristický tvarom svojich kryštálov (obr. 4.5). Vo väčšine prípadov tvorí rúrkovité zriedkavejšie globulárne častice. Najvýznamnejšou akumuláciou halloyzitu v Západných Karpatoch bolo už vyťažené ložisko Biela hora pri Michalovciach (Kraus a Kužvart, 1987).

#### DICKIT A NAKRIT

Sú monoklinické minerály podskupiny kaolinitu. Od samotného kaolinitu sa dajú odlíšiť relatívne ťažko, len detailnejším štúdiom nebazálnych hkl reflexov pomocou rtg difrakcie (Murray et al., 1993). Sú charakteristickými minerálmi hydrotermálnych procesov, aj keď transformácia kaolinitu na dickit bola opísaná aj v neskoršom diagenetickom štádiu premeny klastických sedimentov.

#### 4.2 ALOFÁN A IMOGOLIT

Tieto dva minerály majú nejasnú štruktúru a sú na hranici medzi amorfnou a kryštalickou hmotou. Preto aj ich vzorec  $a.Al_2O_3/b.SiO_2/c.H_2O$  (a, b, c sú

celé čísla) vyjadruje iba pomer medzi základnými zložkami a nie ich štruktúrne vzťahy (Wada, 1977). Vo všeobecnosti sa predpokladá, že obidva tieto minerály sú predchodcami fylosilikátov typu 1:1. Pomerne ťažko je ich odlíšiť mineralogickými identifikačnými metódami, ale chemicky sú dosť odlišné. Pomer  $SiO_2$  k  $Al_2O_3$  je pre alofán 1,3 až 2,0 a pre imogolit 1,05 až 1,15. Obidva minerály sú odlišné aj morfologeticky. Alofán tvorí guľovité častice, zatiaľ čo častice imogolitu sú valcovité. Najčastejšie vznikajú v pôdach formovaných na vulkanickom popole, hoci v tropických humídnych oblastiach boli obidva minerály identifikované aj na pôdach vznikajúcich priamo na bazaltoch. Imogolit, ako produkt zvetrávania, obvykle tvorí povlaky vo forme tenkého filmu na povrchu úlomkov. Na druhej strane alofán vytvára zhluky vo vnútri zvetrávaných častíc. Pre ich význam v pôdach, ako aj pre ich úlohu pri zvetrávaní, ich považujeme za významné minerály, ktorých štruktúra, ale aj všetky okolnosti vzniku nie sú dostatočne objasnené.

Nález obidvoch minerálov sú najčastejšie z oblasti Japonska a Nového Zélandu, kde sa im venuje veľká pozornosť. U nás imogolit ešte nebol nájdený a aj u alofánu sme zaregistrovali len niekoľko zmienok (Šály a Mihálik, 1971; Koděra et al., 1990).

#### 4.3 SKUPINA MASTENCA A PYROFYLITU

Ide o skupinu fylosilikátov tvorenú dvoma tetraedrickými sieťami, medzi ktorými je uzatvorená jedna oktaedrická sieť (obr. 4.6). Charakteristickou črtou tejto skupiny je mimoriadne nízka substitúcia v oboch sieťach a s tým súvisiaci takmer nulový vrstevný náboj. Preto hlavnú silu tvoriacu väzbu medzi jednotlivými vrstvami predstavujú van der Waalove sily. To je aj pravdepodobne príčina prečo sú minerály tejto skupiny mimoriadne mäkké a majú vynikajúcu odľučnosť v smere paralelnom s plochou 001.

### 4.3.1 PODSKUPINA MASTENCA

Tvoria ju 2:1 fylsilikáty, ktorých oktaedrická sieť má trioktaedrické usporiadanie. Vzorec základnej bunky je  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ . Mastenec má pomerne stabilné chemické zloženie podobné ideálnemu kryštalochemickému vzorcu. Len zriedkavo dochádza k substitúciám Fe, Al, resp. F (Evans a Guggenheim, 1988). Fe bohatá varieta (viac ako  $Fe_2O_{10}(OH)_2$ ) dostala názov minnesotait. Zvyšovanie substitúcie Fe v štruktúre mastenca bolo pozorované pri vyššie teplotných metamorfných procesoch (Chopin, 1981; Nisio a Lardeaux, 1987). V prípade, že dominantným prvkom v oktaédroch je Ni, hovoríme o odrode willemseit.

Mastenec sa vo všeobecnosti vyskytuje v prostredí s vysokou aktivitou Mg. K takým prostrediam patria ultramafické horniny a dolomity, resp. magnezity. Hlavnými procesmi, ktoré vedú k vzniku mastencov, sú hydrotermálne alterácie a metamorfóza (Evans a Guggenheim, 1988). Mastenec sa na Slovensku vyskytuje v ložiskových akumuláciách - ložisko Mútnik, Kokava a nové ložisko Gemerská Poloma (Kraus a Kužvart, 1987; Kilík, 1997).

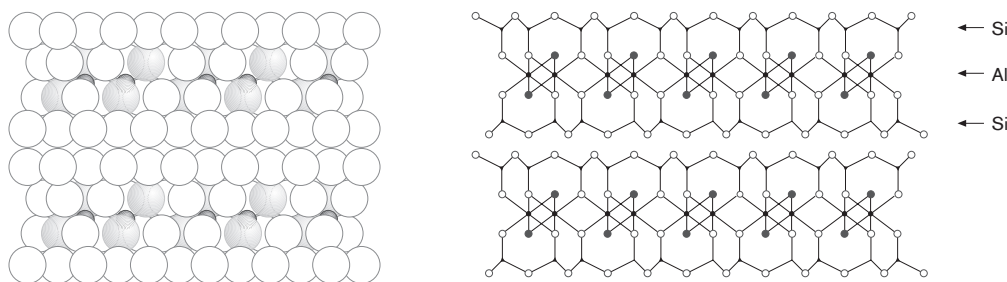
### 4.3.2 PODSKUPINA PYROFYLITU

Pyrofylit nepredstavuje minerál, ktorý by sa vyskytoval všade okolo nás ako kaolinit, smektit alebo illit. Je oveľa zriedkavejší, ale jeho prítomnosť je dobrým indikátorom geologických procesov a ekonomická akumulácia v podobe ložiska je vždy vítaná a ťažená. Pyrofylitové 2:1 vrstvy, o ktorých sa dá napísať kryštalochemický vzorec

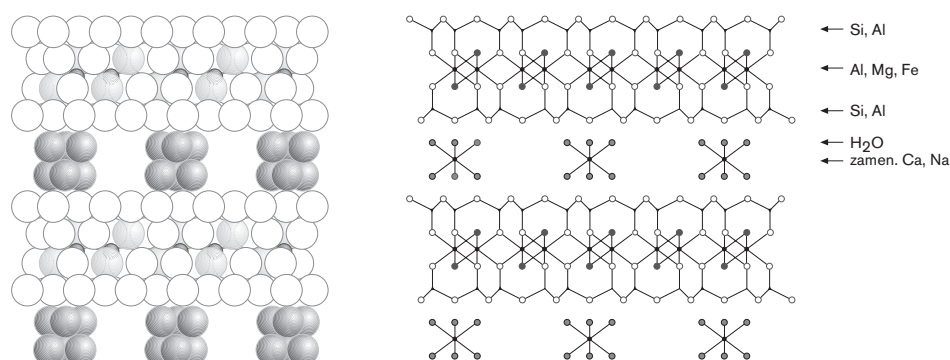
$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ , nemajú prakticky žiadny náboj a ich skutočné zloženie je vo väčšine prípadov veľmi podobné ideálnemu (Evans a Guggenheim, 1988) (obr. 4.6). Izomorfne substitúcie za Fe, resp. Mg sú zriedkavé. Vzhľadom na zanedbateľný náboj sú vrstvy navzájom spojené len slabými van der Waalsovými silami. Identifikované boli dve polytypné modifikácie pyrofylitu: jednovrstvový triklinický (1Tc) a dvojevrstvový monoklinický (2M) (Brindley a Wardle, 1970). Najčastejšími spôsobmi vzniku pyrofylitu je hydrotermálna a metamorfná premena. Jeho praktické využitie je úzko späté s jeho kryštalochemickými a štruktúrnymi vlastnosťami. Vysoký obsah Al a nízky obsah prímies podmieňuje jeho vhodnosť na výrobu žiaruvzdorných výrobkov, mullitu a vysokokvalitnej technickej keramiky. Nízky náboj, dobrá odlučnosť vrstiev, chemická stálosť z neho na druhej strane robia materiál využiteľný všade tam, kde sa používa mastenec. Jediným ložiskom pyrofylitu na Slovensku je Víglašská Huta, kde boli vypočítané zásoby cca 1 milión ton (Galko, 1998). Okrem toho boli zaznamenané viaceré výskyty spojené s hydrotermálnou činnosťou v oblasti Javoria, Štiavnických vrchov a Vihorlatu (Uhlík a Šucha, 1997; Štohl et al., 1994; Šucha, 1991). Nízkometamorfny pyrofylit identifikovali Biroň et al. (1999) v podloží neogénu východoslovenskej panvy.

## 4.4 SKUPINA SMEKTITOV

Predstavuje jednu z najvýznamnejších skupín fylsilikátov, s ktorou sa stretávame prakticky každý deň. Sú súčasťou prachu zvířeného vo vzduchu, dô-



Obrázok 4.6 Schéma štruktúry pyrofylitu.



**Obrázok 4.7** Schéma štruktúry smektitu.

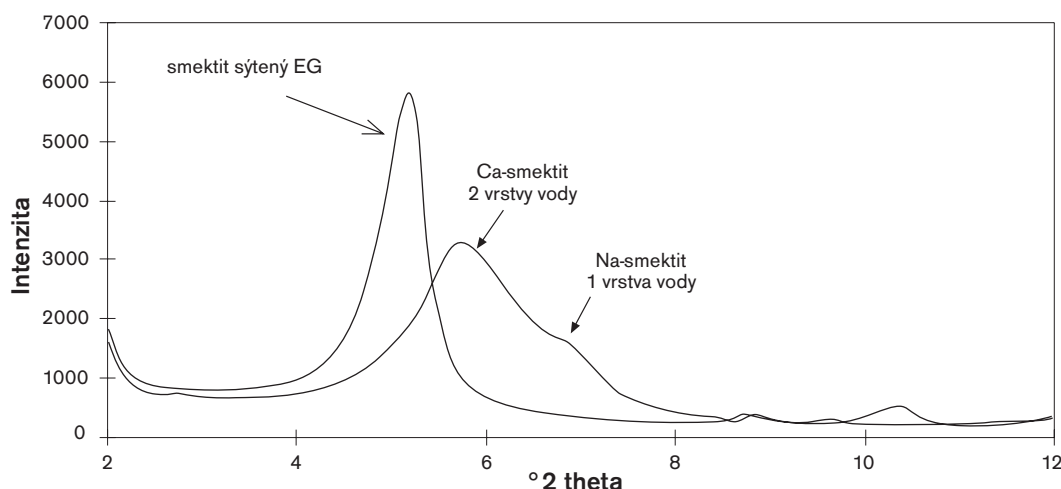
ležitou súčasťou pôd, horninotvorným minerálom v sedimentoch a zároveň ekonomicky mimoriadne významnou surovinou.

Smektity patria k fylosilikátom, ktorých štruktúra sa skladá z dvoch tetraedrických sietí uzatvárajúcich jednu dioktaedrickú alebo trioktaedrickú sieť (obr. 4.7). Podľa typu oktaedrickej siete sa rozdeľujú do dvoch podskupín: dioktaedrické smektity a trioktaedrické smektity. Vo svojej štruktúre majú výraznú substitúciu, čo spôsobuje existenciu výrazného záporného vrstvového náboja, ktorý je kompenzovaný prítomnosťou katiónov (najčastejšie Na, Ca, Mg a K) v medzivrstvách. Vzhľadom na veľkosť náboja smektitov, ktorá sa pohybuje medzi 0,2 až 0,6 na polovicu základnej bunky, nie sú katióny v medzivrstvách fixované, ale majú vlastnosti tzv. vymeniteľných katiónov. To znamená, že ak sa smektity dostanú do prostredia s dostatočne vysokou koncentráciou iných katiónov, dôjde k výmene pôvodných katiónov za nové. Táto vlastnosť má rozsiahle uplatnenie hlavne pri odstraňovaní nežiaducich katiónov z prostredia, kedy sa uvedená katiónová výmena uplatňuje ako základná reakcia. Prednostne sa do medzivrstvia pri smektitoch dostávajú katióny s nízkou hydratačnou energiou a malým iónovým polomerom. Smektity sú schopné prijímať do medzivrstvia okrem vymeniteľných katiónov aj iné polárne látky (napr. vodu a organické zlúčeniny). Tým sa smektitom variabilne podľa veľkosti molekuly prijatej do

medzivrstvia mení vzdialenosť medzi vrstvami. Teda medzivrstvie smektitu zväčšuje svoju veľkosť podľa látky, ktorú do svojej štruktúry prijíma. Po strate prijatej látky sa štruktúra opäť zmenší. Táto ojedinelá vlastnosť sa nazýva expandabilita. Je charakteristická len pre smektity a čiastočne pre vermikulity.

Vzťah voda a smektit má nesmierne významnú úlohu v pôdnom aj sedimentárnom prostredí, ale aj pri praktickom využívaní smektitov. Voda sa nachádza predovšetkým v medzivrstviach, kde tvorí jednu alebo dve vrstvy a v podobe hydratačného obalu vymeniteľných katiónov. Obsah vody viazaný na medzivrstvie môže presiahnuť 10 hmotnostných percent smektitu.

Základnými metódami pre identifikáciu smektitov je rtg difrakcia kombinovaná s infračervenou spektroskopiou (kapitola 3). Bežná rtg difrakčná analýza bazálnych reflexov nie je schopná smektity s určitou identifikovať, predovšetkým pre ich variabilnosť. Obsah vody závisí od prítomných vymeniteľných katiónov a od množstva vody v systéme. Preto sa pri identifikácii tejto skupiny minerálov využíva ich vlastnosť expandovať a vzorky sa rutinne sýtia parami etylénglykolu, čím sa v medzivrstvách smektitov vytvoria dve vrstvy molekúl tejto organickej látky bez ohľadu na vymeniteľný katión a d-parameter smektitu dosiahne hodnotu 1,7 nm (obr. 4.8). Takto je možné jednoznačne zistiť, či sa zaoberáme nejakým minerálom zo skupiny smektitov, ale nie sme schopní určiť, o ktorý konkrétny minerál zo skupiny



**Obrázok 4.8** Rtg difrakčný záznam smektitu v prírodnom stave a smektitu syteného etylén glykolom (EG). Prírodný smektit má časť medzivrství obsadenú  $\text{Ca}^{2+}$  a časť  $\text{Na}^+$ , čo spôsobuje prítomnosť jednej, resp. dvoch vrstiev vody.

ny smektitu ide. Na bližšie odlišenie pomocou rtg difrakcie používame kationovú výmenu (pôvodné prírodné kationy sa vymenia za iné), kedy napr. po výmene pôvodných kationov za kationy  $\text{Mg}^{2+}$ , pri následnom sýtení glycerolom d-parameter montmorillonitu expanduje na 1,8 nm a beidellitu na 1,4 nm (Moore a Reynolds, 1997). Podobne po sýtení  $\text{Li}^+$  a následnom žíhaní na 250 °C je možné odlišiť monmorillonit od beidellitu, lebo kationy  $\text{Li}^+$  migrujú cez hexagonálnu dutinu v tetraedrickej sieti do vakantných oktaédrov diokaedrickej siete a zneutralizujú záporný náboj, ktorý je v montmorillonite viazaný prevažne na oktaédre. Navonok sa to prejaví stratou schopnosti expandovať a tým zväčšovať medzivrstevnú vzdialenosť u montmorillonitu po sýtení glycerolom, zatiaľ čo u beidellite sa táto schopnosť nestratí (Green-Kelley, 1953; Moore a Reynolds, 1997; Komadel et al., 1997).

Veľmi dôležité informácie o štruktúre smektitov a zároveň možnosť ich detailnejšej identifikácie prináša infračervená spektroskopcia. Na základe polohy valenčných OH vibrácií sme schopní odlišiť mnohé minerály skupiny smektitov (monmorillonit, beidellit, nontronit, saponit, hectorit). Polohy jednotlivých pásov umožňujú zároveň stanoviť prítomnosť Fe alebo Mg v oktaedric-

kej sieti. Najspoľahlivejšie určenie jednotlivých minerálov zo skupiny smektitov je na základe kryštalochemického vzorca vypočítaného z chemickej analýzy (Čičel a Komadel, 1994). Chemická analýza je však zmysluplná len vtedy, ak máme k dispozícii monominerálnu vzorku, resp. ak sú prítomné prímеси spoľahlivo kvantifikované. Takáto situácia je pomerne zriedkavá.

Smektity sú veľmi bežné minerály nachádzajúce sa prakticky vo všetkých geologických prostrediach. Vznikajú najčastejšie pri alterácii primárneho silikátového materiálu, alebo kryštalizujú z nízko teplotných hydrotermálnych roztokov. Nepatrné množstvo smektitov kryštalizuje aj z pórových roztokov v pieskovočoch v ranom diagenetickom štádiu (pozri kapitolu 7).

Najviac smektitu vzniká pri alteračných procesoch. Pre alteračné procesy vedúce k vzniku smektitov sú charakteristické premyvné podmienky zabezpečujúce čiastočný odnos prvkov z primárneho materiálu (pozri kapitolu 6). Intenzita premyvu je výrazne menšia ako pri mineráloch podskupiny kaolinitu. Veľmi často sa stáva, že v zvetrávacích profiloch vo vrchných častiach s intenzívnejším vylúhovaním dominujú kaolinity a v spodnejších častiach s menej intenzívnym premyvom dominuje smektit. Rozsah pH, v ktorom môžu smektity

vznikať, je od slabo kyslého až po slabo alkalické. Obidva tieto faktory naznačujú, že smektity nie sú až také citlivé na podmienky vzniku, čo spôsobuje, že aj ich výskyt je oveľa častejší ako u kaolinitov. Smektity vzniknuté alteráciou majú osobitnú schopnosť výrazne zachovávať vo svojom chemickom zložení odraz primárnych látok, z ktorých vznikli (Čičel et al., 1981). Dokonca je možné v mnohých prípadoch rekonštruovať ich zdrojové horniny alebo minerály. Veľmi ilustratívnym príkladom tejto vlastnosti sú smektity vzniknuté alteráciou andezitových a ryolitových tufov v neovulkanitoch Západných Karpát. Ryolitové tufy ako materiál s vysokým obsahom Si a relatívne nízkym obsahom Fe sú zdrojom vzniku Al-montmorillonitov, zatiaľ čo andezity obsahujúce výrazne vyšší obsah Fe sú charakteristické nontronitmi, Fe-montmorillonitmi, alebo zriedkavo aj Fe-beidellitmi ako produktmi ich alterácie (Kraus et al., 1982; Šucha a Kraus, 1999). Tieto vlastnosti zaraďujú smektity medzi významné indikátory geologických procesov (Kraus et al., 1994; Šucha et al., 1996b). Smektity vznikajú alteráciou viacerých minerálov ako sú živce, pyroxény, olivíny, sludy a vulkanické sklo, ale často aj ílových minerálov, ako kaolinit, illit, chlorit atď. Alterácia vulkanického skla na smektit je z pohľadu ekonomického významu smektitov najdôležitejšia, lebo takýmto spôsobom vznikajú bentonity - horniny tvorené smektitom ako jediným, alebo aspoň dominantným minerálom. Podľa typu vulkanického skla, ktoré bolo zdrojom vzniku bentonitu, rozoznávame bentonity ryolitové, andezitové a bazaltové. Premena vulkanického skla na smektit v sedimentárnych panvách má aj mimoriadny indikačný význam. Vulkanické sklo sa vo forme popola dostáva bezprostredne po vulkanickej erupcii vetrom nad oceány a moria, kde sa v podobe jemnej vrstvičky usadí na klastických sedimentoch oceánskeho dna a relatívne rýchlo premení na smektit. Takúto monominerálnu vrstvičku (niekedy nazývanú aj ako bentonitový preplástok) je možné detailne analyzovať a datovať, a tak získať informácie o histórii celého sedimentárneho komplexu. Datovanie heterogénneho klastického a čiastočne premeneného materiálu okolitých sedimentov je

veľmi zložitá, často až nemožná (pozri kapitolu 7). Smektit ako horninotvorný minerál klastických sedimentov predstavuje viacvýznamovú zložku hornín. Vďaka svojim fyzikálno-chemickým vlastnostiam prináša do sedimentárneho priestoru najrôznejšie vymeniteľné katióny, vodu a organické látky, ktoré sa následne v procese diagenézy aktívne podieľajú na premenách sedimentov. Okrem toho smektit je veľmi citlivý minerál, ktorý reaguje predovšetkým na teplotné zmeny. Pri teplotách nad 50 °C dochádza k jeho premene na zmiešanovrstevnatý illit-smektit. Táto premena je výrazne závislá od teploty a prebieha až do približne 270 °C. Predstavuje kvantitatívne najvýznamnejšiu minerálnu reakciu v klastických sedimentoch a jej jednotlivé štádiá sa s úspechom využívajú ako paleotermometer v uvedenom teplotnom rozsahu (podrobnejšie pozri podkapitolu 4.9 a kapitolu 7).

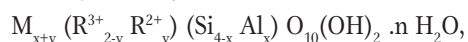
Menšie ložiská smektitov sa nachádzajú bežne vo všetkých oblastiach sveta s vulkanickou činnosťou. Najznámejšie a najväčšie ložiská bentonitov sa nachádzajú v štáte Wyoming v USA, kde sa aj najviac smektitu vyťaží. Okrem toho k významným patria ložiská v Kalifornii a Texase. V Európe sú významné ložiská bentonitov vo Francúzsku, Grécku, Turecku, Taliansku a na Ukrajine (Harben a Kužvart, 1996). Na Slovensku máme tiež niekoľko ložísk stredoeurópskeho významu (Kraus et al., 1982; Kraus a Kužvart, 1987; Šucha a Kraus, 1999). Najznámejšie a dlhodobo ťažené ložisko bentonitu tvorené Al-Mg montmorillonitom je v oblasti Slovenského stredohoria na lokalite Stará Kremnička Jelšovský potok. V tejto oblasti je ešte jedno čiastočne ťažené ložisko andezitového bentonitu pri Lieskovci. Je tvorené Fe-montmorillonitom. V oblasti východoslovenských neovulkanitov sú dve v súčasnosti ťažené ložiská ryolitových bentonitov. Sú to ložiská Kuzmice a Lastovce. Okrem toho sa v tejto oblasti nachádzajú momentálne neťažené ložiská Nižný Hrabovec, Fintice, Nižný Žipov, Veľaty. Zaujímavá akumulácia bazaltových bentonitov bola nájdená v bazaltovom maare pri obci Jelšovec vo Filakovskej pahorkatine.

Použitie smektitov je rôznorodé a úzko súvisí s ich kryštalochemickými vlastnosťami (Harben a Kužvart, 1996). Smektity majú svoje tradičné využitie v hutnic-

tve ako súčasť zlievárenských foriem a na peletizáciu železných rúd, ako podstatná zložka vrtných výplachov, v chemickom priemysle sa smektity využívajú v kyselínou aktivovanej forme ako tzv. aktívna hlinka. Tradičné a všeobecne známe je aj využitie smektitov na čírenie vína. Najnovšia a stále významnejšia aplikácia bentonitov je vo forme aktívnej podstielky pri chove domácich zvierat. Veľké množstvá bentonitov sa využívajú na tvorbu tzv. inžinierskych bariér na úložiskách rádioaktívnych a nebezpečných odpadov. Zároveň smektity ako súčasť tzv. polyminerálnych ílov hrajú najaktívnejšiu úlohu pri izolácii a tesnení všetkých typov úložísk (Šucha, 1994). Nezanedbateľné je aj využitie smektitov ako sorbentov najrôznejších toxických látok. Pre účely sorpcie sa smektity používajú v prírodnom stave alebo po úprave. Najbežnejšou úpravou je natrifikácia (premena vymeniteľných smektitových katiónov na  $\text{Na}^+$  formu). Ku komplikovanejším úpravám patrí vytváranie smektitových organoderivátov (reakcia organických zlúčenín so smektitmi) a pilierovanie. Špeciálne upravené tzv. pilierované smektity (do medzivrstvia smektitu sa vpravuje oxid kovu napr.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ktorý tam slúži ako pilier proti kolapsu termicky málo stabilnej smektitovej štruktúry) predstavujú v súčasnosti najnovší pokus zlepšiť vlastnosti smektitov a rozšíriť rozsah ich použitia v praxi (Vaughan, 1988; Bahranowski a Servicka, 1993; Mody et al., 1994 a iní).

#### 4.4.1 PODSKUPINA DIOKTAEDRICKÝCH SMEKTITOV

Najdôležitejšími minerálmi tejto podskupiny sú montmorillonit, beidellit a nontronit. Všeobecný kryštalochemický vzorec je



kde M predstavuje medzivrstvový katión a R predstavuje oktaedrický katión (bližšie pozri Guven, 1988).

#### MONTMORILLONIT

Je najznámejší minerál zo skupiny smektitov. Názov tohto minerálu sa veľmi často aj v súčasnosti nesprávne

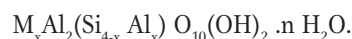
používa na označenie všetkých smektitov. Jeho kryštalochemický vzorec je



kde sa x, ktoré predstavuje vrstvový náboj, môže meniť od 0,2 do 0,6. Vzorec vyjadruje osobitú vlastnosť montmorillonitu, ktorou je neexistencia tetraedrického náboja. Celý náboj je sústredený na oktaedrickej sieti. Montmorillonity sa podľa zastúpenia jednotlivých oktaedrických katiónov rozčleňujú aj na Al-montmorillonity, Mg-montmorillonity a Fe-montmorillonity. Al-montmorillonity s nízkou substitúciou, a teda aj nízkym nábojom niekedy označujú aj podľa svojej typovej lokality na montmorillonity typu Wyoming (ložisko Wyoming v USA). Mg-montmorillonity s vysokou substitúciou Mg za Al, a teda následne aj s vysokým nábojom sa označujú aj ako typu Cheto (podľa ložiska Cheto v Kalifornii, Grim a Kulbicki, 1961).

#### BEIDELLIT

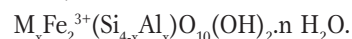
Jeho všeobecný kryštalochemický vzorec je



Z neho je viditeľná odlišná pozícia vrstvomého náboja u beidellitu oproti montmorillonitu (na tetraedrickej sieti). V čistej monominerálnej forme je veľmi zriedkavý, ale hojne sa nachádza ako produkt zvetrávania v pôdach. V prírodných vzorkách, sa samozrejme nestretáme s ideálnymi kryštalochemickými vzorcami ako sú uvedené pri jednotlivých mineráloch, a preto vo všeobecnosti dioktaedrické smektity, ktorých nadpolovičná časť náboja je situovaná na oktaedrickej sieti označujeme ako montmorillonity a naopak tie, v ktorých je nadpolovičná časť náboja situovaná na tetraedrickú sieť označujeme ako beidellity.

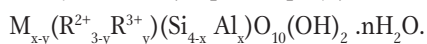
#### NONTRONIT

Zloženie nontronitu je podobné beidellitu ale prakticky všetky oktaedrické pozície sú obsadené trojmocným Fe. Vzorec je



#### 4.4.2 PODSKUPINA TRIOKTAEDRICKÝCH SMEKTITOV

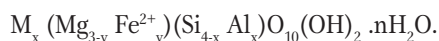
Všeobecný vzorec tejto podskupiny je



Najvýznamnejšími minerálmi tejto podskupiny sú saponit a hectorit.

##### SAPONIT

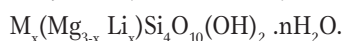
Z trioktaedrických smektitov je najviac rozšíreným. Idealizovaný kryštalochemický vzorec je



Saponity môžu byť nízkonábojové a vysokonábojové podľa stupňa substitúcie v tetraedrickej sieti. Na základe substitúcie dvojmocného Fe za Mg ich rozčleňujeme na Mg-saponity, Mg,Fe-saponity, Fe,Mg-saponity a Fe saponity. Najhोjnejšie sú Mg a Mg,Fe formy saponitu (Drits a Kossovskaja, 1990).

##### HECTORIT

Predstavuje trioktaedrický ekvivalent montmorillonitu, lebo prevažná väčšina jeho náboja je situovaná na oktaedrickej sieti. Je zaujímavý tým, že časť okatédrov je obsadená Li. Jeho kryštalochemický vzorec je



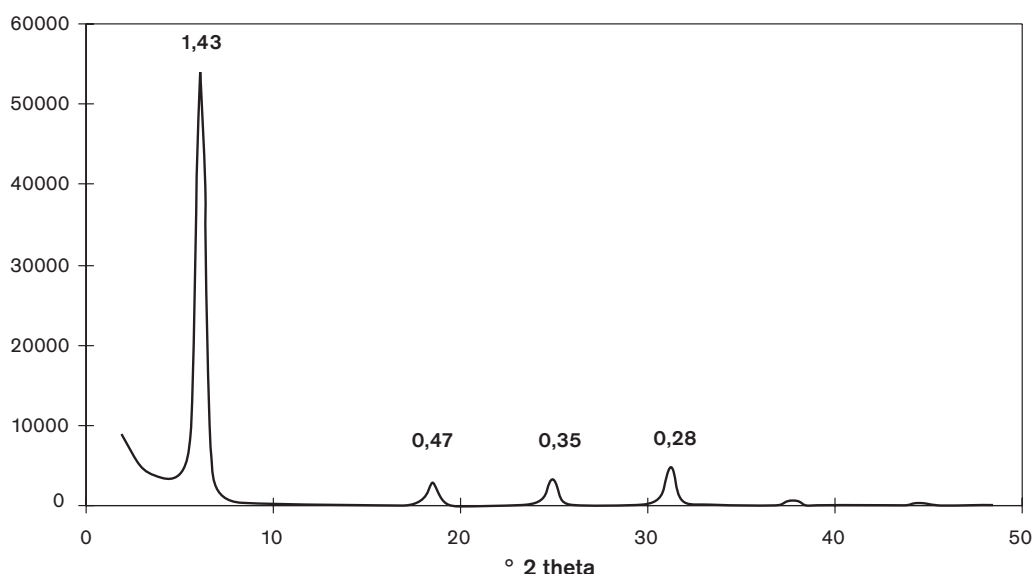
#### 4.5 SKUPINA VERMIKULITU

Vermikulit je jediným minerálom tejto skupiny. Svojimi vlastnosťami sa čiastočne podobá smektitu, ale má vyšší vrstvomý náboj. Prevyšuje hodnotu 0,6 na polovicu základnej bunky. Hoci jeho náboj je vyšší ako pri smektite, jeho medzivrstvie nie je obsadené fixovaným katiónom, ale len vymeniteľným katiónom (Douglas, 1989). Podobne ako pri smektite aj u vermikulitu je medzivrstvie schopné prijímať vodu a organické látky, a tým meniť medzivrstevnú vzdialenosť. Zaraďujeme ho teda spolu so smektitom k tzv. expandujúcim minerálom. Vyskytuje sa v dvoch základných štruktúrnych formách, a to ako dioktaedrický a ako trioktaedrický

vermikulit. Jeho všeobecný kryštalochemický vzorec je možné zapísať takto:



Zvyškový záporný náboj je v medzivrství najčastejšie kompenzovaný hydratovaným vymeniteľným katiónom  $Mg^{2+}$ . Vermikulit najčastejšie vzniká alteráciou slúd a chloritov (pozri kapitolu 6). V ojedinelých prípadoch však bol dokumentovaný ich vznik aj z roztokov, resp. gélu. Podľa primárneho minerálu, z ktorého vermikulit vzniká, existujú aj tri najčastejšie série vzniku (Calle a Suquet, 1988): 1. z trioktaedrického biotitu alebo flogopitu vzniká trioktaedrický vermikulit; 2. z dioktaedrického muskovitu (resp. fengitu, illitu, glaukonitu...) vzniká dioktaedrický vermikulit; 3. z chloritu vzniká vermikulit najčastejšie trioktaedrický prípadne zriedkavo, ak je východiskový chlorit dioktaedrický, môže byť aj vzniknutý vermikulit dioktaedrický. Základnými zmenami v štruktúre, ktoré vedú k vzniku vermikulitu sú: a) odnos K z medzivrstvomého priestoru slúd, resp. nahrádzanie medzivrstvomovej oktaedrickej siete u chloritov hydratovanými katónmi  $Mg^{2+}$ ; b) oxidácia  $Fe^{2+}$  na  $Fe^{3+}$  v oktaedrickej sieti (zníženie náboja). Vznik vermikulitu alteráciou spomenutých minerálov komplikuje ich identifikáciu, lebo obsahujú veľmi často vo svojej štruktúre pozostatky vrstiev pôvodného minerálu a tým vytvárajú zmiešanovrstevnaté štruktúry muskovit-vermikulit, biotit-vermikulit, chlorit-vermikulit atď. (Moore a Reynolds, 1997). Vo všeobecnosti existujú dva typy vermikulitov: makroskopický a mikroskopický. Makroskopické vermikulity sú takmer výlučne trioktaedrické a sú známe z pegmatitov alebo alterácií magmatických, resp. metamorfovaných hornín s vysokým obsahom slúd. Sú dobre chemicky aj štruktúrne charakterizované, lebo ich kryštály milimetrových až centimetrových rozmerov dávajú možnosť využiť monokryštálové röntgenové difrakčné metódy. Naproti tomu mikroskopický vermikulit je typickým predstaviteľom minerálov pôd. Nachádza sa v pôdach najrôznejšieho typu v širokom klimatickom intervale (od polárneho po tropické pásmo). Pôdny vermikulit môže byť dioktaedrický aj trioktaedrický podľa minerálu, z ktorého vznikol. Identifikácia a charaktéri-



**Obrázok 4.9** Modelový rtg difrakčný záznam bazálnych reflexov dioktaedrického vermikulitu. Vypočítané pomocou programu Newmod (Reynolds, 1985).

zácia mikroskopických vermikulitov je komplikovaná, lebo takmer vždy sa nachádzajú v zmesi s inými minerálmi. Celú situáciu sťažuje aj skutočnosť, že v medzivrstvách sa často nachádzajú Al-hydroxidové katióny, ktoré zabraňujú expandovateľnosti vermikulitu. Výskyt vermikulitu v sedimentárnych horninách je zriedkavý.

Rutinne sa vermikulity identifikujú rtg difrakčnou analýzou  $Mg^{2+}$  vzoriek nasýtených parami glycerolu. V takomto stave by mal mať vermikulit hodnotu d-parametra asi 1,45 nm, zatiaľ čo smektit by mal mať hodnotu až 1,8 nm. V praxi však vermikulity veľmi často expandujú v celom intervale od 1,45 až po 1,8 nm čo komplikuje možnosti ich odlíšenia od smektitu (obr. 4.9). Preto hlavne v komplikovaných pôdnych systémoch sa zavádza termín expandujúce minerály (fázy), ktorý zahŕňa smektit aj vermikulit namiesto jednoznačného pomenovania minerálu (Moore a Reynolds, 1997).

V praxi majú využitie len makroskopické vermikulity, ktoré sa separáciou koncentrujú a prakticky využívajú po úprave zvanej expandácia. Expandácia predstavuje rýchle zahriatie materiálu na vysokú teplotu (cez 1000 °C) počas niekoľkých sekúnd. Tým dôjde k tzv. pu-

kancovému efektu (ako pri výrobe kukuričných pukančov) a vermikulity výrazne zväčšia svoj objem a znížiamernú hmotnosť. Využiť sa dajú úspešne ako izolačný materiál, v baliarenstve, ale aj na zlahčenie ťažkých pôd. U nás nemáme ložisko makroskopického vermikulitu. Vo svete sú známe ložiská v USA (Južná Karolína, Montana, Texas), Transvaale, Španielsku (Santa Olalla) a inde (Calle a Suquet, 1988). Mikroskopický vermikulit má významnú úlohu v pôdach vzhľadom na jeho sorpčné vlastnosti, ale nijako sa cielene nezískava.

## 4.6 SKUPINA SLŪD

Sľudy sú azda najtypickejším predstaviteľom 2:1 fylsilikátov (bližšie pozri zhrnutie Bailey, 1984). Ich štruktúra je charakteristická záporným vrstevným nábojom rovným približne 1 (pre niektoré sľudy aj menej), ktorý je kompenzovaný jedným jednomocným katiónom fixovaným v medzivrstvách (obr. 4.10). Naproti tomu pri krehkých sľudách sa záporný náboj ideálne rovná 2 a kompenzovaný jedným dvojmocným katiónom v medzivrstvách. Skupina sľúd sa delí na dve podskupiny pod-



Ľa typu oktaedrickej siete na trioktaedrickú a dioktaedrickú. To znamená, že teoreticky pri trioktaedrických sludách sú tri z troch oktaédrov obsadené katiómom a u dioktaedrických sú katiómom obsadené dva z troch oktaédrov. Ale pri prírodných vzorkách je ťažko možné očakávať ideálne zloženie, a tak hranicu medzi týmito dvoma podskupinami tvorí hodnota 2,5. Detailnejšia klasifikácia je založená na ideálnych koncových členoch. V prírodných sludách sa najčastejšie v tetraédroch nachádza Si, Al (zriedkavo  $\text{Fe}^{3+}$ ). Medzivrstvie je vyplnené najčastejšie K, menej často Na,  $\text{NH}_4$  a zriedkavo aj Rb, Cs. V oktaédroch slúd sú obvyčajne Mg, Al,  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  ďalšie katióny ako Li, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu a Zn sa vyskytujú tiež, ale oveľa zriedkavejšie. V staršej literatúre boli variety obsahujúce niektoré z menej bežných katiónov nazývané osobitnými menami (fuchsit, alurgit, manganofylit ...), tento postup v súčasnosti nie je odporúčaný a namiesto toho sa používajú kombinované vyjadrenia ako napr. Cr-muskovit (resp. chrómový muskovit), Mn-flogopit atď. (Bailey, 1980a).

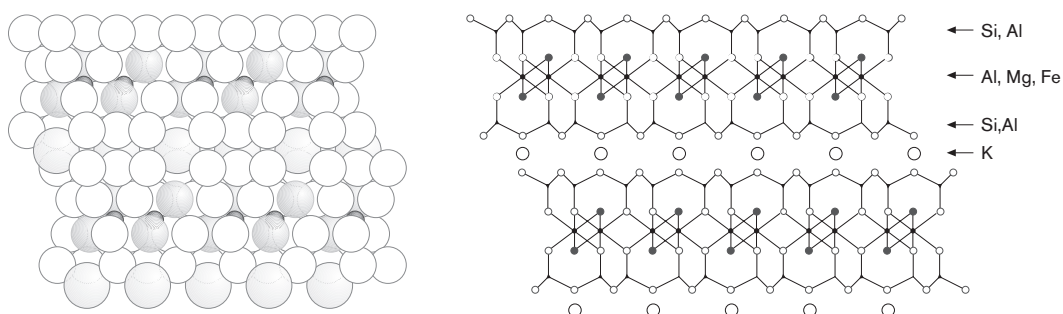
Vrstvový náboj slúd vzniká substitúciami v tetraédroch, oktaédroch, dehydroxyláciou OH skupiny, alebo vakanciami v oktaédroch. V niektorých prípadoch je substitúcia v tetraédroch väčšia a záporný náboj môže presiahnuť hodnotu 1, v takých prípadoch je často kompenzovaný substitúciou trojmocného katiónu za dvojmocný v oktaédroch, čím sa vytvorí kladný náboj. Medzivrstvové katióny ležia v hexagonálnych dutinách, kto-

ré vytvárajú do kruhu pospájané tetraédre. Muskovit a biotit, ako dva najbežnejšie členy skupiny slúd, sa pomerne často vyskytujú v ílovej frakcii sedimentov, kôr zvetrávania a pôd. Malé rozmery ich častíc sú v týchto horninách späté hlavne s procesmi zvetrávania a mechanickej degradácie väčších kryštálov. Často sú východiskovým materiálom pre alteračný vznik ílových minerálov (napr., smektity, vermikulit...)

#### 4.6.1 TRIOKTAEDRICKÉ SLUDY

Najdôležitejšími predstaviteľmi tejto podskupiny sú biotit, flogopit a annit. Flogopit je charakteristický dominanciou Mg v oktaédroch a annit dominanciou Fe v oktaédroch. Biotit obsahuje Mg aj Fe v oktaedrickej pozícii približne v rovnakom zastúpení. Okrem zmiených minerálov existuje ešte celý rad prechodných členov, lebo tieto sludy sú schopné vytvárať tuhé roztoky s veľmi variabilným zložením. V medzivrství sa najčastejšie vyskytuje draslík, ale niekedy ho čiastočne nahrádza sodík a amónium. V osobitných prípadoch je možné v trioktaedrických sludách identifikovať Rb, Cs alebo Ba. Kryštalochemické vzorce niektorých slúd sú uvedené v tabuľke 4.1. Najčastejšie sa vyskytujú v polytypnej modifikácii 1M menej často v modifikáciách  $2M_1$  a  $3T$ .

Trioktaedrické sludy sú typickými produktmi magmatických a metamorfných procesov, preto prakticky s ílmi nie sú syngenetické. Veľmi zriedkavo sa dostávajú



**Obrázok 4.10** Schéma štruktúry muskovitu.

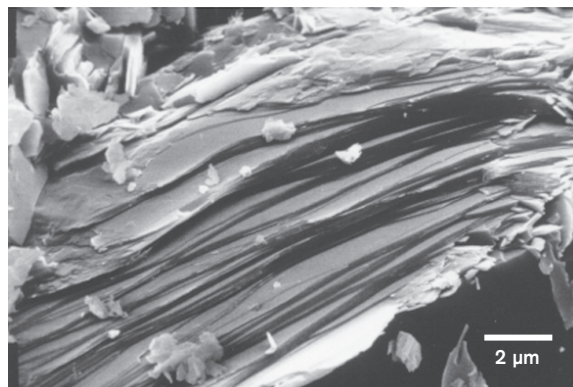
do ílovej frakcie. Vo vzťahu k ílom sú zaujímavé najmä preto, lebo sú mimoriadne nestabilné a rýchlo podliehajú rozkladu (podobne ako aj všetky ostatné minerály, ktorých podstatnou zložkou je Fe alebo Mg). Typickým produktom alterácie trioktaedrických slúd sú chlority, vermikulit alebo trioktaedrické smektity.

#### 4.6.2 DIOKTAEDRICKÉ SLUDY

Táto podskupina je z pohľadu ílových minerálov a ílov oveľa významnejšia, lebo do nej patrí pomerne veľa minerálov tvoriacich kvantitatívne významnú súčasť ílov (pozri tabuľku 4.1). K najznámejším a najbežnejším predstaviteľom tejto podskupiny patrí muskovit ako typický predstaviteľ K-slúd a paragonit ako typický predstaviteľ Na-slúd. Štruktúrne sa tieto dva minerály líšia len rozdielnym medzivrstevným kationóm. Pomerne častým sludovým minerálom ílových frakcií hornín v najrôznejších geologických prostrediach je fengit. Je to rovnako ako muskovit K-sluda, ale so zvýšeným obsahom Si v tetraédroch. Pomer Si : Al sa mení z muskovitového 3 : 1 na 3,5 : 0,5. K najbežnejším sludám identifikovaným v íloch patrí illit. Identifikácia dioktaedrických slúd v ílovej frakcii je pomerne jednoduchá a jednoznačná pomocou rtg difrakcie (charakteristické bazálne reflexy 1; 0,5; 0,33; 0,25 nm). Relatívne ľahko sa dajú odlíšiť sludy s amóniom alebo Na v medzivrství (rozdiely v polohe bazálnych reflexov pri rtg difrakcii, resp. amónium je ľahko detekovateľné IČ spektroskopiou). Veľký problém však predstavuje odlíšenie jednotlivých minerálnych fáz v rámci skupiny dioktaedrických K-slúd. Tu je hlavným kritériom kryštalochemické zloženie a preto je nutné kombinovať viaceré identifikačné techniky (rtg difrakcia, IČ spektroskopia, chemické analýzy, analytická elektrónová mikroskopia), aby sme sa čo najviac priblížili k správnej identifikácii.

#### MUSKOVIT A PARAGONIT

Obidve tieto dioktaedrické sludy predstavujú mimoriadne dôležité horninotvorné minerály podieľajúce sa na vzniku magmatických, metamorfných hornín vý-



**Obrázok 4.11** SEM fotografia muskovitu z anchimetamorfovaných permských bridlic severného gemerika.

znamnou mierou. Vznikajú pri vyšších teplotách, a preto nie sú typickými autigénnymi minerálmi sedimentárnych hornín. V sedimentoch, hlavne klastických, predstavujú významnú detritickú zložku, ktorá vzhľadom na relatívne dobrú odolnosť voči zvetrávaniu pretrváva aj niekoľko geologických cyklov. Ako autigénne zložky sa v sedimentoch objavujú na hranici anchimetamorfózy a epimetamorfózy (obr. 4.11). Muskovit aj paragonit predstavujú koncové členy najdôležitejšej minerálnej reakcie prebiehajúcej v klastických sedimentoch od rannej diagenézy až po epimetamorfózu. Ide o premenu v rámci reakčného radu smektit-zmiešanovrstevnatý illit-smektit-illit-(fengit, paragonit) muskovit (bližšie pozri kapitolu 7).

#### ILLIT

Pomenovanie minerálu pochádza od Grima et al. (1937), ktorí ho pomenovali podľa štátu Illinois (USA). Pravdepodobne niet iného minerálu, ktorý by bol v minulosti, ale stále ešte aj v súčasnosti nazývaný toľkými inými expresívnymi menami a názvami (napr. jemnodisperzný muskovit, hydrosluda, hydromuskovit, hydratovaná sluda, sludovitý íl, sericit...). Illit je podľa nomenklatury AIPEA považovaný za neexpandujúci minerál, no pri praktickej identifikácii je veľmi ťažké vylúčiť malé obsahy expandujúcich vrstiev (do 5%), preto väčšina ľudí, ktorí sa illitmi zaoberajú, považujú za illit

aj minerál, ktorý má vo svojej štruktúre malé množstvo expandujúcich vrstiev. Šrodoň a Eberl (1984) navrhli spôsob ako identifikovať aj malé obsahy expandujúcich vrstiev na základe pomeru intenzít (I) rtg difrakčných reflexov pred a po sýtení etylén glykolom

$$Ir = \frac{I(001) / I(003)_{prír}}{I(001) / I(003)_{glykolované}}$$

V prípade, že *Ir* index sa rovná 1, v illitovej štruktúre sa nevyskytujú žiadne expandujúce vrstvy. Ak je väčší ako 1, tak sú v štruktúre prítomné expandujúce vrstvy. Okrem expandujúcich vrstiev je problematickým aj chemické zloženie, lebo často sa ako illit označujú minerály, ktorých kryštalochemické zloženie je totožné s illitom, ale majú zvýšený obsah Fe v oktaédroch (Fe-illit), Na, resp. NH<sub>4</sub> v medzivrství nahrádza K (Na-illit, resp. NH<sub>4</sub>-illit) atď. Illit sa svojim zložením nachádza niekde medzi muskovitom na jednej strane a smektitom na strane druhej. Vo všeobecnosti má v štruktúre viac Si, Mg a vody a menej tetraedrického Al a medzivrstvového K ako muskovit. Obsah 0,75 K fixovaného v medzivrství na polovicu základnej bunky (Hower a Mowatt, 1966) sa dlhé roky považoval za najlepšie zodpovedajúci obsahu draslíka v illite. Až v roku 1992 Šrodoň et al. stanovili na základe analýz veľkého počtu zmiešanovrstev-

natých illit-smektitov obsah draslíka na 0,89 na polovicu základnej bunky. Illit sa vyskytuje vo viacerých polytypných modifikáciách 1Md, 1M, 2M<sub>1</sub>, 2M<sub>2</sub>, 3T (Bailey, 1984), z ktorých sú najčastejšie 1Md, 1M a 2M<sub>1</sub>. Postupná premena modifikácie 1Md cez 1M na 2M<sub>1</sub> sa považuje za indikátor postsedimentárnej premeny (pozri kapitolu 7).

Illit môžeme nájsť vo všetkých geologických prostrediach, kde citlivo reaguje na geologické procesy, a preto má veľmi široké využitie ako indikátor týchto procesov. Hoci illit nachádzame v každom prostredí, ekonomické akumulácie monominerálneho illitu sú zriedkavé. Preto aj jeho priame hospodárske využitie je minimálne. Ekonomický význam má ako prímes niektorých keramických a polyminerálnych ílov. Pre žiaruvzdorné materiály predstavuje škodlivinu, pre obsah draslíka v štruktúre.

#### GLAUKONIT A SELADONIT

Predstavujú dioktaerické ílové sludy vznikajúce autigénne takmer výhradne v sedimentoch. Svojou štruktúrou sú podobné illitu, ale majú vyššie obsahy Fe a Mg v oktaedrickej sieti. Glaukonit má v štruktúre dominujúce Fe a seladonit Mg. Pomer Fe/Mg je v seladonite polovičný pri porovnaní s glaukonitom. Glaukonit je oveľa častejší ako celadonit. Chápanie termínu glauko-

**Tabuľka 4.1:** Kryštalochemické zloženie slúd

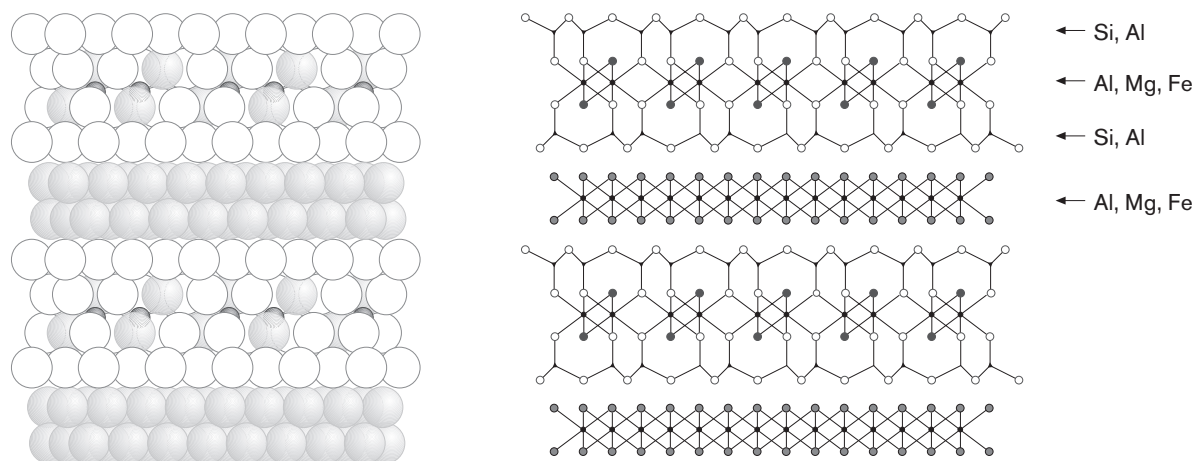
Podskupina	Názov sludy	Ideálne kryštalochemické zloženie
Trioktaedrické	Biotit	$K(Mg_{0,6-1,8}Fe_{2,4-1,2})(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$
	Flogopit	$KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$
	Annit	$KFe_3(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$
	Cinvaldit	$K[Fe_{1,5-0,5}Li_{1,0-1,5}(Al,Fe^{3+})](Si_{3,5-2,5}Al_{0,5-1,5})O_{10}(F,OH)_2$
Dioktaedrické	Muskovit	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$
	Paragonit	$NaAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$
	Fengit	$K[Al_{1,5}(Mg,Fe)_{0,5}](Si_{3,5}Al_{0,5})O_{10}(OH,F)_2$
	Illit	$K_{0,89}(Al_{1,85}Fe_{0,05}Mg_{0,10})(Si_{3,20}Al_{0,80})O_{10}(OH)_2$
	Glaukonit	$K(R^{3+}_{1,33}R^{2+}_{0,67})(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$
	Celadonit	$K(Mg,Fe^{2+})(Fe^{3+},Al)Si_4O_{10}(OH)_2$
	Tobelit	$(NH_4,K)Al_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$

nit je rozdielne a zahŕňa glaukonit ako minerál s definovaným kryštalochemickým zložením (Oddin, 1988), ale zároveň sa používa aj na označenie zelených peliet (nodúl) najrôznejšej mikrometrovej až milimetrovej veľkosti, ktoré sa často nachádzajú v morských sedimentoch. Pelety však často nie sú monominerálne (môžu obsahovať smektity, chlority alebo illity), a preto nie je vhodné označovať ich ako glaukonit bez identifikácie minerálneho zloženia. V takomto prípade je vhodnejšie použiť výraz glaukonitické (miesto glaukonitové) pelety. Glaukonity aj seladonity sú charakteristické veľmi nízkym stupňom štruktúrnej usporiadanosti. Vyskytujú sa len v polytypnej modifikácii 1Md a 1M (Drits a Kossovskaja, 1991).

#### 4.7 SKUPINA CHLORITOV

Názov chlorit pochádza z gréckeho chloros (=zelený), čo charakterizuje typické sfarbenie chloritov. Ideálne sú chlority tvorené negatívne nabitou 2:1 vrstvou  $[(R^{2+}, R^{3+})_3(Si_{4-x}R^{3+}_x)O_{10}(OH)_2]^-$  a pozitívne nabitou oktaedrickou sieťou  $[(R^{2+}, R^{3+})_3(OH)_6]^+$ , ktorá je situovaná v medzivrství. Táto štruktúrna osobitosť chloritov viedla v minulosti k označovaniu celej skupiny ako 2:1:1 alebo 2:2 fylsilikáty (obr. 4.12). Nomenklatúrna

komisia AIPEA (Bailey et al., 1980) však rozhodla, že chlority budú považované za 2:1 fylsilikáty s oktaedrickou sieťou v medzivrství. Členenie na podskupiny závisí od typu oktaedrickej siete (pozri klasifikáciu fylsilikátov). Najbežnejšími katiónmi oktaedrických sietí chloritov sú  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  a  $Fe^{3+}$ . Jednoznačne dominujúcim typom sú tri-trioctaedrické chlority. Zriedkavo sú obidve oktaedrické siete dioctaedrické (donbasit  $Al_{4+0,33x}(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2$ ). O niečo častejší je prípad keď je v chloritoch dioctaedrická 2:1 vrstva a trioctaedrické medzivrstvie. Takéto (di-trioctaedrické) chlority nazývame sudoity  $(Al_{2+x}Mg_{3-x})(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2$ . Znáмым pegmatitovým di-trioctaedrickým chloritom s obsahom Li je cookeit  $(Al_4Li)(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ . Tri-dioctaedrické chlority zatiaľ neboli opísané. Klasifikácia a pomenovanie jednotlivých variet chloritov bolo v minulosti módné, a preto existuje neprehľadné množstvo názvov jednotlivých variet. AIPEA odporučila (Bailey, 1980a) zjednodušenú nomenklatúru. Pre najčastejšie, trioctaedrické chlority, je založená na dominantných dvojmocných katiónoch v oktaédroch. Navrhli len štyri názvy minerálov: klinochlor (Mg), chamosit (Fe), nimit (Ni), penantit (Mn). Základnými polytypnými modifikáciami chloritov sú polytypy Ia, Ib, IIa, IIb (Bailey, 1988). Z nich najčastejšie sú polytypy Ia a IIb.



Obrázok 4.12 Schéma štruktúry chloritu.

Chlority sú veľmi bežnými minerálmi a nachádzame ich prakticky vo všetkých geologických prostrediach, väčšinou ako prímеси. Len zriedkavo predstavujú dominantný minerál v hornine a prakticky netvorí ekonomicky zaujímavé akumulácie. Preto aj ich využitie v hospodárstve je prakticky nulové. Vzhľadom na ich častý výskyt majú využitie ako indikátor geologických procesov, ale ich mimoriadna kryštalochemická variabilita toto využitie značne limituje.

## 4.8 SKUPINA SEPIOLITU A PALYGORSKITU

Obidva tieto vláknité minerály patria ku skupine 2:1 fylosilikátov, od ostatných sa líšia zvláštnosťou, ktorá spočíva v porušení periodického opakovania sietí. V takomto prípade hovoríme o modulovanej štruktúre. Od ostatných ílových minerálov sa líšia práve spomenutou moduláciou, ktorá spočíva v periodickej inverzii polohy tetraédrov. Zmena orientácie tetraédrov spôsobuje v štruktúre vznik kanálikov medzi dvoma typmi orientácie tetraédrov. Kanáliky väčších rozmerov sú pri sepiolite. V kanálikoch je umiestnená voda, svojimi vlastnosťami podobná zeolitovej vode. Podobne ako pri zeolitoch, môžu byť v kanálikoch aj vymeniteľné kationy (Jones a Galán, 1988). Spomenuté štruktúrne osobitosti sú dôvodom pre intenzívne vyhľadávanie a ťažbu týchto minerálov. Využívajú sa hlavne v katalýze a ako molekulové sítá. Ich výskyt je obmedzený na arídne a semiarídne oblasti v asociácii s karbonátmi a evaporitmi. Zložením sú sepiolit aj palygorskite Mg silikáty, ale palygorskite obsahuje viac Al. Kryštalochemický vzorec sepiolitu je  $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(OH_2)_4 \cdot n(R^{2+}(H_2O)_8)$  a palygorskite  $MgAl_3Si_8O_{20}(OH)_3(OH_2)_4 \cdot n(R^{2+}(H_2O)_4)$ .

## 4.9 ZMIEŠANOVRSŤEVNATÉ MINERÁLY

V období posledných 10 rokov, sa poznatky o zmiešanovrstevnatých štruktúrach vyvíjajú asi najrýchlejšie v porovnaní s inými ílovými minerálmi. Pravdepodob-

ne nové identifikačné metódy, spolu so stále sa zvyšujúcim indikačným významom tejto skupiny minerálov, sú zodpovedné za enormný nárast nových poznatkov v tejto oblasti. Najstarší, najrozšírenejší a najviac študovaný illit-smektit je doplnený o varietu zmiešaných štruktúr obsahujúcich vrstvy chloritu, smektitu (alebo presnejšie expandujúce vrstvy), kaolinitu, vermikulitu, sludy atď. Nachádzame ich prakticky v každom prostredí, v pôdach, v zvetralinových plášťoch, v sedimentoch, v metamorfovaných horninách aj v hydrotermálne premenených horninách.

Zmiešanovrstevnatý znamená, že minimálne dva typy vrstiev tvoria kryštál fylosilikátového minerálu (zmiešanovrstevnatý kryštál) a striedajú sa v smere kolmom na plochu (001), resp. paralelne s osou z. Nejedná sa o mechanickú (fyzikálnu) zmes dvoch typov vrstiev. To je veľmi dôležitý aspekt, ktorý si ľudia pri občasných stretnutí sa so zmiešanovrstevnatými minerálmi vždy neuvedomujú. Jednotlivé komponenty môžu byť v rámci zmiešanovrstevnatého kryštálu usporiadané pravidelne, usporiadané čiastočne alebo neusporiadané. Väčšinou sú opisované dvojkomponentné zmiešanovrstevnaté štruktúry, trojkomponentné sú oveľa zriedkavejšie. Môže to byť spojené s nedostatočnou identifikačnou technikou (čo sa zdá byť vzhľadom na používanie vysokorozlišovacej elektrónovej mikroskopie dosť nepravdepodobné), alebo troj a viac komponentné štruktúry skutočne vznikajú v prírodných podmienkach zriedkavo (Reynolds, 1980; Moore a Reynolds, 1997). Zmiešanovrstevnaté minerály majú svoj názov odvodený od typu vrstiev, ktoré ho tvoria. Napríklad minerál tvorený vrstvami smektitu a illitu sa označuje ako zmiešanovrstevnatý illit-smektit. Osobitné mená sú davané len zmiešanovrstevnatým minerálom, v ktorých sú prítomné jednotlivé komponenty v rovnakom množstve. Niektoré minerály sú uvedené v tab. 4.2.

Typ usporiadania zmiešanovrstevnatých minerálov sa označuje ako Reichweite (R) (Jagodzinski, 1949 in Reynolds, 1980). Dá sa vyjadriť ako pravdepodobnosť, že za vrstvou A v kryštále nasleduje vrstva B. Dá sa to vyjadriť aj mierou akou existencia vrstvy A ovplyvňuje

**Tabuľka 4.2:** Názvy pravidelne usporiadaných zmiešanovrstevnatých minerálov s pomerom zložiek 50% : 50%

Alietit	50/50	mastenec-trioktaedrický smektit
Corrensit	50/50	chlorit-saponit(vermikulit)
Dozyit	50/50	serpentinit-chlorit
Hydrobiotit	50/50	biotit-vermikulit
Kulkeit	50/50	mastenec-chlorit
(K, Na, Ca) Rektorit	50/50	dioktaedrická sluda-diooktaedrický smektit
Tosudit	50/50	dioktaedrický chlorit-smektit

existenciu vrstvy B. Ak dvojkomponentný systém obsahuje vrstvy typu A a B, tak časti systému môžeme označiť  $pA$  a  $pB$ . Pre obidve časti platí:

$$pA+pB = 1.$$

Pravdepodobnosť, že jedna vrstva nasleduje za druhou sa dá vyjadriť číselne (Reynolds, 1980). Napríklad pre pravidelne usporiadaný zmiešanovrstvený minerál s rovnakým obsahom vrstiev A aj vrstiev B platí

$$pA.B = 1 \text{ a zároveň } pA.A = 0$$

takýto prípad označujeme ako usporiadanie typu R1. Predstavuje perfektne usporiadaný systém, v ktorom je pravdepodobnosť, že za vrstvou A sa vyskytuje vrstva B, rovnajúca sa 1. Takýto systém s vrstvami ABABA-BAB... predstavuje vždy zmiešanovrstevnatú štruktúru, ktorú môžeme označiť za nový minerál. V prípade, že pomer 50 : 50 je porušený, objavuje sa čiastočná neusporiadanosť, aj keď systém stále označujeme R1. Ak si vezmeme napríklad 70% vrstiev B a 30% vrstiev A, tak pri R1 stále platí, že  $pA.B = 1$ . To znamená, že za vrstvou A nikdy nebude nasledovať vrstva A ( $pA.A=0$ ), ale môže sa stať prípad, že za vrstvou B nasleduje vrstva B. Z toho vyplýva, že usporiadanie R1 znamená, že za vrstvou A nikdy nemôže nasledovať vrstva A, ale za vrstvou B môže nasledovať vrstva B. Čiže systém je usporiadaný vo vzťahu k jednej zložke, ale neusporiadaný vo vzťahu k druhej zložke. Systémy R2, R3 znamenajú, že okolo vrstvy A sa nachádzajú aspoň 2 (3) vrstvy B.

#### 4.9.1 ILLIT-SMEKTIT

Po prvýkrát bol zmiešanovrstevnatý minerál typu illit-smektit identifikovaný Grunerom (1934). Za prvú významnejšiu prácu v tejto oblasti možno označiť prácu Šutova et al. (1969), ktorí opísali postupnú premenu smektitu v Karagandskej panve (Kazachstan) na illit pomocou Fourierových transformácií modifikovaných Djakonovom (1962). Novú etapu v rozvoji informácií o illit-smektitoch znamenalo podrobné spracovanie vzoriek bridlic z hlbokého vrtu v Gulf Coast (USA), ktorú publikovali Perry a Hower (1970). V tom istom roku sa objavila aj práca Reynoldsa a Howera (1970), v ktorej autori rozpracovali metódy rtg identifikácií zmiešanovrstevnatých illit-smektitov a zároveň ich publikovali vo forme zrozumiteľnej pre širokú skupinu ílových mineralógov a geológov, pre ktorých matematické metódy potrebné pri aplikácii Fourierových transformácií boli príliš vzdialené. Obidve tieto práce sa stali základom pre explóziu článkov venovaných tejto problematike. Od začiatku sedemdesiatych rokov až do súčasnosti sa objavili doslova tisíce vedeckých prác zaoberajúcich sa illit-smektitmi z najrôznejších pohľadov geológie, mineralógie, fyziky, chémie, ale aj technológie. Veľké množstvo prác venovaných illit-smektitom je nielen dôsledkom zaujímavosti ich štruktúry a genézy, ale zároveň aj dôsledkom ich kvantitatívneho rozšírenia a praktického významu. Najviac sú rozšírené v klastických sedimentoch, kde dosahujú až 30 hmotnostných % (Šrodoň,

1987). Sú oveľa častejšie ako ich koncové členy smektit a illit. Zároveň sú časté v pôdach, kôrach zvetrávania a v hydrotermálne alterovaných horninách. Pod ich praktickým významom rozumieme na jednej strane priame využívanie ložísk týchto minerálov pre ekonomické účely, hlavne v keramickom a chemickom priemysle, pri ochrane životného prostredia proti migrácii toxických a rádioaktívnych látok, ale zároveň aj možnosti ich využitia ako indikátora geologických procesov a faktora výrazne ovplyvňujúceho procesy prebiehajúce v geologickom prostredí.

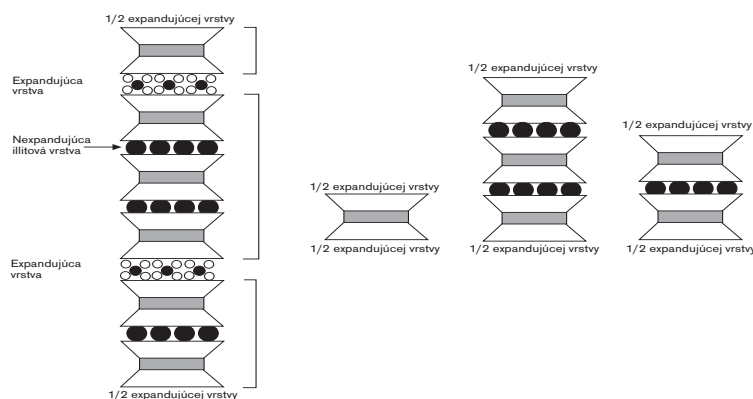
### PREHLAD VÝVOJA NÁZOROV NA VZNIK ILLIT-SMEKTITOV

S rozvojom poznania illit-smektitov sa začali množiť aj najrôznejšie názory a pohľady ílových špecialistov na mechanizmus ich vzniku. Vo všeobecnosti možno názory rozdeliť do dvoch základných skupín podľa toho, či predpokladajú vznik illitovej fázy zo smektitu:

1. v tuhom stave - transformácia zo smektitu;
2. kryštalizáciou z materiálu získaného rozpúšťaním pôvodného smektitu.

Počiatkové fázy vývoja názorov na mechanizmus illitizácie sa zaoberali výlučne názormi transformačnými, ktorými sa celý proces vysvetľoval. K prvým patrí názor Šutova et. al. (1969). Títo predpokladali existenciu efektu polarizácie smektitu pri obsadzovaní medzivrstiev draslíkom. Podľa ich názoru, po obsadení medzivrstvia draslíkom dôjde k reorientácii OH skupín a tým k vzniku kladného náboja v susedných medzi-

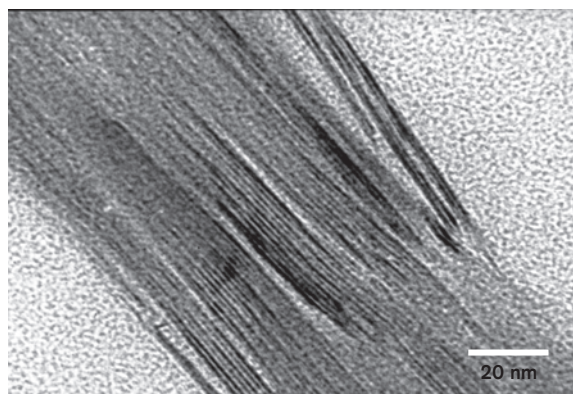
vrstvách. To spôsobuje, že draslík má tendenciu vstupovať do každého druhého medzivrstvia, kde je vyššia hustota záporného náboja. Dôsledkom takéhoto správania sa draslíka je vznik dvojvrstiev (dvoch 2:1 vrstiev spojených fixovaným draslíkom). Dvojvrstvia by mali byť navzájom spojené smektitovým medzivrstvom. Ďalšou významnou a dodnes veľmi často citovanou prácou je práca Howera et. al. (1976). Autori tu na základe poznatkov získaných z detailného štúdia illit-smektitov z hlbokého vrtu v Gulf Coast vysvetľujú vznik illitových vrstiev fixáciou draslíka v smektitových medzivrstvách, čo podľa ich názoru vyvoláva následnú zmenu (zvýšenie) substitúcie hliníka za kremík v tetraedrickej sieti a s tým spojené zvýšenie vrstevného náboja. Prakticky až do roku 1984, kedy sa objavila nová koncepcia, bola transformačná teória prijímaná bez väčších diskusií. V roku 1984 bola publikovaná odlišná teória základných častíc Nadeau et al. (1984a, b). Základná častica predstavuje časticu, ktorú nie je možné ďalej mechanicky deliť. Vychádza sa z predpokladu, že základnou časticou v prípade čistého smektitu je vrstva 2:1, ktorú môžeme aj v skutočnosti pomocou transmisnej elektrónovej mikroskopie pozorovať. 2:1 vrstvy spojené ireverzibilne fixovaným draslíkom tvoria základnú časticu zmiešanovrstevnatého illit-smektitu. Jej hrúbka závisí od počtu navzájom spojených vrstiev (obr. 4.13). Nadeau et al. ďalej predpokladali, že takéto základné častice existujú v prírodných materiáloch oddelene a zmiešanovrstevnaté kryštály tvorené základnými časticami navzájom prepojenými expandujúcimi medzivrstvami sú len



**Obrázok 4.13** Schématický nákras usporiadania vrstiev v zmiešanovrstevnatom kryštále typu illit-smektit (vľavo) a znázornenie základných častíc existujúcich v danom kryštále.

artefaktom vznikajúcim v dôsledku prípravy orientovaných preparátov pre rtg difrakčnú analýzu. Podľa ich mienky základné častice vznikali procesom, ktorý nazvali neoformácia a znamená rozpúšťanie pôvodných smektitových vrstiev a rast základných illitových častíc. V roku 1988 Eberl a Šrodoň a následne Eberl et al. (1990) publikovali predstavy podporujúce neoformačnú teóriu a bližšie objasňujúce možný mechanizmus vzniku základných illitových častíc. Vychádzali z prác Ostwald a z konca minulého storočia, ktoré pre podmienky mineralógie prispôbil Baronnet (1982, 1984). Podstatou celej teórie, ktorá bola nazvaná „Ostwaldovo zrenie“ je uzatvorený systém obsahujúci v nukleačnom štádiu vzniknuté illitové základné častice rôznej veľkosti. Systém má tendenciu znižovať svoju povrchovú energiu. Najvýhodnejším spôsobom je zbaviť sa malých častíc, ktoré sú príčinou veľkého povrchu. To je vlastne hnacou silou systému, ktorého tendenciou je vytvoriť čo najmenší počet, čo najväčších častíc. Limitou v nekončene tohto procesu je jedna veľká častica, alebo častice rovnakej veľkosti, pri existencii ktorých sa systém prestane meniť. Neskôr sa ukázalo, že aj tieto názory je potrebné modifikovať (Eberl et al., 1998a; pozri kapitolu o mechanizme vzniku ílových minerálov), ale nič to nemení na skutočnosti, že sa stali východiskom pre najnovšie formulované názory na mechanizmus vzniku ílových minerálov (pozri kapitolu 5).

V tom istom roku Šrodoň et al. (1990) publikovali prácu, v ktorej dokázali pomocou priameho pozorovania I-S minerálov v bentonitových horninách použitím vysokorozlišovacej transmisnej elektrónovej mikroskopie (HRTEM) existenciu zmiešanovrstevnatých kryštálov. Porovnaním výsledkov klasickej transmisnej elektrónovej mikroskopie (TEM) metóda suspenzií s HRTEM potvrdili, že základné častice existujú v prevažnej miere usporiadané do zmiešanovrstevnatých kryštálov a ich identifikácia v TEM je artefaktom spôsobeným rozpadom zmiešanovrstevnatých kryštálov počas prípravy TEM preparátov (obr. 4.14). Kryštály I-S sa rozpadávajú na miestach, kde sú základné častice navzájom prepojené expandujúcimi medzivrstvami. Na prvý pohľad



**Obrázok 4.14** HRTEM fotografia zmiešanovrstevnatých kryštálov hydrotermálneho illit-smektitu z ložiska Dolná Ves (prevzaté z práce Šucha et al., 1996).

tieto zistenia akoby podporili transformačnú teóriu, ale v skutočnosti potvrdili rast hrúbky základných častíc s klesajúcou expandabilitou (t.j. znižujúcim sa obsahom expandujúcich medzivrstiev v zmiešanovrstevnatých kryštáloch), čo je základnou požiadavkou neoformačnej predstavy mechanizmu illitizácie. Eberl (1993) zhrnul viaceré dovtedajšie poznatky (predovšetkým z oblasti Gulf Coast) a vyslovil domnienku o troch štádiách vývoja illit-smektitu nasledujúcich za sebou pri zvyšujúcej sa teplote pochovania sedimentov. V prvej fáze predpokladal fixáciu draslíka uvoľneného v dôsledku rozpúšťania K-živca účinkom baktérií a organických kyselín. V druhej fáze by mali nasledovať reakcie rozpúšťania a rastu kryštálov a v tretej fáze Ostwaldovo zrenie (už opísané).

### EXPANDABILITA

Expandabilita je základným parametrom, ktorý charakterizuje zmiešanovrstevnatý illit-smektit. Jej pomenovanie je odvodené od základnej vlastnosti smektitových vrstiev, ktorou je ich schopnosť prijímať do medzivrstvia vodu, organické molekuly a vymeniteľné kationy, a tak zväčšovať svoju medzivrstevnú vzdialenosť - expandovať. Expandabilita v illit-smektitoch reprezentuje kvantitatívne (percentuálne) vyjadrenie prítomnosti smektitových - expandujúcich vrstiev v zmiešanovrstevnatých kryštáloch. Koncový člen illit-smektitu, smek-



tit, má 100% expandabilitu a illit má expandabilitu 0%. Od začiatku poznania týchto minerálov sa expandabilita používala na opísanie pomeru illitových a smektitových vrstiev v štruktúre pomocou rtg difrakčných záznamov sýtených etylénglykolom, ktorý zabezpečil expanziu smektitového medzivrstvia, čo sa na rtg zázname prejavilo posunom polohy bazálnych reflexov. Reynolds a Hower (1970) ponúkli na základe modelovania rtg záznamov prvé postupy na kvantifikáciu expandability. Neskôr Reynolds (1985) pripravil PC verziu svojho programu NEWMOD, ktorý sa stal základom relatívne jednoduchého modelovania rtg záznamov illit-smektitov s rôznym pomerom jednotlivých zložiek. Šrodoň (1980, 1981 a 1984) pripravil sériu modelových rtg záznamov, z ktorých pripravil grafy na vyhodnocovanie expandability priamo zo zmeranej polohy bazálnych rtg reflexov illit-smektitu (obrázky 4.15, 4.16). Relatívne jednoduchý je postup merania expandability u vzoriek, ktoré obsahujú čistý illit-smektit bez prímies koncových členov (smektitu a illitu). Taký prípad nastáva len v hydrotermálnych vzorkách, alebo pochovaných bentonitov. V prípade, že sa smektit alebo illit v analyzovaných vzorkách nachádzajú (hlavne sedimenty, pôdy), je identifikácia zložitejšia. Takéto prímies nazývame diskretnými minerálmi. Predovšetkým prítomnosť diskretného illitu je veľmi častá a jeho mechanické oddelenie od illit-smektitu je prakticky nemožné. Preto sa musíme s jeho prítomnosťou zmieriť, ale musíme ju mať (hlavne v sedimentoch a pôdach) na zreteli, aby nedošlo k dezinterpretácii výsledkov.

Existencia základných illitových častíc a možnosti ich mechanického oddelenia a s tým spojená možnosť merania ich hrúbok (pomocou TEM, technika tieňovania Pt) priniesli nový postup merania pomeru illitových a smektitových vrstiev. Tento postup je odvodený od predpokladu, že základné častice vznikajú oddelením z pôvodných zmiešanovrstevnatých kryštálov v miestach výskytu expandujúcich vrstiev. To znamená, že na každu základnú časticu pripadá jedna expandujúca vrstva, resp. polovica expandujúcej vrstvy na vrchu a polovica nasponu základnej častice (obr. 4.13). Z toho vyplýva,

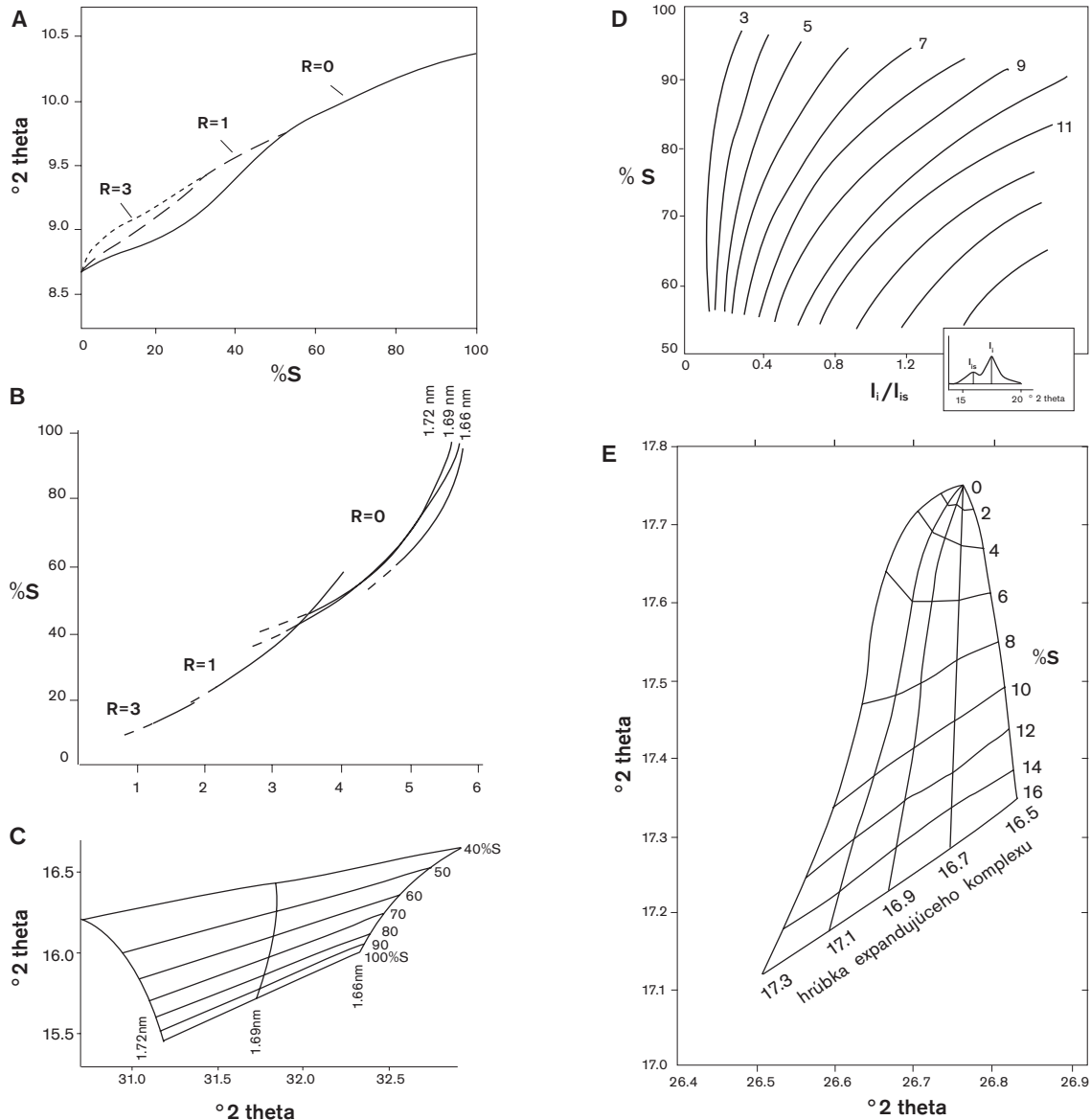
že priemerná hrúbka základných častíc môže dobre vyjadrovať aj množstvo expandujúcich vrstiev. Šrodoň et al (1992) použili relatívne veľké množstvo vzoriek, na ktorých bola zmeraná priemerná hrúbka základných častíc, a pre výpočet expandability odvodili vzťah

$$\text{expandabilita} = 1/T_{\text{mean}} \cdot 100 (\%),$$

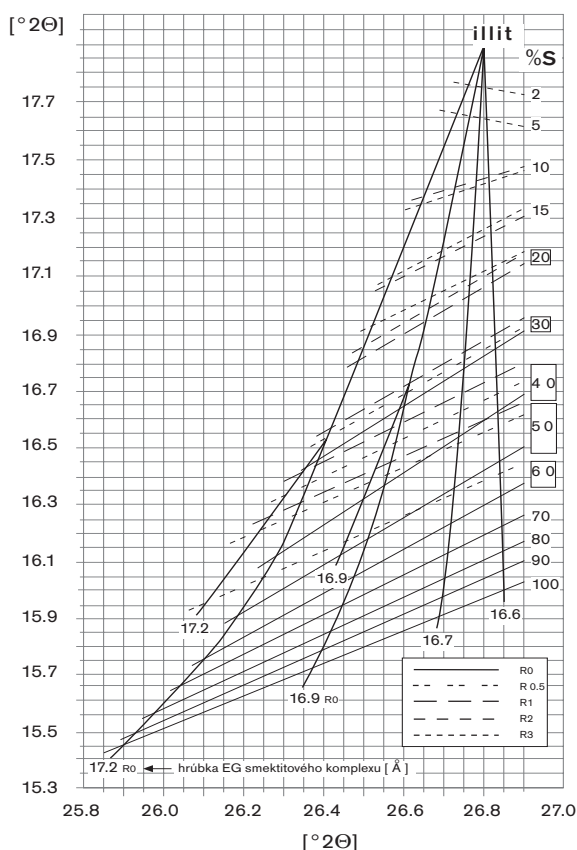
kde  $T_{\text{mean}}$  znamená priemernú hrúbku základných častíc.

Hodnoty expandability odvodené z rtg difrakčných záznamov však boli výrazne nižšie ako hodnoty expandability vypočítané z priemernej hrúbky základných častíc. Šrodoň et al. (1992) tento vzťah vysvetlili tým, že rtg difrakcia nie je schopná zachytiť dve polovice expandujúcej vrstvy na okrajoch zmiešanovrstevnatých kryštálov (nesplňajú Braggovu podmienku), a tým sa rtg meraná expandabilita systematicky znižuje. Rtg expandabilita bola preto nazvaná minimálnou ( $\%S_{\text{min}}$  alebo  $\%S_{\text{rtg}}$ ) a expandabilita vypočítaná z priemernej hrúbky bola označená ako expandabilita maximálna ( $\%S_{\text{max}}$ ,  $\%S_{\text{tem}}$  - rozumej získané z meraní na TEM). Vzťah medzi maximálnou a minimálnou expandabilitou pre relatívne veľké množstvo hydrotermálnych a diagenetických (pochované bentonity) I-S je na obrázku 4.17. Častejšie používanie oboch parametrov však odhalilo aj ďalšie komplikácie, ktoré súvisia s meraním expandability rtg difrakciou etylénglykolom sýtených vzoriek. Šrodoň a Elsass (1994) a Šucha et al. (1996b) preukázali, že tvar častíc výrazne ovplyvňuje schopnosť základných častíc vytvárať tzv. medzičasticovú difrakciu (difrakcia medzi základnými časticami), ktorá sa prejavuje ako expandabilita. Oválne a vlasovité (výrazne predĺžené v jednom smere) častice majú obmedzené možnosti vytvárať vzájomné kontakty, a preto ich rtg expandabilita je prakticky nulová, resp. výrazne nižšia ako pri lištovitých a tabuľkovitých časticách. Naproti tomu extrémne veľké a tenké častice majú zvýšenú tendenciu vytvárať vzájomné kontakty, ktoré vytvárajú medzičasticovú difrakciu, a preto ich  $\%S_{\text{rtg}}$  je mimoriadne vyššie a môže sa vyrovnáť  $\%S_{\text{max}}$ .

Maximálna aj minimálna expandabilita sa dá určiť a odlíšiť pomocou vysokorozlišovacej transmisnej elektró-

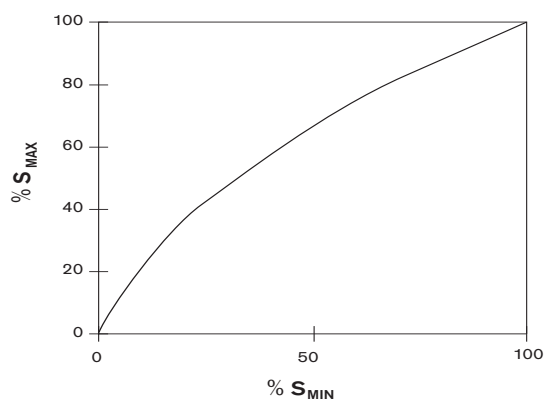


**Obrázok 4.15** Grafy na vyhodnocovanie obsahu expandujúcich (smektitových) vrstiev z rtg difrakčných záznamov orientovaných preparátov sýtených EG (upravené podľa prác Šrodoň, 1980, 1981, 1984; Eberl et al., 1987; Šucha et al., 1991). A) Stanovovanie na základe polohy reflexu medzi 8-11 ° 2 theta. B) stanovenie na základe vzdialenosti (v ° 2 theta) medzi reflexami nachádzajúcimi sa medzi 42-50 ° 2theta. C) Diagram využívajúci polohu dvoch reflexov, ktoré sa nachádzajú v intervaloch 15,5 až 16,5 a 31 až 33 ° 2 theta. D) Tento graf sa používa spolu s grafom C v prípade, že v zmesi sa nachádza aj detritický illit ( $I_i$ ). V takom prípade sa vypočíta pomer intenzít  $I_i/I_{is}$  (ako je naznačené na nákrese) a hodnota sa dosadí do grafu spolu s expandabilitou odhadnutou v predchádzajúcom grafe. Krivky vo vnútri grafu predstavujú hodnoty, o ktoré je potrebné expandabilitu získanú v predchádzajúcom grafe zvýšiť, aby sa eliminoval vplyv detritického illitu. E) Graf využívajúci polohu dvoch reflexov na stanovenie nízkych hodnôt expandability.



**Obrázok 4.16** Graf na odhad expandability na základe polohy dvoch reflexov medzi  $15$  až  $18^\circ$  a  $25,8$  až  $27^\circ$   $2\theta$  vypočítané na základe programu Newmod s ohľadom na lognormálny tvar distribúcie veľkostí častíc (prevzaté z práce Dudek a Šrodoň, 1996).

novej mikroskopie (HRTEM) ultratenkých rezov. Pri tejto technike priamo pozorujeme ultratenké rezy illit-smektitov zaliatych v živici, ktoré sú paralelné s osou z. Smektitové medzivrstvia majú v takomto prípade hrúbku  $1,3$  nm a illitové  $1,0$  nm (Šrodoň et al., 1990). Na základe tohto rozdielu je možné zo zmeranej celej hrúbky zmiešanovrstevnatého kryštálu a počtu vrstiev vypočítať  $\%S_{\min}$  aj  $\%S_{\max}$ . Uhlík et al. (2000b) zaviedli novú HRTEM techniku merania expandability, resp. hrúbky illitových častíc, pri ktorej sú I-S kryštály pred zalievaním do živice interkalované polymérom (polyvinylpyrrolidonom), ktorý po vstupe do smektitových medzivrstiev výrazne oddelí illitové základné častice od seba,



**Obrázok 4.17** Vzťah medzi maximálnou a minimálnou expandabilitou.

takže ich je možné ľahko odlíšiť. Potom už len jednoduchým spočítaním počtu vrstiev pripadajúcich na každú časticu dostaneme ich priemernú hrúbku, z ktorej nie je problém podľa uvedených vzťahov vypočítať expandabilitu. Okrem toho táto technika umožňuje aj určenie distribúcie hrúbok základných častíc, čo je dôležitý parameter, ktorého význam pripomenieme v kapitole o mechanizme vzniku ílových minerálov.

Ďalší spôsob zistenia expandability je z obsahu medzivrstevných katiónov fixovaných v základných (t.j. illitových časticach). Keďže fixované katióny sa v smektitových medzivrstviach nenachádzajú, ich kvantifikácia určuje množstvo illitových vrstiev. Preto môžeme zo vzťahu  $T_{\text{mean}} = 0.9542 - 1.0676 \text{FIX}$  (Šrodoň et al., 1992), kde FIX znamená množstvo katiónov fixovaných na polovicu základnej bunky -  $\text{O}_{10}(\text{OH}_2)$ , vypočítať priemernú hrúbku základných illitových častíc a následne expandabilitu.

#### 4.9.2 CHLORIT-SMEKTIT

Zatiaľčo štúdiu I-S minerálov sa venovalo veľa pozornosti, zmiešanovrstevnaté chlorit-smektity (Ch-S) boli viac-menej na okraji záujmu. Viac pozornosti bolo venované len pravidelne usporiadanému corrensitu (pomenovaný podľa C. W. Corrensa, Moore a Reynolds, 1997), ktorý bol identifikovaný vo viacerých prostre-

diach. Častý je v metamorfnom prostredí, hydrotermálnych alteráciách, sprevádza metamorfované Fe-rudy, produkty zvetrávania ofiolitov, dolomity, evapority s vysokou aktivitou Mg. Neskôr sa ukázalo, že práve chlorit-smektit pomerne často corrensit doprevádza. Mnohé práce v posledných rokoch ukazujú častú prítomnosť fyzikálnej zmesi diskretného chloritu, chlorit-smektitu a corrensite (Shau and Peacor, 1992; Masaryk et al., 1995 atď). Viacerí autori sa zhodujú v názore, že neexistuje kontinuálny prechod medzi smektitom, Ch-S a chloritom cez neusporiadaný typ k viac usporiadaným typom. Identifikovaný bol okrem corrensite predovšetkým R0 typ a potom Ch-S s malým množstvom expandujúcich vrstiev. Podľa Moora a Reynoldsa (1997) veľkým problémom zostávajú aj rtg difrakčné identifikačné metódy, ktoré nezaručujú celkom reprodukovateľné výsledky. Problémy sú spojené aj s nedostatočným sýtením etylénglykolom a okamžitou rehydratáciou expandujúcich vrstiev pri žíhaní.

#### 4.9.3 KAOLINIT-SMEKTIT

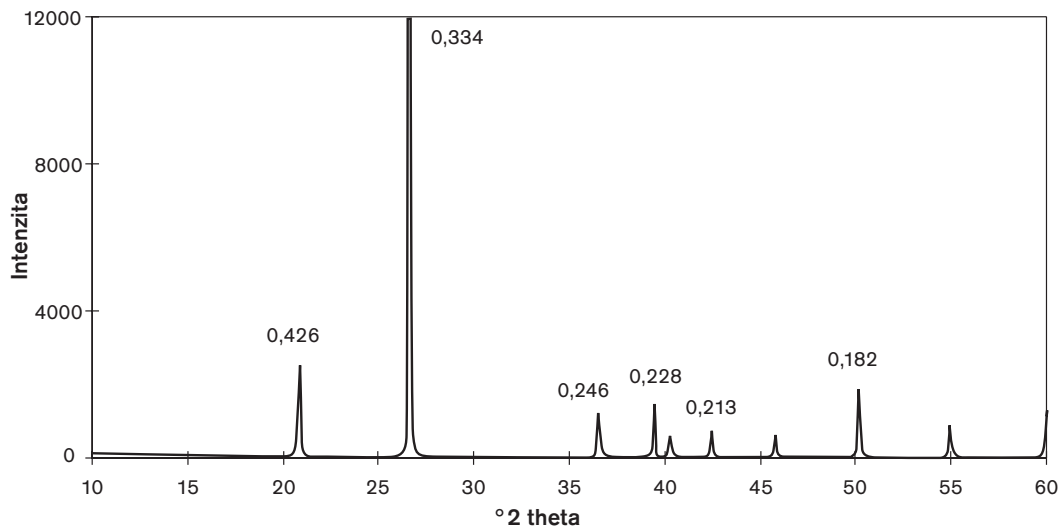
Je to pomerne častý minerál, ktorého vznik je viazaný prevažne na hypergénne procesy a výskyt hlavne na najrôznejšie typy pôd (Dixon, 1989). Podľa Hughesa et al. (1993) sa vyskytuje od súčasnosti až do paleozoika. Je tvorený vrstvami kaolinitu a expandujúceho minerálu, ktorý však celkom nespĺňa kritériá smektitu vzhľadom na skutočnosť, že vrstevný náboj je veľmi variabilný. Preto je možno presnejšie nazývať tento minerál ako zmiešanovrstevnatý kaolinit-expandujúce vrstvy (K-E). Kde sa za expandujúcu považuje vrstva napučievajúca pri styku s vodou a etylénglykolom a kolapsujúca pri zahriatí na 300 °C. Mechanizmus jeho vzniku je veľmi málo známy. Zatiaľ sú známe dva základné genetické smery (Hughes et al., 1993) vzniku kaolinit-smektitu: 1. vznik z alofánu cez halloyzit; 2. vznik z pôvodného 2:1 minerálu (najčastejšie smektitu). Identifikácia K-E je pomerne komplikovaná, hlavne v prípade, keď je v štruktúre výrazne viac expandujúcich vrstiev ako kaolinitových. Problematická identifikácia by mohla svedčiť

o jeho pravdepodobne výrazne častejšom výskyte v prírode, ako sa doteraz predpokladalo. Príznakom existencie K-E je zvýšené pozadie medzi 1,0 a 0,7 nm a medzi 0,35 a 0,33 nm. Reflexy v týchto intervaloch sa často posúvajú po sýtení etylénglykolom.

## 4.10 SPRIEVODNÉ MINERÁLY

### MINERÁLY $\text{SiO}_2$

Kremík, Si, vo forme  $\text{SiO}_2$ , tvoriaci kryštalické, pseudokryštalické alebo amorfné minerálne formy predstavuje najčastejšie sa vyskytujúce prímеси vo všetkých íloch. Kremeň, najčastejšie sa v prírode vyskytujúca forma existencie  $\text{SiO}_2$ , dáva ostré práškové rtg difrakčné reflexy, a preto sa dobre identifikuje rtg difrakčnou analýzou (obr. 4.18). Pri teplote približne 573 °C sa kremeň mení na vyššie teplotnú modifikáciu, ktorú označujeme  $\beta$ -kremeň, ktorá má čiastočne odlišné d-parametre svojich reflexov. Klasický fázový diagram pre  $\text{SiO}_2$  ukazuje 3 základné formy výskytu  $\text{SiO}_2$  v prírode (kremeň, tridymit a cristobalit, Jones a Seguit, 1971). Kremeň vznikajúci pri teplotách nižších ako 570 °C vystupuje vo forme  $\alpha$ -kremeňa, nízkoteplotného kremeňa. Pri teplotách 570-870 °C hovoríme o vysokoteplotnom kremeni, pri teplotách 870-1470 °C existuje vysokoteplotný tridymit a pri teplotách nad 1470 °C vysokoteplotný cristobalit. Metastabilné variety nízkoteplotný tridymit a nízkoteplotný cristobalit existujú pri teplotách pod oblasťami rovnováhy pre jednotlivé zodpovedajúce vysokoteplotné formy. Tieto sú typickými sprievodcami ílov a ílových minerálov nízkoteplotných hydrotermálnych procesov alebo hypergénno-hydrotermálnych alterácií vulkanitov (napr. Kraus et al., 1994). Prírodné slabo usporiadané variety  $\text{SiO}_2$  môžeme rozdeliť do troch základných skupín. Prvou skupinou je opál-C tvorený dobre usporiadaným cristobalitom, druhou opál-CT so slabšie usporiadanou stavbou a treťou je opál-A s veľmi neusporiadanou stavbou blízko amorfnému stavu (obr. 4.19, 4.20, 4.21; Šamajová et al., 1992). Jednotlivé formy  $\text{SiO}_2$  sú dobre identifikovateľné aj IČ spektroskopiou (obr. 3.14 a 3.15).

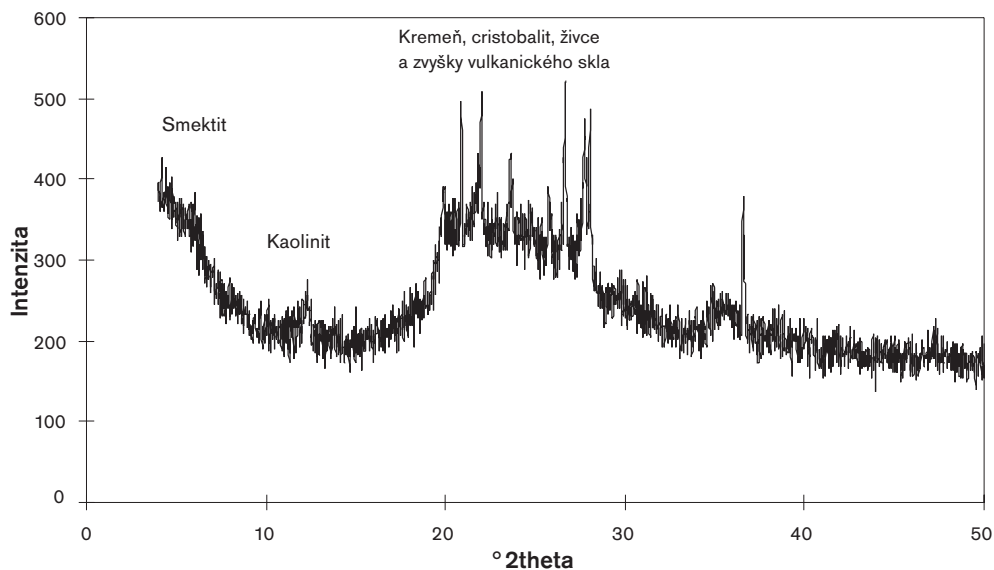


**Obrázok 4.18** Rtg difrakčný záznam kremeňa.

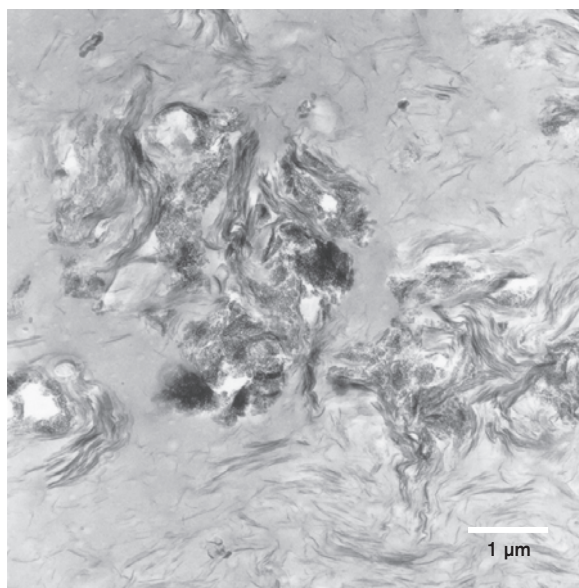
### ŽIVCE

Ca, Na a K živce (alumosilikáty) patria medzi najrozšírenejšie minerály zemskej kôry. Už tento fakt podmieňuje ich častú prítomnosť v íloch. Okrem toho sú živce veľmi častým primárnym, východiskovým materiálom pre vznik ílových minerálov hydrotermálnou alebo hypergennou alteráciou. Typickým príkladom je vznik reziduálnych kaolínových

ložísk monosialitickým zvetrávaním granitoidov (pozri kapitolu 6). Nerozložené zvyšky živcov sú v takýchto horninách samozrejmosťou. Živce majú aj dôležitú úlohu pri diagenetickej premene smektitu na illit, pri ktorej sa K-živce spotrebúvajú a Ca, Na-živce vznikajú (pozri kapitolu 7). Na-živce prítomný v íloch je veľmi často produktom premeny zeolitov (Drits a Kossovskaja, 1990).



**Obrázok 4.19** Rtg záznam horniny s dominantným obsahom amorfných a slabo kryštalických foriem  $\text{SiO}_2$ .



**Obrázok 4.20** TEM fotografia ultratenkého rezu bentonitu Texas s obsahom cristobalitu (prevzaté z práce Dubíková, 1999).

Základ celej rozmanitej skupiny živcov tvoria predovšetkým tri minerály: albit ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), anortit ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) a ortoklas ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ). V prírode dochádza v dôsledku miešateľnosti k vytváraniu prechodového radu medzi albitom a anortitom, v ktorom existujú najrôznejšie pomery jednotlivých zložiek. Takto vzniknutú sériu živcov označujeme ako plagioklasy. Ku K-živcom patria predovšetkým ortoklas a mikroklin ( $\text{KNaAlSi}_3\text{O}_8$ ).

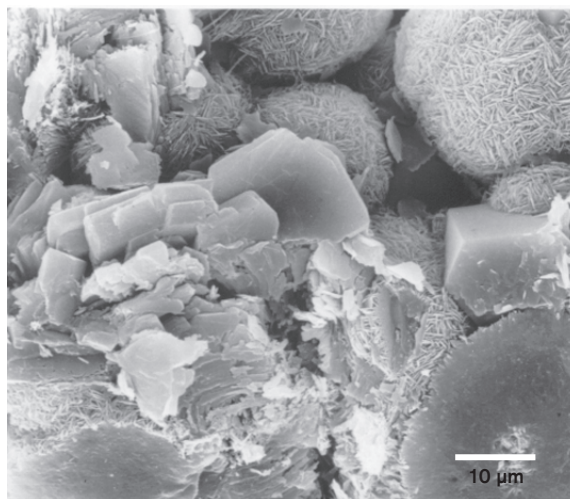
Základnou metódou, ktorou môžeme živce v zmesi s ílmi dobre identifikovať, je rtg difrakcia. Rtg difrakcia je schopná odlíšiť plagioklasy od K-živcov, ale aj bližšie klasifikovať pomer jednotlivých zložiek obsiahnutých v živcoch. Všetko ale závisí od množstva, v ktorom sú živce v íloch prítomné. Čím je ich obsah nižší, tým je aj množstvo informácií, ktoré môžeme získať obmedzenejšie.

### KARBONÁTY

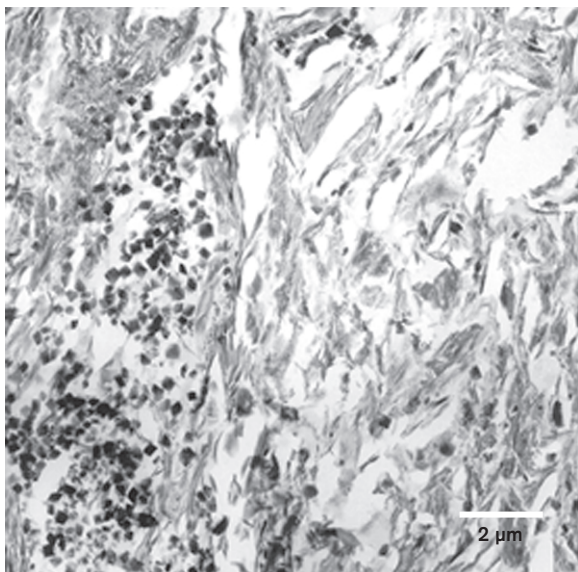
Podobne ako živce, aj karbonáty sú veľmi častými spoločníkmi ílov v najrôznejších geologických prostrediach. Karbonáty veľmi často obalujú ílové minerály, predovšetkým v diagenetickom a hypergénnom prostre-

dí, a preto sa ich musíme pri separácii a bližšej charakterizácii ílov zbavovať. Pri štúdiu ílov z karbonátových hornín je odstránenie aspoň časti karbonátov jediným spôsobom, ako vôbec získať aspoň minimálne množstvá vzorky potrebné pre analýzu. Najjednoduchší spôsob odstránenia karbonátov z ílových vzoriek je rozpustenie v kyseline chlorovodíkovej. Tento spôsob je ale krajne nevhodný pre väčšinu ílových minerálov (chlorit, smektit, vermikulit, corrensit...), lebo spôsobuje zmeny kryštalochemických vlastností (pozri časť o acidolýze v kapitole 6). Najvhodnejším spôsobom sa ukazuje odstraňovanie menej drastickým spôsobom v octanovom pufre (pH 5) pri zvýšenej teplote (Jakson, 1975, Šucha et al., 1991). Pri tomto spôsobe nedochádza k poškodeniu ani najcitlivejších ílových minerálov.

K najbežnejším karbonátom, ktoré je možné nájsť spolu s ílmi patria kalcit  $\text{CaCO}_3$  (spolu s metastabilnou modifikáciou aragonitom), magnezit  $\text{MgCO}_3$ , dolomit  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , ankerit  $(\text{CaFeMg})_2(\text{CO}_3)_2$ , siderit  $\text{FeCO}_3$ , prípadne rodochrozit  $\text{MnCO}_3$ . V celej karbonátovej skupine je bežný jav vytvárania tuhých roztokov, v ktorých sa menia vzájomné pomery obsahu Ca, Mg, prípadne Mn. Odlíšiť karbonáty od ílov nie je vo väčši-



**Obrázok 4.21** SEM fotografia cristobalitu z lokality Paseka v Kremnických vrchoch (prevzaté z práce Šamajová et al., 1992).



**Obrázok 4.22** TEM fotografia ultratenkého rezu acidifikovanej pôdy s pseudokubickými kryštálmi jarozitu vyplňajúcimi pórový priestor (prevzaté z práce Šucha et al., in press).

ne prípadov problém. Najčastejšie sa na tento účel používa rtg difrakcia. Pri vyššom percentuálnom zastúpení karbonátov je možné pomocou rtg difrakcie určiť aj približný pomer jednotlivých karbonátových molekúl tvoriacich minerál.

## SÍRANY

Minerály zo skupiny síranov sú v spojitosti s ílmi viazané prevažne na hypergénne prostredie. Predovšetkým ako sprievodné minerály acidolýzy (pozri kapitolu 6), prírodnej alebo antropogénnej. Sírany sú veľmi nepríjemnými sprievodnými minerálmi, predovšetkým v prípade, že chceme íly z horniny vyseparovať vo vodnom prostredí. Mnohé sírany sú vo vode rozpustné a vytvárajú z destilovanej vody elektrolyt, ktorého vlastnosti spôsobujú koaguláciu častíc ílových minerálov, a tým zároveň znemožňujú ich gravitačné rozdelenie. Jediným spôsobom, ako sa ich nepríjemnému vplyvu pri separácii dá vyhnúť, je časť výmena vody, prípadne zahriatie suspenzie, aby sme rozpúšťanie síranov urýchlili.

K najbežnejším síranom patrí  $\text{CaSO}_4$  vo forme vodnatého sadrovca, a bezvodého anhydritu, ktorý sa vlastne vyskytuje len vo vrtných jadrách alebo bankských dielach, lebo pomerne rýchlo v povrchových podmienkach hydratuje. Okrem nich sa často stretávame s jarozitom  $\text{KFe}^{\text{III}}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  (obr. 4.22), rozenitom  $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , alunitom  $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  a mnohými ďalšími (obr. 4.23).

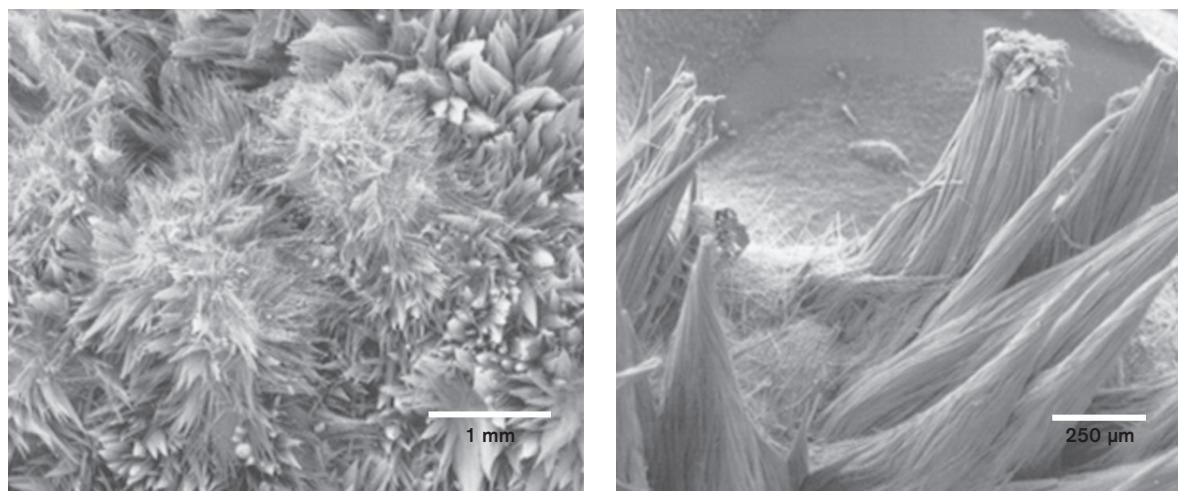
## ZEOLITY

Zeolity sú vodnaté alumosilikáty obsahujúce vo svojej štruktúre alkalické kovy alebo kovy alkalických zemín. Vzhľadom na tesnú väzbu na vulkanity nie sú bežnou prímiesou ílov. Ich prítomnosť sa viaže predovšetkým na vulkanické oblasti a menej často na slané alkalické jazerá. Vo všeobecnosti sú charakteristické pre podmienky s vysokým pH. Ich mnohé vlastnosti sú podobné ílom (obsah vody, záporný náboj, vymeniteľné katióny), a preto prímies zeolitov v íloch (a naopak) spôsobuje pomerne veľa komplikácií a často sa stáva, že ani nie je možné jednotlivé parametre patriace ílom a zeolitom od seba odlišiť (napr. merný povrch, katiónno výmenná kapacita atď).

Celkovo je známe veľké množstvo prírodných zeolitov, z ktorých len niekoľko je v prírode častou súčasťou hornín. Zeolity sú veľmi často koncovými členmi sérií tuhých roztokov, ktorých chemické zloženie sa mení. Podobne aj pomer Si ku Al v základných stavebných jednotkách zeolitov, ktorými sú tetraédre, môže do značnej miery kolísať. Obidve tieto vlastnosti zeolitov výrazne ovplyvňujú rtg difrakčné záznamy. Preto aj ich identifikácia pomocou rtg difrakčnej analýzy je mnohokrát ťažká. Najbežnejšími zeolitmi (obr. 4.24 a, b), ktoré často sprevádzajú íly, sú philipsit, analcím, mordenit, klinoptilolit (klinoptilolit sa ťažko odlišuje od iného zeolitu heulanditu, ten je však termálne nestabilný a pri teplotách vyšších ako  $130^\circ\text{C}$  dehydratuje).

## OXIDY, HYDROXIDY A OXYHYDROXIDY Fe

Fe predstavuje mimoriadne dôležitý prvok, ktorý sa podieľa na stavbe štruktúrnych zložiek ílových minerálov predovšetkým v oktaedrickej sieti. Variabilita obsa-



**Obrázok 4.23** Novotvorené kryštály halotrichitu na povrchu laboratórne acidifikovanej pôdy (prevzaté z práce Dubíková, 1999).

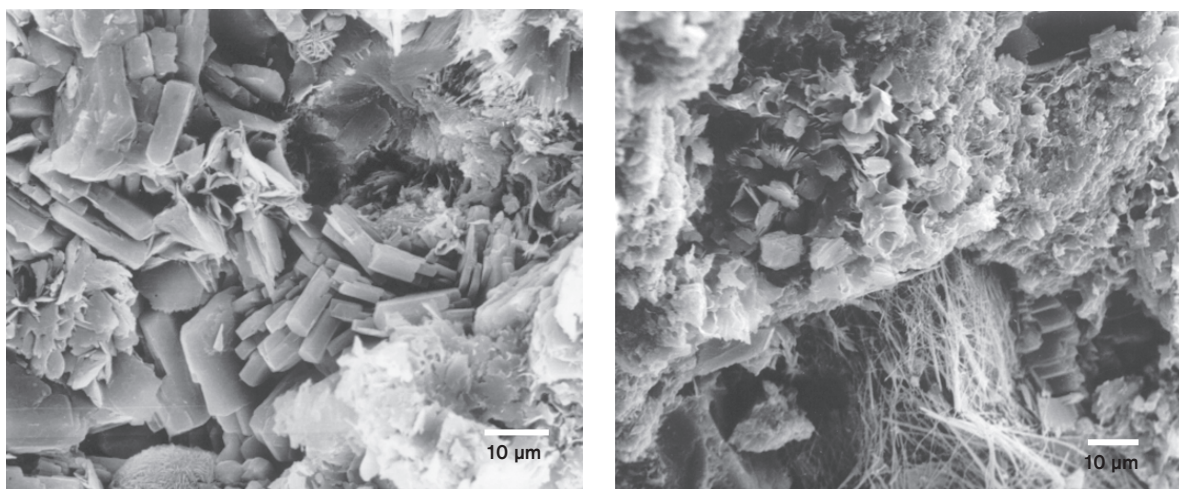
hu  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  ovplyvňuje veľkosť vrstevného náboja a iné vlastnosti ílov. Preto je stanovenie Fe a jeho špecifikácia veľmi často predmetom záujmu ílových mineralógov. Vážnym problémom je pri úzkom genetickom prepojení ílov a oxidických minerálnych foriem Fe, odlíšenie časti Fe v štruktúre ílového minerálu a Fe viazaného mimo ílovej štruktúry. Formy Fe v mnohých prípadoch komplikujú aj samotnú identifikáciu a charakterizáciu ílov a limitujú ich technologické použitie (zvýšené obsahy Fe diskvalifikujú mnohé veľké ílové ložiská na využitie vo viacerých odvetviach hospodárstva).

Fe vo svojich bežných minerálnych formách je priam nerozlučným partnerom ílových minerálov a prakticky každý, kto sa s nimi zaoberá, sa dostane do situácie, keď je nevyhnutné ich identifikovať, kvantifikovať alebo odstraňovať. Najčastejšie sa odstraňujú pri separácii ílov, keď minerálne formy Fe tmelia častice ílov do väčších agregátov a zabraňujú tak ich gravitačnému oddeleniu. Najbežnejším spôsobom odstraňovania je redukcia  $\text{Fe}^{3+}$  minerálnych foriem na rozpustné  $\text{Fe}^{2+}$  formy pomocou ditioničitanu sodného a citrónanového pufru (Jackson, 1975; Šucha et al., 1991). Skutočnosť, že  $\text{Fe}^{2+}$  a jeho zlúčeniny sú výrazne rozpustnejšie ako minerálne formy  $\text{Fe}^{3+}$  spôsobuje,

že v íloch sa stretávame takmer výlučne s minerálnymi formami  $\text{Fe}^{3+}$  (obr. 4.25).

Najbežnejšou metódou identifikácie oxidov, hydroxidov a oxyhydroxidov Fe je rtg difrakcia (Brindley a Brown, 1980). Vo väčšine z nich je identifikácia jednoduchá pri koncentrácii, ktorá prevyšuje 10%. Ale vo väčšine ílov je ich koncentrácia oveľa nižšia. Hlavné ťažkosti pri koncentráciách menších ako 10% spôsobuje ich extrémne slabá usporiadanosť, ktorá vyžaduje špeciálnu pozornosť a špeciálny prístup k rtg difrakčnej analýze. Vo všeobecnosti sa odporúča použiť žiarenie produkované Co alebo Fe lampou, aby sme sa pri rtg difrakčnom štúdiu oxidov železa vyhli vysokému pozadiu, ktoré je spôsobované fluorescenčným efektom pri použití najrozšírenejšej a najbežnejšie používanej Cu lampy. Na presnejšie stanovenie formy vystupovania Fe v íloch je v súčasnosti bežne využívanou metódou  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauerova spektroskopia. Najlepšie výsledky poskytuje Mossebauerova spektroskopia pri teplote kvapalného dusíka alebo kvapalného hélia, prípadne kontrolované rozpúšťanie Fe-oxyhydroxidov. Využitie týchto metód viedlo k poznaniu distribúcie Fe medzi smektitom a goethitom v jemných frakciách bentonitov z Lieskovca - Zvolenskej Slatiny a Hrochote (Komadel et al., 1998).



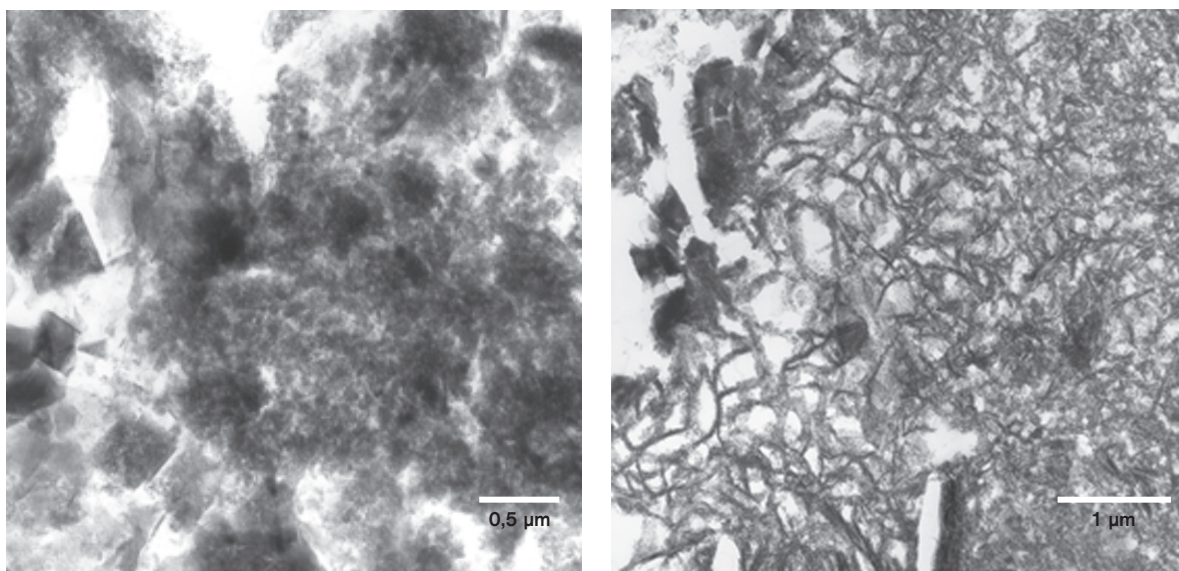


**Obrázok 4.24** SEM fotografie zeolitov: A) tabulkovitý klinoptilolit z lokality Paseka; B) vlasovitý erionit z vrtu K2/756 vo východoslovenskej panve (nepublikované fotografie Dr. E. Šamajovej).

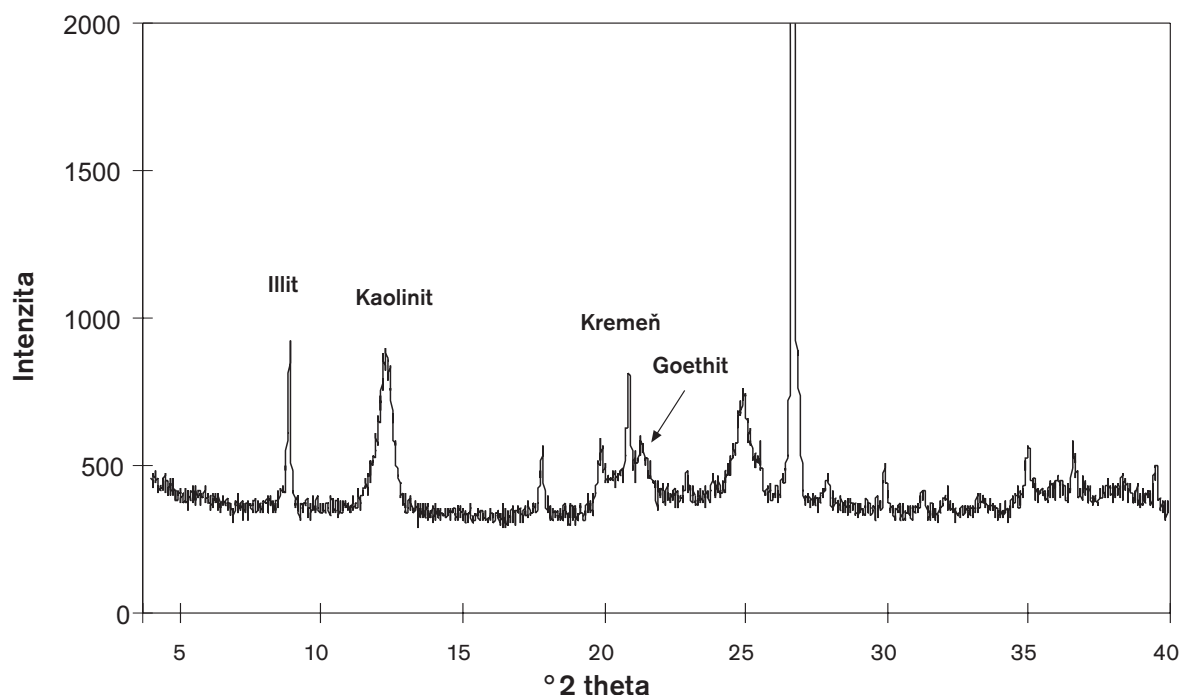
K najbežnejším minerálnym formám Fe oxyhydroxidov patria ferrihydrity, goethit, hematit, lepidokrokit.

Ferrihydrít je slabo kryštalický oxyhydroxid  $\text{Fe}^{3+}$ . Pre veľmi slabé usporiadanie bol dlhé obdobie považovaný za amorfnú fázu. Je typickým predstaviteľom

kyslého prostredia, najčastejšie ho môžeme nájsť v blízkosti kyslých banských výtokov, alebo ako produkt kyslých dažďov. Názov ferrihydrít zahŕňa celý rad minerálnych foriem od amorfných cez pseudo-kryštalický protoferrihydrít (Chukhrov et al., 1973)



**Obrázok 4.25** TEM fotografie ferrihydrítu z acidifikovanej pôdy na lokalite Šobov pri Banskej Štiavnici (prevzaté z práce Šucha et al., in press a).



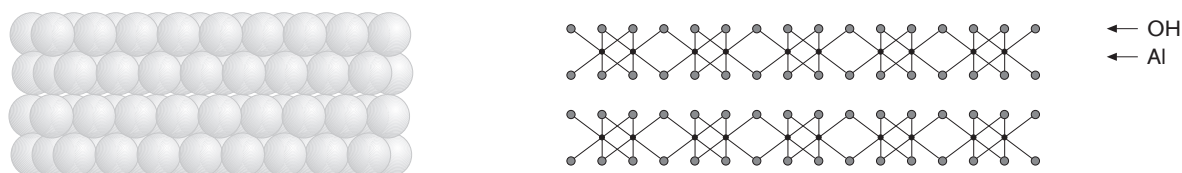
**Obrázok 4.26** Rtg difrakčný záznam ílu z dominantným kaolinitom a illitom s prímiesou kremeňa a goethitu.

až po relatívne dobre kryštalické fázy. Ilustratívne boli opísané viaceré fázy ferrihydritu ako produkty interakcie kyslých bankských vôd a pôdy v oblasti Banskej Štiavnice (Šucha et al., in press a, obr. 4.25). Hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) spolu s goethitom ( $\text{FeOOH}$ ) patria k najčastejším a najstabilnejším formám vystupovania Fe v geologickom prostredí spolu s ílovými minerálmi (obr. 4.26). Veľkosť ich kryštálov je v tomto prostredí veľmi malá a nízka je aj ich schopnosť zväčšovať veľkosť kryštálov. Pozoruhodná je schopnosť

goethitu prijímať do svojej štruktúry vyššie obsahy Al, až do hodnôt, ktoré zodpovedajú kryštalochemickému vzorcu  $(\text{Al}_{0,33}\text{Fe}_{0,67})\text{OOH}$ .

#### OXIDY, HYDROXIDY A OXYHYDROXIDY Al

Hydroxidy hliníka sú častým produktom hydrotermálnej premeny, resp. zvetrávania hornín, a preto tvoria veľmi často prímies, ktorá významne ovplyvňuje vlastnosti ílov predovšetkým v hydrotermálnom a hypergénnom prostredí (kapitoly 6 a 8).



**Obrázok 4.27** Schéma štruktúry gibbsitu.

Z tejto skupiny minerálov sa v prírode najčastejšie vyskytujú tri. Je to gibbsit  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (obr. 4.27) a dve polymorfné modifikácie oxyhydroxidu hliníka  $\text{AlO-OH}$ , ktorými sú böhmit (obr. 8.17) a diaspor. Oxyhydroxidy Al sú málo stále pri nízkych hodnotách pH. Preto Al nachádzame pri hodnotách pH nižších ako 5-5,5 hlavne v iónovej forme. V slabokyslom,

resp. neutrálnom prostredí sú kryštalické minerálne formy oxyhydroxidov častejšie. Ich identifikácia v prípade dobrej kryštalickosti nie je problémom a rtg difrakcia pomerne ľahko zaznamená dobre odlíšiteľné reflexy. V prípade slabokryštalických alebo amorfných foriem je identifikácia veľmi problematicá až nemožná.

---

## **MECHANIZMUS VZNIKU ÍLOVÝCH MINERÁLOV**

### **5.1 VÝZNAM MERANIA VEĽKOSTÍ ČASTÍC MINERÁLOV**

V minulosti (v prvej polovici 20. storočia a predtým) sa sledovaniu veľkosti ílových minerálov neprikladal mimoriadny význam. Vo všeobecnosti sa považovali za minerály s veľkosťou častíc menšou ako 2 mikrometre. Skutočné rozmery, ani variabilita tvarov častíc nehrala významnejšiu úlohu. Do značnej miery to bolo podmienené technickými možnosťami pozorovať minerály takých malých rozmerov, keďže v optickom mikroskope prakticky nie sú viditeľné. Rozvoj v štúdiu ich veľkosti a tvaru nastal až po zavedení transmisnej elektrónovej mikroskopie (TEM) do bežného používania v 40. až 50. rokoch tohto storočia. V tomto období sa publikované práce zameriavali predovšetkým na zisťovanie rozmanitosti v tvaroch kryštálov ílových minerálov (napr. Humbert a Shaw, 1941; Marshall et al., 1942 etc.). Okrem pozorovania tvarov kryštálov sa samozrejme merali aj veľkosti častíc (pozri súhrn Nadeau a Tait, 1987). V tomto období sa objavili významné práce, ktoré mali dokumentárny charakter (dokumentovali rozmanitosť tvarov) a predstavovali publikácie typu atlasov (Beutelspa-

cher a Van der Marel, 1968; Gritsojenko et al., 1969; Gard, 1971), ktoré bolo možné používať aj na identifikačné účely v íloch s výrazne odlišným tvarom kryštálov (halloyzity, alofány, beidellity a podobne). Na Slovensku sa v tejto oblasti stala priekopníčkou Dr. Helena Gerthofferová, ktorá so svojimi spolupracovníkmi publikovala množstvo článkov týkajúcich sa veľkosti a tvaru ílov z najrozmanitejších ložísk a výskytov u nás (napr. Gerthofferová 1969; 1972; Gerthofferová a Kraus, 1979 etc.).

Po zdokumentovaní rôznorodosti kryštálových tvarov sa elektrónová mikroskopia a s ňou aj veľkosti a tvary častíc ílov stali v mnohých prípadoch viac-menej dekoráciou odborných článkov a správ dokresľujúcou tvrdenia v texte. Nový rozmer v tejto oblasti priniesli až práce Baronnet (1982, 1984) a Nadeau et al. (1984a, b, 1985). Baronnet vo svojich prácach rozpracoval staré teoretické poznatky Ostwalda na interpretáciu mechanizmu rastu viacerých minerálov na základe vývoja distribúcií veľkostí častíc. Nadeau spolu s kolektívom priniesli takmer revolučný pohľad na otázky illitizácie smektitu novým modelom základných častíc illitu. Preukázali, že zmiešanovrstevnaté minerály typu illit-smektit pozostávajú z pevne, prostredníctvom medzivrstvo-

vého draslíka, spojených „blokov“ navzájom oddelených expandujúcim medzivrstvím (obr. 4.13). Zároveň ukázali, že pri dispergácii minerálu vo vode, pri veľkom zriedení, dôjde k rozpadu zmiešanovrstevnatých kryštálov a vzájomnému oddeleniu základných častíc. Základné častice následne merali a získali tak ďalšie údaje o vzorke (pozri kapitolu 3; obr. 3.8). Týmto sa odštartovala celá séria prác zaoberajúca sa meraním častíc illitov a interpretáciou získaných údajov o distribúcii hrúbok kryštálov a jej tvare (Eberl a Šrodoň, 1988; Šrodoň et al., 1992; Šucha et al., 1996a atď). Ako prvá sa začala používať na merania hrúbok častíc metóda pokovovania Pt. Okrem toho sa začala intenzívnejšie využívať aj TEM suspenzií a relatívne jednoduché meranie dĺžky a šírky kryštálov (Inoue et al., 1988; Eberl et al., 1990; Lanson a Champion, 1991; Gerthofferová a Šucha, 1992; Šucha et al., 1993a atď). Od konca 80. rokov sa stala relatívne bežne dostupnou technika elektrónovej mikroskopie ultratenkých rezov a iónovo stenčovaných plôch, ktorá spolu so zvyšovaním rozlišovacej schopnosti prístrojov umožnila poznať usporiadanie vrstiev, ich orientáciu, zisťovať poruchy v štruktúre, merať medzirovinné vzdialenosti, ale predovšetkým umožnila nový spôsob merania distribúcií veľkostí ílových častíc (Ahn a Peacor, 1985; Ahn et al., 1988; Amouric et al., 1988; 1991; 1995; Merriman et al., 1990; Šrodoň et al. 1990, Šrodoň a Elsass, 1994, Árkai et al., 1996; Šucha et al., 1996a; Šucha et al., 1999; Elsass et al., 1997; Uhlík et al., 2000). V 90. rokoch sa začala v niektorých laboratóriách využívať na meranie veľkostí častíc aj tunelová mikroskopia (Lindgren et al., 1991; Eggleston, 1994; Blum, 1994).

Od začiatku intenzívneho využívania elektrónovej mikroskopie na zisťovanie vývoja distribúcie veľkostí častíc sa viacerí autori pokúšali využiť aj rtg difrakciu, ktorá sa ukazovala ako oveľa rýchlejšia, lacnejšia a pohodlnejšia metóda v porovnaní s pracnou elektrónovou mikroskopiou. Využívala sa tzv. Scherrerova rovnica (Klug a Alexander, 1974). Neskôr Warren-Averbachova metóda, ktorá bola už dlhodobo známa a využívaná v metalurgii (Warren a Averbach, 1950; 1953, Warren, 1959). Mnohí autori

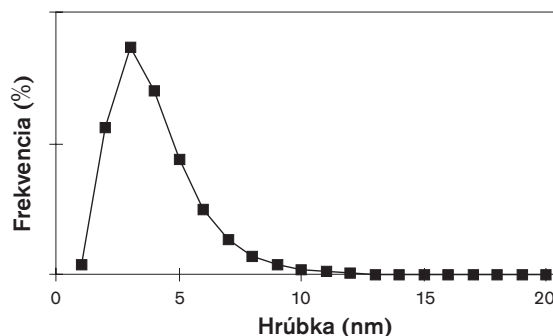
ju použili priamo vo forme, ako ju používali metalurgia, resp. vo forme, v akej bola dodávaná firmou Siemens v softvérovom vybavení svojich rtg difrakčných prístrojov (Delhez et al., 1982; Siemens, 1990; Eberl a Šrodoň, 1988; Eberl et al., 1990; Lanson a Kubler, 1994). Postupne, pri testovaní výsledkov práve pomocou elektrónovej mikroskopie, sa ukázalo, že tieto prístupy nie je možné bez výraznejšej modifikácie používať pre ílové minerály a začalo sa z ich korekciami, resp. s prípravou nových postupov, ktoré vychádzali z podobných teoretických základov opierajúcich sa o skutočnosť, že intenzita rtg difrakčného reflexu obsahuje aj informáciu o hrúbke difraktujúcej domény, ktorú označujeme ako kryštalit. Táto môže, ale nemusí vždy zodpovedať hrúbke daného kryštálu, resp. kryštálov. Takýmto spôsobom vznikali viac či menej prepracované a komplikované postupy merania (Eberl a Velde, 1989; Árkai a Tóth, 1983; Árkai, 1991; 1995; Šucha a Eberl 1992; Eberl a Blum, 1993; Drits et al., 1997a). Fakt, že sa jednotlivé ílové minerály líšia hrúbkou svojich koherentne difraktujúcich domén, čo sa na rtg difrakčnom zázname prejavuje zmenou geometrie difrakčných reflexov, bol známy už dávno a od počiatku bol predmetom snahy nejakým spôsobom ho kvantifikovať a využívať pri interpretáciách. Tak vznikali už od začiatku 60. rokov rôzne indexy založené na geometrii difrakčných píkav alebo na pomeroch ich intenzít. Medzi prvých autorov využívajúcich geometriu prvého bazálneho reflexu illitu patril Weaver (1961). Najznámejšie práce však priniesol Kubler (1967, 1968) podľa ktorého aj index kryštalinity illitu dostal svoje neoficiálne meno. Využívanie tohto jednoduchého indexu vyvolávalo pomerne veľa polemík medzi geológmi, ktorí ho s obľubou používali a stále ešte používajú, a kryštalografmi, ktorí oprávnene upozorňovali na množstvo nepresností, ktoré takýto index v sebe skrýva. Okrem illitu sa objavili najrôznejšie indexy určujúce aj „kryštalinitu“ ďalších minerálov ako sú kaolinit (pozri prehľadnú prácu Galán et al., 1994) a chlorit (Árkai, 1991; Árkai et al., 1995a).

V súčasnosti, prakticky 2-3 roky, existuje a stále sa overuje rtg difrakčná technika, ktorá dostala názov podľa mien autorov teórie Bertaut-Warren-Averbachova

(BWA, Drits et al., 1998; pozri kapitolu 3.1). Ukazuje sa, že výsledky tejto techniky vychádzajúcej z rtg difrakcie sú výborné, a teda majú veľkú perspektívu.

## 5.2 MECHANIZMUS VZNIKU VERSUS VEĽKOSŤ ČASTÍC ÍLOV

Najrôznejšími prostrediami vzniku ílových minerálov, podmienkami, za ktorých sú schopné tie alebo iné minerály kryštalizovať, rozpúšťať sa, alebo sa transformovať budeme rozoberať podrobne pre každé prírodné prostredie osobitne v ďalších kapitolách. V tejto časti by sme si mali zhrnúť niektoré pohľady na najnovšie názory na mechanizmus rastu, kryštalizácie resp. rozpadu ílových minerálov. Už spomenutý mechanizmus Ostwaldovho zrenia (pozri kapitolu 4.9.1) bol jedným z pokusov predstaviť možný proces rastu kryštálov ílových minerálov, opierajúc sa o tvar distribúcie veľkostí jednotlivých častíc. Ukázalo sa však, že veľká väčšina distribúcií získaných z prírodných minerálov nezodpovedá teoretickým distribúciám (Eberl et al., 1990), ale majú tvar zhodný blízky lognormálnej distribúcii. Ešte pred pokusmi použiť Ostwaldovo zrenie ako model na opísanie vývoja rastu kryštálov bolo možné zaznamenať viaceré pokusy o využívanie priemyselných postupov výroby syntetických kryštálov a s nimi spojené princípy chemického inžinierstva ako modely kryštalizačného mechanizmu (Randolph a Larson, 1971). Tieto pokusy však neboli platné všeobecne a v mnohých prípadoch pri štúdiu prírodných vzoriek zlyhávali. Zatiaľ najkomplexnejší, hoci v súčasnej etape vývoja ešte stále overovaný, model určovania mechanizmu rastu kryštálov publikovali Eberl et al (1998a). Vo svojej práci nadväzujú v istom zmysle na poznatky získané pri posudzovaní platnosti teórie Ostwaldovho zrenia pre kryštály ílových minerálov. Zobierali údaje o meraní veľkostí kryštálov ílov, ale aj iných minerálov (granát, dolomit, galenit, titanit, syntetický ľad) z literatúry a ukázali, že tvar ich distribúcií veľkostí kryštálov je v mnohých prípadoch lognormálny alebo veľmi blízky



**Obrázok 5.1** Príklad lognormálnej distribúcie veľkostí častíc.

lognormálnemu (obr. 5.1). Ak sú tvary distribúcie veľkostí kryštálov lognormálne, je ich možné opísať lognormálnou funkciou:

$$f(X) = \left[ \frac{1}{X\beta\sqrt{2\pi}} \right] \exp \left\{ - \left( \frac{1}{2\beta^2} \right) [\ln(X) - \alpha]^2 \right\}$$

kde  $f(X)$  opisuje teoretickú lognormálnu distribúciu  $X$  (Krumbein a Graybill, 1965). Ak  $f(X)$  predstavuje namerané frekvencie rozmeru  $X$  daného súboru kryštálov, potom  $(\alpha)$  predstavuje priemer logaritmov rozmerov kryštálu:

$$\alpha = \sum \ln(X) f(X)$$

$\beta^2$  predstavuje zmenu logaritmov veľkostí kryštálov:

$$\beta^2 = \sum [\ln(X) - \alpha]^2 f(X)$$

To znamená, že  $\alpha$  je funkciou priemernej veľkosti a  $\beta^2$  je funkciou tvaru, resp. uniformity distribúcie. Teoretická lognormálna distribúcia môže byť vypočítaná, ak máme k dispozícii obidva spomenuté parametre.

Ak by sme namiesto hodnoty  $X$  použili parameter,

$$u = X / \bar{X}$$

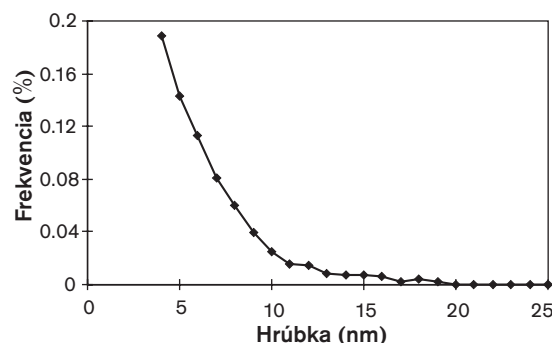
kde  $\bar{X}$  je priemer veľkostí kryštálov, potom by sme dostali redukovanú lognormálnu funkciu, ktorá nie je závislá od hodnoty  $\alpha$  (to znamená od hodnôt veľkosti kryštálov). Tým sa vytvorí možnosť porovnať tvar distribúcie kryštálov s rôznymi veľkosťami. Najvhodnejšou

formou redukovaných distribúcií je vynesenie pomerov frekvencia/maximálna frekvencia versus veľkosť kryštálu/priemerná veľkosť kryštálu. Tak je možné napríklad zistiť, či sú tvary distribúcií kryštálov daného minerálu z rôznych vzoriek (a tým aj geologických prostredí) rovnaké alebo rozdielne. Nepriamo tak môžeme porovnať aj typ mechanizmu ich kryštalizácie. Ak sú takto vykreslené krivky zhodné, hovoríme o ustálenom, resp. rovnovážnom tvare distribúcií.

Eberl et al. (1998a) sa pokúsili nielen namerané distribúcie porovnávať, ale aj vygenerovať teoretickú lognormálnu krivku a sledovať ako sa táto bude meniť pre rôzne vstupné údaje, ktoré môžu reprezentovať rôzne mechanizmy rastu kryštálov. Lognormálnu distribúciu vypočítali na základe pravidla proporčného prírastku odvodeného z prác Kocha (1966 a 1969), venovaných tejto problematike v oblasti biológie. Rovnica pravidla efektu proporcionality je

$$X_{j+1} = X_j + \varepsilon_j X_j$$

kde  $X_j$  je určitá veľkosť kryštálu a  $\varepsilon_j$  je malé nepravidelne variabilné číslo, ktoré je nezávislé od  $X_j$ ,  $X_{j+1}$  predstavuje nový rozmer kryštálu po jednom výpočtovom cykle. Ak je výpočet opakovaný veľakrát, pre veľké množstvo kryštálov, dostaneme lognormálnu distribúciu.  $\varepsilon_j$  sa nepravidelne mení v intervale medzi nulou a jednotkou. V tomto malom čísle je skondenzovaná variabilita kryštalizačného systému, ktorá zahŕňa teplotné a chemické fluktuácie, rozdielnu porozitu a permeabilitu, heterogenitu systému a podobne. Vzhľadom na to, že na získanie teoretickej distribúcie sú potrebné výpočty na veľkom počte kryštálov vo viacerých cykloch, bol vzťah vyjadrujúci pravidlo efektu proporcionality zabudovaný do počítačového programu GALOPER (program je k dispozícii na CD zdarma u autora: D. D. Eberl, U.S.G.S. Boulder, Co., USA), ktorého použitie dáva možnosť vypočítať teoretickú distribúciu pre viaceré mechanizmy rastu kryštálov v otvorenom aj uzavretom systéme. Program umožňuje meniť veľkosť nukleačného kryštálu, počet cyklov a zadávať požadovanú priemernú veľkosť kryštálov (Eberl et al., 1996). Výstupom je distri-



**Obrázok 5.2** Príklad asymptotickej distribúcie veľkostí častíc.

búcia a základné parametre  $\alpha$  a  $\beta^2$ . Existujú dva základné tvary distribúcií veľkostí kryštálov, už spomínaný lognormálny a asymptotický (obr. 5.1, 5.2). Tretím tvarom je tzv. pseudolognormálny tvar, ktorý pripomína lognormálnu distribúciu, ale nevyhovuje štatistickým testom pre toto rozdelenie. Eberl et al (1998a) vypočítali pomocou programu GALOPER distribúcie pre nasledovné kryštalizačné mechanizmy:

### OTVORENÝ SYSTÉM

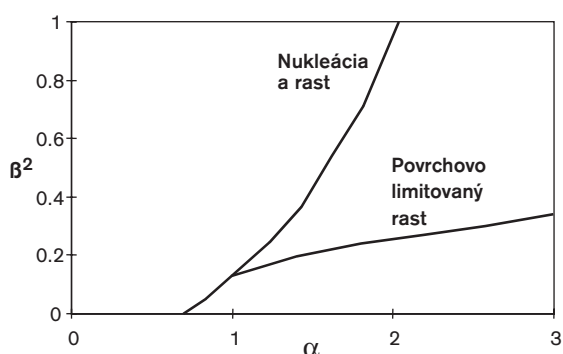
1. *Simultánna nukleácia a rast.* Tento mechanizmus znamená, že nové zárodočné kryštály súčasne kryštalizujú aj rastú. Nukleácia môže mať ustálený, zrýchľujúci alebo spomaľujúci charakter. Tvar distribúcie veľkostí kryštálov je pre ustálenú a zrýchľujúcu sa nukleáciu asymptotický a pre spomaľujúcu sa nukleáciu lognormálny.
2. *Povrchovo limitovaný rast* znamená, že rast kryštálu je daný len jeho vlastnou schopnosťou rásť a nie je limitovaný dostupnosťou stavebných látok. Tvar distribúcie je lognormálny.
3. *Transportne limitovaný rast.* V tomto prípade je rast kryštálu obmedzený dostupnosťou stavebných látok. Napríklad difúznym koeficientom prostredia, permeabilitou a podobne. Tento mechanizmus kryštalizácie nastupuje obvykle po inom, predchádzajúcom mechanizme (napríklad nukleácii) a zachováva tvar distribúcie vytvorený predchádzajúcim mechanizmom.

### UZAVRETÝ SYSTÉM

1. *Ostwaldovo zrenie* bolo už opísané v časti o vzniku illit-smektitu a znamená, že v uzavretom systéme dochádza k rastu väčších a rozpúšťaniu menších kryštálov, pričom je systém ovplyvňovaný snahou o minimalizáciu povrchovej energie. Tvar distribúcie je pseudolognormálny, čiastočne sa približujúci normálnemu rozdeleniu.
2. *Náhodné zrenie* znamená, že niektoré kryštály sa rozpušťajú a niektoré rastú. To, ktorý kryštál sa rozpustí nie je dané jeho veľkosťou, ale môže byť podmienené fluktuáciami v chemickom zložení, poruchami v štruktúre a podobne. Tento mechanizmus nemení tvar distribúcie a zachováva tvar pôvodný.
3. *Koalescencia, resp. aglomerácia* je mechanizmus, pri ktorom sa existujúce kryštály spájajú, zrastajú a vytvárajú tak väčšie kryštály. Pri tomto mechanizme je tvar distribúcie nepredvídateľný.

Uzavretosť a otvorenosť daného systému je posudzovaná na základe vzťahu kryštálu, ktorého mechanizmus rastu posudzujeme, k dostupnosti stavebných látok. Pokiaľ stavebné látky nevyhnutné pre rast kryštálov prichádzajú z iného zdroja ako sú samotné kryštály hovoríme stále o otvorenom systéme. Príkladom otvoreného systému môže byť aj kapsula pre hydrotermálnu syntézu nejakého minerálu z amorfnej hmoty alebo iného minerálu. Pokiaľ kryštály rastú na úkor amorfnej hmoty, považujeme systém za otvorený. Šucha et al. (1998) pri syntetických experimentoch sledovali vznik amónneho illitu z amorfnej hmoty a kaolinitu. Výsledky ukázali, že vzhľadom na skutočnosti, že v systéme zostali malé množstvá pôvodného materiálu aj po experimentoch, celý proces bolo možné označiť ako kryštalizáciu v otvorenom systéme. V prípade, že ku kryštalizácii dochádza na úkor kryštálov, ktorých mechanizmus sledujeme, hovoríme o uzavretom systéme. V ňom sa najčastejšie najmenšie kryštály rozpúšťajú a poskytujú stavebné látky pre rast väčších kryštálov.

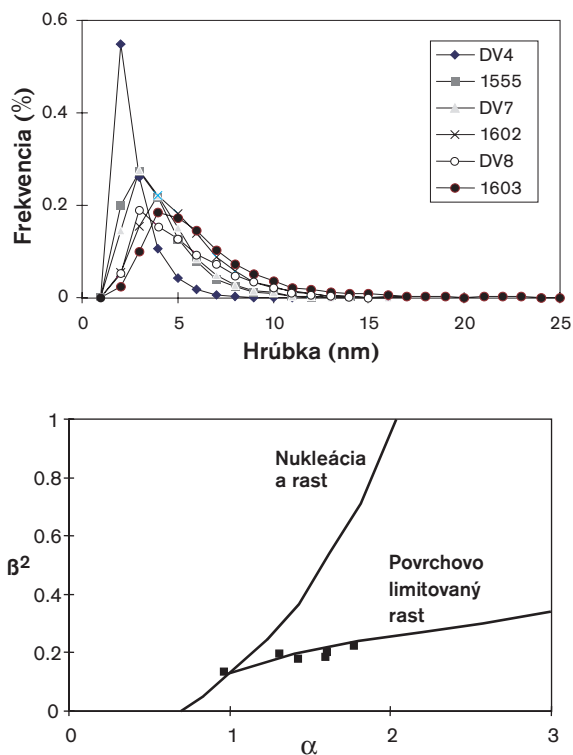
Vzhľadom na to, že viaceré mechanizmy rastu kryštálov majú svoje charakteristické tvary distribúcie veľkostí častíc, je možné na ich základe tieto mechanizmy



**Obrázok 5.3** Graf vzťahu parametrov  $\alpha$  a  $\beta^2$  s naznačenými krivkami vývoja mechanizmu nukleácie a rastu a povrchovo limitovaného rastu illitových častíc (podľa Eberl et al., 1998a).

určovať. Ako sme už predtým spomenuli, na základe parametrov  $\alpha$  a  $\beta^2$  je možné distribúciu spoľahlivo opísať, a preto ich vzťah Eberl et al. (1998a) využili na vypočítanie vývoja týchto parametrov pre jednotlivé mechanizmy (obr. 5.3). Zo vzťahu je veľmi dobre vidieť, že simultánny rast a nukleácia predstavujú krivku s prudkým nárastom parametra  $\beta^2$  a len veľmi miernym nárastom hodnôt  $\alpha$ . Naproti tomu pri mechanizme povrchovo limitovaného rastu sa obidva parametre vyvíjajú približne rovnako. Transportne limitovaný rast má hodnoty  $\beta^2$  konštantné spolu s mechanizmom náhodného zrenia, ktorý už patrí k mechanizmom uzavretého systému. Ostwaldovo zrenie ako jediný mechanizmus vykazuje pokles hodnôt  $\beta^2$  pri zvyšovaní parametra  $\alpha$ . Eberl et al. (1998a) prinášajú aj niekoľko príkladov pre jednotlivé mechanizmy. Syntetickú kryštalizáciu flogopitu a AgBr ako príklady simultánnej nukleácie a rastu, syntetizovaného kalcitu v uzavretom systéme ako príklad Ostwaldovho zrenia a hydrotermálne illity ako príklad povrchovo limitovaného rastu. Mechanizmom rastu illitových kryštálov detailne zaoberali Šrodoň et al (in press) na súbore údajov získaných z prostredia hydrotermálnych illitov a illitov z diageneticky vzniknutých K-bentonitov. Celý súbor údajov preukázal jednoznačný trend vývoja s teoretickým vývojom  $\alpha$  a  $\beta^2$  vypočítaným pre mechanizmus povrchovo limitovaného rastu.



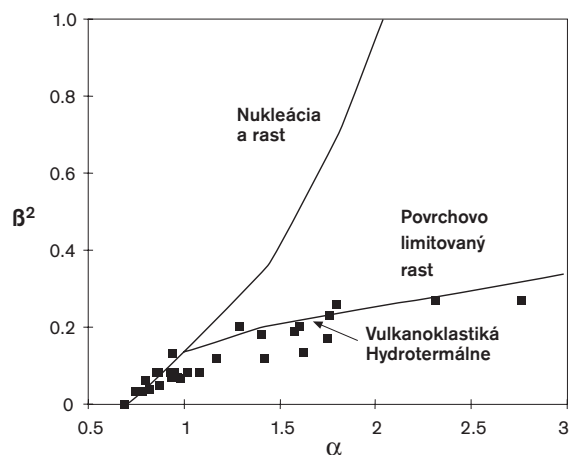


**Obrázok 5.4** Distribúcie veľkostí základných illitových častíc hydrotermálneho illit-smektitu z ložiska Dolná Ves (hore). Hodnoty  $\alpha$  a  $\beta^2$  vypočítané z tvaru distribúcií zobrazených na hornom obrázku.

Podobný trend sme získali pre hydrotermálne vzniknuté illity (resp. illit-smektity s expandabilitou od 45 do 5 %) z ložiska Dolná Ves v Západných Karpatoch (obr. 5.4; bližšie informácie sú v kapitole 8). Tento trend je oveľa hladší, bez odchýlok, v porovnaní s trendom Šrodoňa et al. (in press) vzhľadom na to, že je z jedného zdroja syngeneticky vzniknutých minerálov. Pri generalizovanom pohľade na mechanizmus rastu illitov vulkanoklastík a hydrotermálne premenených hornín z najrôznejších lokalít celých Západných karpát (obr. 5.5) nám vychádza mechanizmus totožný s ložiskom Dolná Ves. Šucha et al. (1999) identifikovali dva základné tvary distribúcií hrúbok kaolinitových kryštálov - asymptotický a lognormálny, pri analýze kompletného súboru halloyzitov a kaolinitov z celých Západných Karpát, ktorý bol doplnený o niektoré najvýznamnejšie svetové

kaolínové ložiská. Asymptotický tvar distribúcie bol identifikovaný výlučne pre halloyzity a kaolinity s veľmi malou hrúbkou kryštálov. Autori predpokladajú, že ide o počiatočnú fázu vzniku minerálov, pre ktorú je charakteristický mechanizmus simultánnej nukleácie a rastu (tento sa prejavuje asymptotickým tvarom distribúcie), neskôr sa uplatňuje, s najväčšou pravdepodobnosťou, povrchovo limitovaný rast s dominujúcim lognormálnym tvarom distribúcie veľkostí kryštálov.

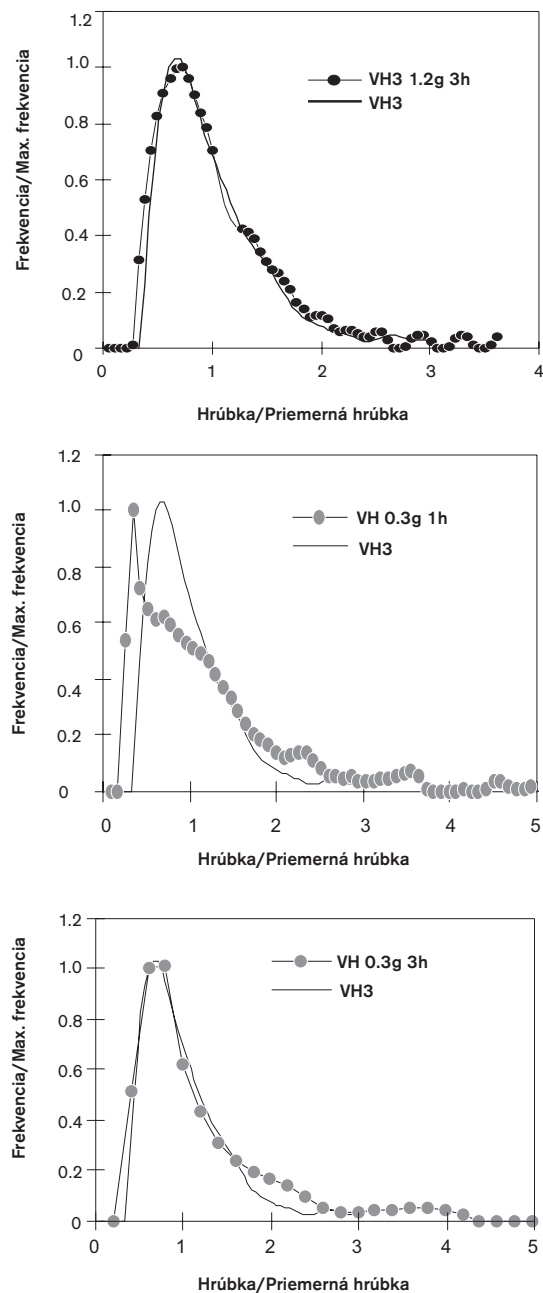
V jednoduchých minerálnych systémoch, môžeme existenciu rôznych mechanizmov rastu overiť aj nezávislým spôsobom, pomocou izotopov. Clauer et al. (1997) stanovili na základe izotopov relatívne veku v illitoch z pochovaných bentonitov východoslovenskej panvy. Analýzy boli vykonané na rôznych veľkostných frakciách od frakcie  $<2 \mu\text{m}$  až po ultrajemné frakcie  $<0,02 \mu\text{m}$ . Výsledky ukázali, že v niektorých vzorkách je relatívny vek najjemnejších častíc vyšší, ako vek častíc väčších (bližšie pozri kapitolu 7). Takýto stav môže nastať len pri mechanizme rastu, v ktorom nedochádza k nukleácii, teda vzniku nových zárodočných kryštálov, lebo tieto by zákonite museli byť najmladšie. Naopak, tento mechanizmus zahŕňa rozpúšťanie niektorých kryštá-



**Obrázok 5.5** Priemety vzoriek série illitov a illit-smektitov Západných Karpát vzniknutých hydrotermálnou činnosťou alebo diagenézou vulkanoklastík získané z distribúcií veľkostí meraných TEM, HRTEM alebo BWA metódou.

lov a rast kryštálov väčších. Narastaním nových, a tým z pohľadu K-Ar veku aj najmladších vrstiev na najväčších kryštáloch illitu, dochádza k ich relatívnemu omladzovaniu, zatiaľ čo najmenšie kryštály, ktoré si zachovávajú informáciu o počiatočnej fáze nukleácie sa stávajú najstaršími. Na základe údajov o distribúcii veľkostí častíc v tejto vzorke bol mechanizmus rastu určený ako povrchovo limitovaný rast, pri ktorom neprebíha nukleácia (Šucha et al., 1993; Šrodoň et al., in press). Odlišnú situáciu opisuje Uhlík (1999) pri interpretácii K-Ar analýzy vzorky illitu z evaporitovej formácie tej istej východoslovenskej panvy. V tomto prípade tvar distribúcie veľkostí častíc naznačuje mechanizmus simultánnej nukleácie a rastu. Relatívny vek najmenších častíc je najnižší a vek väčších častíc je vyšší. Aj v tomto prípade je stanovenie mechanizmu rastu podporené aj izotopovými analýzami.

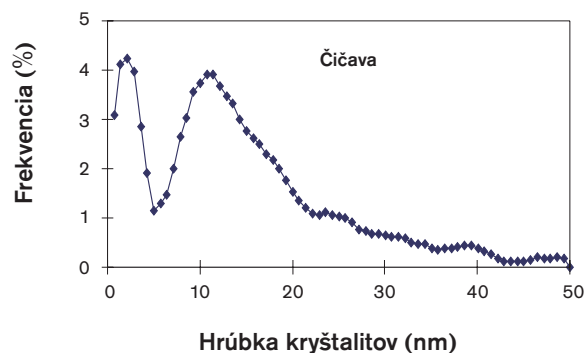
Okrem určovania mechanizmu rastu, resp. vzniku minerálov je možné na základe vývoja tvaru distribúcie veľkostí určiť aj mechanizmus degradácie kryštálov. Uhlík et al. (2000a) stanovili mechanizmus degradácie pyrofyilitových kryštálov pri dlhodobej pulverizácii (kryštály zmenili svoju pôvodnú priemernú hrúbku 20 nm na výsledných cca 5 nm v najintenzívnejšie postihnutej vzorke). Autori ukázali, že v prvých etapách degradácie kryštálov sa uplatňuje mechanizmus, ktorý nazvali náhodná degradácia (opak náhodného zrenia). Pri tomto mechanizme sa niektoré kryštály rozpadávajú a iné, nie bez toho, aby bol proces ovplyvňovaný nejakou systematickou vlastnosťou. Pri takomto postupe sa síce priemerná hrúbka znižuje, ale tvar distribúcie zostáva zachovaný (obr. 5.6). Na porovnanie tvarov distribúcií pri zmenenej priemernej hrúbke sa ako najvýhodnejšia ukázala tzv. rovnovážna distribúcia, ktorá vzniká normalizáciou frekvencie na maximálnu frekvenciu a hrúbky na priemernú hrúbku (detailnejšie pozri vyššie). Potom nasleduje degradácia, ktorá výrazne mení tvar distribúcie na polymodálny, ktorý naznačuje, že rôzne typy kryštálov odolávajú degradácii rozdielne. Najintenzívnejšie postihnuté vzorky majú tvar redukovanej



**Obrazok 5.6** Príklad využitia normalizovaných distribúcií rozmerov pyrofyilitov pulverizovaných rôznou intenzitou (intenzita sa zvyšuje smerom od vrchu nadol). Plná čiara predstavuje tvar distribúcie pôvodnej, nepulverizovanej, vzorky a krúžky predstavujú pulverizovanú vzorku (prevzaté z práce Uhlík et al., s 2000a).

distribúcie veľkostí opäť takmer totožný s východiskovým, čo naznačuje, že kryštály všetkých veľkostí boli postihnuté rovnomerne (obr. 5.6).

Podobným spôsobom je možné sledovať históriu vývoja rastu kryštálov vo väčšine systémov ílových minerálov, ktoré majú unimodálnu distribúciu (to znamená, že sa vo vzorke nachádzajú len kryštály jednej generácie). V prípade, že vzorku tvoria dve a viac nezávislých generácií kryštálov toho istého minerálu (napríklad dve nezávislé hydrotermálne udalosti alebo vytvorenie diagenetickej autigénnej fázy toho istého minerálu, ktorý bol do sedimentárnej panvy prinesený počas sedimentácie atď.), tak je spomínaná rekonštrukcia mechanizmu rastu veľmi náročná, vo väčšine prípadov nemožná (obr. 5.7). Skutočnosť, že vo vzorke je prítomných niekoľko generácií kryštálov, sa na tvare distribúcie prejaví viacerými maximami frekvencie výskytu veľkostí kryštálov. Aj keď v takomto prípade nemôžeme zistiť typ mechanizmu, môžeme získať aspoň informáciu o viacfá-



**Obrázok 5.7** Príklad polymodálnej distribúcie veľkostí častíc.

zovosti procesu vzniku daného minerálneho systému. Tento typ informácií je veľmi užitočný pri posudzovaní etapovitosti vývoja určitého ložiska, hydrotermálneho procesu, zvetrávania a podobne. Umožňuje nájsť jednoznačnú odpoveď, či bolo dané geologické prostredie ovplyvnené jedným, alebo viacerými procesmi.

---

## **HYPERGÉNNE PROSTREDIE**

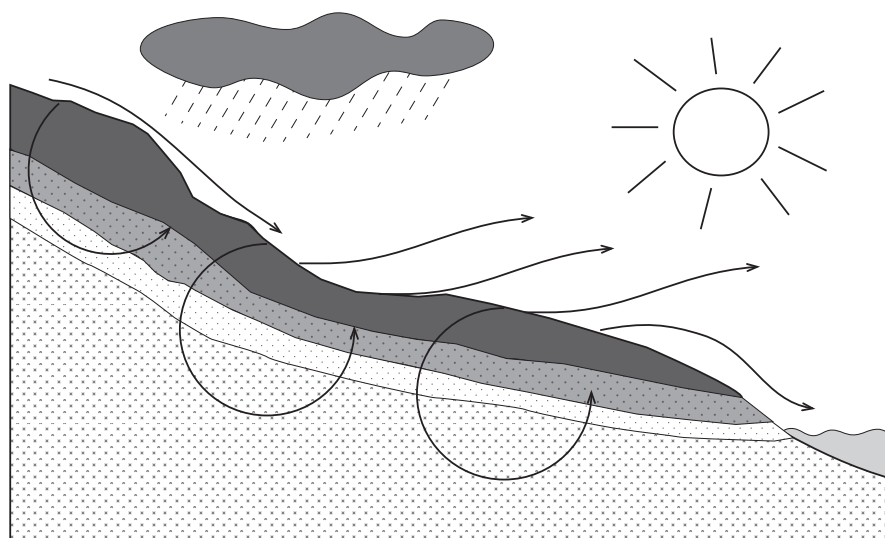
Hypergénna sféra tvorí most medzi živou a neživou prírodou a predstavuje základné východisko existencie ľudskej spoločnosti. Keďže íly a ílové minerály tvoria jej podstatnú a neoddeliteľnú zložku, boli a sú predmetom mnohých štúdií zaoberajúcich sa vznikom a transformáciami ílových minerálov v hypergénnych procesoch. V minulosti boli tieto aktivity ovplyvnené hlavne cieľom spoznať, klasifikovať a prípadne modifikovať procesy v pôdach a hypergénnych ílových ložiskách. V súčasnosti sa do popredia pri poznávaní hypergénnych procesov, do ktorých sa zapájajú íly, stále viac dostávajú otázky ochrany a tvorby životného prostredia.

Najdôležitejším procesom hypergéennej sféry je zvetrávanie. Je to samovoľný proces vznikajúci ako dôsledok neexistencie rovnováhy medzi exogénnymi podmienkami ovplyvňovanými interakciou medzi atmosférou, biosférou, hydrosférou a horninami tvoriacimi litosféru (obr. 6.1). Dôsledkom snahy o vytvorenie rovnovážneho stavu je strata ich pôvodných vlastností a vytvorenie sekundárnych minerálov, ktorých vlastnosti lepšie vyhovujú daným podmienkam.

Íly a ílové minerály (v asociácii s oxidmi a oxyhydroxidmi) patria medzi najdôležitejšie produkty zvet-

rávania. Ale pri zmene podmienok môžu aj ony pomerne ľahko podliehať zmenám, podobne ako ostatné silikátové minerály. V závislosti od intenzity zmien podliehajú lúhovaniu, rozpúšťaniu štruktúry, desilifikácii a vytvárajú nové štruktúry, ktoré sú v daných podmienkach stabilnejšie. Alterácia ílov v hypergénnych procesoch zahŕňa procesy rozpadu a rozpúšťania východiskových minerálov, ale zároveň aj nukleáciu a rast autigénnych minerálov. Ílové minerály sú zdrojom rozpustených látok v povrchových vodách, ale rovnako sa podieľajú na znižovaní ich koncentrácií procesmi iónovej výmeny, sorpcie a kryštalizácie.

Procesy zvetrávania sú podmienené predovšetkým pôvodným zvetrávajúcim materiálom, klímou a morfológiou krajiny. Zahŕňajú fyzikálno-mechanické, chemické a biochemické procesy. Výsledný produkt je vo väčšine prípadov prienikom pôsobenia všetkých troch procesov na pôvodný východiskový materiál. Z pohľadu ílových minerálov má najväčší význam chemické zvetrávanie, samozrejme vždy v neoddeliteľnej súčinnosti s ostatnými procesmi. Poznatky o viacerých aspektoch chemického zvetrávania sú zhrnuté v množstve článkov a monografií (Millot, 1964; Pédro, 1964,



**Obrázok 6.1** Ilustratívny obrázok naznačujúci cyklus hmoty v hypergénej sfére.

1994; Jackson, 1964; Thores, 1985; Chamley, 1989, Weaver, 1989). Z uvedených prác sme zhrnuli základné všeobecné poznatky nevyhnutné na pochopenie hypergénnych procesov a zároveň sme ich doplnili o najnovšie publikované ale aj nepublikované údaje.

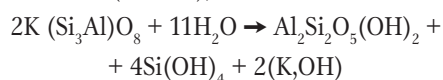
## 6.1 ZÁKLADNÁ CHARAKTERISTIKA HYPERGÉNNYCH PROCESOV

Všeobecne proces chemického zvetrávania možno opísať vzťahom  
 pôvodný minerál + atakujúci roztok = sekundárny minerál + výluh

Na základe zloženia atakujúceho roztoku môžeme procesy rozdeliť na acidolýzu, salinolýzu, alkalinolýzu a hydrolýzu (Pédro, 1979; tab. 6.1)

### HYDROLÝZA

Hydrolýza je najčastejší proces sprevádzajúci zvetrávanie silikátových a alumosilikátových minerálov (ako sú napr. živce, pyroxény, amfiboly, sludy, prírodné sklá), ktoré väčšinou tvoria východiskové materiály pre vznik ťľových minerálov. Všeobecne známym príkladom je hydrolýza ortoklasu (obr. 6.2), z ktorého vzniká kaolinit.

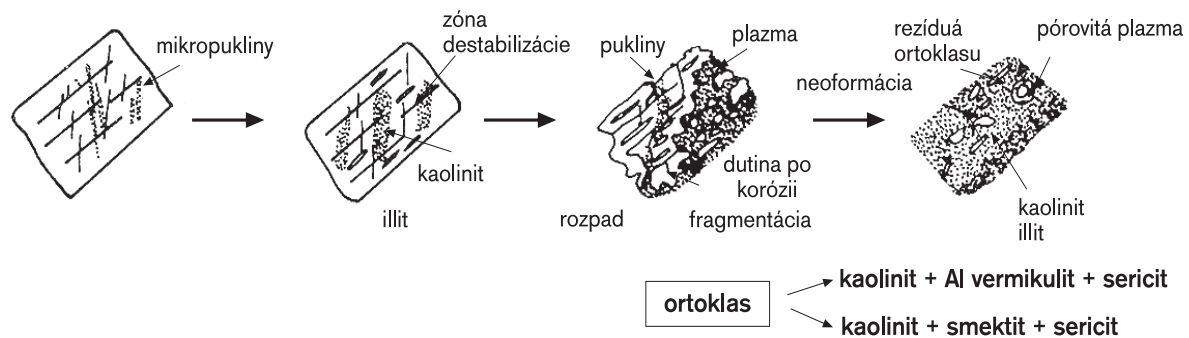


alebo zjednodušene



**Tabuľka 6.1:** Rozdelenie hypergénnych procesov podľa typu atakujúceho roztoku

	pH<5	5<pH<9,6	pH>9,6
<b>Atakujúci roztok s deficitom solí</b>	<b>Acidolýza</b> voda + kyseliny	<b>Hydrolýza</b> voda ± CO <sub>2</sub>	
<b>Atakujúci roztok s prebytkom solí</b>		<b>Salinolýza</b> voda + soli silných kyselín (chloridy, sírany)	<b>Alkalinolýza</b> voda + soli slabých kyselín (karbonáty)



**Obrázok 6.2** Schematické znázornenie hydrolýzy ortoklasu.

Hydrolýza má mimoriadny význam aj z pohľadu kvantitatívneho. Je to reakcia, ktorou vznikajú všetky reziduálne ložiská kaolínov, bauxitov a Al, Ni-lateritov. Vo všeobecnosti platí, že hydrolýzu urýchľujú nasledujúce podmienky:

1. rozpustnosť minerálov;
2. veľký merný povrch (snaha o minimalizáciu povrchovej energie kryštálov);
3. prítomnosť a aktivita organizmov ;
4. premyvný režim v zvetrávajúcom systéme;
5. vysoká vlhkosť a teplota.

Na základe intenzity prebiehajúcich hydrolytických reakcií môžeme hydrolýzu rozdeliť na (Tab. 6.2):

- a) úplnú hydrolýzu;
- b) čiastočnú hydrolýzu.

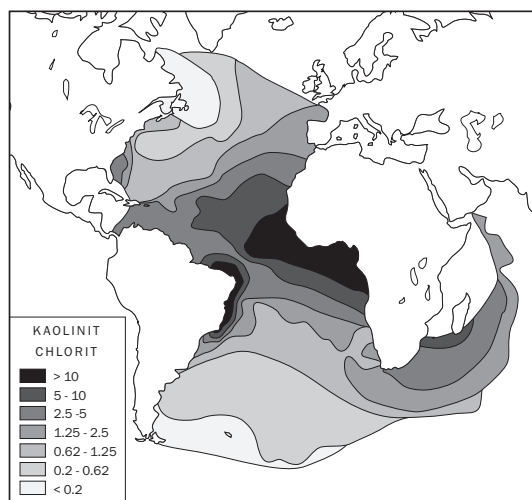
Úplná hydrolýza - alitizácia (pomenovaná podľa Al), predstavuje úplný odnos všetkých alkalických kovov aj kovov alkalických zemín spolu s Si. V minerálnom sys-

téme zostáva predovšetkým Al a Fe vo forme oxidov a oxyhydroxidov (gibbsit, boehmit, diaspór, ferrihydrit, goethit, hematit atď.).

Čiastočná hydrolýza sa delí podľa intenzity na bisialitickú a monosialitickú (pomenované podľa Si, Al). To znamená, že všetky alkalické kovy a kovy alkalických zemín sú odnesené, ale časť Si v systéme zostala a spolu s Al tvorí východiskový materiál pre vznik ílových minerálov. Predpony bi a mono sú odvodené od typu ílového minerálu. Bi značí, že sú dominantne prítomné 2:1 minerály (smektity, illity...). Mono značí, že dominantné sú 1:1 minerály (hlavne kaolinit). Z uvedeného vyplýva, že monosialitická hydrolýza predstavuje intenzívnejší zvetrávací proces ako bisialitická. Uvedené skutočnosti veľmi dobre dokumentujú aj analýzy recentných morských sedimentov, ktoré ukazujú, že v oblasti vlhkých trópov dominuje kaolinit (obr. 6.3)

**Tabuľka 6.2:** Prehľad a charakteristické črty hydrolytických reakcií

Typ hydrolýzy	Bisialitizácia	Monosialitizácia	Alitizácia
Odnos Si	Neúplný	Neúplný	Úplný
Odnos bázičných katiónov (K, Na, Ca...)	Neúplný	Úplný	Úplný
Hlavný typ sekundárnych minerálov	2:1 íly	1:1 íly	Al hydroxidy
Príklad sekundárneho minerálu	Smektity	Kaolinit, halloyzit	Gibbsit



**Obrázok 6.3** Pomer výskytu kaolinitu a chloritu v recentných dnových sedimentoch Atlantického oceánu (upravené podľa Chamley, 1989).

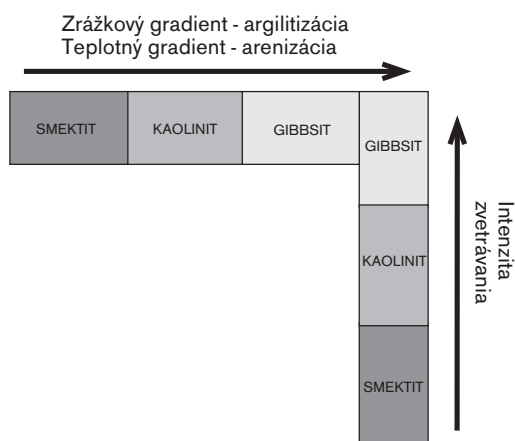
Hydrolytické reakcie môžeme rozdeliť na dva typy podľa dominujúcej klímy (Pédro, 1964; Sequeira Braga et al., 1990):

1. argilitizácia;
2. arenizácia.

Pre obidva základné typy sú charakteristické všetky tri geochemické mechanizmy hydrolyzy - bisialitizácia, monosialitizácia a alitizácia. Rovnako aj sekundárne minerály vznikajúce zvetrávaním silikátových hornín sú pre obidva typy rovnaké - smektit, kaolinit, gibbsit (obr. 6.4). Hrúbka zvetralinového plášťa je tiež porovnateľná a v priemere sa pohybuje okolo 10 m. Odnos pôvodného materiálu sa pohybuje pri arenach od 20 do 45% a pri argilitizácii od 15 do 50%. Sú však medzi nimi aj významné rozdiely, ktoré vyvolávajú potrebu rozdeliť ich na dva typy.

**Argilitizácia** je typická pre tropické klimatické pásmo. Je charakteristická vysokým obsahom sekundárnych minerálov tvoriacich plazmu. Zonalita sekundárnych minerálov je vyvinutá v závislosti od množstva zrážok, lebo priemerná ročná teplota je v celej oblasti relatívne vysoká a konštantná (20-28 °C).

**Arenizácia** je typická pre mierne pásmo. Jej názov pochádza z latinského arena, čo znamená piesok. Súčasný poznatky o arenach s návrhom na vyčlenenie ako samostatný hydrolytický proces zhrnuli Sequeira Braga et al. (1990) na základe detailného štúdia zvetrávacích procesov silikátových hornín atlantickej Európy (západná časť kontinentu výrazne ovplyvňovaná Atlantickým oceánom). Od procesov argilitizácie, charakteristických pre tropické klimatické pásmo, sa líši predovšetkým hrubozrnným skeletom (saproilitom), ktorý obsahuje len nízke množstvo sekundárnych minerálov (plazmy, do 7%). Rozdelenie a zonálnosť geochemických mechanizmov hydrolyzy a sekundárnych minerálov je rovnaké ako pri argilitizácii, ale nezávisí od zrážok (zrážky sú v tejto oblasti vzájomne porovnateľné), ale výhradne od teploty, a tým aj od geografickej polohy. V Európe je možné vyčleniť tri základné oblasti od severu na juh. Najsevernejšia zahŕňa Škandináviu a Škótsko a niektoré vysokohorské terény južnejšie položených oblastí. Mineralogicky je charakteristická prítomnosťou smektitov, vermikulitov a zmiešanovrstevnatých štruktúr. V strednej oblasti dominuje monosialitické zvetrávanie s dominujúcim kaolinitom. Mediteránna oblasť Španielska a Portugalska je typická alitizačnými reakciami s dominujúcim gibbsitom.



**Obrázok 6.4** Schéma laterálneho a vertikálneho priebehu hydrolytických reakcií počas zvetrávania.

## ACIDOLÝZA

Mechanizmus a produkty acidolýzy boli v minulosti oveľa menej predmetom štúdia v porovnaní s hydrolyzou, ale v poslednom období sa jej venuje čoraz väčšia pozornosť. Súvisí to predovšetkým s rozširovaním acidifikácie prírodného prostredia, ktorá sa stáva globálnym problémom. V Európe sa odhaduje, že až 10% pôd je postihnutých acidifikáciou. Acidifikácia môže byť

- a) prírodná;
- b) antropogénna.

**Prírodná acidifikácia** je spôsobovaná hlavne rozpúšťaním plynného oxidu uhličitého ( $\text{CO}_2$ ) vo vode, disociáciou organických kyselín prítomných v humuse, lokálnou oxidáciou sulfidov a biogénnou činnosťou. Kyslé podmienky charakterizované acidolýzou ( $\text{pH} < 5$ ) sú v prírodných podmienkach typické pre chladné mierne pásmo spojené hlavne s kambizemami, resp. kyslými kambizemami.

**Antropogénna acidifikácia** je spôsobovaná viacerými činiteľmi. *Kyslé dažde* - vznikajúce rozpúšťaním oxidov  $\text{SO}_2$  a  $\text{NO}_x$ , ktoré sú najčastejšie produktom spaľovania fosílnych palív, v dažďovej vode sú jedným z najväčších problémov vyvolávajúcim acidifikáciu. Hodnoty pH takto kontaminovaných dažďových vôd klesajú na 4,0 miestami až na 3,0. Kyslé dažde najvýraznejšie zasahujú predovšetkým severnú časť severnej pologule (Škandinávia, Kanada, sever USA). *Produkty banskej činnosti* ako štôlna, haldy hlušínového materiálu, odkaliská po flotačnej a gravitačnej separácii sú ďalším významným zdrojom okysľovania, ktoré síce nepôsobia s veľkým regionálnym dosahom, ale mimoriadne intenzívne (Šucha et al., 1997). Špecifikom kyslých vôd pochádzajúcich z banskej činnosti je veľmi

nízke pH (2-4) a vysoký obsah rozpustených látok (hlavne Fe, Al a síranov, pozri Tab. 6.3).

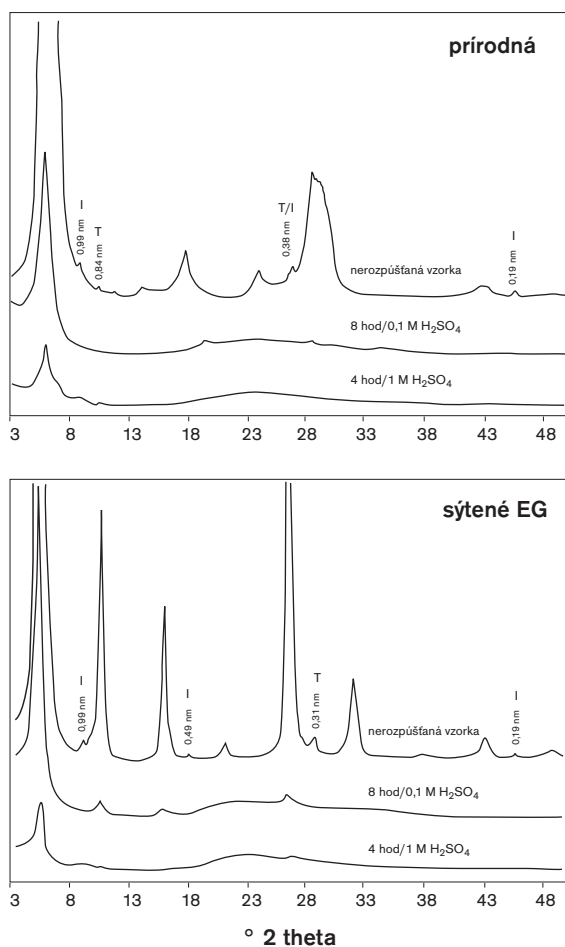
Acidifikácia je viacstupňový proces, ktorý sa v počiatočnej fáze výrazne neprejavuje. V prvej fáze zahŕňa pufračné a neutralizačné reakcie, do ktorých sa zapájajú hlavne prítomné karbonáty, organická hmota a nezapustiteľnú úlohu tu majú aj ílové minerály. Celý komplex týchto reakcií tvorí pufračnú a neutralizačnú kapacitu systému. Keď po istom čase dôjde k prekročeniu prahu pufračnej a neutralizačnej kapacity, predchádzajúce latentné procesy sa prejavujú ako akútna acidifikácia. V takomto štádiu je potom zreteľne možné v relatívne krátkych časových intervaloch (týždne, mesiace) sledovať radikálne zmeny - prudký pokles pH, zničenie rastlinných spoločenstiev, erózia pôdy. Počas oboch etáp - latentnej aj akútnej - však dochádza k acidolytickým procesom, ktoré nie sú výrazne viditeľné, ale sú veľmi nebezpečné, lebo sú spojené so zvýšenou mobilitou a migráciou najrôznejších, často toxických prvkov. Acidifikácia má priame negatívne dôsledky na pôdy a povrchové vody, podzemné vody, rastlinný pokryv. V humusovom horizonte pôd výrazne znižuje jeho sorpčnú schopnosť. Ochudobňuje pôdu o Ca a Mg. Zároveň nízke pH mobilizuje najrôznejšie toxické kovy, ktoré sa postupne dostávajú do vôd (povrchových alebo podzemných), do rastlín a tak postupne prostredníctvom potravinového reťazca až k človeku. Zároveň silný vplyv kyselín na humusový horizont spôsobuje jeho rýchlu likvidáciu, následnú intenzívnu eróziu pôd a s tým súvisiace radikálne zmeny rastlinných spoločenstiev.

Intenzita a rýchlosť acidolýzy závisí od pH atakujúceho roztoku a koncentrácie solí rozpustených v roztoku. Najviac experimentálnych údajov je k dispozícii o reakciách ílových minerálov so silnými kyselinami. Tie-

**Tabuľka 6.3:** Chemické zloženie kyslých banských vôd na lokalite Banská Štiavnica - Šobov. Údaje sú v mg/l. (Šucha et. al., 1997)

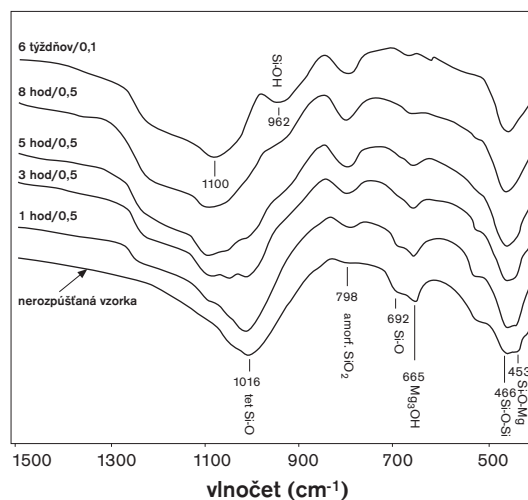
	Fe	Al	Mn	Zn	Cu	Ca	Mg	K	Na	$\text{SO}_4$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3$	pH
<b>1993</b>	3 500	1 060	80,3	8,5	7,9	233	310	0,11	4,2	16 540	2	1	2,05
<b>1996</b>	3 520	1 120	84	10,2	7,5	n	n	n	n	17 890	n	n	2,1





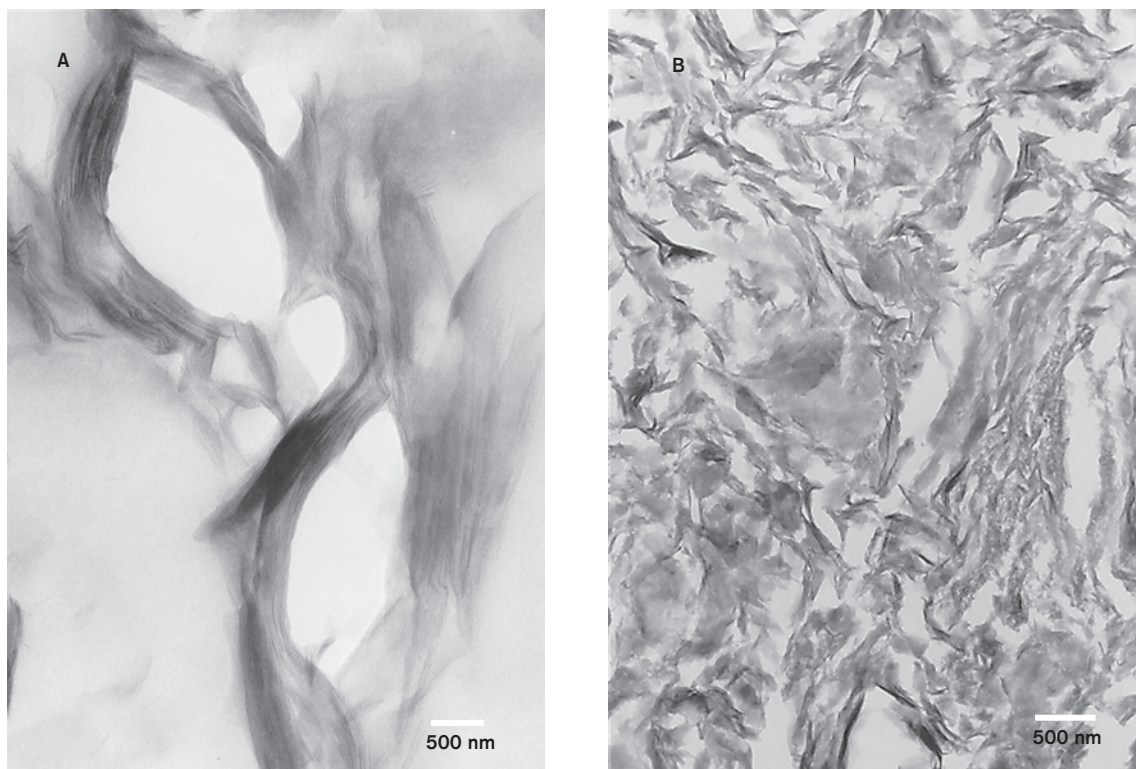
**Obrázok 6.5** Rtg difrakčné záznamy (v prírodnom stave a po sýtení EG) priebehu laboratórneho rozpúšťania saponitu počas 8 hodín v 0,1 M a 4 hodiny v 1M  $H_2SO_4$ . Vrchný rtg záznam predstavuje pôvodný saponit (prevzaté z práce Dubíková, 1999; I=illit, T= tremolit).

to sú predmetom intenzívneho laboratórneho výskumu, lebo sú predpokladom priemyselného využitia flov (hlavne smektitov), ktorého podstata je vo výmene vymeniteľných kationov za protóny, čiastočné narušenie vrstiev kyselinou, zvýšenie porozity a merného povrchu (Komadel, 1997). Zároveň sa tieto reakcie využívajú dlhodobo na spresnenie kryštalochemického vzorca smektitov (Čičel a Komadel, 1994). Ak je smektit vystavený protónovému ataku, v prostredí silných anorganických kyselín prebieha v štruktúre výmena medzi-



**Obrázok 6.6** IČ spektrá saponitu rozpúšťaného v laboratórnych podmienkach 1 hodinu až 6 týždňov v  $H_2SO_4$  (prevzaté z práce Dubíková, 1999).

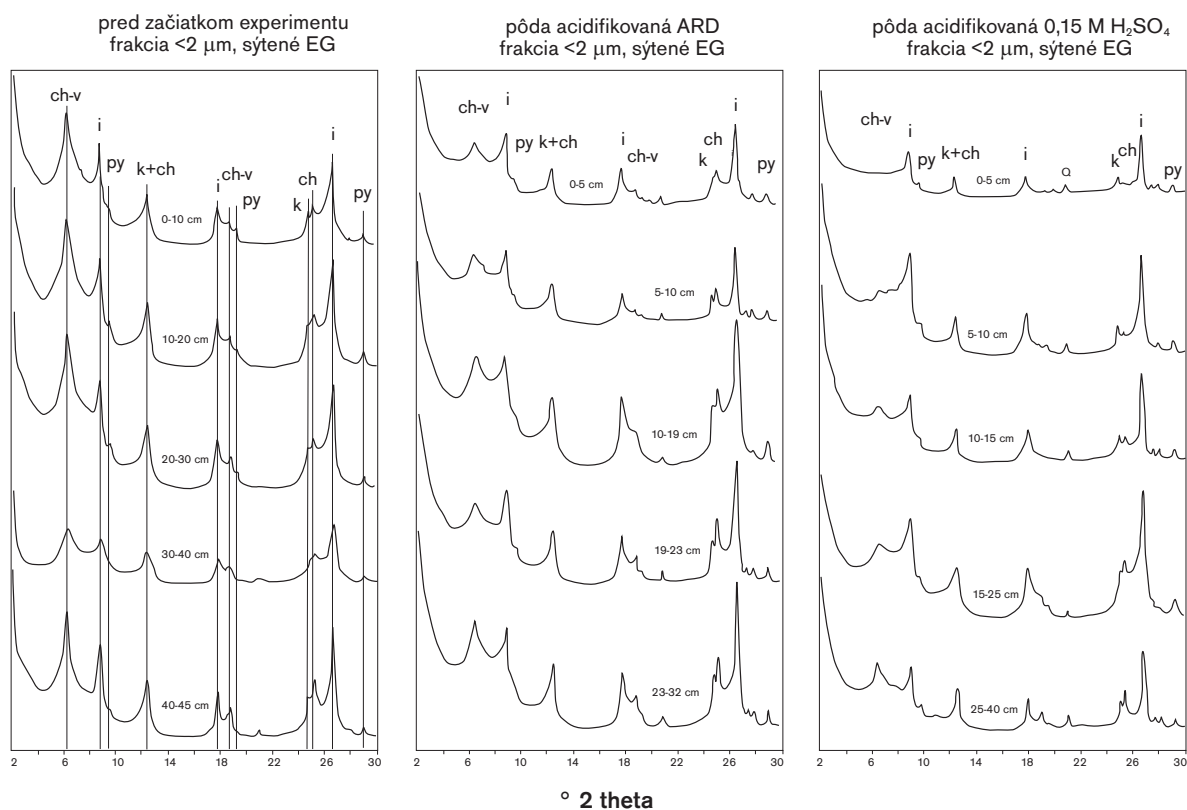
vrstvových kationov za protóny, postupný rozklad siete oktaédrov, úplný rozklad siete oktaédrov, vylúhovanie zvyškov Al viazaného v tetraédroch a úplný rozklad minerálu (Čičel, 1991). Narastanie substitúcií  $Fe^{3+}$  a  $Mg^{2+}$  za  $Al^{3+}$  zvyšuje rýchlosť rozkladu smektitov v HCl (Novák a Čičel, 1978; Madejová et al. 1990; Čičel, 1991) a protónový atak štruktúry prebieha z okrajov častíc rovnako ako z medzivrstvového priestoru. Dostupnosť medzivrstvového priestoru pre protón ovplyvňuje priebeh rozkladu štruktúry smektitu (Čičel, 1991). Smektity s vysokým obsahom Mg v oktaedrickej sieti sa rozpúšťajú rýchlejšie ako smektity s vyšším obsahom Al. Trioktaedrické smektity saponit (obr. 6.5, 6.6 a 6.7) a hektorit majú oktaedrickú sieť zloženú prevažne z Mg a rozpúšťajú sa v anorganických kyselinách oveľa rýchlejšie ako Al smektity (Komadel et al., 1997; Dubíková, 1999). Reakčný produkt smektitov alebo zmiešanovrstevnatého illit-smektitu rozpúšťaných v anorganických kyselinách je amorfný  $SiO_2$  (Komadel et al., 1990). Proces, ktorý prebieha pri výmene kationov  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  za  $H^+$  možno opísať ako dva paralelné deje, ktoré prebiehajú rôznou rýchlosťou: 1. výmena kationov a 2. samovoľná premena H-smektitu na (H, Al, Mg) smektit. Rých-



**Obrázok 6.7** HRTEM fotografie ultratenkých rezov vzorky saponitu A) pred a B) po 8 hodinách rozpúšťania v 0,1 M  $H_2SO_4$  (prevzaté z práce Dubíková, 1999).

losť autotransformácie H-smektitov je kľúčovým procesom celého rozpadu štruktúry z aktívnych centier rozpúšťania, ktoré vznikajú pravdepodobne v miestach substitúcií Al alebo Fe (Čičel, 1991). Podobný proces je sledovaný často u všetkých expandujúcich fylsilikátov v kyslom prostredí prírodných podmienok (pH 4,5-6). V expandujúcich preto, lebo majú prístupné medzivrstvie pre kationovú výmenu, pri ktorej sa pôvodné kationy nahradia  $H^+$ . Oktaédre sú postupne atakované a Al, ako najbežnejší kation oktaedrickej siete, sa postupne presúva do medzivrstvia, kde vznikajú Al-hydroxidové siete, ktoré môžu byť zárodkom premeny expandujúcich ílov na kaolinit (detailnejšie pozri ďalej). Experimentálne sledovanie stability ílov v kyslých podmienkach naznačuje, že mechanizmus premeny je zhodný pri rôznej koncentrácii kyselín, výrazne sa však mení rýchlosť reakcií.

Veľmi dôležitým aspektom sa ukazuje byť koncentrácia rozpustených solí. Čím obsahujú roztoky menej solí, tým sa pri rovnakej koncentrácii protónov, intenzívnejšie prejavuje acidolytická reakcia. Dubíková, (1999) a Dubíková et al. (in press) zdokumentovali výsledky experimentálnej acidifikácie pôdneho profilu kambizeme districkej z lokality Šobov pri Banskej Štiavnici. Neporušený pôdny profil (hrúbka cca 50 cm) odobratý do troch plastových valcov bol periodicky zalievany počas jedného roka destilovanou vodou, 0,15 M kyselinou sírovou, v ktorej koncentrácia protónov zodpovedala kyslému banskému výtoku z lokálneho zdroja, ktorý bol použitý ako tretie atakujúce médium. Osobitosť použitého kyslého výtoku bola v extrémne vysokom obsahu rozpustených solí, hlavne síranov (až 30 g/l). Ílové minerály vzoriek v profile predstavovali zmes illitu, malého množstva pyrofylitu, chloritu, vermikulitu a zmie-

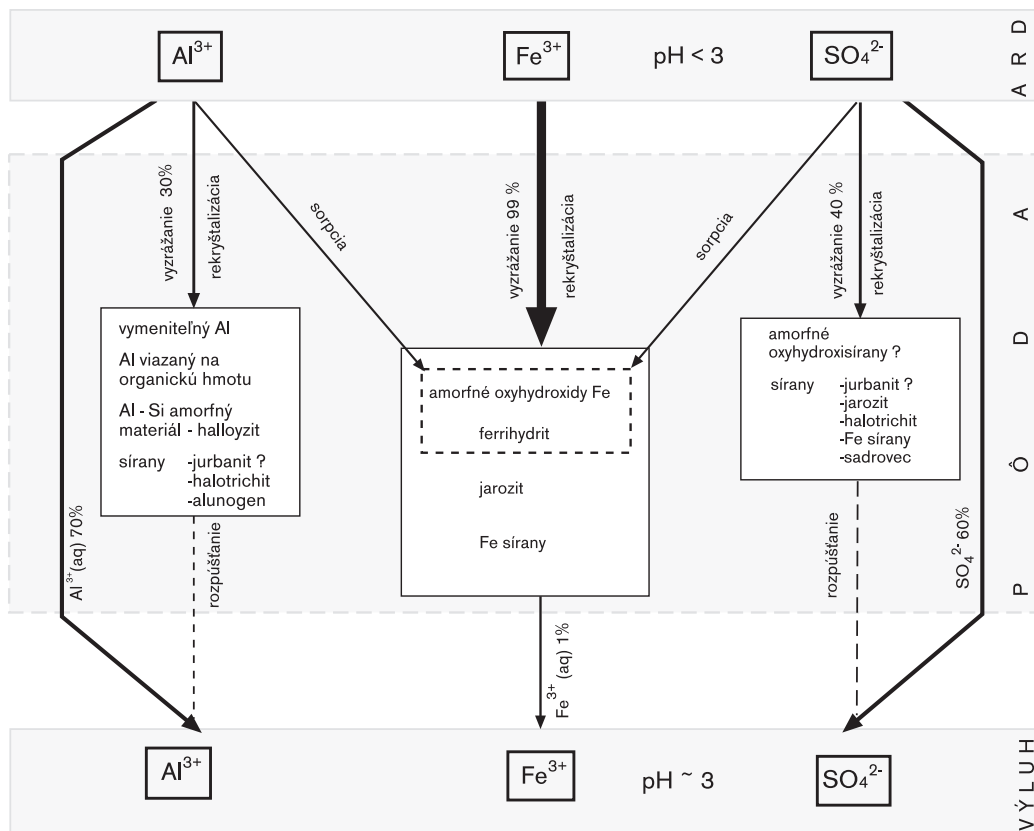


**Obrázok 6.8** Sada rtg záznamov sytých EG ílovej frakcie pôd acidifikovaných v rámci laboratórneho experimentu kyslými horninovými výtokmi (AMD) a kyselinou sírovou (Dubíková et al., in press). Na záznamoch je vidieť rôznu intenzitu rozpúšťania vermikulit-chloritu pôsobením AMD a kyselinou (ch-v = chlorit-vermikulit; i = illit; py = pyrofyilit; k = kaolinit).

šánovrstevnatého chlorit-vermikulitu. Smerom k povrchu sa prejavovalo zvýšené zastúpenie vermikulitu na úkor chloritu (obr. 6.8). Výsledky experimentálneho pôsobenia roztokov ukázali intenzívny rozklad vermikulitových kryštálov predovšetkým 0,15 M kyselinou sírovou. V najvrchnejšej časti profilu sa prakticky všetok vermikulit rozpustil. Intenzita rozpúšťania klesala smerom do hĺbky. Alterácia ílových minerálov kyslým bankým výtokom s rovnakou koncentráciou protónov, ale s vysokou mineralizáciou sa prejavila výrazne slabšie v porovnaní s roztokom kyseliny. Rozpúšťanie ílov počas acidolýzy poskytlo základné stavebné látky pre neoformáciu primitívnych ílových zárodokov, ktoré sú východiskom pre formovanie globulárneho halloyzitu a Fe-halloyzitu, ktoré sa ukazujú byť autigénnymi minerálmi acidifikovaných pôdných prostredí (Dubíková, 1999;

Šucha et al., 2000). Syntetický prehľad interakcií mineralizovaných bankých vôd s pôdami a sumarizácia reakčných produktov je na obr. 6.9 (Dubíková, 1999).

Na základe zhromaždených poznatkov o acidolytických reakciách pozorovaním prírodných, a experimentálnych systémov môžeme acidolýzu v hypergéennej sfére rozdeliť podľa intenzity rozkladu na čiastočnú, pokročilú a úplnú (tab. 6.4). Čiastočná acidolýza je charakteristická pre prírodné procesy prebiehajúce v pôdach a kôrach zvetrávania účinkom prirodzených acidifikačných procesov. Uvoľňovanie Al zo štruktúry minerálov je pomalé a odnos bázických kationov neúplný. Charakteristickými minerálmi vznikajúcimi v takýchto podmienkach sú smektity a vermikulity. Pokročilá acidolýza je charakteristická vyššou aktivitou Al, ktorý sa uvoľňuje rozkladom oktaédrov a migruje do medzivrství expan-



**Obrázok 6.9** Schéma interakcie pôdy a kyslých bankských vôd (prevzaté z práce Dubíková, 1999).

dujúcich ílových minerálov. Časť ílových minerálov sa rozpúšťa a poskytuje stavebný materiál pre neoformáciu halloysitu a pseudokryštalických foriem aluminosilikátov. Prejavy pokročilej acidolýzy môžeme pozorovať v prírodných systémoch s dlhodobým pôsobením kyslých atakujúcich roztokov, ale aj v antropogénne ovplyvnených prírodných prostrediach vystavených účinku kyslých dažďov alebo kyslých výtokov. Úplná acidolýza sa prejavuje intenzívnou migráciou Al (najčastejšie v iónovej forme) a prítomnosťou amorfných foriem  $\text{SiO}_2$  (obr. 6.7). Je charakteristická pre prírodné systémy intenzívne ovplyvnené silne kyslými roztokmi, ktoré sa do prírodného prostredia môžu dostať antropogénnym vplyvom alebo v hydrotermálnom prostredí účinkom vysokosulfidačných roztokov.

Pochopenie procesov zvetrávania vyžaduje dostatok informácií o stabilite rôznych minerálov v rôznych prostrediach. Jedna z možných interpretácií stability ílových minerálov je založená na relatívnej termodynamickej rovnováhe, ktorá umožňuje predpokladať minerálnu fázu, ktorá ovplyvňuje zloženie pôdnych roztokov a určiť priebeh zvetrávacích procesov. K tomu slúžia stabilitné diagramy alebo kalkulácie vychádzajúce z rovnovážnych konštánt získaných pre jednotlivé minerálne fázy (napr. program SOILCHEM; Sposito a Coves, 1988). Napríklad smektit-kaolinit-gibbsit predstavujú jednotlivé fázy postupujúceho zvetrávania (obr. 6.10). Smektit je stabilný, ak roztoky obsahujú vysoké koncentrácie  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , kaolinit pri strednej a gibbsit pri nízkej koncentrácii

Tabuľka 6.4: Prehľad charakteristických znakov acidolýzy

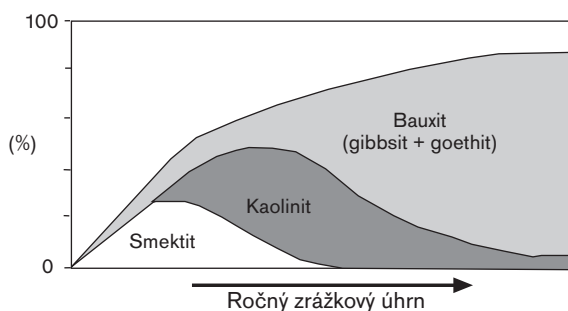
Acidolýza	Čiastočná	Pokročilá	Úplná
Migrácia Al	Slabá	Al migruje z oktaedrov do medzivrství	Intenzívna
Odnos bázických kationov	Neúplný	Úplný	Úplný
Sekundárne minerály	Smektit, vermikulit	Al-hydroxidový smektit a vermikulit, hallozyt	Amorfne formy SiO <sub>2</sub>

H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>. Tieto minerály na druhej strane ovplyvňujú aktivitu Al v pôdnych roztokoch pri danom pH (Kittrick, 1969).

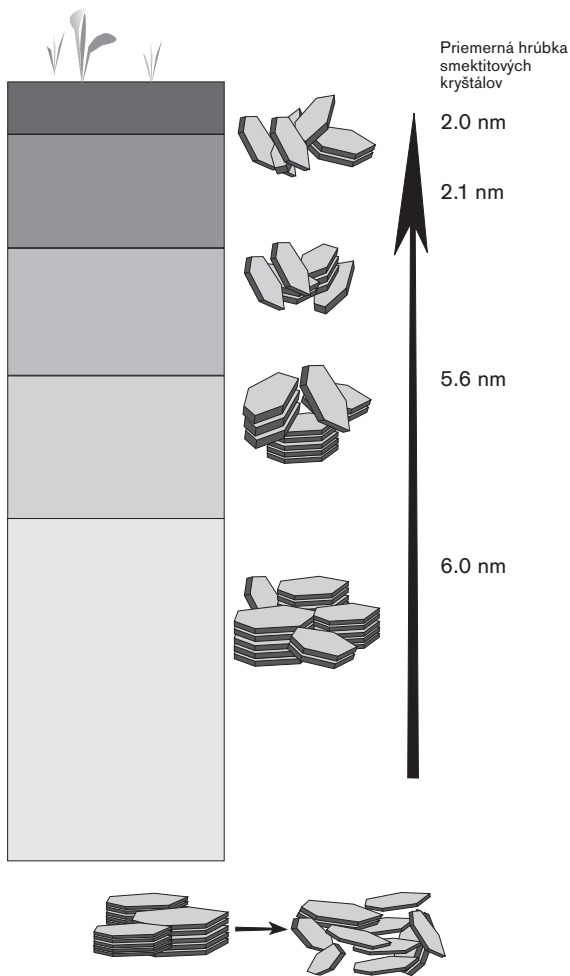
## 6.2 SMEKTITY

Faktory ovplyvňujúce vznik hypergénnych smektitov zahŕňajú úrodnú topografiu, slabú drenáž zvetrávacieho systému a bázické východiskové horniny. Najvhodnejšie podmienky pre vznik smektitu transformáciou sú v hypergénnych podmienkach s nízkou aktivitou K<sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup> a vysokou aktivitou Si(OH)<sub>4</sub>, Mg<sup>2+</sup> alebo Ca<sup>2+</sup> a pH nad 6,5 (ak je pH <6, napríklad slúda zvetráva na vermikulit a následne na kaolinit, Borchart, 1989). Existencia smektitov v hypergénnych podmienkach môže byť spojená s procesmi transformácie, neoformácie, alebo je smektit detritického

pôvodu. Smektity vznikajúce v hypergénnych podmienkach sa výrazne líšia od smektitov vznikajúcich alteráciou ryolitového, andezitového a bazaltového vulkanického skla, ktoré tvoria bentonity alebo bentonitové íly (pozri časť o hydrotermálnom procese). Rozdiely medzi smektitmi vznikajúcimi v pôdach a smektitmi, ktoré sa vyskytujú v bentonitoch, zhrnul Wilson (1987). Pôdne smektity všeobecne obsahujú v štruktúre viac Fe a spadajú do kategórie Fe beidelitov. Rozdiely medzi smektitom vznikajúcim v hypergénnych podmienkach a smektitom vznikajúcim alteráciou vulkanického skla sa podarilo potvrdiť aj pri štúdiu sedimentov dvoch rôznych zdrojových oblastí v neogénnej výplni východoslovenskej panvy. Smektity vznikajúce zvetrávaním flyšových sedimentov mali výrazne vyšší náboj ako smektity pochádzajúce zo súvekových alterovaných vulkanoklastík (pozri časť o diagenéze; Šucha et al., 1993a). Righi et al. (1995; 1997) poskytli zatiaľ najkompletnejšie informácie o vývoji náboja smektitov v hypergénnych podmienkach. Zistili, že nízkonábojový beidelit je najstabilnejší smektit v pôdach a vzniká transformáciou montmorillonitu, vysokonábojového beidellitu alebo vermikulitu. Podľa ich štúdia by tento proces mal prebehnúť počas niekoľkých tisícov rokov. V kôrach zvetrávania nie je vznik smektitov taký jednoznačný, ako dokumentovali Righi et al. (1995; 1997) pre pôdy. Aoudjit et al. (1995) identifikovali v rovnakých zvetrávacích podmienkach v granitickom saprolite smektity rôzneho chemického zloženia. V relatívne bázic-



Obrázok 6.10 Schéma priebehu zvetrávania bazaltových tufov na Havaji (modifikované podľa Sherman, 1952).



**Obrázok 6.11** Rozpad smektitových kryštálov v priebehu zvetrávania bentonitu na ložisku Jelšový potok (podľa Šucha et al., in press b).

kom prostredí s dobrým prietokom vznikali autigénny montmorillonit tvoriaci výplne v jadrách plagioklasoch a biotit bol transformovaný na beidellit.

Hoci je smektit typickým produktom zvetrávania, nemusí byť vždy v rovnováhe s prostredím, v ktorom sa vyskytuje a môže dochádzať k jeho alterácii. Alterácia zahŕňa rozpúšťanie a rozpad smektitových kryštálov (kryštál, ktorý je tvorený viacerými paralelnými 2:1 vrstvami je rozbitý až na monovrstvy, ktoré nie sú dete-

kovateľné röntgenovou difrakciou). Produkt rozpúšťania závisí od podmienok, v ktorých k nemu došlo. Šucha et al. (in press b) potvrdili rozpúšťanie smektitu doprevádzané rozpadom smektitových kryštálov počas pedogenézy kambizeme na styku ložiska Mg-Al montmorillonitu Stará Kremnička - Jelšový potok v slabokyslých podmienkach (pH 4,3 až 5,1) mierneho klimatického pásma. V približne 2 m hrubom profile zahŕňajúcom pôdu a zvetrávaním postihnutý bentonit došlo k degradácii až cca 60% pôvodného smektitu (obr. 6.11). Časť amorfného materiálu sa pravdepodobne stala zdrojom pre neoformáciu kaolinitu, ktorého zastúpenie stúpa smerom k povrchu.

### 6.3 VERMIKULIT

Vermikulit je definovaný ako fylosilikát s nábojom 0,6 až 0,9 na základnú bunku (Bailey, 1980b) čím sa odlišuje od smektitu. Zo sekundárnych fylosilikátov má najrozsiahlejšiu distribúciu veľkosti častíc a môže sa vyskytovať v ílovej až hrubozrnej pieskovej frakcii. Vermikulit bol identifikovaný vo všetkých pôdnych typoch a klimatických oblastiach, ale najčastejšie v pôdach miernej a subtropickej klimatickej oblasti (Douglas, 1989). Trioktaedrický vermikulit sa vyskytuje v ílovej až pieskovej frakcii a vzniká alteráciou biotitu alebo chloritu. Dioktaedrický vermikulit vzniká alteráciou muskovitu, alebo illitu a je často opisovaný ako vermikulit s Al hydroxidmi v medzivrstvách (HIV). Vyskytuje sa väčšinou v kyslých, lúhovaných pôdach. Od 60. rokov je bežne identifikovaný v tropických pôdach, vo veľmi kyslých pôdach, ale aj v slabo lúhovaných pôdach, čo indikuje jeho stabilitu v prostredí intenzívneho zvetrávania a vysokej aktivity Al (Allen a Hajek, 1989).

#### VZNIK VERMIKULITU ZVETRÁVANÍM SLŮD

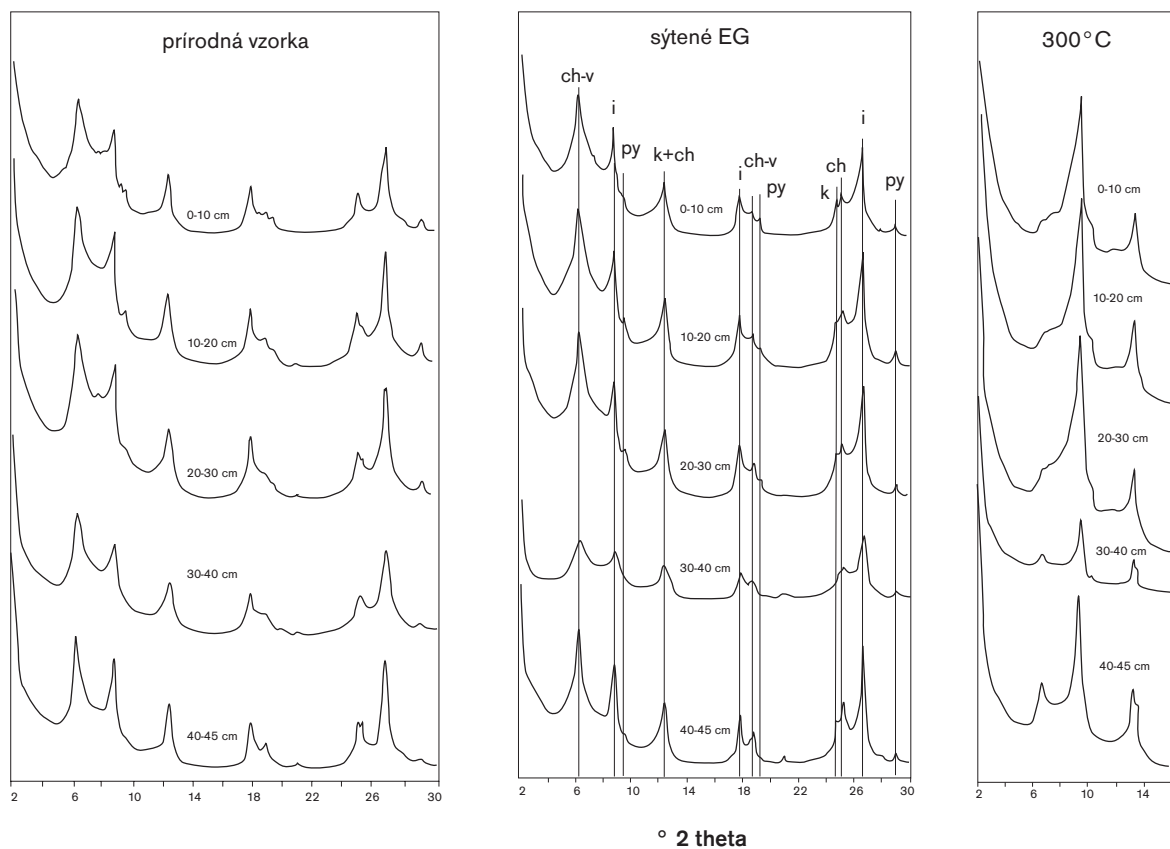
Transformácia slúd je proces najčastejšie opisujúci vznik ílových minerálov v pôdach, hlavne vermikulitu a smektitu (Borchart, 1989; Pozzuoli et al., 1992). April et al. (1986), Barshad (1966) a Hardy (1993) identifikovali vermikulit, ktorý vznikol zvetrávaním illitu, Ban-

field a Eggleton (1988) zvetrávaním biotitu. Pri zvetrávaní sludy na vermikulit dochádza k uvoľneniu  $K^+$  z medzivrstvových pozícií a jeho nahradenie hydratovanými iónmi. Draslík môže byť uvoľňovaný procesom difúzie zo všetkých medzivrstiev, keď je sluda priamo alterovaná na vermikulit, alebo difúziou pozdĺž špeciálnych 00l rovín za vzniku zmiešanovrstevnatej štruktúry sluda-vermikulit (Douglas, 1989). Oxidácia Fe je nevyhnutnou reakciou pri zvetrávaní biotitu na vermikulit (Moon et al., 1994).

### VZNIK VERMIKULITU ZVETRÁVANÍM CHLORITU

Vznik vermikulitu zvetrávaním chloritu je opísaný vo viacerých prácach (Argast, 1991; Righi et al., 1993; Proust et al., 1986; Ross et al., 1982; Murakami et al.,

1996; Senkay et al., 1981) a potvrdený experimentami (Ross a Kodama, 1974; 1976). Vo všeobecnosti platí, že oxidácia Fe je dôležitý faktor pri zvetrávaní chloritu v prírode, čo sa potvrdilo aj pri experimentálnej transformácii (Ross a Kodama, 1976). Okrem celkového obsahu Fe je dôležitá aj jeho distribúcia v štruktúre. Ak sa  $Fe^{2+}$  vyskytuje hlavne v hydroxidovom medzivrstvi, oxidácia prebieha veľmi rýchlo. Ak je  $Fe^{2+}$  lokalizované v oktaedrickej sieti 2:1 vrstvy, priebeh oxidácie je pomalší, spôsobí redukciu náboja a vznik smektitu (Senkay et al., 1981). Transformáciu chloritu na vermikulit cez zmiešanovrstevnatý chlorit-vermikulit je možné identifikovať pomerne ľahko pomocou röntgenovej difrakcie, ako je vidieť na príklade premeny v kambizemi z lokality Šobov pri Banskej Štiavnici (obr. 6.12) (Dubíková et al., in press).



**Obrázok 6.12** Rtg pôvodného profilu na lokalite Šobov, na ktorom je viditeľná tvorba zmiešanovrstevnatého chlorit-vermikulitu na úkor chloritu (ch-v = chlorit-vermikulit; i = illit; py = pyrofylit; k = kaolinit).

## TRANSFORMÁCIA VERMIKULITU NA KAOLINIT

Vytváranie Al-hydroxidových medzivrstiev v expandujúcich ílových mineráloch a vznik zmiešaných štruktúr predstavuje medzistupeň transformácie 2:1 vrstevnatej štruktúry na 1:1 vrstevnatú štruktúru. Výsledky štúdia kórejských tropických pôd naznačujú, že dioktaedrická vermikulitová vrstva s Al-hydroxidmi v medzivrstvi môže byť priamo transformovaná na dve kaolinitové vrstvy (Wada a Kakuto, 1983).

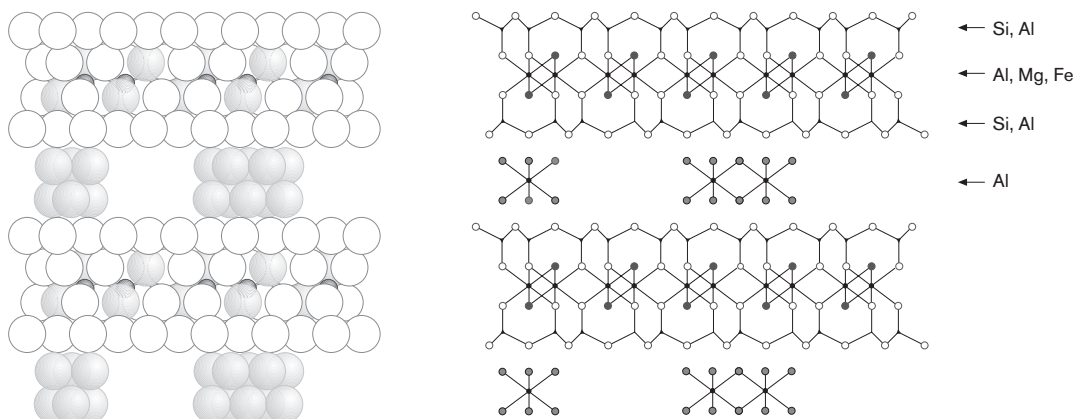
### 6.4 AL-HYDROXIDY V MEDZIVRSTVÍ EXPANDUJÚCICH FYLOSILIKÁTOV

Expandujúce dioktaedrické vrstevnaté silikáty smektit a vermikulit v pôdach a sedimentoch majú často medzivrstvie tvorené nevymeniteľnými Al-hydroxidmi, alebo sú čiastočne "chloritizované" (Rich, 1968, obr. 6.13). Vytváranie Al-hydroxidového medzivrstvia je veľmi dôležitý proces, ktorý vplýva priamo na vlastnosti pôd (Wilson, 1987) a bol opísaný hlavne v kyslých, aktívne lúhovaných pôdnych typoch, charakteristických pokročilou acidolýzou (Carnicelli et al., 1997; Righi et al., 1993; Righi a Meunier, 1991). Dôsledkom vytvárania Al-hyd-

roxidových medzivrstiev v expandujúcich ílových mineráloch je zníženie ich schopnosti expandovať a redukcia kationovýmennej kapacity (Rich, 1968; Argast, 1991). Vo všeobecnosti optimálne podmienky na vznik Al-hydroxidových medzivrstiev sú v pôdach pri pH okolo 5 s nízkym obsahom organickej hmoty a striedaním cyklov sušenia a vlhčenia (Rich, 1968).

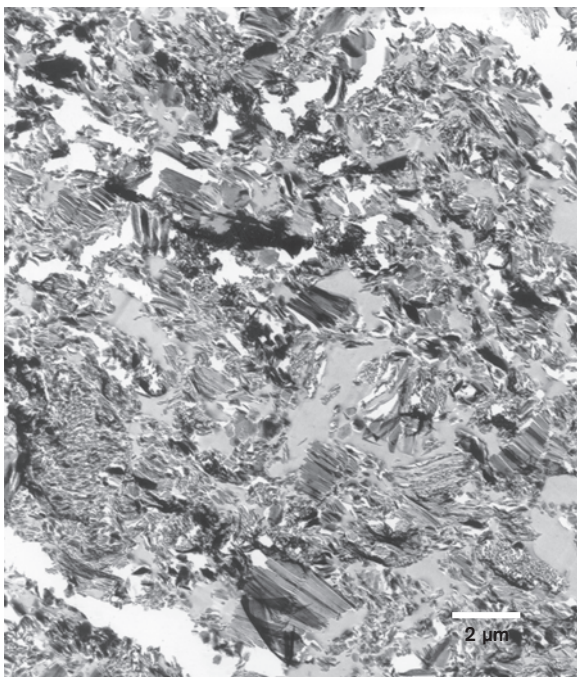
Z hľadiska pôdnej mineralógie je zaujímavé poznanie procesu transformácie sludy na Al-hydroxidový vermikulit v kyslých pôdach (Aoudjit et al., 1996). Tento proces zahŕňa:

1. Mikrorozpad, ktorý začína rozpadom veľkých častíc paralelne s plochou 00l. Tým dochádza k rozpadu častíc obsahujúcich stovky vrstiev na častice s iba niekoľkými vrstvami (obr. 6.14).
2. Transformáciu sludy na zmiešanovrstevnatý biotit (muskovit)-vermikulit a následne na Al-hydroxi vermikulit lúhovaním K. Transformácia muskovitu na Al-hydroxidový vermikulit, okrem uvoľnenia K a rozpúšťania Si, je možná bez veľkých zmien v chemickom zložení. Na druhej strane transformácia biotitu na Al-hydroxidový vermikulit vyžaduje externý zdroj Al a modifikáciu oktaedrickej siete po uvoľnení Fe. V prípade muskovitu zdrojom Al je migrácia Al z tetraedrickej a oktaedrickej siete do medzivrstvia.



**Obrázok 6.13** Schéma štruktúry vermikulitu a smektitu s Al-hydroxidmi v medzivrstvi.





**Obrázok 6.14** HRTEM fotografia rozpadu sludových kryštálov v priebehu pedogenézy.

Vznik Al-hydroxidového vermikulitu zvetrávaním sludy je charakteristický pre kyslé pôdy, častice sú malé, obsahujúce od troch do sedem vrstiev, a sú vždy dioktaedrické bez ohľadu na to, či materský minerál bol dioktaedrický alebo trioktaedrický. Rozpúšťanie postihuje povrchové vrstvy alebo veľké domény častíc a vedie k vzniku viaczložkových gélov bohatých na Fe a Al, ktoré tvoria povlaky na organických rezíduách, alebo individuálne zhluky hojné v ílovej frakcii. Prítomnosť týchto gélov v kyslých pôdach, je dôkazom rozpúšťania primárnych minerálov (Aoudjit et al., 1996).

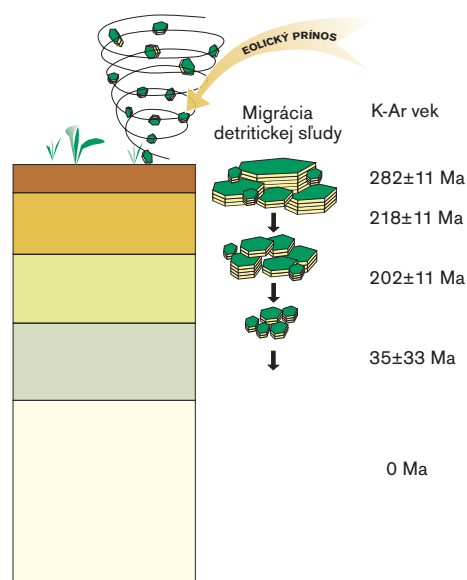
## 6.5 ILLIT A ZMIEŠANOVRS-TEVNATÝ ILLIT-SMEKTIT

Illit (sluda) alebo zmiešanovrstevnatý illit-smektit môžu v hypergénnom prostredí existovať ako detritická alebo autigénna fáza. Detritická sluda je veľmi častou súčasťou hypergénnych procesov. Príkladom jej stability a súčasnej migrácie je zvetrávací profil bentonitu na

Jelšovom potoku (pozri Šucha et al., in press b). Prítomnosť detritickej sludy bola dokázaná pomocou K-Ar datovania, ktoré ukázalo výrazne vyšší vek datovanej sludy v porovnaní so stratigrafickým vekom formácie, v ktorej sa ložisko nachádza (ložisko je miocénneho veku a sludy sú paleozoické). Okrem toho sa ukázalo, že smerom do hĺbky vek slúd v profile klesal. Podarilo sa nám dokázať, že vertikálnou migráciou došlo k veľkostnému rozdeleniu slúd, pričom staršie a väčšie kryštály zostali blízko povrchu a do vnútra profilu migrovali len menšie a zároveň mladšie častice (obr. 6.15). Závislosť medzi vekom a veľkosťou častíc sa jednoznačne prejavila pri datovaní jednotlivých zrnitostných frakcií v rámci jednej vzorky.

V zvetrávacom prostredí môžeme rozlíšiť nasledovné procesy týkajúce sa illitových vrstiev:

- degradácia illitu,
- illitizácia smektitu cyklickým sušením a vlhčením,
- neoformácia illitu a hypergénna illitizácia.

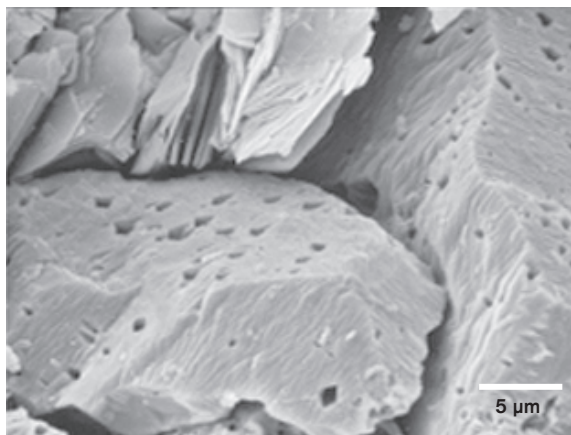


**Obrázok 6.15** Schematické znázornenie vertikálnej migrácie eolickej detritickej sludy na bentonitovom ložisku Jelšový potok, ktoré bolo detekované K-Ar vekmi vzoriek (Šucha et al., in press b).

### DEGRADÁCIA ILLITU

Degradácia illitu, resp. ďalších K-slúd je dlhé roky predmetom záujmu pedológov, lebo predstavuje jeden z najvýznamnejších zdrojov draslíka, prvku nevyhnutného pre výživu rastlín.

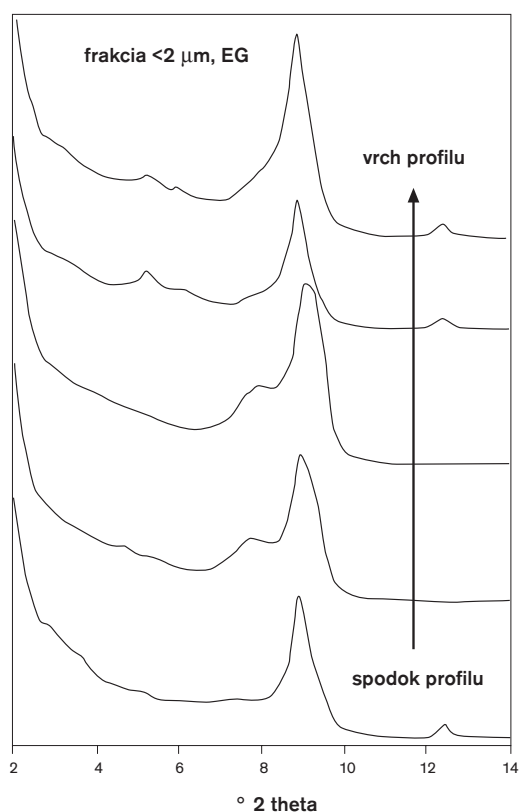
Uvoľňovanie draslíka a s ním spojená degradácia illitu je vo všeobecnosti chápaná ako otváranie illitových medzivrstiev sprevádzané vznikom vermikulitu, resp. Al-hydroxidového vermikulitu a následná transformácia na smektit (White, 1951; Tomita a Dozono, 1972; Robert, 1973; 1987; Romero et al., 1992; Hardy, 1993; Koch et al., 1992; Bouabid et al., 1996). Rozpúšťanie illitu je dokumentované len v jednej práci (Feigenbaum a Shainberg, 1975). Netradičný príklad zvetrávania illitu opisujú Rimmer a Eberl (1982) v podložných íloch uhoľných slojov (nazývané "underclays" alebo "stigmariové pôdy") v Pensylvánii. Ide vlastne o paleopôdy úzko späté s uhoľnými slojami, pod ktorými sa najčastejšie nachádzajú. Sú bohaté na organickú hmotu. Rimmer a Eberl (1982) opísali takýto profil, ktorého mineralogické zloženie predstavovalo v spodnej časti asociáciu bohatú na karbonáty a doprevádzanú plagioklasom, pyritom, illitom, usporiadaným illit-smektitom, kaolinitom a chloritom. Smerom k vrchnej časti profilu (smerom k uhoľnému sloju) sa strácali karbonáty, pyrit bol nahradený sadrovcom a illit, resp. usporiadaný illit-smektit (R1) bol nahrádzaný neusporiadaným illit-smektitom (R0). Tými istými vzorkami sa neskôr, s využitím HRTEM a AEM, zaoberali Elsass et al. (1997), ktorí vyslovili názor na genézu spomenutej minerálnej asociácie. Podľa nich ide o dvoj- až troj-štádiový proces, ktorý zahŕňa v prvom štádiu diagenetickú tvorbu illitu, illit-smektitu a chloritu. V ďalšej fáze, prebiehajúcej v hypergénnych podmienkach, došlo k zvetrávaniu pyritu a vytvoreniu kyslých podmienok, ktoré spôsobili progresívne lúhovanie podložných ílov, otváranie illitových vrstiev a vznik I-S s vyšším podielom expandujúcich vrstiev. Expandabilita I-S vzrastá smerom k uhoľnému sloju, kde je proces lúhovania najintenzívnejší. Celý mechanizmus alterácie illitu a illit-smektitu sa javí ako komplikovanejší



**Obrázok 6.16** SEM fotografia nezvetratej časti profilu Horuša zložená z illitu a pyritu. Kryštály pyritu s charakteristickými stopami po činnosti baktérii.

proces ako je jednoduché otváranie illitu a uvoľňovanie draslíka.

Podobný proces bol študovaný aj v oblasti Hodruše na Slovensku (Dubíková, 1999), kde hydrotermálne alterácie patriace vysokosulfidačnému typu žilnikovo-impregnačnej fázy zrudnenia (Štohl et al., 1994; Kraus et al., 1999) vytvorili alteračnú zónu, ktorá sa nachádzala (alebo následne presunula) na povrch, takže sa na nej mohla vytvoriť pôda spolu s kôrou zvetrávania hrubou asi 3 m. Pôvodná hornina je tvorená prevažne kremeňom, živcami, illitom a pyritom (obr. 6.16). V oxidačných podmienkach zvetrávacieho procesu pyrit zvetráva a vytvára kyslé podmienky, v ktorých sa pH pôdy (merané v destilovanej vode) dostáva k hodnote 3. V najvrchnejších častiach zvetrávacieho profilu sa pyrit už nenachádza a je nahradený jarozitom. Pôvodný  $2M_1$  illit s priemernou hrúbkou častíc (meranou BWA metódou) okolo 11, 4 nm podlieha alterácii smerom k povrchu. Najskôr sa objavuje prímes usporiadaného I-S minerálu, pričom väčšina pôvodného illitu zostáva nezmenená. Následne v najvrchnejších častiach profilu sa illit-smektit stráca a objavuje sa smektit spolu s malým množstvom kaolinitu a chloritu. Kaolinit s chloritom sú s najväčšou pravdepodobnosťou detritického pôvodu (obr. 6.17). Podľa rtg difrakčných záznamov je možné



**Obrázok 6.17** Rtg difrakčné záznamy ilovej frakcie (sýtené EG) zvetrávacieho profilu Hodruša.

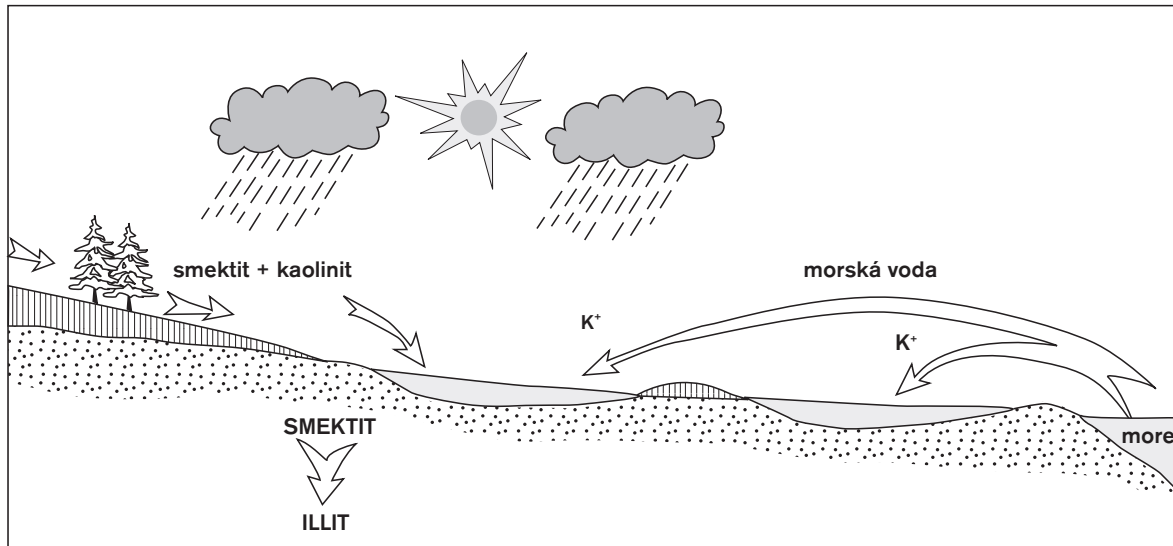
usúdiť, že len veľmi malé množstvo pôvodného illitu podľahlo tejto premene. Všetky sledované vzorky boli podrobené testu vlhčenia a sušenia (podrobnejšie opísané nižšie), ktorý by mal byť indikátorom vrstveného náboja, ale k žiadnej zmene expandujúcich vrstiev nedošlo, čo by malo indikovať relatívne nízky vrstvomý náboj. Tento fakt je pozoruhodný predovšetkým vo vzťahu k názorom, ktoré predpokladajú relatívne vysoký náboj degradovaných (otvorených) illitových vrstiev.

Iný priebeh procesov zvetrávania sme zaznamenali pri sledovaní zvetrávacieho profilu na ložisku hydrotermálneho K-bentonitu obsahujúceho illit-smektit (R1) v oblasti Dolnej Vsi na Slovensku (odtiaľ pochádza vzorka Clay Minerals Society Repository ISCz-1, Šucha et al., in press b). Štúdium opierajúce sa o rtg difrakciu, HRTEM, K-Ar datovanie, FTIR a chemické analýzy uká-

zalo, že časť zmiešanovrstevnatých kryštálov sa v priebehu zvetrávania rozpúšťa alebo delaminuje na monovrstvy. Tento proces jednoznačne prebieha kryštál po kryštále a nie vrstva po vrstve. Celý I-S kryštál sa rozpustí, resp. rozpadne, alebo zostane úplne nezmenený. Zároveň kryštalizuje (pravdepodobne z amorfneho materiálu) malé množstvo smektitu. Tento proces možno sledovať prakticky v celom profile, okrem jeho najvrchnejšej časti (horných 10-15 cm), v ktorej prebiehajú odlišné procesy, ktoré vedú k vzniku illitického I-S až I-V. Tomuto procesu podlieha prítomný illit-smektit aj novotvorený smektit. Zaujímavosťou celého procesu je fixácia amónia v illitovom medzivrství v tomto najvrchnejšom horizonte. Prítomnosť amónia je možné vysvetliť len ako výsledok biochemických procesov, lebo antropogénny prínos je vzhľadom na relatívne veľkú vzdialenosť od akejkoľvek poľnohospodárskej činnosti možné vylúčiť. K-Ar datovanie umožnilo sledovať zmenu relatívneho veku illitových častíc pri strate rádiogénneho Ar pri rozpúšťaní illitu. Zároveň umožnilo detekovanie a kvantifikovanie detritického illitu prineseného eolickou činnosťou.

### ILLITIZÁCIA SMEKTITU SUŠENÍM A VLNČENÍM

Vlhčenie a sušenie je geologicky významný proces vzniku illitových vrstiev transformáciou pri nízkych teplotách (Eberl et al., 1986). Percento vzniknutých illitových vrstiev je úmerné počtu cyklov a náboju pôvodného smektitu. Podľa experimentov Eberla et al. (1986) K-smektity vystavené cyklickému sušeniu a vlhčeniu fixujú draslík ireverzibilne za vzniku náhodne usporiadaného illit-smektitu. Mechanizmus je založený na zachytávaní hydratovaných K iónov v "hexagonálnych" dutinách medzi 2:1 vrstvami. Sušenie a vlhčenie môže mechanicky preusporiadať 2:1 vrstvy okolo K iónu za vzniku stabilnejšieho usporiadania. Sýtenie smektitu draslíkom bez striedania cyklov sušenia a vlhčenia síce produkuje illitu podobné vrstvy, ale táto reakcia je reverzibilná pri sýtení kationom s vyššou hydratačnou energiou. Prakticky rovnako ako  $K^+$  sa pri tejto reakcii



**Obrázok 6.18** Schematický náčrt priebehu nediagenetickej illitizácie procesom sušenia a vlhčenia na styku mora a pevniny.

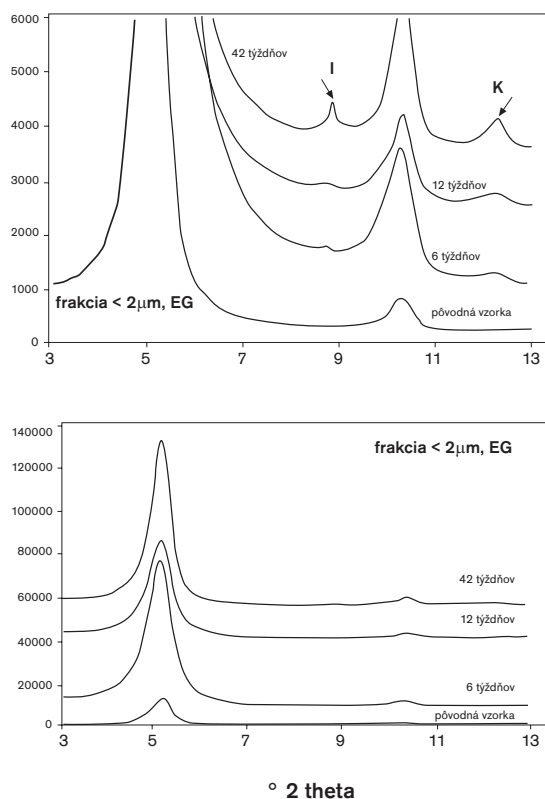
správa  $\text{NH}_4^+$  (Šucha a Širáňová, 1991). Rozhodujúci faktor pre obidva katióny je vrstevný náboj. Výsledky experimentov potvrdili, že čím je vyšší vrstevný náboj, tým je množstvo fixovaného K ( $\text{NH}_4^+$ ) väčšie.

Proces vlhčenia a sušenia je v prírode bežným procesom, ktorý sprevádza obdobia dažďov a sucha, občasné zalievanie pobrežných oblastí morom a ich následné sušenie, alebo kolísanie hladiny podzemnej vody (obr. 6.18). Preto môžeme logicky predpokladať existenciu vyššie opísaného procesu fixácie draslíka pri cyklickom vlhčení a sušení. Je len veľmi málo dôkazov, ktoré by presvedčivo tento proces dokazovali. V niektorých prácach sa tento proces objavuje ako hypotetický predpoklad účinku hypergénnych illitizačných procesov, ktoré sa mohli uplatniť ešte pred diagenetickými procesmi a spôsobiť tak nediagenetickú illitizáciu. Deconinck et al. (1988) sa zaoberali výskumom švajčiarskych a francúzskych jurských sedimentov a za vhodnú interpretáciu illitizačných procesov považujú cyklické sušenie a vlhčenie spojené s evaporitovým prostredím. Šucha et al. (1994) vyslovujú takúto domnienku v súvislosti s posudzovaním preddiagenetickej illitizácie sedimentov v Podunajskej panve.

### NEOFORMÁCIA ILLITU A HYPERGÉNNA ILLITIZÁCIA

Celkovo možno konštatovať, že v tejto oblasti je v súčasnosti stále ešte pomerne málo informácií a mechanizmus, ktorým k vzniku illitu dochádza, je ešte neznámy. Najnovšie výsledky však ukazujú, že významnú úlohu v celom procese pravdepodobne zohráva aj aktivita organickej hmoty a živých organizmov. Napríklad vznik amónneho illitu v najvrchnejšej časti zvetrávacieho profilu, v ktorom dochádza k degradácii illit-smektitu v oblasti Dolnej Vsi (pozri predchádzajúcu časť; Šucha et al., in press b) nie je možné vysvetliť inak ako účinkom baktérií viažúcich dusík. Význam vplyvu baktérií a organických látok na vznik illitu potvrdzujú aj prvé a doposiaľ jediné známe výsledky vzniku illitu pri interakcii s humínovými kyselinami pri nízkych teplotách (60, 80°C), keď z bentonitu a K-bentonitu vznikne ako jeden z produktov alteračných reakcií novotvorený illit (obr. 6.19; Dubíková, 1999).

Okrem toho informácie o neoformácii illitu v spodných častiach zvetrávacích profilov procesom "sericitizácie" v zonálnych plagioklasoch prinášajú Šrodoň a Eberl (1984). Stoch a Sikora (1976) pozorovali vznik se-



**Obrázok 6.19** Rtg difrakčné záznamy laboratórneho experimentu, pri ktorom boli pri teplote 80 °C zahrievané vzorky bentonitu Jelšovský potok s humínovými kyselinami po dobu 6 až 42 týždňov. Na záznamoch je vidieť reflexy novovytvoreného illitu (I) a kaolinitu (K).

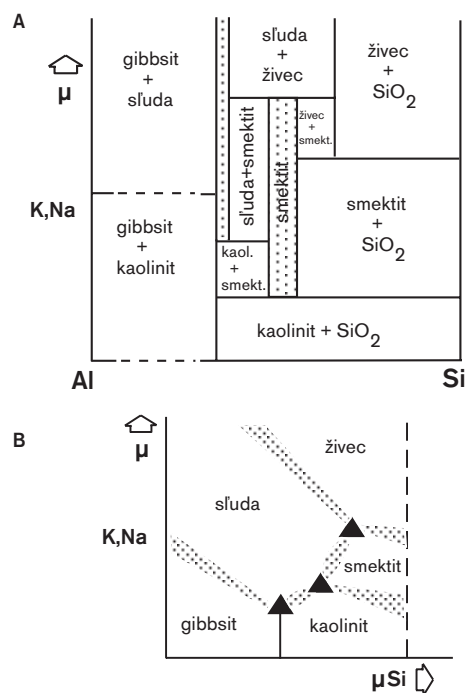
kundárnej dioktaedrickej slúdy v spodných horizontoch kaolinizovaného granitu, podobne ako Kraus (1989).

## 6.6 KAOLINIT A HALLOYZIT

Kaolinit patrí k najbežnejším minerálom kaolinit-serpentinovej skupiny. Halloyzit má rovnaký teoretický  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  pomer ako kaolinit, ale vyznačuje sa vyšším obsahom vody (Weaver a Pollard, 1973). Kaolinit a halloyzit sa rozlišujú primárne na základe morfológie a štruktúry. Kaolinit sa považuje za jeden z najstabilnejších sekundárnych silikátov, avšak pribúdajú dôkazy, podľa ktorých vermikulit s Al-hydroxidmi v medzivrstvách je v niektorých podmienkach rovnako stabilný ako

kaolinit (Allen a Hajek, 1989). Kaolinit je dominantným minerálom flovej frakcie tropických a lateritických pôd.

Kaolinit v hypergénnom prostredí vzniká prevažne monosialitickým zvetrávaním alkalických hornín, živcov a slúd, ale prakticky každá silikátová hornina alebo minerál môže byť alterovaná na kaolinit, ak sú na to vhodné podmienky po dostatočne dlhý čas (obr. 6.20; Weaver a Pollard, 1973). Tento proces je rozhodujúcou mierou zodpovedný za jeho existenciu v lateritoch a v reziduálnych ložiskách kaolínov, ktoré majú mimoriadny ekonomický význam. Historicky dobre známe sú reziduálne ložiská v západných Čechách okolo Karlových Varov a Horní Břízy (Kraus a Kužvart, 1987). V súčasnosti azda najperspektívnejšie reziduálne kaolíny sa nachádzajú na Ukrajine (Petrov a Čuchrov, 1977). Na Slovensku je najdôležitejším reziduálnym kaolínovým ložiskom Horná Prievara (Kraus, 1989).



**Obrázok 6.20** Stabilitné diagramy zvetrávania granitu (Velde a Meunier, 1987). A) Systém s dvoma stabilnými komponentami (Si, Al) a jednou premennou ( $\mu\text{K}$ , Na). B) Systém s jedným stabilným (Al) a dvoma premennými komponentami ( $\mu\text{K}$ ,  $\mu\text{Si}$ , Na).

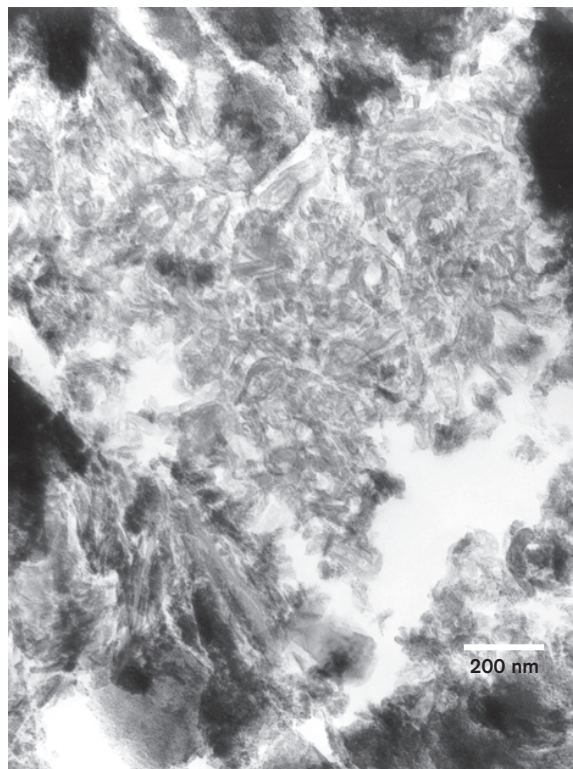
Priamo v hypergénnom prostredí vzniká kaolinit premenou zo smektitu (resp. vermikulitu) aj z alofánu. Prechodným štádiom je často zmiešanovrstevnatý kaolinit-smektit (pozri ďalej). Hypergénny vznik kaolinitu experimentálnym účinkom humínových kyselín na ílové minerály sledovala Dubíková (1999). V experimentoch boli smektit a zmiešanovrstevnatý illit-smektit zmiešané s prírodnými humínovými kyselinami vyextrahovanými z humusového horizontu pôdy a zahrievané vo vodnom prostredí pri nízkych teplotách (60 a 80 °C) počas 42 týždňov. Zhodnotenie výsledkov ukázalo vznik kaolinitu pravdepodobne z amorfného materiálu vzniknutého rozpúšťaním východiskového materiálu (obr. 6.19).

Stabilita kaolinitu v prírodných podmienkach závisí od jeho kryštalinity, ktorá odráža dynamiku vývoja profilu a aktivitu vody, ktorá závisí od veľkosti pórov a vlhkosti profilu. Pre vývoj kaolinitových pôd je charakteristické (Tardy, 1982):

- neusporiadaný kaolinit, halloyzit, imogolit a alofán vznikajú v mladých pôdach, na kontakte s materskou horninou na úkor nestabilných minerálov a všeobecne, keď materská hornina zvetráva veľmi rýchlo,
- zvetrávaním odolných minerálov vzniká malé množstvo dobre kryštalického kaolinitu, ktorý je menej rozpustný ako neusporiadaný kaolinit,
- časom a postupujúcim zvetrávaním narastá hrúbka profilu, amorfný materiál a neusporiadaný kaolinit je nahradzovaný kryštalickým kaolinitom.

Vznik kaolinitu transformáciou montmorillonitu a beidellitu v kyslých pôdach opísali Karathanasis a Hajek (1983) a transformáciu biotitu a muskovitu na kaolinit Stoch a Sikora (1976) a Banfield a Eggleton (1988). Wada a Kakuto (1983) opisujú vznik kaolinitu transformáciou Al-hydroxidového vermikulitu.

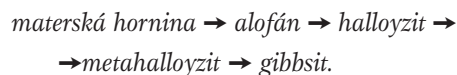
Halloyzit sa vyskytuje v pôdach v menšom množstve ako kaolinit a zriedkavo je dominantným minerálom v rámci celého pôdneho profilu (Allen a Hajek, 1989). Je identifikovaný väčšinou v dvoch pedogenetických prostrediach:



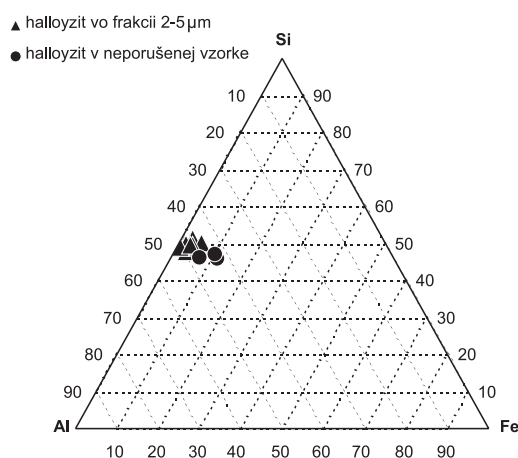
**Obrázok 6.21** HRTEM fotografia globulárneho halloyzitu z acidifikovanej pôdy na lokalite Šobov (prevzaté z práce Šucha et al., in press a).

1. V pôdach vzniknutých na vulkanickom popole, kde zvetrávanie postupuje podľa schémy  
*vulkanický popol* → *alofán* → *halloyzit*.

Príkladom je zvetrávanie bazaltových hornín v tropickej oblasti Kamerunu (Siefferman a Millot, 1969). V oblasti, kde sa vyskytujú obdobia sucha, vzniká vo vrchných horizontoch halloyzit a v dôsledku dehydratácie je nahradený metahalloyzitom a gibbsitom. Zvetrávanie postupuje podľa schémy:



Na základe pozorovaní pomocou elektrónovej mikroskopie sa dokázalo, že halloyzit môže vznikáť aj priamo z primárneho minerálu, napríklad zvetrávaním plagioklasu v pôdach na vulkanickom popole (Tazaki, 1979) alebo zvetrávaním živcov (Kirkman, 1981).



**Obrázok 6.22** Chemické zloženie globulárneho halloyzitu z lokality Šobov analyzované energiovo-disperzným analyzátorom (prevzaté z práce Šucha et al., in press a).

2. V spodných častiach profilov silne zvetraných graniťov (saprolit).

Pôdy vyvinuté na kryštalických a metamorfovaných horninách v Galícii (Španielsko) sú charakteristické vysokou koncentráciou 1:1 fylosilikátov a gélov (Romero et al., 1992). Pomocou HRTEM a mikroanalýzy boli identifikované rôzne typy gélov, ktoré sú podľa ich zloženia (Fe, Al alebo Si-Al) transformované na goethit, gibbsit, primitívne formy ílov alebo halloyzit. Halloyzit je metastabilný a s intenzitou zvetrávania je transformovaný na kaolinit. Proces zvetrávania vyjadruje nasledovná schéma (Romero et al., 1992):

*rozpúšťanie primárnych minerálov → vznik gélu →  
→ alofán → primitívne formy ílov → vznikajúci  
halloyzit → rôzne formy halloyzitu → kaolinit*

Existuje veľa hypotéz na vysvetlenie množstva tvarov halloyzitu. Latkovitý a tubulárny halloyzit vznikajú priamo zvetrávaním živcov, globulárne tvary halloyzitu pravdepodobne kryštalizujú z gélu (Kirkman, 1981; Banfield a Eggleton, 1990; Romero et al., 1992). Na základe korelácie morfológie a chemického zloženia, ktoré sú pozorovateľné v rámci jednej vzorky, sú evidentné rozdiely medzi tubulárnym a globulárnym

halloyzitom. Tubulárny halloyzit na rozdiel od globulárneho neobsahuje Fe. Rozdiely medzi dlhým a krátkym tubulárnym halloyzitom sú v pomere  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Tazaki, 1982).

Šucha et al. (in press a) identifikovali globulárny halloyzit ako produkt antropogénneho vplyvu kyslých bankských vôd na kambizem v oblasti Šobova (pri Banskej Štiavnici). Relatívne veľké množstvo globulárneho halloyzitu (obr. 6.21) bolo identifikované len v acidifikovaných pôdach ( $\text{pH} < 3,5$ ) postihnutých pokročilou acidolýzou. Chemické zloženie halloyzitu, stanovené analytickou elektrónovou mikroskopiou, ukazuje na značnú prímies Fe v štruktúre (obr. 6.22).

### ZMIEŠANOVRSTEVNATÝ KAOLINIT-SMEKTIT (EXPANDUJÚCI MINERÁL)

Je typickým pôdnym minerálom. Pre jeho vznik počas pedogenézy predpokladajú Hughes et al. (1993) vo všeobecnosti existenciu nasledujúcich podmienok:

1. zdrojový 2:1 minerál s vysokým obsahom Al a Fe,
2. vlhkú až polosuchú klímu,
3. dostatočný odnos  $\text{SiO}_2$  (predpokladá sa odnos predovšetkým účinkom rastlín),
4. premyvný režim,
5. dostatočný čas.

Zmiešanovrstevnatý kaolinit-smektit (expandujúci minerál, K-E, pozri článok 4.9.3) je častý a tvorí podstatnú zložku austrálskych pôd vzniknutých na bázičných vyvretých horninách (Norish a Pickering, 1983). Podľa Yerima et al. (1985) je vznik K-E ovplyvňovaný stupňom vývoja pôd, premyvným režimom, pomerom  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , prítomnosťou voľných oxidov Fe a topografickou pozíciou. Vo všeobecnosti je vysoký obsah Fe významným faktorom vplyvujúcim na existenciu K-E.

Celkovo možno konštatovať, že K-E minerály sú v hypergéennej sfére výrazne častejšie, ako sa predpokladá, a ich častejšie opisovanie je limitované hlavne problémami pri identifikácii. V prípade venovania väčšej pozornosti K-E sa ukazujú možnosti jeho využitia ako indikátora hypergéenných procesov, uplatňujúceho sa

hlavne pri kvantifikácii zvetrávania. Fakt, že K-E je prítomný len v reakčnom rade:

*zdrojový 2:1 minerál* → K-E ů kaolinit,

ale nie v reakčnom rade:

*halloyzit* → kaolinit,

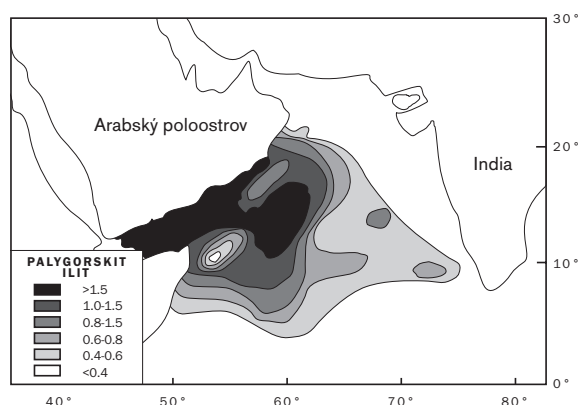
dáva možnosti pre ďalšie geologické a pedologické interpretácie.

V kyslých pôdach transformácia smektitu na kaolinit je kombináciou štruktúrnej reorganizácie, rozpúšťania a vyzrážania. V kyslom prostredí dochádza k vytváraniu Al-hydroxidových medzivrstiev, ktoré sú nevyhnutné pre proces transformácie smektitu na kaolinit (Karathanasis a Hajek, 1983).

Šucha et al. (1993) opísali K-E minerál ako produkt možnej kombinácie hypergénnej a postvulkanickej hydrotermálnej alterácie andezitových hornín v oblasti Javoria. Prostredie, v ktorom K-E vznikol, je charakteristické vysokým obsahom Fe a smektitu, resp. illit-smektitu s vysokým obsahom expandujúcich vrstiev.

## 6.7 PALYGORSKIT A SEPIOLIT

Palygorskit a sepiolit sa vyskytujú v rôznych prostrediach na zemskom povrchu vrátane morských a kontinentálnych sedimentov, hydrotermálne alterovaných hornín a pôd. Nízka stabilita týchto minerálov limituje ich výskyt na arídne a semiarídne pásma (Singer, 1989; Weaver a Pollard, 1973). Vhodným príkladom podporujúcim tieto tvrdenia je koncentrácia palygorskita v recentných morských sedi-



**Obrázok 6.23** Distribúcia palygorskita vyjadrená ako pomer obsahu palygorskita/illit v morských sedimentoch v blízkosti Arabského poloostrova (podľa Chamley, 1989).

mentoch z blízkeho Arabského poloostrova, ktorý je charakteristický arídnu klímou (obr. 6.23).

Pedogenetický palygorskit môže vznikáť alteráciou smektitu. Palygorskit je stabilnejší ako smektit v prostredí s vysokým pH a vysokou aktivitou Mg a Si v roztokoch. Asociácia týchto dvoch minerálov však nemusí naznačovať transformáciu v tuhom stave (Singer, 1989). Vznik autigénneho palygorskita kryštalizáciou z roztokov je spojený so špecifickými pedologickými a geomorfologickými podmienkami a vysokou koncentráciou Mg a Si, ktoré môžu byť dosiahnuté v pôdach ovplyvnených stúpajúcou hladinou podzemnej vody a silnou evaporáciou, alebo ostrými textúrnymi prechodmi. Sepiolit sa vyzrážava z roztokov, ktoré neobsahujú reaktívny Al (prevažne v koloidnej forme) a kde množstvo rozpustných alkálií je nízke pre tvorbu smektitu (Paquet et al., 1987). Sepiolit je v pôdach veľmi vzácny (Singer, 1989).



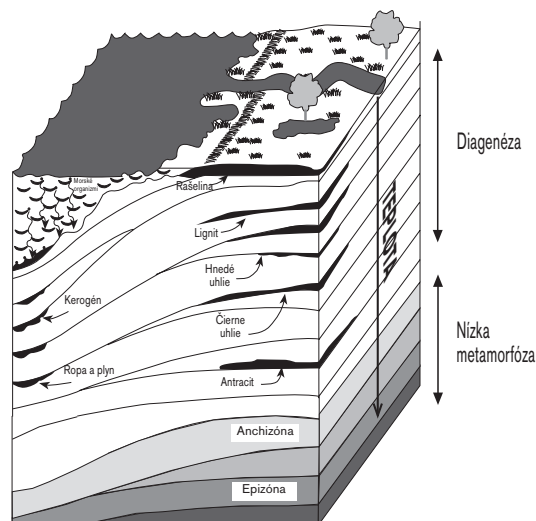
## DIAGENETICKÉ A METAMORFNÉ PROSTREDIE

V tejto časti sa budeme venovať procesom, do ktorých sa ílové minerály zapájajú počas postsedimentárnej premeny, ktorú rozdeľujeme na diagenézu a slabú (nízku) metamorfózu (anchimetamorfóza a epimetamorfóza). Hlavným horninovým prostredím, v ktorom ílové minerály do týchto procesov vstupujú, sú jemné klastické sedimenty - íly, ílovce a bridlice. Výrazne menší význam majú v pieskovochoch. V chemogénnych sedimentoch je ich kvantitatívne zastúpenie a aj indikačný význam najnižší. Vzhľadom na to, že ílové minerály existujú a kontinuálne menia svoje vlastnosti v diagenetickom aj nízkometamorfnom štádiu, budeme sa zaoberať obidvomi štádiami vývoja sedimentárnych hornín naraz (obr. 7.1).

### DIAGENÉZA

Pod diagenézou budeme v tejto práci rozumieť všetky zmeny, ktoré sa v sedimentoch uskutočnia od uloženia až po anchimetamorfózu. V teplotnom vyjadrení je to interval medzi teplotou sedimentácie a teplotou 200 °C, ktorá by mala byť hranicou začiatku anchimetamorfózy - prechodnej etapy medzi diagenézou a metamorfózou (Frey, 1987). Rozdeľujeme ju na: 1. rannú, 2. strednú a 3. neskorú. Základnými faktormi kontroľu-

júcimi diagenetickými procesmi sú teplota, tlak, čas, zloženie pórových roztokov a minerálne zloženie detritického materiálu. Ekvivalentom neskej diagenézy je v ruskej geologickej literatúre epigenéza (Kosovskaja a Šutov, 1961; 1970). Autori zaoberajúci sa otázkami pre-



**Obrázok 7.1** Schematické znázornenie priebehu diagenetických procesov, v ktorých hrajú významnú úlohu ílové minerály.

meny organickej hmoty v postsedimentárnom procese často používajú termín katagenéza a metagenéza (Tissot a Welte, 1978), ktoré sú ekvivalentom strednej, neskorej diagenézy až anchimetamorfózy.

### ANCHIMETAMORFÓZA

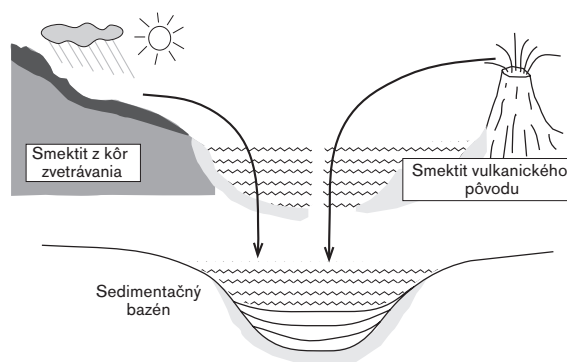
Podľa prác viacerých autorov (pozri súhrnné práce Dunoyer de Segonzac, 1970; Weaver, 1984; 1989; Frey, 1987, Frey a Robinson, 1999) je anchimetamorfóza považovaná za postsedimentárnu premenu, ktorá prebieha v teplotnom intervale medzi 200 a 300 °C. Predstavuje medzistupeň medzi diagenézou a nízkou metamorfózou tzv. epizónou alebo epimetamorfózou, ktorej ekvivalentom je metamorfnná zeolitová fácia, resp. fácia zelených bridlíc. Anchimetamorfóza je niekedy označovaná ako veľmi nízka metamorfóza. V tejto práci ju budeme rozdeľovať na skorú a neskorú. Prechod medzi neskorou diagenézou a skorou anchimetamorfózou je pozvoľný a v mnohých prípadoch relatívne ťažko identifikovateľný. Významnú úlohu pri praktickom riešení geologických problémov zohráva tzv. kryštalinita illitu (pozri ďalej), ale aj rôzne indexové fylosilikáty, ktoré sa vyskytujú výlučne v tomto teplotnom intervale. Indikačný význam ílových minerálov v anchimetamorfóze je stále ešte veľmi výrazný, ale prechodom do epimetamorfnej zóny postupne zaniká v dôsledku ich teplotnej nestability.

## 7.1 REAKČNÝ MINERÁLNY RAD SMEKTITŮ ZMIEŠANOVRSŤEVNATÝ ILLIT-SMEKTITŮILLITŮ ÚMUSKOVIT

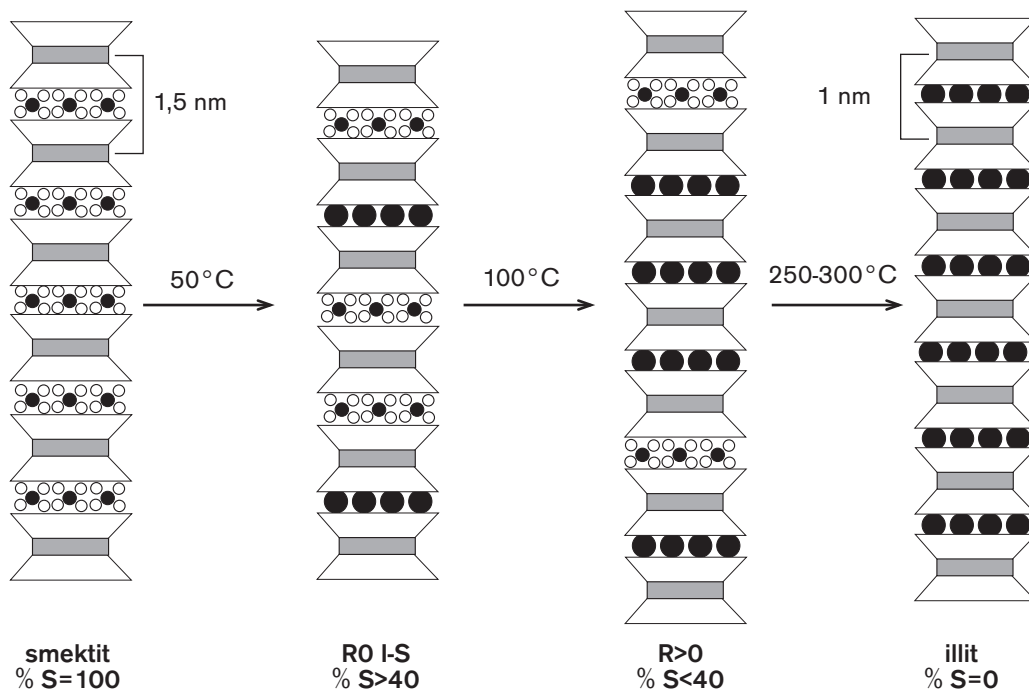
Minerály patriace do tohto reakčného radu predstavujú kvantitatívne aj kvalitatívne mimoriadne významnú časť vrstevnatých silikátov. Podľa geochemických prepočtov predstavujú až 30 hm% všetkých klastických sedimentov (Šrodoň, 1987). Kvantitatívne je o niečo viac zastúpený len kremeň.

### 7.1.1 SMEKTIT

Smektit je typickým detritickým minerálom prichádzajúcim do sedimentárnych bazénov z kôr zvetrávania alebo z alterácií vulkanického skla (obr. 7.2). Jeho stabilita je v postsedimentárnych podmienkach veľmi obmedzená, preto je aj jeho indikačné využitie limitované. Typ smektitu nám môže indikovať zdrojovú horninu (pozri kapitolu o hypergennom prostredí) a vymeniteľný kation môže indikovať prostredie, v ktorom smektit sedimentoval. Vo všeobecnosti trioktaedrické smektity indikujú bázické až ultrabázické zdrojové horniny, alebo evaporitové formácie (napr. Chamley, 1989; Kossovskaja a Drits, 1990; Biroň et al., 1999). Toto platí len v prípade, že neide o resedimentovaný smektit z geologickej formácie, ktorá neprekonalala postsedimentárnu teplotu vyššiu ako 50 °C. Sodík vo vymeniteľnej pozícii smektitov dokumentuje slané, morské prostredie sedimentácie. Význam smektitov pre procesy diagenézy v sedimentoch spočíva predovšetkým v ich schopnostiach sorbovať a zadržiavať veľké množstvo vody a organických látok, ktoré si zachovávajú až do vyšších štádií diagenetickej premeny, keď sú tieto uvoľňované a stávajú sa dôležitou súčasťou diagenetických fluid. V klasickom sedimente, ktorý je kontinuálne po uložení pod vplyvom postupných postsedimentárnych



**Obrázok 7.2** Schematické znázornenie hlavných zdrojov smektitu.



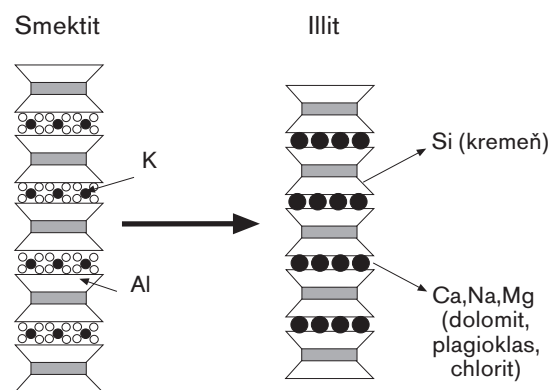
**Obrázok 7.3** Schéma premeny smektitu na illit cez zmiešanovrstevnatý minerál illit-smektit pri zvýšenej teplote.

premien charakteristických zvyšujúcou sa teplotou smektity nevznikajú. Výnimkou sú len niektoré pieskovce, v ktorých môžu smektity kryštalizovať v pórovom priestore z pórových roztokov.

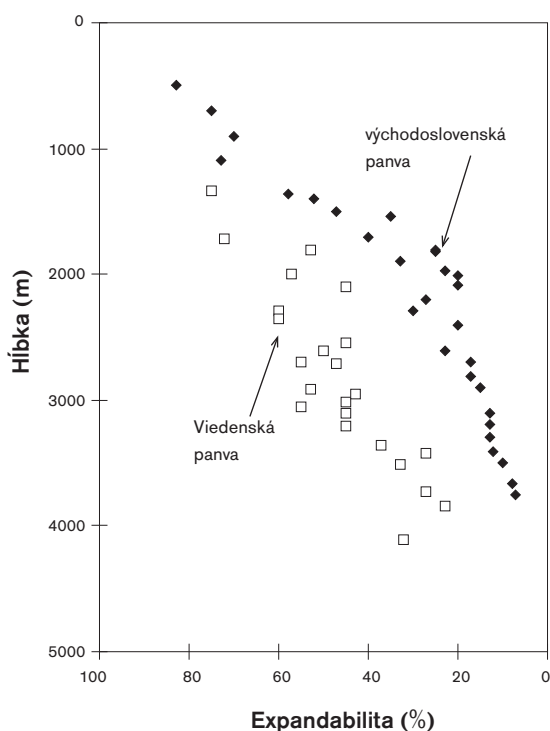
### 7.1.2 ILLIT-SMEKTIT

Smektity nepretrvávajú v sedimentoch veľmi dlhú dobu v nezmenenom stave. Už pri teplotách 50 až 80 °C (Dunoyer de Segonzac, 1970; Hower et al., 1976; Šucha et al., 1993 atď.) dochádza k ich premeny na zmiešanovrstevnatý minerál illit-smektit (bližšie pozri podkapitulu 4.9). Premena neprebíha nárazovite ani skokom, ale postupne v závislosti od teploty (obr. 7.3). Práve táto pozoruhodná vlastnosť robí premenu smektitu na illit jednou z najvýznamnejších reakcií diagenetického prostredia, ktorá je hojne využívaná ako paleotermometer fungujúci v horninách v teplotnom intervale, v ktorom nie je možné použiť žiadny iný dôveryhodný

teplotný indikátor (s výnimkou premeny organickej hmoty). Premenu na illit, smektit stráca svoje pôvodné vlastnosti, ktorými sú schopnosť expandovať, sorbovať vodu a organické látky. Z kryštalochemického hľa-



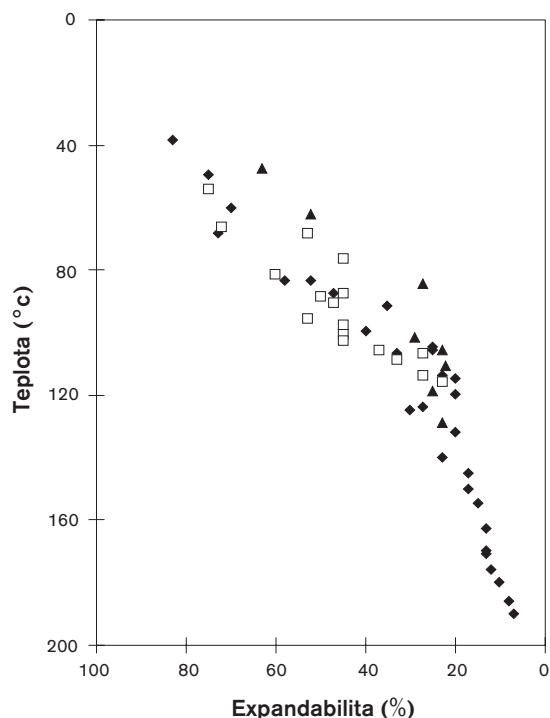
**Obrázok 7.4** Najdôležitejšie reakcie, ktoré sprevádzajú premenu smektitu na illit v diagenetických podmienkach.



**Obrázok 7.5** *Priebeh zmeny expandability so vzrastajúcou hĺbkou vo Viedenskej a východoslovenskej panve.*

diska sa zvyšuje substitúcia Al za Si v tetraedrickej sieti a v medzivrstvovom priestore dochádza k ireverzibilnej fixácii draslíka (obr. 7.4). Hlavným identifikačným znakom tejto postupnej premeny je znižovanie expandability (obsahu expandujúcich smektitových vrstiev), ktorej kvantifikácia vyjadrená ako percento smektitových vrstiev v zmiešanovrstevnatom minerále (smektit 100%, illit 0%), sa veľmi často vynáša do grafov a porovnáva s hĺbkou pochovania sedimentov alebo s teplotou post-sedimentárnej premeny. Medzi prvými autormi, ktorí tento trend pozorovali, boli Šutov et al. (1969) a Perry a Hower (1970). Od vtedy bol pokles expandability so zvyšovaním hĺbky a teploty pochovania pozorovaný mnohokrát vo viacerých sedimentárnych panvách na celom svete (pozri zhrňujúce práce Kisch, 1983; Šrodoň a Eberl, 1984; Šrodoň 1995). Na území Západných Karpát bola diagenetická premena smektitu na illit sledovaná v troch najväčších a najvýznamnejších panvách

- Viedenskej, dunajskej a východoslovenskej (Franců et al., 1990; Šucha et al., 1992a, 1993a; 1994). Štúdiom illitizačnej premeny v spomenutých panvách je možné preukázať viaceré zaujímavé fenomény, ktoré tento proces ovplyvňujú. V prvom rade je to teplotný efekt. Pri porovnaní dvoch teplotne rozdielnych paniev Viedenskej a východoslovenskej môžeme veľmi dobre dokumentovať význam teploty pre priebeh reakcie. Viedenská panva je považovaná za chladnú panvu s tepelným tokom len 40-60  $\text{mWm}^{-1}$ , zatiaľ čo východoslovenská panva patrí k mimoriadne teplým panvám s tepelným tokom 90-115  $\text{mWm}^{-1}$  (Kráľ et al., 1985). V teplotnom vyjadrení to znamená, že v rovnakej hĺbke, napríklad 4000 m, je vo Viedenskej panve teplota asi 120 °C a vo východoslovenskej panve vyše 200 °C. Pri pohľade na vývoj expandability vo vzťahu k hĺbke pochovania v týchto dvoch panvách (obr. 7.5) vidíme, akoby reakcia vo viedenskej

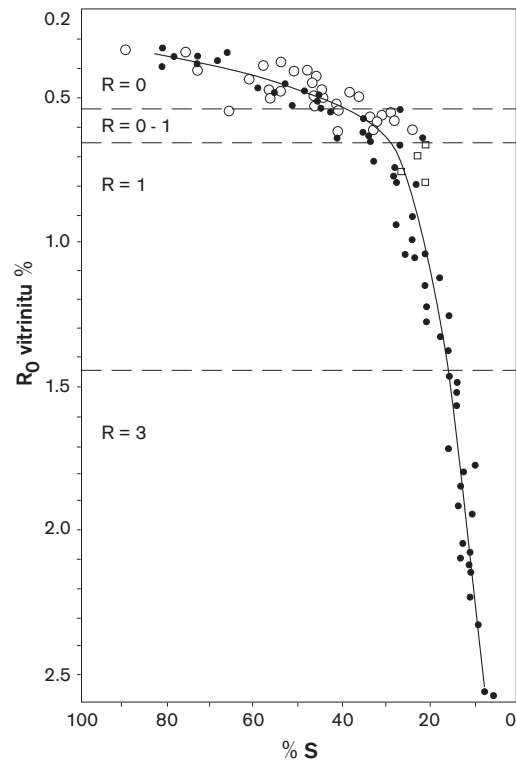


**Obrázok 7.6** *Priebeh zmeny expandability so vzrastajúcou teplotou vo Viedenskej (prázdne štvorce), východoslovenskej panve (plné kosoštvorce) a dunajskej panve (plné trojuholníky).*

panve prebiehala inak ako v panve východoslovenskej. Keď si však tie isté hodnoty expandability vynesieme do grafu s teplotou postsedimentárnej premeny, vidíme, že priemetné body pre obidve panvy vytvárajú jeden ucelený trend indikujúci rovnaký priebeh illitizačnej reakcie, ktorý je kontrolovaný zmenou teploty. Ak vzťah pre spomenuté dve panvy doplníme hodnotami získanými z hornín dunajskej panvy, ktorej tepelný tok je značne variabilný, získaný trend sa nijako významne nezmení (obr. 7.6).

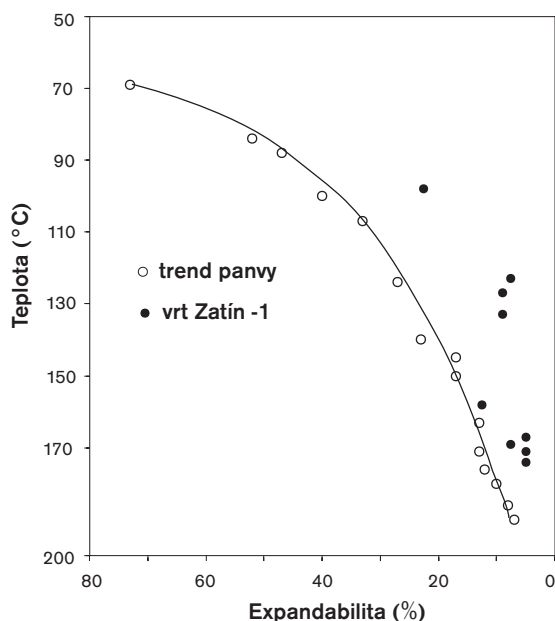
### 7.1.2.1 ILLITIZÁCIA SMEKTITU A ORGANICKO-GEOCHEMICKÉ PARAMETRE

Ako sme už v predchádzajúcom texte spomenuli, illitizácia smektitu predstavuje ucelený minerálny paleo-termometer fungujúci v rozsahu účinku diagenetických procesov. Jediným parametrom, s ktorým môžeme illitizáciu porovnávať, je premena organickej hmoty. Organické látky označované ako kerogén sa dostávajú do sedimentárnych bazénov spolu s ílmi a rovnako ako íly citlivo reagujú na zmeny teploty počas postsedimentárnej premeny. Pri zvýšenej teplote dochádza k uvoľňovaniu molekúl ľahkých uhľovodíkov z kerogénu, čo sa prejavuje vznikom kvapalnej ropy, resp. v neskorších štádiách vznikom zemného plynu (tzv. ropné okno, Tissot a Welte, 1978). Zvyškový kerogén postupne mení svoje vlastnosti, zvyšuje sa aromaticita a svetelná odraznosť (Teichmüller, 1971). To je základom tzv. zrenia kerogénu alebo karbonatizácie uhlia počas diagenézy (obr. 7.1). Stupeň premeny kerogénu, a tým aj stupeň postsedimentárnej premeny je možné stanoviť ako množstvo voľných uhľovodíkov (so zvyšujúcou teplotou premeny sa ich množstvo znižuje) alebo na základe intenzity svetelného odrazu organickej hmoty (so zvyšujúcou teplotou sa intenzita svetelného odrazu zvyšuje). Obsah voľných a viazaných uhľovodíkov sa stanovuje termickou analýzou (pyrolýza, Espitalié et al., 1977). Na stanovenie stupňa odraznosti sa využíva jedna zložka kerogénu, zvaná vitrinit, pri ktorej sa para-



**Obrázok 7.7** Vzťah medzi obsahom expandujúcich smektitových vrstiev v illit-smektite a odraznosťou vitrinitu vo východoslovenskej (čierne krúžky) a Viedenskej panve (prázdne symboly; prevzaté z práce Franců et al., 1990).

meter svetelnej odraznosti meria v optickom mikroskope (Franců, 1986). Odraznosť vitrinitu je možné s úspechom korelovať s premenou smektitu na illit (Franců a Milička, 1988; Franců et al., 1990). Táto metóda je však limitovaná prítomnosťou vitrinitu v horninách. Je obmedzená len na ílovce, resp. bridlice, v ktorých sa obvykle vyskytuje. Túto metódu nie je možné použiť v hruboklastických horninách, vulkanoklastikách alebo v evaporitových formáciách. V niektorých prípadoch môže dôjsť k situácii, že vitrinit nie je prítomný ani v jemných klastických sedimentoch. Ukážka korelácie medzi teplotou postsedimentárnej premeny a expandabilitou ako parametrom premeny ílov a odraznosťou vitrinitu ako parametrom premeny organickej hmoty je na obr. 7.7. Ako príklad boli použité výsledky z východoslovenskej a Viedenskej panvy (Franců et al.,



**Obrázok 7.8** Priebeh expandability s hĺbkou pochovania stanovený na vzorkách z vrtu Zátin 1 (východoslovenská panva; prevzaté z práce Honty, 1999).

1990). Kombinácia oboch metód stanovenia stupňa premeny je veľmi vhodná, lebo ide o dva vzájomne nezávislé parametre umožňujúce správne určenie teplej histórie sedimentov.

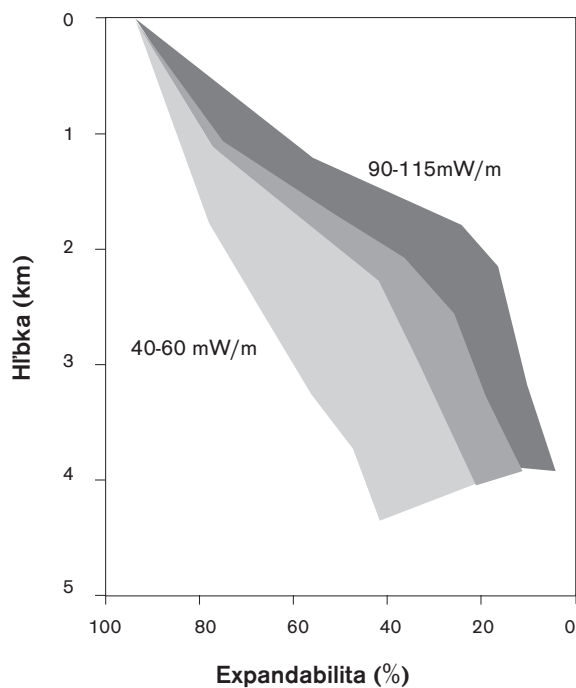
### 7.1.2.2 MOŽNOSTI VYUŽITIA ILLIT-SMEKTITU

Využitie I-S indikátora sa opiera o dva základné predpoklady:

1. Množstvo smektitových medzivrství - expandabilita klesá kontinuálne so zvyšujúcou sa teplotou postsedimentárnej premeny.
2. Premena smektitu na illit je ireverzibilná reakcia. To znamená, že pri znížení teploty okolia (v prípade tektonických pohybov alebo erózie) reakcia neprebíha opačným smerom, ale zachováva si informáciu o maximálnej teplote pochovania. Podobne ako lekársky teplomer, ktorý ukazuje maximálnu teplotu tela až kým ho nestrasieme.

Ak platia predchádzajúce dve tvrdenia, potom môžeme I-S indikátor využívať:

1. Na sledovanie kontinuity vývoja sedimentov v sedimentárnych panvách počas pochovania a zvyšovania postsedimentárnej teploty. Môžeme tak identifikovať prípadné diskontinuity priebehu diagenézy alebo nediagenetické vplyvy na vývoj sedimentov. Takými môžu byť lokálne preteplenia spôsobené vulkanickou činnosťou, hydrotérmálne vplyvy atď. Príkladom takéhoto vplyvu môže byť práca Hontyho (1999), v ktorej je dokumentovaný diskontinuitný priebeh illitizácie vo vrte Zátin 1 (východoslovenská panva). V istých hĺbkach v tomto vrte dochádza k prudkému zníženiu expandability pochovaných ílovcov v dôsledku lokálneho preteplenia spôsobeného produktmi vulkanickej činnosti (obr. 7.8). Priebeh vývoja expandability môže byť použitý na overovanie správnosti modelov subsidence sedimentov v panvách pri panvových analýzach. Porovnaním namodelovaného stupňa premeny a skutočnej premeny stanovenej pomocou I-S indikátora je možné výsledky modelov podporiť alebo vyvrátiť. Na tieto účely sa používa aj premena organickej hmoty vyjadrená odraznosťou vitrinitu (Franců et al., 1990).
2. Najnovšie výsledky ukazujú, že v prípade, ak máme k dispozícii materiál bez detritického illitu, najlepšie premenenú vulkanosklastickú vrstvičku alebo prepláštok bentonitu, môžeme K-Ar datovaním stanoviť vek maximálnej teploty pochovania, resp. vek illitizácie. Výsledky takéhoto typu môžu mať zásadný vplyv na paleotektonické interpretácie sedimentov (Uhlík, 1999; Kotarba, 1998).
3. Na základe porovnania stanovenej expandability a súčasnej hĺbky pochovania sme schopní indikovať možné vertikálne zmeny jednotlivých sedimentárnych blokov alebo indikovať možnú eróziu nadložných vrstiev. Napríklad Vass a Šucha (1994) interpretovali na základe vývoja expandability zmeny polohy jednotlivých blokov plachtinských vrstiev v lučeneckej panve.

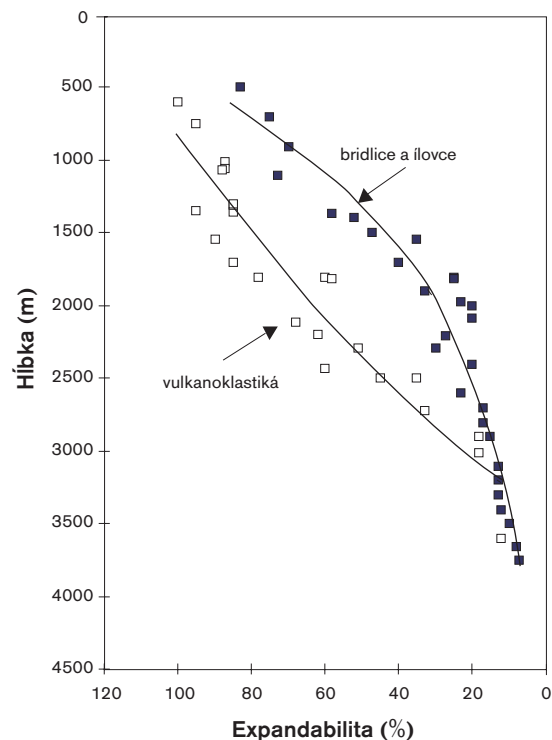


**Obrázok 7.9** Priebiech tepelného toku vo Viedenskej (najnižší), dunajskej a východoslovenskej (najvyšší) panve.

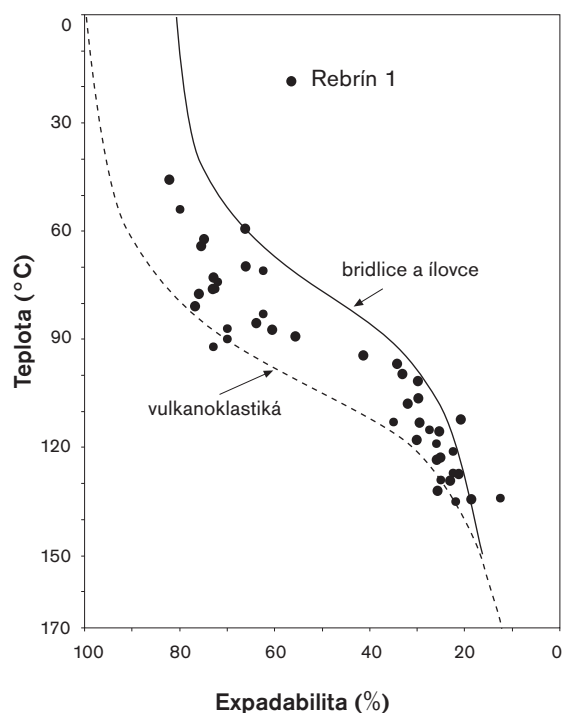
4. Pomocou obr. 7.6 zobrazujúceho vzťah medzi expandabilitou a teplotou postsedimentárnej premeny môžeme určovať maximálnu teplotu pochovania sedimentov, ktoré sú v súčasnosti v dôsledku tektonických pohybov presunuté mimo pôvodných oblastí sedimentácie a postsedimentárnej premeny. Stanovením hodnôt expandability a extrapoláciou pomocou spomenutého grafu môžeme dospieť k hodnotám teploty pochovania. Prostredníctvom obr. 7.9, ktorý vyjadruje illitizačnú reakciu vo vzťahu k hĺbke a trom rozdielnym tepelným tokom, môžeme sa pokúsiť odhadnúť aj prípadnú hĺbku pochovania študovaného sedimentu. Presnejšie určenie hĺbky by bolo možné v prípade, že máme k dispozícii údaje o paleotepelnom toku. To sa však stáva len veľmi zriedkavo, a tak sme schopní len približne určiť pomerne veľký hĺbkový interval, v ktorom sa v závislosti od tepelného toku mohli horniny nachádzať.

### ILLITIZÁCIA V ODLIŠNOM LITOLOGICKOM PROSTREDÍ

Uvedené poznatky boli získané z merania expandability pochovaných ílovcov a bridlíc. Ako ukázali viaceré výsledky (Howard, 1981; Šucha et al., 1993a; Honty 1999; Honty et al., in press), uvedený trend nemusí platiť pre ostatné horninové typy. Howard (1991) pozoroval, že pieskovce majú oproti susediacim bridliciam výrazne vyššiu expandabilitu (až do 30%). Šucha et al. (1993a) dokumentovali výrazne odlišný trend illitizácie v pochovaných vulkanoklastikách pri porovnaní s bridlicami, ktoré prekonal rovnakú teplotnú históriu. Tento trend bol pozorovaný vo východoslovenskej panve, ktorá je známa svojou vulkanosedimentárnou výplňou. Illitizácia v pochovaných vulkanoklastikách prebieha výrazne pomalšie ako v bridliciach vystavených tej istej teplote postsedimentárnej premeny. Najvýraz-



**Obrázok 7.10** Vzťah medzi hĺbkou pochovania hornín východoslovenskej panvy a priebiehom illitizácie v ílovcoch a bridliciach (plné štvorce) a vulkanoklastikách (prázdne štvorce).



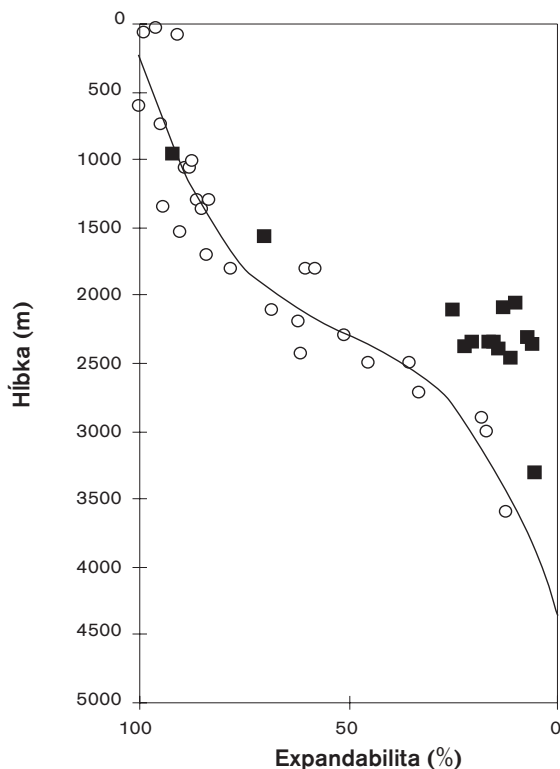
**Obrázok 7.11** Expandabilita versus teplota pochovania vo vrte Rebrín 1 a generálny trend zaznamenaný vo východoslovenskej panve (prevzaté z práce Honty et al., 2000).

nejší je tento rozdiel v teplotnom intervale 90-120 °C, kedy rozdiel v hodnotách expandability dosahuje až 30%. S narastajúcou teplotou sa trend pomaly zblízuje s illitizačným trendom ílovcov a bridlíc a pri teplote prevyšujúcej 150 °C sa rozdiely prakticky strácajú (obr. 7.10). Šucha et al. (1993a) vysvetľujú vzniknutý rozdiel odlišnosťami v kryštalochémických vlastnostiach smektitov, resp. illit-smektitov vstupujúcich do reakcie. V prípade smektitov, ktoré vznikli premenou syngenetického vulkanoklastického materiálu, je vrstevný náboj nižší ako vo východiskovom materiále pochádzajúcom z kôr zvetrávania vyvinutých na sedimentoch vonkajšieho flyša. Pravdepodobne smektity s nižším vrstevným nábojom podliehajú illitizácii pomalšie. Honty (1999) uvedené poznatky využil pri interpretácii illitizačnej reakcie sledovanej v tej istej (východoslovenskej) panve vo vrte Rebrín 1. Vzorky pochádzajúce z tohto vrtu vy-

kazujú makroskopické aj opticko-mikroskopické črty ílovcov, resp. ílových bridlíc, avšak illitizačný trend zostavený na základe porovnania recentných ustálených teplôt vo vrte a expandability má priebeh vo svojej prvej polovici medzi trendom charakteristickým pre pochované ílovce a trendom pre pochované vulkanoklastiká (obr. 7.11). Jediným možným vysvetlením takéhoto javu (pri zohľadnení rovnakého veku a teplotnej histórie všetkých sledovaných hornín) je podľa Hontyho (1999) prímies vulkanického materiálu počas sedimentácie. Tento príklad ukazuje na jednej strane možnosť spätnej rekonštrukcie a interpretácie zdrojového materiálu tvoriaceho sedimenty. Na druhej strane však upozorňuje na riziká interpretácie tepelnej histórie v prípade, že je reálna možnosť vulkanických prímies v sedimentoch, ktoré analyzujeme. Zároveň je potrebné upozorniť, že uvedené rozdiely platia predovšetkým pre neusporiadaný (R0) typ zmiešanovrstevnatého I-S.

Novým zistením týkajúcim sa illitizácie v diagenetickom prostredí je premena smektitu v salinnom (evaporitovom) prostredí. Štúdiom vývoja illitizácie v premenených vulkanosedimentárnych súvrstviach obsahujúcich zvýšené koncentrácie halitu vo východoslovenskej panve sa poverdilo, že k premene smektitu na illit dochádza mimoriadne rýchlo (Šucha, nepublikované výsledky, Honty, 1999, Uhlík, 1999). Illitizácia prebieha prudko už pri teplotách okolo 80 °C, keď v ostatných horninách illitizácia ešte len začína. Hodnoty expandability sa znižujú rýchlo a už pri relatívne nízkej teplote, cca 100 °C (hĺbka cca 2000 m), dosahujú menej ako 30 % (obr. 7.12). Tento fakt je dôležitý pri interpretácii údajov illit-smektitového paleotermometra. Okrem toho má význam aj pri praktickom využívaní tesniacich inžinierskych bariér obsahujúcich smektit. Inžinierske bariéry sú veľmi často vystavované ataku slaných roztokov a v prípade zvýšenia teploty tu hrozí rýchla strata tesniacich vlastností. Osobitne dôležitý je tento poznatok pre úložiská vyhoreného rádioaktívneho paliva situované do starých slaných ložísk, resp. soľonosných formácií, ktoré vyhovujú z hydrogeologickej stránky. Uvedené výsledky však ukazujú na nízku stabilitu smek-





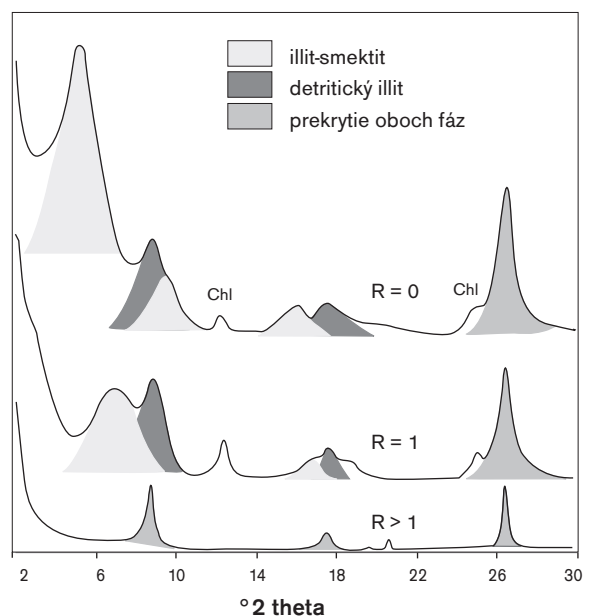
**Obrázok 7.12** Vzťah medzi expandabilitou a hĺbkou v pochovaných vulkanoklastikách (prázdne krúžky) a horninách s obsahom halitu (plné štvorce).

titového tesniaceho obalu v takomto prostredí. Smekti-  
tový tesniaci obal tvorí bezprostredné okolie každého  
kanistru s vyhoreným palivom. Dlhodobá stabilita pô-  
vodných vlastností smektitu je kľúčovou otázkou bez-  
pečnosti takto uloženého odpadu.

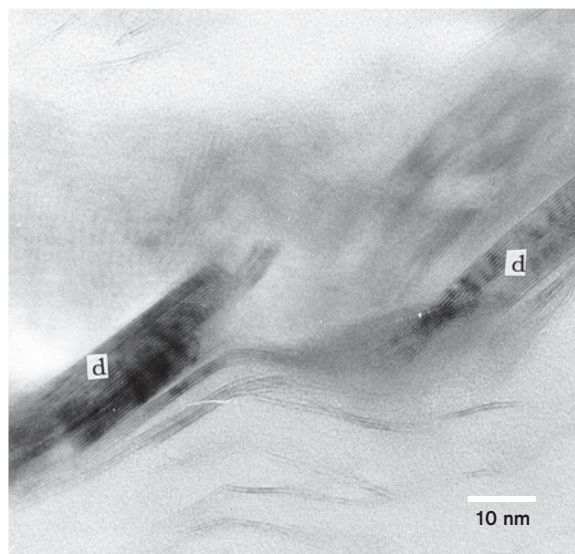
### 7.1.2.3 RIZIKÁ SPRÁVNEJ IDENTIFIKÁCIE ILLIT-SMEKTITU

Spôsoby merania expandability sme podrobne rozo-  
brali v časti 4.9 a tak teraz len zhrnieme niektoré osobi-  
tosti týkajúce sa jemných klastických sedimentov. V  
prvom rade je potrebné si uvedomiť, že v horninovom  
systéme, ktorý klastický sediment (v našom prípade naj-  
častejšie ílovec, prachovec alebo ílová bridlica) predsta-  
vuje, existuje niekoľko typov illitových minerálov, z kto-

rých teplotnú informáciu obsahuje len illit (illit-smek-  
tit), ktorý vzniká autigénne v rámci reakcie premeny  
smektitu. Okrem toho prakticky v každom klastickom  
sedimente nachádzame aj detritický illit (resp. inú di-  
oktaedrickú K-sľudu, ktorá však zohráva tú istú úlohu  
ako illit). Detritickým illitom označujeme sľudu, ktorá  
bola do sedimentárneho bazénu prinesená a reprezen-  
tuje predchádzajúci geologický cyklus (alebo aj niekoľ-  
ko geologických cyklov). Napríklad ak bol do mladej  
miocénnej panvy prinesený materiál povedzme z paleo-  
zoických zdrojových hornín. V prípade, že bola sľuda v  
kôre zvetrávania premenená na smektit a ten bol  
transportovaný do nového sedimentačného priestoru,  
začína reakcia od smektitu a môže sa použiť na indenti-  
fikáciu. Často sa však stáva, že sľuda v hypergénnom  
prostredí prežije bez toho, aby sa úplne rozložila a vte-  
dy je faktorom skresľujúcim výsledky. Vplyvu detritic-  
kej sľudy sa bránime vo všeobecnosti separovaním je-  
mej frakcie (najčastejšie  $<2 \mu\text{m}$  a  $<0,2\mu\text{m}$ ) ale takýmto  
spôsobom sme schopní jej obsah vo vzorkách len pod-  
statne znížiť, ale nie odstrániť. Clauer et al. (1997) vý-



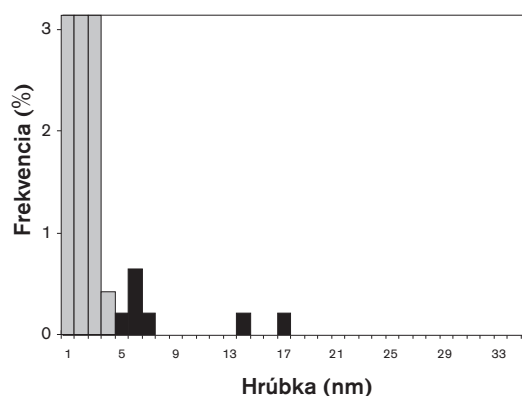
**Obrázok 7.13** Rtg difrakčný záznam bridlice obsahujúcej zmes illit-smektitu a detritického illitu.



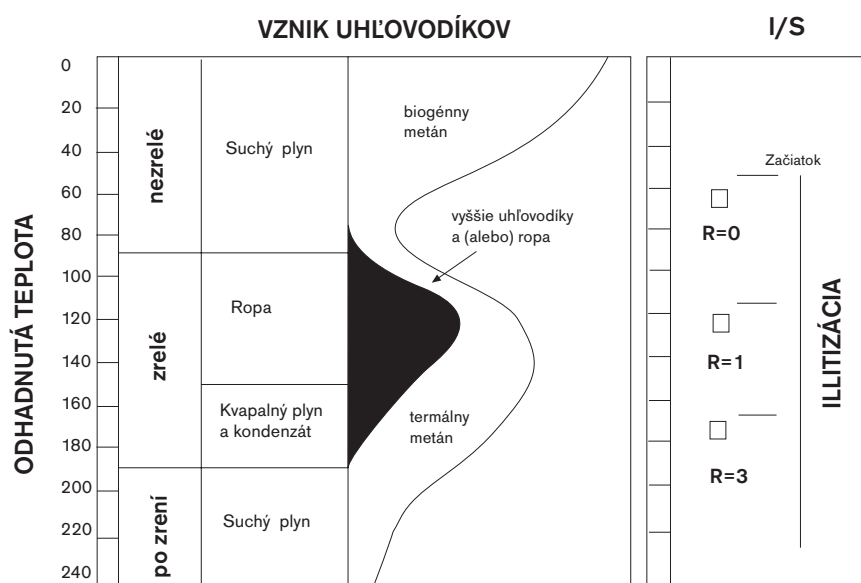
**Obrázok 7.14** HRTEM fotografia autigénneho illitu a detritického illitu.

sledkami K-Ar datovania potvrdili, že aj v ultrajemnej frakcii  $< 0,02 \mu\text{m}$ , existuje vplyv detritickej sludy. Vzorka so stratigrafickým pozmomiocénnym vekom mala K-Ar vek okolo 60 Ma čo zodpovedá rannému paleocénu. V prípade prítomnosti detritických slúd vo vzorkách je možné použiť röntgenovú difrakciu glykolovaných preparátov a pri pozornom vyhodnocovaní môžeme odlíšiť zmiešanovrstevnatý illit-smektit od detritického illitu (toto je možné len v prípade, že expandabilita autigénneho I-S je vyššia ako 10 %, Šucha et al., 1991; obr. 7.13). Nový spôsob, ktorý umožňuje nielen stanoviť expandabilitu autigénneho I-S, ale aj vypočítať distribúciu hrúbok základných illitových častíc, spočíva v HRTEM analýze ultratenkých rezov vzoriek inerkalovaných polyvinylpyrolidonom (PVP) pred zaliatím do živice (Uhlík et al., 2000b). PVP vstúpi do smektitových medzivrstevných priestorov, tieto výrazne od seba oddiali, čo zjednodušuje vyhodnocovací proces, a tak je možné relatívne rýchlo spočítať počet illitových medzivrství pripadajúcich na jednu časticu. Po vykreslení distribúcie dostaneme bimodálnu, resp. polymodálnu distribúciu, kde časť hodnôt predstavuje autigénne illitové častice a časť

detritickú prímes (obr. 7.14 a 7.15). Uhlík et al. (2000b) zistili, že počet častíc detritického illitu je veľmi malý, no ich vplyv na tvar röntgenovej difrakčnej záznamu je značný. Rovnako aj na vek častíc, ako sme uviedli už vyššie. Okrem detritického illitu môže byť vo vzorkách klastických sedimentov prítomný ešte tzv. diskretný illit. Ide o autigénny illit, ktorý však nie je produktom illitizácie smektitu, ale vzniká rekryštalizáciou iných minerálov, najčastejšie kaolinitu a chloritu, alebo kryštalizuje priamo z amorfneho materiálu prítomného v hornine (Šrodoň, 1987; Elsass et al., 1997). Takýto spôsob vzniku potvrdili aj experimentálne práce (Šucha et al., 1998; Dubíková, 1999). Vplyvu diskretného illitu je veľmi ťažké sa vyhnúť, lebo hrúbkou svojich častíc, a teda aj röntgenovými vlastnosťami sa značne prekrýva s illit-smektitom vznikajúcim premenou smektitu. Pri posudzovaní ranných štádií diagenézy môže byť problematické určiť východiskový moment, z ktorého illitizácia začína. V mnohých prípadoch je to čistý smektit a vtedy to nie je problém, ale často sa stáva, že východiskovým materiálom je neusporiadaný illit-smektit (veľmi vysoký obsah smektitových vrstiev), ktorý bol do sedimentárnej panvy prinesený zo zdrojovej oblasti (Šrodoň, 1987; Šucha et al., 1992a, 1993a, 1994). V takom prípade je veľmi ťažké posudzovať teplotnú históriu pr-



**Obrázok 7.15** Histogram znázorňujúci obsah autigénneho (sivé stĺpce) a detritického (čierné stĺpce) illitu v ílovci z vrtu Rebrín 1 vo východoslovenskej panve. Illity boli rozdelené pomocou HRTEM vzoriek sytených polyvinylpyrolidónom (Uhlík et al., 2000b).

**Obrázok 7.16**

Schématické znázornenie ropného okna (upravené podľa Pollastro, 1993).

vých štádií diagenézy. V neskorších štádiách sa takto vzniknuté rozdiely stratia (Šucha et al., 1993a).

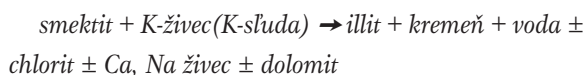
#### 7.1.2.4 VÝZNAM ILLITIZAČNEJ REAKCIE PRE SAMOTNÝ DIAGENETICKÝ PROCES

Ako sme už spomenuli v úvode tejto kapitoly, ale aj pri všeobecnej charakterizácii zmiešanovrstveného illit-smektitu, pri jeho premene dochádza k významným zmenám v štruktúre minerálu, ktoré priamo ovplyvňujú diagenetické reakcie. V prvom rade je to proces dehydratácie, pri ktorom sa smektit bohatý na vodu (ale aj iné, hlavne organické, látky) mení na minerál, ktorý v medzivrstvách vodu neobsahuje. Voda, spolu s ostatnými látkami prinesenými v smektitovom medzivrstvách, sa stáva významnou súčasťou sedimentárnych fluíd. Dehydratácia prebieha vo viacerých štádiách, pričom za najdôležitejší sa považuje prechod neusporiadaného I-S (R0) na usporiadaný (R1). Tento podľa viacerých autorov nastáva pri expandabilite 35-45 % (Šucha et al. 1992a, 1993a, Šrodoň, 1995). Prechod R0/R1 predstavuje z pohľadu vývoja I-S minerálu významnú zmenu spojenú s výraznou redukciou smektitových medzivrstiev a uvoľnením väčšiny vody viazanej na medzivrstvo-

vý priestor. Zaujímavosťou je, že práve tento prechod sa viaže na tzv. ropné okno. Ropné okno znamená v ropnej geológii teplotný interval, kedy dochádza k najintenzívnejšiemu uvoľňovaniu voľných uhľovodíkov (Pollastro, 1993; obr. 7.16). V neskorších štádiách dochádza k uvoľňovaniu vody výrazne pomalšie.

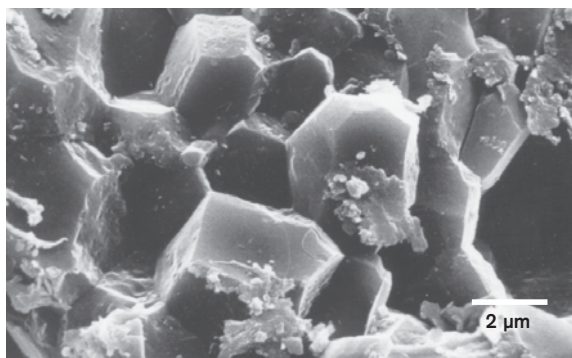
Kryštalochemické zmeny predstavujúce fixáciu draslíka v medzivrstvách a zvýšenie substitúcie Al za Si v tetraedrickej sieti majú podobne ako dehydratácia výrazné geologické dôsledky (obr. 7.4). Pri fixácii sa draslík z geochemického prostredia sedimentu odvádza a do prostredia sa uvoľňujú vymeniteľné kationy z medzivrstiev smektitov. Zdrojom draslíka je s najväčšou pravdepodobnosťou rozklad K-živcov alebo K-sľúd. V niektorých prácach sa uvažuje aj o vplyve baktérií, respektíve niektorých organických kyselín na rozklad K-živca (Eberl, 1993). Rozkladom živca a spotrebou draslíka pri illitizačnej reakcii dochádza k jeho výraznému ubúdnutiu v hlbšie pochovaných sedimentoch (Hower et al., 1976; Pollastro, 1985; Jennings a Thompson, 1986). Na druhej strane relatívne veľké obsahy vymeniteľných kationov (najčastejšie Ca, Na, Mg) podporujú vznik diagenetických autigénnych minerálov ako sú dolomit, resp. Mg-chlorit v prípade, že vymeniteľným kationom je Mg alebo Ca, Na živcov ak sú vymeniteľnými kationmi Na,

resp. Ca. Uvoľňovanie Si pri zvyšovaní substitúcie Al podporuje vytváranie autigénneho kremeňa (obr. 7.17). Minerálne reakcie sprevádzajúce illitizáciu smektitu možno zjednodušene vyjadriť schématickou reakciou:



Pomerne veľkou neznámou pri illitizačnej reakcii je účinok baktérií. Je logické predpokladať, že osobitne v smektitoch obsahujúcich zvýšené obsahy  $\text{Fe}^{3+}$  môže bakteriálna redukcia  $\text{Fe}^{3+}$  na  $\text{Fe}^{2+}$ , ktorá bola na smektitoch pozitívne preukázaná vo viacerých prácach (Stucki et al., 1987; Komadel et al., 1987 atď.), výrazne zvyšovať vrstevný náboj, a tým urýchľovať priebeh fixácie draslíka a celkovej premeny smektitu na illit, hlavne v jej počiatočných fázach.

Nedostatok draslíka v prostredí môže illitizačnú reakciu výrazne spomaliť alebo ju úplne zastaviť. Napríklad v najznámejšej a z pohľadu illitizácie asi najlepšie preskúmanej oblasti, ktorou je Gulf Cost (napr. Perry and Hower, 1970; Hower et al., 1976; Eberl, 1993) sa illitizácia zastavila na hodnote expandability 20 % v dôsledku nedostatku draslíka. Úloha draslíka je veľmi dobre ilustrovateľná na príklade hrubých pochovaných bentonitových vrstiev. Samotné bentonitové vrstvy nemajú svoj vnútorný zdroj draslíka a všetok prichádza z okolia. Takýto stav umožňuje sledovať postupnú illiti-



**Obrázok 7.17** SEM fotografia autigénnych kryštálov kremeňa vzniknutých v neskorých fázach diagenézy bridlic hronika.

záciu bentonitových vrstiev smerom od okraja do vnútra vrstvy. Stred takejto vrstvy býva prakticky illitizáciou nezasiahnutý (Šrodoň, 1979; Altaner et al., 1984, 1989).

Okrem draslíka sa stále častejšie v odborných prácach poukazuje aj na úlohu amónneho katiónu  $\text{NH}_4^+$ . Jeho prehliadanie v skorších prácach bolo spôsobené pravdepodobne problémami s jeho identifikáciou. S najväčšou pravdepodobnosťou je jeho prítomnosť spojená s výskytom organickej hmoty, ktorá by mala byť schopná uvoľňovať dusík v dvoch teplotných štádiách (cca 80 °C a cca 200 °C; Bremmer, 1965). Vyššie teplotné štádium budeme spomínať neskôr. V súvislosti s nízkoteplotným štádiom je možné spomenúť práce Cooper a Abedin (1981), Williams a Ferrell, (1991), Compton et al. (1992), Lindgreen (1994), Drits et al. (1997b).

#### 7.1.2.5 ILLITIZÁCIA A IZOTOPOVÉ ZLOŽENIE I-S

Zmeny v izotopovom zložení počas illitizačnej reakcie boli a sú predmetom pomerne intenzívneho štúdia. Najväčšia pozornosť sa sústreďovala na K-Ar izotopy a Rb-Sr. Hlavné K-Ar izotopy boli sledované pomerne podrobne, keďže draslík predstavuje zložku, ktorá sa počas illitizácie najvýraznejšie mení. Vážny problém pri aplikácii K-Ar metódy pri štúdiu I-S minerálov spočíval v spochybnovaní schopnosti ultrajemných častíc zadržiavať Ar. Viacerí autori predpokladali, že Ar sa difúziou bude dostávať z jemných illitových kryštálov do okolia (Hurley et al., 1960; Evernden et al., 1961 a iní). Neskôr viacerí autori pomocou experimentálnych prác a pozorovaním v prírode dospeli k záveru, že uvoľňovanie Ar je spojené len so štruktúrnymi zmenami minerálov, resp. môže k nemu dochádzať pri zvýšenej teplote prevyšujúcej 200 °C (to znamená, za dolnou hranicou anchimetamorfózy, Oddin et al., 1977; Zimmermann a Oddin, 1982; Clauer et al., 1984 a iní). Z toho vyplýva, že procesy spojené s diagenetickým štádiom vývoja sedimentov je možné charakterizovať aj pomocou K-Ar metódy. V štádiách vyššie teplotných premien je pravdepodobne interpre-

tácia výsledkov zaťažená možným únikom Ar. Ak teda teplotný účinok na únik Ar z illitovej štruktúry vylúči-  
me, zostáva nám v diagenetickom štádiu jediný mož-  
ný mechanizmus jeho uvoľnenia, a tým je rekryštalizácia. Inými slovami, keď sa pôvodný illitový kryštál rozpustí, dôjde aj k uvoľneniu nahromadeného argónu. V kapitole 5 sme objasnili vzťah medzi veľkosťou častíc a mechanizmom ich rastu, pri ktorom dochádza aj k rekryštalizácii, je teda možné dávať do vzťahu rast illitových častíc a ich relatívny vek a využívať to pri geologických interpretáciách postsedimentárnych premien. Clauer et al. (1997) využili tento prístup a analyzovali niekoľko vzoriek K bentonitov z rôznych geologických formácií (2,5 m bentonitová vrstva kriedového veku z Montany, USA, a tenšie premenené vulkanoklastiká miocénneho veku z východoslovenskej panvy). V hrubej pochovanej bentonitovej vrstve sa predpokladá illitizácia od okraja smerom do stredu, ktorá bola vzhľadom na jej priepustnosť kontrolovaná difúziou (Altaner et al., 1984). Preto K-Ar vek okraja bentonitovej vrstvy je výrazne starší (58-63 Ma) ako vek jej stredu (41-42 Ma). Zaujímavým je aj vývoj veku v rámci jednotlivých ultrajemných častíc vyseparovaných z každej vzorky. V oboch prípadoch (stred aj okraj) sú najmenšie častice staršie ako častice väčšie, čo indikuje povrchom kontrolovaný mechanizmus rastu častíc (pozri kapitolu 5).

K-Ar veku vzoriek z pochovaných vulkanoklastík z východoslovenskej panvy porovnané s modelom histórie pochovania sedimentov (Clauer et al., 1997) dávajú pomerne široké možnosti na upresnenie vývoja postsedimentárnej premeny. Vek, ktorý stanovíme analýzou pochovaných illitov, odráža proces illitizácie, a preto musí byť vždy mladší ako je stratigrafický vek sedimentu a mladší ako je doba, keď illitizácia začala (50-80 °C). Takto získaný údaj je možné použiť na odhad času, kedy bol sediment v etape maximálnej teploty pochovania.

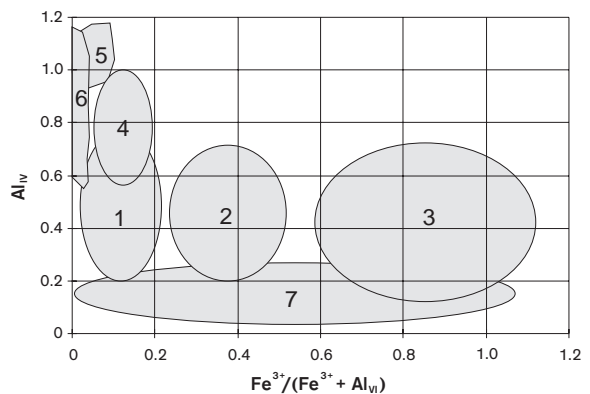
Podobný prístup využil aj Uhlík (1999) na interpretáciu veku illitizácie bentonitového prepláστku z Bajerovic v Levočských vrchoch, kde K-Ar veku naznačujú čas illitizácie na cca 22 Ma, čo indikuje miocénny

vek a zároveň implikuje pomerne veľkú hĺbku pochovania v tomto období.

Datovanie illitových častíc má nesporne veľkú budúcnosť pri rekonštrukcii diagenetických procesov. Jediným problémom tohto prístupu, ktorý ešte nebol doposiaľ prekonaný, je prítomnosť detritického illitu, ktorý ovplyvňuje stanovený vek aj v ultrajemných frakciách (<0,02 μm) a spôsobuje zvýšenie relatívneho veku (Clauer et al., 1997; Uhlík, 1999). Preto je zatiaľ celý postup limitovaný využívaním pochovaných vulkanoklastických, resp. bentonitových prepláστkov, ktoré neobsahujú zdedený illit z iných sedimentárnych hornín predchádzajúcich geologických cyklov.

### 7.1.3 ILLIT

So zvyšujúcou sa teplotou postsedimentárnej premeny klesá obsah expandujúcich vrstiev v illit-smektite až na úroveň, kedy prakticky nie je možné pozorovať posun bazálnych reflexov ani po sýtení etylénglykolom. V týchto štádiách je obsah expandujúcich medzivrství menší ako 5 %. Takéto obsahy sa len veľmi ťažko identi-

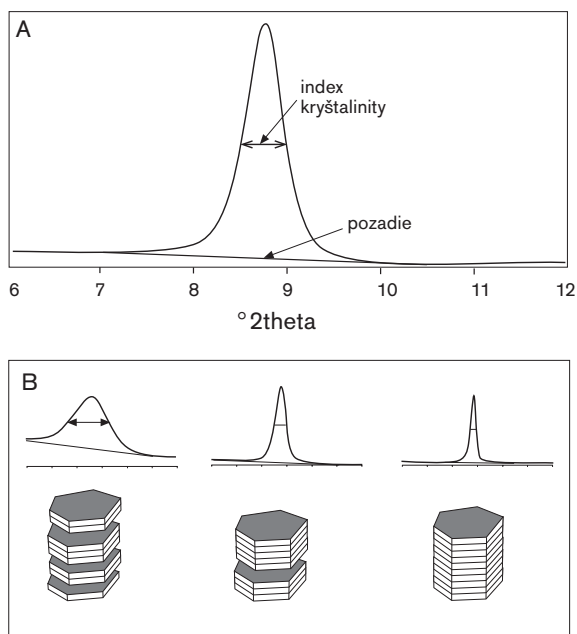


**Obrázok 7.18** Geokryštalochemická klasifikácia dioktaedrických slúd (modifikované podľa Drits a Kossovskaja, 1991). 1 - Al-illity polytypnej modifikácie 1M a 1Md diagenetických sedimentov, 2 - Fe-illity terigénnych a evaporitových formácií, 3 - glaukonity morských sedimentov, 4 - Al-illity anchimetamorfné premenených sedimentov, 5 - Al-illity epimetamorfného štádia premeny, 6 - Al-illity hydrotermálneho pôvodu, 7 - seladonity a leukofylity.

fikujú a mnohí považujú takýto minerál za neexpandujúci. Illit podľa svojej definície (Grim in Šrodoň a Eberl, 1984) je neexpandujúci minerál. Prakticky každý minerál, ktorý je identifikovaný ako illit, obsahuje však aspoň minimálne množstvo expandujúcich vrstiev. Ich identifikácia je závislá od použitej metódy (rtg, elektrónová mikroskopia, chemická analýza, pozri časť 4.9). Kryštalochemické zloženie illitu, resp. K-slúd odráža významne geologické procesy, v ktorých sludy vznikajú, a je ho možné preto vhodne využiť pre charakterizáciu tohoto prostredia (obr. 7.18).

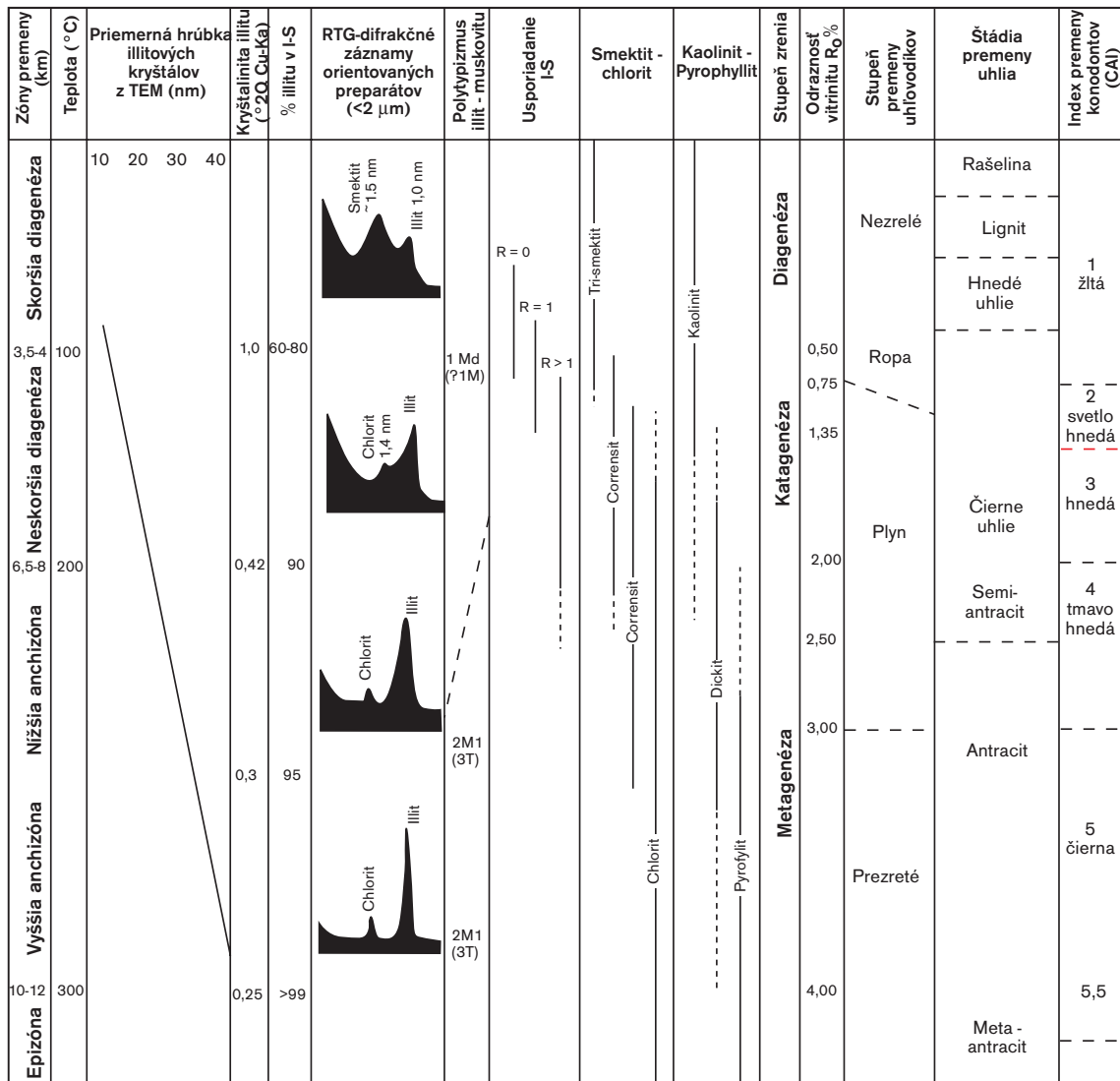
### 7.1.3.1 KRYŠTALINITA ILLITU

Aj napriek tomu, že expandujúcich vrstiev je relatívne málo a maximálny počet difrakčných reflexov sa po sýtení etylénglykolom neposúvajú, viacerí geológovia si všimli zmenu geometrie prvého bazálneho reflexu illitu pri viditeľnej zmene intenzity teplotnej premeny sedimentárnej horniny. Prvým, kto takéto pozorovanie publikoval a zároveň navrhol jeho meranie, bol Weaver (1961). Jeho spôsob merania sa však neujal na rozdiel od metód, ktoré navrhol Kubler (1967, 1968). Kubler nazval svoj index, ktorý predstavuje šírku prvého bazálneho reflexu illitu v polovici jeho výšky, indexom kryštalinity (obr. 7.19A, B). Neskôr sa však v mnohých prácach iných autorov zaužíval názov Kublerov index (napr. Eberl a Velde, 1989). Kubler porovnával svoj index s ďalšími geologickými parametrami (odraznosť vitrinitu, fluidné inklúzie, textúra hornín atď.) a stanovil štádiá premeny sedimentov. Podľa klesajúcej šírky illitového reflexu rozčlenil štádiá diagenetické, anchimetamorfne a epimetamorfne. Spočiatku bol index udávaný v milimetroch, ale to bolo nepresné a neskôr sa začali jeho hodnoty udávať v stupňoch 2 theta. To umožnilo neskôr stanoviť aj hranice diagenéza/anchimetamorfóza a anchimetamorfóza/epimetamorfóza vyjadrením kryštalinity illitu (Frey, 1987). Tieto hodnoty predstavujú 0,42 a 0,25 °2theta. To znamená, že vzorky s indexom kryštalinity vyšším ako 0,42 sú považované za diagenetické, vzorky s indexom v intervale od 0,42 do 0,25 sú



**Obrázok 7.19** A) Prvý bazálny reflex illitu s vyznačeným indexom kryštalinity. B) Schéma vzťahu šírky bazálneho illitového reflexu a hrúbky koherentne difraktujúcich vrstiev illitu.

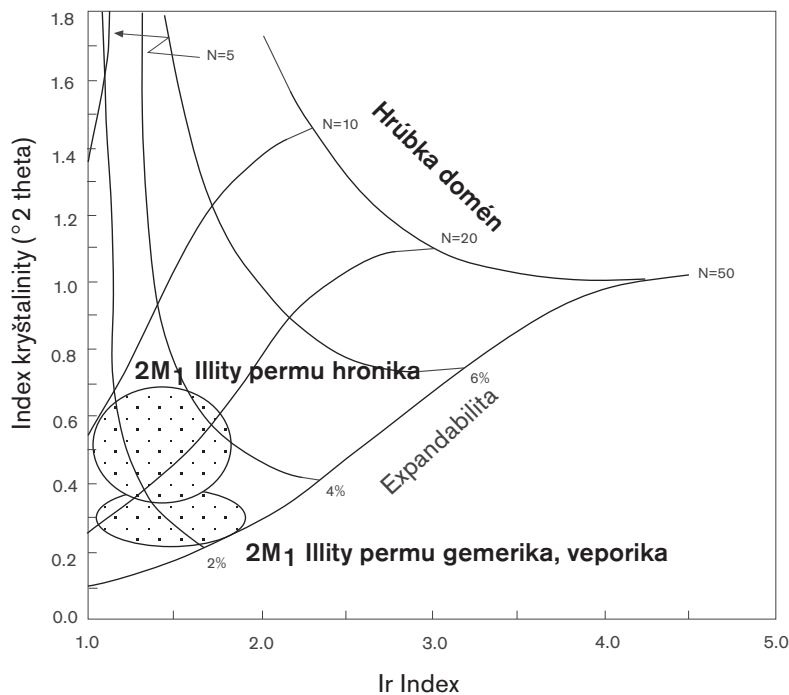
považované za anchimetamorfne a všetky s indexom nižším ako 0,25 za epimetamorfne (obr. 7.20). Napriek tomu, že index je nepresný a zatažený viacerými faktormi, jeho používanie sa značne rozšírilo a objavili sa stovky odborných článkov využívajúcich hodnoty indexu kryštalinity (pozri prehľadné práce Kisch, 1983; Frey, 1987, Weaver, 1989; Frey a Robinson, 1999). Fyzikálna podstata merania indexu je spätá s hrúbkou častíc illitu, ktorá je významným faktorom (žiaľ nie jediným) ovplyvňujúcim šírku rtg difrakčného reflexu. K ďalším faktorom patria: vplyv prístroja (jeho nastavenie, Lorentzov polarizačný faktor, ...), variabilita chemického zloženia (štruktúrny faktor rtg difrakcie), prítomnosť expandujúcich medzivrství, prítomnosť porúch v stavbe kryštálu, spôsob prípravy preparátu (bližšie pozri Klug a Alexander, 1974; Frey, 1987; Šucha et al., 1991; Eberl a Blum, 1993; Moore a Reynolds, 1997). Okrem toho významným činiteľom je aj litológia samotného se-



**Obrazok 7.20** Prehľad základných indexov a indikátorov používaných pre charakterizáciu diagenetických a anchimetamorfných štádií premeny sedimentov (upravené podľa Frey, 1998).

dimentu, čo pravdepodobne súvisí s mechanizmom a rýchlosťou illitizácie v sedimentoch rôzneho typu (Frey, 1987; pozri časť - Illitizácia v odlišnom litologickom prostredí). S postupom času a počtom prác venovaných tejto problematike sa rozširovali aj spôsoby eliminácie už spomenutých negatívnych faktorov. Predovšetkým to boli snahy o zavedenie medzilaborátornej štandardizácie (Kisch, 1983; Warr a Rice, 1994), ktorá by mohla eliminovať predovšetkým vplyv prístroja a umožnila

zlepšiť možnosti vzájomných porovnávaní výsledkov získaných z rôznych prístrojov v rôznych laboratóriách. Osobitným problémom je súčasná prítomnosť slúd s rôznym medzivrstvovým kationom, a tým aj rôznou medzivrstvovou vzdialenosťou. Bežným prípadom je prítomnosť paragonitu ( $d(001)=0,96$  nm) alebo tobelitu ( $d(001)=1,03$  nm). V takomto prípade je rozšírenie prvého bazálneho reflexu illitu kontrolované obsahom prímеси a nie stupňom premeny. Modelovanie programom



**Obrázok 7.21** Graf vzťahu Ir indexu a indexu kryštalinity illitu s vypočítanými hrúbkami illitových kryštálov. V grafe sú vyznačené polia, do ktorých sa umiestňovali priemerné body vzoriek sedimentov permu hronika a gemerika s veporikom.

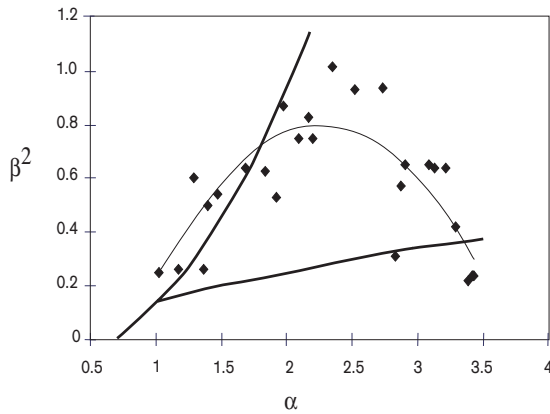
Newmod (Reynolds, 1985) ukázalo, že až do obsahu 20 až 25% prímеси nie je možné prítomnosť spomenutých minerálov identifikovať a prejavujú sa len rozšírením prvého bazálneho reflexu (napr. Šucha et al., 1994). Až pri vysokých obsahoch dochádza k vzniku samostatného píku pre daný minerál. Ich prítomnosť je však možné identifikovať pomocou reflexov zaznamenaných pri vyšších uhloch. Preto nie je možné pri aplikácii spomenutých indexov analyzovať len oblasť prvého bazálneho reflexu. V prípade prímеси iných K-sľudových minerálov nie je možné index kryštalinity merať a ani vyhodnocovať, lebo výsledkom je úplný artefakt. Ďalším problémom geologickej interpretácie indexov kryštalinity je ich použitie v diagenetickej oblasti, keď sedimentárna hornina obsahuje illit-smektit s vysokou expandabilitou. Aplikácia v takomto štádiu môže znamenať, že neanalyzujeme daný postsedimentárny stav, ale stav z predchádzajúcich geologických cyklov, ktorý je zakódovaný v detritickom illite (sľude). V takom prípade sa ľahko môže stať, že horninu v diagenetickom štádiu premeny zaradíme do nízkej metamorfózy. Kryštalinitu illitu môžeme použiť len

v prípade, že sme sa presvedčili, že obsah expandujúcich vrstiev je minimálny (Šucha et al., 1991).

Meranie, alebo presnejšie odhad, malého počtu expandujúcich vrstiev je možný na základe Ir indexu (pozri kapitolu 3.6). Eberl a Velde (1989) a Šucha a Eberl (1992) navrhli používať na charakterizáciu stupňa premeny kombináciu indexu kryštalinity a Ir indexu (obr. 7.21). Takáto kombinácia umožňuje eliminovať vplyv expandujúcich vrstiev na rozšírenie meraného reflexu a získať tak presnejšiu informáciu o hrúbke illitových kryštálov.

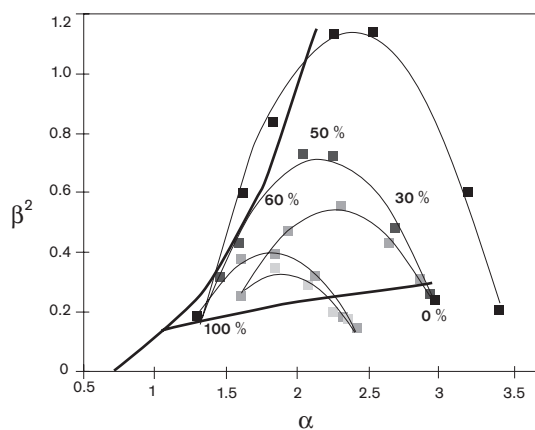
Metódou BWA (modifikovanou podľa Eberl et al., 1998b) sme spracovali veľké množstvo pelitov predstavujúci interval postsedimentárnej premeny od začiatku diagenézy až po koniec epimetamorfózy (vzorky opísané v prácach Šucha, 1991; Šucha a Eberl, 1992; Hunziker et al., 1986). Obr. 7.22 ukazuje pomerne rozptýlené priemerné body pre jednotlivé vzorky. Zaujímavosťou je regresná krivka preložená týmito bodmi, lebo má parabolický tvar. Body na ľavej strane paraboly sa nachádzajú v blízkosti krivky indikujúcej mechanizmus súčasnej nuklácie a rastu (pozri kapitolu 5), ale body na





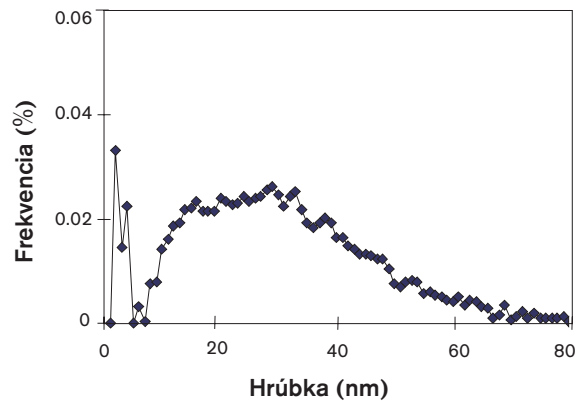
**Obrázok 7.22**  $\alpha$  vs  $\beta^2$  vzoriek ílovcov a bridlic s preloženou regresnou krivkou (tenká čiara) a vyznačenými hlavnými teoretickými priebehmi mechanizmu rastu illitových kryštálov (pozri kapitolu 5).

pravej strane paraboly je ťažko prisúdiť k akémukoľvek z mechanizmov definovaných Eberlom et al. (1998). Vzhľadom na to, že vieme, že veľká väčšina klastických sedimentov (v našom prípade ílovce a bridlice) obsahujú aspoň dve generácie illitov (autigénny a detritický) bolo potrebné perskúmať, či zvláštny vývoj tvaru distribúcií veľkostí illitových kryštálov meraných BWA nie je ovplyvnený prítomnosťou detritického illitu. Na ten-



**Obrázok 7.23**  $\alpha$  vs  $\beta^2$  experimentálnych zmesí unimodálnych illitov s výrazne rozdielnou priemernou hrúbkou častíc s preloženými regresnými krivkami (tenké čiary).

to účel bola pripravená sada zmesí illitov s rozdielnymi priemernými hrúbkami (Šucha in press). Výsledky vynešené do grafu (obr. 7.23)  $\alpha$  versus  $\beta^2$  vytvárajú pravidelnú parabolu ktorá pripomína tvarom priebeh priemerných bodov na obr. 7.22 a ktorej priebeh je možné opísať kvadratickou funkciou. Jej parametre závisia od hrúbky východiskových illitov. Čím je rozdiel medzi hrúbkami zmiešaných illitov väčší, tým je vrchol paraboly posunutý k vyšším hodnotám  $\beta^2$  a vzdialenosť me-



**Obrázok 7.24** Bimodálna distribúcia hrúbok illitov.

dzi jej ramenami je väčšia. Distribúcie hrúbok nachádzajúce sa na ľavej strane parabol predstavujú zmesi, kde sú dominantnými veľmi tenké illity (illity charakteristické pre diagenetické štádium premeny sedimentov), hrubé častice tvoria len prímes. Takéto zmesi sa prejavujú stratou lognormálneho tvaru distribúcie, hoci východiskové distribúcie sú perfektne lognormálne. V prípade distribúcií na ľavej strane parabol sa tvar distribúcie podobá na asymptotický tvar (kapitola 5), ale v skutočnosti ide len o pseudoasymptotický tvar, lebo je artefaktom spôsobeným zmiešaním dvoch lognormálnych distribúcií. Preto aj poloha bodov pozdĺž krivky charakteristickej pre simultánny rast a nukleáciu nemôže byť použitá na odhad mechanizmu rastu, lebo je kontrovaná prímesou inej generácie minerálov. Body nachádzajúce sa na pravej strane parabol predstavujú zmesi, v ktorých sú dominantnými hrubé kryštály a jem-

né predstavujú len prímes (takýto stav môže byť v prírodných podmienkach charakteristický pre anchimetamorfované alebo epimetamorfované horniny, v ktorých prímes jemných illitov predstavuje napríklad retrográdne vzniknuté minerály). Distribúcia (obr. 7.24) je charakteristiká bimodálnym rozdelením, kde maximum pri nízkych hodnotách reprezentuje skutočne častice reálne prítomné v zmesi. Spomenuté údaje považujeme za veľmi dôležité pri samotnom stanovovaní mechanizmu rastu, pri posudzovaní prítomnosti jednej alebo viacerých generácií kryštálov toho istého minerálu vo vzorke ako aj pri stanovovaní stupňa postsedimentárnej premeny. Zvlášť dôležité sa to javí pri izotopových analýzach, kde zistenie prítomnosti prímesí je mimoriadne dôležité pre správnu interpretáciu nameraných údajov.

### 7.1.3.2 POLYTYPY ILLITU

Pri illitoch najrôznejšej genézy sú podľa dostupných literárnych údajov v drvivej väčšine zastúpené polytypy  $1M$  a  $2M_1$ . Pri jednovrstvom  $1M$  polytype sa spomína aj tzv. neusporiadaný  $1M_d$  polytyp (Reynolds, 1963; Maxwell a Hower, 1967; Dunoyer de Segonzac, 1970; Frey, 1970; 1987; Weaver a Broekstra, 1984; Merriman a Roberts, 1985; Hunziker et al., 1986 atď.). Využívanie indikačných schopností polytypov illitov (ale aj svetlých slúd všeobecne) v postsedimentárnych podmienkach sa opiera o staré experimentálne práce (Yoder a Eugster, 1955; Velde, 1965), ktoré ukázali na vzťah medzi teplotou a zmenou polytypov z  $1M_d \rightarrow 1M \rightarrow 2M_1$ . Vo všeobecnosti je možné takúto postupnosť prijať a dá sa sledovať na mnohých príkladoch z najrôznejších geologických formácií. V niektorých prípadoch sa autori pokúsili kvantifikovať polytyp  $1M$  a  $2M_1$  a na základe toho posudzovať stupeň premeny hornín (Velde a Hower, 1963; Maxwell a Hower, 1967; Dalla Torre et al., 1994). Na druhej strane sú príklady, keď tento princíp celkom nefunguje. Napríklad pri štúdiu postsedimentárnej premeny permských sedimentov hronika a gemerika v Západných Karpatoch bol v obidvoch prípadoch v illitoch identifikovaný polytyp  $2M_1$  hoci rozdiel v teplote pre-

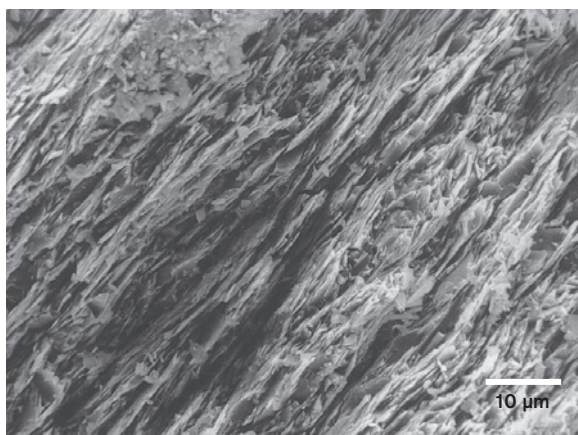
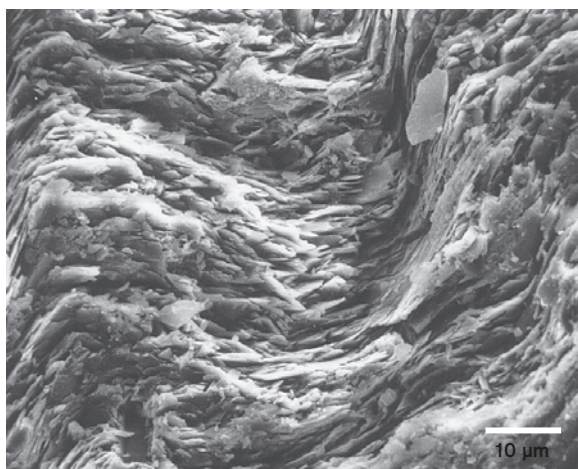
meny je viac ako  $100\text{ }^\circ\text{C}$  (Šucha a Eberl, 1992; Šucha et al., 1993b). Polytypy illitu je preto nutné chápať skôr ako orientačné kritérium pri posudzovaní postsedimentárnej histórie.

### 7.1.3.3 $b_0$ - PARAMETER ILLITU

Tento parameter sa dostal do dejín geologických interpretácií prostredníctvom jeho geobarometrických aplikácií. Sassi a Scolari (1974) navrhli využitie tohoto parametra vychádzajúc z predpokladu, že seladonitová zložka K-slúd vzrastá s rastúcim tlakom pri konštantnej hrúbke. Vyžitie takéhoto barometra zároveň vyžaduje špecifické minerálne zloženie analyzovaných hornín (Guidotti a Sassi, 1976; 1986). Vhodné by mali byť metapelite s vysokým obsahom muskovitu. Horniny bohaté na kremeň, chlorit a karbonáty sú rovnako nevhodné, ako aj horniny obsahujúce paragonit, pyrofylyt, margarit, hematit a magnetit. Už samotný výpočet limitujúcich faktorov naznačuje, že ide o málo spoľahlivú metódu. Túto skutočnosť podporujú aj výsledky dokumentujúce veľmi citlivú závislosť  $b_0$  parametra základnej bunky od kryštalochemického zloženia sludy (Smoljar a Drits, 1988; Drits a Smoljar, 1992). Šucha et al. (1993) dokumentovali tento mimoriadne tesný vzťah na sade illitov z permských bridlíc gemerika. Ukazuje sa, že tento pomerne ľahko merateľný parameter by mohol byť skôr indikátorom chemického zloženia illitov (hlavne obsahu Fe+Mg v oktaedrickej pozícii) ako indikátorom tlaku (obr. 7.25).

### 7.1.3.4 ILLITY S OBSAHOM AMÓNIA A TOBELIT

Do tejto skupiny minerálov zahŕňame illity s malou substitúciou  $\text{NH}_4$  za K v medzivrství až po čistý tobelit, ten je však veľmi zriedkavý. Najčastejším prípadom je len relatívne nízky obsah amónia (do 20-30% celkového množstva medzivrstvových katiónov). Najbežnejším spôsobom indikovania prítomnosti aj relatívne malých obsahov amónia v štruktúre illi-

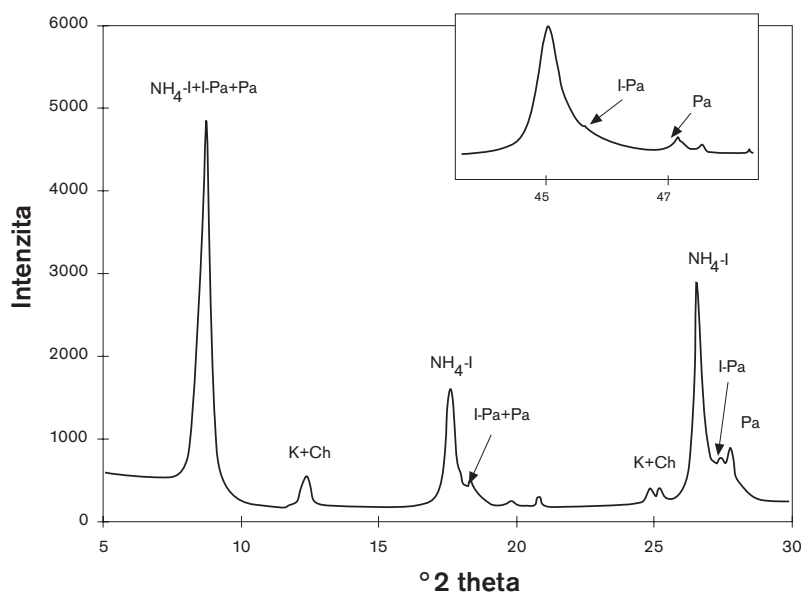


**Obrázok 7.25** SEM fotografia tlakovo usmernených častíc svetlej sludy z anchimetamorfovaných bridlíc krompašskej skupiny gemerika.

tu je IČ spektroskopia (pozri kapitolu 4). Kvantifikácia pomeru K-illitu a  $\text{NH}_4$ -illitu je možná pomocou bazálnych reflexov illitu (najcitlivejší je reflex 005, Šucha et al., 1994). V súčasnosti zatiaľ nevieme rozlíšiť či v prípade illitov s prímiesou amónia ide o tzv. tuhý roztok (katióny amónia aj draslíka sú v tom istom medzivrství), alebo o zmiešanovrstevnatý minerál illit-tobelit. Experimentálne práce preukázali, že pri vzniku illitu nedochádza k prednostnému vzniku ani  $\text{NH}_4$  ani K illitu, ak je v prostredí rovnaká molárna koncentrácia oboch katiónov (Šucha a Širáňová, 1991; Šucha et al., 1998). Inými slovami to znamená, že obsah obi-

dvoch zmienených katiónov v prírodných illitoch s najväčšou pravdepodobnosťou odráža ich koncentráciu v prostredí počas vzniku minerálov.

V minulosti sa vo všeobecnosti predpokladalo, že prítomnosť amónnych katiónov v štruktúre illitov je raritnou záležitosťou, v súčasnosti sa však stáva ich bežnou súčasťou v diagenetickom aj anchimetamorfnom prostredí (Cooper a Abedin, 1981; Juster et al., 1987; Williams and Ferrell, 1991; Daniels a Altaner, 1990; Compton et al., 1992; Šucha et al., 1994; Lindgreen, 1994; Drits et al., 1997b). Predpokladá sa, že zdrojom amónia je organická hmota. V diagenetickom prostredí sa predpokladá, že amónium by mohlo predstavovať odraz účinku uhľovodíkov migrujúcich v horninovom prostredí. V tejto súvislosti jeho indikačný význam rastie, lebo prítomnosť amónnych katiónov v medzivrství illitov by mohla poskytovať informáciu o pohybe uhľovodíkov. Spôsob, akým sa amónne katióny dostávajú do medzivrstiev, je ešte nejasný, ale dá sa predpokladať, že detailnejšie štúdium mechanizmu rastu kryštálov by mohlo dať odpoveď na tieto otázky. Šucha et al. (1994), v práci venovanej amónnym illitom z anchimetamorfného prostredia karbónskych bridlíc zemplanika (obr. 7.26) preukázali rozdiel v obsahu amónia medzi jemnejšími a hrubšími časticami ílovej frakcie. Hrubšie častice obsahovali viac amónia ako jemnejšie. Tento fakt indikoval interpretáciu, že počas rastu častíc došlo v istej etape tepelnej premeny k uvoľneniu  $\text{NH}_4$  z okolitej organickej hmoty a pri mechanizme rozpúšťania a rastu sa častice, ktoré rástli, obohacovali o amónium vo svojich dorastajúcich vrstvách. Najjemnejšie častice v tomto prípade ďalej nerástli, len v prípade svojho rozpustenia poskytovali stavebný materiál pre rast väčších častíc. Predpokladáme, že takýto mechanizmus by mohol fungovať aj v diagenetickom prostredí, v ktorom v istom časovo-teplotnom intervale dôjde k uvoľneniu veľkého množstva uhľovodíkov (tzv. ropné okno), ktoré môžu byť zdrojom amónia. Viaceré práce týkajúce sa anchimetamorfovaných bridlíc s obsahom  $\text{NH}_4$ -illitov indikujú možnosť ich vzniku nielen premenou illit-smektitu, ale aj premenou kaolinitu na illit (Daniels a Altaner,



**Obrázok 7.26** Rtg difrakčný záznam orientovaného preparátu ílovej frakcie tmavej bridlice doprevádzajúcej semiantracit z Veľkej Tírne (Šucha et al., 1994).  $NH_4-I$  = amónium obsahujúci illit, Pa = paragonit, I-Pa = illit-paragonit, K = kaolinit, Ch = chlorit.

1990; Šucha et al., 1994). Uvoľňovanie amónia z organickej hmoty pri vyšších štádiách premeny sa predpokladá od teploty asi 200 °C, preto sa illit obsahujúci amónne kationy ukazuje ako možný indikátor anchimetamorfózy. Je však viazaný na horniny s vysokým obsahom organickej hmoty (čierne bridlice).

#### 7.1.4 PARAGONIT A ILLIT (MUSKOVIT)-PARAGONIT

Pod názvom illit(muskovit)-paragonit rozumieme minerál, ktorý má v jednom kryštále zastúpené v medzivrství pevne fixovaný sodík aj draslík. Podobne ako v prípade amónia nie je doposiaľ celkom jasné, či ide o typický zmiešanovrstevnatý minerál, v ktorom sa vrstvy illitové a vrstvy paragonitové vzájomne striedajú (Frey, 1969), alebo sa obidva kationy (Na a K) vyskytujú v danom pomere v každom medzivrství. Vznik a mechanizmus rastu illit-paragonitu nie je úplne jasný, ale je zrejme, že ide o typický minerál skorej anchimetamorfózy (Frey, 1969; Merriman a Roberts, 1985; Hunziker et al., 1986; Frey, 1987 a ďalší). V mnohých prácach je pri vyšších štádiách anchizóny dokumentované osamostatnenie paragonitovej a illitovej (muskovitovej) minerálnej fázy (Merriman a Roberts, 1985; Robinson a Bevins,

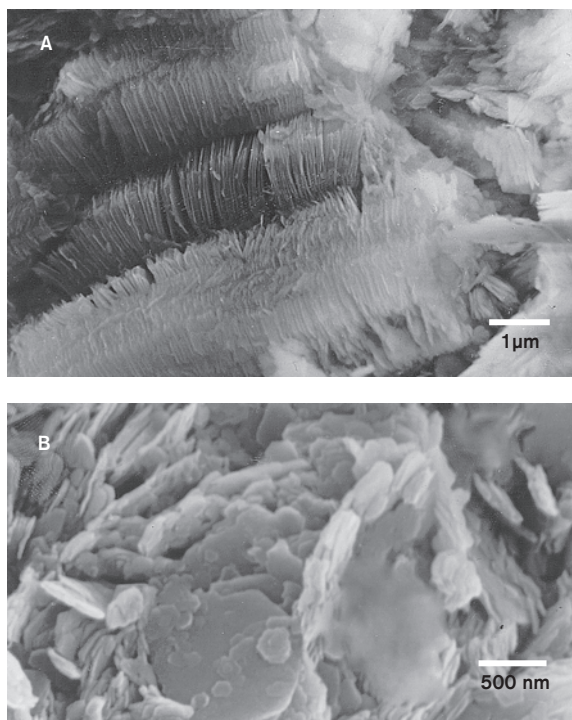
1986; Korikovskiy et al., 1992; Frey a Robinson, 1999). Jiang a Peacor (1993) a Li et al. (1994) využili na štúdium tejto minerálnej asociácie HRTEM v kombinácii AEM a domnievajú sa, že vylúčili možnosť existencie zmiešanovrstevnatej štruktúry. To je v celku možné, ale spoľahlivosť aplikácie HRTEM na odlíšenie takého malého rozdielu medzivrstvovej vzdialenosti medzi illitom ( $d=1,0$  nm) a paragonitom ( $d=0,96$  nm) je vzhľadom na presnosť merania otázná. Veľmi častá je koexistencia obidvoch minerálov, illit-paragonitu spolu s paragonitom, počas celej anchimetamorfózy. Prechodom do epimetamorfózy by mal illit-paragonit úplne zaniknúť. Tvorba paragonitu priamo z kaolinitu a albitu (zdroj Na) bola predpokladaná po prvýkrát Zenom (1960). Frey (1987) síce tvrdí, že takýto proces je nepravdepodobný, nám sa však táto cesta vzniku Na-illitu ukazuje ako celkom možná a pravdepodobná. Nepriamym dôkazom by mohla byť doložená genéza amónneho illitu z kaolinitu (Daniels a Altaner, 1990; Šucha et al., 1994) v anchimetamorfózných podmienkach. V predchádzajúcej časti o amónnom illite sme opísali možnú genézu amónneho illitu kryštalizáciou. Predpokladáme, že taký istý mechanizmus sa mohol uplatňovať aj pri paragonite, resp. illit-paragonite, pričom zdrojom stavebných látok by mohol byť v týchto podmienkach nestabilný kaolinit

alebo rekryštalizujúci illit. Za pomerne málo pravdepodobný považujeme vznik paragonitu z diagenetických metastabilných K-Na slúd alebo zo zmiešanovrstevnatého illit-smektitu s obsahom Na aj K v medzivrství (Li et al., 1994). Ak by mala byť takáto cesta vzniku bežná, museli by sme pomerne často identifikovať v pelitoch diagenetického štádia prítomnosť autigénnych Na-slúd.

Šucha et al. (1994) identifikovali v karbónskych bridliciach zemplinika kombináciu illit-paragonitu, illit-tobelitu spolu so samostatnými fázami illitu a paragonitu. Táto kombinácia by mala predstavovať typickú anchimetamorfnú minerálnu asociáciu, čo potvrdilo aj nezávislé štúdium odraznosti vitrinitu (Milička et al., 1991), ktoré určilo teplotný interval premeny hornín na 250-270 °C.

## 7.2 KAOLINIT

Minerály skupiny kaolinitu sú bežnými minerálmi klastických sedimentov. Väčšina kaolinitu je s najväčšou pravdepodobnosťou detritického pôvodu, aj keď vznik istej časti kaolinitu počas diagenetických procesov nemôžeme vylúčiť (pozri prehľady Kisch, 1983; Weaver, 1989). Deje sa tak väčšinou v slabo spevnených sedimentoch, alebo v pórových priestoroch hrubšie klastických hornín. Weaver (1989) prezentoval predstavu autigénneho vzniku kaolinitu pôsobením kyslých roztokov na živce a karbonáty. Aj keď je kaolinit bežnou súčasťou sedimentárnych hornín nie je, vo väčšine prípadov, v nich dominantným minerálom. Výnimkou sú osobitné sedimenty kaolínových ílov alebo polyminerálnych ílov s dominantným kaolinitom, ktoré vznikajú usadením eróziou rozrušených kaolínových kôr zvetrávania (Kraus, 1989). Takéto sedimenty sú predmetom vyhľadávania a ťažby ako veľmi zaujímavá a cenená surovina. Diagenetické procesy prebiehajúce v takýchto sedimentoch takmer vždy vedú k vzniku autigénnych generácií kaolinitových kryštálov (obr. 7.27; Kraus, 1989; Šucha et al., 1999). K osobitným sedimentom bohatým na kaolinit zaraďujeme aj tonsteiny - tenké ílové preplástky medzi uhoľnými slojami (Dopita a Králík, 1977).



**Obrázok 7.27** SEM fotografie dvoch generácií kaolinitu vznikajúcich v diagenetickom prostredí.

Vzhľadom na už spomenutú dominanciu detritického pôvodu kaolinitu v sedimentoch môžeme jeho prítomnosť resp. neprítomnosť využiť pre spätné geologické interpretácie existencie, resp. neexistencie podmienok vhodných pre vznik kaolínového zvetrávania v období počas alebo pred vznikom samotného sedimentu. Kraus (1989) dokumentoval vek vynorenia niektorých jadrových pohorí Západných Karpát podľa prítomnosti kaolinitu v sedimentoch priľahlých panví.

Hranice teplotnej stability kaolinitu počas postsedimentárnych procesov sú pomerne nejasné a názory na ne sa rôznia. Dunoyer de Segonzac (1970) predpokladá začiatok premeny kaolinitu už pri teplotách 70-90 °C a jeho úplnú degradáciu pri teplote 200 °C. Horná hranica teplotnej stability je podporená aj niektorými ďalšími autormi (Boles a Franks, 1979; Weaver, 1989). Na druhej strane je viacero príkladov, kedy bol kaolinit nájdený aj v anchimetamorfovaných sedimentoch. Napríklad v panve Arkoma (Arkansas-Oklahoma, USA;

Spötl et al., 1993), alebo v permských sedimentoch krompašskej skupiny (Šucha et al., 1990). Niektorí autori zaznamenali v priebehu postsedimentárnej premeny zmeny polytypnej modifikácie, keď sa z kaolinitu vytvoril dickit. Ehrenberger et al. (1993) zistil prechod kaolinitu na dickit v triasových a jurských sedimentoch Severného mora pri teplote približne 120 °C. Ruiz Cruz a Andreo (1996) identifikovali tento prechod v permotriasových sedimentoch v Španielsku a Lanson et al. (1996) vo formácii rotliegend v Severnom mori. S najväčšou pravdepodobnosťou stabilita kaolinitu, ako aj smer jeho následných premien závisí nielen od teploty postsedimentárnej premeny, ale aj od geochemického charakteru horninového prostredia. Huang et al. (1986) potvrdil v experimentálnych prácach vplyv pomeru fluidná fáza/tuhá fáza pri experimentálnej premene živcov na kaolinit a illit. Je pravdepodobné, že v prostredí s vysokou aktivitou draslíka (alebo amónia) bude dochádzať k pomerne rýchlej premene kaolinitu na illit (bez premeny na dickit; Dopita a Králik, 1977; Šrodoň, 1979; Daniels a Altaner, 1990; Šucha et al., 1994). Schopnosť rýchlej premeny kaolinitu na illit bez vzniku vedľajších minerálnych fáz bola preukázaná aj v hydrotermálnom experimente za prítomnosti  $\text{NH}_4$  (Šucha et al., 1998). Na druhej strane v prostredí s vysokou aktivitou Fe a Mg bude dochádzať k premene na chlorit (napr. McDowell a Elders, 1980). V prípadoch, keď sú koncentrácie zmienovaných prvkov v horninách nízke, je kaolinit pomerne stabilný do vyšších teplôt a pri teplotách ekvivalentných vyšším štádiám anchimetamorfózy môže dochádzať k jeho premene na pyrofyilit (teplota asi 270 °C; Frey, 1987) podľa zjednodušeného vzťahu: kaolinit + kremeň → pyrofyilit + voda.

## 7.4 CHLORIT A ZMIEŠANOVRSTEVNATÝ CHLORIT-SMEKTIT

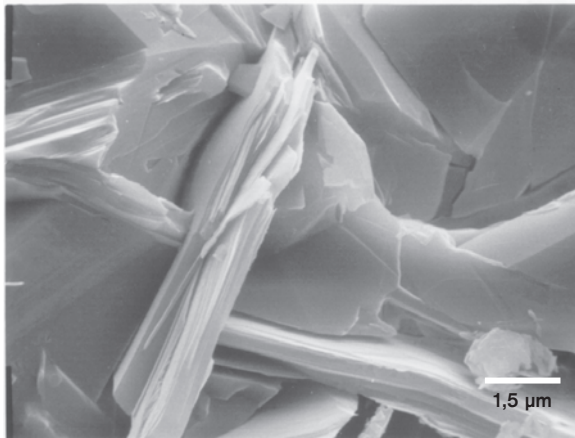
Chlority patria k veľmi bežným minerálom sedimentárnych hornín všetkých stupňov premeny. Časť z nich je detritického pôvodu, ale chlority môžu vznikáť bež-

ne aj ako produkty autigenézy. Chlority veľmi citlivo reagujú na zloženie okolitého prostredia, a preto pokusy o ich využívanie ako indikátorov geologického prostredia zaznamenávame pomerne dlhú dobu (Kepežinskas, 1965; Albee, 1962; Foster, 1962; Hayes, 1970; Laird, 1988; Weaver, 1984; Drits a Kossovskaja, 1991 a iní). Na indikáciu sa využívali hlavne kryštalochemické zloženie, polytypná modifikácia, ale aj hrúbky kryštálov vyjadrované ako kryštalinita chloritu.

### 7.4.1 CHLORITOVÁ GEOTERMOMETRIA

Odhady teploty geologických procesov prostredníctvom chloritov využívajú v podstate dve základné vlastnosti: štruktúrnú usporiadanosť zahŕňajúcu polytypné modifikácie a hrúbku kryštálov (koherentne difraktujúcich domén) a kryštalochemické zloženie chloritov.

Polytypné modifikácie chloritov sa líšia predovšetkým umiestnením a orientáciou oktaedrickej siete umiestnenej v medzivrství vzhľadom na 2:1 vrstvu (kapitola 3). Už v roku 1962 Bailey a Brown zistili, že polytypy Ia, Ib sú charakteristické pre diagenetické sedimenty a polytypy IIb sú typické pre vyššie štádiá postsedimentárnej premeny. Neskôr Hayes (1970) konštatoval existenciu progresívneho vývoja polytypnej modifikácie so stúpajúcou teplotou od  $\text{Ib}_a$  (neusporiadaného) polytypu cez Ib až po IIb polytyp. Podľa jeho interpretácie polytypy typu I predstavujú autigénne formy vznikajúce pri teplotách nižších ako je anchimetamorfóza. Zároveň všetky polytypy IIb nachádzajúce sa v takýchto horninách považuje za detritické. Autigénny vznik IIb polytypu predpokladá až pri teplotách prechodu diagenézy do anchimetamorfózy. Weaver et al. (1984) však dokumentoval v Apalačských horách existenciu Ia polytypu v horninách neskoršieho štádia anchimetamorfózy (250-300 °C). Walker a Thompson (1990) identifikovali v oblasti Imperial Valley v diagenetických horninách, ktorých maximálna teplota pochovania sa odhaduje na 135 °C, len polytyp IIb (obr. 7.28). Viaceré práce venované chloritom ukazujú, že je pravdepodobne



**Obrázok 7.28** SEM fotografia kryštálov Ilb chloritu (Fe-Mg tri-tri chlorit) z anchimetamorfovaných bridlíc krompašskej skupiny.

viac faktorov, ktoré ovplyvňujú polytyp chloritov (medzi ne patrí aj teplota), a preto je relatívne ťažké definovať presné podmienky, za akých je možné používať polytypy chloritov na paleotplotné interpretácie.

Podobne ako v prípade kryštalinity illitu viacerí autori používajú index kryštalinity chloritu, ako indikátor stupňa postsedimentárnej premeny hornín. Pre tento účel sa využíva polšírka bazálnych reflexov 001 a 002. Zároveň boli vyčlenené hranice prechodov diagenéza-anchimetamorfóza a anchi-epimetamorfóza (Árkai, 1991; Jiang et al., 1994; Árkai et al., 1995b). Rizikom môže byť nehomogenita chemického zloženia jednotlivých vrstiev chloritu, ktorá môže spôsobovať dodatočné rozšírenie reflexov. Korelácia medzi kryštalinitou chloritu a illitu je relatívne veľmi dobrá. Najkomplexnejšie údaje v tomto smere zatiaľ priniesli Árkai et al. (1995a). Rovnako dobrú zhodu pozoroval aj Biroň (1998) pri štúdiu premeny iňačovsko-kričevskej jednotky a paleogénnych sedimentov levočskej panvy.

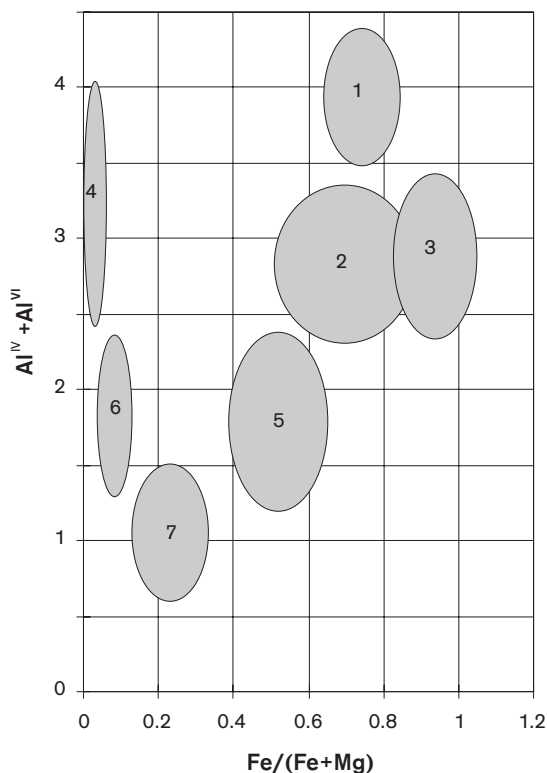
Empirické pozorovania viacerých autorov, že s rastúcou teplotou premeny počas diagenézy, resp. slabšej metamorfózy dochádza k systematickému zvyšovaniu obsahu tetraedricky koordinovaného Al na úkor Si spolu so znižovaním množstva oktaedrických vakancií (Mc-

Dowell a Elders, 1980; Cathelineau a Nieva, 1985; Cathelineau, 1988; Jahren a Aagaard, 1989 atď.) viedli k viacerým interpretáciám vzťahu teploty a kryštalochemického zloženia chloritov. Cathelineau (1988) na základe štúdií viacerých hornín (Los Azufres, Mexiko a Salton Sea, Kalifornia) prezentoval vzťah medzi teplotou ( $T$ ) a chemickým zložením chloritov, ktorý by mal slúžiť ako termometer:  $T = -61,92 + 321,98 Al^{IV}$ , fungujúci v teplotnom intervale do cca 320 °C. Neskôr sa objavilo niekoľko modifikácií, ktoré používali čiastočne zmenenú rovnicu (Jowet, 1991). Ale vzhľadom na veľkú variabilitu chemického zloženia chloritov a silnú závislosť od horninového prostredia sa dalo predpokladať, že pomerne rýchlo sa nájde veľa protiargumentov proti navrhnutému geotermometru (de Caritat et al., 1993; Jiang et al., 1994). To všetko spôsobilo, že v súčasnosti sa používa zmienený termometer len ojedinele, teda nenašiel široké uplatnenie.

## 7.4.2 CHLORITY A LITOLÓGIA

Veľká schopnosť chloritov odrážať chemickú variabilitu prostredia, v ktorom vznikajú, sa dá využiť na jeho charakterizáciu. Dlhodobu sa uvedenou problematikou zaoberali v tzv. ruskej ílovej škole (Kepežinskas, 1965; Kossovskaja a Drits, 1975; Drits a Kossovskaja, 1991). Najkomplexnejší prehľad možno nájsť v práci Dritsa a Kossovskej (1991). V svojej geokryštalochemickej klasifikácii, založenej na geologicko-mineralogickej charakteristike stoviek chloritov, rozčlenili chlority na základe dvoch hlavných parametrov: obsahu Fe a Mg vyjadreného koeficientom  $Fe/(Fe+Mg)$  a obsahu Al v tetraédroch a oktaédroch (obr. 7.29). Pomocou týchto parametrov vyčlenili polia Fe-chloritov sedimentárnych železných rúd, Fe-Mg a Mg-Fe chloritov klastogénnych sedimentárnych formácií, Mg chloritov chemogénnych a evaporitových komplexov, chlority bazických magmatických hornín, Mg chlority serpentinitových komplexov, Mg chlority kimberlitových hornín.

Na základe obsahu celkového Al sa rozdeľujú chlority na chlority sedimentárneho a magmatogénneho pô-



**Obrázok 7.29** Geokryštalochemická klasifikácia chloritov (modifikované podľa Drits a Kossovskaja, 1991).

- 1 - di-trioctaedrické Al-Fe-Mg chlority;
- 2 - Fe-Mg chlority klastogénnych sedimentov;
- 3 - Fe-chlority doprevádzajúce sedimentárne Fe rudy;
- 4 - Mg-chlority evaporitových formácií;
- 5 - Fe-Mg a Mg-Fe chlority bázičických magmatických hornín;
- 6 - Mg-chlority serpentinitov;
- 7 - Mg-chlority kimberlitov.

vodu. Hranicou by mal byť obsah sumárneho Al = 2,1-2,2 na základnú bunku. Chlority a Al nad touto hranicou by mali mať svoj pôvod sedimentárny a chlority s nižším obsahom Al by mali mať pôvod magmatogénny.

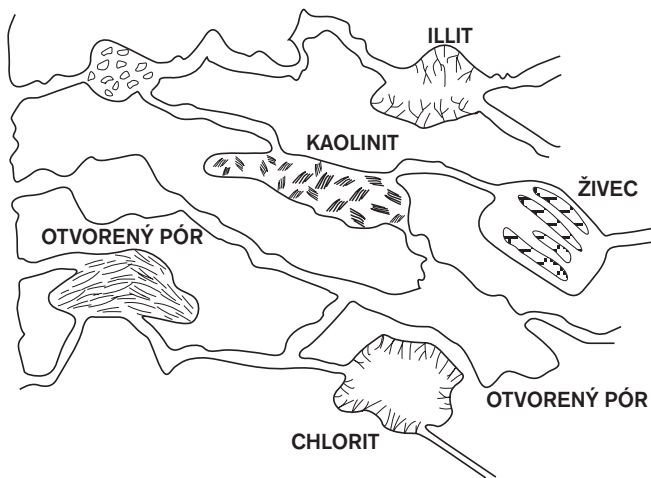
V Al-metasedimentoch sa môžeme stretnúť s di-trioctaedrickým chloritom sudoitom, ktorý je zložený z dioktaedrických 2:1 vrstiev, ktoré majú v mezivrstvom priestore jednu trioctaedrickú sieť (Bailey, 1980b). Bol opísaný viacerými autormi v metamorfovaných sedimentoch v asociácii s karfolitom, pyrofyliom, chloritoidom, kremeňom (Hillier a Velde, 1991; Vidal et

al., 1992; Theye et al., 1992). Jeho odlíšenie od tri-trioctaedrických chloritov je možné na základe intenzity bazálnych reflexov, ktoré sú závislé od chemického zloženia. Pomer intenzít  $I_{(003)}/I_{(002)} + I_{(004)}$  sa pre sudoit pohybuje medzi 0,7 až 0,8. Tri-trioctaedrické chlority majú tento pomer v intervale 0,1-0,3 (Fransolet a Schreyer, 1984). Mechanizmus ani presné reakcie vedúce k jeho vzniku nie sú celkom objasnené. Vidal et al. (1992) predpokladá jeho vznik na úkor tri-trioctaedrického chloritu v metamorfných podmienkach reakciou s kaolinitom. Sudoit by mal byť stabilný až do teploty približne 400 °C.

### 7.4.3 ZMIEŠANOVRSTEVNATÝ CHLORIT-SMEKTIT A CORRENSIT

Najčastejším smektitom tvoriacim zmiešanovrstevnatú štruktúru s chloritom je saponit. Niekedy sa premena saponitu na chlorit cez zmiešanovrstevnaté medzičleby prirovnáva k premene smektitu na illit. V súčasnosti sa však väčšina autorov zhoduje v názore, že neexistuje kontinuálny rad premeny saponitu na chlorit, ktorý by bol závislý od teploty premeny (Inoue a Utada, 1989; Meunier et al., 1991; Bautier et al., 1995; Biroň et al., 1999). Nastáva zhoda interpretácií v tom, že táto reakcia prebieha diskontinuitne. Najznámejšou a relatívne veľmi rozšírenou formou zmiešanovrstevnatého chlorit-saponitu je corrensit (presne 50% saponitu a 50% chloritu). Na základe relatívne veľkého množstva prác venovaných corrensitom možno vyčleniť tieto základné genetické typy: 1. Sedimentárno-diagenetické Mg-corrensity evaporitových a karbonátových formácií (April, 1981; Bodine a Madsen, 1987; Janks et al., 1992; Masaryk et al., 1995) 2. Corrensity sedimentárnych a vulkano-sedimentárnych formácií v diagenetickom až anchimetamorfnom štádiu postsedimentárnej premeny (Shau et al., 1990; Shau a Peacor, 1992; Robinson et al., 1993; Biroň et al., 1999), 3. Fe-Mg corrensity vznikajúce pri postmagmatických alteráciách bázičických a intermediárnych hornín (Drits a Kossovskaja, 1990).





**Obrázok 7.30** Schéma pórov a medzipórových priestorov v sedimentov s výplňou rôznymi ílovými minerálmi.

Biroň et al. (1999) pri štúdiu premeny serpentinitických pieskoviec šambronskej zóny centrálnokarpatského paleogénu dokumentujú teplotne závislú premenu prebiehajúcu od saponitu cez corrensit k chloritu, ale konštatujú, v zhode s ďalšími autormi (Shau et al., 1990; Hillier, 1993), že proces je závislý výrazne aj od chemického zloženia okolitého horninového prostredia.

Corrensit sa často vyskytuje v zmesi s diskretným chloritom a zmiešanovrstevnatým chlorit-smektitom, čo značne sťažuje správnu identifikáciu a interpretáciu. Relatívne ťažko ich možno využiť na stanovenie teploty premeny sedimentov, ale sú využiteľné na dokumentáciu prostredia bohatého na Mg. To umožňuje dokumentovať prostredie vzniku alebo zdrojovú horninu.

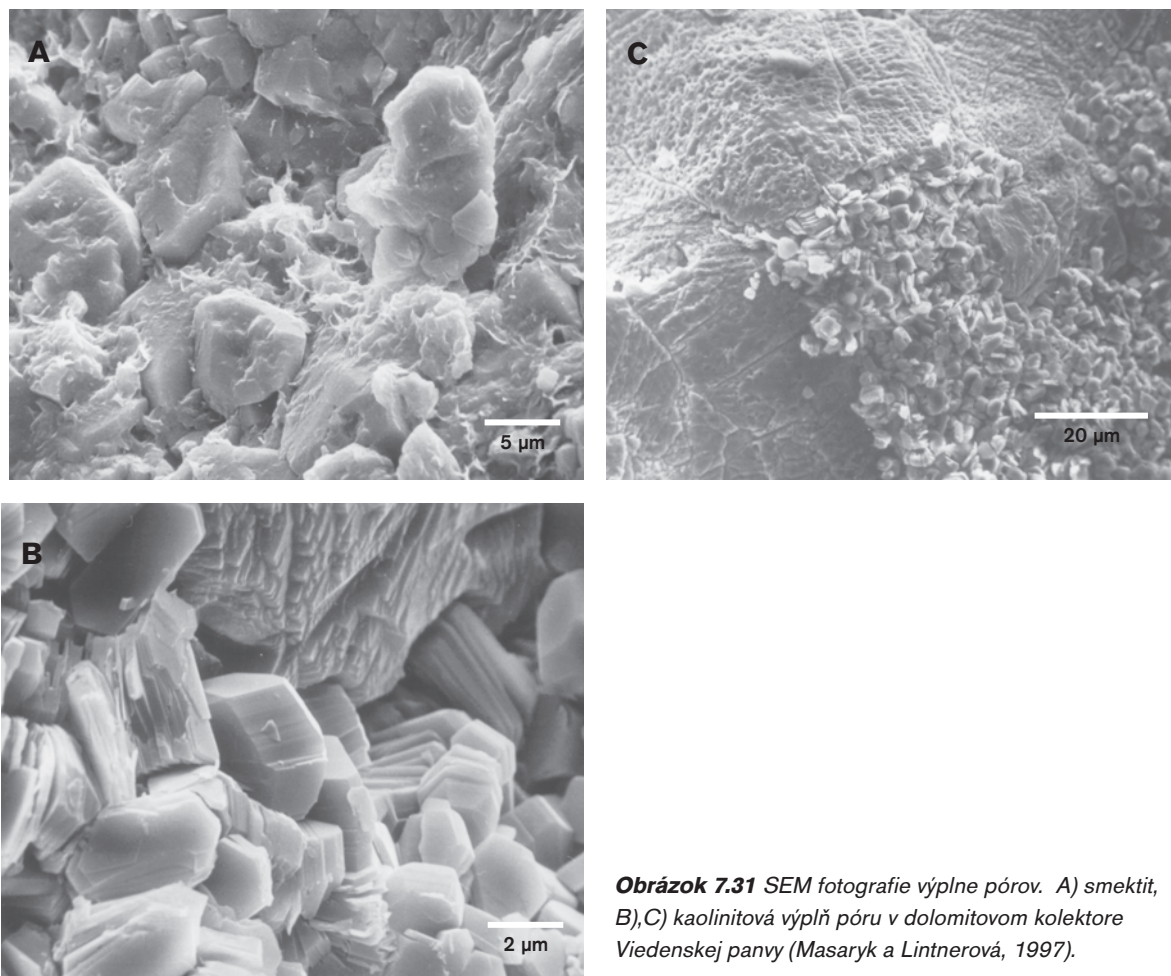
## 7.5 ÍLY V PÓROVOM PRIESTORE SEDIMENTÁRNYCH HORNÍN

Sedimentárne horniny s veľkým pórovým priestorom (pieskovce, karbonáty), ktoré sa nachádzajú v sedimentárnych panvách, majú svoju nezastupiteľnú úlohu ako kolektorské horniny vo vzťahu k akumuláciám uhľovodíkov. Na ocenenie uhľovodíkového potenciálu kolektorských hornín v regionálnom meradle je dôležité poznanie pórovej výplne, ktorá je v mnohých prípadoch tvorená autigénnymi ílovými minerálmi. K

najčastejším ílovým minerálom vyskytujúcim sa v pórovom priestore patria vlasovitý illit, vermikulárny kaolinit, chlorit a smektit (obr. 7.30 a 7.31). Poznanie ich typu a charakteru je nevyhnutné pre zachovanie dostatočnej porozity a permeability počas ťažby uhľovodíkov. Ak je príprava vrtu pre ťažbu uhľovodíkov robená bez poznania pórovej výplne, môže to znamenať zničenie vrtu alebo v niektorých prípadoch dokonca aj vážne narušenie celého rezerváru (Almon a Davies, 1981). Medzi najčastejšie riziká, ktoré sú v ďalšom texte zosumarizované na základe prác Almon a Davies (1981), Boles (1981), patrí:

Rozbitie ílových agregátov nachádzajúcich sa vo výplni póru pri použití vysokých tlakov fluíd. Toto môže následne umožniť migráciu častíc ílových minerálov, ktoré sa dostanú do medzipórového priestoru a znížia permeabilitu. Z tohto pohľadu je rizikom hlavne vlasovitý illit a kaolinit, predovšetkým pre tvar a rozmery svojich častíc, ktoré sa môžu ľahko dostať do medzipórového priestoru.

V prípade prísunu sladkej vody do rezerváru, v ktorom sa v pórovom priestore nachádza smektit, alebo zmiešanovrstevnatý illit-smektit môže dôjsť k napučianiu a tým opäť zníženiu permeability. V prípade napučovania zohráva významnú úlohu nielen prítomnosť vody samotnej, ale aj procesy výmeny iónov, ktoré voda obsahuje. Napučievajúce minerály sa správajú rozdielne v prostredí bohatom na Na, Ca, resp. K.



**Obrázok 7.31** SEM fotografie výplne pórov. A) smektit, B), C) kaolinitová výplň póru v dolomitovom kolektore Viedenskej panvy (Masaryk a Lintnerová, 1997).

Ak sú v pórovom priestore prítomné chlority a dostanú sa do styku s kyslými vrtnými kvapalinami, dochádza k ich rozpúšťaniu a následnému vyzrážavaniu oxyhydroxidov Fe v medzipórovom priestore, čo môže opäť spôsobovať znižovanie permeability.

Vzhľadom na vážny vplyv výplne pórov kolektor-ských hornín na ich vlastnosti pri ťažbe sa venuje tejto problematike veľká pozornosť hlavne zo strany veľkých ropných spoločností. Svedčí o tom aj pomerne veľký počet prác, ktoré boli na túto tému publikované.

---

## **HYDROTERMÁLNE PROSTREDIE**

### **8.1 POSTAVENIE ÍLOV V HYDROTERMÁLNO PROSTREDÍ**

Produkty hydrotermálnych procesov nepredstavujú kvantitatívne mimoriadne rozšírené horniny, ale z pohľadu ekonomického majú veľký význam, lebo sú s nimi späté mnohé dôležité ložiská surovín. V prevažnej väčšine ide o rudné ložiská. Ložiská ílov hydrotermálneho pôvodu sú zriedkavé. Neznamená to však, že íly v tomto prostredí nevznikajú a nemajú ekonomický význam. Ich význam v hydrotermálnom prostredí je prevažne indikačný.

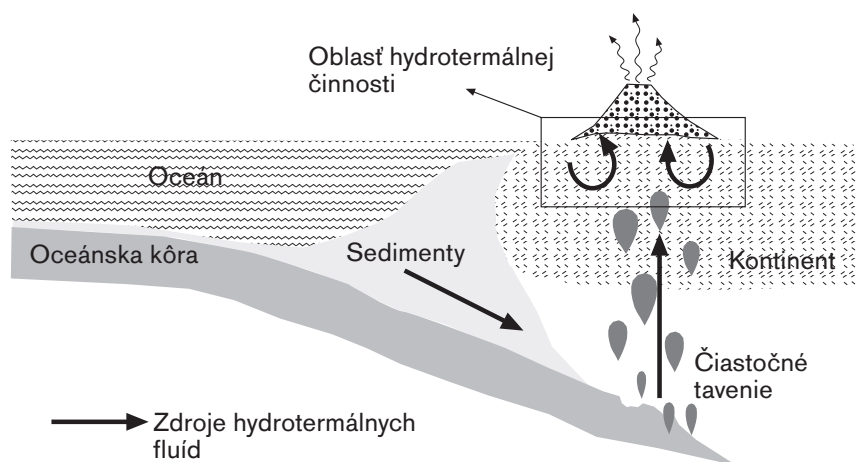
O existencii hydrotermálnych roztokov vedeli ľudia už stáročia. Svedčí o tom dávny spor medzi neptunistami (zakladateľ - Agricola), ktorí predpokladali, že zdrojom roztokov je ohriata dažďová voda, a plutonistami (zakladateľ - Descartes), ktorí hľadali zdroj hydrotermálnych roztokov v magmatických horninách. Dnes vieme, že v hydrotermálnych procesoch pôsobia obidva tieto zdroje a významne sa podieľajú na vzniku hydrotermálnych hornín. Detailnejší pohľad na zdroj hydrotermálnych roztokov môžu poskytnúť len izotopové analýzy. Okrem me-

teorického a magmatogénneho pôvodu existujú aj metamorfogénne fluidá, ktoré sa uvoľňujú pri metamorfóze a tiež sa podieľajú na hydrotermálnych procesoch.

Najviac je pravdepodobne hydrotermálnych ložísk spojených s magmatickou činnosťou (obr. 8.1). Ich základné typy a stručná charakteristika sú zhrnuté v tab. 8.1 (Hedenquist a Lowenstern, 1994). Vzhľadom na teplotný interval, v ktorom sú ílové minerály schopné existovať, je najčastejšou fázou ich výskytu epitermálna hydrotermálna premena s teplotami maximálne do 300 °C a hĺbkovým intervalom od povrchu do hĺbok približne 2 km (Sillitoe, 1993). V rámci epitermálnej fázy existujú dva základné fluidné systémy (obr. 8.2):

- nízkosulfidačný
- vysokosulfidačný

(White a Hedenquist, 1990), v ktorých vznikajú rudné akumulácie, ale aj mohutné alteračné zóny, bohaté na ílové minerály. Odlíšenie týchto dvoch hydrotermálnych systémov má kľúčový význam pre správnu voľbu prospekčných metód. Alteračné produkty sú jedným z vážnych kritérií, podľa ktorých je možné nízko a vysokosulfidačné systémy odlíšiť.



**Obrázok 8.1** Schéma vzniku hydrotermálnych fluíd vo vulkanicky aktívnych oblastiach, na okraji kontinentu.

Nízkosulfidačné systémy sú charakteristické neutrálnymi fluidami, ktorým dominujú meteorické vody obohatené o fluidá magmatického pôvodu (Hedenquist a Lowenstern, 1994). Ide o fluidá veľmi podobné tým, ktoré je možné bežne navrátať v aktívnych geotermálnych systémoch (Henley a Ellis, 1983). Fluidá prichádzajú z relatívne veľkých hĺbok, kde reagujú s okolitými horninami a vytvárajú s nimi geochemickú rovnováhu (obr. 8.2, 8.3). Pri výstupe k povrchu, najčastejšie pozdĺž tektonických porúch, obsahujú rozpustené  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  a  $\text{NaCl}$ . V malých hĺbkach, tesne pod povrchom, dochádza k varu fluída a uvoľneniu  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2\text{S}$ , ktoré prichádzajú na povrch vo forme ho-

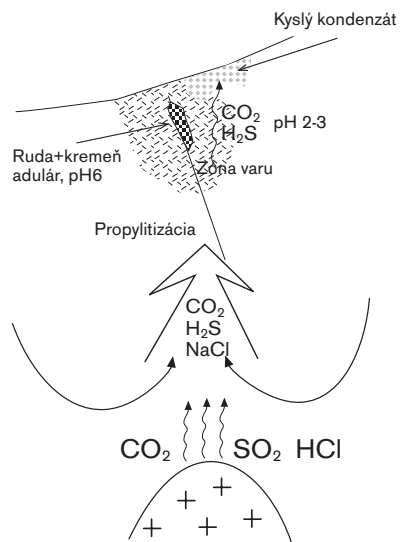
rúcej acid-sulfátovej vody ( $100^\circ\text{C}$ ) s pH 2-3 a vedú k vzniku alteračných produktov (obr. 8.2) stabilných v kyslých podmienkach (Schoen et al., 1974).

Naproti tomu vysokosulfidačné systémy obsahujú fluidá s oxidačnými vlastnosťami, ktoré vystupujú smerom k povrchu bez toho, aby došlo k výraznej geochemickej interakcii medzi nimi a okolitou horninou. V relatívne malých hĺbkach dochádza k reakcii fluidných  $\text{SO}_2$  a  $\text{HCl}$  s vodou za vzniku kyseliny sírovej a chlorovodíkovej (obr. 8.2, 8.3). Takto vzniknuté horúce ( $200\text{-}300^\circ\text{C}$ ) oxidačné roztoky s extrémne nízkym pH (0-2) sú silne reaktívne a intenzívne lúhujú horniny, v ktorých sa nachádzajú (Rye, 1993).

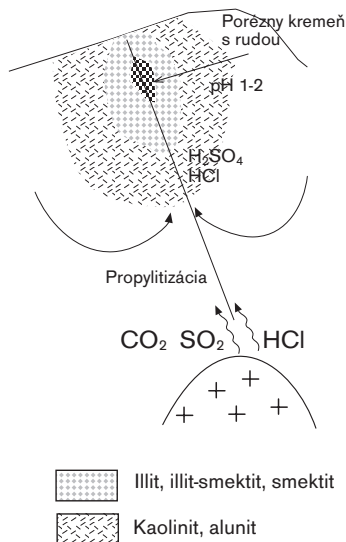
**Tabuľka 8.1:** Prehľad hydrotermálnych ložísk (Hedenquist a Lowenstern, 1994)

Typ ložiska	Teplota	Fluidá	Kovy	Recentné príklady
Porfýrové	$>600\text{-}300^\circ\text{C}$	Hypersalinné	Cu, Mo, Au, W, Sn	Plytké magmatické telesá pod stratovulkánmi
Skarny	$400\text{-}600^\circ\text{C}$	Stredne-salinné	Fe, Cu, Sn, W, Mo, Au, Ag	Detto
Žily vzťahujúce sa na plutón	$300\text{-}450^\circ\text{C}$	Stredne až nízko-salinné	Sn, W, Mo, Cu, Au	Detto
Epitermálne vysokosulfidačné	$<300^\circ\text{C}$	Stredne až nízko-salinné	Au, Cu, Ag, Pb	Vysokotepl. fumaroly, kyslé pramene
Epitermálne nízkosulfidačné	$150\text{-}300^\circ\text{C}$	Stredne až nízko-salinné	Au, Ag, Pb, Zn	Geotermálne systémy s neutrálnym pH
Masívne sulfidické	$<300^\circ\text{C}$	Blízke morskej vode	Zn, Pb, Ag	Podmorské exhalácie

Nizkosulfidačný systém



Vysokosulfidačný systém



Illit, illit-smektit, smektit  
Kaolinit, alunit

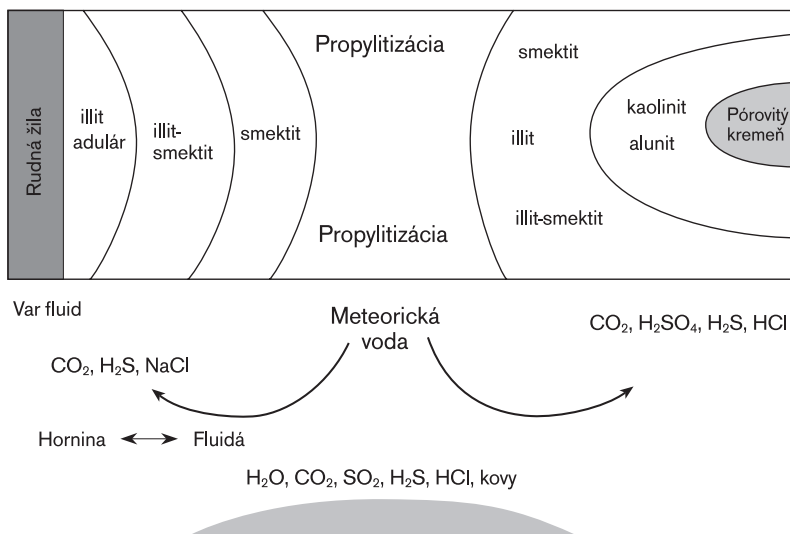
**Obrázok 8.2** Porovnanie nizkosulfidačného a vysokosulfidačného hydrotermálneho systému a produktov ich hydrotermálnej činnosti.

Obidva spomenuté systémy sú geneticky úzko späté s vulkanickými horninami alkalicko-vápenatej a alkalickéj série. Rozdielne geochemické systémy sa zároveň prejavujú aj výrazne rozdielnymi produktmi alterácie a ich rozdielnou zonálnosťou (obr. 8.3). Obidve sú použiteľné ako dôležité rozlišovacie znaky. Hlavným rozdielom je pH, ktoré je v prípade alteračných procesov kľúčovým faktorom, keďže teplota roztokov je porovnateľná (obr. 8.4). Charakteristickou minerálnou asociáciou niz-

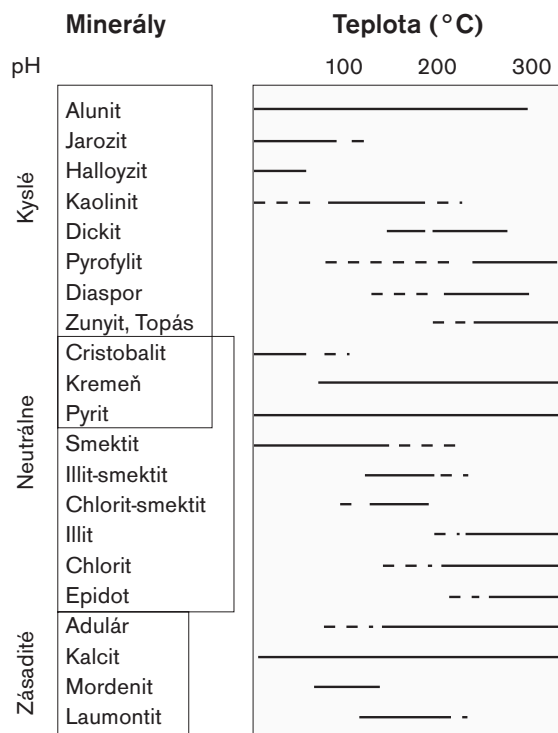
kosulfidačného systému je kremeň, adulár a illit (podľa toho aj starší názov tohoto hydrotermálneho systému adulár-sericitový, Heald et al., 1987). V okrajových častiach sa môžu vyskytovať aj zmiešanovrstevnatý illit-smektit a smektit, v zóne propylitizácie okrem toho môže pribudnúť chlorit. V prípade, že charakter flúid je alkalický, môžu sa vyskytovať aj zeolity, napríklad kremnicá hydrotermálna oblasť (pozri obr. 8.11). V podpovrchovej zóne varu flúid dochádza k vzniku kyslých roz-

Nizkosulfidačný systém

Vysokosulfidačný systém



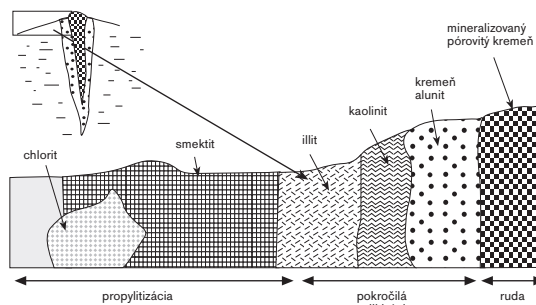
**Obrázok 8.3** Prehľad ílových minerálov vznikajúcich v nízko a vysokosulfidačných hydrotermálnych systémoch.



**Obrázok 8.4** Teplotná stabilita minerálov hydrotermálneho pôvodu typických pre epitermálne prostredie (Reyes, 1990).

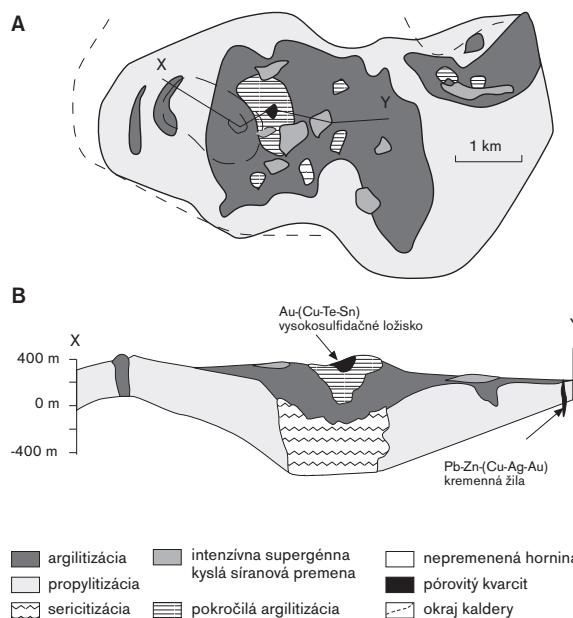
tokov, ktoré môžu lokálne vytvoriť aj alteračné produkty ako alunit, kaolinit alebo pyrofyilit. Takáto minerálna asociácia môže spôsobiť komplikácie pri odlíšení nízko a vysokosulfidačného systému. Ich pôvod by však mal byť jednoznačne meteorický, čo je možné dokumentovať pomocou analýzy stabilných izotopov, a ich teplota formovania je relatívne nízka, čo je možné overovať pomocou hrúbky tvorených kryštálov kaolinitu. Výskyt jednotlivých minerálov ako smektit, resp. zmiešanovrstevnatý illit-smektit môže byť použitý aj ako indikátor teploty alteračných roztokov (pozri ďalej).

Vysokosulfidačné roztoky s pH 0-2 spôsobujú alteračnú zonálnosť, v ktorej v centrálnej časti dominuje zóna vylúhovania charakteristická pórovitým kremeňom, na ktorý je často viazané zrudnenie (obr. 8.2, 8.3). Táto zóna vzniká v dôsledku slabej migrovateľnosti Si v kyslých podmienkach a dobrej migrovateľnosti Al. Al je z horniny prakticky úplne vytlačený a v istej vzdialenosti od



**Obrázok 8.5** Alteračné produkty vysokosulfidačného ložiska Summitsville v Colorade (Stoffregen, 1987).

centrálnej kremennej zóny dochádza k jeho nabohateniu, čím vznikajú Al bohaté alteračné produkty, ktoré sa nazývajú všeobecným názvom pokročilá argilitizácia (Hedenquist a Lowenstern, 1994). V prvej zóne vzniká alunit-dickitová (kaolinitová) asociácia, ktorá je stabilná vo veľmi kyslých podmienkach a pri relatívne vyšších teplotách. Po nej nasleduje kaolinit-pyrofyilitová asociácia a neskôr smektitová, illit-smektitová, resp. illitová asociácia. Najvyššie teplotné asociácie vysokosulfidač-



**Obrázok 8.6** A) Povrchová mapa a B) profil hydrotermálnych alteračných premien v okolí vysokosulfidačného ložiska Rodalquilar v Španielsku (Arribas et al., 1995).



**Obrázok 8.7** Výskyt najvýznamnejších epitermálnych ložísk vo svete.

ných systémov sú spojené s výskytom zunyitu, topasu a andaluzitu (Reyes, 1990). Typickým príkladom alteračnej zonálnosti vysokosulfidačného systému je ložisko Summitville v Colorade (USA), kde kremeň-alunitová zóna prechádza do kaolinitovej illitovej a smektitovej (obr. 8.5; Arribas, 1995). Propylitizácia je typickým prejavom v oboch systémoch. Klamlivými prejavmi môžu byť produkty kyslého zvetrávania, ktoré vytvárajú podmienky na existenciu síranov (alunitu) v oboch hydrotermálnych systémoch. Na odlíšenie alunitu vznikajúceho vo vysokosulfidačnom systéme a v hypergénnych, kyslých podmienkach môže slúžiť v niektorých prípadoch aj jeho chemické zloženie. Alunit tvorený pôvodnými fluidami prichádzajúcimi z magmatického zdroja je často obohatený o exotickéjšie katióny a anióny (Sr, F, As), ktoré vnikajú v hypergénnych podmienkach len veľmi zriedkavo (Kelm et al., 1999). Ak je alunit v asociácii s jarozitom, tak je s najväčšou pravdepodobnosťou hypergénneho pôvodu (obr. 8.6). Veľmi často sa stáva, že v dôsledku nesprávnej interpretácie alteračných produktov boli prejavy kyslých kondenzátov vznikajúcich v nízkosulfidačnom systéme v teréne zamenené s vysokosulfidačným systémom (Hedenquist et al., 1996). Je to podmienené aj skutočnosťou, že alteračné produkty predstavujúce vo veľkej väčšine fylosilikáty sa v teréne jednoduchými makroskopickými technikami nedajú odlišovať a mnohokrát sú rtg laboratória dost vzdialené a nedostupné (napr. oblasti Strednej a

Južnej Ameriky, JV Ázie atď.; obr. 8.7). Preto sa v poslednom období dostáva do popredia využívanie terénnej infračervenej spektrometrie pracujúcej v oblasti blízkeho IČ žiarenia. Prvé pokusné merania IČ detektormi (obr. 8.8) umiestnenými na lietadlách alebo terénnych vozidlách ukazujú pomerne perspektívne výsledky na odlíšenie jednotlivých typov alteračných produktov (Martínez-Alonso et al., 1998). Takýto diaľkový prieskum sa môže uplatňovať len v suchých oblastiach, kde nie sú prejavy hydrotermálnej



**Obrázok 8.8** Kalibrácia IČ detektora pre blízku IČ oblasť používaného pre letecký prieskum na ložisku hydrotermálneho kaolinitu v oblasti Combarbala, Chile.



**Obrázok 8.9** Výrobky z ornamentálneho kameňa "Combarbalit" v oblasti Combarbala, Chile.

činnosti prekryté intenzívnymi zvetrávacími alebo pôdotvornými procesmi.

Epitermálne alteračné produkty, akými sú alunit, dickit, kaolinit alebo pyrofyilit môžu vzniknúť vo veľmi kompaktnej podobe, ktorá má vhodné vlastnosti na výrobu kamenných dekoračných predmetov. Kompaktnosť zabezpečuje, že sa produkt nerozpadne a prítomnosť spomínaných minerálov zaisťuje jeho mäkkosť a ľahkú opravovateľnosť. K najznámejším patrí pyrofyilitové ložisko Foxtrap (Newfoundland, Kanada; Papezik a Keats, 1976), kde je dominantným minerálom používanej horniny pyrofyilit. Veľmi známou je aj oblasť Combarbala (južná časť arídnej oblasti Atacama, Chile; Rosales et al., 1993). Materiál používaný na umelecké spracovanie z oblasti Combarbala dostal aj svoj názov Comarbalit (obr. 8.9). Je výnimočný tým, že blízkosť zdroja hydrotermálnych fluíd spôsobila prínos rôznych kovov, ktoré vo forme pigmentov dodávajú hornine rôznorodé sfarbenie od bielej cez zelenú, červenú až po hnedú a čiernu. Minerálne zloženie je pomerne monotónne, tvorené hlavne kaolinitom a alunitom. Ak je v hornine prítomný kremeň vo vyššej ako akcesorickej koncentrácii, tak hornina nie je vhodná na spracovanie.

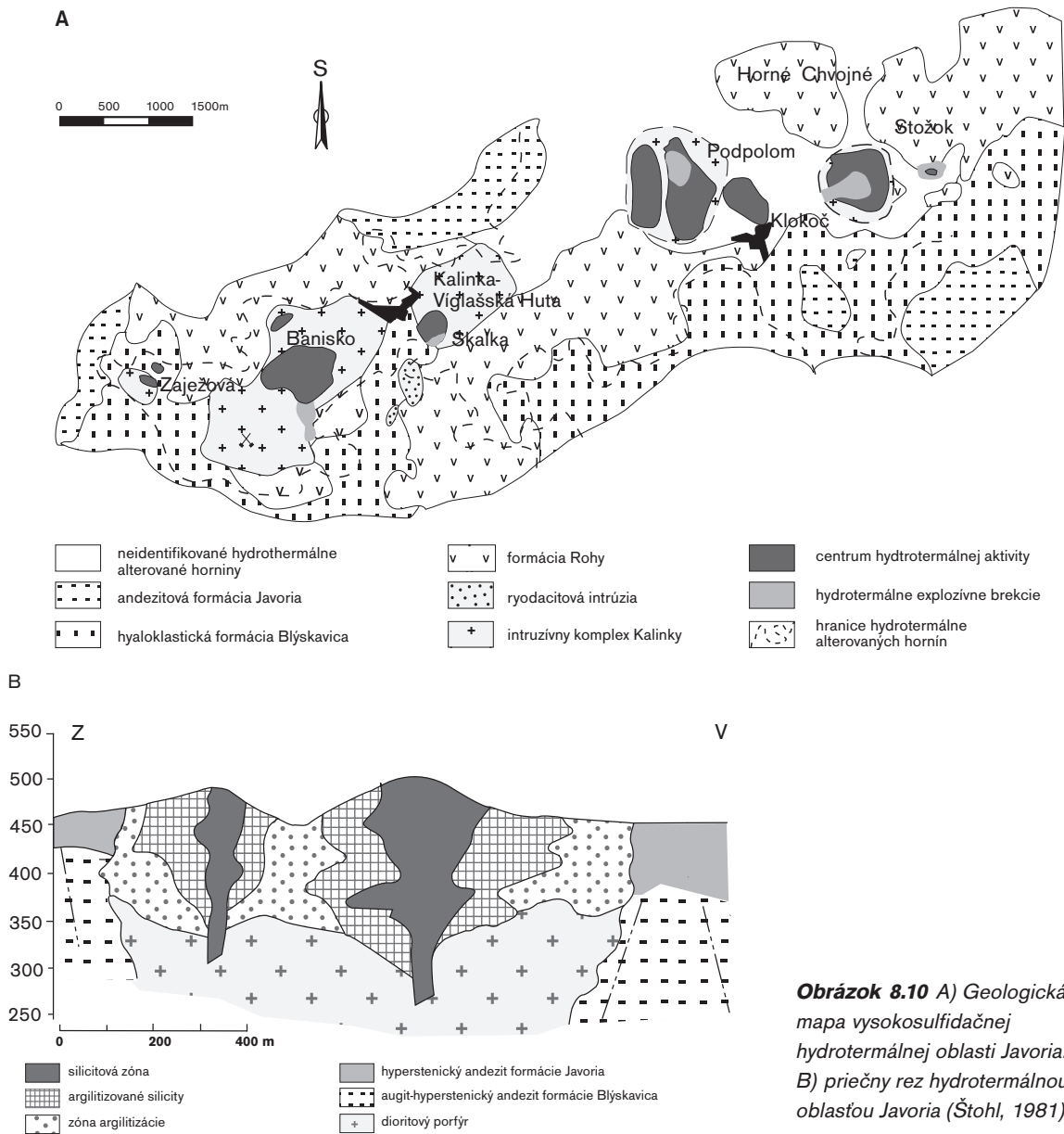
Na odlíšenie obidvoch typov hydrotermálnych systémov môže slúžiť aj tvar a rozšírenie jednotlivých alte-

rácií. Vysokosulfidačný systém sa nachádza často v blízkosti euruptívnych centier, kde fluidy vyžívali vhodné cesty pre výstup. Laterálne rozloženie nie je veľmi veľké. Naopak nízkosulfidačné systémy môžu byť vzdialenejšie od eruptívnych centier a ich laterálne rozšírenie je často niekoľko kilometrové (Hedenquist et al., 1996).

Na našom území je z uvedeného pohľadu najlepšie preskúmaná oblasť stredoslovenských neovulkanitov, kde boli vyčlenené vysokosulfidačné systémy v oblasti Javoria a Štiavnických vrchov a nízkosulfidačné v oblasti Kremnických vrchov a Štiavnických vrchov (Bebej a Dubaj, 1993; Štohl et al., 1994; Lexa et al., 1997; Kraus et al., 1999). Charakteristická zonálnosť pre vysokosulfidačný systém s dobre vyvinutými alteračnými produktami je v centrálnej vulkanickej zóne Javoria (obr. 8.10a, b). Centrálna zóna, nachádzajúca sa v tesnej blízkosti prírodu hydrotermálnych fluíd, je vyplnená siliciti sprevádzanými vo vonkajšej zóne alunitom, pyrofyilitom, dickitom ( $\pm$  zunyit a topas), vo vzdialenejších častiach dominuje pyrofyilit (v súvislosti s dobre vyvinutou pyrofyilitovou zónou bola vyčlenená aj ložisková akumulácia - ložisko Víglašská Huta; Galko, 1988), prípadne zmes pyrofyilitu a kaolinitu, ku ktorým sa pridáva illit a paragonit. V súvislosti s týmto hydrotermálnym systémom je potrebné spomenúť aj výskyt elementárnej síry (ložisko Kalinka, Kraus a Kužvart, 1987), ktorá vhodne dopĺňa spektrum procesov spätých s hydrotermálnou aktivitou na tejto lokalite.

Príkladom nízkosulfidačného systému je hydrotermálny systém Kremnických vrchov (obr. 8.11). Tu je dominantným minerálom alterácií illit, K-živec, smektit a zmiešanovrstevnatý illit-smektit, na niektorých miestach dopĺňaný prítomnosťou kaolinitu, zeolitov a najrôznejších foriem  $\text{SiO}_2$  (hlavne kremeň, cristobalit a opál CT). Vznik kaolinitu, zeolitov a smektitu (hlavne bentonitové akumulácie) pravdepodobne predstavujú kombináciu pôsobenia hydrotermálnych, diagenetických aj hypergénnych procesov (Kraus et al., 1982; 1994; Šamajová et al., 1992; Šucha et al., in press b). Lokálna prítomnosť alunitu opísaná v tejto oblasti (Polák, 1957), môže byť dôsledkom pôsobenia horúcich



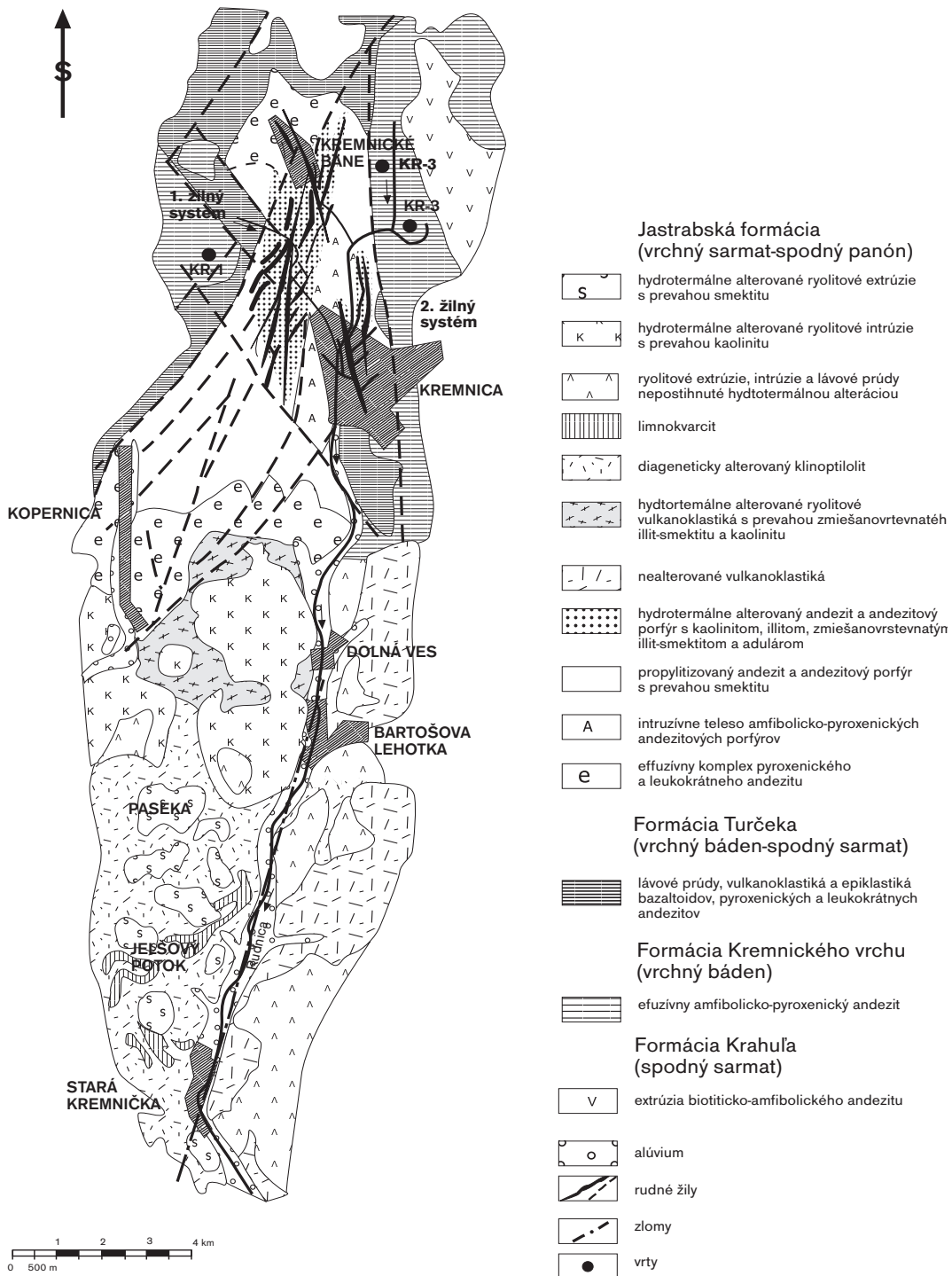


kyslých roztokov vznikajúcich v dôsledku varu fluíd v podpovrchových zónach, alebo v dôsledku hypergénej činnosti.

Epitermálnu hydrotermálnu činnosť v obidvoch systémoch doprevádza propylitizácia - premena vulkanických a vulkanoklastických hornín, ktorá sa prejavuje premenou pôvodných minerálov na smektit, illit, chlorit, epidot, prípadne kalcit. Väčšinou je sprevádzaná prekremením hornín a pyritizáciou.

### AUTOHYDROTERMÁLNE ALTERÁCIE

V mnohých vulkanických horninách je možné sledovať prejavy alterácie pôvodnej vulkanickej horniny vplyvom fluíd uvoľnených zo samotnej horniny. V prípade, že fluída nemohli z rôznych príčin z horniny uniknúť (najčastejšie prudké ochladenie okraja vulkanického telesa a vytvorenie sklovitého plášťa) dochádza k interakcii s pôvodnou horninou a k vzniku sekundárnych minerálov (najčastejšie kaolinity, smekti-



**Obrázok 8.11** Geologická mapa nízkosulfidačnou oblasťou kremnického rudného poľa a príľahých oblastí južne od Kremnice (Kraus et al., 1999).

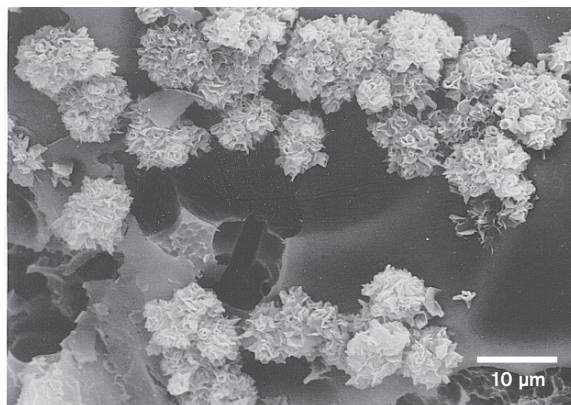
ty, zeolity, karbonáty) zodpovedajúcich geochemickému charakteru fluíd. (Šímová, 1985; Kraus et al., 1994; Šucha et al., 1992b)

## 8.2 SMEKTIT

Je bežným minerálom vznikajúcim v hydrotermálnych podmienkach. Jeho samotná existencia indikuje slabokyslé až neutrálne prostredie (pH 5-7) a zároveň aj relatívne nízku teplotu roztokov, ktoré ho vytvárali. Príkladom citlivosti minerálnej asociácie na zmenu pH je jastrabská formácia nachádzajúca sa na JZ okraji Kremnických vrchov (Konečný et al., 1983), kde dochádzalo k alterácii predovšetkým ryolitových tufov a ryolitov. Môžeme tu zaznamenať nepravidelnú variáciu výskytu smektitu s prímiesou kaolinitu, resp. v niektorých lokálnych oblastiach dominanciu kaolinitu (Böhmer et al., 1969; Kraus et al., 1982; 1994). Tento jav je možné vysvetliť lokálnou variáciou pH alteračných roztokov. V prípade, že pH bolo na spodnej hranici stability smektitu (4,5-5; Drits a Kossovskaja, 1990) vznikal spolu so smektitom aj kaolinit. Pri zvýšení pH kaolinit nevznikal a v takých miestach je prítomný len monominerálny smektit. Naopak pri znížení pH lokálne nachádzame kaolinit ako dominantný minerál.

Reyes (1990) uvádza teplotu vzniku smektitu v hydrotermálnych podmienkach na menej ako 160 °C. V porovnaní s aktívnymi geotermálnymi oblasťami ako napr. Salton Sea v Kalifornii (McDowell a Elders, 1980), alebo východoslovenská panva (Šucha et al., 1993a) je to trochu vysoká teplota, ale nemáme k dispozícii žiadne presné termometre, ktoré by umožňovali rozriešiť tento problém. Je pravdepodobné, že krátkodobé pôsobenie horúcich roztokov môže uchovať existenciu smektitov aj pri vyšších teplotách ako bežne sledujeme v diagenetických procesoch.

Bežne vznikajúce hydrotermálne smektity, charakteristické pre pokročilú argilitizáciu spätú s epitermálnou mineralizáciou, sú v prevažnej väčšine Al, Al-Mg alebo Mg montmorillonity (Drits a Kossovskaja, 1990). Kryštalochemické zloženie smektitov propylitizova-



**Obrázok 8.12** Vznik smektitu alteráciou vulkanoklastického skla, lokalita Stará Kremnička (archív Dr. Šamajová).

ných zón závisí hlavne od chemizmu roztokov a typu alterovanej horniny. V oblasti stredoslovenských neovulkanitov sú propylitizáciou postihnuté hlavne andezity, a preto smektity s nimi spojené sú prevažne Fe-Mg montmorillonity.

Neraz je veľmi ťažké rozlíšiť, ktorý proces je pri vzniku smektitu dominantný. Typickým problémom v tejto oblasti je vznik bentonitov. Napríklad naše najväčšie ťažené ložisko bentonitu Stará Kremnička - Jelšový potok sa javí ako diagenetický produkt alterácie ryolitových vulkanoklastík usadených vo vodnom prostredí perkolujúcimi roztokmi (obr. 8.12; Kraus et al., 1994). Zároveň však z kryštalochemického zloženia montmorillonitu (Kraus et al., 1982; Čičel et al., 1992; Šucha a Kraus, 1999) je zrejme, že došlo k výraznej zmene obsahu Mg (ide o Al-Mg montmorillonit), ktorého je v pôvodnom ryolitovom tufe relatívne málo. To spolu s množstvom kvarcitov syngeneticky vznikajúcich svedčí aj o istom nízkoteplotnom hydrotermálnom vplyve. Ešte nástojčivejšie sa ukazuje existencia hydrotermálneho vplyvu vo svetle takmer úplnej zhody kryštalochemického zloženia montmorillonitu z Jelšového potoka a neďalekej autohydrotermálnej alterácie ryolitovej extrúzie južne od obce Stará Kremnička (Fuchs, 1994; Šucha a Kraus, 1999).

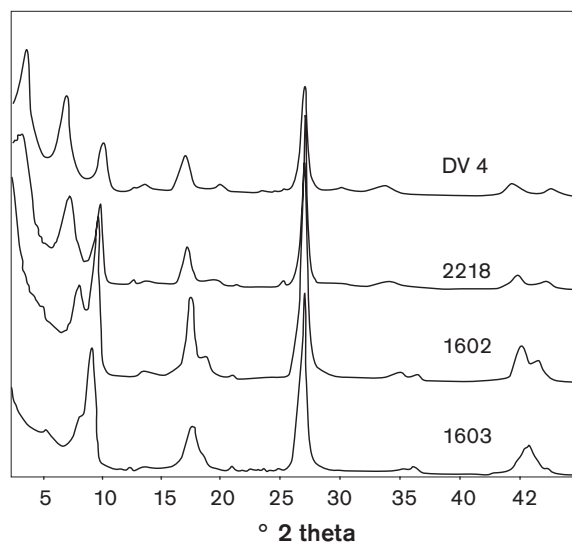
K hydrotermálnym smektitom je možné zaradiť aj produkty alterácie bazaltov oceánskeho dna, ktoré s naj-

väčšou pravdepodobnosťou vytvárajú aj v súčasnosti obrovské množstvá trioktaedrických smektitov, hlavne saponitov, ktorých kvantifikácia je značne komplikovaná (Drits a Kossovskaja, 1990).

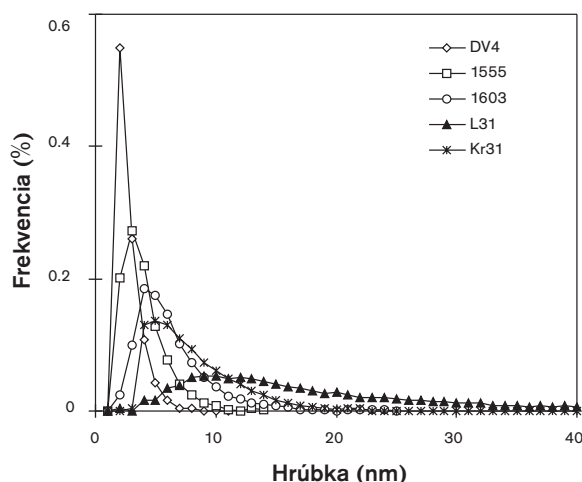
### 8.3 ILLIT A ZMIEŠANOVRSDEVNATÝ ILLIT-SMEKTIT

Obidva tieto minerály sú častými sprievodcami hydrotermálnych alteračných procesov. Často sú spomínané pod názvom sericit alebo hydrosľuda, hlavne v starších prácach. Podobne ako pri postsedimentárnych procesoch aj v hydrotermálnom prostredí obsahuje premena smektitu na illit cez zmiešanovrstevnatý illit-smektit dôležitú paleotepelnú informáciu, aj keď jej presné ohraničenie je oveľa problematickejšie ako pri diagenetických premenách. Určite však platí, že so zvyšujúcou sa teplotou hydrotermálnych roztokov sa znižuje expandabilita (pozri kapitolu 4) a rastie podiel illitových vrstiev. Tak ako sme vzťah medzi hrúbkou základných illitových častíc a expandabilitou vysvetlili v predchádzajúcich kapitolách platí aj pre hydrotermálne procesy. To znamená, že vzrastajúca hrúbka sleduje vzrastajúcu teplotu. Veľmi ilustratívnym príkladom je nízko-sulfidačný hydrotermálny systém kremnického strato-vulkánu (obrázok 8.11). V oblasti kremnického rudného poľa sa nachádzajú v okolorudných premenách len illity. Zmiešanovrstevnaté illit-smektity tu identifikované neboli (Böhmer et al., 1969; Kraus et al., 1982). Smerom na juh, kde môžeme zaznamenať prejavy hydrotermálnej činnosti bohatej na draslík (Bebej a Dubaj, 1993) sa začínajú objavovať zmiešanovrstevnaté illit-smektity s nízkou expandabilitou. Expandabilita postupne, v závislosti na vzdialenosti od hydrotermálneho centra, vzrastá a maximálne dosahuje 45% (obr. 8.13; Šucha et al., 1992b; Šucha et al., 1996b). Dá sa predpokladať, že hydrotermálne roztoky prichádzajúce z centra na severe, v bezprostrednom okolí Kremnice a Kremnických Baní, mali relatívne vysokú teplotu a vysoký obsah K. To spôsobilo vznik illitu v centrálnej zóne a

premenu smektitu na illit-smektit južne od centra, kam roztoky smerovali. Narastanie expandability smerom od centra je zjavne spôsobené poklesom teploty roztokov (Šucha et al., 1992b). Určenie maximálnej teploty hydrotermálnych roztokov nie je celkom jednoznačné a môže sa pohybovať v hornej časti teplotného intervalu epitermálnych ložísk (od 200 do 300 °C). Pre presnejšie stanovenie si môžeme pomôcť len analógiou z ďalších oblastí vo svete. Vzhľadom na expandabilitu illitových vzoriek, ktorá dosahuje 5-8%, môžeme použiť ako analógiu premeny pochovaných miocénnych bentonitov vo východoslovenskej panve (Šucha et al., 1993a), ktorá pre podobný typ minerálu zodpovedá teplote približne 190 °C. Eberl et al. (1987) stanovili pre takéto illity teplotu asi 180 °C na základe izotopov kyslíka. Jennings a Thompson (1986) uvádzajú pre svoje illity z Imperial Valley v Kalifornii teplotu cca 175 °C, McDowel a Elders (1980) uvádzajú z oblasti Salton Sea (Kalifornia) teplotu 185 °C a Horton (1985) udáva teplotu okolo 195 °C. To v celku vytvára dosť vierohodný súbor údajov, ktoré hovoria, že vrchná hranica formovania illitov

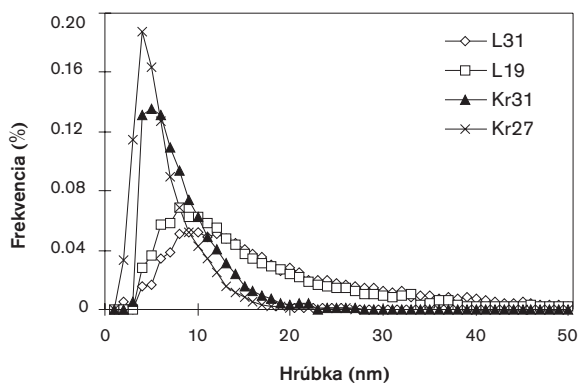


**Obrázok 8.13** Rtg difrakčné záznamy orientovaných preparátov (sýtené EG) ilovej frakcie hydrotermálnych illit-smektitov z ložiska Dolná Ves. DV4=45%, 2218=29%, 1602=12%, 1603=8% expandujúcich vrstiev.



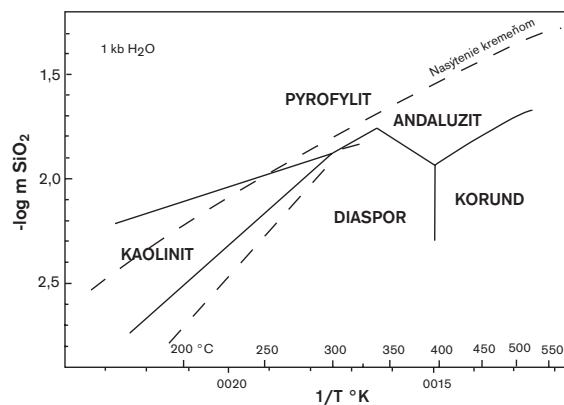
**Obrázok 8.14** Distribúcie hrúbok illitových častíc nízkosulfidačného kremnického systému (DV4, 1555, 1603, Kr31) a vysokosulfidačného šobovského systému (L31).

v tejto oblasti bola okolo 200 °C. Zároveň sa dá predpokladať, že tieto údaje je možné aj zovšeobecniť a použiť ako orientačný termometer hydrotermálnych alterácií. Najnižšia teplota, pri ktorej sa formovali illit-smektity s expandabilitou okolo 45%, sa dá odhadnúť na základe analógie postsedimentárnej premeny K-bentonitov vo východoslovenskej panve na cca 120-130 °C (Šucha et al., 1993).



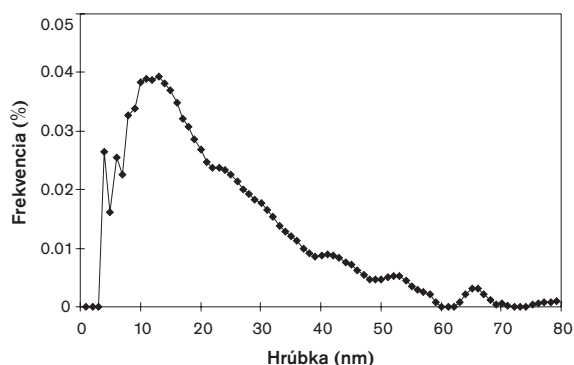
**Obrázok 8.15** Porovnanie distribúcií illitov alteračných zón kremnického nízkosulfidačného (Kr27, Kr31) a šobovského vysokosulfidačného (L31, L19) hydrotermálneho systému.

Teplotnej premene dobre zodpovedá aj zmena tvaru distribúcie hrúbok základných illitových častíc meraná pomocou rtg difrakcie vzoriek sýtených PVP (kapitola 3; obr. 8.14), ktorá jasne dokumentuje zvyšovanie priemernej hrúbky a posúvanie maxima distribúcie smerom k vyšším hodnotám, hoci mechanizmus je rovnaký (obr. 5.5). Podobne, ako sme konštatovali pri postsedimentárnych premenách, aj pri hydrotermálnych illitoch a illit-smektitoch je problematické určovať expandabilitu pri jej veľmi malých hodnotách. Preto je oveľa výhodnejším parametrom hrúbka častíc. Na obr. 8.15 je k distribúciám z nízkosulfidačného kremnického systému



**Obrázok 8.16** Diagram stability minerálnych fáz v systéme  $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  (Hemley et al., 1980) v závislosti od teploty.

pridaná distribúcia illitu zo šobovského vysokosulfidačného systému (štiavnický stratovulkán, Lexa et al., 1997), kde sa illit nachádza v paragenetickej asociácii s pyrofylitom (Uhlík a Šucha, 1997). Na obrázku je jednoznačne vidieť výrazný rozdiel v priemernej hrúbke aj v polohe maxima, čo by pri zachovaní spoločného mechanizmu rastu častíc (obr. 5.5) malo znamenať vyššiu teplotu roztokov formujúcich illit. Aj samotná minerálna asociácia s pyrofylitom naznačuje vyššiu hydrotermálnu teplotu (pozri stabilitu pyrofyliku obr. 8.16). Pre distribúciu hrúbok podobnú ako uvedený illit Eberl et al. (1987) uvádzajú teplotu cca 320 °C, získanú z analýzy



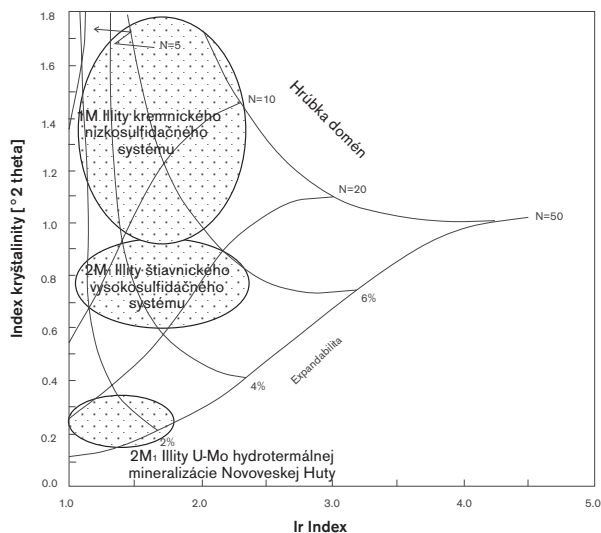
**Obrázok 8.17** Polymodálna distribúcia hrúbok hydrotermálne vzniknutých illitov z U-Mo ložiska Novoveská Huta. Merané metódou BWA.

izotopov kyslíka. Aj toto porovnanie dáva istú možnosť korelácie a analogického odhadu teploty hydrotermálnych procesov podľa hrúbky illitových častíc.

Meranie hrúbok illitov a ich distribúcií v hydrotermálnom prostredí dáva okrem uvedenej možnosti porovnávať podmienky vzniku aj možnosť posudzovať etapy vývoja daného hydrotermálneho systému. Distribúcia hrúbok častíc je veľmi citlivá na zmeny hydrotermálnych roztokov a je schopná zaznamenať striedanie sa jednotlivých etáp, čo sa prejaví na existencii viacmodálneho rozdelenia distribúcie. V prípade existencie viacmodálnej distribúcie nie je možné odhadovať teplotu na základe priemernej hrúbky, lebo takáto hodnota predstavuje zmes dvoch generácií, ktoré v sebe obsahujú informáciu o dvoch odlišných etapách geologického vývoja. Príkladom môžu byť illity z hydrotermálnych žíl Cu-U-Mo zrudnenia na ložisku Novoveská Huta (Rojkovič a Šucha, 1993). Minerálne zloženie vzoriek vykazuje prítomnosť malého množstva smektitu a dominantný illit. Meranie distribúcie hrúbok illitu ukázalo bimodálnu distribúciu s výrazným maximom pri nízkych hodnotách hrúbky a so širokým maximom typickým pre minerály s výrazne vyššou priemernou hrúbkou (obr. 8.17). Takúto distribúciu môžeme interpretovať ako dve hydrotermálne fázy, z ktorých generácia hrubších častíc zodpovedá teplejšej hydrotermálnej etape (okolo 300 °C na základe fluid-

ných inklúzií, Rojkovič, 1997) a relatívne malé množstvo jemnejších častíc môže byť spájané s druhou etapou mineralizácie, ktorá mohla podmieniť aj vznik malého množstva smektitu, ktorý je vo vzorkách prítomný (teploty okolo 100 °C na základe fluidných inklúzií; Rojkovič, 1997). Do grafu, v ktorom je Ir index (vyjadrujúci expandabilitu) vyneseny spolu s indexom kryštalinity (obr. 8.18) sme umiestnili polia, v ktorých sú priemetné body pre illity z kremnického a štiavnického stratovulkánu, ako aj z oblasti ložiska v Novoveskej Hute. Výrazné oddelenie jednotlivých polí predstavuje aj výrazné rozdiely v podmienkach ich vzniku.

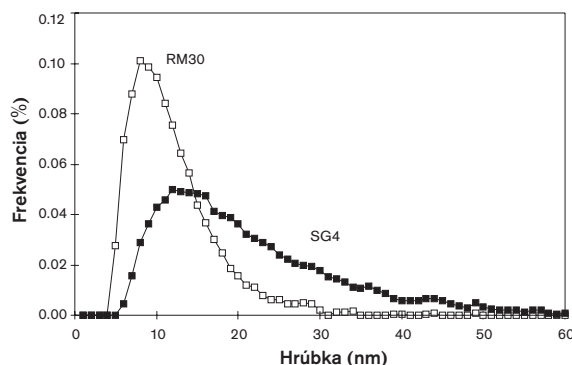
Jednou z najkomplexnejších prác venovaných illitom spojeným s epitermálnou mineralizáciou je práca Eberl et al. (1987), v ktorej sú charakterizované illity zo San Juan Mts v Colorade. Autori v tejto práci rekonštruujú teplotné pomery hydrotermálnych roztokov a aj ich vek na základe detailného štúdia štruktúrnych a kryštalochemických vlastností, ako aj na základe K-Ar datovania a stabilných izotopov kyslíka. Na základe týchto analýz zistili, že v uvedenej oblasti existuje



**Obrázok 8.18** Graf závislosti Ir indexu a indexu kryštalinity (podľa Šucha a Eberl, 1992) s vyznačenými oblasťami priemetu vzoriek hydrotermálnych illitov z oblasti kremnického, štiavnického rudného poľa a U-Mo ložiska Novoveská Huta.

tovali dva hlavné hydrotermálne eventy, ktoré boli od seba oddelené dobou asi 7 Ma. Odlišné boli aj teplotou vzniku. Staršia fáza zodpovedajúca teplotám medzi 180-190 °C vytvorila illity s dominantným polytypom 1M a expandabilitou približne 10%. Mladšia fáza bola výrazne teplejšia s predpokladanou teplotou okolo 300 °C. Expandabilita týchto illitov sa prakticky stratila a dominantným polytypom je 2M<sub>1</sub>. Niektoré vzorky pochádzajúce z tejto oblasti predstavovali zmesi vlastností oboch fáz, čo dokazovalo účinnosť oboch hydrotermálnych etáp. Vzorky typické pre dve vyčlenené etapy, t.j. bez vzájomného prekrývania, boli v neskorších prácach viacerých autorov analyzované viacerými technikami a ich poznanie sa značne prehĺbilo (Eberl et al., 1990; 1998b; Šrodoň et al., 1992 a iné). Typickými reprezentantami staršej a mladšej fázy sú vzorky RM30 (nižšie teplotná) a SG4 (vyššie teplotná), pri ktorých boli neskôr stanovené aj distribúcie hrúbok (obr. 8.19; Eberl et al., 1998b).

Dôležitou súčasťou geologických informácií, ktoré je možné získať štúdiom illitu, je aj vek hydrotermálnej alterácie určený na základe K-Ar datovania. Pri získavaní vekových údajov je potrebné byť opatrný predovšetkým pri výbere vhodných vzoriek. Pri štúdiu sedimentárnych hornín je najväčším rizikom prítomnosť detritického materiálu. Toto riziko pri hydrotermálnych hornách nehrozí, ale objavuje sa nebezpečenstvo analyzovania dvoch fáz hydrotermálneho procesu, ktoré môžu byť časovo významne posunuté (napr. Eberl et al., 1987). Analýzou zmesi by sme získali, nesprávnu a nepravdivú informáciu. Preto je vhodné vzorky pred analýzou overiť. Najlepším spôsobom je stanovenie distribúcie hrúbok, ktoré veľmi ľahko odhalí prítomnosť rôznych generácií minerálov. Druhým technicko-mineralogickým problémom môže byť nerovnaký vek jednotlivých zrnitostných frakcií illitu v závislosti od mechanizmu rastu, ktorý sa podieľal na vzniku minerálov tak, ako sa to deje pri postsedimentárnych premenách (pozri kapitolu 7). Výsledky analýz rôznych zrnitostných frakcií jednej vzorky naznačujú, že v hydrotermálnom prostredí tento problém odpa-



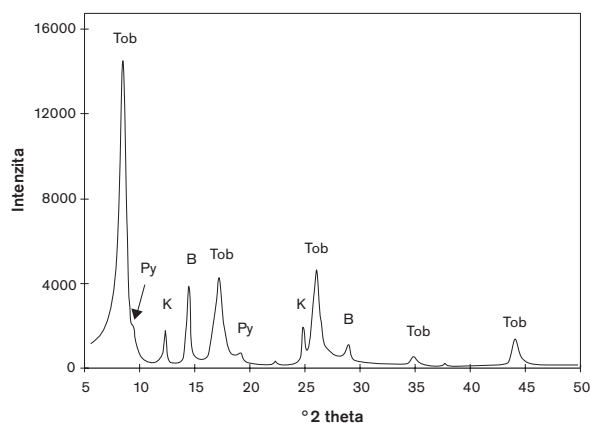
**Obrázok 8.19** Porovnanie distribúcie hrúbok illitov dvoch fáz hydrotermálnej aktivity v oblasti San Juan Mts v Colorade. RM30 chladnejšia, SG4 teplejšia hydrotermálna fáza.

dá. Obyčajne ide o relatívne krátke geologické udalosti, ktoré poskytujú zhodné veky pre všetky frakcie (Elliott a Aronson, 1987; Clauer et al., 1997).

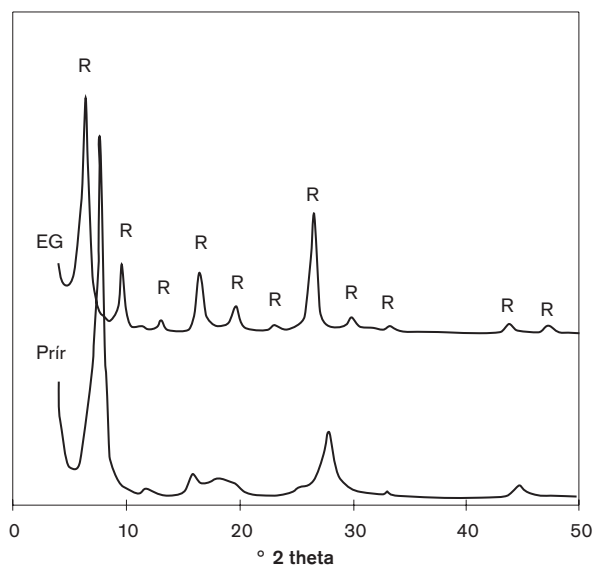
V prípade hydrotermálnych ložísk sú často ťy najvhodnejším materiálom pre datovanie vzniku ložiska (napr. Possey et al., 1983; Clauer et al., 1985; Le Guen et al., 1991). U nás je zatiaľ najkompletnejšou prácou v tomto smere práca Krausa et al. (1999), v ktorej sa autori zaoberajú stanovením vekových súvislostí nízko a vysokosulfidačného hydrotermálneho systému v Kremnických a Štiavnických vrchoch na základe K-Ar datovania illitov. Výsledky založené na analýze unimodálnych distribúcií illitov ukazujú, že prakticky všetky hydrotermálne udalosti pokryté analyzovanými vzorkami v oblasti oboch stratovulkanických štruktúr sa odohrali v relatívne krátkom časovom intervale približne 2 Ma. Najstaršia je vysokosulfidačná mineralizácia šobovskej oblasti štiavnického stratovulkánu (cca 12,4 Ma) a najmladšie sú vysokoexpandujúce illit-smektity z oblasti jastrabskej formácie kremnického stratovulkánu. Dokonca aj časová následnosť vzniku illitov v okoložilných premenách v kremnickom rudnom poli (11 Ma) a zmiešanovrstevnatých illit-smektitov (10,1-10,4 Ma) v južnejších oblastiach (ložisko Dolná Ves) je v zhode s predchádzajúcimi predstavami o mechanizme tejto premeny (Šucha et al., 1992b).

## 8.4 NH<sub>4</sub>-ILLIT A PARAGONIT

Illit s obsahom amónia je pomerne častým minerálom v hydrotermálnom prostredí. Jednou z prvých informácií o jeho existencii je veľmi kvalitná a ucelená práca Kozáča et al. (1977), v ktorej je popísaný tobelit z lokality Kapka vo Vihorlate. Minerálna asociácia, ktorá doprevádza tobelit zo sekundárnych kvarcovitov z Kapky (Derco et al., 1977) naznačuje, že ide o vysokosulfidačný systém. Samotný tobelit sa nachádza v asociácii s pyrofylitom, boehmitom a kaolinitom (obr. 8.20). Obsah amónnych medzivrstiev v slude, vypočítaný na základe posunu rtg difrakčných reflexov (Šucha et al., 1994) ukazuje, že až 90% medzivrstiev je obsadených NH<sub>4</sub>. Neskôr sa objavili práce dokumentujúce amónnu sludu z hydrotermálnych oblastí Japonska (Higashi, 1978; 1982; Kawano a Tomita, 1988) a Utahu v USA (Wilson et al., 1992). Mimoriadne zaujímavá je asociácia zmiešanovrstevnatých minerálov tobelit-smektit z oblasti Hargíta, ktorú možno s najväčšou pravdepodobnosťou, podľa dostupných údajov (Bobos et al., 1995; Bobos a Ghergari, 1999), priradiť tiež k vysokosulfidačnému hydrotermálnemu systému. V už citovaných prácach autori opisujú unikátny ucelený minerálny systém



**Obrázok 8.20** Rtg záznam orientovaného preparátu ilovej frakcie alteračného produktu na lokalite Kapka vo Vihorlate s dominujúcim tobelitom (Tob) a prímiesou pyrofylitu (Py), kaolinitu (K) a boehmitu (B).



**Obrázok 8.21** Rtg difrakčné záznamy rectoritu z lokality Červená studňa v Štiavnických vrchoch. Rectorit obsahuje v illitovom medzivrsteví NH<sub>4</sub>, K a Na.

kontinuálne prechádzajúci od čistého smektitu cez zmiešanovrstevnatý tobelit-smektit až po čistý tobelit. V oblasti Západných Karpát existuje okrem Kapky vo Vihorlate ešte jeden vysokosulfidačný systém, v ktorom došlo k vzniku illitových vrstiev s obsahom amónia. Ide o íly pochádzajúce z viacerých lokalít červenostudnianskej formácie štiavnického stratovulkánu (litostratigrafické zaradenie pozri Konečný et al., 1983). Amónne illitové vrstvy tu vystupujú vo forme rectoritu-podobného zmiešanovrstevnatého minerálu typu (K, Na, NH<sub>4</sub>) illit-smektit (Kraus et al., 1999; Uhlík et al., 1997). Neexpandujúce illitové medzivrstvia, ktorých je približne 50%, obsahujú najviac K a Na a približne 11-13% medzivrstiev je obsadených amóniom (obr. 8.21).

Z doterajších poznatkov, ktoré sa opierajú len o klasifikáciu hydrotermálnych systémov prebraných z literatúry, sa ukazuje, že amónne illity sú charakteristické skôr pre vysokosulfidačné ako pre nízkosulfidačné epitermálne systémy (jednoznačné to je v prípade spomínaných lokalít vo Vihorlate, Štiavnických vrchoch a Hargíte). Ak by sa takýto predpoklad potvrdil, bolo by

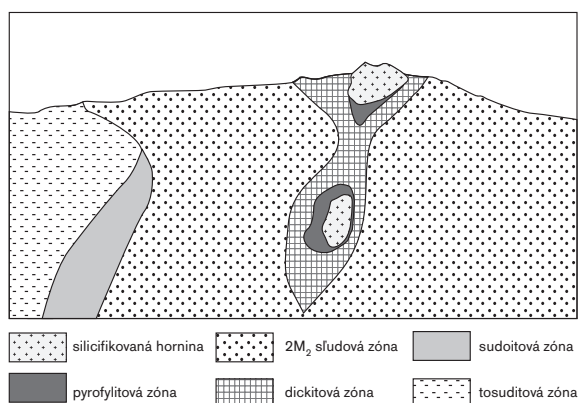


možné amónne illity priradiť k ďalším indikátorom umožňujúcim rozlišovať hydrotermálne systémy.

## 8.5 CHLORIT

Je bežnou súčasťou hydrotermálnych premien a vzniká vo veľkých množstvách hlavne v priebehu propylitizácie. Pri propylitizácii vznikajú predovšetkým bežné tri-trioktaedrické Fe-Mg chlority, ktorých predchodcami sú vo vulkanických horninách hlavne mafické minerály (biotit, amfiboly a pyroxény), ktorých stabilita pri hydrotermálnych premenách je veľmi nízka (Böhmer et al., 1969; Šucha et al., 1997; Dubíková, 1999).

Okrem toho sa pri hydrotermálnych alteráciách stretávame pomerne často aj so vznikom sudoitu (di-trioktaedrický chlorit) a tosuditu (pravidelne usporiadaný zmiešanovrstevnatý dioktaedrický chlorit-smektit). Najviac prác, v ktorých sa uvedené minerály popisujú ako súčasť hydrotermálnych alterácií, pochádza z Japonska (Tsukahara, 1964; Sudo a Kodama, 1957 in Kawano a Tomita, 1991; Inoue a Utada, 1989). Kawano a Tomita (1991) opisujú významné množstvo obidvoch chloritov vzniknuté hydrotermálne a vytvárajúce oddelené sudoitové a tosuditové zóny vo vulkanickej oblasti Makurazami (lokalita Misome, prefektúra Kagoshima na



**Obrázok 8.22** Zjednodušený rez hydrotermálnou premenou s obsahom sudoitu a tosuditu vo vulkanickej oblasti Makurazaki, Japonsko (Kawano a Tomita, 1991).

juhu Japonska; obr. 8.22). Kryštalochemické zloženie sudoitu, ako ho uvádzajú autori, je:  $(Al_{1,04}Mg_{1,28}Fe^{3+}_{0,20})(OH)_6Al_{2,00}(Si_{3,54}Al_{0,46})O_{10}(OH)_2$ . Sudoit popisuje aj Bobos (1994) z neovulkanickej oblasti Hargita v Rumunsku. Dioktaedrický Al-chlorit, pravdepodobne sudoit, bol identifikovaný v malých množstvách aj v červenostudnianskej formácii spolu s už spomínaným zmiešanovrstevnatým (K, Na,  $NH_4$ ) illit-smektitom (Uhlík et al., 1997). Obidva spomenuté chlority vznikajú v prostredí charakteristickom vysokou aktivitou Al, a preto môžu byť dobrým indikátorom takéhoto prostredia, aj keď úplné podmienky ich vzniku nepoznáme.

## 8.6 KAOLINIT

Všetky kaolinitové štruktúrne modifikácie - kaolinit, halloyzit, nacrit aj dickit možno považovať za časté minerály hydrotermálnych alteračných procesov. Nacrit sa dokonca vyskytuje len v hydrotermálnych horninách (Giese, 1988; Murray a Keller, 1993). Kvantitatívne rozšírenie kaolinitov v hydrotermálnych horninách je mimoriadne veľké a kaolinity celkom iste tvoria spolu so smektitom a illitom skupinu najviac sa vyskytujúcich minerálov hydrotermálne premenených hornín. Ich výskyt je spätý predovšetkým s účinkom roztokov s nízkym pH, v intervale medzi hodnotami 2-4 (Giese, 1988; Lahodny-Sarc et al., 1993). Lahodny-Sarc et al. (1993) prezentovali sériu experimentálnych prác, ktoré mali za cieľ detailne opísať podmienky tvorby kaolinitu v hydrotermálnom prostredí. Ich zistenia sú v dobrej zhode s pozorovaniami v prírode aj s predstavami geológov a mineralógov platnými v minulosti. Kaolinit sa v experimentálnych podmienkach tvoril v intervale 160 až 240 °C veľmi rýchlo, v priebehu niekoľkých dní. Pri teplotách okolo 160 °C a nižších, sa kaolinit objavil len v stopovom množstve až po niekoľkých týždňoch. Pri teplotách okolo 300 °C sa začínal objavovať spolu s kaolinitom aj pyrofylit. Toto pozorovanie je vo veľmi dobrej zhode s interpretáciami termodynamickej stability kaolinitu, diasporu a pyrofylitu (Hemley et al., 1980; obr. 8.16). Pri pH vyššom ako 4 sa spolu s kaolinitom z amorf-



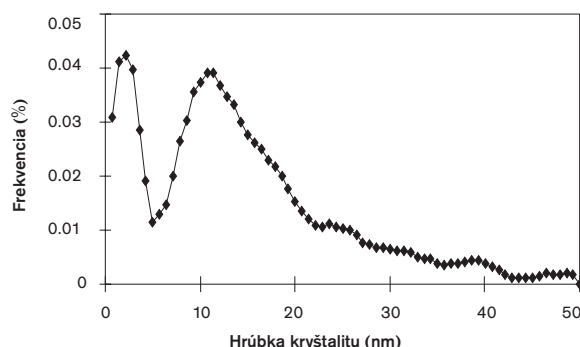
**Obrázok 8.23** SEM fotografia dokumentujúca existenciu dvoch generácií častíc kaolinitu v hydrotermálnom kaolíne z lokality Čičava.

nej hmoty začal tvoriť aj smektit. Pri hodnotách pH blízkych 2 sa spolu s kaolinitom tvoril alunít. Presne takéto vzájomné vzťahy sú často pozorované aj v prírodných hydrotermálnych procesoch (pozri obr. 8.2, 8.3, 8.5 a 8.10), a preto ich môžeme vhodne využiť pre interpretácie podmienok vzniku alterácií.

Dickit a nacrit sú považované za vyššie teplotné štruktúrne modifikácie (Murray a Keller, 1993) a mali by indikovať vyššie teploty hydrotermálnych roztokov. Často ich môžeme nájsť v tesnej blízkosti zdroja hydrotermálnych fluíd, kde sa dá predpokladať vyššia teplota (Hanson et al., 1981; Kawano a Tomita, 1991; Bobos, 1994 a iní), blížiaci sa k hranici 300 °C. Ak je pH prichádzajúcich roztokov veľmi nízke a aktivita síranových aniónov dostatočne vysoká, vyskytujú sa spolu s alunitom (Hemley et al., 1969). Kaolinit s.s. by mal byť dominantným minerálom v intervale teplôt ako sme ich spomenuli v predchádzajúcom texte a halloyzit, ktorý je rovnako minerálom hydrotermálnych alteračných zón, by mal vznikáť pri teplotách nižších (100-130 °C; Minato a Aoki, 1979; Murray, 1988).

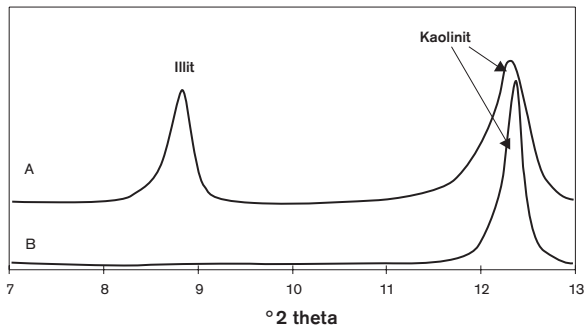
Kryštalochemické vlastnosti kaolinitových minerálov sú pomerne stabilné (Giese, 1988) a nie je možné variabilitu obsahu jednotlivých prvkov použiť ako indikátor prostredia alebo podmienok vzniku. Však podobne ako

pri illite je možné aj pri kaolinite merať pomerne jednoduchým spôsobom (pozri kapitolu 3), pomocou rtg difrakčnej analýzy, distribúciu hrúbok kryštálov. Distribúcia môže poskytnúť základnú informáciu o tom, či študovaný hydrotermálny systém obsahujúci kaolinit vznikol jedným alebo viacerými cyklami (Šucha et al., 1999), ale predpokladáme, že by mohla poskytnúť aj informácie o vlastnostiach hydrotermálnych roztokov. Príkladom využitia na odlíšenie etáp hydrotermálnej činnosti môže byť kaolín z Čičavy (Západné Karpaty), v ktorom sme identifikovali minimálne dve generácie kaolinitových kryštálov rtg difrakciou aj riadkovacou elektrónovou mikroskopiou (obr. 8.23, 8.24). Kelm et al. (1999) prezentovali využitie priemernej hrúbky kaolinitových kryštálov na sledovanie intenzity kaolinitovej alterácie v čínskej oblasti Combarbala. Priemerné hrúbky kaoli-



**Obrázok 8.24** Distribúcia hrúbok kaolinitových kryštálov hydrotermálneho kaolínu z lokality Čičava.

nitových kryštálov v centrálnej hydrotermálnej zóne sa pohybovali v intervale 13-15 nm, zatiaľ čo kaolinity zo vzdialených okrajových zón majú priemernú hrúbku 3-5 nm, čo by malo indikovať výrazné rozdiely vo vlastnostiach (s najväčšou pravdepodobnosťou teploty) hydrotermálnych fluíd (obr. 8.25). V prípade, že táto, v súčasnosti nová metóda merania hrúbok bude aplikovaná na viacerých lokalitách s jasnou geologickou situáciou, bude čoskoro možné využívať distribúciu veľkostí kaolinitových kryštálov, alebo ich priemernú hrúbku, ako



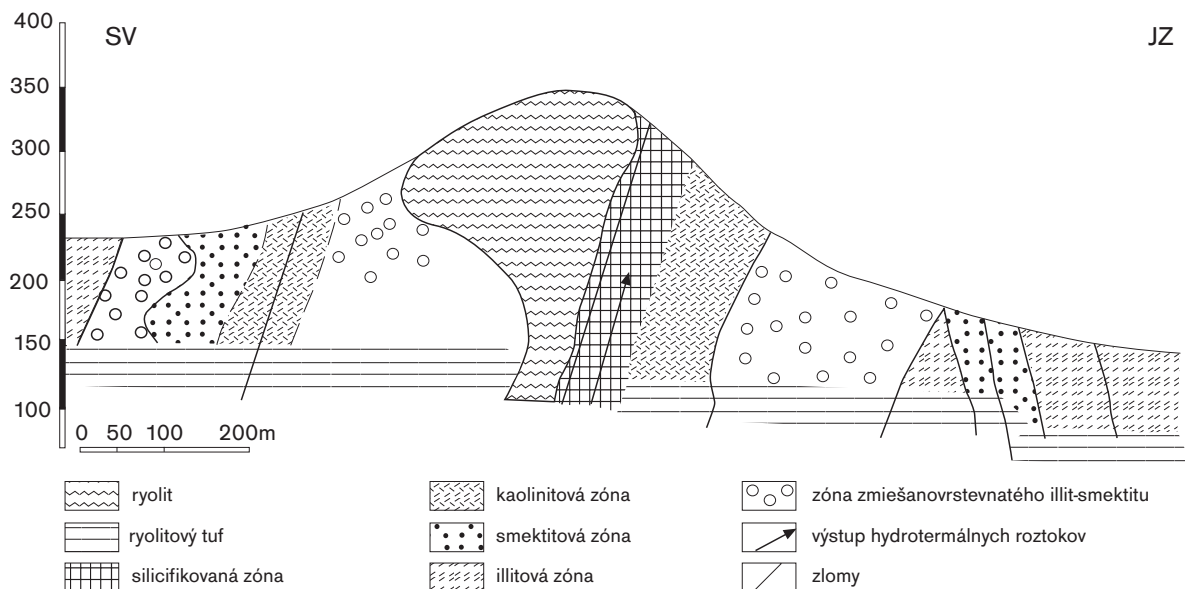
**Obrázok 8.25** Porovnanie rtg záznamov prvých bazálnych reflexov kaolinitu z vysokosulfidačného hydrotermálneho systému Combarbala (Chile). Kaolinit s úzkym reflexom sa nachádza v blízkosti hydrotermálneho zdroja a kaolinit so širokým reflexom je niekoľko km vzdialený od zdroja.

významný indikátor hydrotermálnych procesov. To by, vzhľadom ku kvantitívnemu rozsahu výskytov kaolinitových minerálov, bolo veľmi užitočné.

Hydrotermálne kaolíny vytvárajú niekedy ekonomicky zaujímavé akumulácie, a preto sa na mnohých miestach vo svete aj ťažia. Najviac v Číne (ložisko

Suzhou, Zheng et al., 1982), v Japonsku (najväčšia ťažba je na ložisku Itaya, prefektúra Okayam; Sudo a Shimoda, 1978) a v Mexiku, kde sa hydrotermálny kaolín ťaží v 9 oblastiach (Murray a Keller, 1993). V karpatskej oblasti sú dve hydrotermálne ložiská. V Maďarsku ložisko Királyhegy (v Tokajských vrchoch; Nemezc, 1981) a ložisko Hargita v Rumunsku (Neacsu a Neacsu, 1980; Bobos, 1994). Ložisko Királyhegy sa prejavuje charakteristickou hydrotermálnou zonálnosťou typickou pre znižovanie pH roztokov (obr. 8.26), v zóne najbližšie k zdroju fluíd je dominantný kaolinit a ďalej nasledujú zóny smektitu, zmiešanovrstevnatého illit-smektitu a illitu. Ťažený kaolín je čistý a veľmi dobrej kvality. Naproti tomu na ložisku Hargita sa ťaží zmes zóny pokročilej argilitizácie a zóny propylitizácie. Vyťažovaný produkt je zmesou kaolinitu, pyrofylitu, smektitu a illitu, s vysokým obsahom neflových minerálov. Raritou tohto ložiska je podzemná ťažba tejto relatívne málo kvalitnej suroviny a následná gravitačná separácia spojená s obrovským množstvom odpadu.

Na Slovensku je množstvo kaolinitových minerálov hydrotermálneho pôvodu viazané na stredoslovenské a



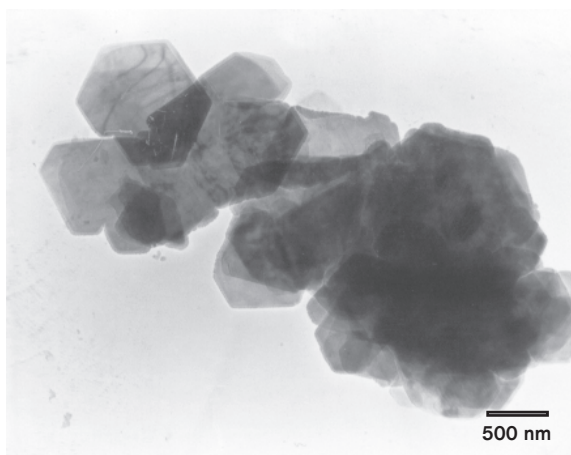
**Obrázok 8.26** Zjednodušený rez ložiskom hydrotermálneho kaolínu Királyhegy v Maďarsku (Nemezc et al., 1963).

východoslovenské neovulkanity. Ich genéza ako aj rozšírenie je podrobne opísané v práci Krausa (1989). V súčasnosti sa u nás neťaží ani jedno ložisko hydrotermálneho kaolínu, hoci donedávna sa na našom území ťažilo raritné ložisko halloyzitu Biela hora (Michalovce, pozri Kraus, 1989) hydrotermálneho pôvodu.

## 8.7 PYROFYLIT

Pyrofylit je typický pre hydrotermálne prostredie s nízkym pH a vysokou aktivitou Al. Je charakteristickým produktom vysokosulfidačného hydrotermálneho systému, ktorý spĺňa základné kritériá pre jeho kryštalizáciu (pozri citácie a schémy v úvode tejto kapitoly). Na základe prác Hemley et al. (1980), Eberl (1979a, b) a Lahodny-Sarc (1993) môžeme zhrnúť, že najvhodnejšie podmienky pre jeho vznik predstavujú tepotu nad 300 °C a pomer Al:Si=1:2. Interval pH nie je jasne stanovený, ale predpokladá sa, že pyrofylit je schopný vzniknúť v širokom intervale kyslého pH. Pri zvyšovaní koncentrácie Si v prostredí vzniká spolu s pyrofylitom aj kremeň. Ak je pyrofylit v asociácii s kaolinitom, predpokladáme nižšie teploty hydrotermálnych roztokov (300 °C, prípadne o niečo menej; obr. 8.16), ak je v asociácii s dickitom, diasporom tak vyššie. Pyrofylit môže vzniknúť premenou smektitu, kaolinitu alebo aj iných ílových minerálov hydrotermálnymi roztokmi.

Kryštalochemicky sú hydrotermálne pyrofylity veľmi málo variabilné (Evans a Guggenheim, 1988) a substitúcie iných katiónov sú veľmi zriedkavé. Štruktúrne by mali existovať dve polytypné modifikácie pyrofylitu triklinická - 1Tc a monoklinická - 2M (Brindley a Wardle, 1970), ale využitie existencie dvoch polytypov na odlíšenie niektorých vlastností tvorby samotného minerálu zatiaľ neboli dokumentované. Rovnako nie zatiaľ nič známe o vzťahu medzi hrúbkou pyrofylitových



**Obrázok 8.27** TEM fotografia častíc hydrotermálneho pyrofylitu z ložiska Viglašská Huta.

kryštálov a geologickou charakteristikou hydrotermálnych roztokov. Tento smer má pravdepodobne perspektívu v najbližšej budúcnosti.

V oblasti Západných Karpát je prítomnosť hydrotermálneho pyrofylitu viazaná na vysokosulfidačné systémy štiavnického stratovulkánu (Lexa et al., 1997; Uhlík a Šucha, 1997), Javoria (Štohl et al., 1994; Galko, 1988) a malé množstvo bolo identifikované aj vo Vihorlate (obr. 8.20). Pyrofylitová zóna v Javorí predstavuje aj ekonomickú akumuláciu, ktorá sa v súčasnosti začína aj ťažiť (obr. 8.27). Detailná distribúcia pyrofylitu na ložisku sekundárnych kremencov na Šobove (Banská Štiavnica), ako aj kryštalochemické a štruktúrne porovnanie pyrofylitu z tejto oblasti s pyrofylitom z Javoria je v práci Uhlíka a Šuchu (1997; obr. 8.27). Porovnanie kryštalochemických vzorcov pyrofylitu z oboch lokalít potvrdzuje malú variabilitu chemického zloženia hydrotermálnych pyrofylitov. Vzorec pyrofylitu zo Šobova je  $\text{Si}_4 (\text{Al}_{1,99} \text{Fe}_{0,03}) \text{O}_{10} (\text{OH})_2$  a pyrofylitu z Javoria je  $\text{Si}_4 (\text{Al}_{1,88} \text{Fe}_{0,02}) \text{O}_{10} (\text{OH})_2$ .

---

---

## KAPITOLA

---

# 9

---

---

## LITERATÚRA

- Ahn, J. H., Peacor, D. R.: Transmission electron microscopic study of diagenetic chlorite in Gulf Coast argillaceous sediments. *Clays Clay Miner.*, 33, 228-236, 1985.
- Ahn, J. H., Peacor, D. R., Coombs, D. S.: Formation mechanisms of illite, chlorite and mixed-layer illite-chlorite in Triassic volcanogenic sediments from the Southland Syncline, New Zealand. *Contrib. Miner. Petrol.*, 99, 82-89, 1988.
- Albee, A. L.: Relationships between the mineral association, chemical composition and physical properties of the chlorite series. *Am. Miner.*, 47, 851-870, 1962.
- Allen, B. L., Hajek, B. F.: Mineral occurrence in soil environments. In: *Minerals in Soil Environments*, J. B. Dixon a S. B. Weed (eds.), Soil Sci. Soc. Am., Madison, Wisconsin, USA, 199-278, 1989.
- Almon, W. R., Davies, D. K.: Formation damage and the crystal chemistry of clays. In: *Short Course in Clays and the Resource Geologist*, F. J. Longstaffe (ed.), Miner. Assoc. Canada, 81-103, 1981.
- Altaner, S. P.: Calculation of K diffusional rates in bentonite beds. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 923-931, 1989.
- Altaner, S. P., Hower, J., Whitney, G., Aronson, J. L.: Model for K-bentonite formation: Evidence from zoned K-bentonites in the disturbed belt, Montana. *Geology*, 12, 412-415, 1984.
- Amouric, M., Gianetto, I., Proust, D.: 7, 10 and 14 Å mixed-layer phyllosilicates studied structurally by TEM in pelitic rocks of the Piemontese zone (Venezuela). *Bull. Miner.*, 111, 29-37, 1988.
- Amouric, M., Olives, J.: Illitization of smectite as seen by high-resolution electron microscopy. *Eur. J. Miner.*, 3, 831-835, 1991.
- Amouric, M., Parron, C., Casalini, L., Giresse P.: A (1:1) 7 Å Fe phase and its transformation in recent sediments: an HRTEM and AEM study. *Clays Clay Miner.*, 43, 446-454, 1995.
- Aoudjit, H., Elsass, F., Righi, D., Robert, M.: Mica weathering in acidic soils by analytical electron microscopy. *Clay Miner.*, 31, 319-332, 1996.
- Aoudjit, H., Robert, M., Elsass, F., Curmi, P.: Detailed study of smectite genesis in granitic saprolites by analytical electron microscopy. *Clay Miner.*, 30, 135-147, 1995.

- April, R. H.: Trioctahedral smectite and interstratified chlorite/smectite in Jurassic strata of the Connecticut Valley. *Clays Clay Miner.*, 29, 31-39, 1981.
- April, R. H., Hluchy, M. M., Newton, R. M.: The nature of vermiculite in Adirondack Soils and Till, *Clays Clay Miner.*, 34, 549-556, 1986.
- Argast, S.: Chlorite vermiculitization and pyroxene etching in an aeolian periglacial sand dune, Allen Country, Indiana. *Clays Clay Miner.*, 36, 622-633, 1991.
- Árkai, P.: Chlorite crystallinity: an empirical approach and correlation with illite crystallinity, coal rank and mineral facies as exemplified by Paleozoic and Mesozoic rocks of Northeast Hungary. *J. Metamorph. Geol.*, 9, 723-734, 1991.
- Árkai, P., Merriman, R., Roberts, B., Peacor, D., Tóth, M.: Crystallinity, crystallite size and lattice strain of illite-muscovite and chlorite: comparison of XRD and TEM data for diagenetic to epizonal pelites. *Eur. J. Miner.*, 8, 1119-1137, 1996.
- Árkai, P., Sassi, F. P., Sassi, R.: Simultaneous measurement of chlorite and illite crystallinity: a more reliable geothermometric tool for monitoring low to very low-grade metamorphism in metapelites. A case study from Southern Alps. *Eur. J. Miner.*, 8, 1119-1137, 1995a.
- Árkai, P., Sassi, R., Zirpoli, G.: On the boundary between the low- and very low-grade South-Alpine basement in Pustertal: X-ray characterization of white mica in metapelites between Dobbiaco (Toblach, Italy) and Leiten (Austria). *Memorie di Scienze Geologiche, Padova*, 43, 293-304, 1995b.
- Árkai, P., Tóth, N. M.: Illite crystallinity: combined effect of domain size and lattice distortion. *Acta Geologica Hungarica*, 26, 341-358, 1983.
- Arribas, A. Jr.: Characteristics of high-sulfidation epithermal deposits, and their relation to magmatic fluid in Thompson. *Miner. Assoc. Canada, Shortcourse* 23, 419-454, 1995.
- Bahranowski, K., Serwicka, E. M.: Preparation and physico-chemical characterization of vanadium-doped pillared montmorillonites. *Geol. Carpath. Clays*, 44, 17-20, 1993.
- Bailey, S. W.: Structures and compositions of other trioctahedral 1:1 phyllosilicates. In: Micas, S. W. Bailey (ed.), *Reviews in Mineralogy*, 13, *Miner. Soc. Am.*, 1-12, 1984.
- Bailey, S. W.: X-ray diffraction identification of the polytypes of mica, serpentine, and chlorite. *Clays Clay Miner.*, 36, 193-213, 1988.
- Bailey, S. W.: Summary and recommendations of AIPEA nomenclature committee. *Clays Clay Miner.*, 28, 73-78, 1980a.
- Bailey, S. W.: Structures of layer silicates. in *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*, Brindley G. W. & Brown G. (ed.), *Mineralogical Society, London*, 2 - 123, 1980b.
- Bailey, S. W., Brown, B. E.: Chlorite polytypism: regular and semi-random one-layer structures. *Am. Miner.*, 47, 819-850, 1962.
- Bain, D. C., McHardy, W. J., Lachowski, E. E.: X-ray fluorescence spectroscopy and microanalysis. In: *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*. M. J. Wilson (ed.), Chapman and Hall, 260-299, 1994.
- Banfield, J. F., Eggleton, R.: Transmission electron microscope study of biotite weathering. *Clays Clay Miner.*, 36, 47-60, 1988.
- Banfield, J. F., Eggleton, R.: Analytical transmission electron microscope studies of plagioclase, muscovite, and K-feldspar weathering. *Clays Clay Miner.*, 38, 77-89, 1990.
- Baronnet, A.: Ostwald ripening in solution. The case of calcite and mica. *Estudios Geologicos*, 38, 185-198, 1982.
- Baronnet, A.: Growth kinetics of the silicates. A review of basic concepts. *Fortschritte der Mineralogie*, 62, 185-198, 1984.
- Barshad, I.: The effect of a variation in precipitation on the nature of clay mineral formation in soils from acid and basic igneous rocks. *Proc. Int. Clay Conf., Jerusalem, Israel*, 1, 167-173, 1966.

- Bautier, M. D., Früh-Green, G. L., Karpoff, A. M.: Mechanism of Mg-phylosilicate formation in a hydrothermal system at a sedimented ridge (Middle Valley, Juan de Fuca). *Contrib. Miner. Petrol.*, 122, 134-151, 1995.
- Bebej, J., Dubaj, D.: Prchavé komponenty v hydrotermálnych systémoch. Časť 2: Praktická interpretácia na príklade ložiska Kremnica. *Mineralia Slov.*, 25, 301-312, 1993.
- Beutelspacher, H., Van Der Marel, H. W.: Atlas of electron microscopy of clay minerals and their admixtures. Elsevier, 333 s., 1968.
- Biroň, A.: Vrstevnaté silikáty ako indikátory diagenetických a metamorfných premien v terciárnych panvách a panvových substrátoch Východného Slovenska. Kandidátska dizertačná práca, GÚ SAV, Banská Bystrica, 113 s., 1998.
- Biroň, A., Soták, J., Bebej, J.: Diagenetic trioctahedral phyllosilicates from sediments of the Šambron Zone (eastern Slovakia): XRD, SEM and EMPA study. *Geol. Carpath.*, 50, 257-272, 1999.
- Blum, A. E.: Determination of illite-smectite particle morphology using scanning force microscopy. In: Scanning probe microscopy of clay minerals, K. L. Nagy a A. E. Blum (ed.), CMS workshop lectures, volume 7, 172-202, 1994.
- Bobos, I.: "Kaolin" deposits of Hargita Mts. Geologic and Metalogenetic study. Ph. D. Thesis. Department of Mineralogy, "Babes-Bolyai" University of Cluj-Napoca, Romania, 1-211 (in Romania), 1994.
- Bobos, I., Ghergari, L.: Conversion of smectite to ammonium illite: in the hydrothermal system of Hargita Bai, Romania: SEM and TEM investigations. *Geol. Carpath.*, 50, 379-387, 1999.
- Bobos, I., Šucha V., Soboleva, S. V.: Mixed-layer  $\text{NH}_4$ -illite in the hydrothermal area Hargita Bai (East Carpathians). *Abstr. Euroclay '95*, Leuven, Belgium, 384-385, 1995.
- Bodine, M. W., Madsen, B. M.: Mixed-layer chlorite/smectite from a Pennsylvanian evaporite cycle, Grand County, Utah. *Proc. Int. Clay Confer.* 1985, Denver, Clay Miner. Soc., Bloomington, Indiana, 85-96, 1987.
- Böhmer, M., Gerhofferová, H., Kraus, I.: To the problem of alterations of Central Slovakian neovolcanite. *Geol. Zbor. Geol. Carpath.*, 20, 47-68, 1969.
- Boles, J. R., Franks, S. G.: Clay diagenesis in Wilcox sandstones of Southwest Texas: Implications of smectite diagenesis on sandstone cementation. *J. Sediment. Petrol.*, 49, 55 - 70, 1979.
- Boles, J. R.: Clay diagenesis and effects on sandstone cementation (case histories from Gulf Coast tertiary). In: Short Course in Clays and the Resource Geologist, F. J. Longstaffe (ed.), *Miner. Assoc. Canada*, 148-168, 1981.
- Borchardt, G.: Smectites. In: Minerals in Soil Environments, 2nd ed., J. B. Dixon and S. B. Weed (ed.), Madison, Wisconsin, Soil Sci. Soc. Am., 675-727, 1989.
- Bouabid, R., Badraoui, M., Bloom, P. R., Daniane, M.: The nature of smectites and associated interstratified minerals in soils of the Gharb plain of Morocco. *Europ. J. Soil Sci.*, 47, 165-174, 1996.
- Bremner, J. M.: Inorganic forms of nitrogen. In: Methods of Soil Analysis, C. A. Black (ed.), Am. Soc. Agron., Madison, Wisconsin, 1179-1237, 1965.
- Brindley, G. W., Brown, G.: Crystal structure of clay minerals and their X-ray identification. *Miner. Soc. London*, 409 s., 1980.
- Brindley, G. W., Wardle, R.: Monoclinic and triclinic forms of pyrophyllite and pyrophyllite anhydride. *Am. Miner.*, 55, 1259-1272, 1970.
- Calle, C., De la Suquet, H.: Vermiculite. In: Hydrous Phyllosilicates (exclusive of micas) S. W. Bailey (ed.), *Reviews in Miner.*, 19, *Miner. Soc. Am.*, 455-496, 1988.
- Carnicelli, S., Mirabella, M., Cecchini, G., Sanesi, G.: Weathering of chlorite to a low-charge expandable mineral in a spodosol on the Apennine Mountains, Italy. *Clays Clay Miner.*, 45, 28-41, 1997.
- Cathelineau, M.: Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of temperature. *Clay Miner.*, 23, 471-485, 1988.

- Cathelineau, M., Nieva, D.: A chlorite solid solution geothermometer. The Los Azufres geothermal system (Mexico). *Contrib. Mineral. Petrol.*, 91, 235-244, 1985.
- Clauer, N., Ey, F., Gauthier-Lafaye, F.: K-Ar dating of different rock types from the Cluff Lake uranium ore deposits (Saskatchewan-Canada). IN *The Carswell Structure Uranium Deposits, Saskatchewan*, R. Lainé, D. Alonso, M. Svab (ed.), *Geol. Assoc. Can. Spec. Pap.*, 29, 47-53, 1985.
- Clauer, N., Giblin, P., Lucas, J.: Sr and Ar isotope studies of detrital smectites from the Atlantic Ocean (DSDP, Legs 43, 48 and 50). *Isot. Geosci.* 2, 141-151, 1984.
- Clauer, N., Šrodoň, J., Franců, J., Šucha, V.: K-Ar dating of illite fundamental particles separated from illite-smectite. *Clay Miner.*, 32, 181 - 196, 1997.
- Compton, J. S., Williams, L. B., Ferrell, R. E. Jr.: Mineralization of organogenic ammonium in the Monterey Formation, Santa Maria and San Joaquin basins, California, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 1979-1991, 1992.
- Cooper, J. E., Abedin, K. Z.: The relationship between fixed ammonium-nitrogen and potassium in clays from a deep well on the Texas Gulf Coast. *Tex. J. Sci.*, 33, 103-111, 1981.
- Čičel, B.: Mechanizmus a kinetika protónového ataku smektitov. *Doktorská dizertačná práca, Manuskript, ÚACH SAV, Bratislava*, 1991.
- Čičel, B., Horváth, I., Novák, I.: Mineralógia a kryštalochémia ílov. *Alfa, Bratislava*, 381 s., 1981.
- Čičel, B., Komadel, P.: Structural formulae of layer silicates. In: *Quantitative Methods in Soil Mineralogy*, J. E. Amonette, L. W. Zelazny (ed.), *Soil Sci. Soc. Am. Miscellaneous Publications, Madison, WI, USA*, 114-136, 1994.
- Čičel, B., Komadel, P., Bednáriková E., Madejová J.: Mineralogical composition and distribution of Si, Al, Fe, Mg and Ca in the fine fractions of some Czech and Slovak bentonites. *Geol. Carpath. Clays*, 43, 3-7, 1992.
- Dalla Torre, M., Stern, W. B., Frey M.: Determination of white K-mica polytype ratios: comparison of different XRD methods. *Clay Miner.*, 29, 717-726, 1994.
- Daniels, E. J., Altaner, S. P.: Clay mineral authigenesis in coal and shale from the Anthracite region, Pennsylvania. *Amer. Miner.*, 75, 103-111, 1990.
- de Caritat, P., Hutcheon, I., Walshe, J. L.: Chlorite geothermometry: a review. *Clays Clay Miner.* 41, 219-239, 1993.
- Deconinck, J. F., Strasser, A., Debrabant, P.: Formation of illitic minerals at surface temperatures in Purbekian sediments (lower Berriasian, Swiss and French Jura). *Clay Miner.*, 23, 91 - 103, 1988.
- Delhez, R., de Keijser, T. H., Mittemeijer, E. J.: Determination of crystallite size and lattice distortions through X-ray diffraction line profile analysis. *Anal Chem* 312: 1-16, 1982.
- Derco, J., Kozáč, J., Očenáš, D.: Nové poznatky o mineralógii a genéze sekundárnych kvarcitov lokality Kapka v centrálnom Vihorlate. *Miner. Slovaca*, 9, 185-205, 1977.
- Dixon, J. B.: Kaolin and serpentine group minerals. In: *Minerals in Soil Environments*, J. B. Dixon a S. B. Weed (ed.), *Soil Sci. Soc. Am., Madison, Wisconsin, USA*, 467-525, 1989.
- Djakonov, J. S.: O priamom určení zmiešovanostevnatých minerálov röntgenogramom s pomocou Fourierovej transformácie. *Rentgenografia min. cyria*, vyš. 1., (v ruštine), 1962.
- Dopita, M., Králik, J.: Uhelne tonsteiny Ostravsko-karvinského revíru. *Ostrava OKD Press*, 213 s., 1977.
- Doughlas, L. W.: Vermiculites. In: *Minerals in Soil Environments*, J. B. Dixon a S. B. Weed (eds.), *Soil Sci. Soc. Am., Madison, Wisconsin, USA*, 635-674, 1989.
- Drits, V. A., Kossovskaya, A. G.: Clay minerals: micas, chlorites. *Moscow, Nauka*, 176 s. (v ruštine), 1991.
- Drits, V. A., Eberl, D. D., Šrodoň, J.: XRD measurement of mean thickness, thickness distribution and strain for illite and illite/smectite crystallites by the Bertaut-Warren-Averbach technique. *Clays Clay Miner.*, 46, 461-475, 1998.
- Drits, V. A., Kossovskaja, A. G.: Clay minerals: smectites and mixed-layer formations. *Moscow, Nauka*, 212 s., (v ruštine), 1990.



- Drits, V. A., Lindgreen, H., Salyn, A. L.: Determination of the content and distribution of fixed ammonium in illite-smectite by XRD: Application to North Sea illite-smectite, 1997b.
- Drits, V. A., Smoliar-Zviagina, B. B.: Relations between unit-cell parameters and cation composition of sheet silicates. I. White micas. *Geol. Carpath. Clays*, 1, 31-34, 1992.
- Drits, V. A., Šrodoň, J., Eberl, D. D.: XRD measurement of mean illite crystallite thickness: reappraisal of the Kubler index and the Scherrer equation. *Clays and Clay Miner.*, 45, 461-475, 1997a.
- Dubíková, M.: Stabilita fľových minerálov v slabom kyslom prostredí. Doktorandská dizertačná práca, archív Katedry ložiskovej geológie PríF UK, Bratislava, 169 s., 1999.
- Dubíková, M., Cambier, P., Šucha, V., Čaplovičová, M. in press: Experimental soil acidification. *Applied Geochem.*, in press.
- Dudek, T., Šrodoň, J.: Identification of illite/smectite by X-ray powder diffraction taking into account the lognormal distribution of crystal thickness. *Geol. Carpath. Clays*, 5, 21-32, 1996.
- Dunoyer de Segonzac, G.: The transformation of clay minerals during diagenesis and low-grade metamorphism: a review. *Sedimentology*, 15, 281 - 346, 1970.
- Eberl, D. D.: Reaction series for dioctahedral smectite: the synthesis of mixed-layer pyrophyllite/smectite. *Proc. Int. Clay Conf.*, Oxford, 1978, 375-83, 1979a.
- Eberl, D. D.: Synthesis of pyrophyllite polytypes and mixed layers. *Am. Mineral.*, 64, 1091-1096, 1979b.
- Eberl, D. D., Velde, B.: Beyond the Kubler index. *Clay Miner.*, 24, 571-577, 1989.
- Eberl, D. D., Blum, A.: Illite crystallite thickness by X-ray diffraction. In: R. C. Reynolds Jr., J. R. Walker (ed.), *CMS Workshop Lectures, Vol. 5, Computer Applications to X-ray Powder Diffraction Analysis of Clay Minerals*, Boulder, Colorado, Clay Miner. Soc., 124-153, 1993.
- Eberl, D. D., Drits, V. A., Šrodoň, J.: Deducing growth mechanisms for minerals from the shapes of crystal size distributions. *Am. J. Sci.*, 298, 499-533, 1998a.
- Eberl, D. D., Drits, V., Šrodoň, J., Nüesch, R.: *MudMaster: a program for calculating crystallite size distribution and strain from the shapes of X-ray diffraction peaks*. U. S. Geological Survey, Open-File Report, 96-171, 1996.
- Eberl, D. D., Šrodoň, J.: Ostwald ripening and interparticle diffraction effects for illite crystals. *Am. Miner.*, 73, 1335-1345, 1988.
- Eberl, D. D., Šrodoň, J., Kralík, M., Taylor, B., Peterman, Z. E.: Ostwald ripening of clays and metamorphic minerals. *Sci.*, 248, 474-477, 1990.
- Eberl, D. D., Šrodoň, J., Lee M., Nadeau, P. H., Northrop, H. R.: Sericite from the Silverton caldera, Colorado: Correlation among structure, composition, origin, and particle thickness. *Am. Miner.*, 72, 914 - 934, 1987.
- Eberl, D. D., Šrodoň, J., Northrop, H. R.: Potassium fixation in smectite by wetting and drying. *ACS Symposium Series*, 323, *Geochemical Processes at Mineral Surfaces*, Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1986.
- Eberl, D. D.: Three zones for illite formation during burial diagenesis and metamorphism. *Clays Clay Miner.*, 41, 26 - 37, 1993.
- Eberl, D. D., Nüesch, R., Šucha, V., Tsipursky, S.: Measurement of fundamental illite particle thickness by X-ray diffraction using PVP-10 intercalation. *Clays Clay Miner.*, 46, 89-97, 1998b.
- Eggleston, C. M.: High-resolution scanning probe microscopy: tip-surface interaction, artifacts, and applications in mineralogy and geochemistry. In: *Scanning probe microscopy of clay minerals*, K. L. Nagy a A. E. Blum (ed.), 3-90. *CMS workshop lec.*, 7, 1994.
- Ehrenberg, S. N., Aagaard, P., Wilson, M. J., Fraser, A. R., Duthie, D. M. L.: Depth-dependent transformation of kaolinite to dickite in sandstones of the Norwegian continental shelf. *Clay Miner.*, 28, 325-352, 1993.
- Elliott, W. C., Aronson, J. L.: Allghanian episode of K-bentonite illitization in the southern Appalachian Basin. *Geology*, 15, 735-739, 1987.

- Elsass, F., Šrodoň, J., Robert, M.: Illite-smectite alteration and accompanying reactions in a Pennsylvanian underclay studied by TEM. *Clays Clay Miner.*, 45, 390-403, 1997.
- Espitalié, J., Laprote, J. L., Madec, M., Marquis, F., Leplat, P., Paulet, J., Boutefeu, A.: Méthode rapide de caractérisation des roches mères et de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. *Rev. Inst. Franc. Du Petr.*, 32, 23-43, 1977.
- Evans, B.V., Guggenheim S.: Talc, pyrophyllite, and related minerals. In: *Hydrous Phyllosilicates (exclusive of micas)* S. W. Bailey (ed.), *Reviews in Mineralogy*, 19, Miner. Soc. .Am., 225-294, 1988.
- Evernden, J.F., Curtis, G. H., Obradovich, J., Kistler, R.: On the evaluation of glauconite and illite for dating sedimentary rocks by the potassium-argon method. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 23, 78-99, 1961.
- Farmer, V. C.: The layer silicates. Ch. 15. In: *The Infra-red Spectra of Minerals*, V. C. Farmer, Miner. Soci., London, 331-363, 1974.
- Feigenbaum, S., Shainberg, I.: Dissolution of illite - A possible mechanism of potassium release. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 39, 985-990, 1975.
- Flehmig, W., Gehlken, P. L.: Chemical variations in the octahedral composition of Paleozoic illites and their genetic significance: An infrared study. *N. Jb. Miner. Mh.*, 6, 249-258, 1988.
- Foster, M. D.: Interpretation of the composition and classification of the chlorites. *Prof. Pap. U.S. Geol. Survey*, 414-A, 33 s., 1962.
- Franců, J.: Katagenéza organických látok a ílových minerálov a hlavná zóna tvorby uhľovodíkov vo východoslovenskej neogénnej panve. *Kandidátska dizertačná práca*, GÚ SAV, Bratislava, 100 s., 1986.
- Franců, J., Milička, J.: Clay minerals and organic matter catagenesis in the East Slovakian Neogen Basin. In: *Proc 10<sup>th</sup> Conf. Clay Miner. Petrol.*, Ostrava, 1986, J. Konta (ed.), Charles Univ., Praha, 119-124, 1988.
- Franců, J., Rudinec, R., Šimánek, V.: Hydrocarbon generation zone in the East Slovak Neogene basin: model and geochemical evidence. *Geol. Carpath.*, 40, 355-384, 1989.
- Franců, J., Muller, P., Šucha, V., Zatkalíková, V.: Organic matter and clay minerals - indicators of thermal history in the Transcarpathian depression and the Vienna Basin. *Geol. Carpath.*, 41, 535-546, 1990.
- Fransolet, A. M., Schreyer, W.: Sudiote, di/trioctahedral chlorite: a stable low-temperature phase in the systém MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 86, 409-417, 1984.
- Frey, M.: A mixed-layer paragonite/phengite of low-grade metamorphic origin. *Contrib. Miner. Petrol.*, 24, 63-65, 1969.
- Frey, M.: The step from diagenesis to metamorphism in pelitic rocks during Alpine orogenesis. *Sedimentology*, 15, 261-279, 1970.
- Frey, M.: Very low - grade metamorphism of clastic sedimentary rocks. In *Low temperature metamorphism*. Frey M. (ed.), Blakie, Glasgow and London, 9-57, 1987.
- Frey, M., Robinson, D.: *Low-grade metamorphism*. Blackwell Sci., 313 s., 1999.
- Fuchs, P.: *Alterácia ryolitov Kremnických vrchov vo vzťahu k ložiskám*. Dipl. práca, PríF UK, 62 s., 1994.
- Galan, E., Aparicio, P., Gonzales, I., LaIglesia, A.: Influence of associated components of kaolin on the degree of disorder of kaolinite as determined by XRD. *Geol. Carpath. Clays*, 45, 59-75, 1994.
- Galko, I.: *Víglašská Huta - Kalinka - Stožok, Keramické suroviny*. Správa. Geofond, Bratislava, 339 s., 1998.
- Gard, J. A.: *The Electron Optical Investigation of Clays*, Miner. Soc., London, 383 s., 1971.
- Gerthofferová, H.: *Elektrónový mikroskop a jeho uplatnenie pri mineralogickom výskume hornín*. Manuscript. PríF UK, Bratislava, 133 s., 1969.
- Gerthofferová, H.: *Zmeny v ílových mineráloch pri zahrievaní v elektrónovom mikroskope*. Kandidátska dizertačná práca, Bratislava, PríF UK, 254 s., 1972.
- Gerthofferová, H., Kraus, I.: Electron microscopic studies of tubular halloysite forms. *Geol. Carpath.*, 30, 189-206, 1979.

- Gerthofferová, H., Šucha, V.: Growth mechanism of clay minerals: Ostwald theory. *Acta Geologica Univ. Comen.*, 48, 71-73, 1992.
- Giese, R. F.: Kaolin minerals: Structures and stabilities. In *Hydrous Phyllosilicates*, S. W. Bailey (ed.), *Rev. Mineral.*, 19, 29-66, 1988.
- Green - Kelly, R.: The identification of montmorillonoids in clays. *J. Soil Sci.*, 4, 233-237, 1953.
- Grim, R. E., Bray, R. H., Brandley, W. F.: The mica in argillaceous sediments. *Am. Miner.*, 22, 813-829, 1937.
- Grim, R. E., Kulbicki, G.: Montmorillonite: high temperature reactions and classification. *Am. Miner.*, 46, 1329-1369, 1961.
- Gritsajenko, G. S., Zvjagin, B. B., Bojarskaja, R. V., Gorškov, A. I., Samotoin, N. D., Frolova, K. E. 1969: *Metody elektronnoj mikroskopii mineralov*. Nauka, Moskva, 311 s., 1961.
- Gruner, J. W.: The structure of vermiculite and their collapse by dehydration. *Am. Miner.*, 19, 557-575, 1934.
- Guidotti, C. W., Sassi, F. P.: Muscovite as a petrogenetic indicator mineral in pelitic schists. *Neues Jb. Miner. Abh.*, 127, 1976.
- Guidotti, C. W., Sassi, F. P.: Classification and correlation of metamorphic facies series by means of muscovite  $b_0$  data from low-grade metapelites. *Neues Jb. Miner. Abh.*, 153, 363-380, 1986.
- Güven, N.: Smectites. In: *Hydrous phyllosilicates (exclusive of micas)*, S. W. Bailey (ed), *Reviews in Mineralogy* 19, *Miner. Soc. Am.*, 497-561, 1988.
- Hanson, R. F., Zamora, R., Keller, W. D.: Nacrite, dickite, and kaolinite in one deposit in Nayerit, Mexico. *Clays Clay Miner.*, 29, 452-453, 1981.
- Harben, P. W., Kužvart, M.: *A global geology*. Industrial Minerals Information Ltd., London, 462 s., 1996.
- Hardy, M.: Influence of geogenesis and pedogenesis on clay mineral distribution in Northern Vietnam soils. *Soil Sci.*, 156, 336-345, 1993.
- Hayes, J. B.: Polytypism of chlorite in sedimentary rocks. *Clays Clay Miner.*, 18, 285 - 306, 1970.
- Heald, P., Foley, N. K., Hayba, O.: Comparative anatomy of volcanic-hosted epithermal deposits: acid-sulfate and adularia-sericite types. *Econ. Geol.*, 82, 1, 1-26, 1987.
- Hedenquist, J. W., Lowenstern, J. B.: The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits. *Nature*, 370, 519-527, 1994.
- Hedenquist, J. W., Izawa, E., Arribas, A. Jr., White, N. C.: Epithermal gold deposits: Styles, characteristics, and exploration. *Resource Geology Special Publication* 1, 1996.
- Hemley, J. J., Hostetler, P. B., Gude, A. J., Mountjoy, W. T.: Some stability relations of alunite. *Econ. Geol.*, 64, 599-612, 1969.
- Hemley, J. J., Montoya, J. W., Marinenko, J. W., Luce, R. W.: Equilibria in the system  $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $H_2O$  and some general implications for alteration/mineralization processes. *Econ. Geol.*, 75, 210-228, 1980.
- Henley, R. W., Ellis, A. J.: Geothermal systems ancient and modern: a geochemical review. *Earth Science Reviews*, 19, 1-50, 1983.
- Higashi, S.: Dioctahedral mica minerals with ammonium ions. *Miner. J.*, 9, 16-27, 1978.
- Higashi, S.: Tobelite, a new ammonium dioctahedral mica. *Miner. J.*, 11, 138-146, 1982.
- Hillier, S., Velde, B.: Octahedral occupancy and the chemical composition of diagenetic (low-temperature) chlorites. *Clay Miner.*, 26, 149 - 168, 1991.
- Hillier S.: Origin, diagenesis, and mineralogy of chlorite minerals in devonian lacustrine mudrocks, Orcadian Basin, Scotland. *Clays Clay Miner.*, 41, 240 - 259, 1993.
- Hillier S.: Use of an air brush to spray dry samples for X-ray powder diffraction. *Clay Miner.*, 34, 127-136, 1993.
- Hillier, S.: Use of an air brush to spray dry samples for X-ray powder diffraction. *Clay Miner.*, 34, 1, 127-135, 1999.
- Honty, M.: Vplyv geologického prostredia na možnosti využitia illit-smektitového paleotermometra. *Diploková práca*, archív Katedry ložiskovej geológie PríF UK, Bratislava 69 s., 1999.

- Honty, M., Šucha, V., Magyar, J.: Efekt litológie hornín na využívanie illit-smektitového paleotermometra. Nafta a zemný plyn, in press.
- Horton, D. G.: Mixed-layer illite/smectite as a paleotemperature indicator in the Amethyst vein system, Creede, Colorado, USA. *Contrib. Miner. Petrol.*, 91, 171-179, 1985.
- Howard, J. J.: Lithium and potassium saturation of illite-smectite clays from interlaminated shales and sandstones. *Clay and Clay Miner.*, 29, 136-142, 1981.
- Hower, J., Eslinger, E. V., Hower, M. E., Perry, E. A.: Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment: 1. Mineralogical and chemical evidence. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 87, 725 - 737, 1976.
- Hower, J., Mowatt, T. C.: The mineralogy of illites and mixed-layer illite/montmorillonites. *Am. Miner.*, 51, 825-854, 1966.
- Hrivňák, I.: Elektrónová mikroskopia ocelí. Veda, Bratislava, 286 s., 1986.
- Hughes, R. E., Moore, D. M., Reynolds, R. C. Jr.: The nature, detection, occurrence, and origin of kaolinite/smectite. In *Kaolin Genesis and Utilization*, H. Murray, W. Bundy, C. Harvey, (ed.), Boulder, CO, Clay Miner. Soc., 291-323, 1993.
- Humbert, R. P., Shaw, B. T.: Studies of clay particles with the electron microscope I, shape of clay particles. *Soil Sci.*, 52, 481-487, 1941.
- Hunziker, J. C., Frey, M., Clauer, N., Dallmeyer, R. D., Friedrichsen, H., Flehmig, W., Hochstrasser, K., Roggwiler, P., Schwander, H.: The evolution of illite to muscovite: Mineralogical and isotopic data from the Glarus Alps, Switzerland. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 91, 157-180, 1986.
- Hurley, P. M., Cormier, R. F., Hower, J., Fairbairn, H. W., Pinson, W. H.: Reliability of glauconite for age measurements by K-Ar and Rb-Sr methods. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, 44, 1793-1808, 1960.
- Chamley, H.: *Clay sedimentology*. Springer, Berlin Heidelberg New York, 623 s., 1989.
- Chopin, C.: Talc-phengite: a widespread assemblage in high-grade pelitic blueschists of the western Alps. *J. Petrol.*, 22, 628-650, 1981
- Chukhrov, F. V., Zvyagin, B. B., Ermilova, L. P., Gorshkov, A. I.: New data on iron oxides in the weathering zone. *Proc. Int. Clay Conf. 1972*, Madrid, vol. 1, Division de Ciencias, CSIC, Madrid, 397-404, 1973.
- Inoue, A., Utada, M.: Smectite to chlorite transformation in thermally metamorphosed volcanoclastic rocks in the Kamikita area, northern Honshu, Japan. *Am. Miner.*, 76, 628 - 640, 1991.
- Inoue, A., Velde, B., Meunier, A., Touchard, G.: Mechanism of illite formation during smectite to illite conversion in a hydrothermal system. *Am. Miner.*, 73, 1325-1334, 1988.
- Jackson, M. L.: Free oxides, hydroxides, and amorphous aluminosilicates. In: *Methods of Soil Analysis*. Agron. Monograph., 9, Am. Soc. Agron., 1964.
- Jackson, M. L.: *Soil Chemical Analysis - Advanced Course*, 2nd ed., Madison, Wisconsin, 895, 1975.
- Jahren, J. S., Aagaard, P.: Compositional variations in diagenetic chlorites and illites, and relationships with formation-water chemistry. *Clay Miner.*, 24, 157-170, 1989.
- Janks, J. S., Yusas, M. R., Hall, C. M.: Clay mineralogy of the interbedded sandstone, dolomite, and anhydrite: The Permian Yates Formation, Winkler County, Texas. In: *Origin, Diagenesis, and Petrophysics of Clay Minerals in Sandstones*, D. W. Houseknecht, E. D. Pittman, eds, SEPM Special Publication, 47, 145-157, 1992.
- Jennings, S., Thomson, G. R.: Diagenesis of plio-pleistocene sediments of the Colorado river delta, southern California. *J. Sediment. Petrol.*, 56, 89 - 98, 1986.
- Jiang, W. T., Peacor, D. R.: Formation and modification of metastable intermediate sodium potassium mica, paragonite, and muscovite in hydrothermally altered metabasites from northern Wales. *Am. Miner.*, 78, 782-793, 1993.

- Jiang, W. T., Peacor, D. R., Árkai, P., Tóth, M., Kim, J. W.: TEM and XRD determination of crystallite size and lattice strain as a function of illite crystallinity in pelitic rocks. *J. Metamorph. Geol.*, 15, 267 - 281, 1997.
- Jiang, W., Peacor, D. R., Buseck, P. R.: Chlorite geothermometry? - Contamination and apparent octahedral vacancies. *Clays Clay Miner.*, 42, 593-605, 1994.
- Jones, J. B., Galán, E.: Sepiolite and palygorskite. In: *Hydrous Phyllosilicates*, S. W. Bailey (ed.), *Reviews in Mineralogy* 19. Miner. Soc. Am., Washington DC., 631-674, 1988.
- Jones, J. B., Segnit, E. R.: The nature of opal I. Nomenclature and constituent phases. *J. Geol. Soc. Australia*, 18, 57-68, 1971.
- Jowet, E. C.: Fitting iron and magnesium into the hydrothermal chlorite geothermometer. GAC/MAC/SEG joint Meeting (Toronto, 1991) Program with Abstracts, 16, A62, 1991.
- Juster, T. C., Brown, P. E., Bailey, S. W.:  $\text{NH}_4$ -bearing illite in very low-grade metamorphic rocks associated with coal, Northeastern Pennsylvania. *Am. Miner.*, 72, 555-565, 1987.
- Kane, A. B.: Epidemiology and pathology of asbestos-related diseases. In: *Health Effects of Mineral Dusts*, G. D. Guthrie, Jr., B. T. Mossman (Eds), *Reviews in Mineralogy* 28, Miner. Soc. Am., Washington DC, 347-360, 1993.
- Karathanasis, A. D., Hajek, B. F.: Formation of smectite to kaolinite in naturally acid soil systems: structural and thermodynamic considerations. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47, 158-163, 1983.
- Kawano, M., Tomita, K.: Ammonium bearing dioctahedral  $2M_1$  mica from Aira district, Kagoshima Prefecture. *Clay Sci.*, 7, 161-169, 1988.
- Kawano, M., Tomita, K.: Mineralogy and genesis of clays in postmagmatic alteration zones, Makurazaki volcanic area, Kagoshima Prefecture. *Clays Clay Miner.*, 39, 597-608, 1991.
- Kelm, U., Pincheira, M., Sanhueza, V., Šucha, V.: Advanced argillic alteration of the Combarbala area, Chile: Preliminary results on mineral assemblages. Euroclay 99, Book of abstracts s. 100, 1999.
- Kepežinkas, K. P.: Statističeskij analiz chloritov i ich paragenetičeskije tipy. Nauka, 154 s., 1965.
- Kilík, J.: Geologická charakteristika mastencového ložiska Gemerská Poloma - Dlhá dolina. *Acta Montanistica Slovaca*, 1, 71-80, 1997.
- Kirkman, J. H.: Morphology and structure of halloysite in New Zealand tephra. *Clays Clay Miner.*, 29, 1-9, 1981.
- Kisch, H. J.: Mineralogy and petrology of burial diagenesis (burial metamorphism) and ice-piercing metamorphism in clastic rocks. In *Developments in sedimentology*, 25B, G. Larsen a G. V. Chilingar (ed.), Elsevier, 289 - 493, 1983.
- Kittrick, J. A.: Soil minerals in the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  system and theory of their formation. *Clays Clay Miner.*, 17, 157-167, 1969.
- Klug, H. P., Alexander, L. E.: X-ray diffraction procedures, 2nd ed., John Wiley, New York, 966 s., 1974.
- Kodama, H.: Infrared spectra of minerals. Reference Guide to Identification and Characterization of Minerals for the Study of Soils. Techn. Bull. 1985-1E, Research Branch, Agric. Canada, 1985.
- Koděra, M. a kolektív: Topografická mineralógia Slovenska 1 - 3. Veda, Bratislava, 1590 s., 1990.
- Koch, C. B., Bentzon, M. D., Larsen, E. W., Borggaard, O. K.: Clay mineralogy of two ultisols from Central Kalimantan, Indonesia. *Soil Sci.*, 154, 158-167, 1992.
- Koch, A. L.: The logarithm in biology I. Mechanisms generating the lognormal distribution exactly. *J. Theoret. Biol.*, 12, 251-268, 1966.
- Koch, A. L.: The logarithm in biology II. Distribution simulating the lognormal. *J. Theoret. Biol.*, 23, 276-290, 1969.

- Komadel, P., Grygar, T., Mehner, H.: Reductive dissolution and Mössbauer spectroscopic study of Fe forms in the fine fractions of Slovak Fe-rich bentonites. *Clay Miner.*, 33, 593-599, 1998.
- Komadel, P., Stucki, J. W., Wilkinson, H. T.: Reduction of structural iron in smectites by microorganism. *Summaries-Proceedings, The sixth meeting of the European Clay Groups, Seville, Spain, 322-324, 1987.*
- Komadel, P.: Chemická úprava jemných frakcií bentonitov. *Doktorská dizertačná práca, Manuskript, ÚACH SAV, Bratislava, 1997.*
- Komadel, P., Janek, M., Madejová, J., Weeks, A., Breen, C.: Acidity and catalytic activity of mildly acid-treated Mg-rich montmorillonite and hectorite. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 93 (23), 4207-4210, 1997.
- Komadel, P., Schmidt, D., Madejová, J., Čičel, B.: Alteration of smectites by treatments with hydrochloric acid and sodium carbonate solutions. *Applied Clay Sci.*, 5, 113-112, 1990.
- Konečný, V., Lexa, J. and Planderová, E.: Stratigrafia Západné Karpaty, ser. geol., 9, GÚDŠ, Bratislava, 1-203, 1983.
- Korikovskiy, S. P., Jacko, S., Boronikhin, V. A., Šucha, V.: Illite-paragonite layer intergrowths from the Gemericum Nappe in the NE part of the Čierna Hora Mts., Veporicum (Western Carpathians). *Geol. Carpath.*, 43, 49-55, 1992.
- Kossovskaja, A. G., Drits, V. A.: Krystalochimija dioktáedrických sľud, chloritov i korenzitov kak indikátorov geologičeských obstanovok. *Krystalochimija mineralov i geologičeskie problemy. Nauka*, 60-69, 1975.
- Kossovskaja, A. G., Šutov, V. D.: O korelacii zon regionalno epigeneza i metageneza v terrigenných i vulkanogenných porodach. *Dokl. AN SSSR*, 139, 3, 1961.
- Kossovskaja, A. G., Šutov, V. D.: Main aspects of the epigenesis problem. *Sedimentol.*, 15, 11-40, 1970.
- Kotarba, M.: Illite-smectite diagenesis in Krakow-Zakopane cross section of the outer Carpathians and the Podhale basin (Poland). *Abstracts from XVI congress of the Carpathian-Balkan Geological Assoc., Vienna*, s. 292, 1998.
- Kozáč, J., Očenáš, D., Derčo, J.: Amónne hydrosľudy z Vihorlatu. *Mineralia Slov.*, 9, 479-494, 1977.
- Král, M., Lizoň, I., Jančí J.: Geotermálny výskum Slovenska. *Manuskript, Geofond, Bratislava, 1985.*
- Kraus, I.: Kaolíny a kaolinitové íly Západných Karpát. *Západné Karpaty, Ser. Mineral. Petrogr. Geochém. Metalogen.*, 13, 287, 1989.
- Kraus, I., Čičel, B., Šamajová, E., Machajdík, D.: Origin and distribution of clays resulting from alteration of rhyolite volcanic rocks in Central Slovakia (Czechoslovakia). *Geol. Zbor. Geol. Carpath.*, 33, 3, 269-275, 1982.
- Kraus, I., Chernyshev, I. V., Šucha, V., Kovalenker, V. A., Lebedev, V. A., Šamajová E.: Usage of illite for K/Ar dating of hydrothermal precious and base metal mineralization in Central Slovakian neogene volcanic rocks. *Geol. Carpath.*, 50, 5, 353-364, 1999.
- Kraus, I., Kužvart, M.: Ložiská nerúd. *SNTL/ALFA, Praha*, 228 s., 1987.
- Kraus, I., Šamajová, E., Šucha, V., Lexa J., Hroncová, Z.: Diagenetic and hydrothermal alteration of volcanic rocks into clay minerals and zeolites (Kremnické vrchy Mts., the Western Carpathians). *Geol. Carpath.*, 45, 151-158, 1994.
- Kubler, B.: La cristallinité de l'illite et les zones tout a fait supérieures du métamorphisme. *Etages Techniques. Neuchatel, Suisse*, 105-121, 1967.
- Kubler, B.: Evaluation quantitative du métamorphisme par la cristallinité de l'illite. *Bull. Cent. Rech. Pau*, 2, 385-397, 1968.
- Lahodny-Sarc, O., Dragcevic, Z., Keller, W. D.: The hydrothermal synthesis of kaolinite up to 350°C. In *Kaolin genesis and utilization*, H. Murray, W. Bundy, C. Harvey (ed.), *Special Publication No. 1, Clay Miner. Soc.*, 325-341, 1993.
- Laird, J.: Chlorite: Metamorphic petrology. In: *Hydrous phyllosilicates (exclusive of micas)*, S. W. Bailey (ed.), *Reviews in Mineralogy 19, Miner. Soc. Am.*, 351-425, 1988.

- Lanson, B., Beaufort, D., Berger, G., Baradat, J., Lacharpagne, J. C.: Illitization of diagenetic kaolinite-to-dickite conversion series: late-stage diagenesis of the Lower Permian Rotliegend Sandstone reservoir, offshore of the Netherlands. *J. Sed. Res.*, 66A, 501-518, 1996.
- Lanson, B., Champion, D.: The I/S-to-illite reaction in the late stage of diagenesis. *Am. J. Sci.*, 291, 473-506, 1991.
- Lanson, B., Kubler, B.: Experimental determinations of the coherent scattering domainsize distribution of natural mica-like phases with the Warren-Averbach technique. *Clays Clay Miner.*, 42, 489-494, 1994.
- Laperche, V.: Etude de l'état et de la localisation des cations compensateurs dans les phyllosilicates par des méthodes spectrométriques. Université de Paris VII., 1991.
- Le Guen, M., Orgeval, J. J., Lancelot, J.: Lead isotope behaviour in a polyphased Pb-Zn ore deposit: les Malines (Cévennes, France). *Min. Depos.*, 26, 180-188, 1991.
- Lexa, J., Koděra, P., Onačila, D., Rojkovičová, E., Žáková, E., Tréger, M.: Kompletné zhodnotenie perspektívnych zdrojov nerastných surovín regiónu banskoštieavnického stratovulkánu. Manuskript, archív Geologická služba SR, Bratislava, 1997.
- Li, G., Peacor, D. R., Merriman, R. J., Roberts, B.: The diagenetic to low-grade metamorphic evolution of matrix white micas in the system muscovite-paragonite in a mudrocks from Central Wales, UK. *Clays Clay Miner.*, 42, 369-381, 1994.
- Lindgreen, H.: Ammonium fixation during illite-smectite diagenesis in Upper Jurassic shale, North Sea. *Clay Miner.*, 29, 527-537, 1994.
- Lindgreen, H., Garnæs, J., Hansen, P. L., Besenbacher, F., Laegsgaard E., Stensgaard I., Gould, S. A. C., Hansma, P. K.: Ultrafine particles of North Sea illite/smectite clay minerals investigated by STM and AFM. *Am. Miner.*, 76, 1218-1222, 1991.
- Madejová, J., Kraus, I., Komadel, P.: Fourier transform infrared spectroscopic characterization of dioctahedral smectites and illites from the main Slovak deposits. *Geologica Carpathica - Clays*, 4, 23-32, 1995.
- Madejová, J., Bednáriková, E., Komadel, P., Čičel, B.: Structural study of acid-treated smectites by IR spectroscopy: 11th Conf. Clay Miner. Petrol., Č. Budějovice, 267-271, 1990.
- Madejová, J., Kraus, I., Tunega, D., Šamajová, E.: Fourier transform infrared spectroscopic characterization of kaolinite group minerals from the main Slovak deposits. *Geol. Carpath. Clays*, 6, 3-10, 1997.
- Marshall, C. E., Humbert, R. P., Shaw, B. T., Caldwell, O.G.: Studies of clay particles with the electron microscope II, beidellite, nontronite, magnesium bentonite and attapulgite. *Soil Sci.*, 54, 149-158, 1942.
- Martínez-Alonzo, S. E., Goetz, A. F. H., Atkinson, W. W., Eberl, D. D.: Remote sensing study of illites from hydrothermal mineral deposits. Book of abstracts 35th annual meeting of CMS, Cleveland, s. 64., 1998.
- Masaryk, P., Šucha, V., Lintnerová, O.: Is the volcanic material present in the Middle Triassic basin sediments of the Hronic Unit (Choč Nappe, Western Carpathians)? *Geol. Carpath.*, 46, 175-181, 1995.
- Masaryk, P., Lintnerová, O.: Diagenesis and porosity of the upper triassic carbonates of the pre-neogene Vienna basin basement. *Geol. Carpath.*, 48, 6, 371-386, 1997.
- Maxwell, D. T., Hower, J.: High-grade diagenesis and low-grade metamorphism of illite in the Precambrian belt series. *Am. Miner.*, 52, 842-857, 1967.
- McDowell, S. D., Elders W. A.: Authigenic layer silicate minerals in Borehole Elmore 1. Salton Sea geothermal deposit field, California, USA. *Contr. Miner. Petrol.*, 74, 293-310, 1980.
- McHardy, W. J., Birnie A. C.: Scanning electron microscopy. In *Handbook on determinative methods in clay minerals*, M. J. Wilson (ed.), Chapman and Hall, 174-208, 1987.
- McHardy, W. J., Wilson, M. J., Tait, J. M.: Electron microscope and X-ray diffraction studies of filamentous illitic clays from sandstones of the Magnus field. *Clay Miner.*, 17, 23-39, 1982.

- Merriman, R. J., Roberts, B.: A survey of white mica crystallinity and polytypes in pelitic rocks of Snowdonia and Llyn, North Wales. *Mineral. Mag.*, 49, 305-319, 1985.
- Merriman, R. J., Roberts, B., Peacor, D. R.: A transmission electron microscope study of white mica crystal-lite size distribution in a mudstone to slate transitional sequence, North Wales, UK. *Contrib. Miner. Petrol.*, 106, 27-40, 1990.
- Meunier, R. J., Inoue, A., Beaufort, D.: Chemographic analysis of trioctahedral smectite-to-chlorite conversion series from the Ohyu caldera, Japan. *Clays Clay Miner.*, 39, 409-415, 1991.
- Milička, J., Franců, J., Horváth, I., Toman, B.: Optical, structural and thermal characterization of meta-anthracite from Zemplinikum, West Carpathians, *Geol. Carpath.*, 45, 53-58, 1991.
- Millot, G.: *Geologie des Argiles*. Masson, Paris.
- Minato, H., Aoki, M. 1979: Rate of transformation of halloysite to metahalloysite under hydrothermal conditions. *Proc. Int. Clay Cont.*, 1978, Oxford, 619-627, 1964.
- Mody, H. M., Oza, P. M., Pandya, V. P.: Alumina-pillared clay of improved thermal stability. *Applied Clay Sci.*, 8, 53-60, 1993.
- Moon, H., Song, Y., Lee, S. Y.: Supergene vermiculitization of phlogopite and biotite in ultramafic and mafic rocks, Central Korea. *Clays Clay Miner.*, 42, 259-568, 1994.
- Moore, D. M., Reynolds, R. C. JR.: *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. Oxford University Press, 332, 1997.
- Mossman, B. T.: Cellular and molecular mechanisms of disease. In: *Health Effects of Mineral Dusts*, G. D. Guthrie, Jr., B. T. Mossman (Eds), *Reviews in Mineralogy* 28, *Miner. Soc. Am.*, Washington DC, 513-522, 1993.
- Murakami, T., Isobe, H., Sato, T., Ohnuki, T. 1996: Weathering of chlorite in a quartz-chlorite schist: I. Mineralogical and Chemical Changes. *Clays Clay Miner.*, 44, 244-256.
- Murray, H. H.: Kaolin minerals: Their genesis and occurrences. In: *Hydrous Phyllosilicates (exclusive of micas)* S. W. Bailey (ed.), *Reviews in Mineralogy* 19, *Miner. Soc. Am.*, 67-89, 1988.
- Murray, H. H., Keller, W. D.: Kaolins, kaolins and kaolins. In *Kaolin genesis and utilization*, H. Murray, W. Bundy, C. Harvey (ed.), *Special Publication No. 1, Clay Miner. Soc.*, 1-24, 1993.
- Murray, H., Bundy, W., Harvey, C.: Kaolin genesis and utilization. *Special Publication No. 1, Clay Miner. Soc.*, 341 s., 1993.
- Nadeau, P. H., Tait, J. M.: Transmission Electron Microscopy. In *A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy*, M. J. Wilson (ed.), Blackie, London, 209-247, 1987.
- Nadeau, P. H., Wilson, M. J., McHardy, W. J., Tait, J. M.: Interstratified clay as fundamental particles. *Sci.*, 225, 923-935, 1984a.
- Nadeau, P. H., Wilson, M. J., McHardy, W. J., Tait, J. M.: Interparticle diffraction: a new concept for interstratified clays. *Clay Miner.*, 19, 757-759, 1984b.
- Nadeau, P. H., Wilson, M. J., McHardy, W. J., Tait, J. M.: The conversion of smectite to illite during diagenesis: Evidence from some illitic clays from bentonites and sandstones. *Mineral. Mag.*, 49, 393-400, 1985.
- Neacsu, E., Neacsu, V. 1980: Fireclay and kaolin deposits in Romania. *Acta Min. Petrogr.*, 24, Suppl. Proc. 10-th Int. Kaolin Symp., Szeged, 39-45.
- Nemecz, E.: *Clay Minerals*. Akademiai Kiado, Budapest, Hungary, 1981.
- Nemecz, E., Varju, G., Barna, J.: Allevardite from Királyhegy, Tokaj Mountain, Hungary. *Proc. Int. Clay Conf.*, 2, Stockholm, 51-67, 1963.
- Nisio, P., Lardeaux, J. M.: Retromorphic Fe-rich talc in low -temperature eclogites: Example from Monviso (Italian Western Alps), *Bull. Minéral.*, 110, 427-437, 1972.
- Norish, K., Pickering, G. J.: *Clay Minerals*. In *Soils: An Australian viewpoint*. Division of Soils, CSIRO, Melbourne/Academic Press, 281-308, 1983.



- Novák, I., Čížek, B.: Dissolution of smectites in hydrochloric acid: II. dissolution rate as a function of crystallochemical composition. *Clays Clay Miner.*, 26, 431-434, 1978.
- G. S. Oddin (ed.): *Green Marine Clays*. Elsevier, Amsterdam, 1988.
- Oddin, G. S., Velde B., Bonhomme, M. G.: Radiogenic argon retention in glauconites as a function of mineral recrystallization. *Earth Planet Sci. Lett.*, 37, 154-158, 1977.
- Papežik, V. S., Keats, H. G.: Diaspore in a pyrophyllite deposit on the Avalon Peninsula, Newfoundland. *Can. Miner.*, 14, 442-449, 1976.
- Paquet, H., Duplay, J., Valleron-Blanc, M. M., Millot, G.: Octahedral composition of individual particles in smectite-palygorskite and smectite-sepiolite assemblages. In: *Proc 8<sup>th</sup> Int. Clay Conf.*, L. G. Schulz, H. Van Olphen, F. A. Mumpton (ed.), Clay Miner. Soc., Bloomington, 73-77, 1987.
- Pédro, G.: Contribution á l'étude expérimentale de l'alteration géochimique des roches cristallines. *Ann. Agron.*, 15, 85-191, 243-333 a 339-456, 1964.
- Pédro, G.: Structure et réactivité des argiles (d'après l'oeuvre scientifique de J. Mering). *Bull. Gr. Franc. Des Argiles*, 19, 69-86, 1979.
- Pédro, G.: Les conditions de formation des constituants secondaires. In: *Pédologie 2. Constituants et propriétés du sol*. M. Bonneau, B. Souchier (ed.), Masson, 65-74, 1994.
- Perry, E. A., Hower, J.: Burial diagenesis in Gulf Coast pelitic sediments. *Clays Clay Miner.*, 18, 165-177, 1970.
- Petrov, V. P., Čuchrov, F. V.: Kaolin deposits in the USSR. *Proc. 8-th Int. Kaolin Symp. and Meeting on Alunit, Madrid-Rome*, 1-15, 1977.
- Polák, S.: Alunit a alunitizácia v okolí Horného Turčeka v Kremnických vrchoch. *Věst. Ústř. Úst. Geol.*, 32, 362-365, 1957.
- Pollastro, R. M.: Mineralogical and morphological evidence for the formation of illite at the expense of illite/smectite. *Clays Clay Miner.*, 33, 265-274, 1985.
- Pollastro, R. M.: Considerations and applications of the illite/smectite geothermometer in hydrocarbon-bearing rocks of miocene to mississippian age. *Clays Clay Miner.*, 41, 119 - 133, 1993.
- Posey, H. H., Stein, H. J., Fullagar, P. D., Kish, S. A.: Rb-Sr isotopic analyses of Upper Cambrian glauconites, southern Missouri: implications for movement of Mississippi Valley-type ore fluids in the Ozark region. In: *Int. Conf. On Mississippi Valley-type lead-zinc deposits*, G. Kirvarsanyi, S. K. Grant, W-P-Pratt, J. W. Koenig (ed.), Univ. Missouri-La Rolla, Rolla, 166-172, 1983.
- Pozzuoli, A., Vial, E., Franco, E., Ruiz-Amil, A., De la Calle, C.: Weathering of biotite to vermiculite in quaternary lahars from Monti Ernici, Central Italy. *Clay Miner.*, 27, 175-184, 1992.
- Prost, R., Diaz, M., Harsh, J., Inoue, A., Środoń, J., Šucha, V., Badreddine, R.: Far infrared spectra of K<sup>+</sup> in interstratified minerals. *Euroclay 99, Book of abstracts* p. 124, 1999.
- Proust, D., Eymery, J. P., Beaufort, D.: Supergene vermiculitization of a magnezian chlorite: iron and magnesium removal processes. *Clays Clay Miner.*, 34, 572-580, 1986.
- Rajec, P., Šucha, V., Eberl, D. D., Środoń, J., Elsass, F.: Effect of illite particle shape on cesium sorption. *Clays Clay Miner.*, 47, 755-760, 1999.
- Randolph, A. D., Larson, M. A.: *Theory of particulate processes. Analyses and techniques of continuous crystallization*. Academic Press, New York, London, 241 s., 1971.
- Reyes, A. G.: Petrology of Philippine geothermal system and the application of alteration mineralogy to their assessment. *J. Volcanol. Geotherm. Research*, 43, 279-309, 1990.
- Reynolds, R. C.: Potassium-rubidium ratios and polymorphs in illites and microclines from the clay size fractions of Proterozoic carbonate rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 27, 1097-1112, 1963.
- Reynolds, R. C.: Interstratified clay minerals. In: *Crystal structures of clay minerals and their X-ray diffrac-*

- tion identification, G. W. Brindley, G. Brown (ed.), Min. Soc., London, 249-303, 1980.
- Reynolds, R. C.: NEWMOD, a computer program for the calculation of basal X-ray diffraction intensities and mixed-layered clays. R.C. Reynolds, Hanover, New Hampshire, 1985.
- Reynolds, R.C., Hower J.: The nature of interlayering in mixed-layer illite-montmorillonites. *Clays Clay Miner.*, 18, 25-36, 1970.
- Righi, D., Gillot, F., Elsass, F., Petit, S.: Transformation of smectite in two contrasted soil environments. In: *Journées Scientifiques en l'Honneur de V. A. Drits*. Paris, 59-61, 1997.
- Righi, D., Meunier, A.: Characterization and genetic interpretation of clays in an acid brown soil (dystrochrept) developed in granitic saprolite. *Clays Clay Miner.*, 39, 519-530, 1991.
- Righi, D., Petit, S., Bouchet, A.: Characterization of hydroxy-interlayered vermiculite and illite-smectite interstratified minerals from the weathering of chlorite in a cryorthod. *Clays Clay Miner.*, 41, 484-495, 1993.
- Righi, D., Velde, B., Meunier, A.: Clay stability in clay-dominated soil system. *Clay Miner.*, 30, 45-54, 1995.
- Rich, C. I.: Hydroxy-interlayers in expansible layer silicates. *Clays Clay Miner.*, 16, 15-30, 1968.
- Rimmer, S. M., Eberl, D. D.: Origin of an underclay as revealed by vertical variations of mineralogy and chemistry. *Clays Clay Miner.*, 30, 422-430, 1982.
- Robert, M.: The experimental transformation of mica toward smectite: relative importance of total charge and tetrahedral substitution. *Clays Clay Miner.*, 21, 167-174, 1973.
- Robert, M.: Some general aspects of K dynamics and new trends in soil mineralogy. *Trans 13 Congr. Int. Soc. Soil Sci.*, Hamburg, 1122-1132, 1987.
- Robert, M., Hardy, M., Elsass, F.: Crystallochemistry, properties and organization of soil clays derived from major sedimentary rocks in France. *Clay Miner.*, 26, 409-420, 1991.
- Robinson, A. G., Coleman, M. L., Gluyas, J. G.: The age of illite cement growth, Village field area, southern North Sea: evidence from K-Ar ages and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratios. *Am. Assoc. Petrol Geol. Bull.*, 77, 68-80, 1993.
- Robinson, D., Bevins, R. E.: Incipient metamorphism in the Lower Paleozoic marginal basin of Wales. *J. Metamorphic Geol.*, 4, 101-113, 1986
- Rojkovič, I.: Uranium Mineralization in Slovakia. *Acta Geologica Univesitatis Comenianae, Monographic serie*, Bratislava, 117 s., 1997.
- Rojkovič, I., Šucha, V.: Molybdenitová mineralizácia v Perme Západných Karpát. *Zborník Seminára Aplikovaná mineralogie při řešení ekologických problému*, Horní Bečva, 114-116, 1993.
- Romero, R., Robert, M., Elsass, F., Garcia, C.: Evidence by electron microscopy of weathering microsystems in soil formations developed from crystalline rocks. *Clay Miner.*, 27, 21-33, 1992.
- Rosales, M., Vergala, M., Helle, S., Kelm, U., Cucurella, J., Flores, I., Oyarzún, J.: Mineralogía y génesis de la combarbalita en el norte de Chile. *Revista Geológica de Chile*, 20, 2, 229-235, 1993.
- Ross, M.: The geologic occurrences and health hazards of amphibole and serpentine asbestos. D. R. Veblen ed., *Reviews in Mineralogy*, Vol 9A, Miner. Soc. Am. 279-323, 1981.
- Ross, G. J., Kodama, H.: Experimental transformation of a chlorite into vermiculite. *Clays Clay Miner.*, 22, 205-211, 1974.
- Ross, G. J., Kodama, H. 1976: Experimental alteration of a chlorite into a regularly interstratified chlorite-vermiculite by chemical oxidation. *Clays Clay Miner.*, 24, 183-190.
- Ross, G. J., Wang, C., Özkan, A. I., Rees, H. W.: Weathering of chlorite and mica in a New Brunswick podzol developed on till derived from chlorite-mica schist. *Geoderma*, 27, 255-267, 1982.
- Ruiz Cruz, M. D., Andreo, B.: Genesis and transformation of dickite in Permo-Triassic sediments (Betic Cordilleras, Spain). *Clay Miner.*, 31, 133-152, 1996.

- Russell, J. D., Fraser, A. R.: Infrared methods. In: *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*. Chapman and Hall, London, 11-67, 1994.
- Rye, R. O.: The evolution of magmatic fluids in the epithermal environment: the stable isotope perspective. *Econ. Geol.*, 88, 733-753, 1993.
- Sassi, F. P., Scolari, A.: The  $b_0$  value of the potassic white mica as a barometric indicator in low-grade metamorphism of pelitic schists. *Contrib. Miner. Petrol.*, 45, 143-152, 1974.
- Senkayi, L. A., Dixon, J. B., Hossner, L. R.: Transformation of chlorite to smectite through regularly interstratified intermediates. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 45, 650-656, 1981.
- Sequeira Braga, M. A., Lopes Nunes, J. E., Paquet, H., Millot, G.: Climatic zonation of coarse granitic saprolites ('arenas') in Atlantic Europe from Scandinavia to Portugal. *Proc. 9th Int. Clay Conf.*, Strasbourg, 99-108, 1990.
- Shau, Y.H., Peacor, D.: Phyllosilicates in hydrothermally altered basalts from DSDP hole 504B, leg 83-A TEM and AEM study. *Contrib. Miner. Petrol.*, 112, 119-133, 1992.
- Shau, Y.H., Peacor, D., Essene, E.: Corrensite and mixed-layer chlorite/corrensite in metabasalts from northern Taiwan: TEM/AEM, EPMA, XRD, and optical study. *Contrib. Miner. Petrol.*, 105, 123-142, 1990.
- Sherman, G. D.: The genesis and morphology of the aluminum-rich laterite clays. In *Problems of Clay and Laterite Genesis*, A. F. Frederickson (ed.), Am. Inst. Mining Metal Engineers, New York, 154-161, 1952.
- Schoen, R., White, D. E., Hemley, J. J.: Argillitization by descending acid Steamboat Springs, Nevada. *Clays Clay Miner.*, 22, 1-22, 1974.
- Sieffermann, G., Millot, G.: Equatorial and tropical weathering of recent basalts from Cameroon: allophanes, halloysite, metahalloysite, kaolinite and gibbsite. *Proc. Int. Clay Conf.*, Israel, Jerusalem, 1, 417-430, 1969.
- Siemens: *Diffraction 500 powder diffraction evaluation software reference manual*, release 2.2, part no 269-00200. Siemens Analytical Instruments, Inc., 1990.
- Silitoe, R. H.: Epithermal models: Genetic types, geometrical controls and shallow features. In: R.V. Kirkham, W. D. Sinclair, R. I. Thorpe, J. M. Duke (ed.) *Geological Association of Canada Special Paper*, 40, 403-417, 1993.
- Singer, A.: Palygorskite and sepiolite group minerals. In *Minerals in Soil Environments*, J. B. Dixon, S. B. Weed (ed.), 829-872, 1989.
- Smoljar, B. B., Drits V. A.: Relation between b-parameter and basic cell chemistry. *Mineralogicheskij zhurnal*, 10, 6, 10-16, 1988.
- Sposito, G., Coves, J.: *SOILCHEM: a computer program for the calculation of chemical speciation in soils*. University of California, Riverside & Berkeley, 1988.
- Spötl, C., Matter, A., Brevart, O.: Diagenesis and pore-water evolution in Keuper reservoir, Paris basin (France). *J. Sed. Pet.*, 63, 900-928, 1993.
- Środoń, J.: X-ray diffraction of illitic materials. *Clays Clay Miner.*, 32, 337-349, 1984.
- Środoń, J.: Reconstruction of maximum paleotemperatures at present erosional surface of the Upper Silesia Basin, based on the composition of illite/smectite in shales. *Studia Geologica Polonica*, 108, 9-20, 1995.
- Środoń, J.: Correlation between coal and clay diagenesis in the Carboniferous of the upper Silesian coal basin. *Proc. Int. Clay Conf.*, Oxford, 1978, Mortland M. M. a Farmer V. C. (ed.), Elsevier, Amsterdam, 251-260, 1979.
- Środoń, J.: Precise identification of illite/smectite interstratifications by X-ray powder diffraction. *Clays Clay Miner.*, 28, 401-411, 1980.
- Środoń, J.: X-ray identification of randomly interstratified illite-smectite in mixtures with discrete illite. *Clay Miner.*, 16, 297-304, 1981.
- Środoń, J.: Illite/smectite in rock cycle. *Book of Summaries - Proceedings, the sixth meeting of the European clay groups*, Sevilla, 48 - 50, 1987.
- Środoń, J., Andreolli, C., Elsass, F., Robert, M.: Direct high-resolution transmission electron microscopic measurement of expandability of mixed-layer illite/smectite in bentonite rocks. *Clays Clay Miner.*, 38, 373-379, 1990.

- Šrodoň, J., Eberl, D. D., Drits, V. A.: Evolution of fundamental particle size during illitization of smectite and implications for the illitization mechanism. *Clays Clay Miner.*, in press.
- Šrodoň, J., Elsass, F.: Effect of the shape of fundamental particles on XRD characteristics of illitic minerals. *Eur. J. Miner.*, 6, 113-122, 1994.
- Šrodoň, J., Elsass, F., McHardy, W. J., Morgan, D. J.: Chemistry of illite-smectite inferred from TEM measurements of fundamental particles. *Clay Miner.*, 27, 137-158, 1992.
- Šrodoň, J., Eberl, D. D.: Illite. In: Micas, S. W. Bailey (ed.), *Reviews in Mineralogy*, 13, *Miner. Soc. Am.*, 495-544, 1984.
- Stoffregen, R. E.: Genesis of acid-sulfate alteration and Au-Cu-Ag mineralization at Summitville, Colorado. *Econ. Geol.*, 82, 1575-1591, 1987.
- Stoch L., Sikora, W.: Transformation of micas in the process of kaolinitization of granites and gneisses. *Clays Clay Miner.*, 24, 156-162, 1976.
- Stucki, J. W., Komadel, P., Wilkinson, H. T.: Microbial reduction of structural iron (III) in smectites. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51, 1663-1665, 1987.
- Sudo, T., Shimoda, S.: *Clays Clay minerals of Japan*. Elsevier, New York, 1978.
- Šály, R., Mihálik, A.: Výskyt alofánu a možnosti jeho určenia v niektorých pôdach stredného Slovenska. *Mineralia Slov.*, 3, 10, 135-144, 1971.
- Šamajová, E., Kraus, I., Lajčáková, A.: Diagenetic alteration of miocene acidic vitric tuffs of the Jastrabá Formation ( Kremnická vrchy Mts., Western Carpathians). *Geol. Carpath. Clays*, 1, 27-30, 1992.
- Šímová, M.: Petrografická charakteristika hornín vrtných jadier KV-1, KV-2, KV-3, KV-4, KV-5, KV-6. Manuskript-GP SNV, GO Banská Bystrica, 64, 1985.
- Štohl, J., Lexa, J., Kaličiak, M., Bacsó, Z.: Vznik polymetalickej mineralizácie v neogénnych vulkanoklastikách Západných Karpát. *Mineralia Slov.*, 26, 75-117, 1994.
- Štohl, J.: Metalogenetický výskum Javoria. Manuskript, GÚDŠ, Bratislava, 1981.
- Šucha, V.: Vývoj illitu a illit-smektitu v postsedimentárnom a hydrotermálnom prostredí Západných Karpát. Kadidátska dizertačná práca. Manuskript, GÚ SAV, Bratislava, 1991.
- Šucha, V.: Ílové minerály - bariéry proti šíreniu nežiadúcich látok v prostredí. *Životné prostredie*, XXVIII/3, 144-146, 1994.
- Šucha, V., Širáňová, V.: Potassium and ammonium fixation in smectites by wetting and drying. *Clays Clay Miner.*, 39, 556-559, 1991.
- Šucha, V., Dubíková, M., Cambier, P., Elsass, F.: Effect of acid rock drainage on the mineralogy and chemistry of a dystric cambisol, Geoderma, in press a.
- Šucha, V., Eberl, D. D.: Burial metamorphism of the Permian sediments from the Western Carpathians. *Mineralia Slov.*, 24/5, 6, 399-405, 1992.
- Šucha, V., Elsass, F., Vass, D.: Diagenetic illitization of smectite from the shales of the Danube Basin. *Acta Geol. Hungarica*, 37, 97-110, 1994.
- Šucha, V., Elsass, F., Eberl, D. D., Kuchta, L., Madejová, J., Gates, W. P., Komadel, P.: Hydrothermal synthesis of ammonium illite. *Am. Miner.*, 83, 58-67, 1998.
- Šucha, V., Francú, J., Kraus, I.: Postsedimentárna premena smektitu vo Viedenskej, Podunajskej a východoslovenskej panve. *Zemný plyn a nafta*, 37, 339-351, 1992a.
- Šucha, V., Kraus, I.: Crystalline size distribution of kaolin minerals. *Petr. Mineral.*, 68, 1, 81-92, 1999.
- Šucha, V., Kraus, I.: Natural microporous materials of central Slovakia. In: *Natural Microporous Materials in Environmental Technology*, P. Misaelides et al. (ed.), Kluwer Academic Publishers, Netherlands 101-107, 1999.
- Šucha, V., Kraus, I., Gerthofferová, H., Peteš, J., Sereková, M.: Smectite to illite conversion in bentonites and shales of the East Slovak basin. *Clay Miner.*, 28, 243-253, 1993a.
- Šucha, V., Kraus, I., Mosser, Ch., Hroncová, Z., Soboleva, K. A., Širáňová, V.: Mixed - layer illite/smectite from the Dolná Ves hydrothermal deposit, the Western Carpathians, Kremnica Mts. *Geol. Carpath. Clays*, 1, 13-19, 1992b.

- Šucha, V., Kraus, I., Šamajová, E., Puškelová, L.: Crystal-lite size distribution of kaolin minerals. *Periodico di Mineralogia*, 68, 81-92, 1999.
- Šucha, V., Kraus, I., Toman, B., Širáňová, V.: Mineralogical and chemical characteristics of the illite from Permian sediments of the Northern Gemericum, the Western Carpathians. 11th Conference on Clay Mineralogy and Petrology, Č. Budejovice, 19-27, 1993b.
- Šucha, V., Kraus, I., Zlocha, M., Streško, V., Gašparovičová, M., Lintnerová, O., Uhlík, P.: Prejavy a príčiny acidifikácie v oblasti Šobova (Štiavnické vrchy). *Mineralia Slov.*, 29, 6, 407-416, 1997.
- Šucha, V., Madejová, J., Turanová, L., Turan, J., Komadel, P.: Laboratórne metódy výskumu nerudných surovín. UK Bratislava, 140 s., 1996a.
- Šucha, V., Šrodoň, J., Clauer, N., Elsass, F., Eberl, D. D., Kraus, I., Madejová, J.: Weathering of smectite and illite-smectite in Central-European climatic conditions. *Clay Miner.*, in press b.
- Šucha, V., Šrodoň, J., Elsass, F., McHardy, W. J.: Particle shape versus coherent scattering domain of illite/smectite: Evidence from HRTEM of Dolná Ves clays. *Clays Clay Miner.*, 44, 665-671, 1996b.
- Šucha, V., Šrodoň, J., Zatkalíková, V., Franců, J.: Zmiešano-rstevnatý minerál typu illit/smektit: separácia, identifikácia, využitie. *Mineralia Slov.*, 23, 267-274, 1991.
- Šucha, V., Širáňová, V., Toman, B.: Illite as indicator of postsedimentary alteration of the Permian sediments from the Northern Gemericum. *Geol. Carpath.*, 41, 547-560, 1990.
- Šucha, V., Uhlík, P., Dubíková, M., Elsass, F., Čaplovičová, M., Krištín J.: Možnosti využívania elektrónovej mikroskopie ultratenkých rezov v geológii a pedológii. *Mineralia Slov.*, 32, 133-140, 2000.
- Šutov, V. D., Drits, V. A., Sacharov, B. A.: On the mechanism of a postsedimentary transformation of montmorillonite into hydromica. In: *Proc. Int. Clay Conf.*, Tokyo, 1969, 1, L. Heller, A. Weiss (ed.), Israel Prog. Sci. Transl., Jerusalem, 523-532, 1969.
- Tardy, Y.: Kaolinite and smectite stability in weathering conditions. *Estudios geol.*, 38, 295-312, 1982.
- Tazaki, K.: Micromorphology of halloysite produced by weathering of plagioclase in volcanic ash. In: *Proc. Int. Clay Conf.*, Oxford, 1978, M. M. Mortland, V. C. Farmer (ed.), Elsevier, Amsterdam, 415-422, 1979.
- Tazaki, K.: Analytical electron microscopic studies of halloysite formation processes - morphology and composition of halloysite. *Proc. Int. Clay Conf.* 1981, Italy, Elsevier, Amsterdam, 573-584, 1982.
- Teichmüller, M.: Anwendung kohlenpetrographischer Methoden bei der Erdöl - Erdgasprospektion. *Erdöl und Kohle*, 24, 69-76, 1971.
- Tessier, D.: Étude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux. Dr. Science Thesis, Univ. Paris VII, INRA publ., 361 s., 1984.
- Tessier, D.: Behaviour and microstructure of clay minerals. In: *Soil Colloids and Their Associations in Aggregates*, De Boedt et al. (ed.), Plenum Press, New York, 387-415, 1991.
- Tessier, D., Chenu, C.: Importance of clay fabrics in soils, an approach by electron microscopy. *Geol. Carpath. Clays*, 6, 35-45, 1997.
- Tessier, D., Lajudie, A., Petit, J. C.: Relation between the macroscopic behaviour of clays and their microstructural properties, *Applied Geochem.*, Suppl. Issue No. 1, 151-161, 1992.
- Theye, T. Seidel, E., Vidal, O.: Carpholite, sudoite, and chloritoid in low-grade high-pressure metapelites from Crete and the Peloponnese, Greece. *Eur. J. Miner.*, 4, 487-507, 1992.
- Thorez, J.: Argillogenesis and the hydrolysis index. *Miner. Petrogr. Acta*, 29-A, 313-338., 1985.
- Tissot, B., Welte, D. H.: *Petroleum formation and occurrence*. Springer-Verlag, New York, 538 s., 1978.
- Tomita, K., Dozono, M.: Formation of an interstratified mineral by extraction of potassium from mica with sodium tetraphenylboron. *Clays Clay Miner.*, 20, 225-231, 1972.
- Tsukahara, N.: Dioctahedral chlorite from the Furutobe mine, Akita Prefecture, Japan. *Clay Sci.*, 2, 56-75, 1964.

- Uhlík, P., Šucha, V., Kraus, I.: Ammonium-bearing rectorite from central Slovakia. The 11th International Clay Conference, Ottawa, Program with Abstracts, A77, 1997.
- Uhlík, P.: Vývoj častíc illit-smektitu počas diagenézy. Doktorandská dizertačná práca, archív Katedry ložiskovej geológie Príf. UK, Bratislava, 101 s., 1999.
- Uhlík, P., Šucha, V.: Distribúcia pyrofylitu na ložisku Šobov a porovnanie jeho vlastností s pyrofylitom z Víglašskej Hutý. Mineralia Slov., 29, 73-79, 1997.
- Uhlík, P., Šucha, V., Eberl, D. D., Puškelová, L., Čaplovičová, M.: Evolution of pyrophyllite particle sizes during dry grinding. Clay Miner., 35, 423-432, 2000a.
- Uhlík, P., Šucha, V., Elsass, F., Čaplovičová, M.: HRTEM of PVP-10 saturated clays - a new technique to distinguish authigenic and detrital illitic material in shales and claystones. Clay Miner., 35, 781-789, 2000b.
- Vass, D., Šucha, V.: Rekonštrukcia geologického vývoja sedimentov Lučeneckej kotliny: Štúdium ílových minerálov. Geologické práce, Správy 99, GÚDŠ, Bratislava, 39-46, 1994.
- Vaughan, D. E. W.: Pillared clays - a historical perspective. Catal. Today, 2, 187-198, 1988.
- Veblen, D. R., Wylie, A. G.: Mineralogy of amphiboles and 1:1 layers silicates. In: Health Effects of Mineral Dusts, G. D. Guthrie, Jr., B. T. Mossman (ed.), Reviews in Mineralogy 28, Miner. Soc. Am., Washington, DC, 61-131, 1993.
- Velde, B.: Phengite micas: synthesis, stability, and natural occurrence. Am. J. Sci. 263, 886-913, 1965.
- Velde, B., Hower, J.: Petrological significance of illite polymorphism in Paleozoic sedimentary rocks. Am. Mineral., 48, 1239-1254, 1963.
- Vidal, O., Goffé, B., Theye, T.: Experimental study of the stability of sudoite and magnesiocarpholite and calculation of a new petrogenetic grid for the system FeO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. J. Metamorphic Geol., 10, 603-614, 1992.
- Wada, K.: Allophane and imogolite. Ch. 16 In: Minerals in Soil Environments, J. B. Dixon, S. B. Weed, J. A. Kittrick, M. H. Milford, J. L. White (ed.), Soil Sci. Soc. Am., Madison, Wisconsin, USA, 1977.
- Wada, K., Kakuto, Y.: Intergradient vermiculite-kaolin mineral in a Korean ultisols. Clay and Clay Miner., 3, 183-190, 1983.
- Walker, J. R., Thompson, G. R.: Structural variations in chlorite and illite in a diagenetic sequence from the imperial valley, California. Clays Clay Miner., 315-321, 1990.
- Warr, L. N., Rice, A. H. N.: Interlaboratory standardization and calibration of clay mineral crystallinity and crystallite size data. J. Metamorphic Geol., 12, 141-152, 1994.
- Warren, B. E., Averbach, B. L.: The effect of cold-work distortion on XRD patterns. J. Applied Physics, 21, 595-599, 1950.
- Warren, B. E.: X-ray studies of deformed metals. Progress in metal Physics 8, Pergamon Press London, 147-202, 1959.
- Warren, B. E., Averbach, B. L.: The diffuse scattering of X-rays. In Modern Research Techniques in Physical Metallurgy. Am. Soc. Metals, Cleveland, 95-130, 1953.
- Weaver, C. E.: Clay minerals of the Ouachita structural belt and adjacent foreland. In: P. T. Flawn, A. Golstein, P. B. King, C. E. Weaver The Ouachita belt. University of Texas publ., 6120, 147-160, 1961.
- Weaver, C. E.: Shale-slate metamorphism in Southern Appalachians. Dev. Petrol., 10. Elsevier, Amsterdam, 1984.
- Weaver, C. E.: Clays, Muds and Shales. Developments in Sedimentology 44, Elsevier, 819 s., 1989.
- Weaver, C. E., Broekstra, B. R.: Illite-Mica, In: Shale-slate metamorphism in Southern Appalachians, C. E. Weaver, Dev. Petrol., 10. Elsevier, Amsterdam, 67-97, 1984.

- Weaver, C. E., Highsmith, P. B., Wampler, J. M.: Chlorite, In: Shale-slate metamorphism in Southern Appalachians, C. E. Weaver, Dev. Petrol., 10. Elsevier, Amsterdam, 99-139, 1984.
- Weaver, C. E., Pollard, L. D.: The Chemistry of Clay Minerals. Elsevier, Amsterdam, 213 s., 1973.
- White, J. L.: The transformation of illite into montmorillonite. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 15, 129-133, 1951.
- White, N. C., Hedenquist, J. W.: Epithermal environments and styles of mineralization: variations and their causes, and guidelines for exploration. J. Geoch. Explor., 36, 445-474, 1990.
- Williams, L. B., Ferrell, R. E. Jr.: Ammonium substitution in illite during maturation of organic matter. Clays Clay Miner., 39, 400-408, 1991.
- Wilson, M. L.: Soil Smectites and Related Interstratified Minerals: Recent developments. Proc. of the Int. Clay Conference, Denver, 1985. L.G.Shultz, H van Olphen, and F. A. Mumpton (ed.), Clay Miner. Soc., Bloomington, Indiana, 167-173, 1987.
- Wilson, P.N., Parry, W. T., Nash, W. P.: Characterization of hydrothermal tobelitic veins from black shale, Oquirrh Mountains, Utah. Clays Clay Miner., 40, 405-420, 1992.
- Yerima, B. P. K., Calhoun, F. G., Senkayi, A. L., Dixon, J. B.: Occurrence of Interstratified Kaolinite-Smectite in El Salvador Vertisols. Soil Sci. Soc. Am. J., 49, 462-466, 1985.
- Yoder, H. S., Eugster H. P.: Synthetic and natural muscovites. Geochim. Cosmochim. Acta, 8, 225-280, 1955.
- Zheng, Z., Lu, D., Feng, M., Feng, B., Jin, T.: Kaolin deposits of China. Proc. Inter. Clay Conf. 1981, H. Van Olphen, F. Veniale (ed.), Dev. in Sedimentology, 35, Elsevier, Amsterdam, 719-731, 1982.
- Zimmermann, J. L., Oddin, G. S.: Kinetics of the release of argon and fluids from glauconies. In: Numerical dating in stratigraphy, G. S. Oddin (ed.), John Wiley, New York, 345-362, 1982.

