

ZDENĚK WEISS

MILOŠ KUŽVART

JÍLOVÉ MINERÁLY

JEJICH NANOSTRUKTURA A VYUŽITÍ

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE
NAKLADATELSTVÍ KAROLINUM
PRAHA 2005

Obsah

Předmluva	9
1. Struktura a klasifikace jílových minerálů	11
1.1 Co je „jíl“ a „jílový minerál“?	11
1.2 Fylosilikáty	12
1.2.1 Planární fylosilikáty	17
1.2.1.1 Tetraedrická síť	17
1.2.1.2 Oktaedrická síť	19
1.2.1.3 Vzájemná vazba tetraedrických a oktaedrických sítí	24
1.2.1.4 Chemické složení a náboj vrstev	26
1.2.1.5 Klasifikace planárních fylosilikátů	27
1.2.2 Neplanární fylosilikáty	32
1.2.2.1 Modulované struktury	32
1.2.2.2 Cylindrické a sféroidní struktury	35
1.2.2.3 Klasifikace neplanárních fylosilikátů	35
1.3 Jílové minerály nepatřící mezi fylosilikáty	37
1.3.1 Hydroxidy a oxidy hliníku a železa	37
1.3.2 Minerály skupiny alofanu	37
2. Minerály skupiny serpentinu-kaolinu	39
2.1 Struktura a krystalochemie	39
2.1.1 Polytypismus minerálů skupiny serpentinu-kaolinu	42
2.1.1.1 Relativní stabilita polytypů a jejich přírodní výskyt	52
2.1.2 Identifikace minerálů skupiny serpentinu-kaolinu a jejich polytypů rtg. difrakcí	54
2.1.2.1 Identifikace polytypů monokrystalovými metodami	54
2.1.2.2 Identifikace polytypů práškovými metodami	56
2.2 Trioktaedrické minerály skupiny serpentinu-kaolinu	60
2.3 Dioktaedrické minerály skupiny serpentinu-kaolinu	65
2.3.1 Strukturní uspořádání a rtg. difrakční obraz kaolinitu	70
2.3.1.1 Hodnocení uspořádanosti rtg. difrakcí	72
3. Minerály skupiny slíd	77
3.1 Struktura a krystalochemie	77
3.1.1 Polytypismus slíd	83
3.1.1.1 Relativní stabilita polytypů slíd a jejich přírodní výskyt	91
3.1.2 Identifikace slíd a jejich polytypů	92
3.1.2.1 Identifikace polytypů monokrystalovou difrakcí	93
3.1.2.2 Identifikace polytypů transmisní elektronovou mikroskopií	94
3.1.2.3 Identifikace polytypů práškovými metodami	96
3.1.2.4 Vliv chemického složení slíd na jejich difrakční obraz	100
3.2 Právě slídy	102
3.2.1 Draselné trioktaedrické hořečnaté a železato-železité slídy	102
3.2.2 Draselné trioktaedrické litné slídy	105
3.2.3 Draselné dioktaedrické slídy	107
3.2.4 Sodné slídy	110
3.3 Křehké slídy	111
3.4 Mezivrstevně deficitní slídy	113

4. Minerály skupiny mastku a pyrofylitu	119
4.1 Struktura a krystalochemie	119
4.1.1 Polytypismus minerálů skupiny mastku-pyrofylitu	120
4.1.2 Identifikace polytypů difrakčními metodami	124
4.2 Trioktaedrické minerály skupiny mastku-pyrofylitu	127
4.3 Dioktaedrické minerály skupiny mastku-pyrofylitu	129
5. Minerály skupiny smektitů	131
5.1 Struktura a krystalochemie	131
5.1.1 Dioktaedrické smektity	132
5.1.2 Trioktaedrické smektity	134
5.1.3 Mezivrství	135
5.1.4 Strukturní uspořádání a rtg. difrakční obraz smektitů	137
5.2 Dehydratace a rehydratace smektitů	142
5.3 Modifikované formy smektitů	145
5.3.1 Monoiontové formy	145
5.3.2 Formy interkalované organickými molekulami	146
5.3.3 Formy interkalované anorganickými polykationty	153
6. Minerály skupiny chloritů	157
6.1 Struktura a krystalochemie	157
6.1.1 Polytypismus chloritů	163
6.1.1.1 Relativní stabilita polytypů chloritů a jejich přírodní výskyt	168
6.1.2 Identifikace chloritů a jejich polytypů	170
6.1.2.1 Identifikace polytypů monokrystalovou difrakcí	171
6.1.2.2 Identifikace polytypů práškovými metodami	172
6.1.2.3 Vliv chemického složení chloritů na jejich difrakční obraz	174
6.2 Chlority první podskupiny	177
6.2.1 Hořečnaté chlority	177
6.2.2 Železnaté chlority	180
6.2.3 Manganaté a nikelnaté chlority	182
6.3 Chlority druhé podskupiny	182
7. Vermikulity	187
7.1 Struktura a krystalochemie	187
7.1.1 Polytypismus vermikulitů	189
7.2 Pravé vermikulity	191
7.2.1 Dehydratace a rehydratace Mg-vermikulitu	193
7.3 Modifikované formy vermikulitů	196
7.3.1 Monoiontové formy	196
7.3.2 Formy interkalované organickými molekulami	197
8. Smíšené struktury	203
8.1 Strukturní stavba	203
8.2 Identifikace smíšených struktur	207
8.3 Smíšené struktury illitu a smektitu	212
8.4 Smíšené struktury trioktaedrické slídy a vermikulitu	217
8.5 Smíšené struktury obsahující chlority	219
8.6 Smíšené struktury kaolinitu a smektitu	222
9. Palygorskit a sepiolit	225
9.1 Struktura a krystalochemie	225
9.2 Identifikace rtg. difrakcí	229
9.3 Sorpční vlastnosti a teplotní modifikace	230
10. Přehled využití a výskytu jílových minerálů	233
10.1 Minerály skupiny serpentinu-kaolínu	233
10.1.1 Využití kaolínu a kaolinických jílů	233
10.1.2 Využití serpentinu	236
10.1.3 Ložiska kaolínu	236
10.1.3.1 Přehled ložisek v České republice	237
10.1.3.2 Přehled významných světových ložisek	238

10.2 Minerály skupiny slíd	240
10.2.1 Využití slíd	240
10.2.2 Přírodní výskyt slíd	241
10.3 Minerály skupiny mastku-pyrofylitu	242
10.3.1 Využití mastku	242
10.3.2 Využití pyrofylitu	243
10.3.3 Přehled ložisek mastku	244
10.3.4 Přehled ložisek pyrofylitu	246
10.4 Minerály skupiny smektitů	247
10.4.1 Využití v chemickém průmyslu	248
10.4.2 Využití v potravinářském průmyslu	249
10.4.3 Využití v obalové technice a při vysoušení	250
10.4.4 Využití v odpadovém hospodářství	250
10.4.4.1 Sorpce radionuklidů z odpadních vod a solidifikace odpadů	251
10.4.4.2 Ukládání radioaktivních odpadů	251
10.4.5 Využití v zemědělství	253
10.4.6 Využití ve slévárenství	253
10.4.7 Využití ve stavebnictví	254
10.4.8 Využití v inženýrské geologii a geologickém průzkumu	256
10.4.9 Využití při výrobě keramických materiálů	256
10.4.10 Využití ve farmaceutickém a kosmetickém průmyslu	257
10.4.11 Využití při výrobě plastů a gumy	257
10.4.12 Přehled ložisek smektitů (bentonitů)	257
10.5 Vermikulity	260
10.5.1 Využití vermikulitů	260
10.5.2 Přehled ložisek vermikulitů	261
10.6 Palygorskít a sepiolit	262
10.6.1 Využití sepiolitu a palygorskitu	262
10.6.2 Přehled světových ložisek	262
Literatura	265
Resumé	279

Předmluva

Je nepochybné, že jílové minerály patří mezi nejrozšířenější minerály v horninovém systému zemské kůry. Jsou podstatnou částí půdního horizontu, který je zásadní pro vývoj lidstva a také jednou z prvních surovin, které se lidstvo naučilo využívat. Úměrně významu, který jílové minerály mají, jsou také studovány světovou odbornou komunitou. Specializované národní společnosti pro výzkum jílových minerálů jsou sdruženy v AIPEA (Asociación Internacional pour l'Étude des Argiles – Mezinárodní společnost pro výzkum jílu). Mezinárodní konference, organizované AIPEA, spolu se třemi impaktovanými periodiky *Clays and Clays Minerals*, *Clay Minerals* a *Applied Clay Science* jsou nejuznávanějšími místy pro prezentaci nových výsledků výzkumu jílu. Ve světové literatuře pochopitelně také existuje řada přehledných monografií a kompendií o jílové vědě a to počínaje například knihou R. E. Grima (1953) *Clay Mineralogy*, vydanou v nakladatelství McGraw-Hill Book, přes kompendium L. Stocha (1974) s názvem *Minerály ilase*, které vydalo Wydawnictwo geologiczne ve Varšavě, až po velmi ceněnou knihu, vydanou Mineralogickou společností v Londýně pod edicí G.W. Brindleye a G. Browna (1980): *Crytal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification*.

V českém či slovenském jazyce však dosud vyšlo jen velmi málo tématicky ucelených monografií a učebnic, které by se zabývaly problematikou jílových minerálů. V tomto směru lze vzpomenout především knihu z roku 1957 *Jílové minerály Československa*, nestora české jílové mineralogie Jiřího Konty a pozdější práci tří slovenských autorů B. Čičela, I. Nováka a I. Horvátha (1981): *Mineralógia a kryštalochémia ílov*, kterou vydala SAV v Bratislavě.

Ve snaze vyrovnat tento handicap, pokusili jsme se tedy sestavit učební texty pro pokročilejší studenty, které by zahrnovaly základní klasifikaci a názvosloví jílových minerálů. Jelikož se jejich klasifikace odvíjí od nano-strukturní stavby, tak je i těžiště celé knihy zaměřeno na tento problém. Podrobný rozbor struktury jílových minerálů je však motivován ještě další okolností a tou je poměrně velký rozmach a perspektiva výzkumu nano-materiálů. Jílové minerály totiž bezesporu patří k přírodním nano-materiálům, jejichž strukturu lze dle potřeby modifikovat a pak technologicky využít.

Nedílnou součástí popisu strukturní stavby je u jílových minerálů problematika polytypismu. Tato byla komplexně zpracována nestorem slovenské i české krystalografie Slavomilem Ďurovičem ze Slovenské akademie věd v Bratislavě. Díky výrazné a mnohaleté vědeckovýzkumné spolupráci s pracovníky Slovenské akademie věd a zvláště pak se Slavomilem Ďurovičem, bylo možno do této knihy zahrnout alespoň zjednodušenou systematiku polytypismu základních skupin jílových minerálů. V souvislosti s touto spoluprací je nezbytné připomenout také významou roli Kláry Dornberger-Schiffové z Akademie věd v Berlíně, která postavila, společně se Slavomilem Ďurovičem, systematiku polytypismu fylosilikátů na základech OD (order-disorder) teorie, z níž se postupem času vyvinula teorie symetrie polytypů.

V rámci každé skupiny jílových minerálů je v této knize také představena krystalochemická klasifikace, která je ve většině případů doprovázena ilustrativními vektorovými diagramy, z nichž řada vznikla během další spolupráce s profesorem Andrzejem Wiewiórou z Polské akademie věd ve Varšavě. Krystalochemická klasifikace a analýza strukturních deformací vrstevných silikátů, prezentovaná v této knize, je také výsledkem mnohaleté a velmi cenné spolupráce s profesorem Milanem Riederem z přírodovědecké fakulty University Karlovy.

Jak již bylo řečeno, devět z deseti kapitol této knihy, které zpracoval první autor, je zaměřeno na klasifikaci a nano-strukturu jílových minerálů. Přesto jsme považovali za důležité, aby byl do závěrečné kapitoly této knihy (zpracované druhým autorem) zařazen také velmi stručný přehled výskytu jílových minerálů, společně s přehledem jejich průmyslového využití. Ložiska jílových minerálů jsou sice komplexněji zpracovány v jiných samostatných monografiích, ale domníváme se, že zařazená přehledná forma výskytu a využití může čtenáři výrazně usnadnit orientaci v této problematice, i když je zdánlivě odtažitá od základního zaměření knihy.

26. 4. 2003

Autoři

Kapitola 1.

Struktura a klasifikace jílových minerálů

1.1 Co je „jíl“ a „jílový minerál“

Podle dostupných pramenů byla definice „jílu“ podána Agricolou a to již v roce 1546. Od té doby byla pochopitelně mnohokrát revidována, ale hlavní rysy, které jsou využitelné pro popis jílu a které vycházejí z jejich základních vlastností (tj., plasticita, malá velikost částic a kvalita keramického stře- pu po vypálení), zůstávají více-méně zachovány od středověku až do současnosti. Historický vývoj pojmu „jíl“, v jeho komplexnější podobě, může čtenář nalézt například v pracích, které publikovali Mackenzie (1963) a Grim (1968).

Ze závěrů nomenklaturních komisí AIPEA (Association Internationale Pour l'Étude des Argiles) a CMS (Clay Minerals Society) shrnutých v práci Guggenheima a Martina (1995) vyplynulo, že *jíl je směsný přírodní materiál, primárně složený z jemně zrnitých minerálů, který je obecně plastický při přiměřeném obsahu vody a ztvrdne po vysušení či vypálení*. Součástí jílu bývají především fylosilikáty, tj. silikáty s vrstevnou strukturou, ale kromě nich mohou být v jílech obsaženy i jiné minerály a organická hmota, které mohou, ale také nemusí ovlivňovat jejich plasticitu či tvrdnutí po vysušení a vypálení. Mezi tyto minerály mohou patřit například krystalické i nekrystalické modifikace SiO_2 , minerály skupiny alofanu, živce, zeolity, karbonáty či oxidy a hydroxidy železa a hliníku. V definici uvedený požadavek jemné zrnitosti je značně obecný, a jen s velkými obtížemi by jej bylo možno v definici blíže kvantifikovat a to především s ohledem na tradiční používání pojmu „jíl“ v různých vědeckých oborech. Například mineralogové a půdoznalci považují za jemnou frakci tu, která obsahuje částice o velikosti menší než 2μ , sedimentologové o velikosti menší než 4μ a v koloidní chemii je užíván limit 1μ . Kvantifikace plasticity je ještě komplikovanější a to nejen proto, že je ovlivněna řadou faktorů (např. složením jílu, typem a velikostí částic, či jejich agregátů, hydratační úrovní), ale také proto, že existují jíly například s vysokým obsahem kaolinitu (jako je tzv. „flint clay“) a vykazují velmi malou plasticitu.

S definicí „jílu“ je pochopitelně spojena také definice „jílových minerálů“. Při její specifikaci však narážíme na jisté problémy. Z obecně mineralogického hlediska se nemůžeme při definici minerálů opírat o klasifikační kategorie jako jsou velikost částic či míra plasticity, neboť tyto mezi ně nepatří (a ani nemohou patřit). Ztotožňovat pojem „jílové minerály“ s minerály, které jsou obsaženy v jílech, je také nepřijatelné a to nejen proto, že v jílech může být obsažena celá řada minerálů patřících do různých skupin platného mineralogického systému, ale také proto, že to odporuje dosavadnímu chápání pojmu „jílový minerál“ odbornou komunitou. Z tohoto pohledu by bylo například velmi obtížné akceptovat zařazení křemene mezi jílové minerály, i přesto, že se v jílech poměrně často vyskytuje. Přes tyto problémy se spojená nomenklaturní komise AIPEA a CMS (Guggenheim a Martin, 1995) dohodla, že minerály přítomné v jílech lze rozdělit do dvou následujících skupin:

1. Jílové minerály.

Mezi ně patří nejen všechny **fylosilikáty**, ale také další minerály, jako například minerály skupiny alofanu, či některé hydroxidy, oxy-hydroxidy a oxidy, které udělují jílu plasticitu a které se vytvrzují po vysušení či vypálení. Na rozdíl od fylosilikátů, bývají však obvykle pouze minoritními složkami jílu.

2. Doprovodné minerály.

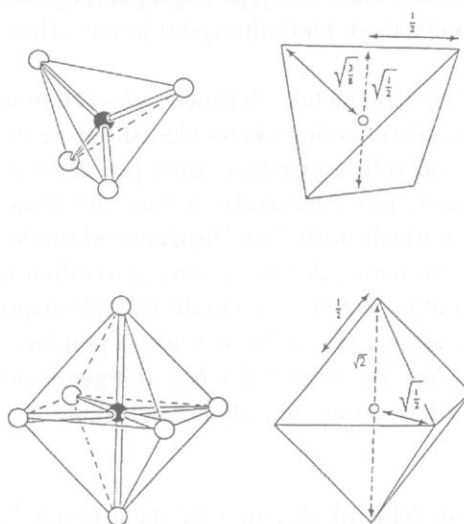
Jsou pak ty minerály, které sice mohou být v jílech obsažené, ale nepatří mezi výše uvedené jílové minerály.

Z prvního bodu tedy vyplývá, že mezi jílové minerály mohou být řazeny i jiné minerály, nežli jsou fylosilikáty. Tuto okolnost lze považovat za jistý posun v nomenklatuře, neboť jak v roce 1972 (viz Brindley a Pedro, 1972 nebo Konta, 1973), tak i v roce 1980 (Bailey *et al.*, 1980) definovala názvoslovná komise AIPEA jílové minerály jako minerály *patřící do skupiny fylosilikátů*, obsahující spojitě dvojrozměrně periodické sítě tetraedrů (s tetraedry spojenými třemi vrcholy), které jsou spojeny s dvojrozměrně periodickými sítěmi oktaedrů buď skupinami kationtů s koordinační sférou nebo jednotlivými kationty. Požadavek na spojitost dvojrozměrně periodických sítí nedovoloval navíc do této skupiny řadit například minerály s vrstevnými strukturami typu palygorskitu či sepiolitu. I v této otázce však došlo v poslední době k posunu (viz zpráva nomenklaturní komise AIPEA; Martin *et al.*, 1991) a to tím, že mezi fylosilikáty byly zařazeny nejen tzv. **planární fylosilikáty**, jejichž struktury obsahují spojitě dvojrozměrně periodické sítě tetraedrů a oktaedrů, ale také tzv. **neplanární fylosilikáty** v jejichž strukturách dochází k periodickému narušení planární fylosilikátové struktury, nebo k ohnutí, či cylindrickému svinutí fylosilikátových sítí. Podle těchto strukturálních rysů jsou neplanární fylosilikáty dále děleny na modulované a cylindrické či sféroidní. O klasifikaci fylosilikátů bude v tomto smyslu pojednáno v následujících částech této kapitoly.

1.2 Fylosilikáty

Mezi základní koordinační polyedry z nichž jsou vybudovány struktury fylosilikátů patří **tetraedry** $[TO_4]^m-$ a **oktaedry** $[MA_6]^n-$ (viz obr. 1.1). Jako T jsou označeny centrální kationty tetraedrů, a kromě nejčastějšího Si^{4+} jimi mohou být také např. Al^{3+} , Fe^{3+} , Ge^{4+} . Centrální kationty oktaedrů jsou označeny jako M a mohou jimi být například Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ . Označení aniontů A je zde používáno především proto, že ve fylosilikátech vystupují jako některé anionty oktaedrů nejen O^{2-} , ale také OH^- , či F^- .

V ranných dobách strukturálního výzkumu se předpokládalo, že tetraedry i oktaedry jsou ve fylosilikátech pravidelné, ale postupem času se při zpřesňování jejich struktur zjistilo, že jsou deformované. Meziatomární vzdálenosti T – O (tetraedrický kationt – kyslík), M – A (oktaedrický kationt – aniont), či O – O a A – A tedy nejsou stejné, ale oscilují kolem jisté střední hodnoty. Meziatomární vzdálenosti se běžně označují jako $d(T - O)$, $d(M - A)$, či $d(O - O)$.



Obr. 1.1. Schéma tetraedru (nahore) a oktaedru (dole). Černým kroužkem jsou označeny centrální kationty a prázdným kroužkem anionty. V pravé části obrázku jsou znázorněny geometrické relace mezi hranou a vzdáleností kationt-aniont v obou polyedrech za předpokladu, že hrana polyedru je rovna 1.

Pro představu o rozdílech ve velikosti meziatomárních vzdáleností v rámci jednoho tetraedru a oktaedru jsou v tab. 1.1 uvedeny vzdálenosti, zjištěné strukturní analýzou vybraného fylosilikátu. K charakterizaci meziatomárních vzdáleností v polyedrech se však i v současnosti používají jejich průměrné hodnoty, které svým způsobem idealizují polyedr, ale mohou být pro rychlou orientaci velmi užitečné. Čísla uvedená u průměrů vzdáleností v závorkách (tab. 1.1) jsou standardní odchylky, které se vztahují na poslední platnou číslici průměru (např. 1,642(9) je ekvivalentní vyjádření $1,642 \pm 0,009$) a hodnotí nejen rozptyl jednotlivých vzdáleností v polyedru, ale také jejich přesnost stanovení při strukturní analýze. Pro relaci mezi průměrnými hodnotami $\bar{d}(T-O)$ a $\bar{d}(O-O)$ v tetraedru, nebo $\bar{d}(M-A)$ a $\bar{d}(A-A)$ v oktaedru, můžeme s výhodou použít obr. 1.1 z něhož vyplývá, že:

$$\bar{d}(T-O) = \sqrt{\frac{3}{8}} \bar{d}(O-O)$$

$$\bar{d}(M-A) = \sqrt{\frac{1}{2}} \bar{d}(A-A)$$

Tabulka 1.1. Meziatomární vzdálenosti v tetraedru a oktaedru vybraného fylosilikátu.

Meziatomární vzdálenosti (Å)					
Poř. číslo	Tetraedr		Oktaedr		
	T - O	O - O	M - A	A - A	
1	1,631	2,680	2,120	2,677	3,247
2	1,654	2,706	2,125	2,942	3,167
3	1,635	2,708	2,106	2,573	3,219
4	1,647	2,673	2,137	3,006	3,203
5		2,667	2,128	2,604	3,258
6		2,650	2,172	2,948	3,244
Průměr	1,642(9)	2,68(2)	2,130(9)	3,01(2)	

Uvážíme-li náš příklad z tab. 1.1, pak můžeme odhadnout velikost vzdálenosti kationt-aniont v polyedrech z velikosti jeho hrany (a naopak) takto:

$$\bar{d}(T-O) = \sqrt{\frac{3}{8}} 2,68 = 1,641 \text{ Å}$$

$$\bar{d}(M-A) = \sqrt{\frac{1}{2}} 3,01 = 2,128 \text{ Å}$$

Velikost meziatomárních vzdáleností je především závislá na chemickém složení polyedrů, tj. na typu jeho centrálního kationtu a typu aniontu. Ze statistických šetření, založených na údajích o 112 strukturách fylosilikátů (Weiss *et al.*, 1992a) vyplynulo, že každému z centrálních kationtů, které se ve fylosilikátech vyskytly ve významnějším zastoupení, lze přiřadit jistou hodnotu průměrné vzdálenosti $\bar{d}(T-O)$ a $\bar{d}(M-A)$. Tyto jsou uvedeny v tab. 1.2. Vzhledem k rozšířené izomorfní substituci v polyedrech fylosilikátů je většinou přímé stanovení chemického složení konkrétního polyedru ve fylosilikátech prakticky nemožné a proto se obvykle udává složení polyedrů jako průměrné. Například je-li udáno průměrné složení centrálního tetraedrického kationtu $T = Si_{0,8}Al_{0,2}$ znamená to, že na každých 100 tetraedrů připadá 80 s centrálním kationtem Si^{4+} a 20 s centrálním kationtem Al^{3+} . Pro charakterizaci takového „průměrného“ tetraedru se často používá průměrná hodnota meziatomární vzdálenosti $\bar{d}(T-O)$, kterou můžeme stanovit s použitím dat v tab. 1.2 takto:

$$\bar{d}(T-O) = 0,8 \bar{d}(Si-O) + 0,2 \bar{d}(Al-O) = 1,648 \text{ Å}$$

Opačný postup bývá v některých případech používán při odhadu chemického složení tetraedrů z velikosti meziatomární vzdálenosti a to zejména, jedná-li se o tetraedry s izomorfní substitucí Al za Si (viz např. Smith a Bailey, 1963). Zmínění autoři uvádějí chybu takového postupu $\pm 5 \%$.

Tabulka 1.2. Průměrné meziatomární vzdálenosti $\bar{d}(T-O)$ a $\bar{d}(M-A)$ v polyedrech fylosilikátů (Weiss *et al.*, 1992a). V závorkách jsou uvedeny standardní odchylky.

Centrální kationt	Tetraedry	Oktaedry	
	$\bar{d}(T-O)$ Å	$\bar{d}(M-O)$ Å	$\bar{d}(M-OH)$ Å
Si ⁴⁺	1,616(1)	-	-
Al ³⁺	1,764(3)	1,919(4)	1,92(1)
Ge ⁴⁺	1,74(1)	-	-
Fe ³⁺	1,89(2)	2,06(2)	2,04(3)
Fe ²⁺	-	2,11(2)	2,11(2)
Mg ²⁺	-	2,089(4)	2,07(1)
Cr ³⁺	-	2,06(6)	2,00(4)
Li ⁺	-	2,12(1)	2,08(1)

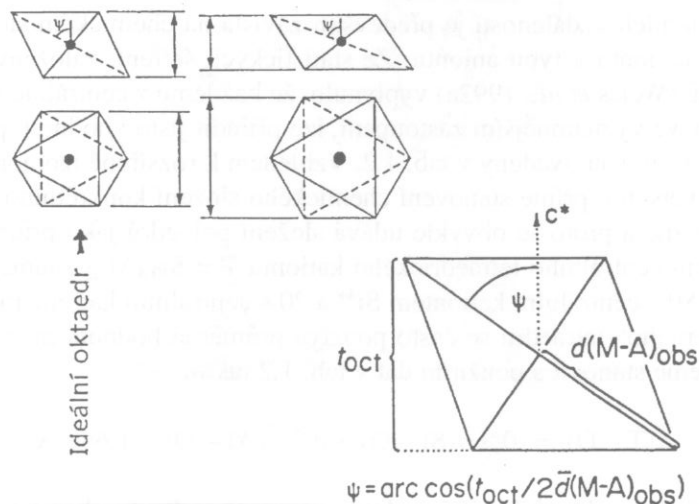
Míra deformace tetraedrů se ve fylosilikátových strukturách odráží nejen ve velikosti meziatomární vzdálenosti, ale také ve velikosti vazebného úhlu O-T-O. Například hodnota úhlu O-Si-O se ve strukturách silikátů pohybuje od 98 ° do 122 ° (Liebau, 1985). Připomeňme, že velikost úhlu pro pravidelný tetraedr činí 109 ° 28'. K hodnocení míry deformace tetraedrů lze například použít tzv. „kvadratickou elongaci“, definovanou Robinsonem *et al.* (1971), která je založena na porovnání nedeformované – ideální vazebné délky (ev. ideální hodnoty vazebného úhlu O-Si-O) s hodnotami jednotlivých délek (úhlů) v deformovaném tetraedru. Jinou možností je výpočet hodnoty elongace E , která je založená na rozdílech mezi maximální a minimální meziatomární vzdáleností v tetraedru:

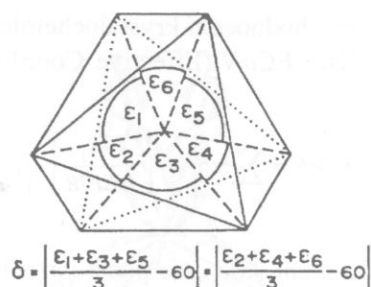
$$E = 100 \sqrt{E_1^2 - E_2^2}$$

$$E_1 = \frac{d(T-O)_{\max} - d(T-O)_{\min}}{\bar{d}(T-O)}$$

$$E_2 = \frac{d(O-O)_{\max} - d(O-O)_{\min}}{\bar{d}(O-O)}$$

Hodnota elongace E se u reálných struktur fylosilikátů pohybuje mezi 0,9 a 12,8.


Obr. 1.2. Pravidelný oktaedr v porovnání s oktaedrem zploštělým a způsob výpočtu úhlu ψ , který zploštění charakterizuje. Hodnota t_{oct} je výška oktaedru ležícího na ploše a $\bar{d}(M-A)_{\text{obs}}$ je průměrná vazebná délka (podle Weiss *et al.*, 1985).



Obr. 1.3. Prototočení spodní trojice aniontů vzhledem k horní trojici v pohledu podél c^* a výpočet úhlu prototočení δ (podle Weisse *et al.*, 1985).

Podobně jako u tetraedrů, lze hodnotit míru deformace oktaedrů pomocí vazebných délek či úhlů (viz Robinson *et al.*, 1971), ale v posledním desetiletí se rozšířilo hodnocení deformací oktaedrů ve strukturách fylosilikátů pomocí úhlů **zploštění** a **prototočení**. Zploštění je vyjádřeno úhlem ψ , který je u ideálního oktaedru roven $54,73^\circ$ a ve strukturách fylosilikátů se pohybuje mezi $56,3$ a $62,6^\circ$. Schematické znázornění zploštění oktaedrů i způsob výpočtu úhlu ψ je na obr. 1.2. Prototočení je vyjádřeno úhlem δ a představuje prototočení spodní trojice aniontů vzhledem k horní trojici v pohledu podél c^* . Úhel δ je definován na obr. 1.3. Ve strukturách fylosilikátů se hodnota úhlu δ pohybuje mezi 0 a $17,9^\circ$.

Velmi užitečnými veličinami pro hodnocení krystalochemických poměrů v polyedrech fylosilikátů je vážený průměr fiktivních iontových poloměrů *MEFIR* (Mean Fictive Ionic Radius), který byl definován Hoppem (1979). Lze jej pro centrální kationt polyedru vypočítat z fiktivních iontových poloměrů (*FIR*), s ohledem na každou vazebnou délku d_j mezi kationtem a aniontem v polyedru, pomocí jednoho systému hodnot tabelovaných poloměrů r_M a r_A , například hodnot publikovaných Shannonem (1976), označených jako „CR“ (crystal radii):

$$MEFIR = \frac{\sum w_j FIR_j}{\sum w_j}$$

$$FIR_j = d_j \frac{r_M}{r_M + r_A},$$

kde váha je vyjádřena jako

$$w_j = \exp \left[1 - \left(\frac{FIR_j}{FIR_{\min}} \right)^6 \right]$$

a sumace probíhá od $j = 1, 2, \dots, m$, kde m je počet vazebných délek mezi centrálním kationtem a anionty v polyedru. Analýza údajů o 112 strukturách fylosilikátů (Weiss *et al.*, 1992a) dovolila výpočet průměrné hodnoty *MEFIR*, příslušející jednotlivým kationtům, které vystupují jako centrální kationty v tetraedrech a oktaedrech. Tyto jsou uvedeny v tab. 1.3.

Tabulka 1.3. Průměrné hodnoty *MEFIR* centrálních kationtů tetraedrů a oktaedrů fylosilikátů v porovnání s hodnotami publikovanými Shannonem (1976), které jsou označeny jako „CR“. V závorkách jsou uvedeny standardní odchylky.

Centrální kationt	Tetraedry		Oktaedry	
	<i>MEFIR</i> [Å]	„CR“ [Å]	<i>MEFIR</i> [Å]	„CR“ [Å]
Si ⁴⁺	0,394(1)	0,40	-	-
Al ³⁺	0,562(1)	0,53	0,672(2)	0,675
Ge ⁴⁺	0,525(4)	0,53	-	-
Fe ³⁺	0,634(7)	0,63	0,72(1)	0,69
Fe ²⁺	-	-	0,791(5)	0,75
Mg ²⁺	-	-	0,847(2)	0,86
Cr ³⁺	-	-	0,78(6)	0,755
Li ⁺	-	-	0,887(3)	0,90

Další veličinou, která je vhodná pro hodnocení krystalochemických poměrů v polyedrech fylosilikátů je tzv. efektivní koordinanční číslo $ECoN$ (Effective Coordination Number), které bylo rovněž definováno Hoppem (1979):

$$ECoN = \sum \exp \left[1 - \left(\frac{FIR_j}{MEFIR} \right)^6 \right],$$

kde sumace také probíhá od $j = 1, 2, \dots, m$, kde m je počet vazebných délek v polyedru. Koordinanční číslo je standardně chápáno jako počet atomů nebo iontů vázaných na určitý centrální atom, nebo iont, a je to tedy celé číslo. Na rozdíl od tohoto pojetí, může být efektivní koordinanční číslo obecně necelocíselné a dovoluje při jeho výpočtu zohlednit velikost jednotlivých vazebných délek. Jsou-li například v oktaedru tři vazebné délky výrazně větší než tři zbývající, pak dle standardního pojetí je koordinanční číslo oktaedru 6, i když zde lze rozlišit dvě koordinanční sféry. Výhodou $ECoN$ je to, že ve zmíněném oktaedru tuto skutečnost číselně zohlední a jeho hodnota bude menší než 6 (například 4,9).

Jak již bylo řečeno v úvodu této kapitoly, je „silikátová kostra“ fylosilikátů tvořena především tetraedry $[\text{SiO}_4]^{4-}$, v nichž je charakter vazby mezi Si a O kovalentní. Tento typ vazby vzniká při vzájemném přiblížení dvou atomů na takovou vzdálenost, která dovoluje sdílení elektronů ve vnějších slupkách (elektronový překryv). Při kovalentní vazbě Si-O hrají rozhodující úlohu σ -vazby za přispění π -vazeb (hybridizace sp^3 s přispěním π -vazeb). Vazby σ vznikají překryvem koncových částí orbitálů umístěných na spojnici jader atomů, mezi nimiž tato vazba vznikla. Ilustrace překryvu orbitálů s a p při vzniku σ -vazby je znázorněna na obr. 1.4a a představa o překryvu orbitálů $\text{Si}3s$ a $\text{O}2p$ v tetraedru $[\text{SiO}_4]^{4-}$ je prezentovaná na obr. 1.4c. Vazby π vznikají naopak bočním překrytím orbitálů umístěných v rovině kolmé na spojnici jader atomů a ilustrace takového překryvu je uvedena na obr. 1.4b.

Literární prameny, zabývající se analýzou vazebných poměrů v tetraedrech silikátů jsou poměrně bohaté, počínaje pionýrskými pracemi Paulinga v padesátých letech (např. Pauling, 1951) až po kompendia Liebaua (1985) a Griffena (1992). Vazebné poměry v polyedrech fylosilikátů jsou také podrobně zpracovány v knize Čičela *et al.* (1981). Stručné závěry vyplývající z uvedených pramenů lze shrnout do následujících bodů:

- Vazebné délky a úhly v tetraedrech $[\text{SiO}_4]^{4-}$ leží v následujících intervalech:

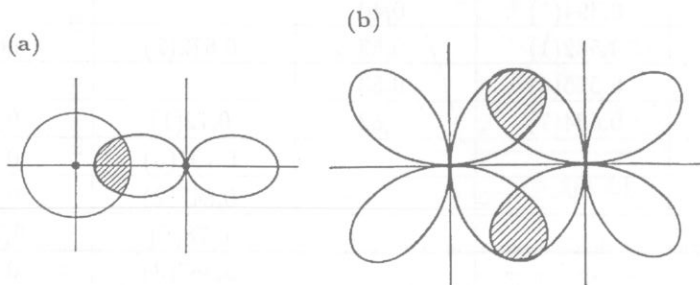
$$1,57 \text{ \AA} < d(\text{Si} - \text{O}) < 1,72 \text{ \AA}$$

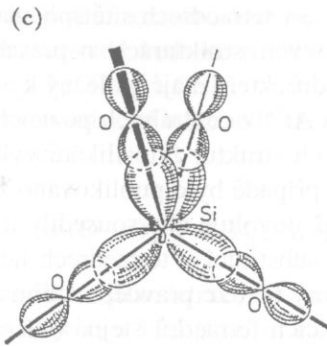
$$98^\circ < \angle \text{O-Si-O} < 122^\circ$$

- Vazebné úhly Si-O-Si mezi sousedními tetraedry leží v intervalu:

$$120^\circ < \angle \text{Si-O-Si} \leq 180^\circ$$

- Podíl π -vazebného charakteru je asi 30 %. Maximální možnost využití vzniku π -vazeb je při úhlu Si-O-Si = 180° . Zmenšování úhlu Si-O-Si vede k prodlužování vazeb Si-O.
- Z rozdělení elektronových hustot ve sférách atomů Si a O v tetraedrech $[\text{SiO}_4]^{4-}$ vyplývá, že ve sférách atomu Si není dostatek elektronů na úplné krytí kladného náboje jádra, zatímco ve sféře kyslíku je mírný přebytek elektronů.
- Meziatomární vzdálenost Si-O je ovlivněna také typem atomu, který může být ve fylosilikátech na atom O (vrchol tetraedru) navázán.





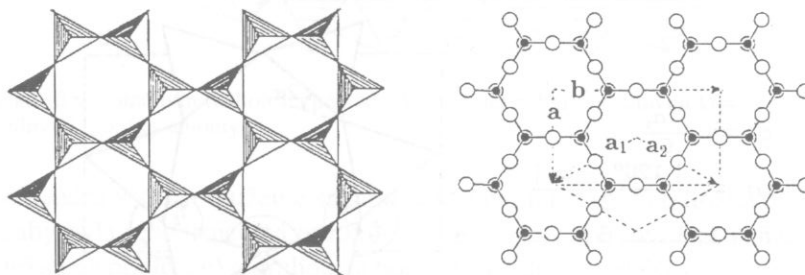
Obr. 1.4. (a) Znáornění překryvu orbitálů s a p při vzniku σ -vazby. (b) Znáornění překryvu orbitálů d při vzniku π -vazby. (c) Překryv orbitálů $Si3s$ a $O2p$ v tetraedru $[SiO_4]^{4-}$ podle Liebaua (1985).

1.2.1 Planární fylosilikáty

Této skupině fylosilikátů velmi dobře vyhovuje již zmíněná definice názvoslovné komise AIPEA (Bailey *et al.*, 1980), která byla původně určena pro jílové minerály, které byly však chápány jako minerály patřící fylosilikátům. Z dnešního pohledu můžeme onu definici jen mírně modifikovat pro planární fylosilikáty takto: Planární fylosilikáty obsahují spojitě dvojrozměrné sítě tetraedrů se složením T_2O_5 ($T = Si, Al, \dots$), kde jsou tetraedry vzájemně spojeny třemi vrcholy a čtvrtý vrchol směřuje na libovolnou stranu kolmo na rovinu sítě tetraedrů. Sítě tetraedrů jsou spojeny se sítěmi oktaedrů sdílením aniontů a vytváří tak *vrstvy*. Vrstvy mohou být mezi sebou spojeny například systémem vodíkových vazeb, nebo skupinami kationtů s koordinační sférou, či jednotlivými kationty a společně tak vytváří základní jednotku struktury. Jako *mezivrstvi* bývá označován prostor mezi dvěma vrstvami a *mezivrstevní materiál* je chápán jako soubor iontů, atomů nebo jejich hydratovaných forem, koordinačních polyedrů či jejich sítí umístěných v mezivrstvi.

1.2.1.1 Tetraedrická síť

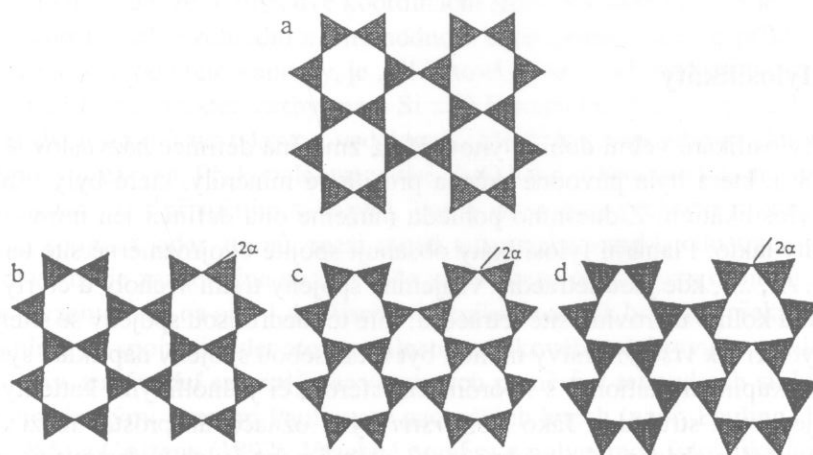
Dvojrozměrně periodické sítě tetraedrů, v nichž jsou tetraedry spojeny třemi vrcholy a čtvrtý vrchol směřuje na libovolnou stranu kolmo na rovinu sítě tetraedrů, mají v idealizovaném případě hexagonální symetrii $P(6)mm$ (obr. 1.5). Pro popis symetrie dvojrozměrně periodických útvarů s konečnou výškou je zde použita mezinárodní symbolika prostorových grup s tím, že v závorce je vyznačen směr chybějící periodicity (Dornberger-Schiff, 1959).



Obr. 1.5. Idealizovaná tetraedrická síť v polyedrickém zobrazení (vlevo) a atomárním zobrazení (vpravo). Prázdné kroužky reprezentují atomy kyslíku a plné tetraedrické kationty. V atomárním zobrazení je vyznačena jak základní ortogonální buňka s vektory a a b , tak i poloviční hexagonální buňka s vektory a_1 a a_2 .

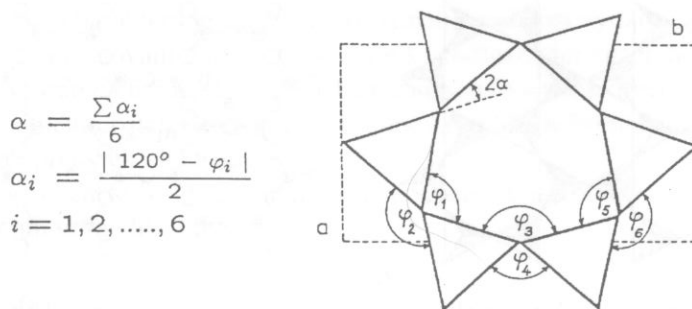
S ohledem na dva vektory, tradičně používané základní ortogonální buňky a a b (obr. 1.5), lze chemické složení tetraedrické sítě vyjádřit jako T_4O_{10} , nebo s ohledem na poloviční hexagonální buňku s vektory a_1 a a_2 jako T_2O_5 . Jak již bylo řečeno, v tetraedrických sítích fylosilikátů mohou být přítomny nejen tetraedry $[SiO_4]^{4-}$, ale také $[AlO_4]^{5-}$ či $[FeO_4]^{5-}$. Vzhledem k poměrně velkým rozdílům ve

velikosti těchto tetraedrů bude substituce v tetraedrech sítě spojena se vznikem jistého pnutí. Loewenstein (1954) pozoroval, že v silikátových strukturách nepřesahuje substituce hliníku za křemík 50 %. Z toho vyvodil, že ze dvou tetraedrů, které mají společný kyslík, musí aspoň jeden mít jako centrální kationt Si^{4+} . Sousedící tetraedry s Al^{3+} v centrálních pozicích by tedy neměly existovat. Faktem zůstává, že naprostá většina zpřesněných struktur fylsilikátů vykazuje substituci hliníku za křemík, která nepřesahuje 50 % a jen v jednom případě bylo publikováno zpřesnění struktury slídy (clintonitu) s převahou Al nad Si v tetraedrech, což dovoluje aby sousedily dva tetraedry s Al v centrální pozici. Navíc je nutno připustit, že rozdělení substitucí v tetraedrech není zcela náhodné, ale existuje jisté uspořádání v malých doménách struktury tak, že pravděpodobnost výskytu centrálního atomu Si, Al, nebo Fe je pro každý ze dvou sousedících tetraedrů stejná (Čížek *et al.*, 1981). Například Gatineau (1964) při analýze struktury muskovitu odvodil, že tetraedry $[\text{AlO}_4]^{5-}$ vytváří ve struktuře souvislé pásy, které jsou odděleny souvislými pásy tetraedrů $[\text{SiO}_4]^{4-}$, což podporuje lokální vyvážení nábojů.



Obr. 1.6. Znárodnění různé míry ditrigonalizace tetraedrické sítě, vyjadřované úhlem rotace tetraedrů α . (a) $\alpha = 0^\circ$ (idealizovaná hexagonální síť), (b) $\alpha = 3^\circ$, (c) $\alpha = 16^\circ$, (d) $\alpha = 23^\circ$ (podle Griffena, 1992).

Existenci idealizovaných tetraedrických sítí předpokládal v prvních publikacích o struktuře fylsilikátů nejen Pauling (1930a), ale také Jackson a West (1930), kteří jako první odvodili idealizované atomární souřadnice ve struktuře muskovitu z experimentálních dat. Až po 30-ti letech bylo však Radoslovichem (1960) experimentálně potvrzeno, že ve struktuře muskovitu není tetraedrická síť hexagonální, ale v důsledku rotace tetraedrů dochází k její desymetrizaci či ditrigonalizaci a celá síť se tak deformuje (obr. 1.6). Míra ditrigonalizace je vyjadřována úhlem rotace tetraedrů α a způsob jeho výpočtu je zřejmý z obr. 1.7.



Obr. 1.7. Způsob výpočtu úhlu rotace tetraedrů α v tetraedrické síti (podle Weisse *et al.*, 1992a).

Peterson *et al.* (1979) studovali stabilitu izolovaného prstence šesti tetraedrů a zjistili, že k existenci tohoto prstence je zapotřebí minimum energie, je-li úhel α roven 16° . Ve struktuře fylsilikátů však samostatná tetraedrická síť neexistuje, ale je vždy poměrně těsně spojena se sítí oktaedrů přes rovinu vrcholových tetraedrických kyslíků. Tato skutečnost je také hlavní příčinou ditrigonalizace tetraedric-

ké sítě, spočívající v kompenzaci případného rozměrového nesouhlasu mezi tetraedrickou a poměrně rigidní oktaedrickou sítí. Ditrigonalizace tedy vede ke zmenšení laterálních rozměrů tetraedrické sítě (redukce parametrů základní buňky a a b). Toraya (1981) zjistil lineární závislost mezi velikostí úhlu α a diferencí mezi laterálními rozměry oktaedrické a tetraedrické sítě u vybraných trioktaedrických slíd. Pro tuto relaci navrhl následující rovnici:

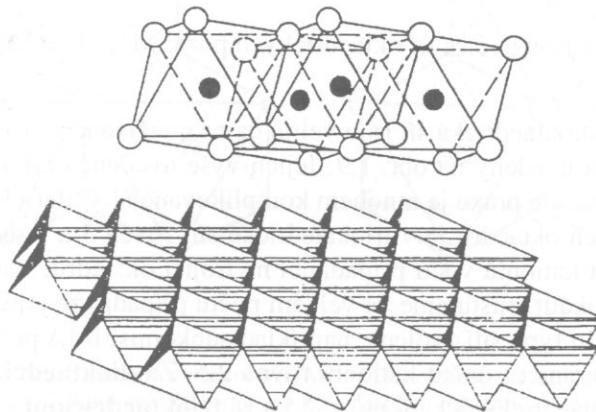
$$\alpha = c_1 [2\sqrt{3} \bar{d}(\text{O} - \text{O})_{\text{baz}} - 3\sqrt{2} \bar{d}(\text{M} - \text{A})] - c_2,$$

kde $\bar{d}(\text{O} - \text{O})_{\text{baz}}$ je průměrná délka bazálních hran tetraedrů v síti, $\bar{d}(\text{M} - \text{A})$ je průměrná vazebná délka oktaedrů v celé oktaedrické síti a $c_1 = 35,4$, $c_2 = 11,1$ jsou Torayou stanovené regresní koeficienty. Analýzou 112 struktur fylosilikátů (Weiss *et al.*, 1992a) bylo zjištěno, že úhel α se ve fylosilikátech pohybuje v poměrně velkém rozsahu a to od $0,3^\circ$ až do 23° . Regresní analýzou byly také stanoveny nové koeficienty $c_1 = 23,9$, $c_2 = 5,0$ a chyba v hodnotě úhlu α , kterou lze očekávat při použití těchto koeficientů činí $\pm 1^\circ$.

Velikost úhlu může být ovlivněna, kromě laterálního rozměrového nesouhlasu tetraedrické a oktaedrické sítě, také dalšími faktory. Například McCauley a Newnham (1971) uvádějí, že velikost úhlu je u slíd z 90 % zapříčiněna výše uvedeným rozměrovým nesouhlasem a z 10 % vlivem silového pole mezivrstevních kationtů. Velikost úhlu α je také ovlivňována distribucí substituce Al^{3+} či Fe^{3+} za Si^{4+} v tetraedrické síti, ale není vyloučen ani jistý vliv systému vodíkových vazeb mezi vrstvami.

1.2.1.2 Oktaedrická síť

Druhým základním stavebním prvkem struktury fylosilikátů je síť oktaedrů $[\text{MA}_6]^{n-}$, které spolu sdílí nejen vrcholy, ale také polovinu hran. Zobrazení takové sítě je uvedeno na obr. 1.8.



Obr. 1.8. Oktaedrická síť v atomárním (nahore) a polyedrickém (dole) zobrazení. Plnými kroužky jsou znázorněny oktaedrické kationty a prázdnými kroužky anionty.

Uspořádání oktaedrů v síti si můžeme snadno představit tak, že na podložku položíme oktaedr jednou z ploch tak, aby byla jeho trojčetná osa kolmá k podložce. Pak můžeme označit jednu trojici aniontů za spodní (ležící na podložce) a druhou za horní. Příkladáme-li další stejně položené oktaedry tak, aby vždy dva z nich měly společnou jednu hranu, vytvoří dolní aniontové trojice oktaedrů jednu rovinu aniontů a horní trojice druhou. Společná hrana je vždy tvořena sousedními anionty oktaedru, z nichž jeden patří dolní aniontové trojici a druhý horní trojici. Vzdálenost mezi dolní a horní rovinou aniontů je výška oktaedrické sítě t_{oct} (obr. 1.2). Rovina oktaedrických kationtů leží uprostřed mezi oběma rovinami aniontů.

Centrální pozice oktaedrů v síti mohou být v konkrétním fylosilikátu obsazeny nejen stejnými nebo různými kationty, ale mohou také zůstat neobsazené. Podle způsobu obsazení centrálních pozic lze rozdělit oktaedrické síť na tři skupiny (Đurovič, 1994):

- **homooktaedrické** sítě, kde jsou v každé trojici sousedících oktaedrů obsazeny jejich centrální pozice (označované jako M1, M2 a M3) stejným způsobem. Lze tedy formálně psát, že

$$M1 = M2 = M3,$$
- **mesooktaedrické** sítě, kde jsou v každé trojici sousedících oktaedrů obsazeny jejich dvě centrální pozice stejným způsobem a třetí je obsazena způsobem jiným, a to uspořádaně v rámci celé sítě. Pak lze psát, že

$$M1 \neq M2 = M3, \text{ nebo } M2 \neq M3 = M1, \text{ nebo } M3 \neq M2 = M1$$
- **heterooktaedrické** sítě, kde jsou v každé trojici sousedících oktaedrů obsazeny jejich centrální pozice různým způsobem, a to uspořádaně v rámci celé sítě. Pak

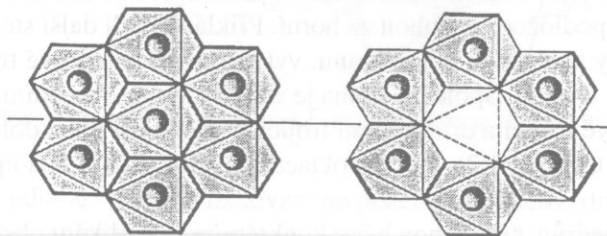
$$M1 \neq M2 \neq M3$$

Pojem „způsob obsazení“ je zde chápán tak, že centrální pozice může být obsazena nejen konkrétním kationtem (např. Mg^{2+}), nebo může být vakantní tj. neobsazená, ale obsazení pozic lze také vyjádřit, díky nahodilé izomorfní substituci, průměrným obsazením těchto pozic v celé síti (např. $Mg_{0,8}^{2+}Fe_{0,2}^{3+}$, ale také $Mg_{0,9}^{2+}\square_{0,1}$, kde \square označuje vakanci). Protože symetrie oktaedrické sítě je závislá na způsobu obsazení oktaedrických pozic, mají homooktaedrické sítě symetrii $H(3)m$ nebo $H(\bar{3})12/m$, mesooktaedrické sítě $P(3)m$ nebo $P(\bar{3})12/m$ a heterooktaedrické sítě $P(3)$ nebo $P(3)2$. Toto rozdělení oktaedrických sítí bývá proto také chápáno jako rozdělení podle jejich symetrie.

Uvedené typy oktaedrických sítí mohou však být rozlišeny jen podrobnou strukturální analýzou fylosilikátů. Ze 128 oktaedrických sítí u 112 fylosilikátů, jejichž struktury byly zpřesněny, bylo identifikováno 41 homooktaedrických, 77 mesooktaedrických a 10 heterooktaedrických sítí. Jednodušší způsob rozlišení (např. chemickou analýzou) je možno použít, zvolíme-li jako kritérium pouze „obsazení či neobsazení“ centrálních pozic kationty, což vede k rozdělení oktaedrických sítí na

- **trioktaedrické**, kde jsou všechny oktaedrické pozice M1, M2 a M3 obsazeny kationty,
- **dioktaedrické**, kde jsou dvě ze tří oktaedrických pozic M1, M2 a M3 obsazeny kationty a třetí je vakantní,
- **monooktaedrické**, kde jsou dvě ze tří oktaedrických pozic M1, M2 a M3 vakantní a třetí je obsazena kationty.

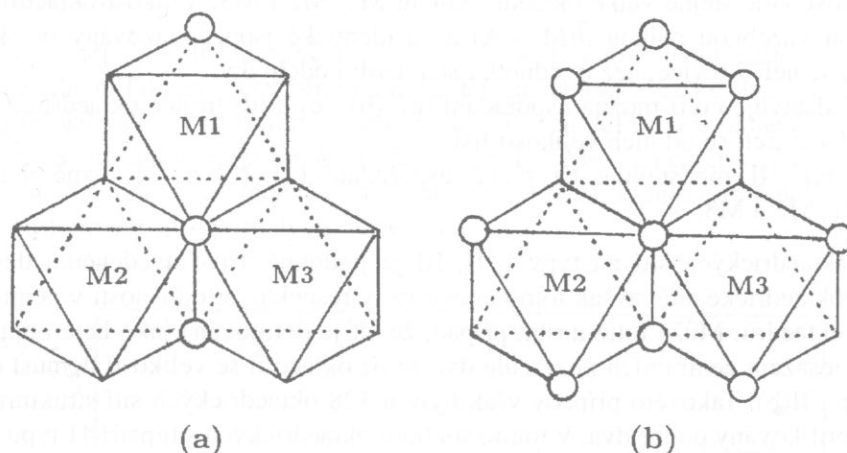
Pojmy trioktaedrická a dioktaedrická síť jsou velmi často používané a pro lepší představu jsou idealizované výseky těchto sítí uvedeny na obr. 1.9. Jejich výše uvedené definice jsou jednoduché a na první pohled bezproblémové, ale praxe je mnohem komplikovanější. Z definice totiž vyplývá že počet kationtů v trojici sousedících oktaedrů je v trioktaedrické síti roven 3 a v dioktaedrické síti roven 2. Uvážíme-li průměrný počet kationtů v síti připadající na trojici oktaedrů, stanovený např. chemickou analýzou přírodního fylosilikátu, zjišťujeme ve velkém počtu případů, že jejich součet leží mezi 2 a 3. Proto byla pro rozlišení obou typů sítí zvolena, například subkomisí IMA pro nomenklaturu slíd (Rieder *et al.*, 1998), „umělá“ hranice součtu kationtů rovná 2,5. Za **dioktaedrickou** je pak považována taková síť v níž je součet oktaedrických kationtů $< 2,5$ a za **trioktaedrickou** v níž je tento součet $\geq 2,5$. Pojem monooktaedrická síť je užíván jen zřídka (na rozdíl od dvou předešlých). To souvisí především s tím, že výskyt sítí tohoto typu je jen velmi výjimečný (např. v mezivrstvi Mg-vermikulitu byla identifikována oktaedrická síť, kterou by bylo možno označit za monooktaedrickou s tím, že průměrné složení obsazené pozice je pouze $Mg_{0,41}^{2+}$).



Obr. 1.9. Výsek idealizované trioktaedrické (vlevo) a dioktaedrické sítě (vpravo) v pohledu kolmém na roviny aniontů. Obsazené oktaedrické pozice jsou označeny kroužkem.

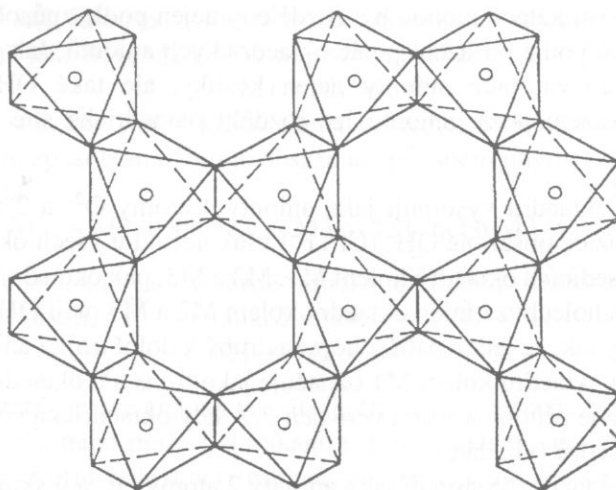
Oktaedrické sítě ve fylosilikátech mohou být rozděleny nejen podle způsobu obsazení centrálních pozic v oktaedrech, ale také podle obsazení pozic oktaedrických aniontů. Jak již bylo řečeno, mohou v oktaedru $[MA_6]^n$ vystupovat jako anionty nejen kyslíky, ale také OH^- skupiny a případně také Cl^- , či F^- . Podle obsazení pozic aniontů lze rozdělit oktaedrické sítě na tři následující typy (obr. 1.10):

- Sítě, kde v každém oktaedru vystupují jako anionty 4 atomy O^{2-} a 2 skupiny OH^- (případně atomy Cl^- , či F^-). Pozice obsazené OH^- (Cl^- , F^-) však nejsou u všech oktaedrů sítě stejné. Uvažujeme-li trojici sousedících oktaedrů kolem M1, M2 a M3, pak oktaedr kolem M1 má OH^- (Cl^- , F^-) v protilehlých vrcholech, zatímco oktaedry kolem M2 a M3 mají OH^- (Cl^- , F^-) ve vrcholech sousedících a to vždy tak, že jeden patří k horní a druhý k dolní trojici aniontů (obr. 1.10a). Pozice OH^- (Cl^- , F^-) se u oktaedru kolem M1 označuje jako *trans* a u oktaedrů kolem M2 a M3 jako *cis*. Tato konfigurace je přítomna v tzv. *vrstvách 2:1*, kdy oktaedrická síť sdílí anionty se dvěma okolními sítěmi tetraedrů (viz dále).
- Sítě, kde v každém oktaedru vystupují jako anionty 2 atomy O^{2-} a 4 skupiny OH^- . Také v tomto případě nejsou pozice obsazené OH^- u všech oktaedrů sítě stejné. Zde jsou totiž, oproti předchozímu typu, skupinami OH^- obsazeny navíc všechny aniontové pozice, patřící do jedné roviny aniontů (obr. 1.10b). Tato konfigurace je přítomna v tzv. *vrstvách 1:1*, kdy oktaedrická síť sdílí anionty s jednou sousedící sítí tetraedrů (viz dále). Jako M1 je zde označována taková pozice, která leží na rovině symetrie idealizované vrstvy 1:1.
- Sítě, kde v každém oktaedru vystupují jako anionty jen skupiny OH^- . Tato konfigurace je přítomna v mezivrstevních oktaedrických sítích např. chloritů (viz dále).



Obr. 1.10. Označení pozic centrálních kationtů oktaedrů M1, M2 a M3 v oktaedrické síti podle obsazení pozic oktaedrických aniontů. (a) Sítě se 4 atomy O^{2-} a 2 skupinami OH^- (Cl^- , či F^-) v každém oktaedru. (b) Sítě se 2 atomy O^{2-} a 4 skupinami OH^- v každém oktaedru. Kroužky označují pozice obsazené skupinami OH^- . Horní trojice aniontů v každém oktaedru je spojena plnou čarou a spodní tečkovanou.

Při dosavadní klasifikaci oktaedrických sítí nebyl doposud zdůrazněn fakt, že oktaedry v sítích fylosilikátů jsou vždy deformované a právě způsob obsazení oktaedrických pozic a kvalita kationtů, jimiž jsou tyto pozice obsazeny, patří mezi hlavní faktory, které mohou ovlivnit velikost oktaedrů a tím i míru jejich deformace. Jako ilustraci lze uvést příklad dioktaedrické sítě na obr. 1.11, která má neobsazen vždy jeden ze tří oktaedrů a dva zbývající jsou obsazeny trojmocným kationtem Al^{3+} . Pro jednoduchost předpokládáme, že jako anionty zde vystupují jen kyslíky. Jak ukázal výzkum strukturně zpřesněných fylosilikátů, je neobsazený oktaedr vždy také největším oktaedrem s průměrnou vzdáleností mezi geometrickým středem tohoto oktaedru a okolními kyslíky rovnou 2,23 Å. Naopak oktaedry s Al^{3+} v centrálních pozicích jsou výrazně menší s $\bar{d}(M-O) = 1,92$ Å (viz tab. 1.2). Takové uspořádání oktaedrů vyvolává v celé síti nerovnoměrné silové pole, které se projeví především v deformaci protitočením u menších oktaedrů, jejichž centrální pozice jsou obsazeny Al^{3+} . Naopak u vakantního oktaedru je protitočení nulové.

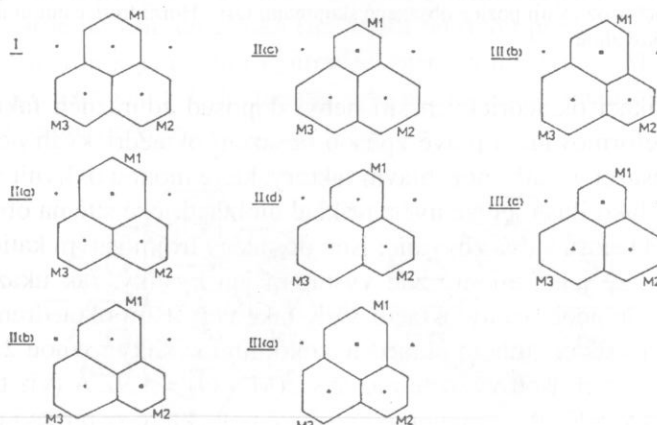


Obr. 1.11. Výsek dioctaédrické sítě v pohledu kolmém na roviny aniontů se zřetelným prototočením spodní trojice (čárkovaně) oproti horní trojici (plně) aniontů u menších octaédřů, jejichž centrální pozice (kroužky) jsou obsazeny Al^{3+} (podle Čičela *et al.*, 1981).

Z hlediska deformace octaédrických sítí se tedy ukázalo vhodné rozdělení těchto sítí podle *relativní velikosti octaédřů*. Teoreticky můžeme podle velikosti tří sousedících octaédřů kolem M1, M2 a M3 rozdělit sítě na základní typy označené I, II a III (obr. 1.12).

- Typ I představuje stejně velké octaédry kolem M1, M2 i M3. Velikost octaédru je definována průměrnou vazebnou délkou $\bar{d}(M - A)$ a za identické jsou považovány ty octaédry, jejichž $\bar{d}(M - A)$ se neliší o více, než o jednotku standardní odchylky.
- Typ II představuje čtyři možná uspořádání (a), (b), (c) a (d) trojice octaédřů, z nichž dva jsou stejně velké a třetí se od nich velikostí liší.
- Poslední typ III představuje tři různá uspořádání (a), (b) a (c) různě velkých octaédřů kolem M1, M2 a M3.

Rozdělení octaédrických sítí na typy I, II, III je podobné dříve uvedenému dělení na homo-, meso-, a heterooctaédrické sítě, avšak toto nemusí vždy respektovat odlišnosti v geometrii sítě z hlediska velikosti octaédřů. Může totiž nastat případ, že síť je definována jako heterooctaédrická z hlediska způsobu obsazení centrálních pozic, ale dva ze tří octaédřů se velikostí nemusí odlišovat, čímž tato síť patří typu II(b). Takovéto případy však byly u 128 octaédrických sítí strukturně zpřesněných fylosilikátů identifikovány pouze dva. V tomto souboru octaédrických sítí patří 41 typu I, 58 typu II(a), 3 typu II(b), 17 typu II(c), 7 typu III(a) a 2 typu III(b). Ve zpřesněných strukturách fylosilikátů nebyly identifikovány sítě typu II(d) a III(c).



Obr. 1.12. Typy octaédrických sítí podle relativní velikosti jednotlivých octaédřů kolem pozic M1, M2 a M3 (Weiss *et al.*, 1992a).

Z hodnocení deformací u tohoto souboru oktaedrických sítí vyplynuly následující závěry (Weiss *et al.*, 1985, 1992a):

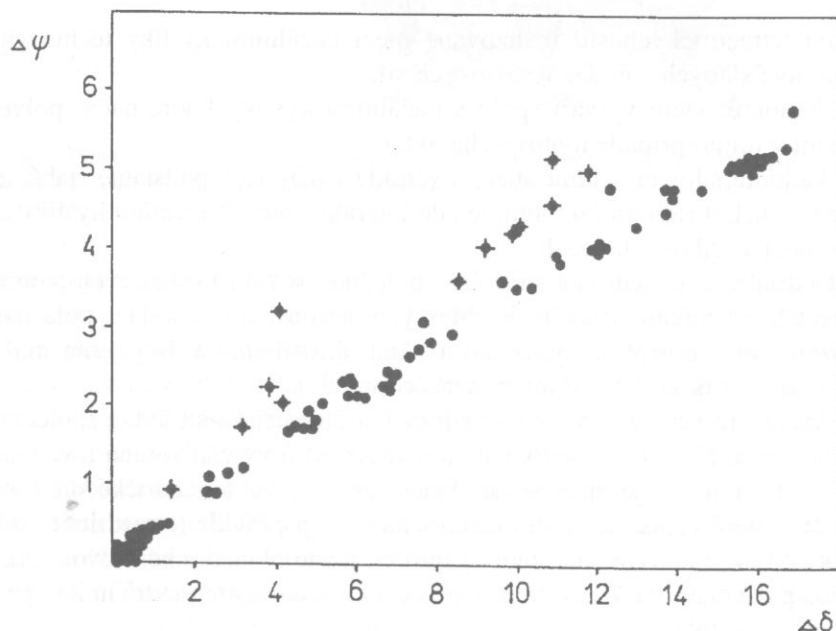
1. Všechny oktaedry ve fylosilikátech jsou deformované a výsledná deformace každého oktaedru je produktem deformace celé oktaedrické sítě. Velikost deformace souvisí s typem oktaedrické sítě (I, II, nebo III).
2. Míru deformace jednotlivých oktaedrů lze vyjádřit úhlem zploštění ψ a protitotočení δ . Větší oktaedry jsou zploštělejší nežli menší a protitotočení jednotlivých oktaedrů je tím větší, čím větší jsou rozdíly ve velikosti sousedících oktaedrů v síti.
3. Zploštění a protitotočení oktaedrů spolu souvisí a jejich velikost závisí na vzájemném působení deformací oktaedrů v rozsahu celé sítě. Diference mezi největšími (max) a nejmenšími (min) hodnotami úhlů zploštění a protitotočení jednotlivých oktaedrů v rámci jedné sítě:

$$\Delta\psi = \psi_{\max} - \psi_{\min},$$

$$\Delta\delta = \delta_{\max} - \delta_{\min}$$

dobře charakterizují stupeň deformace celé oktaedrické sítě. Vyneseme-li obě diference (zjištěné analýzou 128 oktaedrických sítí strukturně zpřesněných fylosilikátů) proti sobě, lze konstatovat, že tyto vykazují přibližně lineární závislost pro struktury s typem oktaedrické sítě I (diference jsou blízké nule), II(a) a II(c). Z této závislosti poněkud vybočují struktury s typem sítě II(b) a III (obr. 1.13).

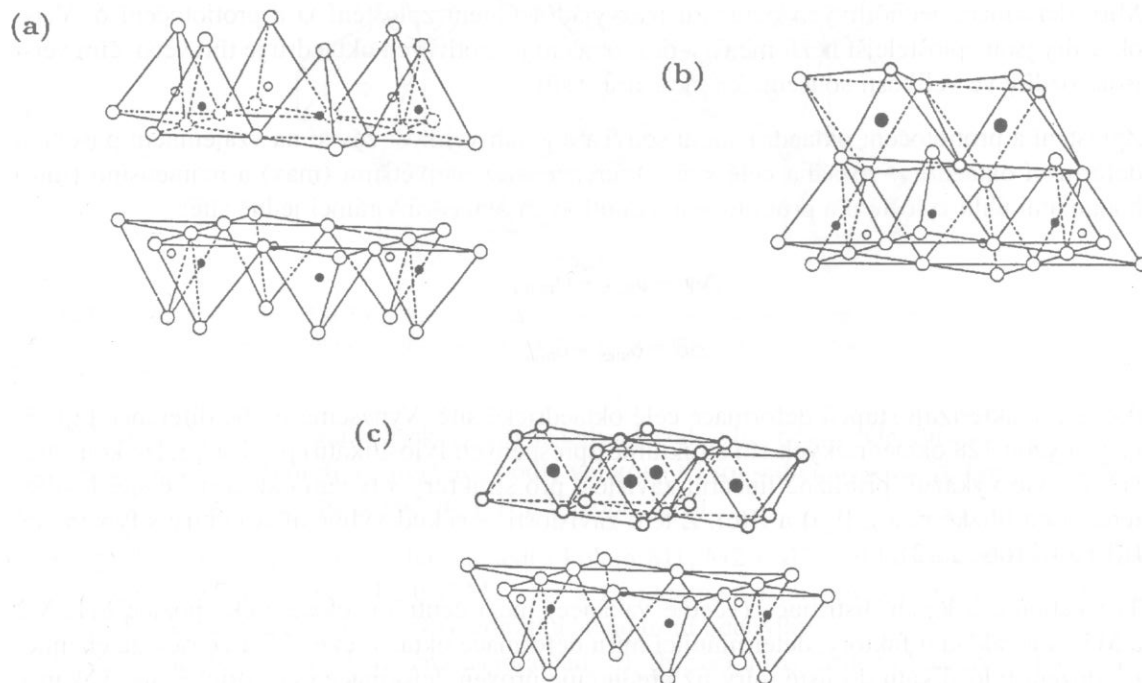
4. Typ kationtů a jejich distribuce (včetně vakance) mezi centrální oktaedrické pozice M1, M2 a M3 jsou základní faktory, determinující míru deformace oktaedrické sítě. Lze říci, že chemické složení fylosilikátu do jisté míry již předurčuje úroveň deformace oktaedrické sítě. Vakance a kationty s větším iontovým poloměrem, jako např. Li^+ , Mg^{2+} a Fe^{2+} , jsou častěji zastoupeny ve velkých oktaedrech než v malých. Naopak kationty s menším iontovým poloměrem, jako např. Al^{3+} , jsou zastoupeny spíše v malých oktaedrech.



Obr. 1.13. Závislost mezi diferencemi $\Delta\psi$ a $\Delta\delta$ pro různé typy oktaedrických sítí fylosilikátů. Plné kroužky označují oktaedrické sítě typů I, II(a) a II(c) a plné kroužky s křížkem označují sítě typů II(b) a III.

1.2.1.3 Vzájemná vazba tetraedrických a oktaedrických sítí

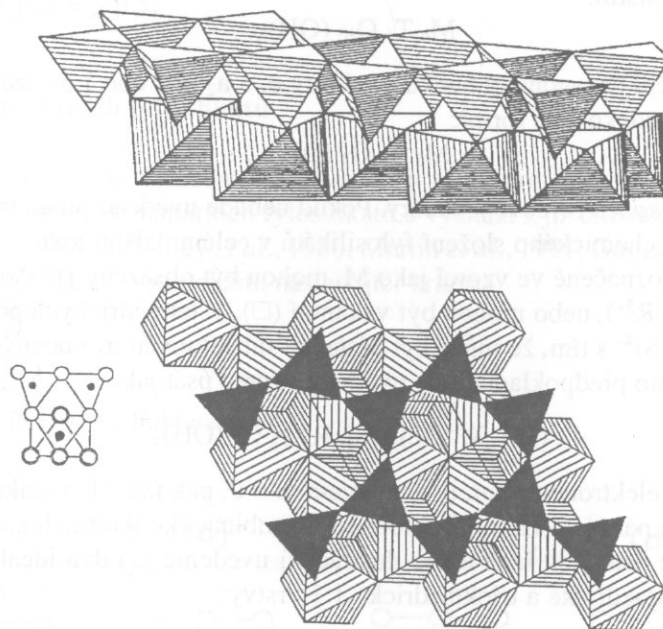
Obecně lze říci, že ve strukturách fylosilikátů může docházet buď ke spojení dvou tetraedrických sítí, nebo ke spojení tetraedrické a oktaedrické sítě (obr. 1.14). Z hlediska typu uvedeného spojení lze rozlišit následující varianty:



Obr. 1.14. Tři typy možného spojení tetraedrické a oktaedrické sítě ve strukturách fylosilikátů. (a) Spojení dvou tetraedrických sítí přes roviny bazálních kyslíků těchto sítí. (b) Spojení oktaedrické a tetraedrické sítě přes společnou rovinu kyslíkových atomů. (c) Spojení oktaedrické a tetraedrické sítě přes rovinu bazálních kyslíků tetraedrické sítě a rovinu aniontů OH^- oktaedrické sítě.

1. Spojení dvou tetraedrických sítí realizované mezi bazálními kyslíky těchto sítí (obr. 1.14a)
 - (a) přímo pomocí slabých van der Waalsových sil,
 - (b) pomocí kationtů, které vytváří spolu s bazálními kyslíky koordinační polyedry a vzniklé vazby mají v tomto případě iontový charakter,
 - (c) pomocí kationtů s hydratačními obaly a vzniklé vazby jsou podstatně slabší než v předchozím případě, neboť řídicím faktorem je zde interakce mezi bazálními kyslíky a hydratačními obaly pomocí vodíkových vazeb.
2. Spojení oktaedrické a tetraedrické sítě přes společnou rovinu kyslíkových atomů (obr. 1.14b). Vazby, které takto vznikají sdílením kyslíkových atomů mají charakter polarizovaných kovalentních vazeb. Toto spojení se vyskytuje u všech fylosilikátů a díky jemu může docházet ke vzniku dvou typů strukturních jednotek, označovaných jako vrstvy:
 - (a) **Vrstvy 1:1**, které vznikají, má-li oktaedrická a tetraedrická síť jednu společnou rovinu kyslíkových atomů. Nesdílené kyslíkové atomy tetraedrů vytváří rovinu tzv. *bazálních kyslíků*. U vrstev 1:1 jde tedy o spojení jedné oktaedrické a jedné tetraedrické sítě (obr. 1.15).
 - (b) **Vrstvy 2:1**, které vznikají, má-li oktaedrická síť a jí přilehlé tetraedrické sítě společné dvě roviny kyslíkových atomů. Jde tedy o spojení jedné oktaedrické a dvou tetraedrických sítí s opačnou polaritou (obr. 1.16). Nesdílené kyslíkové atomy tetraedrů tudíž vytvářejí dvě roviny bazálních kyslíků.
3. Spojení oktaedrické a tetraedrické sítě a to mezi bazálními kyslíky tetraedrické sítě a rovinou aniontů OH^- sítě oktaedrické (obr. 1.14c). Toto spojení je realizováno pomocí vodíkových vazeb.

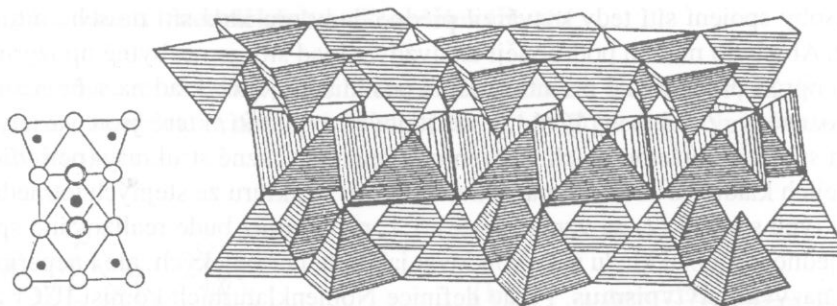
Popsané způsoby spojení sítí tedy vytvářejí předpoklady pro klad sítí na sebe a to ve směru kolmém na tyto sítě. Aby bylo možno podrobněji analyzovat klad sítí, je nezbytné upozornit na to, že sítě mohou být jedna oproti druhé různě orientované, či posunuté a jejich klad na sebe není v konkrétních strukturách jednoznačný. Z toho vyplývá, že ze stejných typů sítí, které jsou vázány stejným výše popsaným typem spojení, můžeme jejich vrstvením vybudovat různé struktury (periodické či neperiodické ve směru jejich kladu). Budeme-li například budovat strukturu ze stejných tetraedrických a oktaedrických sítí při typu spojení (2) za vzniku vrstev 1:1, mezi nimiž bude realizováno spojení typu (3), můžeme díky nejednoznačnosti kladu sítí vybudovat jak řadu periodických, ale i neperiodických struktur. Tento jev se nazývá **polytypismus**. Podle definice Nomenklaturních komisí IUCr a AIPEA (Guinier *et al.*, 1984 a Bailey *et al.*, 1980) lze považovat prvek či látku za polytypní, vyskytuje-li se v několika strukturálních modifikacích, které jsou budovány z vrstevných jednotek o identické či přibližně identické struktuře a složení. Tyto modifikace se liší jen kladem těchto vrstevných jednotek. Liší-li se polytypní struktury o méně než 0,25 atomů na vzorcovou jednotku, náleží tyto jedné polytypní řadě (familií) daného fylosilikátu. Polytypismus je zvláštním případem polymorfie. Tímto fenoménem se budeme podrobněji zabývat u jednotlivých skupin fylosilikátů.



Obr. 1.15. Polyedrické zobrazení vrstvy 1:1 v perspektivním pohledu (nahore) a v pohledu kolmém na vrstvu (dole). V dolní části je také uvedeno schematické atomární zobrazení bočního pohledu na vrstvu 1:1 (plné kroužky reprezentují kationty a prázdné kroužky anionty).

Ve 2. variantě spojení sítí byly definovány dva typy „větších“ strukturálních jednotek, nežli jsou sítě, označované jako vrstvy 1:1 a 2:1. Tyto jsou s výhodou využívány k základní klasifikaci fylosilikátů. Fylosilikáty obsahující vrstvy 1:1 jsou někdy označovány jako 1:1 fylosilikáty a podobně 2:1 fylosilikáty jsou ty, které obsahují vrstvy 2:1. U 1:1 fylosilikátů je realizováno spojení mezi vrstvami variantou (3), zatímco u 2:1 fylosilikátů především variantou (1) a jen v některých případech také variantou (3). Jak již bylo řečeno v úvodu části 1.2.1., je prostor mezi vrstvami ve struktuře fylosilikátu vybudovaného z jednoho, nebo druhého typu vrstev označován jako **mezivrství**. Jedna vrstva plus mezivrství vytváří **základní strukturální jednotku** fylosilikátu, která představuje jeho úplné složení.

Uvažujme nyní, obdobně jako u tetraedrické sítě na obr. 1.5, základní ortogonální buňku s vektory **a** a **b**, které leží v rovině bazálních tetraedrických kyslíků. Pro velikost těchto vektorů platí v idealizovaném případě, že $b = a\sqrt{3}$. Třetí vektor **c**, reprezentující základní strukturální jednotku však nemusí být, díky nejednoznačnosti kladu sítí, vždy kolmý k vrstvě. Směr kolmý na vrstvy, v němž jsou základní strukturální jednotky „vrstveny“ na sebe, proto obecně vyjadřujeme vektorem **c*** a v případě jednovrstevné struktury vyjadřuje jeho velikost vzdálenost mezi vrstvami.



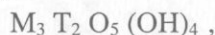
Obr. 1.16. Polyedrické zobrazení vrstvy 2:1 v perspektivním pohledu, společně se schematickým bočním atomárním zobrazením (plné kroužky reprezentují kationty a prázdné kroužky anionty).

1.2.1.4 Chemické složení a náboj vrstev

■ V rámci jedné základní strukturální jednotky můžeme chemické složení vrstev 1:1 vyjádřit krystalochemickým vzorcem takto:

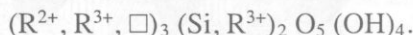


Uvažujeme-li poloviční hexagonální buňku s vektory a_1 a a_2 (viz obr. 1.5), lze psát obecný krystalochemický vzorec v jeho redukované formě:



což představuje složení *jedné vzorcové jednotky*. Pokud nebude uvedeno jinak, bude tato forma vzorce používána pro vyjádření chemického složení fylosilikátů v celém dalším textu.

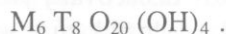
Oktaedrické pozice, označené ve vzorci jako M, mohou být obsazeny jak dvojmocnými, tak i trojmocnými kationty (R^{2+} , R^{3+}), nebo mohou být vakantní (\square). V tetraedrických pozicích T lze za dominantní kation považovat Si^{4+} s tím, že může být částečně substituován trojmocnými kationty (nejčastěji Al^{3+}). Vzhledem k těmto předpokladům lze uvedený vzorec psát jako



Má-li být vrstva 1:1 elektroneutrální, tj. s nábojem $x = 0$, pak musí být celkový náboj aniontů 14^- kompenzován celkovým nábojem kationtů. Možných kombinací konkrétních kationtů, které by vyhovovaly této podmínce je jistě celá řada a pro ilustraci si uvedeme jen dva idealizované případy, charakterizující složení dioktaedrické a trioktaedrické 1:1 vrstvy:

- $(Al_{2,0} \square_{1,0}) (Si_{2,0}) O_5 (OH)_4$
Celkový náboj kationtů $6+8 = 14$ a aniontů $10+4 = 14$. Vrstva 1:1 má pak náboj $x = 0$.
- $(Mg_{3,0}) (Si_{2,0}) O_5 (OH)_4$
Také v tomto případě je náboj vrstvy 1:1 $x = 0$.

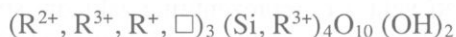
■ Obdobně pak lze, vzhledem k ortogonální buňce, vyjádřit chemické složení vrstev 2:1 krystalochemickým vzorcem:



Pro hexagonální buňku (viz obr. 1.5), lze poloviční krystalochemický vzorec, reprezentující jednu vzorcovou jednotku, psát takto:



Obdobné předpoklady jako u vrstev 1:1 platí také pro obsazení pozic M i T jen s tím, že oktaedrické pozice mohou být obsazeny také jednomocnými kationty. Proto lze uvedený vzorec zapsat ve tvaru:



Má-li mít vrstva 2:1 náboj $x = 0$, pak musí být celkový náboj aniontů 22^- kompenzován celkovým nábojem kationtů. Tak jako u vrstev 1:1, je i zde řada možných kombinací, které by vyhovovaly uve-

dené podmínce a idealizované krystalochemické vzorce, charakterizující možné složení dioktaedrické a trioktaedrické 2:1 vrstvy lze psát jako:

- $(Al_{2,0} \square_{1,0}) (Si_{4,0}) O_{10} (OH)_2$
Celkový náboj kationtů $6+16 = 22$ a aniontů $20+2 = 22$. Pak $x = 0$.
- $(Mg_{3,0}) (Si_{4,0}) O_{10} (OH)_2$
Také v tomto případě je $x = 0$.

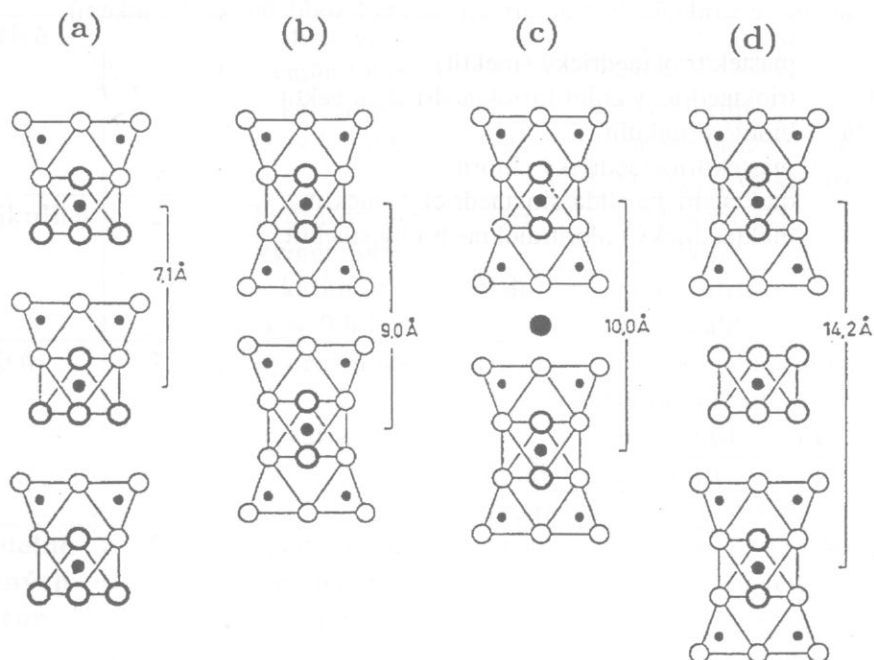
V reálných strukturách 2:1 fylsilikátů však často dochází k situaci, že výsledný náboj vrstvy 2:1 je negativní a tento je pak kompenzován kationty přítomnými v mezivrstvích. Jako příklady, charakterizující takovou situaci u dioktaedrické a trioktaedrické 2:1 vrstvy, budou uvedeny následující idealizované krystalochemické vzorce:

- $(Al_{2,0} \square_{1,0}) (Si_{3,0} Al_{1,0}) O_{10} (OH)_2$
Celkový náboj kationtů $6+12+3 = 21$ a aniontů $20+2 = 22$. Pak $x = -1$.
- $(Mg_{3,0}) (Si_{3,5} Al_{0,5}) O_{10} (OH)_2$
V tomto případě je $x = -0,5$.

1.2.1.5 Klasifikace planárních fylsilikátů

Níže uvedená klasifikace je založena především na strukturních a krystalochemických rysech základních strukturních jednotek planárních fylsilikátů a vychází z již citovaných doporučení nomenklaturních komisí AIPEA a IMA (Bailey *et al.*, 1980; Martin *et al.*, 1991; Guggenheim *et al.*, 1997; Rieder *et al.*, 1998). Pro klasifikaci jsou použita následující kritéria:

1. Typ vrstev (1:1 či 2:1).
2. Obsah mezivrstev.
3. Náboj vrstvy x .
4. Typ oktaedrických sítí (tri- či dioktaedrické).
5. Chemické složení.



Obr. 1.17. Schematické atomární zobrazení různých typů fylsilikátů v bočním pohledu s vyznačenými hodnotami mezivrstevních vzdáleností (plně kroužky reprezentují kationty a prázdné kroužky anionty): (a) 1:1 fylsilikát, (b) 2:1 fylsilikát bez mezivrstevního materiálu, (c) 2:1 fylsilikát s mezivrstevními kationty, (d) 2:1 fylsilikát s mezivrstevními hydroxidovými sítí.

Kombinace prvních tří kritérií dovoluje rozdělit planární fylosilikáty do sedmi skupin, jejichž názvy jsou uvedeny v tab. 1.4. Podle typu vrstev lze rozlišit 1:1 fylosilikáty, u nichž je vzdálenost mezi vrstvami rovná cca 7 Å (obr. 1.17a), zatímco u 2:1 fylosilikátů je tato vzdálenost ≥ 9 Å, a závisí na obsahu mezivrstev (obr. 1.17b, c, d). V mezivrsteví fylosilikátů mohou být přítomny jednomocné či dvojmocné kationty (především K^+ , Na^+ , Ca^{2+}), vytvářející koordinační sféry (obr. 1.17c), dále samostatné oktaedrické sítě, kde na místech aniontů vystupují skupiny OH^- (obr. 1.17d), nebo hydratované vyměnitelné kationty. Existují však fylosilikáty bez mezivrstevního materiálu, v nichž jsou vrstvy vázány buď slabými van der Waalsovými silami nebo vodíkovými vazbami (obr. 1.17a, b).

Dle čtvrtého kritéria lze každou ze sedmi skupin rozdělit na dvě podskupiny – trioktaedrickou a dioktaedrickou, s hranicí 2,5 pro součet oktaedrických kationtů. Toto dělení však naráží u některých skupin na obtíže, neboť například struktura chloritů obsahuje dvě oktaedrické sítě. Podle chemického složení jsou pak v rámci každé skupiny a podskupiny rozlišovány konkrétní fylosilikáty mineralogickými názvy. Pro orientaci je v tab. 1.5 uvedeno idealizované chemické složení těchto minerálů. Výjimku v tomto směru představuje kaolinit, dickit a nakrit, patří mezi dioktaedrické minerály skupiny serpentín-kaolinu, neboť uvedenými názvy jsou tradičně označovány různé polytypy se stejným chemickým složením. Podle platných pravidel by totiž neměly být přidělovány mineralogické názvy různým polytypním modifikacím jednoho minerálu. Původní označení „skupina serpentín-kaolinitu“ (Bailey, *et al.*, 1980; Martin *et al.*, 1991) však obsahovalo (nekonzistentně s ostatními skupinami) název jedné z polytypních modifikací (kaolinit). Proto nomenklaturní komise AIPEA (Guggenheim *et al.*, 1997) doporučila použít pro název skupiny pojmem „kaolin“ i přesto, že je pod názvem „kaolín“ označována hornina s významným obsahem kaolinitu (viz také Kužvart, 1977).

Jak vyplývá z tab. 1.4, jsou do poslední skupiny zařazeny planární fylosilikáty s **pravidelně smíšenou strukturou**. Termínem „smíšená struktura“ jsou označovány takové fylosilikáty, u nichž dochází k prorůstání základních strukturních jednotek různých typů. Toto může být demonstrováno na příkladu velmi jemného prorůstání strukturních jednotek dioktaedrické draselné slídy a smektitu, kde obě jednotky sice obsahují vrstvy 2:1, ale výrazně se liší obsahem mezivrsteví. U strukturní jednotky dioktaedrické slídy jsou v mezivrsteví jen kationty, zatímco smektitová jednotka má v mezivrsteví kationty s hydratovanými obaly (molekulární vodu). Toto prorůstání jednotek je většinou nepravidelné a speciální mineralogické názvy byly rezervovány pouze pro případy, kdy jde o prorůstání pravidelné (Bailey *et al.*, 1982). Příklady mineralogických názvů členů této skupiny (tab. 1.5) lze blíže specifikovat označením typu pravidelně se střídajících strukturních jednotek (oddělených lomítkem):

- aliettit : mastek/trioktaedrický smektit,
- corrensit : trioktaedrický chlorit/trioktaedrický smektit,
- hydrobiotit : biotit/vermikulit,
- kulkeit : mastek/trioktaedrický chlorit,
- rectorit : dioktaedrická slída/dioktaedrický smektit,
- tosudit : dioktaedrický chlorit/dioktaedrický smektit.

Tabulka 1.4. Klasifikace planárních fylosilikátů.

Skupina	Typ vrstev	Mezivrstevní materiál, náboj (x)	Typ oktaedrické sítě	Minerály (příklady)
serpentinu-kaolinu	1:1	bez materiálu, nebo jen H_2O , $x \sim 0$	tri-	lizardit, berthierin, amesit, nepouit, cronstedtit, kellyit, fraipontit, brindleyit
			di-	kaolinit, dickit, nakrit, halloysit (planární)
mastku-pyrofylytu	2:1	bez materiálu, $x \sim 0$	tri-	mastek, willemseit, kerolit, pimelit
			di-	pyrofylyt, feripyrofylyt
slíd	2:1	nehydratované jednomocné kationty $x \sim 0,6-1,0$	tri-	annit, siderofylit, biotit, flogopit, eastonit, tainiolit, polytitionit, trilitonit, masutomilit, norrishit, aspidolit, efesit, preiswerkit
			di-	muskovit, fengit, seladonit, aluminoseladonit, roscoelit, paragonit, nanpingit, tobelit, illit, glaukonit, brammallit
křehkých slíd	2:1	nehydratované dvojmocné kationty $x \sim 1,8-2,0$	tri-	clintonit, bityit, anandit, kinoshitalit
			di-	margarit, černikit
smektitů	2:1	hydratované vyměnitelné kationty $x \sim 0,2-0,6$	tri-	saponit, hektorit, sauconit, stevensit, swinefordit
			di-	montmorillonit, nontronit, beidellit, volkonskoit
vermikulitů	2:1	hydratované vyměnitelné kationty $x \sim 0,6-0,9$	tri-	trioktaedrický vermikulit
			di-	dioktaedrický vermikulit
chloritů	2:1	hydroxidová síť, x variabilní	tri-,tri-	pennin, klinochlor, sheridanit, korundofylit, chamosit, pennantit, nimit
			di-,di-	donbasit
			di-,tri-	cookeit, sudoit
pravidelně smíšených struktur	2:1	podle typu komponent, x variabilní	tri-	corrensit, hydrobiotit, aliettit, kulkeit
			di-	rectorit, tosudit

Tabulka 1.5. Idealizované chemické složení vybraných planárních fylosilikátů.

Skupina	Minerál	Mezivrství	Oktaedrické kationty	Tetraedrické kationty	Anionty
serpentinu-kaolinu	lizardit	-	Mg ₃	Si ₂	O ₅ (OH) ₄
	berthierin	-	Fe _{2,5} ²⁺ Al _{0,5}	Si _{1,5} Al _{0,5}	O ₅ (OH) ₄
	amesit	-	Mg ₂ Al	Si Al	O ₅ (OH) ₄
	nepouit	-	Ni ₃	Si ₂	O ₅ (OH) ₄
	cronstedtit	-	Fe ₂ ²⁺ Fe ³⁺	Si Fe ³⁺	O ₅ (OH) ₄
	kellyit	-	Mn ₂ Al	Si Al	O ₅ (OH) ₄
	fraipontit	-	Zn _{2,5} Al _{0,5}	Si _{1,5} Al _{0,5}	O ₅ (OH) ₄
	brindleyit	-	Ni _{1,75} Al	Si _{1,5} Al _{0,5}	O ₅ (OH) ₄
	kaolinit	-	Al ₂	Si ₂	O ₅ (OH) ₄
	halloysit	nH ₂ O	Al ₂	Si ₂	O ₅ (OH) ₄
mastku-pyrofylitu	mastek	-	Mg ₃	Si ₄	O ₁₀ (OH) ₂
	willemseit	-	Ni ₂ Mg	Si ₄	O ₁₀ (OH) ₂
	kerolit	nH ₂ O	Mg ₃	Si ₄	O ₁₀ (OH) ₂
	pimelit	nH ₂ O	Ni ₂ Mg	Si ₄	O ₁₀ (OH) ₂
	pyrofylit	-	Al ₂	Si ₄	O ₁₀ (OH) ₂
	feripyrofylit	-	Fe ₂ ³⁺	Si ₄	O ₁₀ (OH) ₂
slíd	annit	K	Fe ₃ ²⁺	Si ₃ Al	O ₁₀ (OH) ₂
	siderofylit	K	Fe ₂ ²⁺ Al	Si ₂ Al ₂	O ₁₀ (OH) ₂
	flogopit	K	Mg ₃	Si ₃ Al	O ₁₀ (OH) ₂
	eastonit	K	Mg ₂ Al	Si ₂ Al ₂	O ₁₀ (OH) ₂
	hendricksit	K	Zn ₃	Si ₂ Al ₂	O ₁₀ (OH) ₂
	tainiolit	K	Mg ₂ Li	Si ₄	O ₁₀ F ₂
	polytitionit	K	Li ₂ Al	Si ₄	O ₁₀ F ₂
	trilitonit	K	Li _{1,5} Al _{1,5}	Si ₃ Al	O ₁₀ F ₂
	masutomilit	K	Li Al Mn ²⁺	Si ₃ Al	O ₁₀ F ₂
	norrishit	K	Mn ₂ ³⁺ Li	Si ₄	O ₁₂
	aspidolit	Na	Mg ₃	Si ₃ Al	O ₁₀ (OH) ₂
	efesit	Na	Al ₂ Li	Si ₂ Al ₂	O ₁₀ (OH) ₂
	preiswerkit	Na	Mg ₂ Al	Si ₂ Al ₂	O ₁₀ (OH) ₂
	muskovit	K	Al ₂	Si ₃ Al	O ₁₀ (OH) ₂
	fengit	K	Al _{1,5} Mg _{0,5}	Si _{3,5} Al _{0,5}	O ₁₀ (OH) ₂
seladonit	K	Fe ³⁺ Mg	Si ₄	O ₁₀ (OH) ₂	

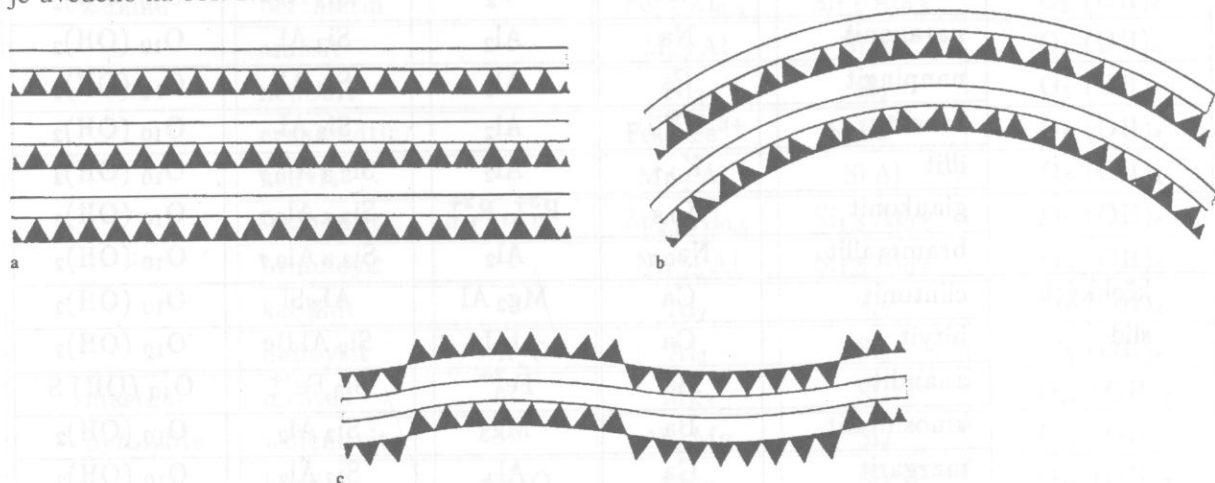
Tabulka 1.5. Pokračování.

Skupina	Minerál	Mezivrství	Oktaedrické kationty	Tetraedrické kationty	Anionty
slíd	Al-seladonit ⁽¹⁾	K	Al Mg	Si ₄	O ₁₀ (OH) ₂
	roscoelit	K	V ₂	Si ₃ Al	O ₁₀ (OH) ₂
	paragonit	Na	Al ₂	Si ₃ Al	O ₁₀ (OH) ₂
	nanpingit	Cs	Al ₂	Si ₃ Al	O ₁₀ (OH) ₂
	tobelit	NH ₄	Al ₂	Si ₃ Al	O ₁₀ (OH) ₂
	illit	K _{0,7}	Al ₂	Si _{3,3} Al _{0,7}	O ₁₀ (OH) ₂
	glaukonit	K _{0,8}	R _{1,4} ³⁺ , R _{0,6} ²⁺	Si _{3,8} Al _{0,2}	O ₁₀ (OH) ₂
	brammallit	Na _{0,7}	Al ₂	Si _{3,3} Al _{0,7}	O ₁₀ (OH) ₂
křehkých slíd	clintonit	Ca	Mg ₂ Al	Al ₃ Si	O ₁₀ (OH) ₂
	bityit	Ca	Al ₂ Li	Si ₂ Al Be	O ₁₀ (OH) ₂
	anandit	Ba	Fe ₃ ²⁺	Si ₃ Fe ³⁺	O ₁₀ (OH) S
	kinoshitalit	Ba	Mg ₃	Si ₂ Al ₂	O ₁₀ (OH) ₂
	margarit	Ca	Al ₂	Si ₂ Al ₂	O ₁₀ (OH) ₂
	černikit	Ba	V ₂	Si ₂ Al ₂	O ₁₀ (OH) ₂
smektitů	saponit	R*, nH ₂ O	Mg ₃	Si _{3,5} Al _{0,5}	O ₁₀ (OH) ₂
	hektorit	R*, nH ₂ O	Mg _{2,5} Li _{0,5}	Si ₄	O ₁₀ (OH) ₂
	sauconit	R*, nH ₂ O	Zn ₃	Si _{3,5} Al _{0,5}	O ₁₀ (OH) ₂
	stevensit	R*, nH ₂ O	Mg _{2,5}	Si ₄	O ₁₀ (OH) ₂
	montmorillonit	R*, nH ₂ O	Al _{1,5} Mg _{0,5}	Si ₄	O ₁₀ (OH) ₂
	beidellit	R*, nH ₂ O	Al ₂	Si _{3,5} Al _{0,5}	O ₁₀ (OH) ₂
	nontronit	R*, nH ₂ O	Fe ₂ ³⁺	Si _{3,5} Al _{0,5}	O ₁₀ (OH) ₂
	volkonskoit	R*, nH ₂ O	Cr ³⁺ Mg	Si _{3,5} Al _{0,5}	O ₁₀ (OH) ₂
vermikulitu chloritů	Mg-vermikulit	R*, nH ₂ O	Mg ₃	Si ₃ Al	O ₁₀ (OH) ₂
	pennin		Mg _{5,5} Al _{0,5}	Si _{3,5} Al _{0,5}	O ₁₀ (OH) ₈
	klinochlor		Mg ₅ Al	Si ₃ Al	O ₁₀ (OH) ₈
	sheridanit		Mg _{4,5} Al _{1,5}	Si _{2,5} Al _{1,5}	O ₁₀ (OH) ₈
	korundofylit		Mg ₄ Al ₂	Si ₂ Al ₂	O ₁₀ (OH) ₈
	chamosit		Fe ₅ ²⁺ Al	Si ₃ Al	O ₁₀ (OH) ₈
	pennantit		Mn ₅ ²⁺ Al	Si ₃ Al	O ₁₀ (OH) ₈
	nimit		Ni ₅ ²⁺ Al	Si ₃ Al	O ₁₀ (OH) ₈
	donbasit		Al ₄ Mg _{0,5}	Si ₃ Al	O ₁₀ (OH) ₈
	cookeit		Al ₄ Li	Si ₃ Al	O ₁₀ (OH) ₈
	sudoit		Al ₃ Mg ₂	Si ₃ Al	O ₁₀ (OH) ₈

R* označuje mezivrstevní kationty (u smektitů jde především o Na⁺ a Ca²⁺, u Mg-vermikulitu je v mezivrství Mg²⁺).⁽¹⁾ Al-seladonit = aluminoseladonit

1.2.2 Neplanární fylosilikáty

Struktury neplanárních fylosilikátů jsou, podobně jako výše popisované struktury planárních forem, tvořeny vrstvami 1:1 či 2:1. Tyto vrstvy jsou však modulované, u nichž dochází k periodickému porušení sítí těchto vrstev, nebo mohou být ohnuté až cylindricky svinuté či mohou mít dokonce sféroidní charakter. Ilustrace těchto možností na příkladu 1:1 vrstev a srovnání s jejich planární formou je uvedeno na obr. 1.18.



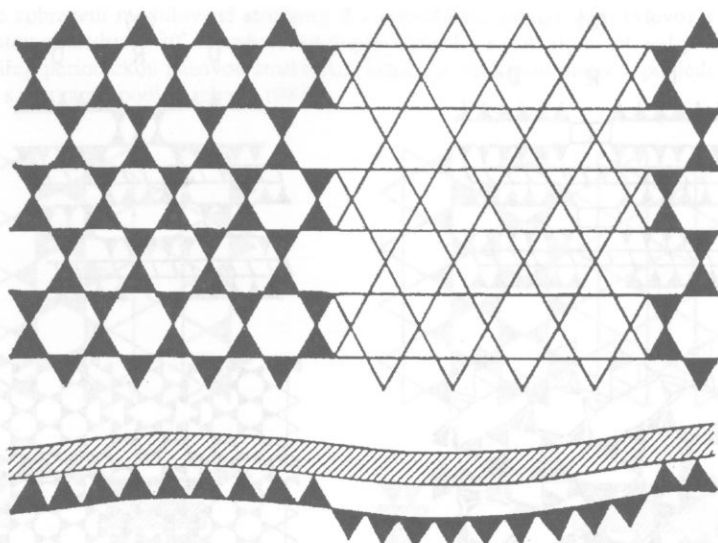
Obr. 1.18. Schematické zobrazení možných forem 1:1 vrstev: (a) planární, (b) cylindrické a (c) modulované, kde jako modulovaná komponenta vystupuje tetraedrická síť.

S ohledem na tyto možnosti je podle závěrů nomenklaturní komise AIPEA (Martin *et al.*, 1991) možno rozdělit neplanární fylosilikáty na dvě hlavní skupiny a to na fylosilikáty s modulovanou strukturou a s cylindrickou či sféroidní strukturou.

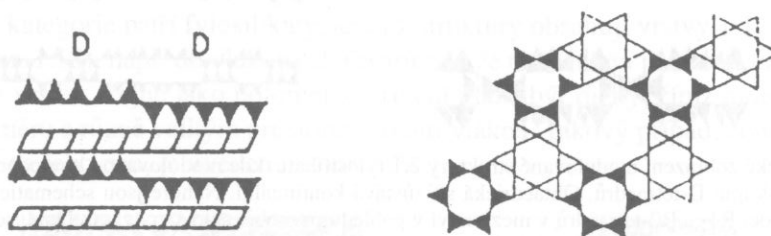
1.2.2.1 Modulované struktury

Fylosilikáty s modulovanou strukturou byly definovány Guggenheimem a Eggletonem (1988), jako minerály u nichž dochází sice k porušení základní fylosilikátové struktury tvořené 1:1 či 2:1 vrstvami, ale toto porušení je periodické a proto také tyto vrstvy je možno označit za dvojrozměrně periodické. V modulovaných fylosilikátech jsou laterální rozměry oktaedrické sítě výrazně větší, než laterální rozměry sítě tetraedrické a snaha po kompenzaci této disproporce při spojování obou typů sítí do vrstev pak vede ke vzniku jejich modulace. Oktaedrická síť je poměrně rigidní a kompenzaci tak obstarává především tetraedrická síť, v níž dochází k deformacím a periodickým porušením. Mezi takové deformace a porušení patří například stlačení tetraedrů, inverze tetraedrů (obrácení tetraedrů vrcholem dolů, přičemž spojení bazálních kyslíků zůstává zachováno – viz obr. 1.19), přesun částí tetraedrické sítě přes oktaedrickou síť atd. *Modulovanou komponentou je tedy tetraedrická síť a oktaedrická síť zůstává kontinuální.* Příklad takové struktury modulovaného 1:1 fylosilikátu je uveden na obr. 1.19, kde tetraedrická síť vytváří pásy tetraedrů s opačnou polaritou (pásy s periodickou inverzí tetraedrů), přičemž oba typy pásů obsahují tetraedry vždy spojené vrcholovými kyslíky s oktaedrickou sítí. V dalším budou takovéto tetraedry označovány jako D-tetraedry. V popisovaném případě jde tedy o zvětšování laterálních rozměrů tetraedrické sítě pomocí různých mechanismů, což je opačný efekt, než byl popsán v části 1.2.1 u některých planárních fylosilikátů. Zde se tetraedrická síť naopak přizpůsobovala ditrigonalizací (rotací tetraedrů) zmenšeným rozměrům oktaedrické sítě. Rozdíly v rozměrech sítí jsou však u modulovaných struktur větší.

Skupiny D-tetraedrů s opačnou polaritou však mohou ve struktuře modulovaného 1:1 fylosilikátu vytvářet nejen souvislé pásy, ale také **ostrůvky**, které mohou být představovány jak samostatnými šestičetnými prstenci D-tetraedrů s opačnou polaritou (obr. 1.20), ale také jejich skupinami (čtyřčlennými, pětičlennými atd.).



Obr. 1.19. Schematické zobrazení modulované struktury 1:1 fylosilikátu (antigoritu), kde je modulovanou komponentou tetraedrická síť, vytvářející pásy tetraedrů s opačnou polaritou a oktaedrická síť zůstává kontinuální (naznačeno šrafováním). Nahoře je strukturální motiv v pohledu kolmém na vrstvy a dole v pohledu rovnoběžném s vrstvami (podle Liebaua, 1985).



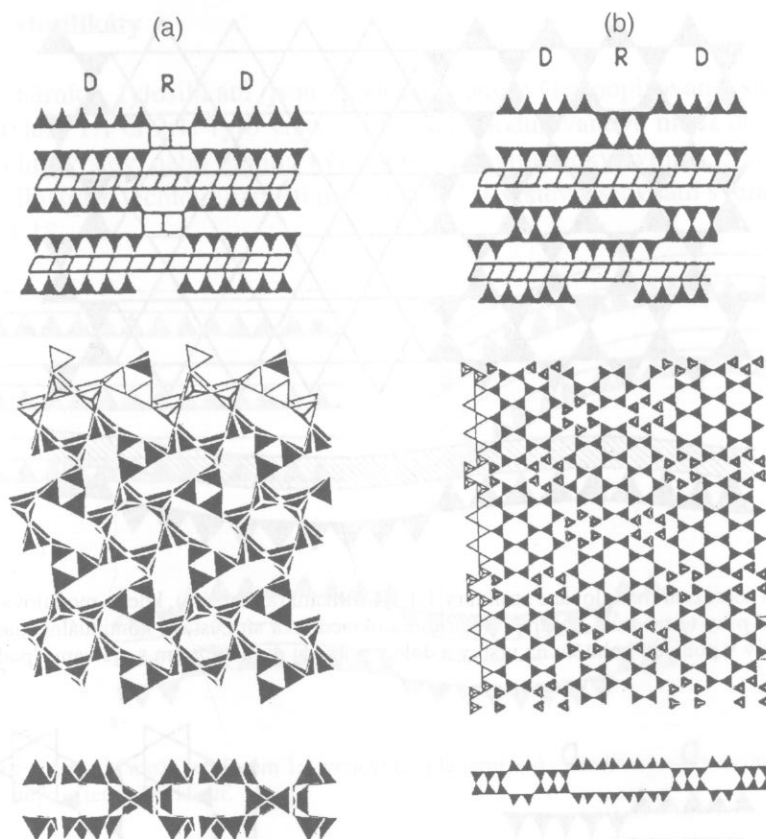
Obr. 1.20. Schematické zobrazení modulované struktury 1:1 fylosilikátu, kde modulovanou komponentou je tetraedrická síť, vytvářející ostrůvky skupin D-tetraedrů s opačnou polaritou. Oktaedrická síť zůstává kontinuální. Vpravo je v pohledu kolmém na vrstvy strukturální motiv pyrosmalitu, kde jsou ostrůvky tvořeny samostatnými šestičetnými prstenci D-tetraedrů a vlevo je schematické znázornění skupin D-tetraedrů v pohledu rovnoběžném s vrstvami (podle Guggenheima a Eggletona, 1988).

Obdobné případy vytváření periodických ostrůvků skupin tetraedrů je možno pozorovat i ve strukturách modulovaných 2:1 fylosilikátů. Zde je možno odlišit dva případy:

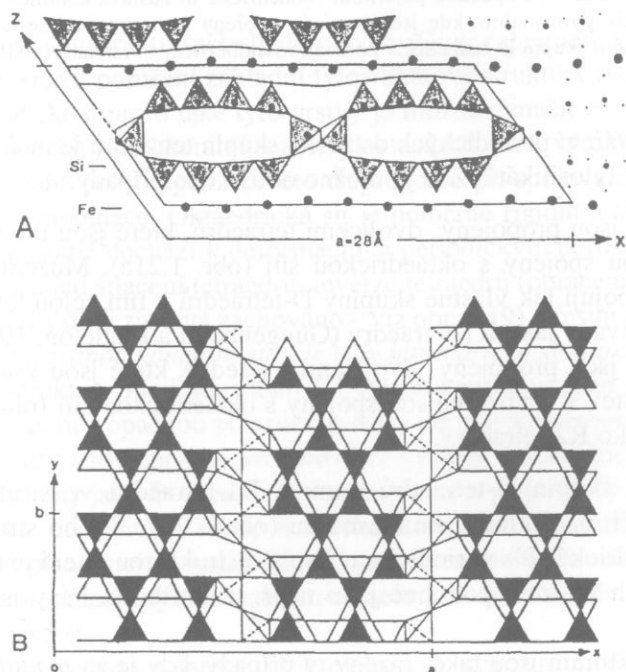
- Ostrůvky tetraedrů jsou propojeny dvojicemi tetraedrů, které jsou uloženy rovnoběžně s rovinou vrstev a nejsou spojeny s oktaedrickou sítí (obr. 1.21a). Můžeme říci, že jsou uloženy v mezivrstvích a propojují tak vlastně skupiny D-tetraedrů a tím celou tetraedrickou síť. Tyto tetraedry jsou označovány jako R1-tetraedry (Guggenheim a Eggleton, 1988).
- Ostrůvky tetraedrů jsou propojeny dvojicemi tetraedrů, které jsou však uloženy v mezivrstvích kolmo k rovině vrstev a rovněž nejsou spojeny s oktaedrickou sítí (obr. 1.21b). Tyto tetraedry jsou označovány jako R2-tetraedry.

Popsaný typ spojení skupin D-tetraedrů pomocí R1-tetraedrů ve strukturách modulovaných 2:1 fylosilikátů byl zjištěn například u minnesotaitu (obr. 1.22). V jeho struktuře je modulovanou komponentou opět tetraedrická síť s periodickou pásovou strukturou, která je tvořena pásy dvojíých, či trojíých tetraedrických řetězců, podobně jako např. u amfibolů. Pásky jsou pak spojeny R1-tetraedry.

K modulovaným strukturám jsou také řazeny ty případy, kdy je za modulovanou komponentu ve struktuře fylosilikátů považována oktaedrická síť, která není kontinuální, ale jak ukazuje obr. 1.23, je periodicky „přerušovaná“ a tomuto přerušování se přizpůsobuje také tetraedrická síť. Velikost takto vzniklých „domén“ může být různá a domény vytvářejí periodickou pásovou strukturu.

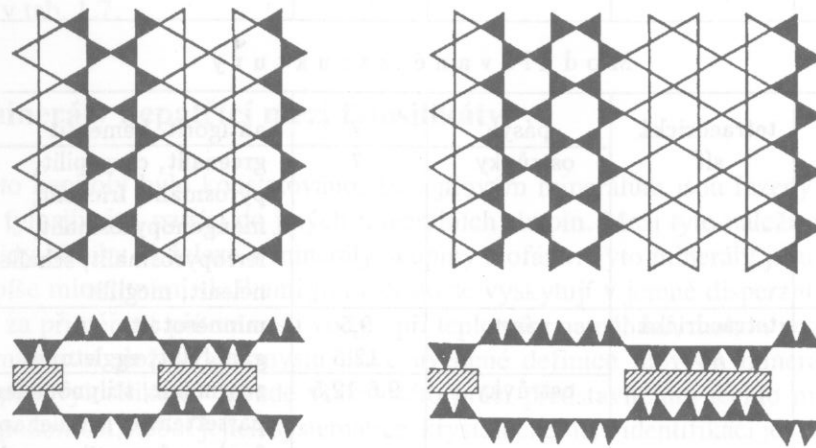


Obr. 1.21. Schematické zobrazení modulované struktury 2:1 fyllosilikátu, kde modulovanou komponentou je tetraedrická síť, vytvářející ostrůvky skupin D-tetraedrů. Oktaedrická síť zůstává kontinuální. Nahoře jsou schematicky zobrazeny dva typy spojení ostrůvků pomocí R1- a R2-tetraedrů v mezivrstvích v pohledu rovnoběžném s vrstvami. Dole jsou strukturální motivy (a) zussmanitu a (b) stilpnomelanu, dokumentující oba typy spojení R1-tetraedry u zussmanitu a R2-tetraedry u stilpnomelanu v pohledu kolmém i rovnoběžném s vrstvami. (podle Guggenheima a Eggletona, 1988 a Liebana, 1985).



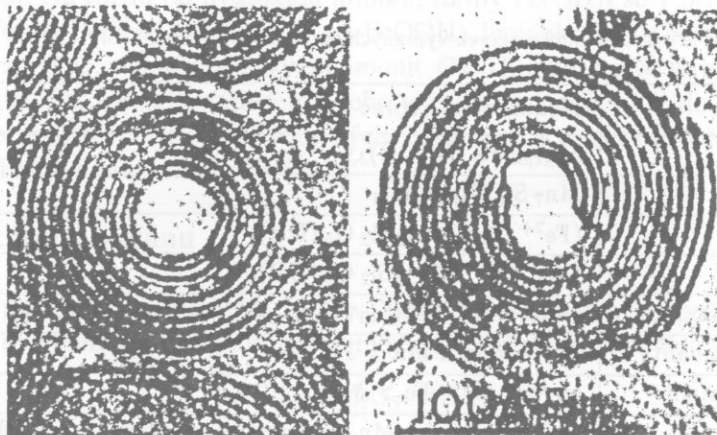
Obr. 1.22. Schematické zobrazení modulované struktury 2:1 fyllosilikátu minnesotaitu, kde modulovanou komponentou je tetraedrická síť, vytvářející pásy skupin D-tetraedrů spojené R1-tetraedry. Oktaedrická síť zůstává kontinuální. Nahoře je strukturální motiv v pohledu rovnoběžném s vrstvami (A). Dole v pohledu kolmém k vrstvám (B) (podle Guggenheima a Eggletona, 1988).

Obr. 1.23. Schematické zobrazení modulované struktury 2:1 fylosilikátu palygorskitu (vlevo) a sepiolitu (vpravo), kde je modulovanou komponentou oktaedrická síť. Domény, obsahující oktaedry s přilehlými tetraedry a skupiny invertovaných tetraedrů mezi nimi, vytvářejí periodickou pásovou strukturu. Nahoře je strukturální motiv v pohledu kolmém na vrstvy a dole v pohledu rovnoběžném s vrstvami (podle Liebaua 1985).



1.2.2.2 Cylindrické a sféroidní struktury

Do této zvláštní kategorie patří fylosilikáty, jejichž struktury obsahují vrstvy 1:1, které jsou cylindricky svinuté (viz obr. 1.18), např. do vláknitých útvarů tak, že osa vlákna je rovnoběžná s rovinou vrstev. Počet svinutých vrstev, stejně jako poloměr zakřivení může být různý, čímž mohou být vytvořena vlákna různého průměru s různě velkým prostorem uvnitř vlákna. Takový případ, zobrazující řez strukturou vlákna kolmý na jeho osu, je uveden na obr. 1.24.



Obr. 1.24. Fotografie cylindricky svinutých 1:1 vrstev vláken chrysotilu, pořízené vysoce rozlišovací elektronovou mikroskopií v řezu kolmém na osu vláken (podle Yada, 1971).

1.2.2.3 Klasifikace neplanárních fylosilikátů

Jak již bylo řešeno, klasifikace těchto fylosilikátů, která je souborně uvedena v tab. 1.6, vychází ze závěrů nomenklaturní komise AIPEA (Martin *et al.*, 1991) a práce Guggenheima a Eggletona (1988). Kritéria používaná k této klasifikaci lze shrnout do následujících bodů:

1. Typ vrstev (1:1 či 2:1).
2. Dvojměrná periodicitá vrstev. Dle tohoto kritéria jsou neplanární fylosilikáty rozděleny na fylosilikáty s modulovanou strukturou (dvojměrně periodické vrstvy) a s cylindrickou či sféroidní strukturou (dvojměrně neperiodické vrstvy).

Tabulka 1.6. Klasifikace neplanárních fylosilikátů.

Typ vrstev	Modulovaná komponenta	Konfigurace	$c \cdot \sin \beta$ (Å)	Minerál
Modulované struktury				
1:1	tetraedrická síť	pásky	7	antigorit, bementit
		ostrůvky	7	greenalit, caryopilit, pyrosmalit, friedelit, manganopyrosmalit, ferropyrosmalit, schallerit, nelenit, mcgillit
2:1	tetraedrická síť	pásky	9,5 12,5	minnesotait ganofyllit, eggletonit
		ostrůvky	9,6-12,5	zussmanit, stilpnomelan, parsettensit, lennilenapeit, ferri-, a ferrostilpnomelan
	oktaedrická síť	pásky	12,7-13,4	sepiolit, loughlinit, palygorskit, falcondoit, yofortierit
Cylindrické a sféroidní struktury				
1:1	-	trioktaedrické		chrysotil
		dioktaedrické		halloysit (neplanární)

Tabulka 1.7. Idealizované krystalochemické vzorce vybraných neplanárních fylosilikátů.

Minerál	Idealizovaný vzorec
antigorit	$Mg_{2,85} Si_2 O_5 (OH)_{3,7}$
bementit	$Mn_7 Si_6 O_{15} (OH)_8$
greenalit	$(Fe^{2+}, Mg, Mn)_3 Si_2 O_5 (OH)_4$
caryopilit	$(Mg, Fe^{2+}, Mn)_3 Si_2 O_5 (OH)_4$
pyrosmalit	$(Mn^{2+}, Fe^{2+}, Mg)_{16} (Si, Al, Fe^{3+})_{12} O_{30} (OH, Cl)_{20}$
Mn-pyrosmalit	pyrosmalit s $Mn > Fe$
Fe-pyrosmalit	pyrosmalit s $Fe > Mn$
friedelit	složením blízký Mn-pyrosmalitu, ale strukturně odlišný
nelenit	izostrukturní s friedelitem, vysoký obsah As a Fe
minnesotait	$(Fe^{2+}, Mg)_{27} Si_{26} O_{86} (OH)_{26}$
ganofyllit	$(K, Na, Ca)_6 (Mn, Fe^{2+}, Mg)_{24} (Si, Al)_{40,6} O_{96} (OH)_{16} \cdot 21H_2O$
eggletonit	ganofyllit s $Na > K$
zussmanit	$K (Fe^{2+}, Mg, Mn, Al, Fe^{3+})_{13} (Si, Al)_{18} O_{42} (OH)_{14}$
Fe ²⁺ -stilpnomelan	$K_5 Fe_{48}^{2+} Si_{63} Al_9 O_{168} (OH)_{48} \cdot 12H_2O$
Fe ³⁺ -stilpnomelan	$K_5 Fe_{48}^{3+} Si_{63} Al_9 O_{216} \cdot 36H_2O$
parsettensin	stilpnomelan bohatý Mn
sepiolit	$(Mg, Al, Fe^{3+})_8 (Si, Al)_{12} O_{30} (OH)_4 (4H_2O + 8H_2O)$
palygorskit	$(Mg, Al, Fe^{3+}, \square)_5 (Si, Al)_8 O_{20} (OH)_2 (4H_2O + 4H_2O)$
yofortierit	palygorskit bohatý Mn

3. Modulovaná komponenta (u modulovaných struktur), kterou může být buď tetraedrická nebo oktaedrická síť.
4. Chemické složení, podle něhož jsou pak rozlišovány konkrétní fylosilikáty označené mineralogickými názvy. Pro orientaci jsou krystalochemické vzorce vybraných neplanárních fylosilikátů uvedeny v tab. 1.7.

1.3 Jílové minerály nepatřící mezi fylosilikáty

V úvodu této kapitoly bylo konstatováno, že k jílovým minerálům jsou řazeny také některé jiné minerály, nežli fylosilikáty, patřící do jiných minerálních skupin. Mezi tyto náleží především některé oxidy a hydroxidy hliníku či železa a minerály skupiny alofánu. Tyto minerály jsou však ve srovnání s fylosilikáty spíše minoritními složkami jílu a často se vyskytují v jemně disperzních formách. Díky svému chování za přiměřené přítomnosti vody i při teplotním namáhání, mohou pozitivně ovlivňovat fylosilikátové majoritní složky ve smyslu dříve uvedené definice jílových minerálů. Na rozdíl od podrobného popisu fylosilikátů, nebude však v této práci představitelům těchto minerálních skupin věnována větší pozornost, neboť jejich systematické, krystalochemické a identifikační je věnováno dosti prostoru v řadě jiných mineralogických souborných pracích (např. Deer *et al.*, 1966; Čuchrov a Bonštedt-Kupletskaja, 1965; Slavík *et al.*, 1974; Brindley a Brown, 1980; Čížek *et al.*, 1981; Zoltai a Stout, 1984). V následujících odstavcích se proto omezíme jen na velmi stručný výčet aktuálních minerálů ze skupin oxidů, hydroxidů a alofánu.

1.3.1 Hydroxidy a oxidy hliníku a železa

Z těchto hydroxidů a oxidů je vhodné na tomto místě uvést především tři polymorfní modifikace $\text{Al}(\text{OH})_3$ – gibbsit, bayerit a nordstrandit. Dále jsou to oxy-hydroxidové formy $\alpha\text{-AlOOH}$ – diaspor a $\gamma\text{-AlOOH}$ – boehmit. Na rozdíl od hydroxidu hliníku, formy $\text{Fe}(\text{OH})_3$ se v přírodě nevyskytují, ale poměrně časté jsou formy FeOOH , jako goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$), lepidokrokit ($\gamma\text{-FeOOH}$) a směs hydroxidů železa, často hydratovaná, známá pod názvem limonit. Oxid hliníku lze ve formě $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sice v přírodních jílech také identifikovat, ale vzhledem k jeho vlastnostem patří spíše do doprovodných minerálů. Toto však zcela neplatí o některých oxidických, často jemně disperzních formách oxidů železa jako jsou hematit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a maghemit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

1.3.2 Minerály skupiny alofánu

Do této skupiny patří amorfni minerály, které vykazují proměnlivé zastoupení SiO_2 , Al_2O_3 a H_2O . Wada (1967) navrhl dva koncové členy alofanové řady, přičemž první odpovídá složení



a druhý pak složení



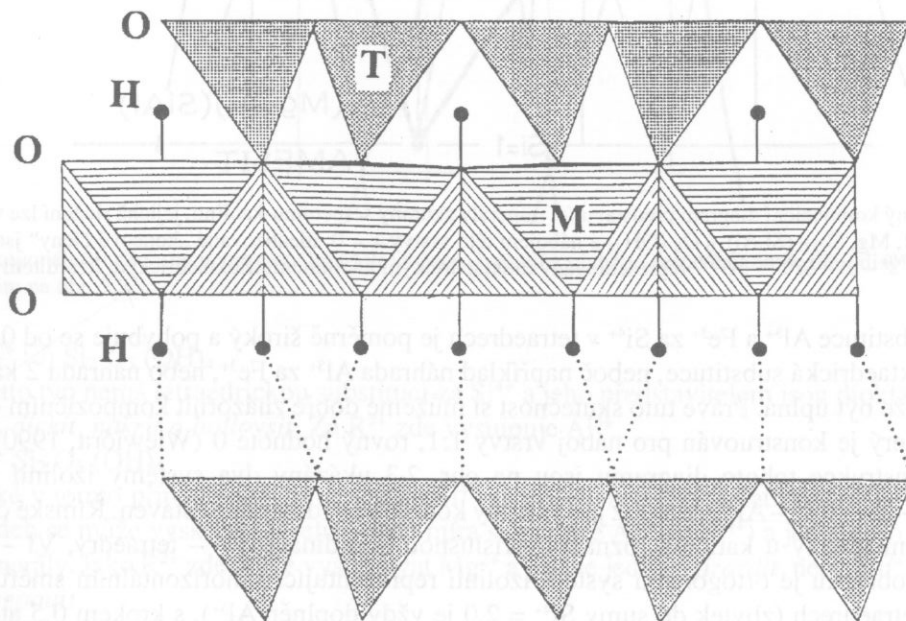
Složení jednotlivých členů této alofanové řady pak osciluje mezi složením těchto koncových členů. Druhý koncový člen je svým složením blízký imogolitu jen s tím, že tento obsahuje 2,5 molekul vody při poměru $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1:1$. Obecně lze konstatovat, že velmi často malé částice minerálů alofanové řady nevykazují strukturální uspořádanost na dlouhou vzdálenost a při teplotním namáhání se chovají dosti proměnlivě, což je především spojeno se značnou variabilitou chemického složení. Kromě běžných vločkovitých částic minerálů alofanové řady byly však také zaznamenány výskyty cylindrických částic a to zejména u imogolitu.

Kapitola 2.

Minerály skupiny serpentinu-kaolinu

2.1. Struktura a krystalochemie

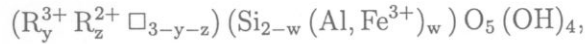
Formy přírodního výskytu a morfologie částic minerálů této skupiny jsou značně různorodé. Lze se setkat jak s dobře vyvinutými tabulkovitými krystaly (např. cronstedtit), tak s velmi jemnozrnnými agregáty různých typů, které tvoří například kaolinit. Hlavní příčinou různorodé morfologie částic je široká variabilita strukturního uspořádání těchto minerálů a právě ta byla předmětem zájmu řady autorů. Již v roce 1938 navrhl Hendricks (1938) strukturu nakritu, později byly na základě rtg. difrakčních experimentů odvozeny struktury kaolinitu (Brindley a Robinson, 1946), amesitu (Brindley *et al.*, 1951) a dickitu (Newnham a Brindley, 1956). Již z těchto prací vyplynulo, že struktura fylosilikátů skupiny serpentinu-kaolinu je složena z vrstev 1:1 (obr. 2.1) a proto bývají také označovány jako 1:1 fylosilikáty.



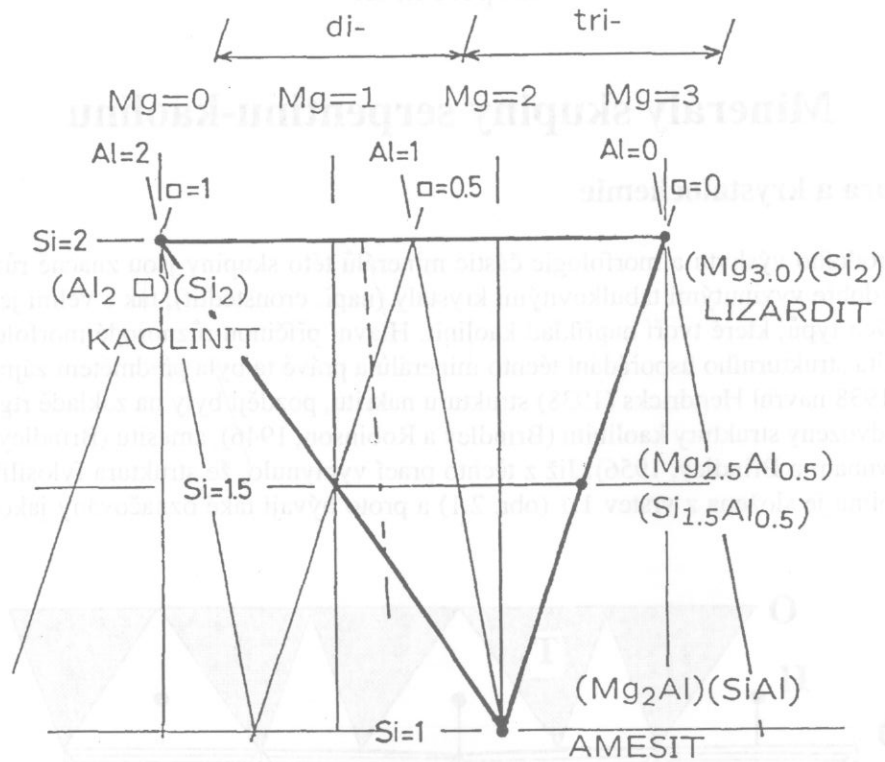
Obr. 2.1. Schematické zobrazení struktury 1:1 fylosilikátů (pohled podél roviny vrstev).

Spojení vrstev 1:1 je realizováno pomocí systému vodíkových vazeb, což bylo již předmětem úvah výše uvedených autorů, ale jejich existence byla strukturní analýzou prokázána až mnohem později (Anderson a Bailey, 1981; Rožděstvěnskaja *et al.*, 1982; Mellini, 1982). Rovina anionů oktaedrické sítě vrstvy 1:1, sousedící s tetraedrickou sítí následující vrstvy, je u těchto fylosilikátů tvořena skupinami OH (viz kapitola 1), což je právě předpoklad pro existenci mezivrstevních vodíkových vazeb O-H...O. Donorová část O-H směřuje od oktaedrické sítě k tetraedrické sítí následující 1:1 vrstvy a akceptorová část vazby H...O je pak realizována mezi vodíkovým atomem a bazálním kyslíkem této sítě (obr. 2.1).

Chemické složení minerálů skupiny serpentinu-kaolinu lze vyjádřit obecným krystalochemickým vzorcem:



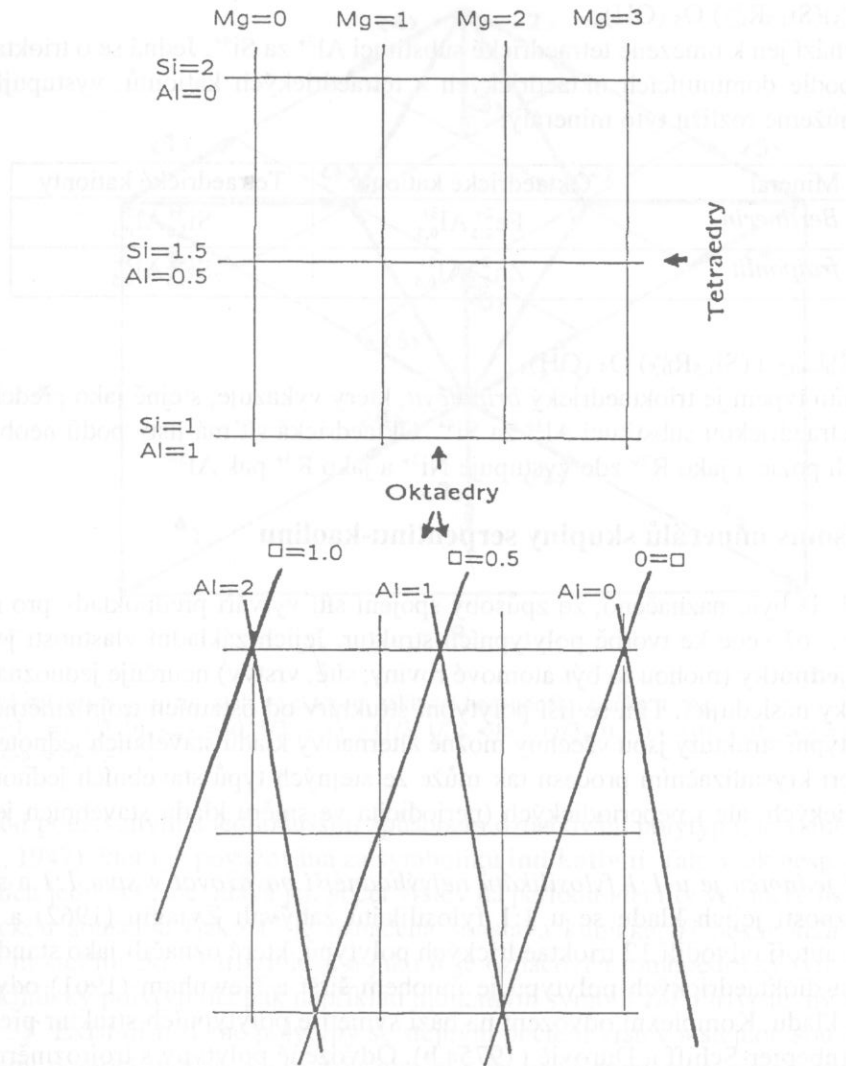
kde $w = 2y+z-3$ a náboj x vrstvy 1:1 je roven 0. Veličinou R jsou označeny oktaedrické kationty a mezi R^{2+} náleží především Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} a Mn^{2+} . Mezi R^{3+} pak náleží Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} .



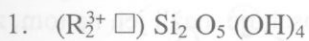
Obr. 2.2. Výsledný kompoziční diagram představující minerály skupiny serpentinu-kaolinu, jejichž složení lze vyjádřit obecným vzorcem $(\text{Al}, \text{Mg}, \square)_{3,0} (\text{Si}, \text{Al})_{2,0} \text{O}_5 (\text{OH})_4$ a nábojem této vrstvy $x = 0$. idealizované „koncové členy“ jsou v této soustavě $\text{Al}^{(\text{VI})} - \text{Mg}^{(\text{VI})} - \square - \text{Si}^{(\text{IV})} - \text{Al}^{(\text{IV})}$ reprezentovány dioktaedrickým kaolinitem, trioktaedrickým lizarditem a amesitem.

Rozsah substituce Al^{3+} a Fe^{3+} za Si^{4+} v tetraedrech je poměrně široký a pohybuje se od 0 do 1. Ještě širší je však oktaedrická substituce, neboť například náhrada Al^{3+} za Fe^{3+} , nebo náhrada 2 kationtů Al^{3+} za tři Mg^{2+} může být úplná. Právě tuto skutečnost si můžeme dobře znázornit kompozičním diagramem na obr. 2.2, který je konstruován pro náboj vrstvy 1:1, rovný hodnotě 0 (Wiewióra, 1990). Pro lepší pochopení konstrukce tohoto diagramu jsou na obr. 2.3 ukázány dva systémy izolinií v soustavě $\text{Al}^{(\text{VI})} - \text{Mg}^{(\text{VI})} - \square - \text{Si}^{(\text{IV})} - \text{Al}^{(\text{IV})}$, z nichž je výsledný kompoziční diagram sestaven. Římské číslice, uvedené jako horní indexy u kationtů, označují příslušnou koordinaci (IV – tetraedry, VI – oktaedry). V horní části obrázku je ortogonální systém izolinií reprezentující v horizontálním směru měnící se obsah Si^{4+} v tetraedrech (zbytek do sumy $\text{Si}^{4+} = 2,0$ je vždy doplněn Al^{3+}), s krokem 0,5 atomu. Izolinie ve vertikálním směru zobrazují měnící se obsah Mg^{2+} (obecně R^{2+}) v oktaedrech. Spodní část obrázku představuje neortogonální systém izolinií pro měnící se obsah Al^{3+} (obecně R^{3+}) a vakance (\square) v oktaedrech. Překrytím těchto systémů izolinií dostaneme výsledný kompoziční diagram (obr. 2.2), v jehož rozích jsou zobrazeny idealizované „koncové“ členy (v tomto případě kaolinit, lizardit a amesit). Možné substituční pole je v diagramu této soustavy vymezeno silnou čarou. Z diagramu na obr. 2.2 je také dobře viditelná smluvní hranice mezi dioktaedrickými a trioktaedrickými sítěmi ($\square_{0,5}$). Podobným způsobem lze sestavit kompoziční diagramy i pro jiné složení minerálů.

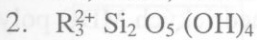
Budeme-li uvažovat idealizované složení minerálů v rámci jednotlivých kompozičních soustav a možnou variabilitu v jejich složení, můžeme mezi minerály skupiny serpentinu-kaolinu rozlišit následující hlavní kompoziční typy:



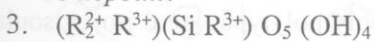
Obr. 2.3. Ortogonální (nahore) a neortogonální (dole) systém izolinií z nichž je sestaven kompoziční diagram minerálů serpentinu-kaolinu na obr. 2.2.



Tento typ nemá tetraedrickou substituci za Si^{4+} a jeho představitelem jsou dioktaedrický *kaolinit*, *dickit*, *nakrit* a *halloysit*. Za R^{3+} zde vystupuje Al^{3+} .



Také v tomto případě není tetraedrické Si^{4+} substituováno jiným kationtem (v reálných strukturách se může vyskytovat velmi malá míra substituce Al^{3+} za Si^{4+}) a jedná se o trioktaedrické minerály. Jako R^{2+} zde může vystupovat Mg^{2+} a pak se jedná o *lizardit*, nebo Ni^{2+} a pak se jedná o *nepouit*.



U tohoto typu dochází k výrazné tetraedrické substituci a to jak Al^{3+} za Si^{4+} , tak i Fe^{3+} za Si^{4+} . Jedná se rovněž o trioktaedrické minerály a podle dominujících oktaedrických a tetraedrických kationtů, vystupujících jako R^{2+} a R^{3+} , můžeme rozlišit tyto minerály:

Minerál	Oktaedrické kationty	Tetraedrické kationty
<i>amesit</i>	$Mg_2^{2+} Al^{3+}$	$Si^{4+} Al^{3+}$
<i>kellyit</i>	$Mn_2^{2+} Al^{3+}$	$Si^{4+} Al^{3+}$
<i>cronstedtit</i>	$Fe_2^{2+} Fe^{3+}$	$Si^{4+} Fe^{3+}$

4. $(R_{2,5}^{2+} R_{0,5}^{3+})(Si_{1,5}R_{0,5}^{3+}) O_5 (OH)_4$
Zde dochází jen k omezené tetraedrické substituci Al^{3+} za Si^{4+} . Jedná se o trioktaedrické minerály a podle dominujících oktaedrických a tetraedrických kationtů, vystupujících jako R^{2+} a R^{3+} , můžeme rozlišit tyto minerály:

Minerál	Oktaedrické kationty	Tetraedrické kationty
<i>Berthierin</i>	$Fe_{2,5}^{2+} Al_{0,5}^{3+}$	$Si_{1,5}^{4+} Al_{0,5}^{3+}$
<i>fraipontit</i>	$Zn_{2,5}^{2+} Al_{0,5}^{3+}$	$Si_{1,5}^{4+} Al_{0,5}^{3+}$

5. $(R_{1,75}^{2+} R_{1,0}^{3+} \square_{0,25})(Si_{1,5}R_{0,5}^{3+}) O_5 (OH)_4$
Posledním typem je trioktaedrický *brindleyit*, který vykazuje, stejně jako předchozí typ, omezenou tetraedrickou substituci Al^{3+} za Si^{4+} . Oktaedrická síť má jistý podíl neobsazených kationtových pozic a jako R^{2+} zde vystupuje Ni^{2+} a jako R^{3+} pak Al^{3+} .

2.1.1 Polytypismus minerálů skupiny serpentinu-kaolinu

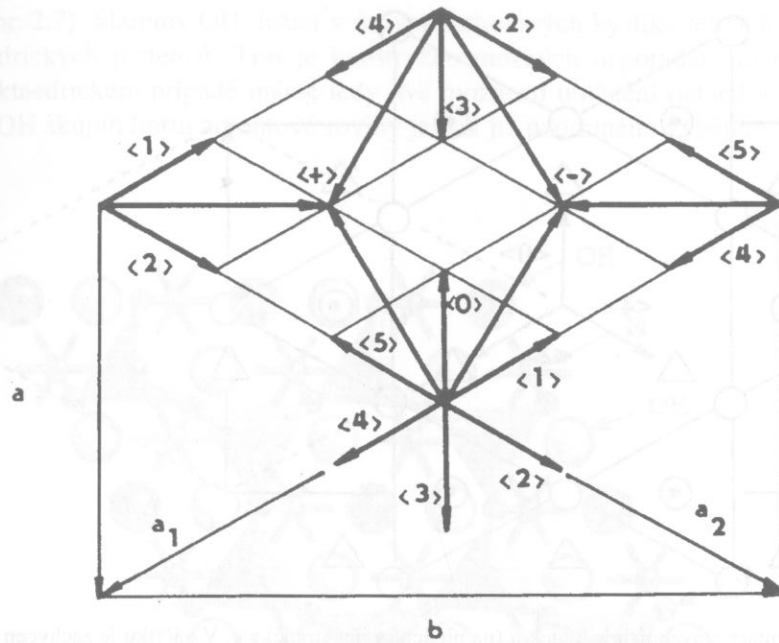
V kapitole 1 již bylo naznačeno, že způsoby spojení sítí vytváří předpoklady pro různý klad sítí (vrstev) na sebe, což vede ke tvorbě polytypních struktur. Jejich základní vlastností je to, že poloha jedné **stavební jednotky** (mohou to být atomové roviny, síť, vrstvy) neurčuje jednoznačně polohu, či orientaci jednotky následující. Tím se liší polytypní struktury od ostatních trojrozměrně periodických struktur. U polytypní struktury jsou všechny možné alternativy kladů stavebních jednotek geometricky ekvivalentní a při krystalizačním procesu tak může ze stejných typů stavebních jednotek vznikat řada nejen periodických, ale i neperiodických (periodicita ve směru kladu stavebních jednotek chybí) struktur.

Za stavební jednotku je u 1:1 fylosilikátů nejvýhodnější považovat vrstvu 1:1 a systematickým odvozením možností jejich kladu se u 1:1 fylosilikátů zabývali Zvjagin (1962) a Bailey (1963, 1969). Uvedení autoři odvodili 12 trioktaedrických polytypů, které označili jako standardní, či regulární. Variabilita dioktaedrických polytypů je mnohem širší a Newnham (1961) odvodil všech 36 možností jejich kladu. Komplexní odvození na bázi symetrie polytypních struktur předložili pro 1:1 fylosilikáty Dornberger-Schiff a Ďurovič (1975a,b). Odvozené polytypy s trojrozměrně periodickou strukturou označili jako MDO (Maximum Degree of Order) polytypy. Autoři navíc jako první zdůraznili faktor symetrie obsazení oktaedrických pozic a z tohoto hlediska zavedli rozdělení oktaedrických sítí na homo-, meso-, a heterooktaedrické. Variabilita možného kladu stavebních jednotek totiž závisí spíše na tom, který z těchto typů oktaedrické sítě polytyp obsahuje, nežli jen na tom, zda je síť tri-, nebo dioktaedrická. Trioktaedrická síť může totiž být například mesooktaedrická a variabilita kladu stavebních jednotek bude potom odpovídat mesooktaedrickém případu. Takže homooktaedrických MDO polytypů je 12 a mesooktaedrických 36. Počet heterooktaedrických MDO polytypů je větší.

Pro popis kladu stavebních jednotek zavedli Dornberger-Schiff a Ďurovič (1975 a,b) tzv. **deskriptivní** symboliku, která přesně specifikuje způsob jejich uložení. Tento způsob symboliky je zobecněným forem, které pro popis polytypních struktur použil Zvjagin (1962, 1967) a zásady tvorby symbolů jsou společné pro všechny skupiny fylosilikátů. Deskriptivní symboly polytypů, které jsou v souladu s doporučením společné komise IUCr a IMA (Guiniér *et al.*, 1984) jsou obecně dvojřádkové typu:

$$B_0 \quad B_1 \quad B_2 \quad B_3 \quad \dots , \\ v_{01} \quad v_{12} \quad v_{23}$$

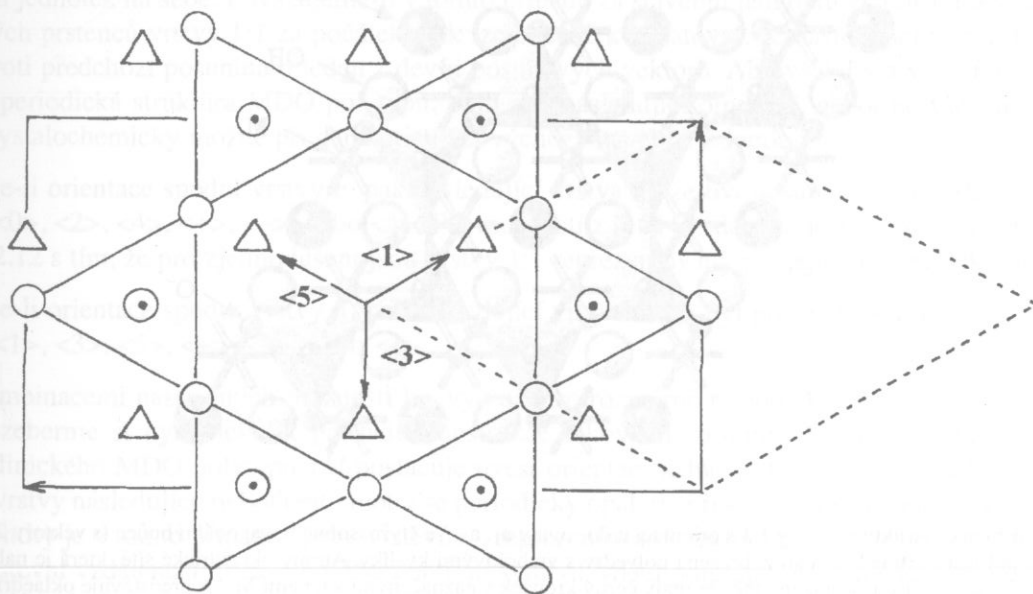
přičemž B_i v prvním řádku označují orientaci jednotlivých stavebních jednotek a $v_{i,i+1}$ označují vektory posunu počátku $(i+1)$ -té stavební jednotky oproti i -té stavební jednotce. Posuny mezi stavebními jednotkami lze u polytypů vyjádřit devíti posunovými vektory $\langle 0 \rangle$, $\langle 1 \rangle$, $\langle 2 \rangle$, $\langle 3 \rangle$, $\langle 4 \rangle$, $\langle 5 \rangle$, $\langle + \rangle$, $\langle - \rangle$, $\langle * \rangle$, jejichž specifikace je podle Dornberger-Schiff a Ďuroviče (1975a,b) uvedena na obr. 2.4. Pro snadnější odlišení vektorů v textu bylo zavedeno smluvní označení posunových vektorů v závorkách.



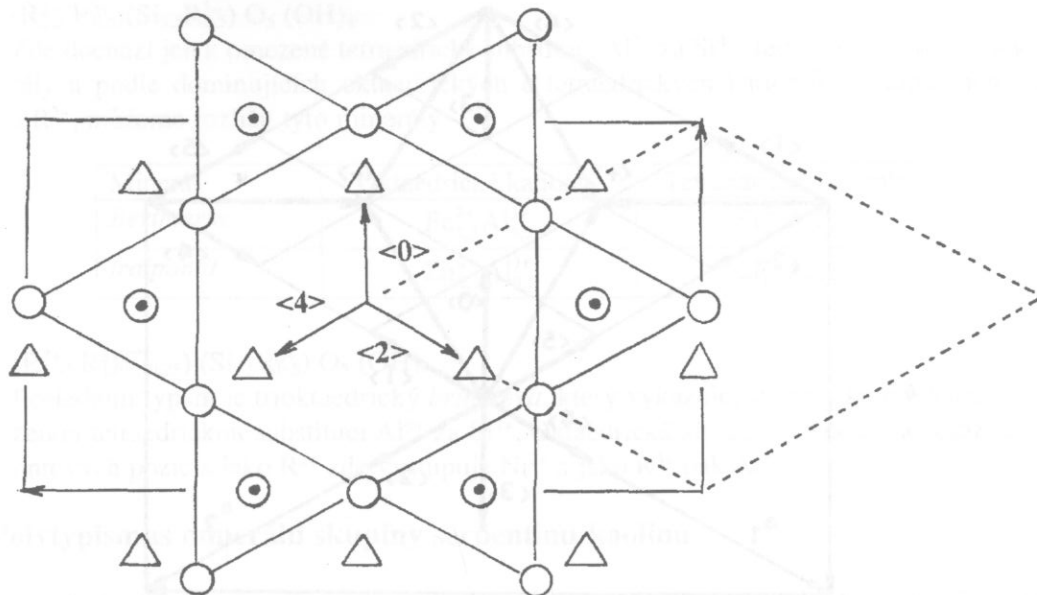
Obr. 2.4. Posunové vektory v a jejich vztah k vektorům základní hexagonální buňky a_1, a_2 :

$\langle 0 \rangle = (-1/3, -1/3)$, $\langle 1 \rangle = (-1/3, 0)$, $\langle 2 \rangle = (0, 1/3)$, $\langle 3 \rangle = (1/3, 1/3)$, $\langle 4 \rangle = (1/3, 0)$, $\langle 5 \rangle = (0, -1/3)$, $\langle * \rangle = (0, 0)$,
 $\langle + \rangle = (-1/3, 1/3)$, $\langle - \rangle = (1/3, -1/3)$.

Jiným, častěji používaným a jednodušším způsobem označování polytypů, je symbolika Ramsdellova (Ramsdell, 1947), která je považována za symboliku **indikativní**. Tato však nespecifikuje způsob uložení stavebních jednotek, ale udává jen počet vrstev na periodu identity ve směru ukládání jednotek a krystalografickou soustavu (jako C je označena soustava kubická, H hexagonální, T trigonální, O rombická, M monoklinická, A triklinická a jako R je označován romboedrický typ mřížky). Jednovrstevný monoklinický polytyp má pak například indikativní symbol $1M$ a třívrstevný trigonální polytyp má symbol $3T$. Existují-li různé polytypy se stejným počtem vrstev a stejnou soustavou, pak jsou formálně odlišeny pomocí indexů, které jsou uvedeny za označením soustavy. Například dva různé dvojevrstevné hexagonální polytypy jsou odlišeny indexy 1 a 2 ($2H_1$ a $2H_2$).



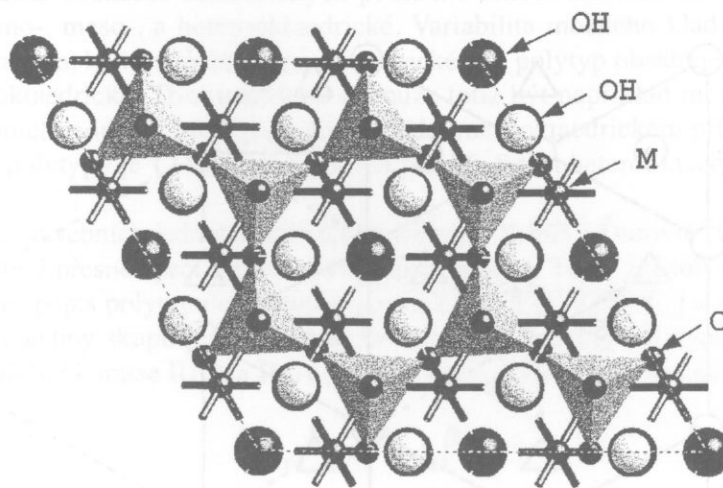
Obr. 2.5. Dva typy orientace stavebních jednotek u a e (na další straně).



Obr. 2.5. Dva typy orientace stavebních jednotek u (na předcházející straně) a e . V náčrtku je zachycen fragment tetraedrické sítě (prázdné kroužky označují kyslíky a plné tetraedrické kationty) a fragment roviny oktaedrických kationtů (trojúhelníky) v pohledu kolmo k vrstvě. Počátek je volen ve středu tetraedrického prstence. Posunové vektory $\langle 1 \rangle$, $\langle 3 \rangle$, $\langle 5 \rangle$ definují orientaci oktaedrických kationtů u a vektory $\langle 0 \rangle$, $\langle 2 \rangle$, $\langle 4 \rangle$ orientaci e . Vektory ortogonální rovinné základní buňky a a b jsou vyznačeny plnými čarami a menší hexagonální buňka (s vektory a_1 a a_2) je vymezena čárkovaně.

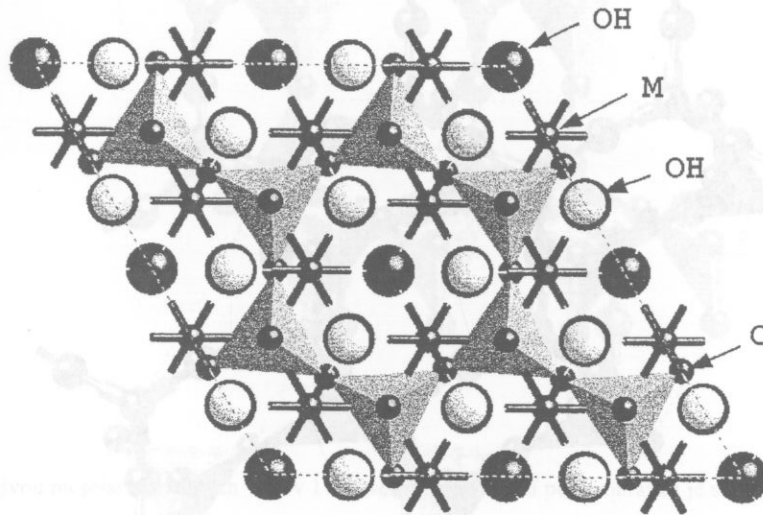
Orientace stavebních jednotek

Orientaci stavební jednotky, vůči zavedené souřadnicové soustavě, lze v homooktaedrickém případě popsat trojicí vektorů $\langle 0 \rangle$, $\langle 2 \rangle$, $\langle 4 \rangle$, což je označováno symbolem e nebo trojicí $\langle 1 \rangle$, $\langle 3 \rangle$, $\langle 5 \rangle$ a tato je označována symbolem u . Tyto dva typy orientace jsou schematicky znázorněny na obr. 2.5, kde jsou zobrazeny jen fragmenty tetraedrické sítě a roviny oktaedrických kationtů, společně s vyznačením obou možných základních buněk – ortogonální a hexagonální. Doplníme-li zobrazení o další atomy oktaedrické sítě (skupiny OH, ležící v úrovni vrcholových kyslíků tetraedrů a ty, které leží v horní aniontové rovině oktaedrické sítě) vidíme, že doplněné pozice OH skupin horní aniontové roviny jsou pro u orientaci definovány trojicí vektorů $\langle 0 \rangle$, $\langle 2 \rangle$, $\langle 4 \rangle$ (viz obr. 2.6) a pro e orientaci trojicí vektorů $\langle 1 \rangle$,



Obr. 2.6. Projekce struktury vrstvy 1:1 s orientací u do roviny a_1 , a_2 . Ve čtyřnásobné hexagonální buňce (s vektory $2a_1$ a $2a_2$) je nejnižší položená tetraedrická síť zobrazená polyedry s vrcholovými kyslíky. Atomy oktaedrické sítě, která je naložena na tuto tetraedrickou síť jsou zobrazeny tak, že malý černý kroužek s naznačenými vazbami M - A představuje oktaedrické kationty M, velký černý kroužek představuje OH ležící v úrovni vrcholových kyslíků tetraedrů a velký bílý kroužek představuje OH skupiny horní aniontové roviny oktaedrické sítě.

$\langle 3 \rangle$, $\langle 5 \rangle$ (viz obr. 2.7). Skupiny OH, ležící v úrovni vrcholových kyslíků tetraedrů jsou lokalizovány do středu tetraedrických prstenců. Tím je konstrukce možných uspořádání uvnitř 1:1 vrstvy uzavřena. V homooktaedrickém případě máme tedy dvě možnosti umístění oktaedrických kationtů a následné umístění OH skupin horní aniontové roviny je pak již podmíněno výběrem jedné z těchto možností.



Obr. 2.7. Projekce struktury vrstvy 1:1 s orientací e do roviny a_1, a_2 . Ve čtyřnásobné hexagonální buňce (s vektory $2a_1$ a $2a_2$) je nejnižší položená tetraedrická síť'zobrazena polyedry s vrcholovými kyslíky. Atomy oktaedrické sítě, která je naložena na tuto tetraedrickou síť' jsou zobrazeny tak, malý černý kroužek s naznačenými vazbami M - A představuje oktaedrické kationty M, velký černý kroužek představuje OH ležící v úrovni vrcholových kyslíků tetraedrů a velký bílý kroužek představuje OH skupiny horní aniontové roviny oktaedrické sítě.

V mesooktaedrickém případě je trojice vektorů definující orientaci u či e redukována jen na jeden vektor, určující odlišně obsazenou oktaedrickou pozici od zbývajících dvou.

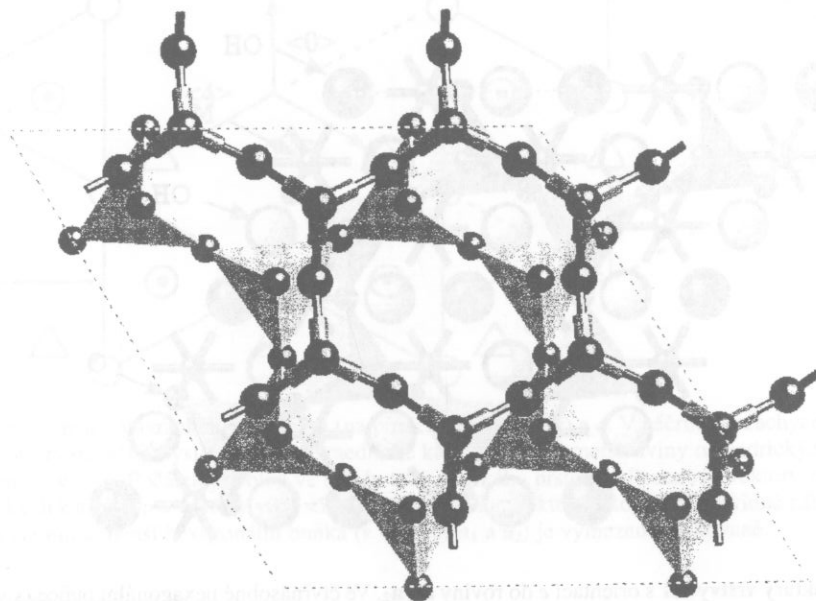
Posuny mezi vrstvami 1:1

V úvodu této kapitoly bylo řečeno, že v polytypních strukturách existuje více možností kladu stavebních jednotek na sebe. Považujeme-li v tomto případě za stavební jednotku vrstvy 1:1 a střed tetraedrických prstenců vrstvy 1:1 za počátek, pak lze obecně konstatovat, že následující vrstva 1:1 může být oproti předchozí posunuta o jeden z devíti posunových vektorů. Aby však byla vytvořena trojrozměrně periodická struktura MDO polytypu, platí zde následující omezení, neboť ne všechny posuny jsou krystalochemicky možné při dané orientaci výchozí stavební jednotky:

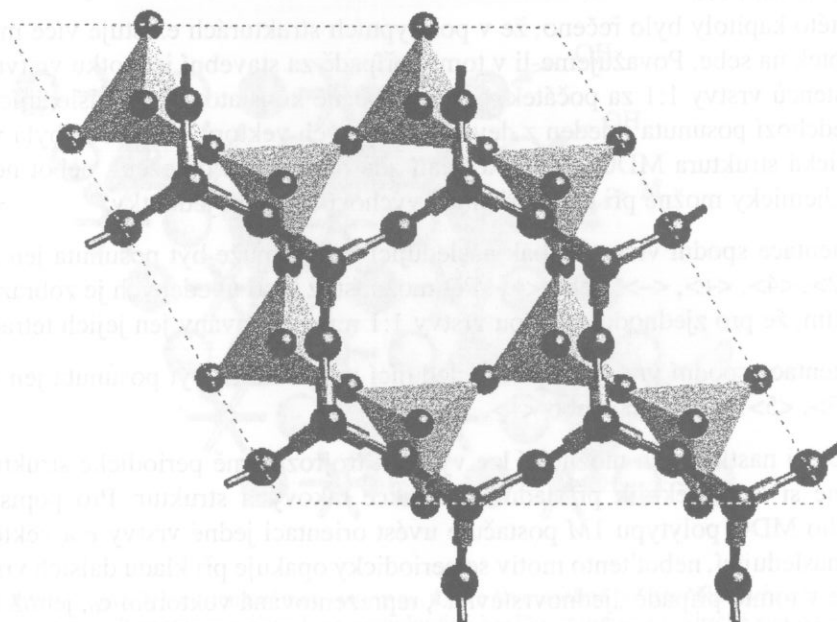
- je-li orientace spodní vrstvy e , pak následující vrstva může být posunuta jen o jeden z vektorů $\langle 0 \rangle$, $\langle 2 \rangle$, $\langle 4 \rangle$, $\langle + \rangle$, $\langle - \rangle$, nebo $\langle * \rangle$. Pět možností z šesti uvedených je zobrazeno na obr. 2.8 až 2.12 s tím, že pro zjednodušení jsou vrstvy 1:1 reprezentovány jen jejich tetraedrickými sítěmi,
- je-li orientace spodní vrstvy u , pak následující vrstva může být posunuta jen o jeden z vektorů $\langle 1 \rangle$, $\langle 3 \rangle$, $\langle 5 \rangle$, $\langle + \rangle$, $\langle - \rangle$, nebo $\langle * \rangle$.

Kombinacemi nastíněných možností lze vytvořit trojrozměrně periodické struktury MDO polytypů. Rozeberme si nyní několik příkladů konstrukce takových struktur. Pro popis jednovrstevného monoklinického MDO polytypu $1M$ postačuje uvést orientaci jedné vrstvy e a vektor $\langle 0 \rangle$, definující posun vrstvy následující, neboť tento motiv se periodicky opakuje při kladu dalších vrstev na sebe. Perioda identity je v tomto případě „jednovrstevná“, reprezentovaná vektorem c_0 , jehož velikost odpovídá mezivrstevní vzdálenosti (cca 7 Å). Deskriptivní symbol MDO polytypu pak bude $1e_0$ (rovné závorky vymezují periodu identity). Výsledná struktura je monoklinická a její základní buňku lze tedy definovat vektory $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}_0 - \mathbf{a}/3$. Trojvrstevný trigonální MDO polytyp $3T$, s deskriptivním symbolem $1e_0 e_4 e_2$,

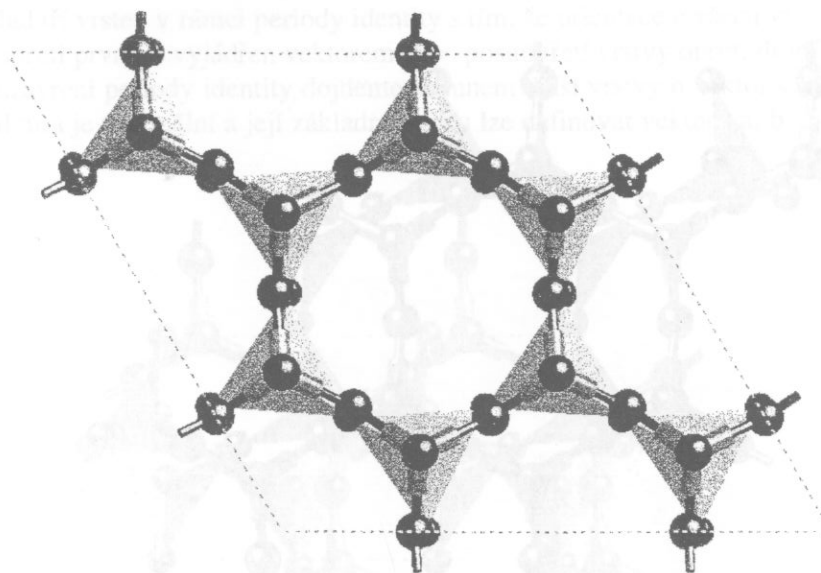
představuje klad tří vrstev v rámci periody identity s tím, že orientace e všech vrstev je stejná a posun druhé vrstvy oproti první je vyjádřen vektorem $\langle 0 \rangle$, posun třetí vrstvy oproti druhé je vyjádřen vektorem $\langle 4 \rangle$ a k uzavření periody identity dojdeme posunem další vrstvy o vektor $\langle 2 \rangle$ oproti vrstvě třetí. Výsledná struktura je trigonální a její základní buňku lze definovat vektory \mathbf{a} , \mathbf{b} , $3\mathbf{c}_0$.



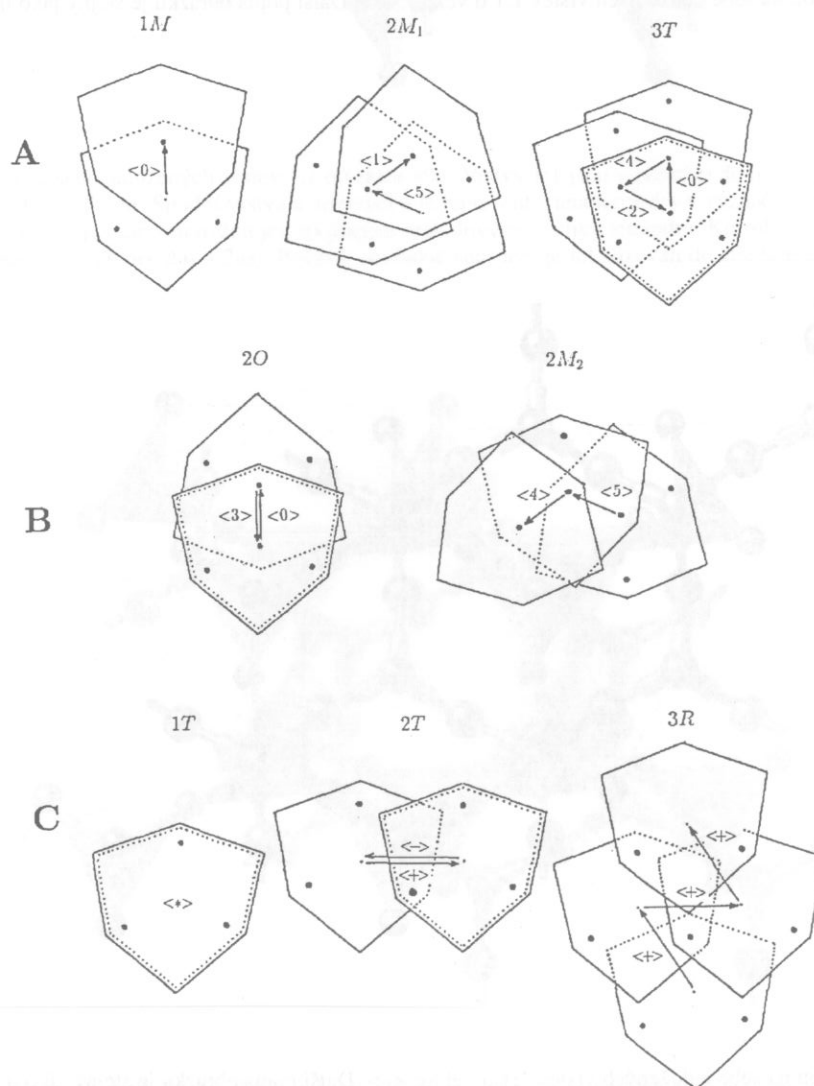
Obr. 2.8. Posun dvou na sebe naložených vrstev 1:1 o vektor $\langle 0 \rangle$. Vrstvy 1:1 jsou v projekci do roviny \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 reprezentovány jen jejich tetraedrickými sítěmi. Spodní vrstva s orientací e je reprezentována tetraedry s vyznačenými vrcholovými kyslíky a horní posunutá vrstva je reprezentována jen spojenými vrcholovými kyslíky tetraedrů. Ke zobrazení je použita čtyřnásobná hexagonální buňka (s vektory $2\mathbf{a}_1$ a $2\mathbf{a}_2$). Počátek souřadné soustavy je lokalizován do středu tetraedrického prstence spodní vrstvy.

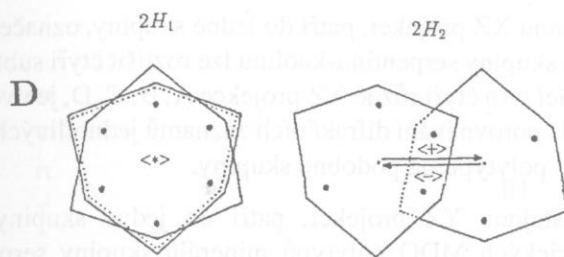


Obr. 2.9. Posun dvou na sebe naložených vrstev 1:1 o vektor $\langle 2 \rangle$. Další popis obrázku je stejný jako u obr. 2.8.



Obr. 2.12. Posun dvou na sebe naložených vrstev 1:1 o vektor $\langle * \rangle$. Další popis obrázku je stejný jako u obr. 2.8.





Obr. 2.13. Klad vrstev u jednotlivých jedno-, dvou- a třívrstevných homooktaedrických MDO polytypů (v projekci kolmo k vrstvám), které jsou rozděleny na subfamilie A, B, C a D. Každá 1:1 vrstva je reprezentována ditrigonem tetraedrické sítě s vyznačenými pozicemi oktaedrických kationtů. Poslední (horní) vrstva je reprezentována jen ditrigonem tetraedrické sítě, uzavírajícím periodu identity polytypu. Šípkami jsou vyznačeny posunové vektory mezi vrstvami.

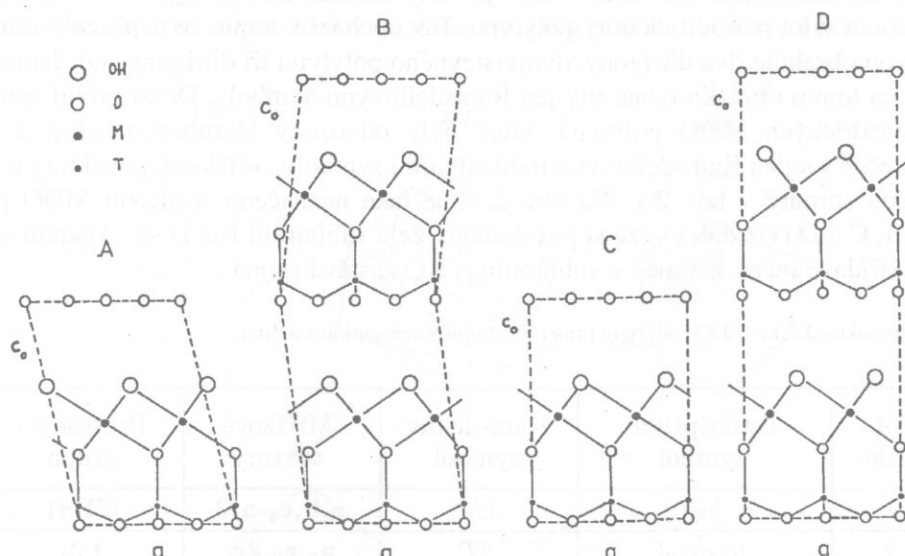
Pro ilustraci kladu stavebních jednotek (vrstev 1:1) u jednotlivých jedno-, dvou- a třívrstevných MDO polytypů jsou na obr. 2.13 uvedeny jejich schematizované projekce (kolmo k vrstvám), kde je každá 1:1 vrstva polytypu reprezentována jen jedním ditrigonem tetraedrické sítě s vyznačenými pozicemi oktaedrických kationtů. Posunové vektory mezi středy ditrigonů (definované na obr. 2.4) vyjadřují posuny mezi jednotlivými vrstvami polytypů, při jejich postupném kladu od spodní k horní vrstvě. Do schematického znázornění sekvence vrstev je vždy zařazen také ditrigon horní tetraedrické sítě vrstvy 1:1, která uzavírá periodu identity polytypu. Tak dochází k tomu, že např. zobrazení jednovrstevného polytypu obsahuje dva ditrigony, dvojevrstevného polytypu tři ditrigony, atd. Jednotlivé MDO polytypy jsou na tomto obrázku označeny jen Ramsdellovými symboly. Deskriptivní symboly všech 12-ti homooktaedrických MDO polytypů, které byly odvozeny Dornberger-Schiff a Ďurovičem (1975a,b), společně s jejich Ramsdellovými indikativními symboly, mřížkovými vektory a prostorovými grupami jsou shrnuty v tab. 2.1. Na obr. 2.13 je také naznačeno rozdělení MDO polytypů na subfamilie A, B, C a D (viz dále) a lze si povšimnout, že u subfamilií B a D se s kladem vrstev orientace ditrigonů střídavě mění, zatímco u subfamilií A a C zůstává stejná.

Tabulka 2.1. Homooktaedrické MDO polytypy minerálů skupiny serpentinu-kaolinu.

Poř. číslo	Deskriptivní symbol	Ramsdellův symbol	Mřížkové vektory	Prostorová grupa
1	$ e_0 $	1M	$\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}_0 - \mathbf{a}/3$	$C1m1$
2	$ e_0e_4e_2 $	3T	$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, 3\mathbf{c}_0$	$P3_1$
3	$ u_5u_1 $	2M ₁	$\mathbf{a}, \mathbf{b}, 2\mathbf{c}_0 - \mathbf{a}/3$	$C1c1$
4	$ e_0u_3 $	2O	$\mathbf{a}, \mathbf{b}, 2\mathbf{c}_0$	$Ccm2_1$
5	$ e_0u_5e_4u_3e_2u_1 $	6H	$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, 6\mathbf{c}_0$	$P6_1$
6	$ u_5e_4 $	2M ₂	$\mathbf{a}, \mathbf{b}, 2\mathbf{c}_0 - \mathbf{b}/3$	$Cc11$
7	$ e_* $	1T	$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{c}_0$	$P31m$
8	$ e_+e_+e_+ $	3R	$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, 3\mathbf{c}_0$	$R3$
9	$ e_-e_+ $	2T	$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, 2\mathbf{c}_0$	$P31c$
10	$ e_*u_* $	2H ₁	$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, 2\mathbf{c}_0$	$P6_3cm$
11	$ e_+u_- $	2H ₂	$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, 2\mathbf{c}_0$	$P6_3$
12	$ e_+u_+e_+u_+e_+u_+ $	6R	$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, 6\mathbf{c}_0$	$R3c1$

Struktury MDO polytypů lze rozdělit do několika skupin a to podle projekcí jejich struktury do rovin XZ a YZ (Ďurovič, 1981). Označení os X, Y, Z je v tomto případě zavedeno pro ortogonální souřadný systém. Této skutečnosti bylo využito k jednotné klasifikaci MDO polytypů fylosilikátů (Weiss a Ďurovič, 1985), která vychází z následujících zásad:

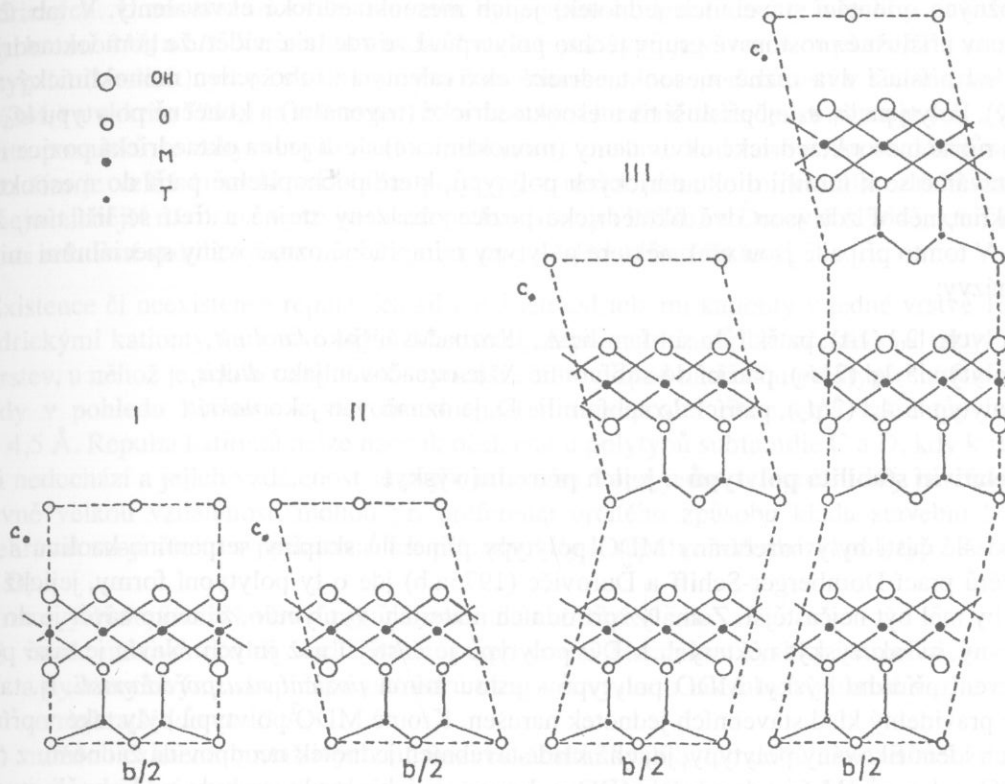
1. MDO polytypy, které mají stejnou XZ projekci, patří do jedné skupiny, označené jako **subfamilie**. U MDO polytypů minerálů skupiny serpentinu-kaolinu lze rozlišit čtyři subfamilie A, B, C a D. Schematický náčrt, představující tyto čtyři různé XZ projekce A, B, C, D, je uveden na obr. 2.14. Bailey (1969) dospěl na základě porovnávání difrakčních záznamů jednotlivých polytypů k možnému rozdělení „standardních“ polytypů na podobné skupiny.
2. MDO polytypy, které mají stejnou YZ projekci, patří do jedné skupiny, označené jako **MDO-grupa**. U homooktaedrických MDO polytypů minerálů skupiny serpentinu-kaolinu je takových MDO-grup pět I, II, III, IV a V. Schematický náčrt představující čtyři z těchto pěti různých YZ projekcí I, II, III, IV, je uveden na obr. 2.15.
3. Každý z 12-ti homooktaedrických MDO polytypů minerálů skupiny serpentinu-kaolinu tedy náleží jedné subfamilií a jedné MDO-grupě. Podle příslušnosti MDO polytypů k subfamiliím a MDO-grupám lze sestavit křížovou klasifikační tabulku (tab. 2.2), která má velký význam při identifikaci polytypů difrakčními metodami. Jak vyplývá z této tabulky, je totiž pro určení konkrétního polytypu postačující, určíme-li subfamilií a MDO-grupu do níž polytyp náleží. Klasifikace zmíněných MDO polytypů 1:1 fylsilikátů je uvedena v tabulce 2.2, kde jsou pro označení MDO polytypů použity Ramsdellovy indikativní symboly.



Obr. 2.14. Schematický náčrt projekce struktury homooktaedrických MDO polytypů 1:1 fylsilikátů na rovinu XZ. Čtyři typy projekcí odpovídají subfamiliím A, B, C, D.

Tabulka 2.2. Klasifikační tabulka homooktaedrických MDO polytypů 1:1 fylsilikátů.

		XZ projekce (subfamilie)			
		A	B	C	D
YZ projekce (MDO-grupa)	I	1M	2O	1T	2H ₁
	II	-	2M ₂	3R	6R
	III	2M ₁	-	2T	2H ₂
	IV	3T	-	-	-
	V	-	6H	-	-



Obr. 2.15. Schematický náčrt projekce struktury homooktaedrických MDO polytypů 1:1 fyllosilikátů na rovinu YZ. Čtyři z celkových pěti možných typů projekcí odpovídají MDO-grupám I, II, III, IV.

Podobný postup jako u homooktaedrických MDO polytypů může být aplikován na mesooktaedrické polytypy jen s tím, že v tomto případě jsou do úvah zahrnuty různé možnosti orientace jedné ze tří oktaedrických pozic, která je odlišně obsazena na rozdíl od zbývajících dvou. Tím se zvýší počet možností různého kladu stavebních jednotek a tím i počet různých MDO polytypů z 12-ti na 36. Trojice vektorů definující orientaci u či e je v deskriptivním symbolu redukována na jeden vektor, definující tuto odlišně obsazenou pozici. Tuto skutečnost si ukážeme na MDO polytypech subfamilie A, kdy k homooktaedrickým polytypům $|e_0|$, $|e_0 e_4 e_2|$ a $|u_5 u_1|$ budou v tab. 2.3 přiřazeny (po za-

Tabulka 2.3. Homooktaedrické a jim odpovídající mesooktaedrické MDO polytypy minerálů skupiny serpentinu-kaolinu, patřící do subfamilie A.

Poř. číslo	Homooktaedrické polytypy	Mesooktaedrické polytypy	Prostorová grupa
1	$ e_0 $	$ 0_0 $	$C1m1$
		$ 2_0 $	$C1$
2	$ e_0 e_4 e_2 $	$ 0_0 4_4 2_2 $	$P3_1$
		$ 4_0 2_4 0_2 $	$P3_1$
		$ 2_0 0_4 4_2 $	$P3_1$
3	$ u_5 u_1 $	$ 5_3 1_3 $	$C1c1$
		$ 3_5 3_1 $	$C1c1$
		$ 5_5 1_1 $	$C1c1$
		$ 1_5 5_1 $	$C1c1$

hnutí možných orientací stavebních jednotek) jejich mesooktaedrické ekvivalenty. V tab. 2.3 jsou také uvedeny příslušné prostorové grupy těchto polytypů. Lze zde také vidět, že homooktaedrickému polytypu le_0 přísluší dva různé mesooktaedrické ekvivalenty (z toho jeden monoklinický a jeden triklinický). Polytypu $le_0 e_4 e_2$ přísluší tři mesooktaedrické (trigonální) a konečně polytypu $lu_5 u_1$ přísluší čtyři různé mesooktaedrické ekvivalenty (monoklinické). Je-li jedna oktaedrická pozice neobsazena, dostáváme se k rodině dioktaedrických polytypů, které pochopitelně patří do mesooktaedrických struktur, neboť zde jsou dvě oktaedrické pozice obsazeny stejně a třetí se liší tím, že není obsazena. V tomto případě jsou však některé polytypy mimořádně označovány speciálními mineralogickými názvy:

- polytyp $l2_0$ ($1A$), patří do subfamilie A, je označován jako *kaolinit*,
- polytyp $l5_3 1_3$ ($2M_1$), patří do subfamilie A, je označován jako *dickit*,
- polytyp $l5_4 4_+$ ($2M_2$), patří do subfamilie D, je označován jako *nakrit*.

2.1.1.1 Relativní stabilita polytypů a jejich přírodní výskyt

V předešlé části byly rozebírány MDO polytypy minerálů skupiny serpentinu-kaolinu s tím, že podle závěrů prací Dornberger-Schiff a Ďuroviče (1975a,b) jde o ty polytypní formy, jejichž výskyt v přírodě by měl být nejčastější. Z analýz přírodních materiálů vyplynulo, že tento závěr je do značné míry správný, avšak výskyt některých MDO polytypů je častější než jiných. Navíc je také poměrně častým jevem přírodní výskyt MDO polytypů s jistou mírou *poziční neuspořádanosti*, tj. takových u nichž je pravidelný klad stavebních jednotek narušen. Kromě MDO polytypů byly také v přírodních materiálech identifikovány polytypy, jejichž klad stavebních jednotek neodpovídá žádnému z odvozených MDO polytypů. Mezi takové ne-MDO polytypy, jejichž struktura byla podrobněji studována, patří například dvojrstevné polytypy amesitu (Hall a Bailey, 1979; Wiewióra *et al.*, 1991), 6-ti vrstevné polytypy amesitu a cronstedtitu (Steadman a Nuttal, 1962; 1963).

Tabulka 2.4. Výskyt MDO polytypů minerálů skupiny serpentinu-kaolinu v přírodě.

Oktaedrická síť	Minerál	Polytypy
trioktaedrická	lizardit	$1T, 2H_1$
	nepouit	$2O, 1T,$
	amesit	$2H_2, 2H_1, 6R$
	kellyit	$2H_2$
	cronstedtit	$1T, 3T, 2H_1, 2H_2, 2T, 1M, 2M_1, 3R, 6R$
	berthierin	$1T, 1M, 3T$
	fraipontit	$1T, 1M, 3T$
dioktaedrická	kaolinit	$1A$
	dickit	$2M_1$
	nakrit	$2M_2$

Pokusíme-li se shrnout výsledky identifikace MDO polytypů minerálů skupiny serpentinu-kaolinu v přírodních materiálech pak zjistíme, že většina identifikovaných MDO polytypů náleží subfamiliím D, C a A. Ojedinelý výskyt polytypu $2O$ patří do subfamilie B byl zaznamenán u nepouitu a další dva polytypy této subfamilie ($2M_2$ a $6H$) nebyly dosud identifikovány vůbec. Výskyt různých MDO polytypů a jejich případná variabilita je svázána do jisté míry s konkrétním chemickým složením 1:1 fylsilikátu, kdy například u lizarditu je různorodost polytypních forem malá ($1T$ a zřídka $2H_1$), zatímco u cronstedtitu je jejich variabilita velmi široká. Zdá se také, že větší variabilitu polytypních modifikací lze spíše pozorovat u trioktaedrických minerálů (zejména homooktaedrických), nežli u minerálů

dioktaedrických. U trioktaedrických minerálů byly vlastně identifikovány všechny zmíněné MDO polytypy, kromě $2M_2$ a $6H$. Variabilita dioktaedrických polytypů je výrazně omezenější a to především na polytyp 1A (kaolinit), jehož struktura bývá často narušena neuspořádaností v kladu vrstev. Výskyt dickitu ($2M_1$) a nakritu ($2M_2$) je relativně velmi vzácný. Uvedené skutečnosti shrnuje tab. 2.4. Analýzou těchto poznatků se zabývala řada autorů, ale přesto musíme konstatovat, že se dosud nepodařilo prokázat, čím je velká či malá variabilita polytypů v rámci jednoho minerálního druhu způsobena. Dosud nejucelenější názor na tento problém podali Bailey (1988b) a Ďurovič (1984), kteří dávali do souvislosti relativní stabilitu jednotlivých polytypů s následujícími faktory:

1. Existence či neexistence repulzních sil mezi tetraedrickými kationty v jedné vrstvě 1:1 a oktaedrickými kationty ve vrstvě nižší. Maximální repulzi kationtů lze očekávat u takového kladu vrstev, u něhož je jejich vzdálenost nejmenší. Tento případ nastává u polytypů subfamilií A a B, kdy v pohledu kolmém k vrstvám dochází k superpozici obou typů kationtů, vzdálených $\sim 4,5$ Å. Repulzi kationtů nelze naopak očekávat u polytypů subfamilií C a D, kdy k superpozici nedochází a jejich vzdálenost se zvyšuje. Přesto, že se jedná o repulzní síly působící na relativně velkou vzdálenost, mohou při preferenci určitého způsobu kladu stavebních jednotek sehrávat svoji úlohu a preferovat tak případy, kdy k repulzi nedochází (polytypy subfamilií C a D).
2. Příznivý či nepříznivý vliv ditrigonalizace tetraedrické sítě na:
 - a) vznik mezivrstevních vodíkových vazeb (mezi bazálními kyslíky tetraedrů jedné vrstvy a hydroxylovými skupinami oktaedrů nižší vrstvy) a to tak, aby vodíkové vazby mohly být co nejkratší (do cca 3 Å).
 - b) možnou existenci přitažlivých sil mezi bazálními kyslíky tetraedrů a oktaedrickými kationty v rámci jedné vrstvy 1:1 (zde se jedná o nejmenší vzdálenost cca 3,5 Å).

Ditrigonalizace tetraedrické sítě, vznikající především díky rozměrovému nesouhlasu tetraedrické a oktaedrické sítě vrstvy 1:1, má vliv na formování mezivrstevních vazeb O-H...O_{baz} u polytypů všech subfamilií. K jejich vzniku totiž dochází právě mezi těmi bazálními kyslíky tetraedrů a hydroxylovými skupinami oktaedrů, které se díky rotaci tetraedrů přiblížily. Příznivý vliv ditrigonalizace na možnou existenci přitažlivých sil mezi bazálními kyslíky tetraedrů a oktaedrickými kationty v rámci jedné vrstvy 1:1 se naopak projevuje jen u polytypů subfamilií A a D. Uvedené závěry jsou pro přehlednost shrnuty v tab. 2.5 a lze z nich vyvodit, že nejstabilnější strukturou by měly disponovat polytypy náležející subfamilií D, což by mělo výrazně přispívat také k jejich nejčastějšímu výskytu v přírodních materiálech. Méně častý by měl být výskyt polytypů subfamilií A a C a výskyt polytypů subfamilií B by měl být velmi málo pravděpodobný. Tato zjištění do značné míry korelují s pozorovanými výskyty polytypních forem, avšak řada otázek zůstává dosud neobjasněna (např. jak se do nastíněného schématu promítá vliv konkrétního chemického složení fylosilikátu či jeho další strukturní deformace).

Tabulka 2.5. Vliv faktorů strukturního uspořádání na stabilitu MDO polytypů minerálů skupiny serpentinu-kaolinu, patřících do jednotlivých subfamilií A, B, C a D. Příznivý vliv jednotlivých faktorů je označen znaménkem „+“ a nepříznivý znaménkem „-“.

Faktor strukturního uspořádání	Subfamilie			
	A	B	C	D
Neexistence repulzních sil mezi T a M	-	-	+	+
Vliv ditrigonalizace na formování O-H...O _{baz}	+	+	+	+
Vliv ditrigonalizace na přitažlivost mezi O _{baz} a M	+	-	-	+

2.1.2 Identifikace minerálů skupiny serpentinu-kaolinu a jejich polytypů rtg. difrakcí

Rtg. identifikaci nejen těchto, ale i dalších jílových minerálů a jejich polytypních forem ovlivňují především faktory spojené s jejich reálnou krystalovou strukturou (např. neuspořádanost v kladu vrstev, velikost koherentně difraktujících domén), dále pak faktory spojené se strukturou studovaného preparátu (např. náchylnost k přednostní orientaci částic) a v neposlední řadě také faktory instrumentální povahy, spojené s konkrétním experimentálním uspořádáním. Negativní vliv některých faktorů můžeme do jisté míry potlačit (např. výběrem vhodné metodiky analýzy, potlačení nebo naopak využití přednostní orientace částic ve vzorku), ale faktory spojené s reálnou krystalovou strukturou obejít nelze. Identifikační problém lze obecně u všech fylosilikátů rozdělit do dvou kategorií:

1. Identifikace minerálu, či minerální skupiny, což lze provádět především pomocí sekvence bazálních difrakcí $00l$ a případně také pomocí difrakcí typu 060 , $\bar{3}31$. Pro fylosilikáty skupiny serpentinu-kaolinu je charakteristické, že polohy (d -hodnoty) bazálních difrakcí jsou odvozeny z jejich charakteristické mezivrstevní vzdálenosti, která činí $\sim 7 \text{ \AA}$ (podle typu minerálu se tato hodnota pohybuje v rozmezí $7,0$ až $7,3 \text{ \AA}$). Bazální difrakce jsou většinou intenzivnější než nebazální a distribuce intenzity nebazálních difrakcí bývá navíc ovlivněna neuspořádaností v kladu vrstev (jejich profily se stávají difúzními). Hodnota mezirovinné vzdálenosti, odpovídající difrakci 060 je u trioktaedrických minerálů vyšší ($\sim 1,54 \text{ \AA}$), nežli u dioktaedrických ($\sim 1,50 \text{ \AA}$).
2. Identifikace polytypu, k níž naopak potřebujeme sekvence vybraných nebazálních difrakcí a bazální difrakce jsou pro identifikaci polytypu nepotřebné, neboť jsou u různých polytypů stejného minerálu stejné. Z klasifikačních principů (viz část 2.1.1 a tab. 2.2) vyplynulo, že k identifikaci konkrétního MDO polytypu postačuje, určíme-li jeho příslušnost k subfamii a MDO-grupě. Pro určení subfamie je vhodné použít distribuci intenzit difrakcí $20l$ a $13l$, neboť tyto jsou pro jednotlivé subfamie odlišné. Pro identifikaci MDO-grupy lze ze stejného důvodu použít distribuci intenzit difrakcí $02l$. V obou případech jsou uvedené indexy difrakcí vztaheny na ortogonální buňku

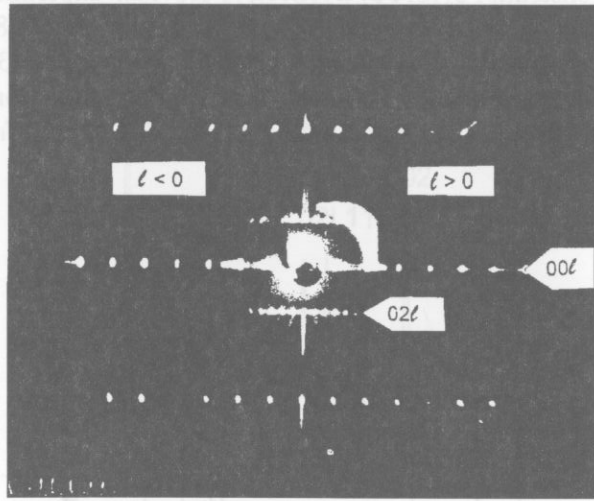
Pro identifikaci polytypů jsou obecně nevhodnější monokrystalové difrakční metody, ale jejich aplikace je spojena s problémy, neboť většinou nemáme k dispozici monokrystal fylosilikátů v dostatečné kvalitě. Práškové metody jsou z tohoto hlediska výhodnější, ale jejich použití má bohužel některá jiná omezení. Hierarchii rtg. difrakčních metod lze z hlediska jejich vypovídacích schopností při identifikaci polytypů stručně rozdělit takto:

1. Metody, které dovolují ze získaných dat provést zpřesnění struktury polytypu. Zpřesnění struktury polytypu stojí v hierarchii identifikačních metod nejvýše. Jedná se především o monokrystalové metody, které poskytují příslušná data, ale v poslední době se ke zpřesňování struktur používají také data získaná práškovou difrakcí.
2. Metody, které dovolují identifikovat polytypy vizuálním hodnocením distribuce intenzity vybraných sérií difrakcí. Jedná se především o filmové monokrystalové metody, které dovolují stanovit distribuci intenzit difrakcí, důležitých pro identifikaci subfamii a MDO-grup. Tento způsob identifikace stojí v hierarchii metod níže než (1), ale informační zisk z těchto metod je vyšší než z komparativních metod práškové difrakce.
3. Komparativní metody práškové difrakce při nichž porovnáváme měřené difraktogramy s příslušným standardním difraktogramem polytypu. Tyto metody stojí v hierarchii identifikačních metod nejnižší a to především pro některé principiální nevýhody, mezi něž patří především překryvy pro identifikaci důležitých sérií difrakcí.

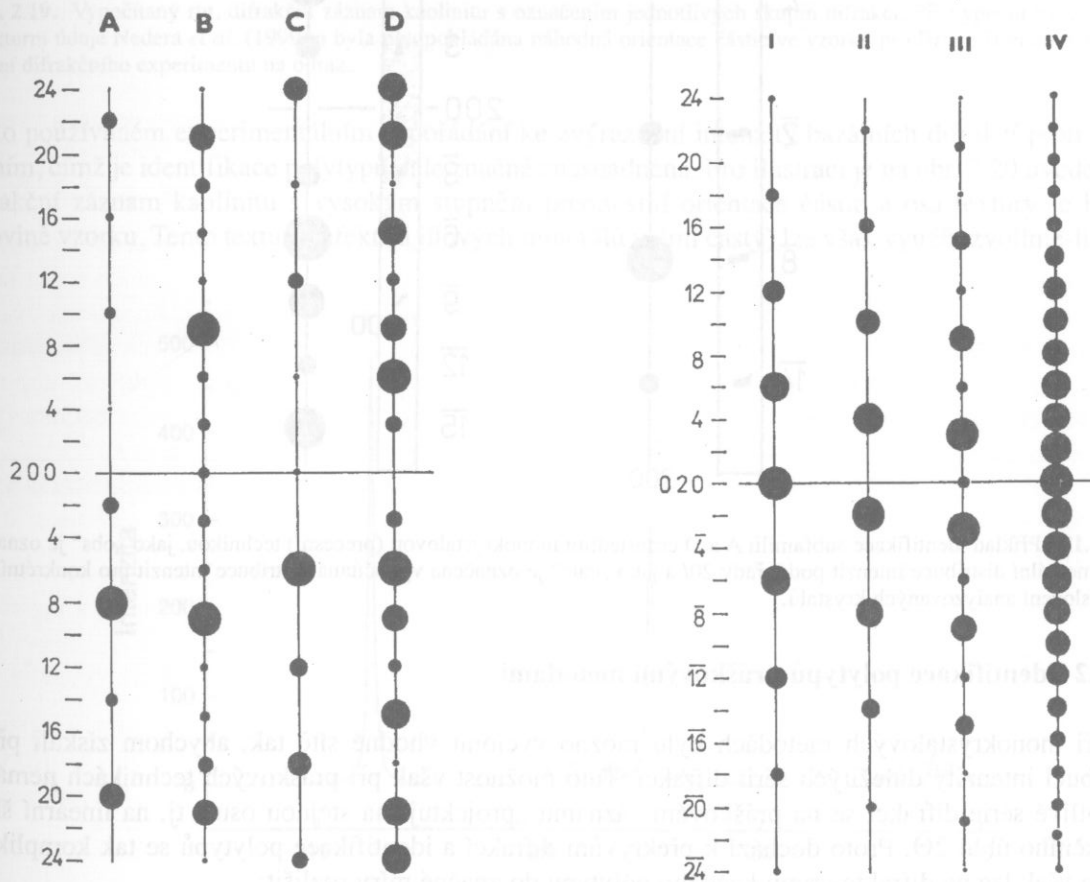
2.1.2.1 Identifikace polytypů monokrystalovými metodami

Základním předpokladem použití těchto metod k identifikaci polytypů je dostupnost poměrně kvalitních monokrystalů. Například u minerálů skupiny serpentinu-kaolinu lze tuto metodu snad využít u cronstedtitu či amesitu, ale nalezení použitelných monokrystalů kaolinitu je velmi výjimečné, ne-li nemožné. Získáme-li vhodný monokrystal, můžeme získat jeho difrakční obraz (například precenší

nebo Weissenbergovou filmovou komorou) a vyclonit vhodné sítě, které obsahují série difrací důležité pro identifikace subfamilií (20l, 13l) a MDO-grup (02l). Jako příklad je na obr. 2.16 uvedena precusní fotografie sítě 0kl cronstedtitu 3T, obsahující sérii difrací 02l. Distribuci intenzit důležitých difrací v těchto sítích pak vizuálně porovnáme s vypočítanými diagramy.



Obr. 2.16. Monokrystalová fotografie (precusní komora) sítě 0kl cronstedtitu 3T pořízená při záření MoK α . Šipkami je označena distribuce intenzity bazálních difrací a difrací 02l, která je rozhodující pro identifikaci MDO-grupy (převzato z práce Ďuroviče, 1997).



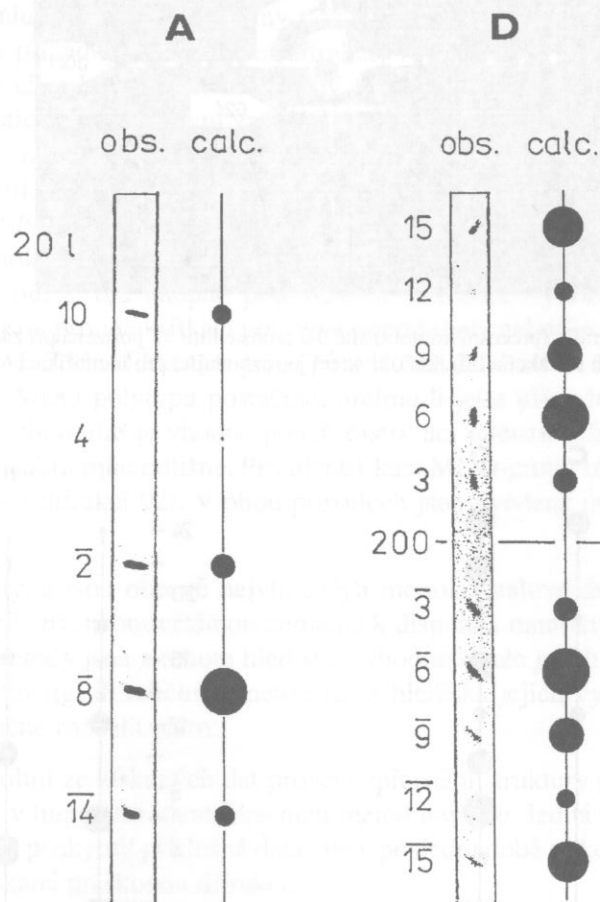
Obr. 2.17. Identifikační diagram vypočítaný pro teoretický cronstedtit Fe₃ (Si Fe) O₅ (OH)₄

(a) Distribuce intenzity difrací 20l, důležité pro identifikaci subfamilií A,B,C,D.

(b) Distribuce intenzity difrací 02l, potřebná pro identifikaci MDO grup I až IV.

Plochy kroužků reprezentují intenzitu difrací podél recipročných řad.

Podle shody distribuce experimentální a vypočítané intenzity pak určíme příslušnou subfamilií a MDO-grupu. Identifikační diagramy snadno sestavíme pro daný minerál a jeho polytypy na základě výpočtu intenzity difrakcí $20l$ ($13l$) a $02l$, například pomocí programu DIFK, který je popsán v práci Smrčoka a Weisse (1993) a je volně k dispozici. Na obr. 2.17 je uveden takový identifikační diagram vypočítaný pro teoretický cronstedtit $\text{Fe}_3(\text{Si Fe})\text{O}_5(\text{OH})_4$. Porovnání experimentálních a vypočítaných intenzit difrakcí při určování subfamilií A a D je uvedeno na dalším obr. 2.18, kde byly intenzity vypočítány pro reálné chemické složení obou různých polytypů cronstedtitu $3T$ (subfamilie A) a $2H_2$ (subfamilie D). Chemické složení polytypů se nijak výrazně nelišilo od teoretického a tak je vypočítaná distribuce intenzity difrakcí $20l$ jen velmi málo odlišná od intenzit difrakcí v diagramu na obr. 2.17.



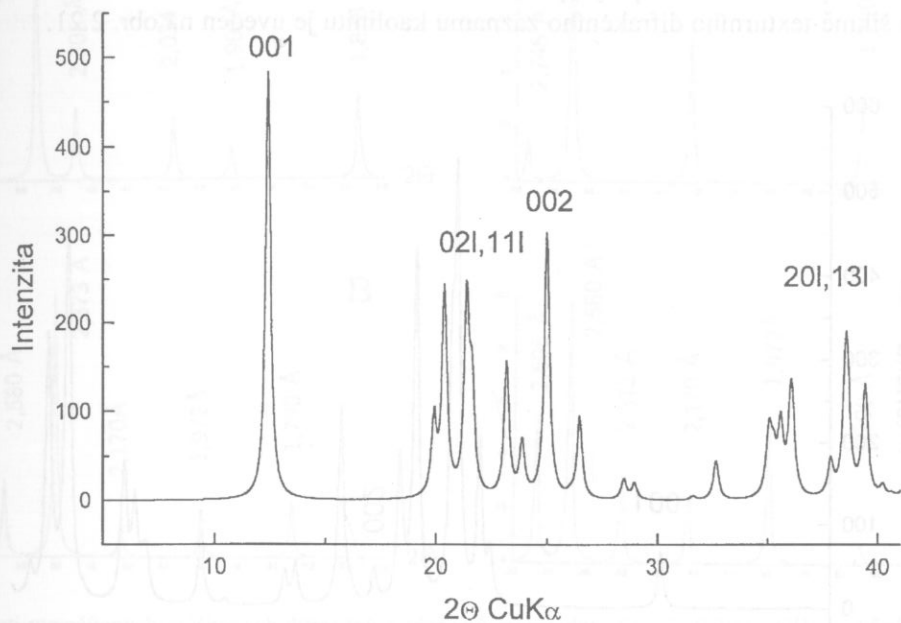
Obr. 2.18. Příklad identifikace subfamilií A a D cronstedtitu monokrystalovou (precesní) technikou, jako „obs.“ je označena experimentální distribuce intenzit podél řady $20l$ a jako „calc.“ je označena vypočítaná distribuce intenzit pro konkrétní chemické složení analyzovaných krystalů.

2.1.2.2 Identifikace polytypů práškovými metodami

Při monokrystalových metodách bylo možno vyclonit vhodné sítě tak, abychom získali přímo distribuci intenzity důležitých sérií difrakcí. Tuto možnost však při práškových technikách nemáme. Jednotlivé série difrakcí se na práškovém záznamu „projektuji na stejnou osu“, tj. na lineární škálu difrakčního úhlu 2θ . Proto dochází k překryvům difrakcí a identifikace polytypů se tak komplikuje. Přesto však lze na difraktogramu každého polytypu do značné míry rozlišit:

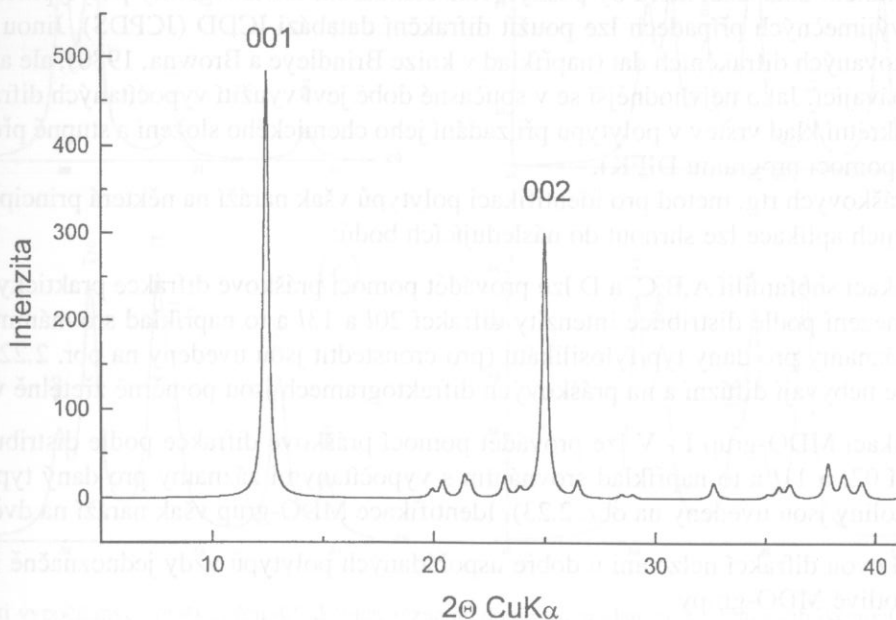
1. bazální difrakce $00l$,
2. oblast vhodnou pro identifikaci MDO-grupy, obsahující difrakce $02l$ a $11l$ (při nižších úhlech),
3. oblast vhodnou pro identifikaci subfamilie, obsahující difrakce $20l$ a $13l$ (při vyšších úhlech).

Zmíněné oblasti jsou vyznačeny na vypočítaném rtg. difrakčním záznamu kaolinitu na obr. 2.19. Při výpočtu byla předpokládána náhodná orientace částic ve vzorku pro Bragg-Brentanovo uspořádání difrakčního experimentu na odraz. Díky přednostní orientaci částic ve vzorku však dochází při tomto



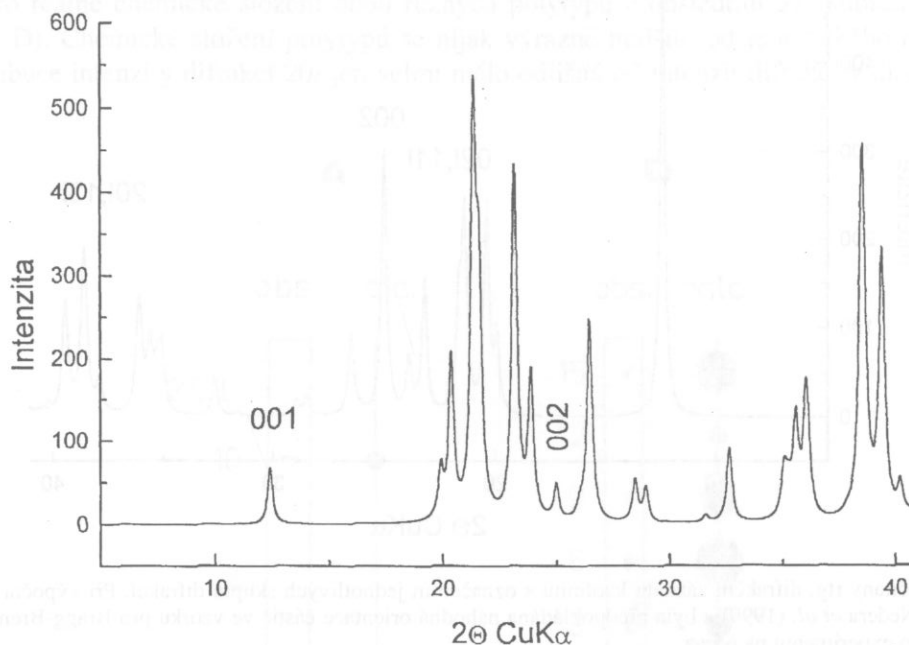
Obr. 2.19. Vypočítaný rtg. difrakční záznam kaolinitu s označením jednotlivých skupin difrakcí. Při výpočtu byly použity strukturální údaje Nedera *et al.* (1999) a byla předpokládána náhodná orientace částic ve vzorku pro Bragg-Brentanovo uspořádání difrakčního experimentu na odraz.

často používaném experimentálním uspořádání ke zvýraznění intenzity bazálních difrakcí proti nebazálním, čímž je identifikace polytypů dále značně znesnadněna. Pro ilustraci je na obr. 2.20 uveden rtg. difrakční záznam kaolinitu s vysokým stupněm přednostní orientace částic a osa textury je kolmá k rovině vzorku. Tento texturní efekt (u jílových minerálů velmi častý) lze však využít, zvolíme-li jinou



Obr. 2.20. Vypočítaný rtg. difrakční záznam kaolinitu s vysokým stupněm přednostní orientace částic ve vzorku. Při výpočtu byly použity strukturální údaje Nedera *et al.* (1999) a byla provedena korekce na přednostní orientaci částic ve vzorku pro Bragg-Brentanovo uspořádání difrakčního experimentu na odraz.

analytickou metodu. Jde o transmisní metodu, kdy je tenký texturovaný preparát (přípravený např. sedimentací na fólii) nakloněn oproti primárnímu paprsku o úhel $\nu = 55^\circ$, čímž dojde naopak ke zvýraznění intenzity nebazálních difrakcí (oproti bazálním). Tato šikmě-texturní rtg. difrakční metoda je proto velmi vhodná pro identifikaci polytypů (viz Wiewióra a Weiss, 1985; Rieder a Weiss, 1991). Příklad takového šikmě-texturního difrakčního záznamu kaolinitu je uveden na obr. 2.21.

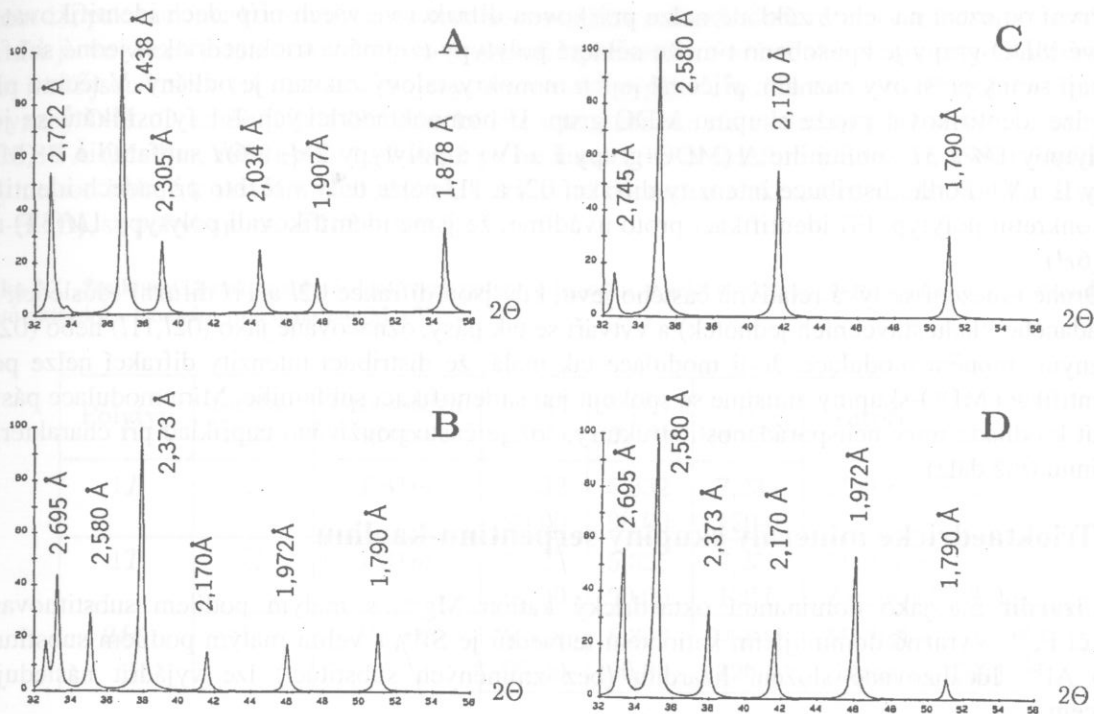


Obr. 2.21. Vypočítaný šikmě-texturní rtg. difrakční záznam kaolinitu pro preparát s vysokým stupněm orientace částic ve vzorku a pro transmisní uspořádání difraktometru (náklon preparátu $\nu = 55^\circ$). Při výpočtu byly použity strukturální údaje Nedera *et al.* (1999).

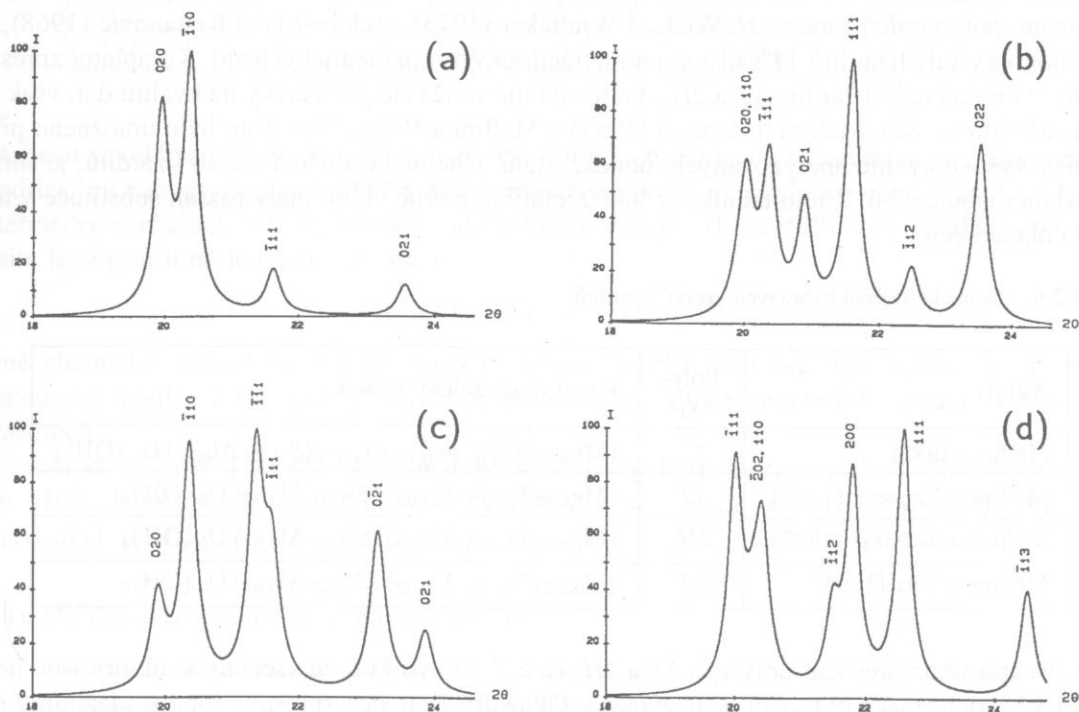
Praktickým problémem při použití komparativních metod práškové difrakce je však to, že neexistuje žádná difrakční databáze, která by poskytovala standardní difraktogramy polytypních modifikací a tak jen ve výjimečných případech lze použít difrakční databázi ICDD (JCPDS). Jinou možností je využití publikovaných difrakčních dat (například v knize Brindleye a Browna, 1980), ale ani tyto údaje nejsou vyčerpávající. Jako nevhodnější se v současné době jeví využití vypočítaných difrakčních záznamů pro konkrétní klad vrstev v polytypu při zadání jeho chemického složení a stupně přednostní orientace (např. pomocí programu DIFK).

Použití práškových rtg. metod pro identifikaci polytypů však naráží na některá principiální omezení a zásady jejich aplikace lze shrnout do následujících bodů:

- Identifikaci subfamilií A,B,C, a D lze provádět pomocí práškové difrakce prakticky bez vážnějších omezení podle distribuce intenzity difrakcí $20l$ a $13l$ a to například srovnáním s vypočítanými záznamy pro daný typ fylosilikátu (pro cronstedtit jsou uvedeny na obr. 2.22), neboť tyto difrakce nebývají difúzní a na práškových difraktogramech jsou poměrně zřetelně vyvinuty.
- Identifikaci MDO-grup I - V lze provádět pomocí práškové difrakce podle distribuce intenzity difrakcí $02l$ a $11l$ a to například srovnáním s vypočítanými záznamy pro daný typ fylosilikátu (pro kaoliny jsou uvedeny na obr. 2.23). Identifikace MDO-grup však naráží na dvě omezení:
 1. Práškovou difrakcí nelze ani u dobře uspořádaných polytypů vždy jednoznačně identifikovat jednotlivé MDO-grupy.
 2. Možnost identifikace MDO-grupy se snižuje se vzrůstem neuspořádanosti kladu vrstev (stavebních jednotek). Tento fakt pochopitelně platí také pro monokrystalovou difrakci, ale u práškových technik je překryvem difrakcí zvýrazněn.



Obr. 2.22. Části vypočítaných práškových difrakčních záznamů cronedstedtity $\text{Fe}_3(\text{Si Fe})\text{O}_5(\text{OH})_4$ s difrakcemi $20l$ a $13l$, jejichž distribuce intenzity je rozhodující pro identifikaci subfamilií A, B, C a D. Při výpočtu byly použity strukturální údaje pro jednu vrstvu z práce Smrčoka *et al.* (1994), a byla předpokládána náhodná orientace částic ve vzorku pro Bragg-Brentanovo uspořádání difrakčního experimentu na odraz (záření $\text{CuK}\alpha$).



Obr. 2.23. Části vypočítaných práškových difrakčních záznamů dobře uspořádaných kaolinů s difrakcemi $02l$ a $11l$, jejichž distribuce intenzity je rozhodující pro identifikaci MDO-grup a tím i pro identifikaci konkrétního polytypu. (a) polytyp $1M$, (b) dickit (polytyp $2M_1$), (c) kaolinit (polytyp $1A$), (d) nakrit (polytyp $2M_2$). Při výpočtu byly použity strukturální údaje pro jednu vrstvu z práce Nedera *et al.* (1999) a byla předpokládána náhodná orientace částic ve vzorku pro Bragg-Brentanovo uspořádání difrakčního experimentu na odraz (záření $\text{CuK}\alpha$).

První omezení na jehož základě nelze práškovou difrakcí ve všech případech identifikovat jednotlivé MDO-grupy je způsobeno tím, že některé polytypy (zejména trioktaedrické) jedné subfamilie mají stejný práškový záznam, přičemž jejich monokrystalový záznam je odlišný. V těchto případech lze identifikovat pouze skupinu MDO-grup. U homooktaedrických 1:1 fylsilikátů se jedná o polytypy $1M$ a $3T$ subfamilie A (MDO-grupy I a IV) a polytypy $2M_2$ a $6H$ subfamilie B (MDO-grupy II a V). Podle distribuce intenzity difrakcí $02l$ a $11l$ nelze tedy v těchto případech identifikovat konkrétní polytyp. Při identifikaci proto uvádíme, že jsme identifikovali polytypy $1M(3T)$ nebo $2M_2(6H)$.

Druhé omezení se týká relativně častého jevu, kdy jsou difrakce $02l$ a $11l$ difuzní (důsledek neuspořádaného kladu stavebních jednotek) a vytváří se tak pásy, označované jako $(02l,11l)$ nebo $(02,11)$, s různým stupněm modulace. Je-li modulace tak malá, že distribuci intenzity difrakcí nelze použít k identifikaci MDO-skupiny, musíme se spokojit jen s identifikací subfamilie. Míru modulace pásů lze využít k odhadu míry neuspořádanosti struktury, což je často používáno například při charakterizaci kaolinitu (viz dále).

2.2 Trioktaedrické minerály skupiny serpentinu-kaolinu

Lizardit má jako dominantní oktaedrický kation Mg^{2+} , s malým podílem substituovaného Al^{3+} či Fe^{3+} . Výrazně dominujícím kationem tetraedrů je Si^{4+} , s velmi malým podílem substituovaného Al^{3+} . Idealizované složení lizarditu (bez zmíněných substitucí) lze vyjádřit následujícím vzorcem:



Lizardit je velmi rozšířený serpentinový minerál, který se většinou vyskytuje ve formě jemně zrnitých masivních agregátů. Whittaker a Zussman (1956) definovali lizardit jako destičkovitý minerál s jednovrstevnou ortogonální základní buňkou. Pozdější studie Rucklidge a Zussmana (1965) popsala lizardit (na základě studia monokrystalu) již jako polytypní formu $1T$ s výraznými odchylkami od ideality a doménami polytypních forem $2H$. Wicks a Whittaker (1975), podobně jako Krstanovič (1968), studovali monokrystalu lizarditu $1T$ s distorzemi tetraedrických i oktaedrických sítí. Kompletní zpřesnění struktury monokrystalů lizarditu $1T$ a $2H_1$, které splňuje současné požadavky na kvalitu dat, však provedli až Mellini (1982), Mellini a Zanazzi (1987) a Mellini a Viti (1994). Toto bylo umožněno především díky vysoké kvalitě analyzovaných monokrystalů. Chemické složení těchto lizarditů, je shrnuto v následující tabulce 2.6. Z této tabulky je také zřejmý poměrně velmi malý rozsah substituce v tetraedrech i oktaedrech.

Tabulka 2.6. Chemické složení vybraných vzorků lizarditů.

Autoři	Polytyp	Krystalchemický vzorec
Mellini (1982)	$1T$	$(Mg_{2,79} Fe_{0,04}^{2+} Fe_{0,10}^{3+} Al_{0,07}) (Si_{1,83} Al_{0,17}) O_5 (OH)_4$
Mellini a Zanazzi (1987)	$1T$	$(Mg_{2,82} Fe_{0,07} Al_{0,09}) (Si_{1,94} Al_{0,06}) O_5 (OH)_4$
Mellini a Zanazzi (1987)	$2H_1$	$(Mg_{2,83} Fe_{0,05} Al_{0,10}) (Si_{1,93} Al_{0,07}) O_5 (OH)_4$
Mellini a Viti (1994)	$1T$	$(Mg_{2,74} Fe_{0,16} Al_{0,09}) (Si_{1,93} Al_{0,07}) O_5 (OH)_4$

Ze strukturního zpřesnění polytypů $1T$ a $2H_1$ (tab. 2.7) vyplývá, že všechny struktury jsou homooktaedrické a deformace oktaedrů není výrazná. Oktaedry jsou sice zploštělé (oproti ideálnímu oktaedru, kde je $\psi = 54.74^\circ$, je stanovený úhel zploštění vyšší), ale úhel protitotočení δ je nulový. Průměrné délky vazeb $d(M-A)$, stejně jako $d(T-O)$ se u jednotlivých zpřesněných struktur výrazněji neliší. Vrcholové vazby $d(T-O)$ se však od bazálních $d(T-O)$ mírně odlišují, což naznačuje jistý stupeň deformace tetraedrů. Vyjádříme-li míru deformace celé oktaedrické sítě diferencí mezi největší a nejmenší hodnotou úhlů zploštění a protitotočení oktaedrů $\Delta\psi = \psi_{max} - \psi_{min}$ a $\Delta\delta = \delta_{max} - \delta_{min}$ (viz

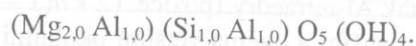
kapitola 1), pak musíme konstatovat, že tyto hodnoty jsou nulové. Úhel rotace tetraedrů α v tetraedrické síti je ve všech případech velmi malý. Autoři zpřesnění rovněž studovali soustavu vodíkových vazeb, jimiž jsou vrstvy 1:1 lizarditu spojeny. Z výsledků vyplývá, že délka donorové části (O-H) vodíkové vazby O-H...O, směřující od oktaedrické sítě k tetraedrické síti následující 1:1 vrstvy, se pohybuje od 0,84 Å (Mellini, 1982) přes 1,07 Å až po hodnotu 1,16 Å (Mellini a Zanazzi, 1987). Vodíkové vazby nejsou kolmé k vrstvám, neboť úhel, který svírá donorová a akceptorová část vodíkové vazby (\angle O-H...O), se pohybuje mezi 163 a 169 °.

Tabulka 2.7. Strukturální charakteristiky jednotlivých polytypů lizarditu, jejichž struktury byly zpřesněny. Pozice centrálních kationtů oktaedrů a tetraedrů jsou označeny M a T.

Polytyp	Subfamílie	Prostorová grupa	a (Å) α (°)	b (Å) β (°)	c (Å) γ (°)	Autoři
1T	C	$P31m$	5,332 90,00	5,332 90,00	7,233 120,0	Mellini (1982)
1T	C	$P31m$	5,325 90,00	5,325 90,00	7,259 120,0	Mellini a Zanazzi (1987)
2H ₁	D	$P6_3cm$	5,318 90,00	5,318 90,00	14,541 120,0	Mellini a Zanazzi (1987)

Polytyp	Pozice	Oktaedry			Pozice	Tetraedry		
		$d(M - A)$ (Å)	ψ (°)	δ (°)		$d(T - O)$ (Å)	$d(O - O)$ (Å)	α (°)
1T	M	2,066	59,4	0,0	T	1,638	2,675	1,7
1T	M	2,070	59,1	0,0	T	1,632	2,651	0,9
2H ₁	M	2,067	59,1	0,0	T	1,636	2,671	3,2

Amesit se od lizarditu odlišuje chemickým složením tetraedrické i oktaedrické sítě. Dominujícími oktaedrickými kationty jsou zde Mg^{2+} a Al^{3+} s případným podílem substituovaného Fe^{2+} , Cr^{3+} či Mn^{2+} . Pro tetraedry je charakteristický vysoký podíl substituovaného Al^{3+} za Si^{4+} (1:1). Idealizované složení amesitu lze vyjádřit následujícím vzorcem:



Reálné chemické složení vybraných vzorků amesitů, jejichž struktura byla zpřesněna, je shrnuto v následující tabulce 2.8, z níž je také zřejmý rozsah substituce zmíněných kationtů v tetraedrech i oktaedrech.

Peacor *et al.* (1974) popsal Mn^{2+} analog amesitu – **kellyit**, který má Mn^{2+} vázán v oktaedrech místo Mg^{2+} . Jeho chemické složení bylo vyjádřeno následujícím vzorcem: $(Mn_{1,8} Mg_{0,2} Al_{0,9} Fe_{\delta}^{3+}) (Si_{1,0} Al_{1,0}) O_5 (OH)_4$.

Tabulka 2.8. Chemické složení vybraných vzorků amesitů.

Autoři	Krystalochemický vzorec
Anderson a Bailey (1981)	$(Mg_{1,54} Al_{0,94} Fe_{0,03}^{2+} Cr_{0,07}) (Si_{1,03} Al_{0,97}) O_5 (OH)_4$
Hall a Bailey (1979)	$(Mg_{1,70} Al_{0,97} Fe_{0,32}^{2+} Mn_{0,01}) (Si_{1,09} Al_{0,91}) O_5 (OH)_4$
Wiewióra <i>et al.</i> (1991)	$(Mg_{1,90} Al_{0,88} Fe_{0,03} Cr_{0,14}) (Si_{1,08} Al_{0,92}) O_5 (OH)_4$

Tabulka 2.9. Strukturální charakteristiky vybraných polytypů amesitu, jejichž struktury byly zpřesněny. Vzhledem k odchýlkám od ideální symetrie byla zpřesnění provedena v subgrupě C1 a hvězdičkou jsou označena data příslušející druhé vrstvě polytypu. Pozice centrálních kationtů oktaedru a tetraedru jsou označeny M a T.

Polytyp	Subfamílie	Prostorová grupa	a (Å) α (°)	b (Å) β (°)	c (Å) γ (°)	Autoři
$2H_1$	D	$P6_3cm$ (C1)	5,299 90,06	9,181 90,30	14,050 90,00	Zheng a Bailey (1997)
$2H_2$	D	$P6_3$ (C1)	5,307 90,09	9,195 90,25	14,068 89,96	Anderson a Bailey (1981)

Polytyp	Oktaedry				Tetraedry			
	Pozice	$d(M - A)$ (Å)	ψ (°)	δ (°)	Pozice	$d(T - O)$ (Å)	$d(O - O)$ (Å)	α (°)
$2H_1$	M1	2,049	60,7	0,9	T1	1,678	2,739	15,6
	M2	2,003	60,0	0,1	T2	1,710	2,793	
	M3	2,044	60,6	0,9	T11*	1,671	2,729	
	M1*	2,010	59,9	1,5	T22*	1,708	2,789	
	M2*	2,080	61,0	0,1				
	M3*	2,015	60,0	1,6				
$2H_2$	M1	2,000	59,7	0,0	T1	1,630	2,661	14,7
	M2	2,056	60,6	2,3	T2	1,739	2,840	
	M3	2,056	60,6	2,3	T11*	1,630	2,661	
	M1*	1,944	58,8	0,1	T22*	1,740	2,841	
	M2*	2,085	61,1	5,9				
	M3*	2,088	61,1	5,8				

První strukturální analýzu amesitu provedli Steinfink a Brunton (1956), kteří zpřesnili polytyp $2H_2$ v ideální prostorové grupě $P6_3$, s využitím tehdejší experimentální techniky. Jejich práce potvrdila, dosud jen předpokládané základní rysy struktury amesitu jako trioktaedrického 1:1 fylsilikátu. Kromě toho však také konstatovali, že neexistuje uspořádání kationtů v tetraedrech. Tento závěr však později vyvrátili Hall a Bailey (1979), stejně jako Anderson a Bailey (1981), kteří zpřesnili polytyp $2H_2$ v subgrupě C1 a z velikosti tetraedrických vazeb zjistili, že ve struktuře amesitu $2H_2$ jsou jak Si-tetraedry (pozice T1 s $d(T - O) = 1,63$ Å), tak Al-tetraedry (pozice T2 s $d(T - O) = 1,74$ Å). Oktaedrická síť je typu IIa (viz kapitola 1) s jedním menším a dvěma většími okolními oktaedry. V menším oktaedru je převaha Al, zatímco ve větších je převaha Mg. Vybrané meziatomární vzdálenosti v oktaedrech i tetraedrech, které stanovili Anderson a Bailey (1981), jsou společně s dalšími strukturálními charakteristikami uvedeny v tab. 2.9. Z této tabulky také vyplývá, že se jednotlivé charakteristiky mírně liší u jednotlivých vrstev polytypu. Pro strukturu amesitu je také charakteristické, že hodnota úhlu rotace tetraedru α je velmi vysoká (14,7 °) a to především díky rozměrovému nesouhlasu tetraedrické a oktaedrické sítě.

Strukturální zpřesnění druhé polytypní modifikace amesitu $2H_1$ v subgrupě C1 provedli v nedávné době Zheng a Bailey (1997). Také v této polytypní formě byla zjištěna uspořádaná distribuce kationtů v tetraedrických pozicích T1 a T2, ale rozdíly ve velikostech oktaedru jsou menší (tab. 2.9) a navíc se jednotlivé vrstvy polytypu od sebe liší typem sítě. Spodní vrstva má oktaedrickou síť typu IIa, zatímco horní má síť typu IIc (jeden větší oktaedr s převahou Mg a dva menší oktaedry s převahou Al). Vrstvy se také mírně liší hodnotou úhlu rotace tetraedru α (15,6 a 14,8 °). Srovnáme-li hodnoty úhlů protiočnění δ u větších oktaedru sítě typu IIa, pak lze konstatovat, že u obou vrstev polytypu $2H_2$ jsou hodnoty δ výrazně vyšší (2,3 a 5,9°), než u první vrstvy polytypu $2H_1$ (0,9 °). U polytypu $2H_2$ je tedy oktaedrická síť více deformovaná nežli u polytypu $2H_1$.

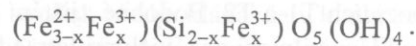
Uspořádanou distribuci Si^{4+} a Al^{3+} v tetraedrech potvrdili také Wiewióra *et al.* (1991), kteří zpřesnili dvojvrstevný ne-MDO polytyp amesitu, rovněž v prostorové grupě C1. Zjištěné rozdíly ve veli-

kostech oktaedru, ukazující na uspořádanou distribuci Al^{3+} , Mg^{2+} a poměrně vysoký podíl Cr^{3+} v oktaedrech (tab. 2.8), však byly velmi malé (průměrné hodnoty $d(\text{M} - \text{A})$ se pohybovaly v rozsahu 2,03 až 2,07 Å). S tím také souvisí malá míra deformace oktaedrické sítě tohoto amesitu.

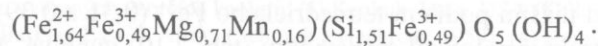
Cronstedtit se v přírodě vyskytuje v různých makroskopických formách (šupinky, destičky, sloupečky, komolé jehlany, kužely) a je charakteristický také svojí černou barvou. Obsahuje vysoký podíl železa, které je vázáno jak v oktaedrech, tak i v tetraedrech. V oktaedrech bývá kromě dominujícího Fe^{2+} a Fe^{3+} , také Mg^{2+} , Mn^{2+} či Al^{3+} . V tetraedrech je Fe^{3+} částečně substituováno za Si^{4+} (v dosti proměnlivém poměru, cca od 1:1 až po 1:3). Idealizované složení cronstedtitu lze vyjádřit následujícím vzorcem:



Jak již bylo řečeno, je však zejména složení tetraedrické sítě poměrně proměnlivé, což lze při nábojové kompenzaci vyjádřit idealizovaným obecným vzorcem takto:



Jako příklad poměrně nízké úrovně tetraedrické substituce Fe^{3+} za Si^{4+} lze uvést složení cronstedtitu $2H_2$ s Mg^{2+} v oktaedrech, jehož struktura byla zpřesněna Geigerem *et al.* (1983):



U většiny studovaných krystalů cronstedtitu však bývá uváděná míra substituce vyšší a nejčastěji se pohybuje mezi 0,6 až 0,8 at. Fe^{3+} na vzorcovou jednotku.

Tabulka 2.10. Strukturální charakteristiky vybraných polytypů cronstedtitu, jejichž struktury byly zpřesněny. Vzhledem k odchylkám od ideální symetrie bylo zpřesnění polytypu $2H_2$ provedeno v subgrupě $C1$ a hvězdičkou jsou označena data příslušející druhé vrstvě polytypu. Pozice centrálních kationtů oktaedru a tetraedru jsou označeny M a T.

Polytyp	Subfamílie	Prostorová grupa	a (Å) α (°)	b (Å) β (°)	c (Å) γ (°)	Autoři
1T	C	$P31m$	5,521 90,00	5,521 90,00	7,106 120,0	Hybler (1997)
2H ₂	D	$P6_3 (C1)$	5,472 90,02	9,467 90,04	14,241 89,95	Geiger <i>et al.</i> (1983)
3T	A	$P3_1$	5,497 90,00	5,497 90,00	21,355 120,0	Smrčok <i>et al.</i> (1994)

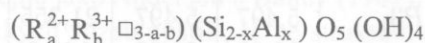
Polytyp	Pozice	Oktaedry			Tetraedry			α (°)
		$d(\text{M} - \text{A})$ (Å)	ψ (°)	δ (°)	Pozice	$d(\text{T} - \text{O})$ (Å)	$d(\text{O} - \text{O})$ (Å)	
1T	M	2,113	60,4	1,0	T1	1,719	2,806	11,3
					T2	1,724	2,815	
2H ₂	M1	2,104	60,0	0,0	T1	1,678	2,740	6,0
	M2	2,105	60,1	0,0	T2	1,682	2,745	
	M3	2,105	60,1	0,0	T11*	1,672	2,725	
	M1*	2,102	60,0	0,0	T22*	1,687	2,745	
	M2*	2,107	60,1	0,2				
	M3*	2,106	60,1	0,2				
3T	M1	2,094	60,3	0,1	T1	1,718	2,806	11,8
	M2	2,115	60,6	0,8	T2	1,722	2,812	
	M3	2,111	60,5	0,9				

Poměrně sporadický přírodní výskyt cronstedtitu je znám jen z několika lokalit (např. Příbram, Kutná Hora, Kisbanya - Rumunsko, Wheal Maudlin - Cornwall), ale jednotlivé nálezy dovolují získání dostatečného množství krystalků, poměrně dobré kvality, které jsou vhodné pro strukturní analýzu. Proto se cronstedtit stal středem pozornosti řady badatelů, kteří identifikovali jak uspořádané 1, 2, 3, 6-ti a 9-ti vrstevné polytypní modifikace (MDO i ne-MDO polytypy), tak celou řadu struktur s různým stupněm uspořádání v kladu vrstev (Frondel, 1962; Steadman a Nuttall, 1963, 1964; Mikloš, 1975; Bailey, 1988b; Ďurovič, 1997).

Podrobnější strukturní analýzu několika polytypů (1*T*, 3*T*, 2*H*1 a 6*R*) provedli Steadman a Nuttall (1963, 1964) a Steadman (1964). Tito autoři sice neprovedli úplné zpřesnění struktur zmíněných polytypů, ale na základě monokrystalových rtg. experimentů potvrdili předpoklady o atomárním uspořádání v jejich strukturách. Identifikovali také případy jemného prorůstání malých domén různých polytypů v jednom krystalu. Kompletní zpřesnění struktury cronstedtitu 2*H*₂ publikoval až Geiger *et al.* (1983). I když musela být struktura tohoto polytypu zpřesňována v subgrupě *C*1, místo *P*6₃ (díky doménové stavbě krystalu), výsledky naznačují velmi malou tendenci k uspořádanosti tetraedrických kationtů Si⁴⁺ a Fe³⁺ (tab. 2.10) v pozicích T1 a T2. Podobné zjištění publikoval Hybler (1997), který rovněž konstatuje jen malou míru odlišnosti mezi nezávislými tetraedrickými pozicemi T1 a T2 v tetraedrické síti cronstedtitu 1*T*, pro něž uvádí následující složení: Si_{0,59}Fe_{0,41}³⁺ (pro T1) a Si_{0,61}Fe_{0,39}³⁺ (pro T2). Obdobné výsledky byly také získány zpřesněním struktury polytypu 3*T* (Smrčok *et al.*, 1994), jen s poněkud nižším podílem tetraedrického Fe³⁺ (0,31 a 0,39). Ze srovnání tetraedrických sítí tří zpřesněných struktur polytypů cronstedtitu (tab. 2.10) vyplývá, že tetraedrické sítě v jednotlivých vrstvách polytypu 2*H*₂ vykazují nápadný rozdíl v hodnotách úhlu rotace tetraedrů, kde ve spodní vrstvě je α = 6,0 ° a v horní α = 1,8 °. Tyto hodnoty jsou navíc výrazně nižší, než hodnoty úhlu rotace α (11,8 a 11,3 °) stanovené zpřesněním polytypů cronstedtitu 3*T* a 1*T*.

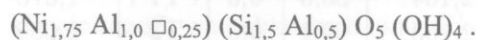
Výsledné atomární vzdálenosti a další odvozené charakteristiky oktaedrů (tab. 2.10) polytypů 2*H*₂ a 1*T* ukázaly, že oktaedrická síť je málo deformovaná, bez uspořádanosti oktaedrických kationtů. Oktaedrické sítě lze v obou případech považovat za homooktaedrické (typ I). Výsledky zpřesnění polytypu 3*T* však naznačují tendenci k uspořádanosti kationtů a existenci mesooktaedrické sítě typu IIa s tím, že Fe³⁺ je vázáno na menší oktaedr (Fe_{0,73}Fe_{0,23}Al_{0,02}Mg_{0,02}), zatímco oba sousední a větší oktaedry obsahují jen Fe²⁺.

Berthierin je jemně zrnitý, železem bohatý 1:1 fylsilikát, vyskytující se většinou ve dvou polytypních modifikacích (1*T* a 1*M*), které tvoří velmi jemně prorostlé agregáty. Na základě chemických analýz 14-ti vzorků berthierinu uvádí Brindley (1982) jeho následující obecný vzorec:

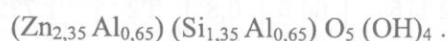


Rozsah tetraedrické substituce je poměrně široký a *x* se pohybuje od 0,45 do 0,90 atomů na vzorcovou jednotku. Jako dominantní oktaedrický kationt R²⁺ vystupuje Fe²⁺ a to v rozsahu 1,33 až 1,84 atomů na vzorcovou jednotku. Mezi oktaedrické kationty R³⁺ náleží především Al³⁺ (v rozsahu 0,37 až 1,03) a obvykle také menší množství Fe³⁺. Existence oktaedrické vakance (v rozsahu 0,04 – 0,27) způsobuje vesměs malé odchylky od ideální trioktaedrické struktury.

Brindleyit je Ni-analog berthierinu (Maksimovič a Bish, 1978), kde jako dominantní oktaedrický kationt vystupuje Ni²⁺. Jeho složení lze aproximativně vyjádřit následujícím vzorcem:

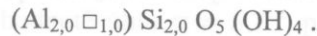


Podobně jako berthierin, vyskytuje se také brindleyit nejčastěji ve dvou polytypních modifikacích (1*T* a 1*M*), tvořících jemně prorostlé agregáty, ale na rozdíl od berthierinu jsou zelené barvy. Fransolet a Bourguignon (1975) popisují jiný analog berthierinu, nažloutlého zabarvení, označovaný jako **frai-pontit**, jehož dominantním oktaedrickým kationtem je Zn²⁺. Jeho složení lze vyjádřit jako:



2.3 Dioktaedrické minerály skupiny serpentinu-kaolinu

Mezi dioktaedrické 1:1 fylosilikáty této skupiny patří především tři různé polytypy kaolinu: kaolinit (1A), dickit ($2M_1$) a nakrit ($2M_2$). Jde o výjimečný případ, kdy jsou (s ohledem na tradici) jednotlivé polytypy odlišovány různými mineralogickými názvy. Zejména první z nich - kaolinit - patří bezesporu k nejvýznamnějším fylosilikátům a to jak z hlediska rozšíření v přírodě, tak i z hlediska jeho průmyslového využití. Chemické složení kaolinů je poměrně stabilní a lze je vyjádřit následujícím podílem oxidů: 46,54 % SiO_2 , 39,50 % Al_2O_3 a 13,96 % H_2O , což odpovídá teoretickému vzorci:



V přírodních vzorcích kaolinů se lze pochopitelně setkat s jistou variabilitou obsahu hlavních oxidů a jako příměsi v nich vystupují obvykle malá množství oxidů Fe, Ti, K a Mg. Jako příklad této variability je v tab. 2.11 uvedeno oxidické složení vybraných kaolinů. Na základě provedených analýz krystalů (především dickitu a nakritu) se však předpokládá, že v kaolinech prakticky nedochází k izomorfni substituci za Al v oktaedrech či Si v tetraedrech a případné malé obsahy jiných kovů padají spíše na vrub příměsím submikroskopických zrn jiných minerálů.

Tabulka 2.11. Obsahy oxidů ve vybraných vzorcích kaolinů: (1) Keokuk, Iowa, USA (Keller *et al.*, 1966); (2) Sedlec, Česká republika (Šindelář, 1979); (3) Barkley East, J. Afrika (Schmidt a Heckrodt, 1959); (4) Kamiensk, Polsko (Szpila, 1982); (5) Hirvivaara, Finsko (Knorring *et al.*, 1952).

Oxid	Kaolinit (1)	Kaolinit (2)	Dickit (3)	Dickit (4)	Nakrit (5)
SiO_2	46,40	46,57	46,43	46,52	46,32
TiO_2		0,14			
Al_2O_3	39,52	37,68	39,54	38,62	39,65
Fe_2O_3	0,09	0,70	0,15	0,50	0,05
FeO		0,27		0,07	
MgO	0,15	0,21	0,17		0,08
CaO	0,23	0,11			
K_2O	0,01	0,95	0,02		
Na_2O	0,09	0,05	0,03		
H_2O	13,90	13,43	14,20	14,10	14,21
Celkem	100,23	100,12	100,54	99,88	100,31

Kromě kaolinitu, dickitu a nakritu je mezi dioktaedrické minerály skupiny serpentinu-kaolinu řazen také planární halloysit, jehož postavení je poněkud výjimečné, neboť jeho vláknitá forma je řazena mezi cylindrické a sferoidní neplanární fylosilikáty. Jak již bylo řečeno v úvodu této kapitoly, všechny tři polytypy kaolinu se v přírodě nejčastěji vyskytují jako velmi jemně zrnité agregáty (šupinkovité, destičkovité či červíkovité). Jejich systematickým studiem pomocí elektronové mikroskopie se v závislosti na genezi zbýval např. Keller (1976). Především u nejrozšířenější modifikace – kaolinitu je však jemná zrnitost velkým problémem a způsobuje komplikace jak při získávání čisté suroviny při průmyslovém využití, tak při výběru vhodných metod studia jeho struktury. Nalezení monokrystalů kaolinitu vhodné velikosti pro strukturní analýzu je naprostou výjimkou, ale přesto se však již v roce 1960 podařilo Dricovi a Kašajevovi strukturu kaolinitu zpřesnit monokrystalovou rtg. difrakční technikou a ve stejném roce zpřesnil strukturu kaolinitu také Zvjagin (1960), pomocí elektronové šikmě texturní difrakční techniky. Od té doby byla struktura dobře uspořádaných kaolinitů studována řadou autorů práškovou rtg. difrakční Rietveldovou technikou (porovnání výsledků těchto prací je shrnuto v publikacích Smrčoka, 1995 a Giesse, 1988).

Technický pokrok při řešení struktur látek u nichž máme k dispozici jen monokrystal s mikronovou či sub-mikronovou velikostí demonstruje práce Nedera *et al.* (1999), v níž je při strukturním

výzkumu mikrokrystalů kaolinitu využito synchrotronového záření. Takto získané strukturní údaje jsou uvedeny v tab. 2.12. Struktura dickitu, kterou navrhli Newnham a Brindley (1956) byla potvrzena prvním kompletním zpřesněním v roce 1961 (Newnham, 1961). V pozdějších letech byla struktura znovu několikrát studována moderními difrakčními metodami (Adams a Hewat, 1981; Rožděstvěnskaja *et al.*, 1982; Suitch a Young, 1983; Sen Gupta *et al.*, 1984). Výsledky posledního zpřesnění, které bylo provedeno Joswigem a Dricem (1986) monokrystalovou rtg. difrakční technikou, jsou shrnuty v tab. 2.12. Struktura nakritu byla v rozsahu, který odpovídá moderním požadavkům, zpřesněna Zvjaginem *et al.* (1972) pomocí elektronové difrakce, Blountem *et al.* (1969) a Zhengem a Baileyem (1994) monokrystalovou rtg. difrakční technikou. Strukturní údaje získané tímto posledním zpřesněním struktury nakritu jsou shrnuty v tab. 2.12.

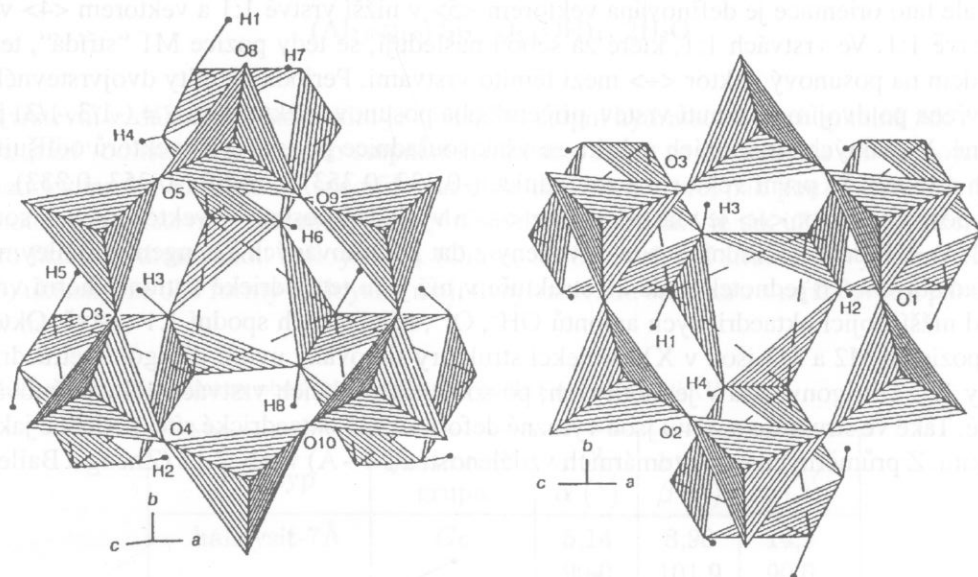
Tabulka 2.12. Strukturní charakteristiky polytypů kaolinů, jejichž struktury byly zpřesněny monokrystalovými difrakčními metodami. Pozice centrálních kationtů oktaedru a tetraedru jsou označeny M a T.

Polytyp	Subfamilie	Prostorová grupa	a (Å) α (°)	b (Å) β (°)	c (Å) γ (°)	Autoři
kaolinit	A	$C1$	5,154 91,69	8,942 104,61	7,401 89,82	Neder <i>et al.</i> (1999)
dickit	A	Cc	5,138 90,00	8,918 96,74	14,389 90,00	Joswig a Dric (1986)
nakrit	D	Cc	8,906 90,00	5,146 113,58	15,664 90,00	Zheng a Bailey (1994)

Polytyp	Oktaedry				Tetraedry			
	Pozice	$d(M - A)$ (Å)	ψ (°)	δ (°)	Pozice	$d(T - O)$ (Å)	$d(O - O)$ (Å)	α (°)
kaolinit	M1	2,230	62,6	0,0	T1	1,619	2,642	6,3
	M2	1,906	57,5	16,2	T2	1,614	2,632	
	M3	1,906	57,5	16,2				
dickit	M1	2,222	62,7	0,0	T1	1,612	2,631	6,8
	M2	1,900	57,5	16,1	T2	1,613	2,630	
	M3	1,900	57,5	16,1				
nakrit	M1	2,220	62,5	0,0	T1	1,613	2,633	7,8
	M2	1,905	57,4	15,7	T2	1,612	2,631	
	M3	1,906	57,4	15,7				

Kaolinit je jednovrstevný polytyp 1A s deskriptivním symbolem 12_01 z něhož vyplývá, že vektor $\langle 2 \rangle = (0, 1/3)$, definující orientaci stavební jednotky, směřuje v XY projekci struktury od středu ditrigonu spodní tetraedrické sítě k neobsazené oktaedrické pozici M1 a posunový vektor $\langle 0 \rangle = (-1/3, -1/3)$ pak od středu ditrigonu spodní tetraedrické sítě ke středu ditrigonu další naložené tetraedrické sítě stejně, jak je ukázáno na obr. 2.13 pro polytyp 1M. V reálných strukturách kaolinitu je však posunový vektor definován souřadnicemi $(-0,334, -0,382)$. Tento klad stavebních jednotek vede ke struktuře v níž jsou tetraedrické kationty v pozici T1 uloženy nad neobsazenou oktaedrickou pozicí M1 a kationty v tetraedrické pozici T2 jsou vždy uloženy nad obsazenými oktaedrickými pozicemi M2 a M3. Struktura kaolinitu je dioktaedrická a z meziatomárních vzdáleností v tab. 2.12 (Neder *et al.*, 1999) je dobře viditelný rozdíl mezi průměrnou hodnotou $d(M - A)$ u oktaedru M2 a M3 obsazených Al (1,91 Å) a u neobsazeného oktaedru M1 (2,23 Å). Hodnota u M1 byla počítána jako průměrná vzdálenost mezi anionty O^{2-} , OH^- a geometrickým středem neobsazeného oktaedru. Průměrné hodnoty zjištěných vzdáleností $d(Al - O, OH) = 1,91$ Å v oktaedrech dobře souhlasí s predikovanými, které jsou uvedeny v tab.

1,2 (1,92 Å). Oktaedry M1 jsou tedy výrazně větší než oktaedry obsazené, což způsobuje deformaci celé oktaedrické sítě. Neobsazené oktaedry jsou zploštělejší ($\psi = 63^\circ$), bez protitočení aniontových trojic ($\delta = 0^\circ$), zatímco Al-oktaedry mají úhel ψ rovný jen 58° a úhel protitočení δ je výrazně větší (16°). U obsazených oktaedrů je horní trojice aniontů OH^- posunuta blíže ke kationům ($\bar{d}(\text{M} - \text{OH})$ je rovna 1,86 Å) než spodní trojice aniontů $\text{O}^{2-}, \text{OH}^-$ ($\bar{d}(\text{M} - \text{O}, \text{OH})$ je rovna 1,95 Å). Zjištěná průměrná vzdálenost $d(\text{Si} - \text{O}) = 1,62$ Å v tetraedrech kaolinitu také souhlasí s predikovanou vzdáleností 1,62 Å (viz tab. 1.2). Vzdálenost $d(\text{Si} - \text{O}_{\text{ap}})$ mezi Si a kyslíkem sdíleným s oktaedrickou sítí je mírně menší (1,61 Å u T1 a 1,60 Å u T2) než vzdálenosti mezi Si a bazálními kyslíky (průměrná vzdálenost $d(\text{Si} - \text{O}_{\text{baz}}) = 1,62$ Å u T1 a T2). Úhel ditrigonalizace tetraedrické sítě α je roven 6° . Tato hodnota velmi dobře odpovídá predikované hodnotě úhlu $\alpha = 5,7^\circ$ pro ideální chemické složení kaolinitu (Weiss *et al.*, 1992a). Orientace O-H vazeb v mezivrstvě kaolinitu závisí nejen na velikosti přitažlivých sil mezi atomy H a bazálními kyslíky tetraedrů, ale také na repulzních silách mezi atomy H a oktaedrickými kationty. Právě vlivem repulzních sil dochází k tomu, že O-H vazby směřují do neobsazeného oktaedru, což je vidět z projekce části struktury kaolinitu na obr. 2.24. Díky této skutečnosti a díky deformacím obou sítí jsou jednotlivé O-H vazby vůči rovině vrstvy 1:1 nakloněny o úhly 47° , 64° a 73° . Průměrná velikost vazby O-H je rovna 0,80 Å a průměrná vzdálenost mezi kyslíky vazby O-H...O činí 3,01 Å.

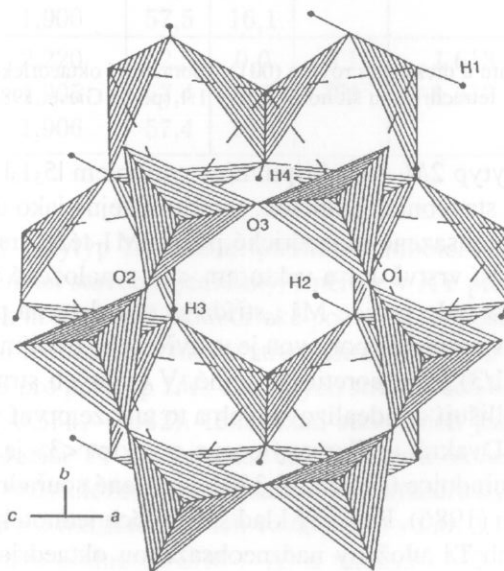


Obr. 2.24. Projekce struktury kaolinitu a dickitu na rovinu (001), zobrazující oktaedrickou sít' spodní vrstvy 1:1 s vyznačenými vazbami O-H a na ni naloženou tetraedrickou sít' horní vrstvy 1:1 (podle Giese, 1988).

Dickit je dvojrstevný polytyp $2M_1$ s deskriptivním symbolem 15_31_31 z něhož vyplývá, že vektory $\langle 5 \rangle$ a $\langle 1 \rangle$, definující orientaci stavebních jednotek, směřují (stejně jako u kaolinitu) od středu ditrigonu spodní tetraedrické sítě k neobsazené oktaedrické pozici M1 téže vrstvy 1:1, ale tato orientace je definována vektorem $\langle 5 \rangle$ v nižší vrstvě 1:1 a vektorem $\langle 1 \rangle$ v naložené vyšší vrstvě 1:1. Ve vrstvách 1:1, které za sebou následují, se tedy pozice M1 „střídá“ s ohledem na posunový vektor mezi těmito vrstvami. Perioda identity dvojrstevného polytypu je uzavřena po dvojnásobném posunutí vrstev, přičemž oba posunové vektory $\langle 3 \rangle = (1/3, 1/3)$ jsou teoreticky stejné. V reálných strukturách dickitu se však souřadnice posunových vektorů odlišují od idealizovaných a to tak, že první vektor má souřadnice (0,314, 0,358) a druhý (0,358, 0,314). Dvakrát aplikovaný posun o vektor $\langle 3 \rangle$ je vlastně vektor $\langle 0 \rangle$ a výsledný posunový vektor má pak souřadnice (-0,328, -0,328). Uvedené souřadnice jsou odvozeny z dat publikovaných Joswigem a Dricem (1986). Popsaný klad stavebních jednotek vede ke struktuře, v níž jsou tetraedrické kationty v pozicích T1 uloženy nad neobsazenou oktaedrickou pozicí M1, ale kationty v tetraedrických pozicích T2 jsou střídavě uloženy nad obsazenými oktaedrickými pozicemi M2 spodní vrstvy 1:1 a pozicemi M3 horní vrstvy 1:1. Podobně jako u kaolinitu, jsou i ve struktuře dickitu výrazně deformované oktaedrické sítě, což je způsobeno koexistencí velkých neobsazených oktaedrů

a výrazně menších oktaedrá obsazených atomy Al. Tato okolnost je zřejmá z průměrných meziatomárních vzdáleností $d(M - A)$ v tab. 2.12 (Joswig a Dric, 1986). Také v dickitu jsou neobsazené oktaedry zploštější ($\psi = 63^\circ$), bez prototočení aniontových trojic, zatímco Al-oktaedry mají úhel ψ rovný jen 58° , ale úhel prototočení δ je vysoký (16°). Přibližně ve stejné relaci jako u kaolinitu je u obsazených oktaedrá dickitu horní trojice oktaedrických aniontů OH^- posunuta blíže ke kationtům, než spodní trojice aniontů $\text{O}^{2-}, \text{OH}^-$. Zjištěná průměrná vzdálenost $d(\text{Si} - \text{O})$ v tetraedrech dickitu také souhlasí s předpokládanou vzdáleností $1,62 \text{ \AA}$ (viz tab. 1.2) a vzdálenost $d(\text{Si} - \text{O}_{\text{ap}})$ je menší než vzdálenosti $d(\text{Si} - \text{O}_{\text{baz}})$. Ditrigonalizace tetraedrické sítě je srovnatelná s kaolinitem a úhel α je roven 7° . Především repulzní síly mezi atomy H a oktaedrickými kationty způsobují, že O-H vazby směřují do neobsazeného oktaedru (obdobně jako u kaolinitu), což je vidět z projekce části struktury dickitu na obr. 2.24. Díky této skutečnosti a díky deformacím obou sítí jsou jednotlivé O-H vazby vůči rovině vrstvy 1:1 nakloněny o úhly $53^\circ, 69^\circ$ a 76° . Průměrná velikost vazby O-H je rovna $0,82 \text{ \AA}$ a průměrná vzdálenost mezi kyslíky vazby O-H...O činí, stejně jako u kaolinitu, $3,01 \text{ \AA}$.

Nakrit je dvojrstevný polytyp $2M_2$ s deskriptivním symbolem $15_4, 4_1$ z něhož vyplývá, že vektory $\langle 5 \rangle$ a $\langle 4 \rangle$, definující orientaci stavebních jednotek, svírají na rozdíl od dickitu jen 60° a směřují (stejně jako u dickitu) od středu ditrigonu spodní tetraedrické sítě k neobsazené oktaedrické pozici M1 téže vrstvy 1:1, ale tato orientace je definována vektorem $\langle 5 \rangle$ v nižší vrstvě 1:1 a vektorem $\langle 4 \rangle$ v naložené vyšší vrstvě 1:1. Ve vrstvách 1:1, které za sebou následují, se tedy pozice M1 "střídá", tentokrát však s ohledem na posunový vektor $\langle + \rangle$ mezi těmito vrstvami. Perioda identity dvojrstevného polytypu je uzavřena po dvojnásobném posunutí vrstev, přičemž oba posunové vektory $\langle + \rangle = (-1/3, 1/3)$ jsou teoreticky stejné. V reálných strukturách nakritu se však souřadnice posunových vektorů odlišují od idealizovaných a to tak, že první vektor má souřadnice $(-0,333, 0,353)$ a druhý $(-0,353, 0,333)$. Dvakrát aplikovaný posun o vektor $\langle + \rangle$ je vlastně vektor $\langle - \rangle$ a výsledný posunový vektor má pak souřadnice $(0,314, -0,314)$. Uvedené souřadnice jsou odvozeny z dat publikovaných Zhengem a Baileym (1994). Popsaný klad stavebních jednotek vede ke struktuře v níž jsou tetraedrické kationty horní vrstvy 1:1 uloženy nad nižší trojicí oktaedrických aniontů $\text{OH}^-, \text{O}^{2-}$, náležejících spodní 1:1 vrstvě. Oktaedrické kationty v pozicích M2 a M3 jsou v XY projekci struktury situovány uvnitř ditrigonů tetraedrické sítě horní vrstvy 1:1. Ditrigony jsou v jednotlivých, po sobě následujících vrstvách 1:1, orientovány vůči sobě opačně. Také ve struktuře nakritu jsou výrazně deformované oktaedrické sítě, podobně jako u kaolinitu a dickitu. Z průměrných meziatomárních vzdáleností $d(M - A)$ v tab. 2.12 (Zheng a Bailey, 1994)



Obr. 2.25. Projekce struktury nakritu na rovinu (001), zobrazující oktaedrickou síť spodní vrstvy 1:1 s vyznačenými vazbami O-H a na ni naloženou tetraedrickou síť horní vrstvy 1:1 (podle Giese, 1988).

vyplývá, že je tato vzdálenost u obsazených Al-oktaedru M2 a M3 rovna 1,91 Å a u neobsazeného oktaedru M1 je rovna 2,22 Å. Neobsazené oktaedry jsou i ve struktuře nakritu zploštělejší ($\psi = 63^\circ$), se zanedbatelným prototočením aniontových trojic, zatímco Al-oktaedry mají úhel ψ rovný 57° a úhel prototočení $\delta = 16^\circ$. Tento úhel vypočítaný z dat Zhenga a Baileyho (1994) je o cca 4° větší, než ten, který byl vypočítán ze strukturálních dat Blounta *et al.* (1969). U obsazených oktaedru nakritu je horní trojice oktaedrických aniontů OH^- také posunuta blíže ke kationtům, než spodní trojice aniontů $\text{O}^{2-}, \text{OH}^-$. Zjištěné průměrné vzdálenosti $d(\text{Si} - \text{O})$ se v tetraedrech T1 a T2 liší jen nepatrně a vzdálenost $d(\text{Si} - \text{O}_{\text{ap}})$ je menší než vzdálenosti $d(\text{Si} - \text{O}_{\text{baz}})$. Ditrigonizace tetraedrické sítě je srovnatelná s dickitem a úhel α je roven 8° . Pozice atomů H byly u struktury nakritu určeny Giesem a Datta (1973) minimalizací elektrostatické energie. Z výpočtů vyplynulo, že také u struktury nakritu směřují O-H vazby do neobsazeného oktaedru (obr. 2.25), i když tato tendence není tak výrazná jako u předchozího kaolinitu a dickitu. Nové experimentálně zjištěné údaje Zhenga a Baileyho (1994) ukázaly, že úhly náklonu O-H vazeb jsou 57° , 66° a 50° . Průměrná velikost vazby O-H je 0,75 Å.

Halloysit je z hlediska chemického složení podobný kaolinitu, dickitu či nakritu až na to, že má v mezivrstvě vázanu molekulární vodu. Krystalochemický vzorec jeho plně hydratované fáze bývá uváděn jako



Mezivrstevní vzdálenost u halloysitu je závislá na stupni hydratace a pochopitelně zde může vzniknout řada „fází“ odlišujících se tímto stupněm hydratace. Proto se doporučuje užívat pojem *halloysit* jako genetický termín a chceme-li specifikovat blíže míru hydratace, pak používat označení ve spojení s hodnotou mezivrstevní vzdálenosti. Pro plně hydratovanou fázi je tak užíváno označení halloysit-10Å a pro fázi dehydratovanou halloysit-7Å (Giese, 1988). Poslední strukturální výzkumy Kohyamy *et al.* (1978) ukázaly, že obě formy halloysitu mají dvojvrstevnou strukturu s mřížkovými parametry uvedenými v tab. 2.13.

Tabulka 2.13. Mřížkové parametry obou forem halloysitu podle Kohyamy *et al.* (1978).

Polytyp	Prostorová grupa	a (Å) α (°)	b (Å) β (°)	c (Å) γ (°)
halloysit-7Å	<i>Cc</i>	5,14 90,0	8,90 101,9	14,9 90,0
halloysit-10Å	<i>Cc</i>	5,14 90,0	8,90 99,7	20,7 90,0

Struktury halloysitů však nebyly dosud kompletně zpřesněny a opíráme-li se o strukturální údaje Čuchrova a Zvjagina (1966), týkající se 7Å formy, pak lze konstatovat, že jde o dvojvrstevný monoklinický polytyp s deskriptivním symbolem $|3_53_1|$ z něhož vyplývá, že orientace vrstev 1:1 je v obou sousedících vrstvách stejná (vektory $\langle 3 \rangle$ směřují v projekci od středu ditrigonů tetraedrické sítě k neobsazené oktaedrické pozici M1 téže vrstvy), ale posunové vektory mezi vrstvami jsou odlišné ($\langle 5 \rangle$ a $\langle 1 \rangle$). Perioda identity dvojvrstevného polytypu je uzavřena po dvojnásobným posunutím vrstev, takže výsledný posun je definován vektorem $\langle 0 \rangle = \langle 5 \rangle + \langle 1 \rangle = (-1/3, -1/3)$. Pozice molekul vody v mezivrstvě halloysitu-10Å byly odvozeny z měření získaných infračervenou spektroskopii a nukleární magnetickou resonancí (Giese a Costanzo, 1986). Z výsledků vyplynulo, že v mezivrstvě jsou dva typy molekulární vody, přibližně stejného množství a první z nich je v XY projekci 1:1 vrstvy lokalizována ve středech tetraedrických ditrigonů. Druhý typ molekul vody majících odlišnou z-ovou souřadnici od typu prvního (jsou vzdálenější od tetraedrické sítě) je lokalizován spíše nad neobsazenými oktaedrickými pozicemi. Giese (1988) uvádí, že na základě řady provedených prací různými autory panuje v současné době názorová shoda, týkající se vzniku hydratovaných fází. Hydratovaná 10Å fáze, mající spíše cylindrickou morfologii, vznikla sekundárně hydratací 7Å materiálu.

2.3.1 Strukturální uspořádanost a rtg. difrakční obraz kaolinitu

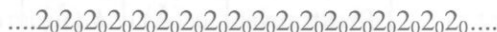
V části 2.1.1 této kapitoly byly diskutovány možnosti kladu stavebních jednotek v polytypech 1:1 fylsilikátů. Polytypy mají **pravidelné strukturální uspořádání** a jejich struktury jsou trojrozměrně periodické s pravidelným kladem dvojrozměrně periodických stavebních jednotek. Jejich difrakční obraz pak obsahuje jen ostré a dobře vyvinuté difrakční linie. V přírodních fylsilikátech se však velmi často stává, že je periodicitu kladu stavebních jednotek (ve směru kolmém na vrstvy) narušena. V takových případech hovoříme o **strukturální neuspořádanosti**. Podle způsobu jakým byla periodicitu kladu stavebních jednotek narušena, lze v zásadě hovořit o dvou typech neuspořádanosti:

Nepravidelné uspořádání I. druhu. Jde o strukturální neuspořádanost při níž poruchy kladu stavebních jednotek narušují periodicitu tohoto kladu ve směru kolmém k vrstvám a výsledná struktura tedy není trojrozměrně periodická. Při kladu těchto stavebních jednotek (dvojrozměrně periodických) je však ještě zachován jistý druh pořádku, který spočívá v tom, že je vždy využita některá z konečného počtu možností, které jsou pro klad jednotek k dispozici. Přítomná porucha ve struktuře však způsobí, že dojde k výběru jiné možnosti než by odpovídala trojrozměrně periodickému uspořádání. Jako příklad si uvedeme dva typy zmíněných poruch, které mohou nastat u kaolinitu s deskriptivním symbolem 12_01 :

1. *Posun sousedních 1:1 vrstev* o vektor $\langle + \rangle = (-1/3, 1/3)$ $[+b/3]$ nebo o vektor $\langle - \rangle = (1/3, -1/3)$ $[-b/3]$, který je realizován navíc k základnímu posunu těchto 1:1 vrstev o vektor $\langle 0 \rangle$. Počátek vektorového systému je položen do středu ditrigonu vytvářeného tetraedry. Je-li tedy horní vrstva oproti spodní vrstvě posunuta o vektor $\langle + \rangle$, pak lze výsledný posun 1:1 vrstev možno vyjádřit součtem vektorů jako vektor $\langle 4 \rangle$:

$$\langle 4 \rangle = \langle 0 \rangle + \langle + \rangle = -a/3 + b/3,$$

což je schematicky znázorněno na obr. 2.26. K popisu této skutečnosti můžeme využít polytypní symbol kaolinitu tak, že nebude respektována perioda identity symbolizovaná svislou čarou l. Uspořádanou polytypní strukturu kaolinitu lze pak popsat „nekonečným“ řetězcem orientačních a posunových vektorů $\langle 2 \rangle$ a $\langle 0 \rangle$:



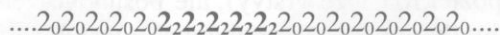
Dojde-li k popsání poruše, a horní vrstva je oproti spodní vrstvě posunuta o vektor $\langle 4 \rangle$ a to v sekvenci několika vrstev za sebou, které tvoří doménu struktury, pak lze symbol kladu vrstev v takové struktuře zapsat jako:



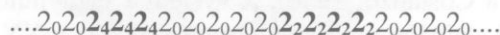
Obdobně může být vyjádřen posun vrstev o vektor $\langle - \rangle$ a výsledný posun 1:1 vrstev možno vyjádřit součtem vektorů jako vektor $\langle 2 \rangle$:

$$\langle 2 \rangle = \langle 0 \rangle + \langle - \rangle = -a/3 - b/3$$

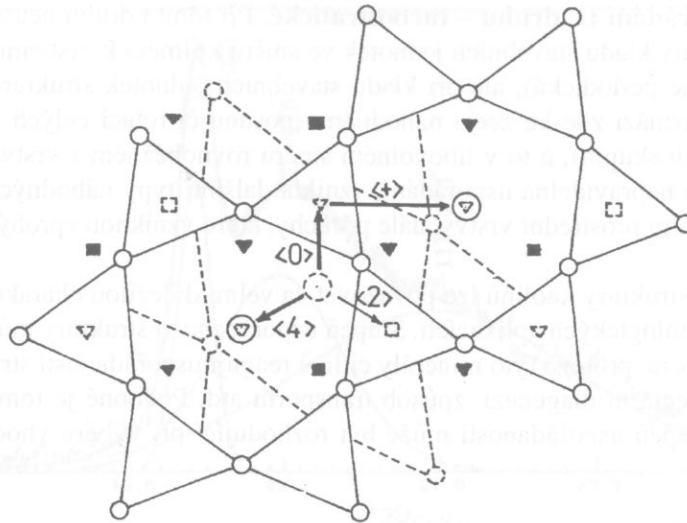
Symbol kladu vrstev v takové doménové struktuře lze pak zapsat jako:



Snadno si lze představit existenci kombinace obou poruch a symbol odpovídající doménové sekvence vrstev lze zapsat například takto:



Bližší kvantifikace tohoto fenoménu je obtížná a většina autorů jej popisuje pomocí pravděpodobnosti výskytu poruchy. Popsaným mechanismem může teoreticky vzniknout celá škála struktur s různým stupněm neuspořádanosti, respektive s různou koncentrací a umístěním těchto poruch.

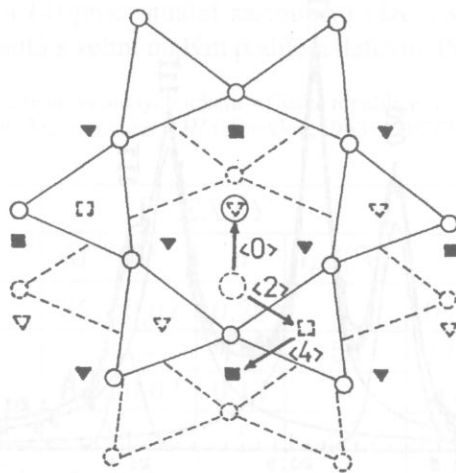


Obr. 2.26. Znáznornění posunu 1:1 vrstev o vektor $\langle 4 \rangle = \langle 0 \rangle + \langle + \rangle$. V XY projekci je znázorněn posun horní 1:1 vrstvy (plně) oproti spodní 1:1 vrstvě (čárkovaně) o vektor $\langle 4 \rangle$. Každá z vrstev je reprezentována částí tetraedrické sítě s vyznačenou pozicí oktaedrických kationtů (trojúhelníky) a vakance (čtverce). Pozice vakance je v obou vrstvách určena vektorem $\langle 2 \rangle$.

2. *Změna orientace 1:1 vrstvy*, která se projeví v tom, že na rozdíl od kaolinitu $|2_0|$, kdy je pozice vakance určena vektorem $\langle 2 \rangle$, dojde v horní 1:1 vrstvě posunuté o vektor $\langle 0 \rangle$ ke změně v orientaci a pozice vakance je určena buď vektorem $\langle 0 \rangle$, nebo $\langle 4 \rangle$. V prvním případě lze hovořit o relativním posunu vakance o vektor $\langle 4 \rangle$ a ve druhém o vektor $\langle 2 \rangle$. Posun vakance o vektor $\langle 4 \rangle$ je schematicky znázorněn na obr. 2.27. Příklad symbolu doménové struktury kaolinitu v níž jsou domény s oběma popsány orientacemi vrstev 1:1 může být zapsán takto:



Sekvence druhé domény $4_0 4_0 4_0 4_0$ odpovídá polytypu $|4_0|$, který je enantiomorfní k polytypu $|2_0|$ a třetí sekvence $0_0 0_0 0_0$ pak odpovídá monoklinickému polytypu $|0_0|$. Jestliže dojde k tomu, že se orientace v jednotlivých za sebou jdoucích vrstvách 1:1 systematicky střídají, dostáváme periodickou sekvenci $\dots 2_0 4_0 2_0 4_0 2_0 \dots$, která odpovídá periodické struktuře dickitu $|2_0 4_0|$. Otočením tohoto symbolu o 180° snadno dostaneme symbol dvojvrstevného dickitu $|5_3 1_3|$, který je uveden v tab. 2.3.



Obr. 2.27. Znáznornění změny orientace 1:1 vrstvy při níž dojde k relativnímu posunu vakance o vektor $\langle 4 \rangle$. V XY projekci je znázorněna nižší 1:1 vrstva (čárkovaně) s pozicí vakance určenou vektorem $\langle 2 \rangle$ a vyšší 1:1 vrstva (plně) s pozicí vakance určenou vektorem $\langle 0 \rangle$. Vrstvy jsou vůči sobě posunuty o vektor $\langle 0 \rangle$. Každá z vrstev je reprezentována částí tetraedrické sítě s vyznačenou pozicí oktaedrických kationtů (trojúhelníky) a vakance (čtverce).

Nepravidelné uspořádání II. druhu – turbostratické. Při tomto druhu neuspořádanosti dochází také k narušení periodicity kladu stavebních jednotek ve směru kolmém k vrstvám (výsledná struktura není rovněž trojrozměrně periodická), ale při kladu stavebních jednotek struktury již není zachován žádný druh pořádku. Dochází zde ke zcela nahodilému posunu či rotaci celých stavebních jednotek struktury (případně jejich skupin), a to v libovolném směru rovnoběžném s vrstvami. K této skupině také formálně přiřadíme nepravidelná uspořádání, vzniklá dalšími typy náhodných poruch, jakými je sevření vrstev s přerušením prostřední vrstvy, dále poruchy, které vzniknou zprohýbáním vrstev či přítomností inkluzí.

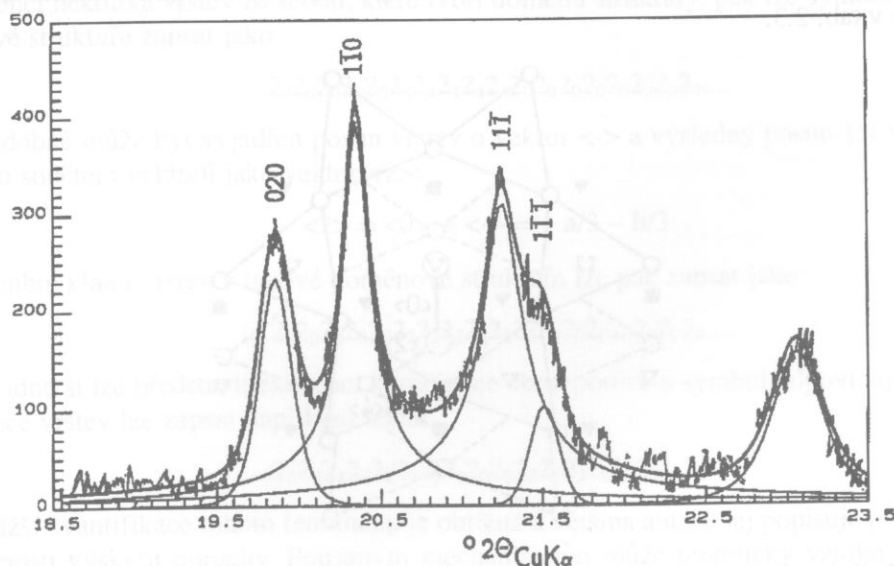
Míru uspořádanosti struktury kaolinů lze považovat za velmi důležitou charakteristiku jak při geologických, tak i při technologických aplikacích. Stupeň uspořádanosti struktury může být cenným indikátorem přírodních procesů, protože tyto minerály citlivě reagují uspořádaností struktury na podmínky sedimentace, postsedimentární diagenézi, způsob transportu atd. Podobně je tomu i při technologických aplikacích, kdy stupeň uspořádanosti může být rozhodující při výběru vhodného materiálu pro konkrétní použití.

2.3.1.1 Hodnocení uspořádanosti rtg. difrakcí

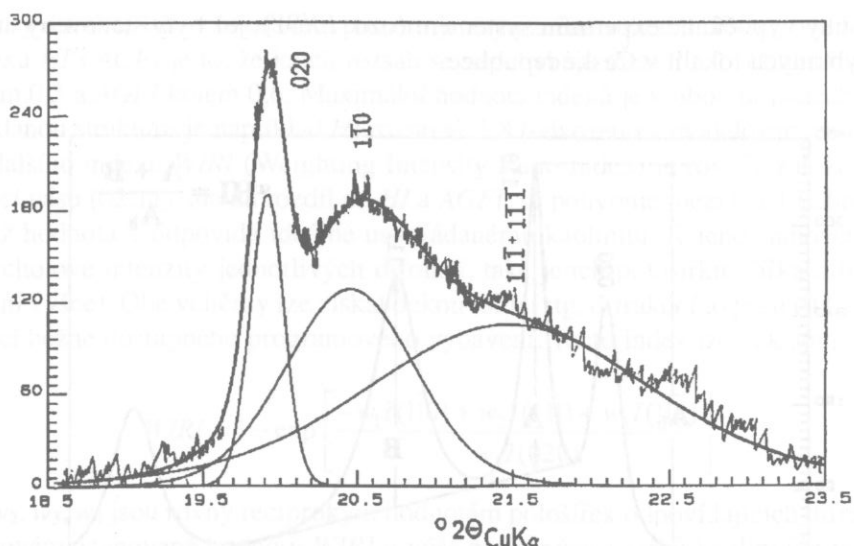
Obecně lze říci, že se snižováním uspořádanosti struktury dochází k degeneraci intenzitních profilů difrakcí. Tato degenerace spočívá především ve zvyšování difuzity difrakčních profilů, ale často také dochází ke změnám v polohách jejich maxim. Jednotlivé typy poruch lze jen velmi obtížně separovat, ale obecně můžeme konstatovat, že různé typy poruch neovlivňují stejně všechny skupiny difrakcí.

Například neuspořádanost I. typu (posun sousedních 1:1 vrstev o vektor $\langle + \rangle$ nebo $\langle - \rangle$) ovlivňuje difrakční obraz tak, že se zvyšující koncentrací poruch dochází k degradaci intenzitních profilů difrakcí s $k \neq 3n$ (ortogonální indexace) a ke vzniku difúzních pásů (hk), což se na rtg. práškovém záznamu kaolinitu projeví především u difrakcí 020, $1\bar{1}0$, $11\bar{1}$, $1\bar{1}\bar{1}$, a $02\bar{1}$, které tvoří difúzní pás (02,11) v přední úhlové oblasti $19 - 24^\circ 2\Theta$ při záření $\text{CuK}\alpha$. Při zvyšující se koncentraci poruch se snižuje modulace pásu (02,11) a difrakce 020, $1\bar{1}0$, $11\bar{1}$, $1\bar{1}\bar{1}$, $02\bar{1}$ a 021 se stávají difúzními. Toto je dobře patrné ze srovnání částí difraktogramů kaolinitů s velmi dobře (lokalita Horní Bříza) a velmi špatně (lokalita Únanov) uspořádanou strukturou na obr. 2.28 a 2.29. Evidentní změny v modulaci pásu (02,11) jsou na obrázcích doplněny numerickým rozkladem tohoto pásu na jednotlivé participující difrakční profily.

Neuspořádanost II. druhu pochopitelně také ovlivňuje difrakční obraz, ale odpovídající změny lze jen velmi obtížně systematicky popsat. Koncentrace zcela nahodilých posunů mezi vrstvami také sni-



Obr. 2.28. Část rtg. difrakčního práškového záznamu dobře uspořádaného kaolinitu z Horní Břízy, reprezentující difrakce pásu (02,11). Experimentální záznam je proložen výslednou obalovou křivkou a jednotlivé křivky představují profily příspěvků difrakcí po numerické dekonvoluci. Vertikální stupnice reprezentuje difrakční intenzitu.



Obr. 2.29. Část rtg. difrakčního práškového záznamu neuspořádaného kaolinitu z Únanova, reprezentující difrakce pásu (02,11). Experimentální záznam je proložen výslednou obalovou křivkou a jednotlivé křivky představují profily přispívajících difrakcí po numerické dekonvoluci. Vertikální stupnice reprezentuje difrakční intenzitu.

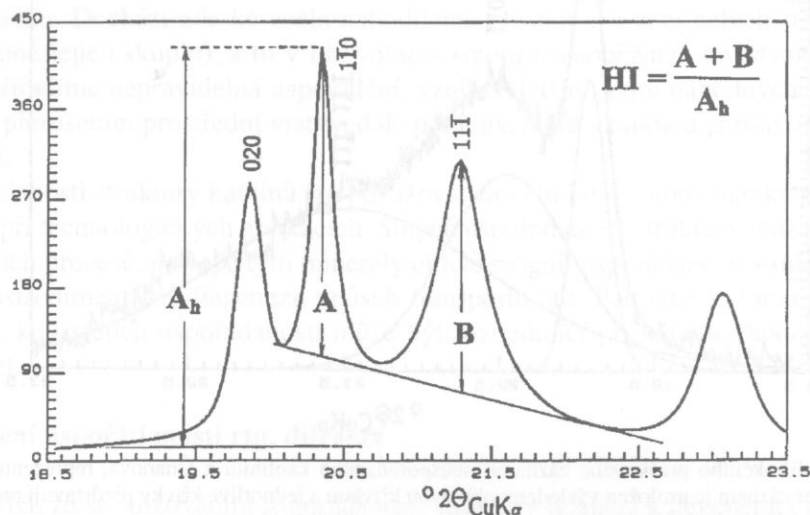
žuje modulaci pásu (02,11), ale může také snižovat modulaci druhého pásu (20,13) a při vysoké koncentraci poruch obou typů pak většinou dochází k tomu, že difrakční obraz obsahuje pouze difrakce 00 l a difuzní pásy (02,11) a (20,13). Vlivem vysoké koncentrace poruch však také dochází k difuzitě difrakcí 00 l a k mírným změnám jejich polohy, neboť se zmenšuje velikost koherentně difraktujících domén (krystalitů).

Snahy postihnout míru uspořádanosti struktury kaolinitů a vliv poruch jednotlivých typů lze spatřit již v pracích Murraye a Lyonse (1956), Brindleyho (1961b), Mitry (1963), Hinckleye (1963). Později se tomuto fenoménu věnovali Noble (1971) a zejména Plançon a Tchoubar (1975, 1976, 1977a,b), Tchoubar *et al.* (1982), Plançon *et al.* (1989) a Bookin *et al.* (1989). Plançon a Zacharie (1990) zpracovali počítačově orientovaný expertní systém pro charakterizaci kaolinitů, který je pro zájemce volně k dispozici. Tento systém je zatím nejdokonalejší postup dovolující hodnocení strukturní uspořádanosti kaolinitů na základě proměření 11-ti údajů v práškovém difraktogramu. Dovoluje stanovit: (1) pravděpodobnost zastoupení translačních defektů (p) mezi sousedními 1:1 vrstvami (posuny o vektory lišící se od základního posunu těchto vrstev v periodickém kaolinitu), (2) parametr popisující nejistotu ve směru a velikosti mezivrstevního translačního vektoru (δ), (3) průměrný počet vrstev 1:1 v krystalitech (koherentně difraktujících doménách) a (4) procentuální zastoupení fáze s vysoce uspořádanou strukturou (lpd), které je počítáno jen u kaolinitů s velmi malým podílem defektů. Pro ilustraci jsou v tab. 2.14 uve-

Tabulka 2.14. Charakteristiky kaolinitů z osmi vybraných lokalit v České republice, vypočítané expertním systémem (EXSY) Plançon a Zacharie (1990), společně s hodnotami indexů HI (Hinckley, 1963) a $AGFI$ (Aparicio *et al.*, 1999).

Lokalita	EXSY				Indexy	
	M	δ	p	$lpd(\%)$	HI	$AGFI$
1. Božičany	35	0,02	0,28	-	0,30	0,61
2. Jimlíkov	-	-	-	50	1,06	1,18
3. Otovice	38	0,02	0,10	-	0,78	0,77
4. Podlesí	-	-	-	41	0,98	0,91
5. Horní Bříza	-	-	-	82	1,47	1,79
6. Olomučany	31	0,06	0,29	-	0,59	0,67
7. Únanov	33	0,06	0,24	-	0,48	0,64
8. Sedlec	34	0,01	0,18	-	0,63	0,78

deny charakteristiky vypočítané expertním systémem (ozn. EXSY), jež byly stanoveny analýzou vzorků kaolinitů z vybraných lokalit v České republice.

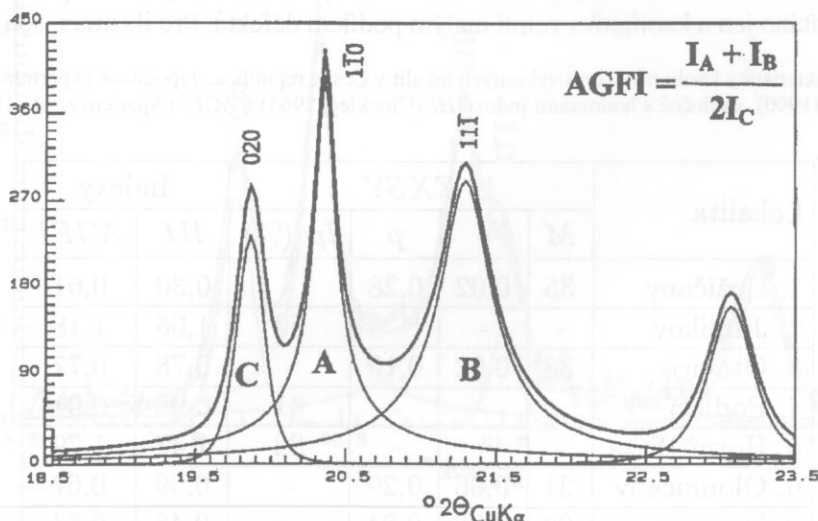


Obr. 2.30. Výpočet indexu HI (Hinckley, 1963) pomocí vrcholové intenzity profilů difrakcí $\bar{1}\bar{1}0$ (A), $11\bar{1} + \bar{1}\bar{1}1$ (B) a vrcholové intenzity difrakce $\bar{1}\bar{1}0$ bez odečtu pozadí (A_h).

Pro semikvantitativní hodnocení míry neuspořádanosti kaolinitu je však dosud nejčastěji používán tzv. Hinckleyho index (Hinckley, 1963) a to především pro svoji relativní jednoduchost, ale pro kvantifikaci vlivu poruch jednotlivých typů je nepostačující. Hinckleyho index (dále označovaný jako HI) je založen na hodnocení vrcholové intenzity profilů difrakcí $\bar{1}\bar{1}0$, $11\bar{1}$ a $\bar{1}\bar{1}1$ vůči pozadí (viz obr. 2.30). Jeho hodnota se snižuje se snižováním míry uspořádanosti kaolinitové struktury. Jako příklad jsou v tab. 2.14 uvedeny hodnoty HI , stanovené u výše zmíněných vzorků kaolinitů z vybraných lokalit v České republice.

Jako jiný přístup k semikvantitativnímu hodnocení míry neuspořádanosti zavedli Aparicio *et al.* (1999) index, dále označovaný jako $AGFI$, který je založen na změnách v poměru vrcholových intenzit difrakcí 020, $\bar{1}\bar{1}0$, $11\bar{1}$ (viz obr. 2.31), po numerické dekonvoluci pásu (02,11). Hodnota $AGFI$ se rovněž snižuje se snižováním míry uspořádanosti kaolinitové struktury a lze ji stanovit dle vztahu:

$$AGFI = \frac{I(\bar{1}\bar{1}0) + I(11\bar{1})}{2I(020)}$$



Obr. 2.31. Výpočet indexu $AGFI$ (Aparicio *et al.*, 1999) pomocí vrcholové intenzity profilů difrakcí $\bar{1}\bar{1}0$ (A), $11\bar{1} + \bar{1}\bar{1}1$ (B) a 020 (C) po numerické dekonvoluci pásu (02,11).

kde role intenzity difrakce 020 v uvedeném poměru je zvýrazněna váhou 2. Jistou, byť formální nevýhodou obou indexů *HI* i *AGFI* je to, že jejich rozsah se nepohybuje mezi 0 a 1. Minimální hodnota *HI* se pohybuje kolem 0,3 a *AGFI* kolem 0,6. Maximální hodnota indexů je v obou případech větší než 1. Pro ideální uspořádanou strukturu je například *HI* rovno až 1,8 (odvozeno z modelovaných rtg. záznamů).

Hodnota dalšího indexu *WIRI* (Weighting Intensity Ratio Index) je rovněž založena na poměrech intenzit difrakcí pásu (02,11), ale na rozdíl od *HI* a *AGFI*, se pohybuje mezi 0 a 1 (Chmielová a Weiss, 2002), přičemž hodnota 1 odpovídá ideálně uspořádanému kaolinitu. K jeho stanovení je však nutno znát kromě vrcholové intenzity jednotlivých difrakcí, také jejich pološířku (šířka difrakčního profilu v jeho poloviční výšce). Obě veličiny lze získat dekonvolucí rtg. difrakčního pásu (02,11) (viz obr. 2.28 a 2.29), pomocí běžně dostupného programového vybavení. Tento index lze pak stanovit dle vzorce:

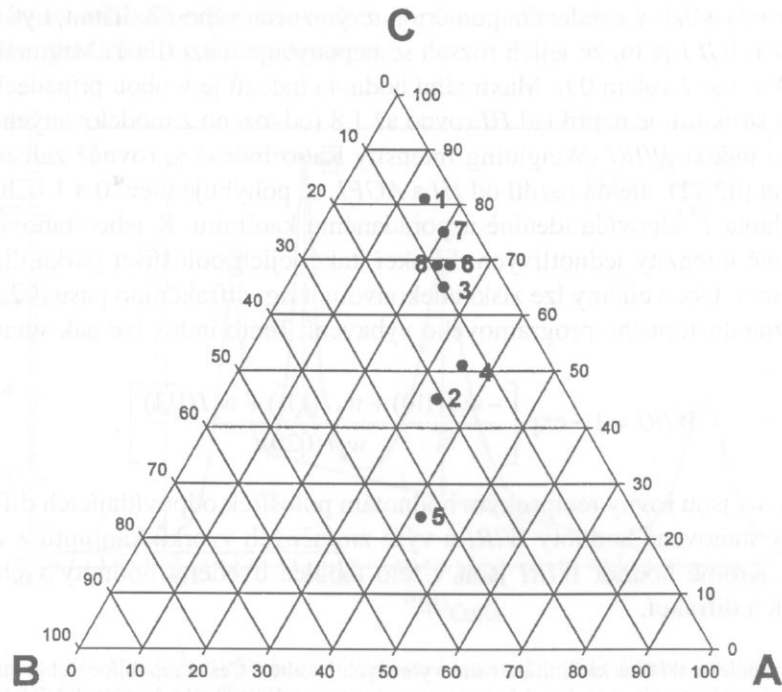
$$WIRI = 1 - \exp \left[\frac{-w_1 I(1\bar{1}0) + w_2 I(1\bar{1}\bar{1}) + w_3 I(1\bar{1}\bar{1})}{w_4 I(020)} \right],$$

kde váhy w_1, w_2, w_3, w_4 jsou rovny reciprokým hodnotám pološířek odpovídajících difrakcí. V tab. 2.15 jsou demonstrovány stanovené hodnoty *WIRI* u výše zmíněných vzorků kaolinitů z vybraných lokalit v České republice. Kromě hodnot *WIRI* jsou v této tabulce uvedeny hodnoty vrcholových intenzit a pološířek aktuálních difrakcí.

Tabulka 2.15. Hodnoty indexu *WIRI* u kaolinitů z osmi vybraných lokalit v České republice, relativní vrcholové intenzity difrakcí pásu (02,11) (nejvyšší intenzita z těchto difrakcí je považována za 100 %) a hodnoty pološířek těchto difrakcí. Intenzity i pološířky difrakcí byly stanoveny numerickým rozkladem difrakčního pásu (02,11) na přispívající difrakční profily.

Lokalita	<i>WIRI</i>	Intenzita (%)			Pološířka ($^{\circ} 2\theta$)		
		020	$1\bar{1}0$	$1\bar{1}\bar{1}$ $1\bar{1}\bar{1}$	020	$1\bar{1}0$	$1\bar{1}\bar{1}$ $1\bar{1}\bar{1}$
1. Božičany	0,21	100	67	55	0,25	0,97	2,14
2. Jimlíkov	0,70	77	100	83	0,23	0,39	0,52
3. Otovice	0,40	100	87	66	0,23	0,52	1,01
4. Podlesí	0,62	100	98	86	0,25	0,35	0,80
5. Horní Bříza	0,96	58	100	76	0,22	0,20	0,30
6. Olomučany	0,32	100	80	53	0,26	0,73	1,51
7. Únanov	0,26	100	84	44	0,30	1,09	2,13
8. Sedlec	0,37	100	73	84	0,25	0,58	1,50

Pro grafické vyjádření změn v difrakčním obraze kaolinitů s různým stupněm uspořádanosti jejich struktury lze s výhodou využít vypočítané hodnoty $A = w_1 I(1\bar{1}0)$, $B = w_2 I(1\bar{1}\bar{1}) + w_3 I(1\bar{1}\bar{1})$ a $C = w_4 I(020)$ k vnesení do trojúhelníkového diagramu (obr. 2.32). Čím je stupeň uspořádanosti kaolinitu nižší, tím blíže k vrcholu C pak leží odpovídající projekční bod. Na obr. 2.32 je takový diagram zpracován pro diskutované vzorky kaolinitů z vybraných lokalit v České republice. Relaci mezi *HI* a *WIRI* lze dobře popsat lineární funkcí $HI = 0,10 + 1,44 WIRI$ (korelační koeficient $r = 0,989$). Na základě porovnání hodnot *WIRI* s modelovanými rtg. záznamy a s výslednými charakteristikami *EXSY* u rozsáhlého souboru vzorků byly kaolinity rozděleny podle stupně strukturního uspořádaní na tři skupiny: (I) s vysokým stupněm uspořádanosti ($0,70 < WIRI < 1,00$), (II) se středním stupněm uspořádanosti ($0,40 < WIRI \leq 0,70$) a (III) s nízkým stupněm uspořádanosti ($0,00 < WIRI \leq 0,40$). Hodnota všech uvedených indexů však může být poněkud zkreslena případnou příměsí jiných minerálů (zejména křemene a živců) ve studovaném vzorku kaolinitu (viz např. Aparicio a Galán, 1999). Proto je nutno při hodnocení stupně uspořádanosti kaolinitu věnovat náležitou pozornost také tomuto fenoménu.



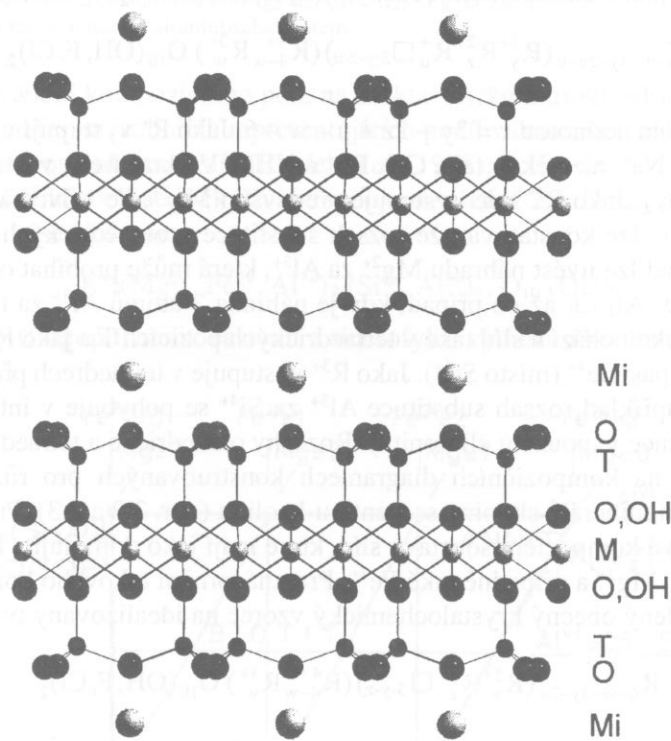
Obr. 2.32. Trojúhelníkový diagram reprezentující distribuci normalizovaných vážených intenzit $A = w_1 I(1\bar{1}0)$, $B = w_2 I(11\bar{1}) + w_3 I(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ a $C = w_4 I(020)$ u jednotlivých vzorků kaolinitů z vybraných lokalit České republiky. Číslování bodů odpovídá číslům lokalit v tab. 2.14 a 2.15.

Kapitola 3.

Minerály skupiny slíd

3.1 Struktura a krystalochemie

Slídy patří mezi horninotvorné minerály, které jsou v přírodě velmi rozšířené. Můžeme se setkat jak s velkými a poměrně dobře vyvinutými tabulkovitými krystaly (např. v pegmatitech), tak s menšími krystalky slíd, či jemnozrnnými agregáty v horninách různých typů. Jemnozrnné formy jsou také součástí jílových hornin a mohou tak tvořit často významnou příměs kaolinů či smektitů. Vzhledem k tomu, že je možno poměrně snadno nalézt vhodné monokrystaly slíd, byla pozornost řady autorů věnována detailnímu studiu jejich struktury.



Obr. 3.1. Schematické zobrazení struktury slídy (pohled podél osy X). Pozice kationtů v oktaedrické síti jsou označeny M, v tetraedrické síti T a pozice mezivrstevních kationtů Mi.

V rámci minerální skupiny slíd lze pozorovat velmi širokou variabilitu v chemickém složení i strukturním uspořádání. Struktura slíd je tvořena 2:1 vrstvami (jedna oktaedrická síť a dvě jí přilehlé tetraedrické síť s opačnou polaritou), jejichž spojení je realizováno za spoluúčasti mezivrstevních kationtů Mi, které vytváří koordinační polyedry s bazálními kyslíky dvou sousedících 2:1 vrstev (obr. 3.1). Vzniklé koordinační polyedry vytvářené 12-ti bazálními kyslíky s centrálním mezivrstevním jedno-

mocným nebo dvojmocným (u skupiny křehkých slíd) kationtem způsobují, že mezivrstevní spojení je u slíd poměrně pevné. Obecný koncept struktury slíd byl sestaven na základě koordinační teorie již L. Paulingem (1930b) a prakticky ve stejné době také Jacksonem a Westem (1930 a 1933). Jedno z prvních kompletních zpřesnění struktury slídy (muskovitu) bylo však provedeno až Radoslovichem (1960), který ukázal, že tetraedrické sítě jsou ditrigonalizované – na rozdíl od modelů Paulinga, který tuto deformaci struktury nepředpokládal. Následná zpřesnění řady struktur slíd tuto skutečnost nejen potvrdila, ale navíc ukázala, že také oktaedrická síť je u slíd deformovaná a upozornila na řadu dalších odchylek od idealizovaného modelu Paulinga. Tyto skutečnosti jsou podrobně rozebrány v kapitole 1 (část 1.2.1.1 a 1.2.1.2) a v souborných pracích, které publikovali Toraya (1981), Lin a Guggenheim (1983), Bailey (1984), Guggenheim (1984), a Weiss *et al.* (1985, 1992a).

V souladu s doporučením komise IMA pro nomenklaturu slíd (Rieder *et al.*, 1998) je základní krystalochemické rozdělení slíd založeno na povaze mezivrstevních kationtů, podle níž dělíme slídy na tři skupiny:

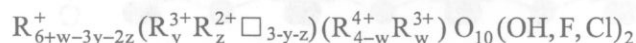
1. Právě slídy u nichž je v mezivrstvi $\geq 50\%$ jednomocných kationtů.
2. Křehké slídy u nichž je v mezivrstvi $> 50\%$ dvojmocných kationtů.
3. Slídy s deficitem kationtů v mezivrstvi u nichž je celkový náboj mezivrstevních kationtů $< 0,85$ a současně $\geq 0,6$. Ve speciálních případech může být náboj menší než 0,6, ale materiál nesmí vykazovat bobtnavost či expandabilitu.

Právě slídy

Uvažujeme-li pro zjednodušení, že mezivrstvi obsahuje jen jednomocné kationty, pak lze chemické složení těchto slíd vyjádřit následujícím obecným krystalochemickým vzorcem:



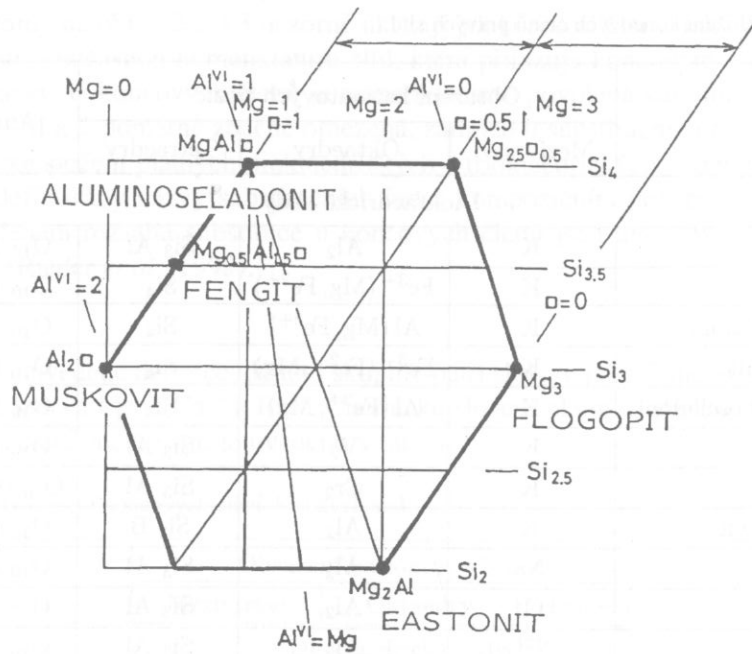
kde náboj vrstvy 2:1 je dán hodnotou $x = 3y + 2z + u - w - 6$. Jako R^+ vystupují v mezivrstevních pozicích Mi především K^+ a Na^+ , ale někdy také Cs^+ , Rb^+ a NH_4^+ . V oktaedrech vystupuje jako jednomocný kationt Li^+ (litné slídy). Jako R^{2+} zde vystupuje především Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} a Mn^{2+} a jako R^{3+} pak Al^{3+} , Fe^{3+} a Cr^{3+} . Obecně lze konstatovat, že rozsah substituce v oktaedrických pozicích M je u slíd velmi široký. Jako příklad lze uvést náhradu Mg^{2+} za Al^{3+} , která může probíhat od minoritních obsahů Al^{3+} , přes $Mg_2 Al_1$ a $Mg_1 Al_1 \square_1$ až po případ, kdy je náhrada 2 atomů Al^{3+} za tři atomy Mg^{2+} úplná. K substituci kationtů však dochází u slíd také v tetraedrických pozicích T a jako R^{4+} zde vystupuje Si^{4+} , ale u germániových slíd pak Ge^{4+} (místo Si^{4+}). Jako R^{3+} vystupuje v tetraedrech především Al^{3+} , ale také Fe^{3+} , či B^{3+} , přičemž například rozsah substituce Al^{3+} za Si^{4+} se pohybuje v intervalu od 0 do 50 % (větší rozsah této substituce je pouze u clintonitu). Rozsahy oktaedrické a tetraedrické substituce si lze poměrně dobře ukázat na kompozičních diagramech konstruovaných pro různé substituční řady, podobně jak tomu bylo u minerálů skupiny serpentinu-kaolinu (obr. 2.2 a 2.3). Pro jílovou mineralogii jsou nejaktuálnější takové kompoziční soustavy slíd, které mají jako dominující kationty v tetraedrech Si^{4+} a v oktaedrech Al^{3+} , Mg^{2+} a případně také Fe^{2+} . Pro znázornění takového kompozičního diagramu lze redukovat výše uvedený obecný krystalochemický vzorec na idealizovaný tvar:



Kompoziční diagramy, vycházející z tohoto vzorce jsou pro dvě konkrétní složení draselných slíd konstruovány pro náboj x vrstvy 2:1 rovný hodnotě 1 a jsou uvedeny na obr. 3.2 a 3.3. První kompoziční diagram (obr. 3.2) zobrazuje slídy se složením:



v němž jsou zobrazeny nejen koncové členy této soustavy $Al^{(VI)} - Mg^{(VI)} - \square - Si^{(IV)} - Al^{(IV)}$ (římské číslice označují příslušnou koordinaci), kterými jsou dioktaedrický muskovit a aluminoseladonit, trioktaedrický flogopit a eastonit, ale také často frekventovaná fengitová řada, která je představována polem mezi dvěma dioktaedrickými koncovými členy – muskovitem a aluminoseladonitem. Z diagra-

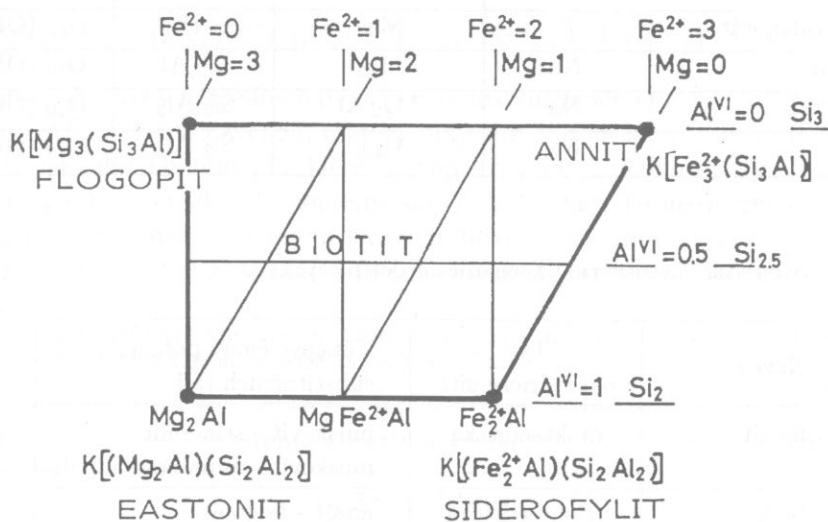


Obr. 3.2. Kompoziční diagram zobrazující slídy se složením: $K^+ (Al^{3+}, Mg^{2+}, \square)_3 (Si^{4+}, Al^{3+})_4, O_{10} (OH)_2$ a s nábojem 2:1 vrstvy $x = 1$. Idealizované koncové členy jsou v této soustavě $Al^{(VI)} - Mg^{(VI)} - \square - Si^{(IV)} - Al^{(IV)}$ reprezentovány dioktaedrickým muskovitem $K (Al_2 \square) (Si_3 Al) O_{10} (OH)_2$ a aluminoseladonitem $K (Al Mg \square) (Si_4) O_{10} (OH)_2$, trioktaedrickým flogopitem $K (Mg_3) (Si_3 Al) O_{10} (OH)_2$ a eastonitem $K (Mg_2 Al) (Si_2 Al_2) O_{10} (OH)_2$. Pro ilustraci je zde také vyznačen jeden bod fengitové řady, ležící mezi muskovitem a aluminoseladonitem.

mu je také zřejmé rozdělení kompozičního pole na dioktaedrické a trioktaedrické slídy (intervally jsou vyznačeny šipkami nahoře, na izoliniích reprezentujících podíl vakantních míst), které odpovídá doporučení komise IMA pro nomenklaturu slíd (Rieder *et al.*, 1998). Podle něj jsou jako dioktaedrické definovány ty slídy, jejichž součet oktaedrických kationtů je menší než 2,5. Druhý diagram (obr. 3.3) zobrazuje trioktaedrické slídy se složením:



v němž koncové členy (flogopit, annit, eastonit a siderofylit) vymezují kompoziční pole, které odpovídá biotitům.



Obr. 3.3. Kompoziční diagram zobrazující trioktaedrické slídy se složením vrstvy 2:1, které lze vyjádřit vzorcem $K^+ (Mg^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+})_3 (Si^{4+}, Al^{3+})_4, O_{10} (OH)_2$ s nábojem vrstvy $x = 1$. Idealizované koncové členy jsou v této soustavě $Al^{(VI)} - Mg^{(VI)} - Fe^{(VI)} - Si^{(IV)} - Al^{(IV)}$ reprezentovány flogopitem, annitem, eastonitem a siderofylitem. Koncovými členy je vymezeno kompoziční pole, které odpovídá biotitům.

Tabulka 3.1. Chemické složení koncových členů pravých slíd.

Název	Obsazení kationtových pozic			Anionty
	Mezivrství	Oktaedry	Tetraedry	
Dioktaedrické slídy				
muskovit	K	Al ₂	Si ₃ Al	O ₁₀ (OH) ₂
seladonit	K	Fe ³⁺ (Mg, Fe ²⁺)	Si ₄	O ₁₀ (OH) ₂
aluminoseladonit	K	Al (Mg, Fe ²⁺)	Si ₄	O ₁₀ (OH) ₂
feroseladonit	K	Fe ³⁺ (Fe ²⁺ , Mg)	Si ₄	O ₁₀ (OH) ₂
fero-aluminoseladonit	K	Al (Fe ²⁺ , Mg)	Si ₄	O ₁₀ (OH) ₂
roscoelit	K	V ₂	Si ₃ Al	O ₁₀ (OH) ₂
chromfylit	K	Cr ₂	Si ₃ Al	O ₁₀ (OH,F) ₂
boromuskovit	K	Al ₂	Si ₃ B	O ₁₀ (OH) ₂
paragonit	Na	Al ₂	Si ₃ Al	O ₁₀ (OH) ₂
nanpingit	Cs	Al ₂	Si ₃ Al	O ₁₀ (OH) ₂
tobelit	NH ₄	Al ₂	Si ₃ Al	O ₁₀ (OH) ₂
Trioktaedrické slídy				
annit	K	Fe ₃ ²⁺	Si ₃ Al	O ₁₀ (OH) ₂
flogopit	K	Mg ₃	Si ₃ Al	O ₁₀ (OH) ₂
siderofylit	K	Fe ₂ ²⁺ Al	Si ₂ Al ₂	O ₁₀ (OH) ₂
eastonit	K	Mg ₂ Al	Si ₂ Al ₂	O ₁₀ (OH) ₂
hendricksit	K	Zn ₃	Si ₂ Al	O ₁₀ (OH) ₂
tainiolit	K	Mg ₂ Li	Si ₄	O ₁₀ F ₂
polylitionit	K	Li ₂ Al	Si ₄	O ₁₀ F ₂
trilitionit	K	Li _{1,5} Al _{1,5}	Si ₃ Al	O ₁₀ F ₂
masutomilit	K	Li Al Mn ²⁺	Si ₃ Al	O ₁₀ F ₂
norrishit	K	Mn ₂ ³⁺ Li	Si ₄	O ₁₂
tetra-feriannit	K	Fe ₃ ²⁺	Si ₃ Fe ³⁺	O ₁₀ (OH) ₂
tetra-feriflogopit	K	Mg ₃	Si ₃ Fe ³⁺	O ₁₀ (OH) ₂
aspidolit	Na	Mg ₃	Si ₃ Al	O ₁₀ (OH) ₂
preiswerkit	Na	Mg ₂ Al	Si ₂ Al ₂	O ₁₀ (OH) ₂
efesit	Na	Al ₂ Li	Si ₂ Al ₂	O ₁₀ (OH) ₂

Tabulka 3.2. Názvy hlavních substitučních řad v kompozičním poli pravých slíd.

Název	Typ oktaedrické sítě	Koncové členy potenciálních substitučních řad
fengit	dioktaedrická	muskovit - seladonit muskovit - aluminoseladonit
biotit	trioktaedrická	annit - flogopit siderofylit - eastonit
lepidolit	trioktaedrická	trilitionit - polylitionit
cinvaldit	trioktaedrická	siderofylit - polylitionit

Uvedené diagramy na obr. 3.2 a 3.3 názorně ukazují jak koncové členy, tak i celé substituční řady, což vhodně doplňuje současnou nomenklaturu slíd, která přiřazuje koncovým členům i substitučním řadám příslušné názvy. U koncových členů je nomenklaturou povolena variabilita rozsahu substituce kationtů v pozicích M a T poměrně značně omezená, zatímco u substitučních řad je široká. V tab. 3.1 je uvedeno chemické složení platných dioktaedrických a trioktaedrických slídových koncových členů a v tab. 3.2 jsou definovány názvy substitučních řad v kompozičním poli pravých slíd. Podrobnější informace o povoleném rozsahu substituce u koncových členů jsou uvedeny ve zprávě komise pro nomenklaturu slíd (Rieder *et al.*, 1998).

Křehké slídy

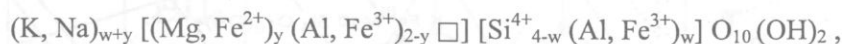
Jak plyne z výše uvedené definice, do této skupiny patří slídy, v jejichž mezivrstvi je převaha dvojmocných kationtů, kterými jsou Ca^{2+} a Ba^{2+} . Chemické složení platných dioktaedrických a trioktaedrických koncových členů těchto slíd je uvedeno v tab. 3.3.

Tabulka 3.3. Chemické složení koncových členů křehkých slíd.

Název	Obsazení kationtových pozic			Anionty
	Mezivrstvi	Oktaedry	Tetraedry	
Dioktaedrické slídy				
margarit	Ca	Al_2	$\text{Si}_2 \text{Al}_2$	$\text{O}_{10} (\text{OH})_2$
černikit	Ba	V_2	$\text{Si}_2 \text{Al}_2$	$\text{O}_{10} (\text{OH})_2$
Trioktaedrické slídy				
clintonit	Ca	$\text{Mg}_2 \text{Al}$	$\text{Al}_3 \text{Si}$	$\text{O}_{10} (\text{OH})_2$
bityit	Ca	$\text{Al}_2 \text{Li}$	$\text{Si}_2 \text{AlBe}$	$\text{O}_{10} (\text{OH})_2$
anandit	Ba	Fe_3^{2+}	$\text{Si}_3 \text{Fe}^{3+}$	$\text{O}_{10} (\text{OH}) \text{S}$
kinoshitalit	Ba	Mg_3	$\text{Si}_2 \text{Al}_2$	$\text{O}_{10} (\text{OH})_2$

Mezivrstevně deficitní slídy

Podle nomenklatury slíd (Rieder *et al.*, 1998) jsou do této skupiny zařazeny slídy s deficitem kationtů v mezivrstvi, přičemž celkový náboj těchto mezivrstevních kationtů x leží v intervalu $0,6 \leq x < 0,85$. Idealizovaný krystalochemický vzorec těchto dioktaedrických slíd je možno vyjádřit jako:



kde náboj $x = w+y$, přičemž v tetraedrech bývá podíl substituovaného Fe^{3+} za Si^{4+} minimální a spíše se jedná o substituci Al^{3+} za Si^{4+} . Zavedení této skupiny slíd řeší problematiku zařazení takových slíd, jakými jsou illit, glaukonit a brammallit, které jsou považovány za dioktaedrické a uvedené názvy jsou chápány jako názvy substitučních řad s poměrně širokou substitucí. Trojrozměrný kompoziční diagram na obr. 3.4 ukazuje relace mezi vybranými pravými dioktaedrickými draselnými slídami a korespondujícími mezivrstevně deficitními slídami – illitem a glaukonitem. Krystalochemické vzorce reprezen-

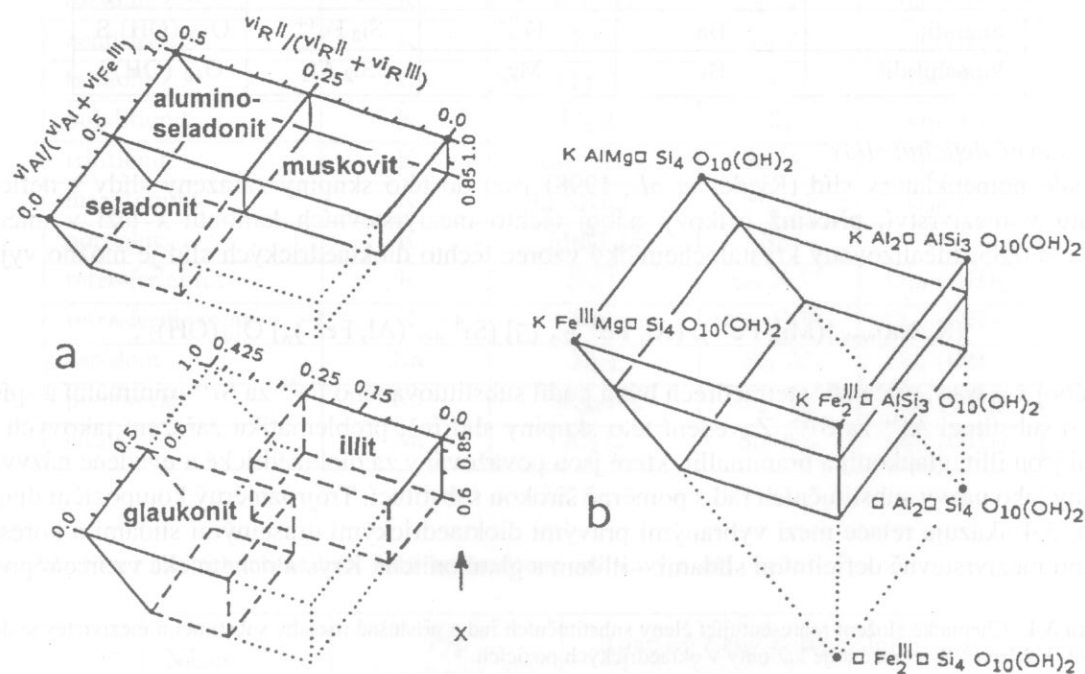
Tabulka 3.4. Chemické složení reprezentující členy substitučních řad a příslušné rozsahy substitucí u mezivrstevně deficitních slíd. Veličina ${}^{\text{VI}}\text{R}$ reprezentuje kationty v oktaedrických pozicích.

Název řady	Reprezentativní vzorec	Substituční rozsahy
Dioktaedrické slídy		
illit	$\text{K}_{0,65} \square_{0,35} (\text{Al}_2 \square) (\text{Si}_{3,35} \text{Al}_{0,65}) \text{O}_{10} (\text{OH})_2$	$\frac{{}^{\text{VI}}\text{R}^{2+}}{{}^{\text{VI}}\text{R}^{2+} + {}^{\text{VI}}\text{R}^{3+}} \leq 0,25$ $\frac{{}^{\text{VI}}\text{Al}}{{}^{\text{VI}}\text{Al} + {}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}} \geq 0,6$

Tabulka 3.4. (pokračování)

Název řady	Reprezentativní vzorec	Substituční rozsahy
Dioktaedrické slídky		
glaukonit	$K_{0,8} \square_{0,2} (R_{1,33}^{3+} R_{0,67}^{2+} \square)$ $(Si_{3,87} Al_{0,13}) O_{10} (OH)_2$	$\frac{VI R^{2+}}{VI R^{2+} + VI R^{3+}} \geq 0,15$ $\frac{VI Al}{VI Al + VI Fe^{3+}} \leq 0,5$
brammallit	$Na_{0,65} \square_{0,35} (Al_2 \square) (Si_{3,35} Al_{0,65}) O_{10} (OH)_2$	
Trioktaedrické slídky		
wonesit	$Na_{0,5} \square_{0,5} (Mg_{2,5} Al_{0,5}) (Si_3 Al) O_{10} (OH)_2$	

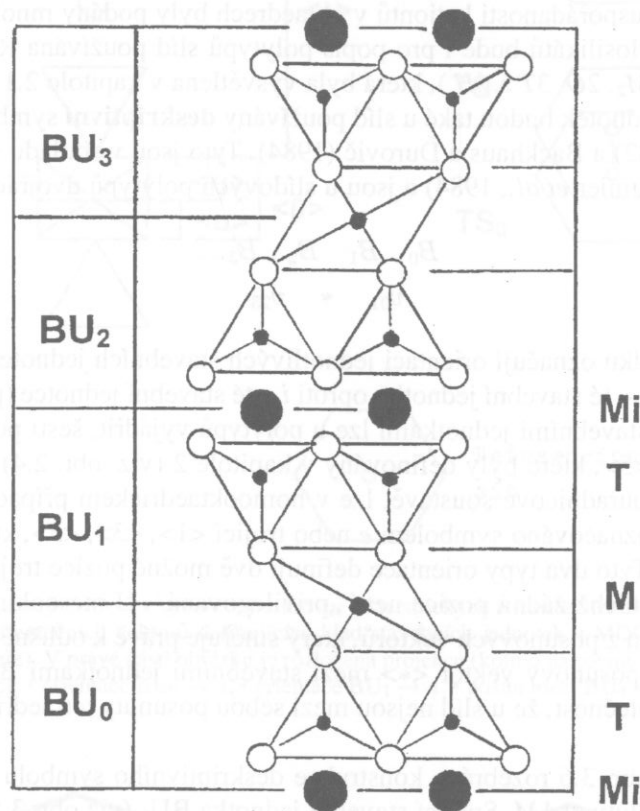
tující členy substitučních řad a příslušné rozsahy substitucí jsou pro jednotlivé názvy řad shrnuty v tab. 3.4. Vzhledem k nedostatku poznatků o brammallitu a trioktaedrickém wonesitu, nebyly u těchto minerálů prozatím stanoveny substituční rozsahy a v tab. 3.4 jsou uvedeny jen jejich reprezentativní vzorce.



Obr. 3.4. Trojrozměrný kompoziční diagram představující relace mezi vybranými pravými dioktaedrickými draselnými slídkami (aluminoseladonitem, muskovitem a seladonitem) a korespondujícími mezivrstevně deficitními slídkami (illitem a glaukonitem). V první části (a) jsou zobrazeny řezy, odpovídající těmto dvěma skupinám a ve druhé (b) jsou oba řezy zobrazeny současně v souřadnicovém systému, kde na jedné vodorovné ose je vyneseno poměr $\frac{VI R^{2+}}{VI R^{2+} + VI R^{3+}}$, na druhé $\frac{VI Al}{VI Al + VI Fe^{3+}}$ a na vertikální ose je vyneseno celkový náboj mezivrstevních kationtů x . Obrázek byl převzat z práce Riedera *et al.* (1998).

3.1.1 Polytypismus slíd

V kapitole 2.1.1 byl rozebírán klad **stavebních jednotek** u 1:1 fylosilikátů. Při odvození polytypních struktur těchto fylosilikátů byly za stavební jednotky považovány vrstvy 1:1. Na rozdíl od nich, je pro popis kladu stavebních jednotek u slíd výhodné vybrat tuto jednotku tak, že ji tvoří polovina vrstvy 2:1 a polovina přilehlého mezivrsteví. Tento výběr je oprávněný především proto, že u slíd dochází k polytypismu právě díky možnému nejednoznačnému kladu dvou tetraedrických sítí s opačnou polaritou, uvnitř jedné 2:1 vrstvy, které mohou být oproti sobě posunuty o jeden ze tří vektorů (viz dále). Naopak tetraedrické sítě, přilehlé k mezivrsteví, mezi sebou posunuty nejsou (díky fixačnímu efektu mezivrstevních kationtů). Schematické zobrazení výběru stavebních jednotek (označených jako BU) ve slídové struktuře je uvedeno na obr. 3.5. Takto vybraná stavební jednotka, která byla definována v práci Dornberger-Schiff *et al.* (1982), je menší nežli krystalochemická **základní strukturální jednotka**, kterou je celá vrstva 2:1 s mezivrstevím (jejíž výška činí přibližně 10 Å).



Obr. 3.5. Schéma slídové struktury s vyznačením výběru stavebních jednotek (BU). U jedné vrstvy 2:1 jsou označeny pozice mezivrstevních, oktaedrických a tetraedrických kationtů jako Mi, M a T.

Podobně jako u 1:1 fylosilikátů byl i u slíd zjištěn přírodní výskyt jak trojrozměrně periodických, tak i neperiodických polytypů. Právě u slíd však byla problematika polytypismu poměrně široce rozpracována a difrakčními metodami i vysoko rozlišovací elektronovou mikroskopií byly identifikovány jak polytypy s různě velkou periodou ve směru kolmém na rovinu vrstev, tak polytypy neperiodické či neuspořádané, u nichž periodicita ve směru kolmém na vrstvy chybí. Podle velikosti periody lze polytypy dělit na polytypy s krátkou periodou (označované také jako základní či jednoduché) a na polytypy s dlouhou periodou (komplexní).

Rozdělení podle počtu vrstev 2:1, obsažených ve struktuře polytypu, tj. podle velikosti periody je problematické, protože například Baronnet (1980) považuje u slíd za komplexní už ty polytypy, jejichž počet vrstev je větší než dvě. Jinými autory jsou však za základní považovány polytypy se třemi, či dokonce šesti vrstvami (Smith a Yoder, 1956). Proto se i u slíd přidržíme již diskutovanému rozdělení polytypů (kapitola 2) na:

1. **periodické polytypy**, s trojrozměrně periodickou strukturou. Tyto budeme dále dělit (s využitím výsledků prací Dornberger-Schiffové *et al.*, 1982; Backhouse a Ďuroviče, 1984) na:
 - (a) MDO (maximum degree of order) polytypy a
 - (b) ne-MDO polytypy,
2. **neperiodické polytypy**, u nichž periodicita ve směru kolmém na vrstvy chybí.

Odvozením možných způsobů kladu vrstev u polytypů slíd se na základě krystalochemických úvah zabývali jako první Smith a Yoder (1956) a odvodili 6 základních trioktaedrických polytypů. Geometrický přístup, vycházející z OD teorie (Dornberger-Schiff, 1964, 1966), dovolil odvodit 6 homooktaedrických, 14 mesooktaedrických a 36 heterooktaedrických MDO polytypů slíd (Backhaus a Ďurovič, 1984). Šest homooktaedrických polytypů $1M$, $2M_1$, $2M_2$, $2O$, $3T$ a $6H$ odpovídá těm, které odvodili Smith a Yoder (1956), jejichž úvahy nezahrnovaly skutečnosti související s možnou uspořádaností v rozdělení oktaedrických kationtů. Tím také nemohli rozlišovat homo-, meso- a heterooktaedrické slídy. Důkazy o možné uspořádanosti kationtů v oktaedrech byly podány mnohem později.

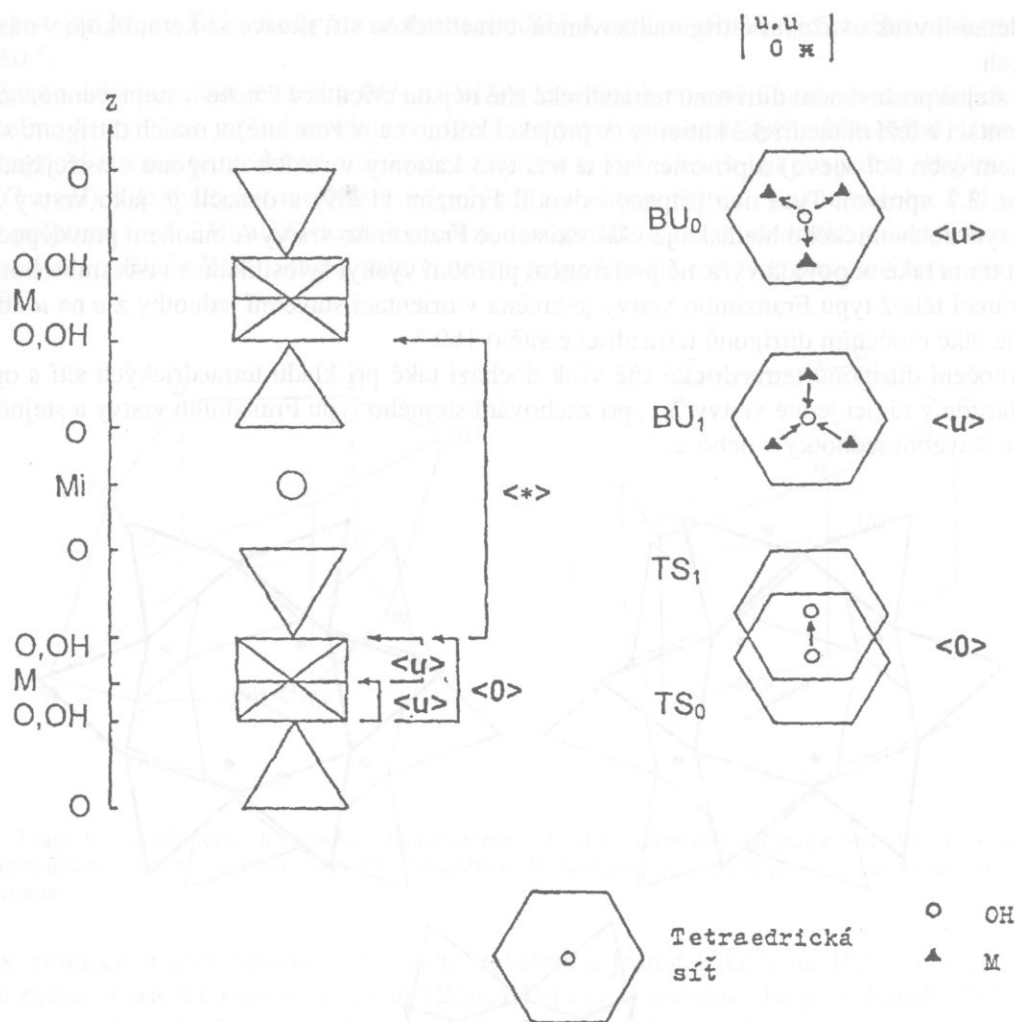
Stejně jako u 1:1 fylsilikátů bude i pro popis polytypů slíd používána Ramsdellova **indikativní** symbolika ($1M$, $2M_1$, $2M_2$, $2O$, $3T$ a $6H$), která byla vysvětlena v kapitole 2.1.1. Pro přesnější specifikaci kladu stavebních jednotek budou také u slíd používány **deskriptivní** symboly, které zavedli Dornberger-Schiff *et al.* (1982) a Backhaus a Ďurovič (1984). Tyto jsou v souladu s doporučením společné komise IUCr a IMA (Guinier *et al.*, 1984) a jsou u slídových polytypů dvojřádkové typu:

$$\begin{array}{cccc} B_0 & \cdot & B_1 & B_2 & \cdot & B_3 \dots \\ & & v_{01} & * & & v_{23} \end{array}$$

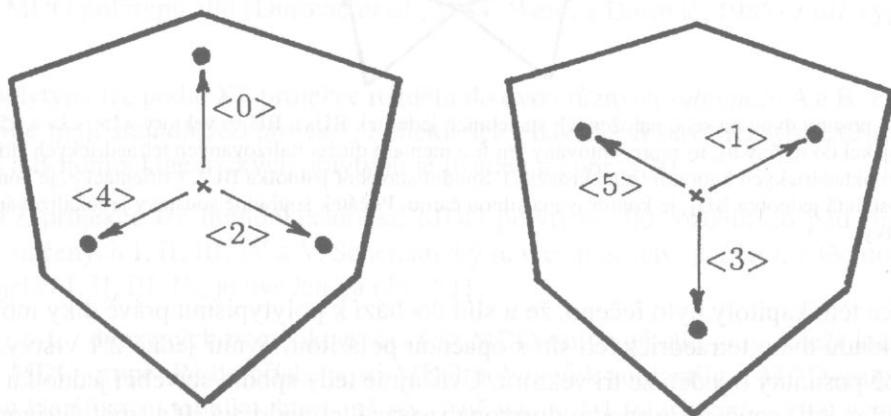
přičemž B_i v prvním řádku označují orientaci jednotlivých stavebních jednotek a $v_{i,i+1}$ označují vektory posunu počátku ($i+1$) – té stavební jednotky oproti i – té stavební jednotce (podobně jako u 1:1 fylsilikátů). Posuny mezi stavebními jednotkami lze u polytypů vyjádřit, šesti posunovými vektory $\langle 0 \rangle$, $\langle 1 \rangle$, $\langle 2 \rangle$, $\langle 3 \rangle$, $\langle 4 \rangle$ a $\langle 5 \rangle$, které byly definovány v kapitole 2 (viz. obr. 2.4). Orientaci stavební jednotky, vůči zavedené souřadnicové soustavě, lze v homooktaedrickém případě popsat trojicí vektorů $\langle 0 \rangle$, $\langle 2 \rangle$, $\langle 4 \rangle$, což je označováno symbolem e nebo trojicí $\langle 1 \rangle$, $\langle 3 \rangle$, $\langle 5 \rangle$, která je označována symbolem u (viz obr. 2.5). Tyto dva typy orientace definují dvě možné pozice trojic oktaedrických kationtů stavební jednotky, z nichž žádná pozice není „privilegovaná“. U mesooktaedrických struktur stačí pro popis orientace jeden z posunových vektorů, který směřuje právě k odlišně obsazené pozici od zbývajících dvou. Nulový posunový vektor $\langle * \rangle$ mezi stavebními jednotkami BU_1 a BU_2 (viz obr. 3.5) vyjadřuje zmíněnou skutečnost, že u slíd nejsou mezi sebou posunuty tetraedrické sítě přilehlé k mezi-vrství.

Pro ilustraci je na obr. 3.6 rozebrána konstrukce deskriptivního symbolu jednovrstevného homooktaedrického MDO polytypu $1M$. Spodní stavební jednotka BU_0 (viz obr. 3.5), jejíž součástí je idealizovaná spodní hexagonální tetraedrická síť TS_0 (představovaná hexagonem v jehož středu leží OH v úrovni vrcholových kyslíků tetraedrů) a spodní „polovina“ roviny oktaedrických kationtů M, je v orientaci u . Vyšší, naložená stavební jednotka BU_1 , jejíž součástí je horní „polovina“ roviny oktaedrických kationtů M a idealizovaná horní hexagonální tetraedrická síť TS_1 , je s ohledem na opačnou polaritu BU_1 , také v orientaci u . Posun mezi spodní stavební jednotkou BU_0 a vyšší jednotkou BU_1 je definován vektorem $\langle 0 \rangle$. Tento posun je na obr. 3.6 zjednodušeně zobrazen jen projekcí tetraedrických sítí TS_0 a TS_1 s vyznačenými OH (projekce kolmo na rovinu vrstev 2:1). K posunu mezi BU_1 a BU_2 nedochází, a proto budou projekce jim odpovídajících idealizovaných tetraedrických sítí totožné. Perioda identity, reprezentovaná vektorem c_0 , jehož velikost odpovídá mezivrstevní vzdálenosti (cca 10 Å), je v tomto případě „jednovrstevná“. Deskriptivní symbol MDO polytypu pak bude $|^u_0^u|$ (rovné závorky vymezují periodu identity). Výsledná struktura je monoklinická a její základní buňku lze tedy definovat vektory **a, b, c**, c_0 -**a**/3.

Jak již bylo řečeno, můžeme orientaci stavební jednotky v homooktaedrickém případě popsat symbolem e nebo u . Tato situace je obdobná jako u 1:1 fylsilikátů a obr. 2.5 lze použít jako schéma i pro dokumentaci orientace v idealizované slídové stavební jednotce (s hexagonální symetrií tetraedrické



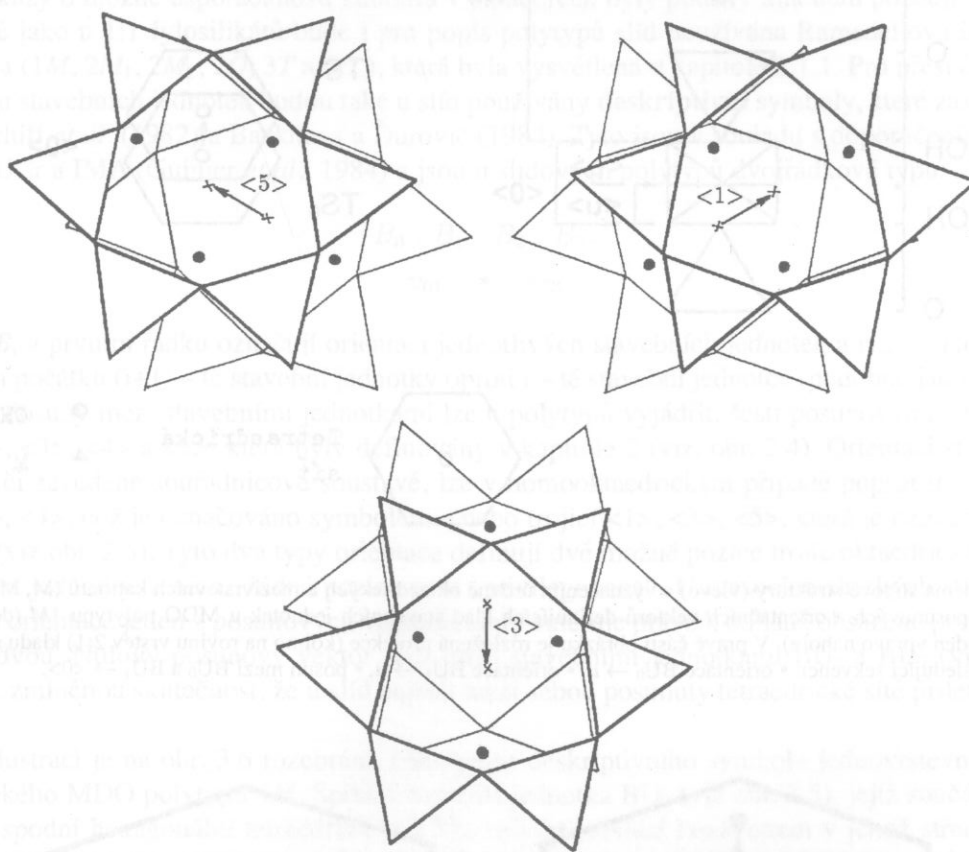
Obr. 3.6. Schéma slídové struktury (vlevo) s vyznačením úrovně oktaedrických a mezivrstevních kationtů (M, Mi), aniontů (O a O,OH), posunových a orientačních vektorů definujících klad stavebních jednotek u MDO polytypu 1M (deskriptivní symbol je uveden vpravo nahoře). V pravé části obrázku je rozložená projekce (kolmo na rovinu vrstev 2:1) kladu stavebních jednotek v následující sekvenci: • orientace BU₀ → u, • orientace BU₁ → u, • posun mezi BU₀ a BU₁ → $\langle 0 \rangle$.



Obr. 3.7. Schematické zobrazení dvou typů orientace stavebních jednotek *e* (vlevo) a *u* (vpravo) při stejně postavené ditrigonalizované tetraedrické síti. Posunové vektory $\langle 1 \rangle$, $\langle 3 \rangle$, $\langle 5 \rangle$ definují orientaci oktaedrických kationtů *u* a vektory $\langle 0 \rangle$, $\langle 2 \rangle$, $\langle 4 \rangle$ orientaci *e*. Franzini (1969) označil tyto dva případy poloh oktaedrických kationtů, vzhledem k vrcholům ditrigonů, jako slídové vrstvy A (vlevo) a B (vpravo).

sítě). Budeme-li však uvažovat ditrigonalizovanou tetraedrickou síť, situace se komplikuje v následujících bodech:

- Při stejně postaveném ditrigonu tetraedrické sítě nejsou orientace e nebo u stejnocenné, neboť při orientaci e leží oktaedrické kationty (v projekci kolmo na rovinu sítě) v rozích ditrigonu s tupým úhlem (obr. 3.7 vlevo) a při orientaci u leží tyto kationty v rozích ditrigonu s ostřejším úhlem (obr. 3.7 vpravo). Tyto dva případy odvodil Franzini (1969) a označil je jako vrstvy A a B. Z krystalochemického hlediska je však existence Franziniho vrstvy A mnohem pravděpodobnější a tomu také odpovídá výrazně preferenční přírodní výskyt fyllosilikátů s vrstvami tohoto typu.
- V rámci téhož typu Franziniho vrstvy je změna v orientaci stavební jednotky z e na u doprovázena také otočením ditrigonů tetraedrické sítě o 180° .
- K otočení ditrigonů tetraedrické sítě však dochází také při kladu tetraedrických sítí s opačnou polaritou v rámci jedné vrstvy 2:1, při zachování stejného typu Franziniho vrstvy a stejné orientace stavební jednotky e nebo u .

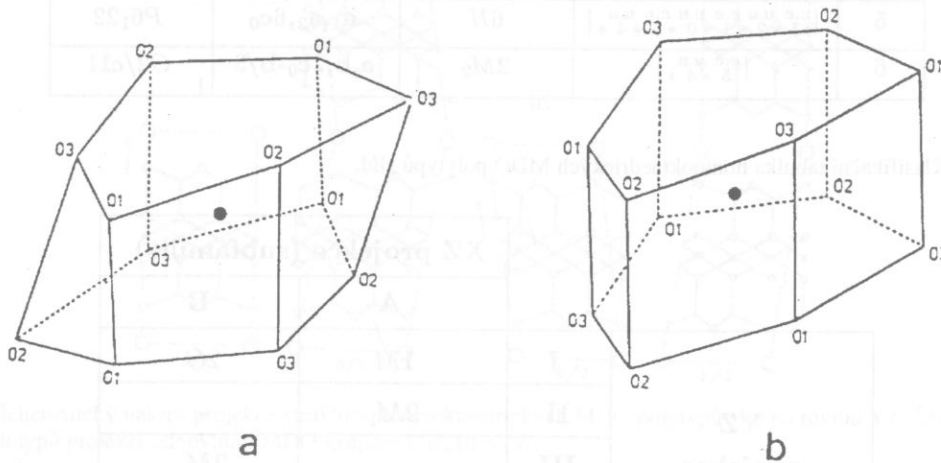


Obr. 3.8. Možné posuny dvou na sebe naložených stavebních jednotek BU₀ a BU₁ o vektory $\langle 1 \rangle$, $\langle 3 \rangle$ a $\langle 5 \rangle$. Stavební jednotky jsou v projekci do roviny a_1, a_2 reprezentovány jen fragmentem ditrigonalizovaných tetraedrických sítí a v nich vyznačenými pozicemi oktaedrických kationtů (plné kroužky). Spodní stavební jednotka BU₀, s orientací e , je konturována slabou čarou a horní posunutá jednotka BU₁, je konturována silnou čarou. Počátek souřadné soustavy je lokalizován do středu ditrigonu spodní vrstvy.

Na počátku této kapitoly bylo řečeno, že u slíd dochází k polytypismu právě díky možnému nejednoznačnému kladu dvou tetraedrických sítí s opačnou polaritou, uvnitř jedné 2:1 vrstvy, které mohou být oproti sobě posunuty o jeden ze tří vektorů. Uvažujme tedy spodní stavební jednotku BU₀ (viz obr. 3.5) s orientací e , jejíž součástí je spodní ditrigonalizovaná tetraedrická síť a střed ditrigonů považujme za počátek. Pak následující stavební jednotka BU₁ s opačnou polaritou může být posunuta jen o jeden z vektorů $\langle 1 \rangle$, $\langle 3 \rangle$, $\langle 5 \rangle$. Tyto tři možnosti jsou znázorněny na obr. 3.8. Je-li stavební jednotka BU₀ v orientaci u , pak následující stavební jednotka BU₁ s opačnou polaritou může být posunuta jen o jeden z vektorů $\langle 0 \rangle$, $\langle 2 \rangle$, $\langle 4 \rangle$. V obou případech zůstávají orientace stavební jednotky BU₁ a typ Franzini-

ho vrstvy stejné jako u BU_0 , ale oproti ní dochází u BU_1 k otočení příslušejících ditrigonů tetraedrické sítě o 180° .

Při kladu další stavební jednotky BU_2 na BU_1 nedochází k posunu a proto budou projekce (podél c^* , tj. kolmo k vrstvám) jim odpovídajících idealizovaných tetraedrických sítí totožné. Uvažujeme-li však ditrigonalizované tetraedrické sítě, bude totožnost projekcí platit jen pro jednu skupinu polytypů ($2M_2$, $2O$ a $6H$), kde bude mít mezivrstevní polyedr tvar ditrigonálního prizmatu (obr. 3.9b). U druhé skupiny polytypů ($1M$, $2M_1$ a $3T$) dojde k otočení ditrigonalizované tetraedrické sítě stavební jednotky BU_2 oproti síti v BU_1 o 180° , takže mezivrstevní polyedr bude mít tvar ditrigonálního antiprizmatu (obr. 3.9a).



Obr. 3.9. Tvary dvou typů mezivrstevních koordinačních polyedrů slíd: (a) ditrigonální antiprizma, (b) ditrigonální prizma. Míra ditrigonalizace závisí na velikosti úhlu rotace tetraedrů α . V ideálním případě, kdy je $\alpha = 0^\circ$, oba typy splývají v hexagonální prizma.

Díky zmíněné nejednoznačnosti v kladu stavebních jednotek BU_1 na BU_0 , BU_3 na BU_2 atd. a možné změně v orientaci dvojic jednotek [BU_2 , BU_3] oproti orientaci dvojic jednotek [BU_0 , BU_1], je možno vybudovat teoreticky nekonečný počet různých uspořádaných či neuspořádaných polytypů, ale jen konečný počet MDO polytypů. Deskriptivní symboly homooktaedrických MDO polytypů, odvozených Backhausem a Ďurovičem (1984), jsou společně s jejich Ramsdellovými indikativními symboly, mřížkovými vektory a prostorovými grupami shrnuty v tab. 3.5.

Také struktury MDO polytypů slíd lze rozdělit do několika skupin a to podle projekcí jejich struktury do rovin XZ a YZ (Ďurovič, 1981). Označení os X, Y, Z je v tomto případě zavedeno pro ortogonální souřadný systém. Podle pravidel, která byla uvedena v kapitole 2.1.1, lze této skutečnosti využít ke klasifikaci MDO polytypů slíd (Ďurovič *et al.*, 1984; Weiss a Ďurovič, 1985) z níž vyplývají následující závěry:

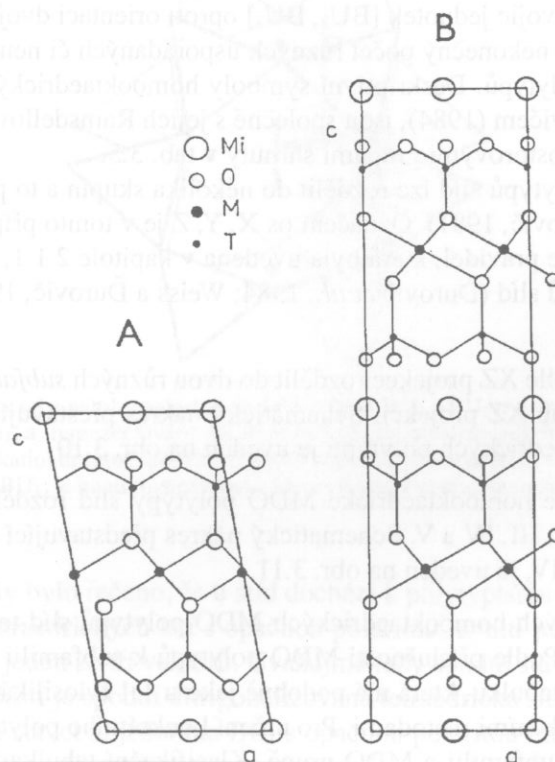
1. MDO polytypy lze podle XZ projekce rozdělit do dvou různých *subfamií* A a B. Polytypy jedné subfamílie mají stejnou XZ projekci. Schematický náčrtek představující tyto dvě různé XZ projekce A a B homooktaedrických polytypů je uveden na obr. 3.10.
2. Podle YZ projekce lze homooktaedrické MDO polytypy slíd rozdělit do pěti různých *MDO-grup*, označených I, II, III, IV a V. Schematický náčrtek představující čtyři z těchto pěti různých YZ projekcí I, II, III, IV, je uveden na obr. 3.11.
3. Každý z 6-ti odvozených homooktaedrických MDO polytypů slíd tedy náleží jedné subfamílii a jedné MDO-grupě. Podle příslušnosti MDO polytypů k subfamílii a MDO-grupě lze sestavit křížovou klasifikační tabulku, která má podobně jako u 1:1 fylsilikátů, velký význam při identifikaci polytypů difrakčními metodami. Pro určení konkrétního polytypu je postačující, určíme-li jeho příslušnost k subfamílii a MDO-grupě. Klasifikační tabulka homooktaedrických MDO polytypů slíd je uvedena v tab. 3.6, kde jsou pro označení MDO polytypů použity Ramsdellovy indikativní symboly.

Tabulka 3.5. Homooktaedrické MDO polytypy slíd.

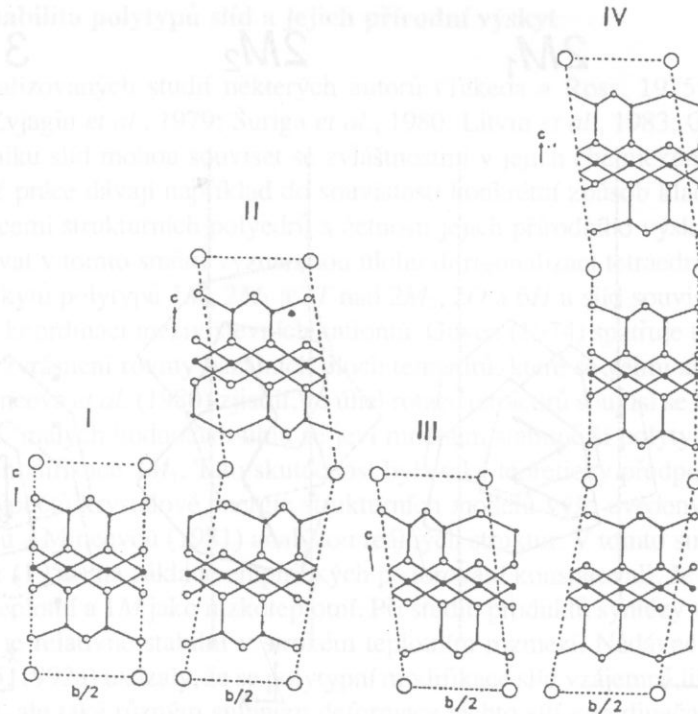
Poř. číslo	Deskriptivní symbol	Ramsdellův symbol	Mřížkové vektory	Prostorová grupa
1	$\begin{vmatrix} u.u \\ 0 * \end{vmatrix}$	1M	a,b,c ₀ -a/3	C12/m1
2	$\begin{vmatrix} e.e & e.e & e.e \\ 3 * 1 * 5 * \end{vmatrix}$	3T	a,b,3c ₀	P3 ₁ 12
3	$\begin{vmatrix} e.e & e.e \\ 1 * 5 * \end{vmatrix}$	2M ₁	a,b,2c ₀ -a/3	C12/c1
4	$\begin{vmatrix} u.u & e.e \\ 0 * 3 * \end{vmatrix}$	2O	a,b,2c ₀	Ccmm
5	$\begin{vmatrix} e.e & u.u & e.e & u.u & e.e & u.u \\ 3 * 2 * 1 * 0 * 5 * 4 * \end{vmatrix}$	6H	a ₁ ,a ₂ ,6c ₀	P6 ₁ 22
6	$\begin{vmatrix} e.e & u.u \\ 5 * 4 * \end{vmatrix}$	2M ₂	a,b,2c ₀ -b/3	C2/c11

Tabulka 3.6. Klasifikační tabulka homooktaedrických MDO polytypů slíd.

		XZ projekce (subfamilie)	
		A	B
YZ projekce (MDO-grupa)	I	1M	2O
	II	2M ₁	-
	III	-	2M ₂
	IV	3T	-
	V	-	6H



Obr. 3.10. Schematický náčrt projekce struktury homooktaedrických MDO polytypů slíd na rovinu XZ. Dva typy projekcí odpovídají subfamiliím A a B.



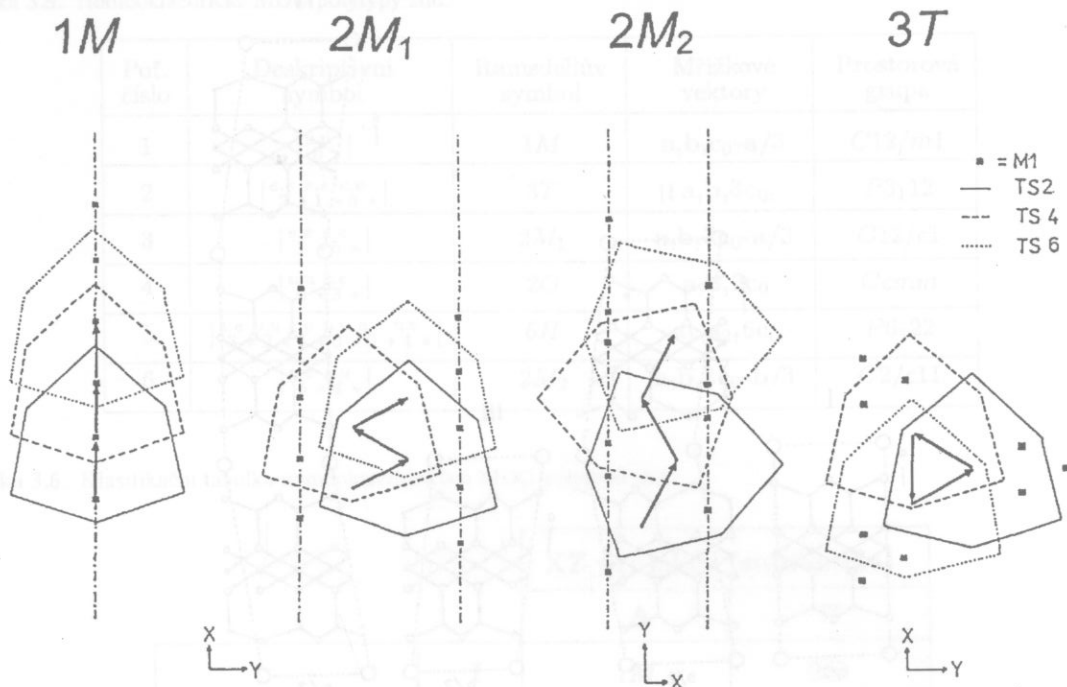
Obr. 3.11. Schematický náčrtek projekce struktury homooktaedrických MDO polytypů slíd na rovinu YZ. Čtyři z celkových pěti možných typů projekcí odpovídají MDO-grupám I, II, III a IV.

Tabulka 3.7. Homooktaedrické a jim odpovídající mesooktaedrické MDO polytypy slíd, patřící do subfamilie A.

MDO grupa	Homooktaedrické polytypy	Mesooktaedrické polytypy	Prostorová grupa
I	$\begin{vmatrix} u.u \\ 0 * \end{vmatrix}$ (1M)	$\begin{vmatrix} 3.3 \\ 0 * \end{vmatrix}$ $\begin{vmatrix} 5.1 \\ 0 * \end{vmatrix}$ $\begin{vmatrix} 5.1 & 1.5 \\ 0 * & 0 * \end{vmatrix}$	<i>C</i> 12/ <i>m</i> 1 <i>C</i> 121 <i>C</i> 12/ <i>c</i> 1
II	$\begin{vmatrix} e.e & e.e \\ 1 * & 5 * \end{vmatrix}$ (2M ₁)	$\begin{vmatrix} 4.4 & 2.2 \\ 1 * & 5 * \end{vmatrix}$	<i>C</i> 12/ <i>c</i> 1
IV	$\begin{vmatrix} e.e & e.e & e.e \\ 3 * & 1 * & 5 * \end{vmatrix}$ (3T)	$\begin{vmatrix} 0.0 & 4.4 & 2.2 \\ 3 * & 1 * & 5 * \end{vmatrix}$ $\begin{vmatrix} 4.2 & 2.0 & 0.4 \\ 3 * & 1 * & 5 * \end{vmatrix}$ $\begin{vmatrix} 2.4 & 0.2 & 4.0 \\ 3 * & 1 * & 5 * \end{vmatrix}$	<i>P</i> 3 ₁ 12 <i>P</i> 3 ₁ 12 <i>P</i> 3 ₁ 12

Tabulka 3.8. Homooktaedrické a jim odpovídající mesooktaedrické MDO polytypy slíd, patřící do subfamilie B.

MDO grupa	Homooktaedrické polytypy	Mesooktaedrické polytypy	Prostorová grupa
I	$\begin{vmatrix} u.u & e.e \\ 0 * & 3 * \end{vmatrix}$ (2O)	$\begin{vmatrix} 3.3 & 0.0 \\ 0 * & 3 * \end{vmatrix}$ $\begin{vmatrix} 1.5 & 2.4 \\ 0 * & 3 * \end{vmatrix}$ $\begin{vmatrix} 5.1 & 2.4 \\ 0 * & 3 * \end{vmatrix}$	<i>C</i> <i>cmm</i> <i>C</i> <i>c</i> 2 <i>m</i> <i>C</i> <i>cmm</i>
III	$\begin{vmatrix} e.e & u.u \\ 5 * & 4 * \end{vmatrix}$ (2M ₂)	$\begin{vmatrix} 2.2 & 1.1 \\ 5 * & 4 * \end{vmatrix}$	<i>C</i> 2/ <i>c</i> 11
V	$\begin{vmatrix} e.e & u.u & e.e & u.u & e.e & u.u \\ 3 * & 2 * & 1 * & 0 * & 5 * & 4 * \end{vmatrix}$ (6H)	$\begin{vmatrix} 0.0 & 5.5 & 4.4 & 3.3 & 2.2 & 1.1 \\ 3 * & 2 * & 1 * & 0 * & 5 * & 4 * \end{vmatrix}$ $\begin{vmatrix} 4.2 & 3.1 & 2.0 & 1.5 & 0.4 & 5.3 \\ 3 * & 2 * & 1 * & 0 * & 5 * & 4 * \end{vmatrix}$ $\begin{vmatrix} 2.4 & 1.3 & 0.2 & 5.1 & 4.0 & 3.5 \\ 3 * & 2 * & 1 * & 0 * & 5 * & 4 * \end{vmatrix}$	<i>P</i> 6 ₁ 22 <i>P</i> 6 ₁ 22 <i>P</i> 6 ₁ 22



Obr. 3.12. Klad stavebních jednotek u mesooktaedrických MDO polytypů $1M$, $2M_1$, $2M_2$ a $3T$, v projekci kolmo k vrstvám, kdy každá dvojice stavebních jednotek $[BU_1, BU_2]$, $[BU_3, BU_4]$ a $[BU_5, BU_6]$ je reprezentována ditrigonem tetraedrické sítě vyšší stavební jednotky TS_2 , TS_4 a TS_6 , s vyznačenými oktaedrickými kationty v pozicích $M1$. Šipkami jsou vyznačeny posuvné vektory mezi stavebními jednotkami v rámci každé dvojice a k označení polytypů je použita Ramsdellova symbolika (viz tab. 3.5).

Podobně jako homooktaedrické MDO polytypy mohou být odvozeny také mesooktaedrické polytypy jen s tím, že se trojice vektorů definující orientaci stavební jednotky u či e redukuje na jeden vektor, definující tu oktaedrickou pozici, která je obsazena odlišně od zbývajících dvou. Tím se zvýší počet možností různého kladu stavebních jednotek a tím i počet různých MDO polytypů z 6-ti na 14. Jde tedy o případy, kdy je rozdělení oktaedrických kationtů uspořádané. Nejběžnějším příkladem takové polytypní struktury jsou dioktaedrické slídy, u nichž je jedna oktaedrická pozice neobsazena a druhé dvě jsou obsazeny stejnými kationty (pro zjednodušení budeme uvažovat, že jsou obsazeny Al^{3+}). Vyjděme nyní z homooktaedrického jednovrstevného polytypu $1M$ s deskriptivním symbolem $\begin{bmatrix} u & u \\ 0 & * \end{bmatrix}$, což znamená, že orientace stavebních jednotek je u a oktaedrické pozice jsou obsazeny stejnými kationty. Je-li však jedna z pozic např. vakantní, pak se orientace u , reprezentovaná třemi vektory $\langle 1 \rangle$, $\langle 3 \rangle$ a $\langle 5 \rangle$, redukuje na vektor $\langle 3 \rangle$ nebo na vektor $\langle 5 \rangle$, či $\langle 1 \rangle$. Je-li vakantní pozice $M1$ (*trans*-oktaedr), jde o vektor $\langle 3 \rangle$ a vznikne jednovrstevný MDO polytyp $\begin{bmatrix} 3 & 3 \\ 0 & * \end{bmatrix}$ se symetrií $C2/m$, která je stejná jako u homooktaedrického ekvivalentu. Je-li vakantní pozice $M2$ nebo $M3$ (*cis*-oktaedr), pak vznikne jednovrstevný MDO polytyp $\begin{bmatrix} 5 & 1 \\ 0 & * \end{bmatrix}$ s redukovanou symetrií $C2$. Oba polytypy mají stejný homooktaedrický indikativní symbol $1M$, ale liší se deskriptivním symbolem, symetrií a uspořádaností oktaedrických kationtů. Je-li vakantní pozice $M2$ nebo $M3$, může však vzniknout také dvojrvtvový MDO polytyp se symbolem $\begin{bmatrix} 5 & 1 & 1 & 5 \\ 0 & * & 0 & * \end{bmatrix}$, jehož YZ projekce struktury je stejná jako u prvních dvou jednovrstevných MDO polytypů. Proto mohou být všechny tři polytypy $\begin{bmatrix} 3 & 3 \\ 0 & * \end{bmatrix}$, $\begin{bmatrix} 5 & 1 \\ 0 & * \end{bmatrix}$ a $\begin{bmatrix} 5 & 1 & 1 & 5 \\ 0 & * & 0 & * \end{bmatrix}$ zařazeny do jedné MDO grupy korespondující s homooktaedrickou MDO-grupou I, jež obsahuje jen jeden polytyp $\begin{bmatrix} u & u \\ 0 & * \end{bmatrix}$. Popisované přiřazení je pro všechny homo- a mesooktaedrické MDO polytypy subfamilie A uvedeno v tab. 3.7 a pro polytypy subfamilie B v tab. 3.8.

Pro ilustraci kladu stavebních jednotek u čtyř různých a v přírodě se vyskytujících MDO polytypů ($1M$, $2M_1$, $2M_2$ a $3T$), mesooktaedrických slídy, jsou na obr. 3.12 uvedeny jejich schematizované projekce (kolmo k vrstvám), kde je každá dvojice stavebních jednotek reprezentována ditrigonem tetraedrické sítě vyšší stavební jednotky s vyznačenými oktaedrickými kationty v pozicích $M1$.

3.1.1.1 Relativní stabilita polytypů slíd a jejich přírodní výskyt

Výsledky specializovaných studií některých autorů (Takeda a Ross, 1975; Bailey, 1975; Zvjagin a Soboleva, 1979; Zvjagin *et al.*, 1979; Šuriga *et al.*, 1980; Litvin *et al.*, 1983; Guidotti, 1984) naznačují, že podmínky vzniku slíd mohou souviset se zvláštnostmi v jejich chemickém složení a krystalových strukturách. Některé práce dávají například do souvislosti konkrétní způsob kladu vrstev u jednotlivých polytypů s deformacemi strukturních polyedrů a četností jejich přírodního výskytu. Například Radoslovich (1960) přisuzoval v tomto směru významnou úlohu ditrigonalizaci tetraedrické sítě a uvádí, že převaha přírodních výskytů polytypů $1M$, $2M_1$ a $3T$ nad $2M_2$, $2O$ a $6H$ u slíd souvisí s velikostí úhlu rotace tetraedrů a odlišnou koordinací mezivrstevních kationtů. Güven (1974) spatřuje těžiště strukturního vlivu na polytypismus ve zvrásnění roviny bazálních ploch tetraedrů, které se velmi zřetelně projevuje u dioktaedrických slíd. Mineeva *et al.* (1980) zjistili, že úhel rotace tetraedrů souvisí se stabilitou polytypů dioktaedrických slíd. Při malých hodnotách úhlu se jeví mnohem stabilnější polytypní modifikace $1M$ a při vyšších hodnotách modifikace $2M_1$. Tato skutečnost byla také teoreticky předpovězena Appelem (1978, 1979) na základě výpočtů krystalové energie strukturních modelů výše uvedených slíd a později znovu potvrzena Sobolevou a Mineevou (1981) analýzou reálných struktur. V tomto směru je nutno také uvést, že již Smith a Yoder (1956) na základě empirických pozorování konstatovali, že dioktaedrické slídy $2M_1$ se jeví jako vysokoteplotní a $1M$ jako nízkoteplotní. Při studiu produktů syntézy však zjistil Velde (1966), že modifikace $2M_1$ je relativně stabilní v širokém teplotním rozmezí. Nedávné studie Baileyho (1984) a Weisse *et al.* (1985, 1992a) ukázaly, že se polytypní modifikace slíd vzájemně liší nejen způsobem kladu stavebních jednotek, ale také různým stupněm deformace těchto sítí koordinačních polyedrů, jimiž jsou tyto jednotky tvořeny. Distribuce kationtů v koordinačních polyedrech (Bailey, 1975) pochopitelně výrazně determinuje míru deformace polyedrů ve strukturách slíd. V této souvislosti je nutno zdůraznit, že Ďurovič *et al.* (1984) naznačují souvislost mezi distribucí kationtů v oktaedrech slíd a vznikem různých polytypních modifikací. Z provedené analýzy zpřesněných struktur totiž vyplynulo, že homooktaedrické slídy jsou v naprosté většině $1M$ polytypy. Na druhé straně všechny polytypní modifikace $2M_1$ jsou mesooktaedrické a všechny $3T$ polytypy jsou heterooktaedrické. Vyjdeme-li z dosud publikovaných údajů o 119 zpřesněných strukturách slíd, pak můžeme konstatovat následující:

1. Všechny zpřesněné struktury jsou MDO polytypy.
2. Naprostá převaha polytypů náleží subfamilií A (95 %).
3. Zdaleka největší procento zpřesněných struktur náleží polytypům $1M$ (64 %) a $2M_1$ (27 %). Polytypy $3T$ a $2M_2$ jsou zastoupeny jen 4 %. Struktura polytypu $2O$ byla zpřesněna jen v jednom případě (anandit) a polytyp $6H$ nebyl dosud nalezen vůbec. Při uvedeném rozdělení polytypů nebyla brána v úvahu uspořádanost oktaedrických kationtů, tj. další dělení polytypů na homo-, meso- a heterooktaedrické.

Uvedená statistika, založená na zpřesněných strukturách, však může být z hlediska výskytu různých polytypů poněkud zavádějící, neboť může být například ovlivněna výběrem krystalů pro zpřesnění (nutnost výběru kvalitního monokrystalu). Proto jsme do statistiky zařadili další sérii identifikovaných polytypů slíd monokrystalovými difrakčními metodami (data, která publikovali Slovenec, 1980; Takeda, 1971; Ross *et al.*, 1966; Rieder, 1970; Baronnet, 1980; a vlastní dosud nepublikované údaje). Celkem se tedy jednalo o 266 identifikovaných polytypů slíd. U 54 krystalů však byl prokázán epitaktický srůst dvou polytypních modifikací. Z analýzy tohoto širšího souboru vyplynuly následující závěry:

1. V souboru bylo identifikováno 18 % ne-MDO polytypů a to většinou u trioktaedrických slíd, jejichž zastoupení zde činilo 90 %. Tyto polytypy jsou reprezentovány polytypy se 3, 4, 5, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 17 a 20-ti vrstvami. Nejčastěji se jednalo o polytypy s indikativními symboly 3A, 4A, 4M, 5A, 5M, 8A, 8M, 10A, 11M a 14M.
2. Podobně jako u dřívějšího souboru strukturně zpřesněných struktur, je i zde naprostá převaha polytypů náležejících subfamilií A a polytypů $1M$ a $2M_1$, i když jejich procentuální zastoupení je od minulého souboru odlišné (viz tab. 3.9). Polytyp $6H$ identifikován nebyl.
3. Do statistiky nejsou zahrnuty neuspořádané polytypy, tj. takové, u nichž nebylo možno identifikovat MDO-grupu, vzhledem k přílišné difuzitě difrakčních stop 02l.

Tabulka 3.9. Procentuální zastoupení různých polytypů v souboru 266 monokrystalů slíd analyzovaných difrakčními metodami. Soubor také zahrnuje strukturně zpřesněné polytypy slíd. Zastoupení polytypů je promítnuto do modifikované klasifikační tabulky MDO polytypů, přičemž nebylo bráno v úvahu rozdělení polytypů podle uspořádanosti oktaedrických kationtů na homo-, meso- a heterooktaedrické.

		Subfamilie	
		A	B
MDO-grupa	I	37 % (1M)	<1 % (2O)
	II	34 % (2M ₁)	-
	III	-	5 % (2M ₂)
	IV	6 % (3T)	-
	V	-	0 % (6H)
ne-MDO polytypy		18 %	

Z hlediska výskytu různých polytypů slíd v přírodě má tato rozšířená statistika poměrně dobrou vypovídací hodnotu, protože většina analyzovaných krystalů pocházela z horninového prostředí a jen malá část z nich byla připravena synteticky. I přes tuto skutečnost a poměrně rozsáhlý výzkum celé řady autorů, však nelze dosud uspokojivě vysvětlit podstatu vzniku různých polytypů v přírodních soustavách. Jde zřejmě o komplexní jev, v němž hraje rozhodující úlohu více faktorů. Jelikož existuje jistá preference výskytu určitých polytypů slíd v závislosti na jejich chemickém složení (viz tab. 3.10), bude patrně chemické složení, které je k dispozici při krystalizaci slíd, jedním z důležitých faktorů. Dalším důležitým faktorem bude stabilita krystalizačních podmínek. Jsou-li podmínky stabilní, může docházet k uspořádanému kladu stavebních jednotek ve formě MDO polytypů a tato stabilita může také pozitivně ovlivnit uspořádanost v distribuci kationtů a tím také primární deformaci struktury polytypů. Patrně již při malé změně těchto podmínek může však dojít ke změně v kladu stavebních jednotek. To může přímo souviset s mechanismem růstu slídové struktury a vznikem dislokací, což považuje např. Baronet (1980) za významný faktor pro růst různých polytypních forem.

Tabulka 3.10. Přírodní výskyt různých MDO polytypů vybraných typů slíd. Jako 1Md je označen polytyp 1M s jistou mírou neuspořádanosti v kladu stavebních jednotek. V závorce jsou uvedeny polytypy vyskytující se vzácně.

Oktaedrická síť	Typ slídy	Polytypy
trioktaedrická	flogopit	1M, 1Md, (3T, 2M ₁)
	biotity	1M, 1Md, (3T, 2M ₁)
	annit	1M
	siderofylit	1M
	lepidolity	1M, 2M ₂ , 3T, 2M ₁
	cinvaldity	1M, 1Md, 2M ₁ , 3T
dioktaedrická	muskovit	2M ₁ , (1M, 1Md, 3T)
	fengity	1M, 1Md, 3T, 2M ₁ , 2M ₂
	paragonit	2M ₁ , (3T)
	illity	1M, 1Md, (3T)
	glaukonity	1M, 1Md
	seladonit	1M, 1Md

3.1.2 Identifikace slíd a jejich polytypů

Podrobnější úvod do problematiky rtg. identifikace fylosilikátů a jejich polytypů lze nalézt v kapitole 2.1.2, a proto na tomto místě omezíme jen na stručnou rekapitulaci. Podobně jako minerály skupiny serpentinu-kaolinu, lze také slídy identifikovat metodami rtg. difrakce především pomocí sekven-

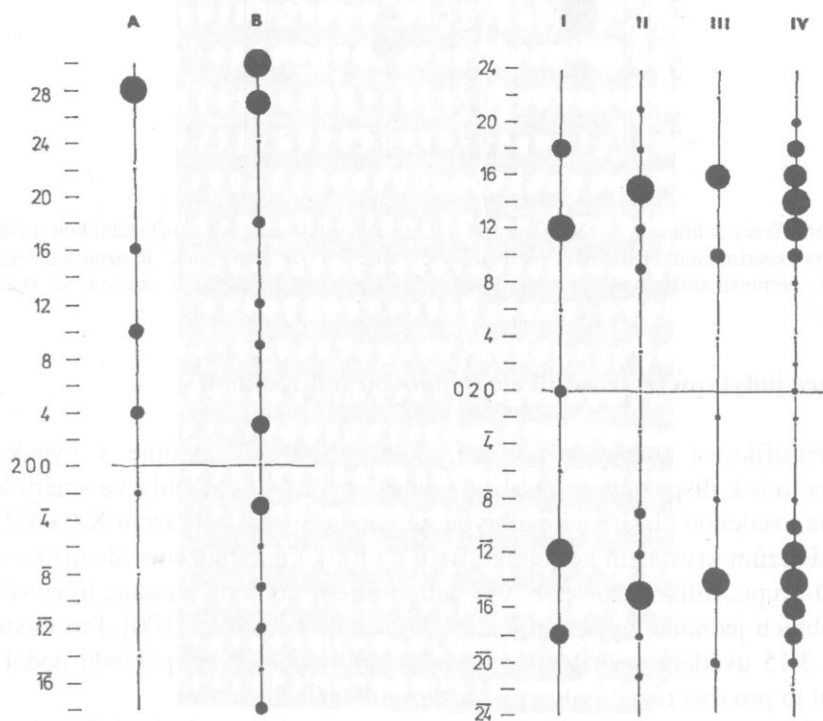
ce bazálních difrakcí $00l$ a případně také pomocí difrakcí typu $060, \bar{3}31$. Pro slídy je charakteristické, že polohy (d -hodnoty) bazálních difrakcí jsou odvozeny z jejich charakteristické mezivrstevní vzdálenosti, která činí $\sim 10 \text{ \AA}$ (podle typu slídy se tato hodnota pohybuje v rozmezí 9,9 až 10,3 \AA). Obdobně jako u ostatních fylosilikátů, je d -hodnota odpovídající difrakci 060 u trioktaedrických minerálů vyšší ($\sim 1,54 \text{ \AA}$), nežli u dioktaedrických ($\sim 1,50 \text{ \AA}$).

Pro identifikaci polytypů jsou běžně používány rtg. difrakční metody či metody založené na difrakci elektronů. Z klasifikace polytypů slíd (viz tab. 3.6) vyplývá, že k identifikaci konkrétního MDO polytypu postačuje, určíme-li jeho příslušnost k subfamilií a MDO-grupě. Při použití difrakčních metod lze subfamilií identifikovat podle distribuce intenzity nebazálních difrakcí $20l$ a $13l$ a MDO-grupu podle distribuce intenzity difrakcí $02l$. Někdy lze k identifikaci polytypu využít také difrakce typu $11l$, které však plně nekorespondují s odvozenými MDO-grupami v tab. 3.6. Dochází-li u polytypu k neuspořádanosti v kladu stavebních jednotek (viz také kapitola 2.3.1), stávají se difrakce $02l$ i $11l$ difuzními a při vysokém stupni neuspořádanosti tvoří uvedené řady difrakcí souvislé difuzní pásy, místo rozlišitelných difrakčních stop. Neuspořádanost v kladu stavebních jednotek tedy značně znesnadňuje, nebo znemožňuje identifikaci MDO-grup a tím i identifikaci konkrétního polytypu.

V poslední době je k identifikaci polytypů stále častěji využívána také elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením (HRTEM). Při identifikaci pomocí HRTEM lze využít zobrazení pořízené na velmi tenkém řezu krystalem kolmo na $[100]$, což koresponduje s YZ projekcí struktury polytypu, čímž můžeme identifikovat odpovídající MDO-grupu.

3.1.2.1 Identifikace polytypů monokrystalovou difrakcí

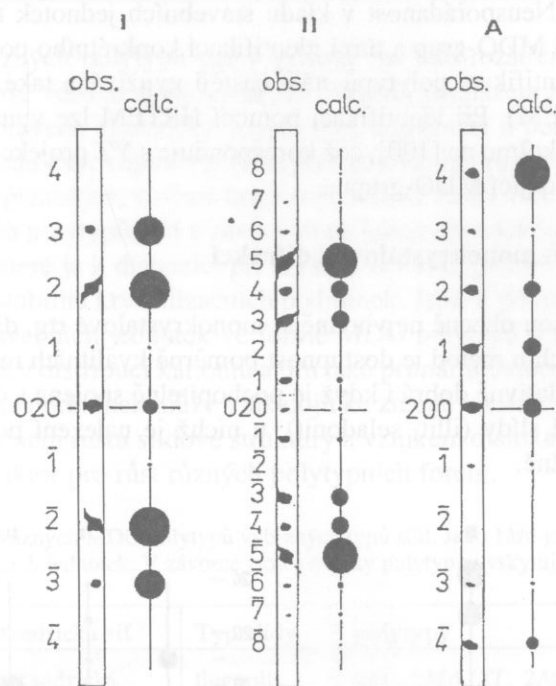
K identifikaci polytypů jsou obecně nejvhodnější monokrystalové rtg. difrakční metody, ale hlavním předpokladem použití těchto metod je dostupnost poměrně kvalitních monokrystalů. Tato dostupnost je právě u většiny slíd relativně dobrá i když je pochopitelně spojena s časově náročnou procedurou výběru. Jsou ovšem také slídy (illit, seladonit), u nichž je nalezení použitelných monokrystalů velmi výjimečné, ne-li nemožné.



Obr. 3.13. Identifikační diagram vypočítaný pro flogopit K (Mg_3)(Si_3Al) $O_{10}(OH)_2$. Vlevo je distribuce intenzity difrakcí $20l$, důležitých pro identifikaci subfamilií A a B a vpravo je distribuce intenzity difrakcí $02l$, potřebná pro identifikaci MDO grup I až IV. Plocha kroužků reprezentuje intenzitu difrakcí podél recipročních řad. Indexace je vztažena ke společné šesti-vrstevné ortogonální základní buňce.

Získáme-li vhodný monokrystal, můžeme z jeho difrakčního obrazu (pořízeného například precenesní nebo Weissenbergovou filmovou metodou) vyloučit vhodné sítě, které obsahují série difrakcí důležité pro identifikaci subfamilií (20l, 13l) a MDO-grup (02l). Experimentální intenzity těchto difrakcí pak můžeme vizuálně porovnat s intenzitou vypočítanou pro chemické složení slídky, která přibližně odpovídá složení studovaného materiálu. Podle shody distribuce experimentální a vypočítané intenzity pak určíme příslušnou subfamilií a MDO-grupu. Příklad identifikačního diagramu, sestaveného z vypočítaných intenzit zmíněných difrakcí flogopitu (pomocí programu DIFK), je uveden na obr. 3.13.

Porovnání experimentálních a vypočítaných intenzit difrakcí při určování subfamilií A a MDO-grup I a II dvou různých polytypů cinvalditu je uvedeno na dalším obr. 3.14. Distribuce intenzit difrakcí 20l, 02l byla vypočítána pro chemické složení cinvalditu K (Al Fe Li) (Si₃ Al) O₁₀ F₂. Experimentální intenzity byly získány z precenesních fotografií pořízených rtg. analýzou dvou různých monokrystalů cinvalditu. Precenesní fotografie byly pro tyto účely zapůjčeny M. Riederem (Univerzita Karlova, Praha).

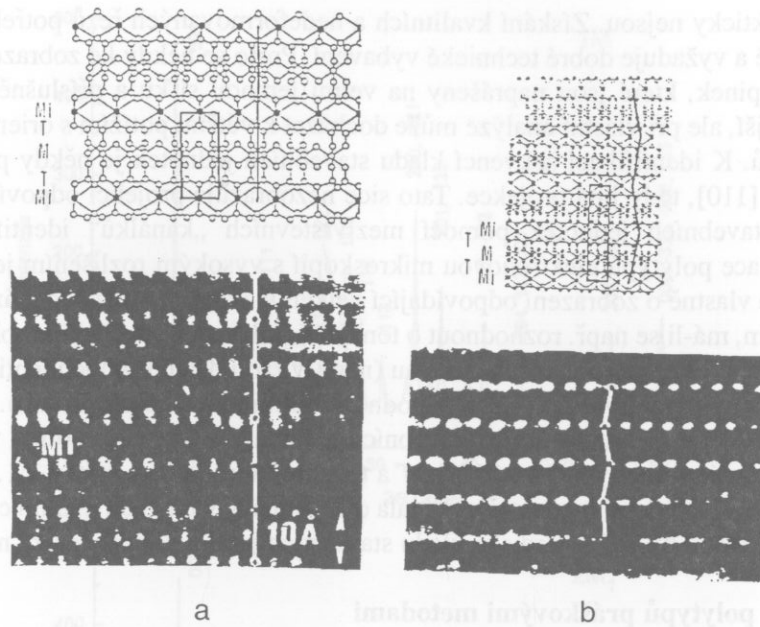


Obr. 3.14. Příklad identifikace subfamilií A a MDO-grup I a II monokrystalovou (precenesní) technikou u cinvalditu 1M a 2M₁. Jako „obs“ je označena experimentální distribuce intenzit podél řad 20l a 02l. Jako „calc“ je označena vypočítaná distribuce intenzit pro konkrétní chemické složení analyzovaných krystalů cinvalditu. Indexace je vztažena ke skutečným základním buňkám obou polytypů.

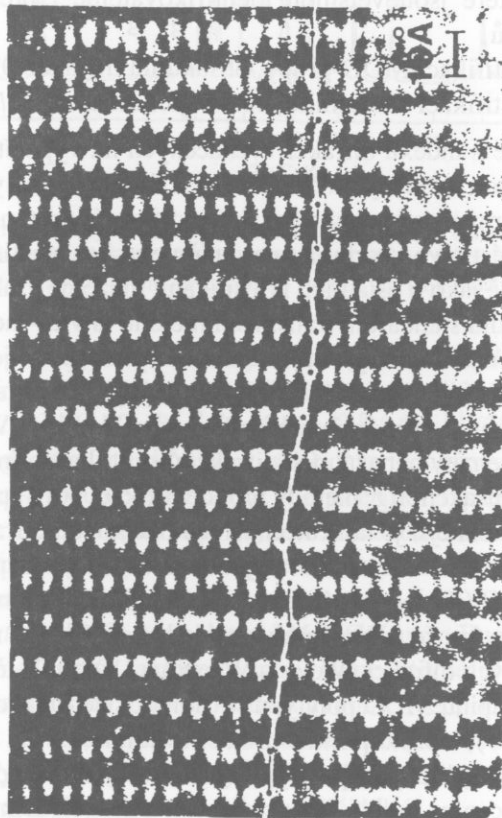
3.1.2.2 Identifikace polytypů transmisí elektronovou mikroskopií

Chceme-li identifikovat polytypy pomocí elektronové mikroskopie s vysokým rozlišením (HRTEM), musíme mít k dispozici orientované tenké řezy krystalem slídky ve směru kolmém k vrstvám. S ohledem na uvedenou klasifikaci polytypů, je vhodné získat zobrazení XZ a YZ projekcí struktury, což odpovídá řezům krystalem kolmo na [010] a [100], čímž můžeme identifikovat odpovídající subfamilií a MDO-grupu. Jelikož jsou polytypy subfamilií B poměrně vzácné, bývá většinou k identifikaci kladu stavebních jednotek využíván jen řez krystalem kolmo na [100]. Pro ilustraci této procedury jsou na obr. 3.15 uvedena zobrazení sekvencí kladu jednotek při pohledu podél [100], získaná pomocí HRTEM a to pro dva různé polytypy muskovitu 1M a 2M₁.

Identifikace polytypu je založena na možnosti rozeznat posun stavebních jednotek v projekci podle posunu mezivrstevních „kanálků“ ve struktuře slídky. Vzdálenosti mezi kationty v mezivrstvích jsou relativně velké, takže vzniklé „kanálky“ mezi kationty jsou zobrazeny jako dobře pozorovatelná bílá místa. Mnohem kompaktněji působí z tohoto hlediska oktaedrická síť, kde jsou bílá místa sporadická a u te-



Obr. 3.15. Zobrazení sekvencí kladu stavebních jednotek pro dva různé polytypy muskovitu (a) $1M$ a (b) $2M_1$, získaná pomocí HRTEM na tenkých řetězcích krystalů kolmo na $[100]$ (dole). Schematizovaná projekce struktury dioctaedrické slídy podél stejného směru je v horní části obrázku. M_i , M a T označují roviny mezivrstevních, oktaedrických a tetraedrických kationtů a obdélníky vyznačují základní buňky obou polytypů. Vertikální linie vyjadřují posunové vektory mezi stavebními jednotkami a spojují mezivrstevní „kanálky“ ve struktuře slídy. Fotografie byly pro účely této publikace zapůjčeny M. Amouricem (CNRS, Marseille).



Obr. 3.16. Zobrazení sekvence kladu stavebních jednotek v krystalu biotitu, získané na řezu kolmém k $[110]$ pomocí HRTEM. Bílá vertikální linie představuje posunové vektory mezi jednotlivými BU a spojuje mezivrstevní „kanálky“ ve struktuře biotitu. Ve zobrazení lze identifikovat náhodné prorůstání mikrodomén polytypů $1M$, $2M_1$ a $3T$. Fotografii zapůjčil pro účely této publikace P.R. Buseck (Univerzita v Tempe, Arizona).

traedrických sítí prakticky nejsou. Získání kvalitních a nedeformovaných řezů potřebných pro zobrazení není jednoduché a vyžaduje dobré technické vybavení. Proto se někdy ke zobrazení používá okrajů velmi tenkých šupinek, které jsou naprášeny na velmi jemnou sítku a příslušně natočeny. Tento postup je sice rychlejší, ale při vlastní analýze může docházet k větším potížím s orientací šupinek, než u orientovaných řezů. K identifikaci sekvencí kladu stavebních jednotek je někdy používán také řez krystalem kolmo na [110], tedy jiná projekce. Tato sice nezobrazuje projekci odpovídající MDO-grupám, ale posuny stavebních jednotek pomocí mezivrstevních „kanálků“ identifikovatelné jsou.

Metoda identifikace polytypů elektronovou mikroskopií s vysokým rozlišením je velmi efektivní, ale díky tomu, že jde vlastně o zobrazení odpovídající velkému zvětšení, může docházet k jistým interpretačním problémům, má-li se např. rozhodnout o tom jaký polytyp vlastně krystal představuje. Velmi často se totiž stává, že v rámci sledovaného rozsahu (např. v řádu desítek Å) je identifikován klad jednotek odpovídající různým polytypům (případ náhodného velmi jemného prorůstání). Takový případ je uveden na obr. 3.16, kde je zobrazení kladu stavebních jednotek v krystalu biotitu, v němž je možno identifikovat mikrodomény polytypů $1M$, $2M_1$ i $3T$ a to v rozsahu desítek vrstev 2:1. Analýza takového krystalu difrakčními metodami by patrně vykazala difuzní pásy v místech maxim charakteristických difrakcí ($02l$, $11l$) a krystal by byl z hlediska kladu stavebních jednotek označen za neuspořádaný.

3.1.2.3 Identifikace polytypů práškovými metodami

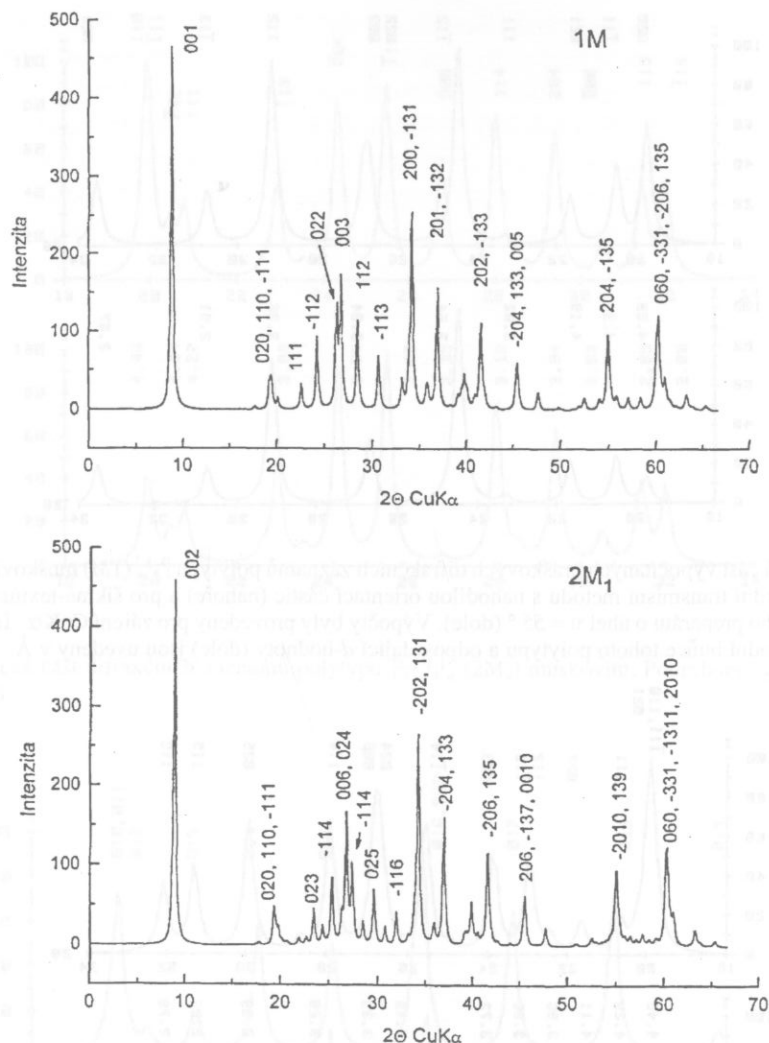
Ve srovnání s monokrystalovými metodami, mají práškové difrakční metody při identifikaci polytypů jistá omezení, která jsou především důsledkem překryvů jednotlivých diagnosticky důležitých sérií difrakcí. Rozlišení difraktogramů jednotlivých polytypů je tím ztíženo a v některých případech není dokonce ani možné. Podobně jako u 1:1 fylsilikátů (kap. 2.1.2.2), můžeme i na difraktogramech polytypů slíd vydělit:

- bazální difrakce $00l$, které jsou většinou identifikovatelné i přesto, že se mohou překrývat s difrakcemi dalších typů,
- oblast vhodnou pro identifikaci MDO-grupy, obsahující difrakce $02l$ a $11l$ (při nižších úhlech),
- oblast vhodnou pro identifikaci subfamilie, obsahující difrakce $20l$ a $13l$ (při vyšších úhlech).

Zmíněné oblasti jsou patrné z indexů difrakcí vyznačených na vypočítaných rtg. difrakčních záznamech biotitu $1M$ a $2M_1$, které jsou uvedeny na obr. 3.17. Při difrakční analýze práškových vzorků slíd se často setkáváme s tím, že je zvýrazněna intenzita bazálních difrakcí oproti nebazálním. Tento efekt je způsobován přednostní orientací částic ve vzorku a znesnadňuje právě identifikaci polytypů, založenou na nebazálních difrakcích. Podobně jako u ostatních fylsilikátů, můžeme však tento texturní efekt poněkud eliminovat, použijeme-li ke studiu standardní transmisní metodu (s více-méně náhodnou orientací částic, kdy je například vzorek umístěn do kapiláry), nebo dokonce využít, použijeme-li ke studiu šikmě-texturní transmisní metodu (podrobnosti viz kap. 2.1.2.2), kdy je tenký texturovaný preparát (připravený např. sedimentací na fólii) nakloněn oproti primárnímu paprsku o úhel $\nu = 55^\circ$ (Wiewióra a Weiss, 1985), čímž dojde naopak ke zvýraznění intenzity nebazálních difrakcí (oproti bazálním).

Použití jakékoli práškové difrakční rtg. metody pro identifikaci polytypů však naráží na některá principiální omezení, z nichž nejdůležitější je ta skutečnost, že práškovou difrakcí nelze ani u dobře uspořádaných polytypů vždy jednoznačně identifikovat jednotlivé MDO-grupy podle distribuce intenzity diagnostických difrakcí $02l$ a $11l$ (např. srovnáním s vypočítanými záznamy pro daný typ fylsilikátu).

Toto omezení je způsobeno tím, že některé polytypy jedné subfamilie mají, díky překryvům, stejnou distribuci intenzity diagnostických difrakcí (Weiss a Wiewióra, 1986). V těchto případech lze práškovou difrakcí identifikovat pouze skupinu MDO polytypů. U homooktaedrických polytypů se jedná o polytypy $1M$ a $3T$ (MDO-grupy I a IV), a proto při identifikaci uvádíme, že jde o polytypy $1M$ ($3T$). Podobná situace nastává také u mesooktaedrických polytypů (především dioktaedrických), ale zde si můžeme vypomoci precizním vyhodnocením poloh diagnostických difrakcí. Díky deformacím struktury totiž dochází k odchýlkám od idealizované geometrie struktury, což se projeví na difrakčním záznamu posunem poloh difrakcí $11l$, vzhledem k polohám difrakcí $02l$. Tato skutečnost pak dovolí odlišit dioktaedrické polytypy $1M$ od $3T$. Pro ilustraci jsou v tab. 3.11 uvedeny deskriptivní symboly homo- a mesooktaedrických polytypů subfamilie A, které mají stejnou distribuci intenzity difrakcí na práškových záznamech.

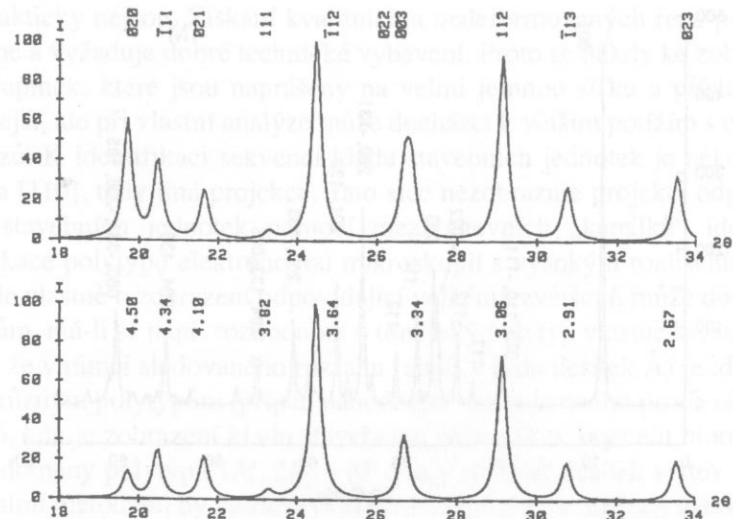


Obr. 3.17. Vypočítané rtg. difrakční záznamy dvou polytypů biotitů $1M$ a $2M_1$ s označením vybraných difrakcí jejich indexy, které jsou vztaheny k odpovídajícím základním buňkám polytypů. Při výpočtu byly použity strukturální údaje Takedy a Rosse (1975) a byla předpokládána náhodná orientace částic ve vzorku pro uspořádání difrakčního experimentu na odraz.

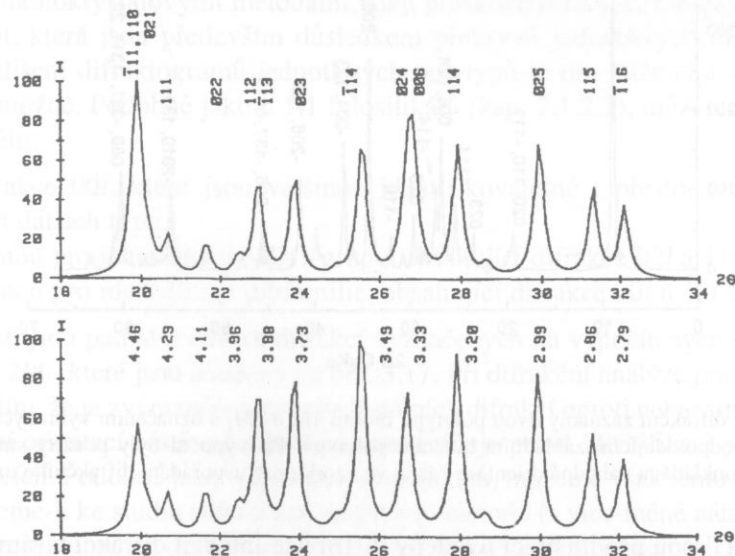
Na obr. 3.18 až 3.21 jsou pro ilustraci uvedeny distribuce intenzit difrakcí v rámci diagnostických oblastí, které obsahují jak difrakce $02l$ a $11l$, tak i překrývající se difrakce bazální, pro čtyři následující MDO polytypy muskovitu: $\begin{bmatrix} 3.3 \\ 0.3 \end{bmatrix}$ ($1M$), $\begin{bmatrix} 4.4 & 2.2 \\ 1.4 & 5.4 \end{bmatrix}$ ($2M_1$), $\begin{bmatrix} 0.0 & 4.4 & 2.2 \\ 3.0 & 4.1 & 5.4 \end{bmatrix}$ ($3T$), $\begin{bmatrix} 2.2 & 1.1 \\ 5.2 & 4.1 \end{bmatrix}$ ($2M_2$), představující vlastně distribuci intenzity diagnostických difrakcí v rámci hlavních skupin (c), (d) a (f) dioktaedrických MDO polytypů subfamilie A ve smyslu dělení v tab. 3.11 a jeden polytyp ($2M_2$) subfamilie B, jehož práškový difrakční záznam se nekryje s žádným jiným polytypem téže subfamilie (podobně jak je tomu u polytypu $2M_1$ subfamilie A). Uvedené záznamy byly ve všech případech vypočítány pro idealizované chemické složení muskovitu na základě strukturálních údajů z prací Cipurského a Drice (1977) pro polytyp $1M$, Güvena (1971) pro polytyp $2M_1$, Žuchlistova *et al.* (1973) pro polytyp $2M_2$ a Güvena a Burnhama (1967) pro polytyp $3T$.

Dalším, již zmíněným omezujícím faktorem, který se negativně projevuje při identifikaci MDO-grup práškovými metodami je neuspořádanost kladu stavebních jednotek ve struktuře polytypů. Možnost identifikace MDO-grup se zhoršuje se vzrůstem neuspořádanosti v kladu stavebních jednotek, neboť v místech diagnosticky důležitých difrakcí $02l$ a $11l$ vznikají difúzní pásy, označované jako (02,11) a intenzity jednotlivých difrakcí se stávají nerozlišitelné.

Identifikaci subfamilie A a B lze provádět pomocí práškové difrakce prakticky bez vážnějších omezení podle distribuce intenzity překrývající se difrakcí $20l$ a $13l$ (např. srovnáním s vypočítanými záznamy pro daný typ fylosilikátu, neboť tyto difrakce nebývají difúzní a na práškových difraktogramech jsou zřetelně vyvinuty).



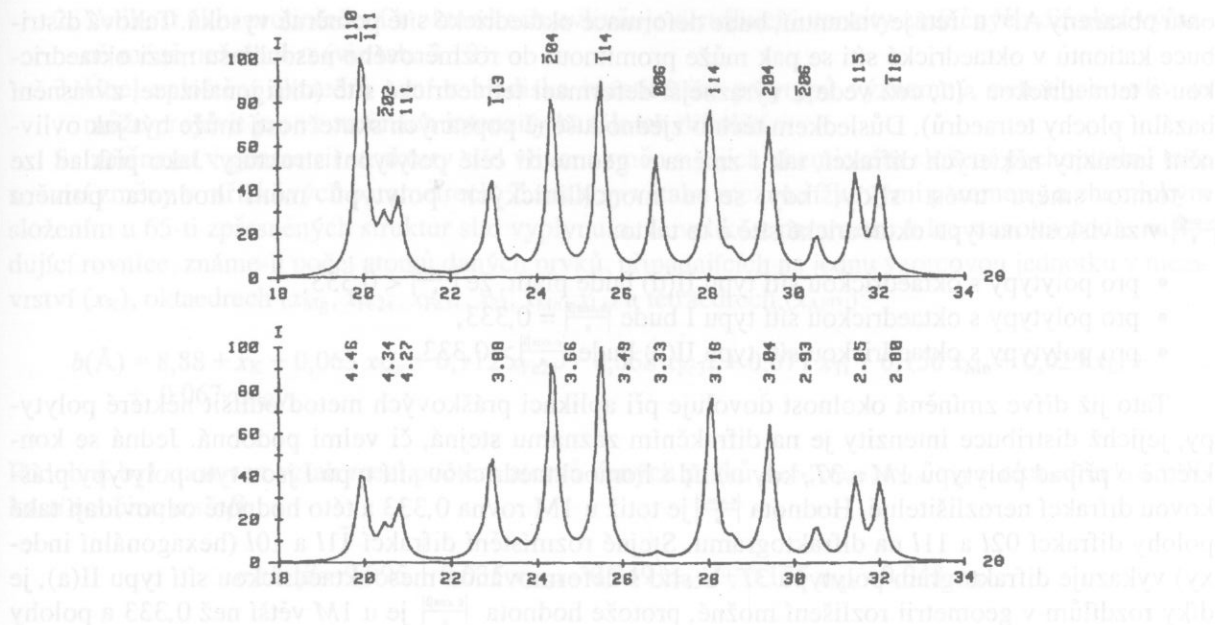
Obr. 3.18. Diagnostická část vypočítaných práškových difrakčních záznamů polytypu $[3.3]$ ($1M$) muskovitu, obsahující difrakce 02l a 11l, pro standardní transmisní metodu s nahodilou orientací částic (nahore) a pro šikmě-texturní transmisní metodu s náklonem texturovaného preparátu o úhel $\nu = 55^\circ$ (dole). Výpočty byly provedeny pro záření $\text{CuK}\alpha$. Indexy difrakcí (nahore) jsou vztaženy k základní buňce tohoto polytypu a odpovídající d -hodnoty (dole) jsou uvedeny v Å.



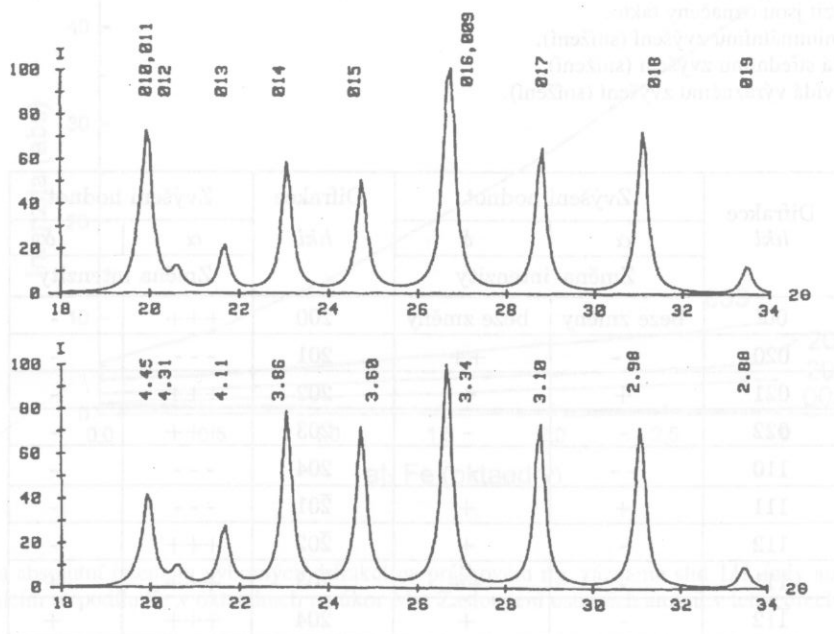
Obr. 3.19. Diagnostická část difrakčních záznamů polytypu $[4.4.2.2]$ ($2M_1$) muskovitu. Podrobnější popis tohoto obrázku je stejný jako u obr. 3.18.

Tabulka 3.11. Deskriptivní symboly homooktaedrických a mesooktaedrických skupin (a) až (f) MDO polytypů slíd subfamilie A, které mají stejnou distribuci intenzity difrakcí a jejich práškové difrakční záznamy jsou tedy nerozlišitelné. U mesooktaedrických polytypů s vysokým stupněm deformace struktury (dioktaedrických) lze záznamy odlišit podle rozdílů v polohách diagnostických difrakcí 02l a 11l.

MDO grupa	Skupina	Homooktaedrické polytypy	Skupina	Mesooktaedrické polytypy
I a IV	(a)	$\begin{array}{c} u.u \\ 0* \\ (1M) \\ e.e e.e e.e \\ 3*1*5* \\ (3T) \end{array}$	(c)	$\begin{array}{c} 3.3 \\ 0* \\ 2.4 0.2 4.0 \\ 3*1*5* \end{array}$
			(d)	$\begin{array}{c} 5.1 \\ 0* \\ 0.0 4.4 2.2 \\ 3*1*5* \\ 4.2 2.0 0.4 \\ 3*1*5* \end{array}$
			(e)	$\begin{array}{c} 5.1 1.5 \\ 0*0* \end{array}$
II	(b)	$\begin{array}{c} e.e e.e \\ 1*5* \\ (2M_1) \end{array}$	(f)	$\begin{array}{c} 4.4 2.2 \\ 1*5* \end{array}$



Obr. 3.20. Diagnostická část difrakčních záznamů polytypu $[2,2,1,1]$ ($2M_2$) muskovitu. Podrobnější popis tohoto obrázku je stejný jako u obr. 3.18.



Obr. 3.21. Diagnostická část difrakčních záznamů polytypu $[0,0,4,4,2,2]$ ($3T$) muskovitu. Podrobnější popis tohoto obrázku je stejný jako u obr. 3.18.

3.1.2.4 Vliv chemického složení slíd na jejich difrakční obraz

Z předešlých kapitol vyplynulo, že difrakční záznamy slíd jsou ovlivněny kladem stavebních jednotek jejich struktury. Na intenzitu difrakcí i geometrii difraktogramů slíd má však vliv také jejich chemické složení. Tento efekt je nejen důsledkem rozdílné rozptylové mohutnosti některých atomů (např. Fe a Al), ale také důsledkem případných deformací struktury (viz kap. 1). Chemické složení slíd a deformace jejich struktur spolu však do značné míry souvisí. Jsou-li např. v oktaedrické síti dvě pozice kati-

ontů obsazeny Al^{3+} a třetí je vakantní, bude deformace oktaedrické sítě poměrně vysoká. Taková distribuce kationtů v oktaedrické síti se pak může promítnout do rozměrového nesouhlasu mezi oktaedrickou a tetraedrickou sítí, což vede k výraznější deformaci tetraedrické sítě (ditrigoalizace, zvrásnění bazální plochy tetraedrů). Důsledkem těchto zjednodušeně popsaných skutečností může být jak ovlivnění intenzity některých difrakcí, tak i změna v geometrii celé polytypní struktury. Jako příklad lze v tomto směru uvést slídy, kdy se u monoklinických polytypů mění hodnota poměru $\left|\frac{c \cdot \cos \beta}{a}\right|$ v závislosti na typu oktaedrické sítě a to takto:

- pro polytypy s oktaedrickou sítí typu II(d) bude platit, že $\left|\frac{c \cdot \cos \beta}{a}\right| < 0,333$,
- pro polytypy s oktaedrickou sítí typu I bude $\left|\frac{c \cdot \cos \beta}{a}\right| = 0,333$,
- pro polytypy s oktaedrickou sítí typu II(a) bude $\left|\frac{c \cdot \cos \beta}{a}\right| > 0,333$.

Tato již dříve zmíněná okolnost dovoluje při aplikaci práškových metod odlišit některé polytypy, jejichž distribuce intenzity je na difrakčním záznamu stejná, či velmi podobná. Jedná se konkrétně o případ polytypů 1M a 3T, kdy u slíd s homooktaedrickou sítí typu I jsou tyto polytypy práškovou difrakcí nerozlišitelné. Hodnota $\left|\frac{c \cdot \cos \beta}{a}\right|$ je totiž u 1M rovna 0,333 a této hodnotě odpovídají také polohy difrakcí 02l a 11l na difraktogramu. Stejně rozmístění difrakcí $\bar{1}1l$ a 10l (hexagonální indexy) vykazuje difraktogram polytypu 3T. U slíd s deformovanou mesooktaedrickou sítí typu II(a), je díky rozdílům v geometrii rozlišení možné, protože hodnota $\left|\frac{c \cdot \cos \beta}{a}\right|$ je u 1M větší než 0,333 a polohy difrakcí 02l a 11l vykazují posuny oproti nezměněným polohám difrakcí $\bar{1}1l$ a 10l na difraktogramu polytypu 3T.

Tabulka 3.12. Změny intenzity vybraných difrakcí v závislosti na zvyšování úhlu rotace tetraedrů a protiotočení v oktaedrech δ . Změny intenzit jsou označeny takto:

- +(-) odpovídá minimálnímu zvýšení (snížení),
- ++(- -) odpovídá střednímu zvýšení (snížení),
- +++(- - -) odpovídá výraznému zvýšení (snížení).

Difrakce <i>hkl</i>	Zvýšení hodnot		Difrakce <i>hkl</i>	Zvýšení hodnot	
	α	δ		α	δ
	Změna intenzity			Změna intenzity	
00l	beze změny	beze změny	200	+++	-
020	--	++	201	---	-
021	+	+	202	+++	-
022	-	-	203	+++	-
110	--	--	204	---	-
111	+	+	$\bar{2}01$	---	-
112	-	+	$\bar{2}02$	+++	-
$\bar{1}11$	-	++	$\bar{2}03$	+++	+
$\bar{1}12$	-	+	$\bar{2}04$	+++	+

Deformace struktury se projevují nejen ve změnách geometrie struktury, ale také ve změnách distribuce intenzity difrakcí (oproti idealizované struktuře ve smyslu Paulingova modelu). To je důsledek toho, že vlivem deformace dojde ke změnám v souřadnicích atomů a tyto se pak pochopitelně odrazí také ve změnách v difrakčním obraze. Jako příklad této skutečnosti si uvedme změny v difrakčním obraze, k nimž dochází u struktury muskovitu 1M s různou mírou deformace struktury. Na základě konstrukce souřadnic atomů v takových strukturách (podle Appela, 1978) lze vypočítat odpovídající rtg. difrakční záznamy. Z výsledků výpočtů vyplývají následující závěry:

1. Na distribuci intenzit difrakcí, které jsou rozhodující pro identifikaci polytypů má největší vliv velikost úhlu rotace tetraedrů. Intenzita difrakcí typu 20l a 13l je ovlivňována velikostí úhlu více, než intenzita difrakcí 02l a 11l. Tato skutečnost je semikvantitativně vyjádřena v tab. 3.12.

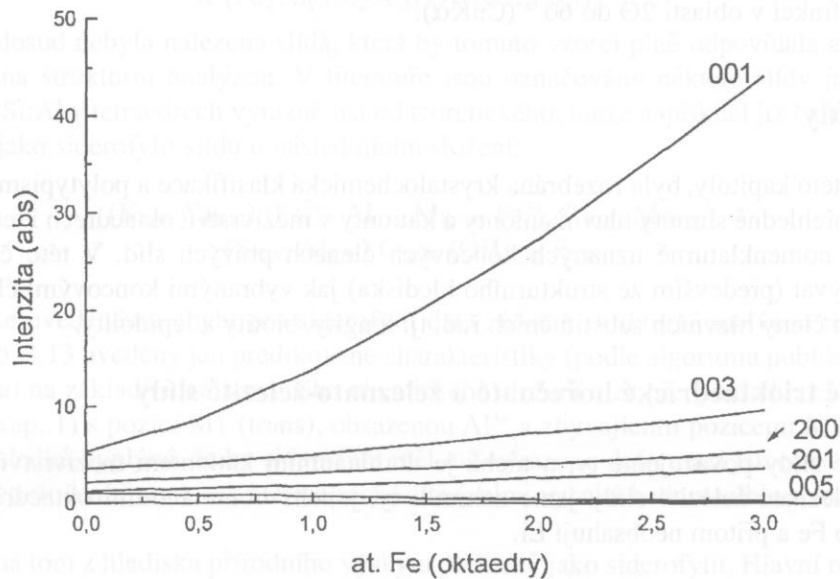
2. Velikost úhlu protitočení v oktaedrech ovlivňuje distribuci intenzity zmíněných difrakcí výrazně méně než úhel α (viz tab. 3.12).
3. Úhel zploštění oktaedru není z hlediska identifikace polytypů významný, neboť jeho vliv se může projevit jen ve změnách intenzity bazálních difrakcí.

Se změnami v geometrii struktury slíd vlivem změn v jejich chemickém složení pochopitelně také souvisí změny v mřížkových parametrech. Z analýzy vztahu mezi mřížkovými parametry a chemickým složením u 65-ti zpřesněných struktur slíd vyplynulo, že velikost parametru b lze stanovit podle následující rovnice, známe-li počet atomů daných prvků, připadajících na jednu vzorcovou jednotku v mezi-
vrstvi (x_K), oktaedrech (x_{Mg} , $x_{Fe^{2+}}$, $x_{Fe^{3+}}$, x_{Ti} , x_{Mn} , x_{Li}) a tetraedrech ($x_{Al^{(IV)}}$):

$$b(\text{\AA}) = 8,88 + x_K + 0,063 x_{Mg} + 0,112 x_{Fe^{2+}} + 0,068 x_{Fe^{3+}} + 0,077 x_{Ti} + 0,150 x_{Mn} + 0,029 x_{Li} + 0,067 x_{Al^{(IV)}}$$

Podobně byl stanoven vztah mezi počtem atomů daných prvků $x_{Fe^{2+}}$, $x_{Fe^{3+}}$, x_{Mn} , x_{Li} v oktaedrech a velikostí součinu $c \cdot \sin \beta$:

$$c \cdot \sin \beta = 9,995 + 0,035 x_{Fe^{2+}} - 0,049 x_{Fe^{3+}} + 0,155 x_{Mn} - 0,045 x_{Li}$$



Obr. 3.22. Změna absolutní intenzity vybraných difrakcí na práškovém rtg. záznamu slíd 1M, řady annit – flogopit, k níž dochází při zvyšujícím se podílu Fe v oktaedrech na úkor Mg. Zastoupení ostatních atomů v tetraedrech a mezivrstvích se nemění.

Jak již bylo řečeno, chemické složení nemá vliv na difrakční obraz slíd jen „zprostředkovaný“, přes deformace jejich struktury, ale má také vliv „přímý“, neboť může docházet ke změnám v intenzitě difrakcí díky různé rozptylové mohutnosti atomů v mezivrstvích, oktaedrech i tetraedrech. Intenzita difrakcí může být ovlivněna nejen celkovým obsahem vysoce rozptylujících atomů ve struktuře, ale také jejich distribucí v oktaedrických, případně tetraedrických pozicích. Tuto skutečnost si budeme ilustrovat na slídách řady annit – flogopit – tetra-feriflogopit. Z výpočtů difrakčních záznamů, provedených na základě strukturálních modelů polytypu 1M těchto slíd, u nichž bylo systematicky měněno chemické složení (v rámci substituce Fe za Mg v oktaedrech a za Si v tetraedrech), vyplynuly následující závěry:

1. Intenzity difrakcí 00l, 20l a 13l se mění v závislosti na celkovém obsahu Fe v oktaedrech. Lze říci, že až na difrakce 005, $\bar{2}01$ a $\bar{2}02$, $\bar{2}05$, 130, 131 a 134 intenzita ostatních difrakcí uvedených

typů (v rozsahu l od 0 do 5) vzrůstá při zvyšující se rozptylové mohutnosti atomů v oktaedrických pozicích. Pro ilustraci této skutečnosti jsou na obr. 3.22 ukázány křivky dokumentující míru změny intenzity vybraných difrakcí při zvyšujícím se podílu Fe v oktaedrech na úkor Mg, přičemž obsah ostatních atomů zůstává konstantní a odpovídá vzorci:



2. Intenzity difrakcí 021 a 111 se mění v závislosti na uspořádání atomů v oktaedrech. Záleží tedy na tom, v jaké pozici je Fe a Mg vázáno. V homo-oktaedrickém případě, kdy se obsah Fe sice zvyšuje na úkor Mg, ale Fe je statisticky stejnoměrně rozděleno mezi M1, M2 a M3, ke změnám intenzity těchto difrakcí prakticky nedochází. Porovnáme-li však například intenzity zmíněných difrakcí pro dva případy, kdy je Fe nejprve v pozici M1 (v M2 a M3 je Mg) a ve druhém případě je stejné množství Fe v pozicích M2 a M3 ($M1 = Mg_{1,0}$, $M2 = M3 = Mg_{0,5} Fe_{0,5}$), pak ve druhém případě dojde ke zvýšení intenzity jen u difrakcí 020, 021, 023, 112, 111, $\bar{1}12$, $\bar{1}14$. Naopak u difrakcí 022, 024, 110, 111, 113, 114, $\bar{1}13$ dojde ke snížení jejich intenzity.
3. Ke změnám intenzity difrakcí dochází také při zvyšování rozptylové mohutnosti atomů v tetraedrických pozicích. Intenzita difrakcí se většinou zvyšuje s rostoucí rozptylovou mohutností kationtů v tetraedrech, kromě difrakcí 001, $\bar{1}14$, 202, 203, $\bar{1}33$, $\bar{1}34$, jejichž intenzita klesá. Na rozptylové mohutnosti kationtů v tetraedrech je intenzita nezávislá pouze u difrakcí 113, $\bar{2}04$ a 133. Výše uvedený výčet difrakcí se vztahuje jen na intenzivnější difrakce registrované práškovou difrakcí v oblasti 2Θ do 60° ($CuK\alpha$).

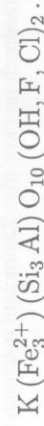
3.2 Právě slídy

V části 3.1 této kapitoly, byla rozebrána krystalochemická klasifikace a polytypismus slíd s tím, že v tab. 3.1 jsou přehledně shrnuty hlavní anionty a kationty v mezivrstvích, oktaedrech i tetraedrech, obsažené ve všech nomenklaturně uznaných koncových členech pravých slíd. V této části se budeme podrobněji zabývat (především ze strukturálního hlediska) jak vybranými koncovými členy těchto slíd, tak i vybranými členy hlavních substitučních řad, tj. fengity, biotity a lepidolity.

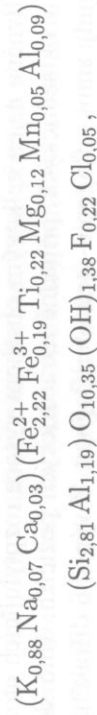
3.2.1 Draselné trioktaedrické hořečnaté a železnato-železité slídy

Za draselné slídy považujeme ty, u nichž je dominantním kationtem mezivrstev draslík a mezi hořečnaté a železnato-železité slídy jsme zahrnuli ty, jejichž dominantními oktaedrickými kationty jsou Mg a/nebo Fe a přitom neobsahují Li.

Annit je slída v jejíchž oktaedrech vystupuje Fe^{2+} jako dominantní kationt. V tetraedrech je Si^{4+} substituováno Al^{3+} v poměru cca 3:1. Idealizované složení annitu lze proto vyjádřit následujícím vzorcem:



V přírodních vzorcích je oktaedrické Fe^{2+} obvykle substituováno malým podílem Mg^{2+} a Fe^{3+} , či Al^{3+} . V oktaedrech bývá identifikována také přítomnost Ti^{4+} . Zmíněná variabilita je patrná z krystalochemického vzorce annitu:



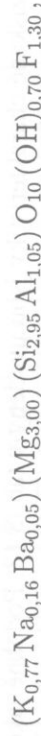
jehož strukturu *1M* zpřesnil Hazen a Burnham (1973). Ke zpřesnění byla použita monokrystalová data a z výsledků vyplývá, že oktaedrická síť není ideálně homooktaedrická a geometrie oktaedrů kolem pozic M1 a M2 se mírně liší. To je patrné z malých rozdílů v průměrných hodnotách velikostí oktaedrických meziatomárních vzdáleností $d(M1 - A)$ a $d(M2 - A)$, stejně jako z malých diferencí v hod-

notách ψ a δ , vypočítaných pro jednotlivé oktaedry (viz tab. 3.13). Tetraedrická síť je minimálně deformovaná s velmi nízkým úhlem rotace tetraedrů $\alpha = 1,6^\circ$.

Flogopit představuje draselnou slídku s dominujícím Mg^{2+} v oktaedrech. V idealizovaném případě lze jeho složení vyjádřit vzorcem:



Také zde lze v přírodních vzorcích identifikovat omezenou oktaedrickou substituci, kdy je Mg^{2+} substituováno malým podílem Fe^{2+} a Fe^{3+} , či Al^{3+} . V tetraedrech je, podobně jako u annitu, Si^{4+} substituováno Al^{3+} v poměru cca 3:1. Také strukturu flogopitu *1M*, jehož složení bylo:

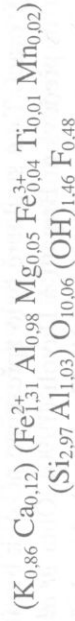


zpřesnil Hazen a Burnham (1973). Z výsledků vyplývá, že oktaedrická síť je homoooktaedrická a geometrie oktaedrů kolem pozic M1 a M2 se prakticky neliší (viz tab. 3.13). Tetraedrická síť, se střední hodnotou úhlu rotace tetraedrů $\alpha = 7,5^\circ$, má vyšší stupeň deformace, než je tomu u annitu.

Siderofylit se od annitu liší především tím, že má v oktaedrech kromě dominujícího Fe^{2+} také výraznější podíl Al^{3+} a v tetraedrech je Si^{4+} substituováno Al^{3+} v poměru cca 1:1. Teoretický vzorec siderofylitu tedy bude:



V přírodě však dosud nebyla nalezena slídku, která by tomuto vzorci plně odpovídala a jejíž struktura by byla potvrzena strukturální analýzou. V literatuře jsou označovány některé slídky jako siderofylit, i když se poměr Si:Al v tetraedrech výrazně liší od teoretického, takže například již Nockolds a Richey (1939) označili jako siderofylit slídku o následujícím složení:



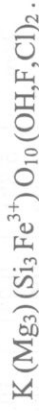
Vzhledem k výše uvedenému chybí pro siderofylit data získaná strukturální analýzou reálného vzorku a proto jsou v tab. 3.13 uvedeny jen predikované charakteristiky (podle algoritmu publikovaného Weissem *et al.*, 1992a) na základě idealizovaného chemického složení a za předpokladu, že oktaedrická síť je typu Ilc (viz kap. 1) s pozicí M1 (trans), obsazenou Al^{3+} a zbyvajícíchmi pozicemi M2 a M3 obsazenými Fe^{2+} . Z výsledků vyplývá, že by siderofylit měl mít výraznou deformaci jak oktaedrické (vysoká hodnota úhlu protitočení δ a ψ), tak i tetraedrické sítě (velmi vysoká hodnota úhlu rotace tetraedrů α).

Eastonit je na tom z hlediska přírodního výskytu podobně jako siderofylit. Hlavní rozdíl mezi eastonitem a siderofylitem spočívá v tom, že v eastonitu je dominantním oktaedrickým kationtem Mg^{2+} . Vzhledem k tomu, že také struktura eastonitu nebyla dosud zpřesněna a jeho strukturální charakteristiky chybí, jsou v tab. 3.13 uvedeny jen predikované charakteristiky (stejně jako u siderofylitu) a to na základě idealizovaného chemického složení:

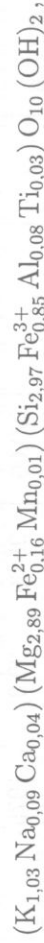


a za předpokladu, že oktaedrická síť je typu Ilc s pozicí M1 (trans), obsazenou Al^{3+} a pozicemi M2 a M3 obsazenými Mg^{2+} . Z výsledků vyplývá, že také eastonit by měl mít výraznou deformaci jak oktaedrické, tak i tetraedrické sítě.

Tetra-feriflogopit se z chemického hlediska odlišuje od flogopitu jen tím, že má tetraedrické Si^{4+} substituováno Fe^{3+} místo Al^{3+} a to ve stejném poměru cca 3:1. Idealizovaný vzorec tetra-feriflogopitu pak bude mít tvar:



Strukturu tetra-feriflogopitu *1M*, jehož složení bylo:



zpřesnili Semenova *et al.* (1977). Ze získaných strukturálních charakteristik (tab. 3.13) vyplývá, že oktaedrická síť není výrazněji deformovaná (je homooktaedrická, typu D), ale tetraedrická síť deformovaná je. Vliv tetraedrické substituce Fe^{3+} za Si^{4+} způsobil rozměrový nesouhlas oktaedrické a tetraedrické sítě, což vedlo k vyšší hodnotě úhlu rotace tetraedru $\alpha = 11^\circ$, nežli je hodnota zjištěná u flogopitu (8°).

Tetra-feriannit je odlišný od annitu jen tím, že má tetraedrické Si^{4+} substituováno Fe^{3+} místo Al^{3+} , a to ve stejném poměru cca 3:1. Strukturu tetra-feriannitu 1M zpřesnili Donnay *et al.* (1964) s tím, že jimi udávaný vzorec tetra-feriannitu je velmi blízký vzorci idealizovanému:

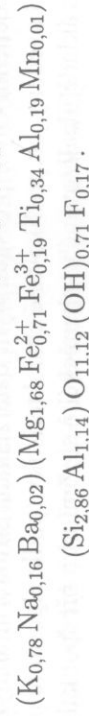


Strukturální analýzou získané charakteristiky jsou uvedeny v tab. 3.13. Podobně jako tetra-feriflogopit, nemá ani tetra-feriannit výrazněji deformovanou oktaedrickou síť (homooktaedrická, typu D), ale i zde je patrný jistý vliv tetraedrické substituce Fe^{3+} za Si^{4+} , který způsobuje rozměrový nesouhlas oktaedrické a tetraedrické sítě. Toto pak také u tetra-feriannitu způsobuje vyšší hodnotu úhlu rotace tetraedru α (6°), nežli je tomu u annitu (2°).

Biotity jsou slídy jejichž složení se pohybuje v kompozičním poli mezi annitem, flogopitem, siderofylitem a eastonitem (viz obr. 3.3). Jejich idealizované složení je možno vyjádřit následujícím obecným vzorcem:



V přírodních vzorcích se lze často setkat s tím, že je oktaedrické Mg^{2+} a Fe^{2+} substituováno malým podílem Fe^{3+} , Mn^{2+} , či Ti^{4+} . Také obsazení oktaedrických pozic nebývá často kompletní (součet oktaedrických kationtů je menší než 3). Kromě dominujícího K^+ , mohou v biotitech jako mezivrstevní kationty vystupovat také Na^+ , Ca^{2+} , či Ba^{2+} . Biotity jsou v přírodě velmi rozšířenou skupinou slídy a byly proto předmětem celé řady prací. Také struktura bylo zpřesněno několik biotitů s různým chemickým složením, o což se zasloužili především Brigatti a Davoli (1990), Ohta *et al.* (1982) a Bohlen *et al.* (1980). Většinou se jednalo o polytypy 1M a jen v několika případech to byly polytypy 2M₁. Takeda a Ross (1975) zpřesnili současně strukturu obou zmíněných polytypů biotitů z jedné lokality, jejichž složení bylo:



Tabulka 3.13. Charakteristiky strukturně zpřesněných trioktaedrických slídy s dominantními oktaedrickými kationty Fe^{2+} a Mg^{2+} , údaje pro siderofylit a eastonit byly predikovány podle Weisse *et al.* (1992a) s tím, že obě slídy mají oktaedrickou síť typu II(c). Místo mřížkového parametru c jsou uvedeny jen hodnoty $c \cdot \sin\beta^{(1)}$.

Slída	Polytyp	Prostorová grupa	a (Å) α (°)	b (Å) β (°)	c (Å) γ (°)	Autoři
annit	1M	C2/m	5,386 90,00	9,324 100,63	10,268 90,00	Hazen a Burnham (1973)
flogopit	1M	C2/m	5,380 90,00	9,190 100,08	10,155 90,00	Hazen a Burnham (1973)
siderofylit	1M	C2/m	5,270	9,129	10,06 ⁽¹⁾	predikce
eastonit	1M	C2/m	5,236	9,069	10,00 ⁽¹⁾	predikce
tetra-feri-flogopit	1M	C2/m	5,358 90,00	9,297 100,02	10,318 90,00	Semenova <i>et al.</i> (1977)
tetra-feri-annit	1M	C2/m	5,430 90,00	9,400 100,00	10,320 90,00	Donnay <i>et al.</i> (1964)
biotit	1M	C2/m	5,331 90,00	9,231 100,16	10,173 90,00	Takeda a Ross (1975)
biotit	2M ₁	C2/c	5,329 90,00	9,234 95,09	20,098 90,00	Takeda a Ross (1975)

Tabulka 3.13. (pokračování)

Slída	Oktaedry			Tetraedry				
	Pozice	$d(M-A)$ (Å)	ψ (°)	δ (°)	Pozice	$d(T-O)$ (Å)	$d(O-O)$ (Å)	α (°)
annit	M1	2,121	58,6	0,0	T	1,659	2,702	1,6
	M2	2,101	58,3	0,9				
flogopit	M1	2,063	59,0	0,0	T	1,649	2,694	7,5
	M2	2,064	59,0	0,1				
siderofylit	M1	1,919	58,0	0,0	T	1,690	2,760	15,8
	M2	2,110	61,2	9,3				
eastonit	M1	1,920	58,2	0,0	T	1,690	2,763	17,7
	M2	2,083	61,0	7,9				
tetra-feri-flogopit	M1	2,085	59,0	0,0	T	1,680	2,743	11,4
	M2	2,085	59,0	0,0				
tetra-feri-annit	M1	2,107	59,3	0,0	T	1,685	2,750	6,4
	M2	2,107	59,3	0,0				
biotit 1M	M1	2,086	59,2	0,0	T	1,659	2,709	7,6
	M2	2,068	58,9	0,8				
biotit 2M ₁	M1	2,086	59,2	0,0	T1	1,656	2,704	7,7
	M2	2,067	58,9	0,8	T2	1,663	2,715	

Z charakteristik vypočítaných na základě výsledků zpřesnění obou struktur (tab. 3.13) vyplývá, že oktaedrická síť není homooktaedrická, ale spíše mesooktaedrická (typu IIa) a geometrie oktaedrů kolem pozic M1 a M2 se poněkud liší. To je patrné z jistých rozdílů v průměrných hodnotách velikostí meziatomárních vzdáleností $d(M1-A)$ a $d(M2-A)$, stejně jako z malých diferencí v hodnotách ψ a δ , vypočítaných pro jednotlivé oktaedry. Tetraedrická síť je u obou polytypů deformovaná a vykazuje prakticky stejné a středně vysoké hodnoty úhlů rotace tetraedrů $\alpha = 8^\circ$. Tyto velmi dobře souhlasí s hodnotou úhlu α , která byla stanovena u flogopitu.

3.2.2 Draselné trioktaedrické litné slídy

Vzhledem k tomu, že litné slídy nejsou z hlediska jřlové mineralogie příliš významné, zaměříme se zde jen na stručnou informaci o strukturách těchto slíd, které obsahují v oktaedrech výraznější podíl Li^+ . Jejich idealizované složení je uvedeno v tab. 3.1 a pro srovnání s ostatními typy slíd jsou charakteristiky vybraných strukturálně zpřesněných polytypů litných slíd shrnuty v tab. 3.14.

Polylitionit má v oktaedrech Li^+ , jako dominující kationt a jeho idealizované složení lze vyjádřit jako $K(Li_2Al)(Si_4)O_{10}F_2$. Strukturu polylitionitu 1M, který je svým složením velmi blízký ideálnímu, zpřesnil Takeda a Burnham (1969). Zjistili rozdíl v obsazení oktaedrických pozic M1 a M2(M3) a vzhledem k nim se jedná o mesooktaedrickou strukturu, typu IIa. Pozice M1 je totiž obsazena poměrně velkým Li^+ a ostatní dvě pozice M2 a M3 jsou pak statisticky rovnoměrně obsazeny zbývajícími Li^+ a výrazně menším Al^{3+} .

Trilitionit má v oktaedrech rovnoměrně zastoupeno jak Li^+ , tak i Al^{3+} a v jeho tetraedrických sítích dochází k substituci Al^{3+} za Si^{4+} v poměru 1:3. Jeho idealizované složení lze vyjádřit jako $K(Li_{1,5}Al_{1,5})(Si_3Al)O_{10}F_2$. Struktura litné slídy, která by svým složením odpovídala takto definovanému trilitionitu, dosud zpřesněna nebyla.

Tainiolit má v oktaedrech jako dominující Mg^{2+} a jeho idealizované složení lze vyjádřit jako $K(Mg_2Li)(Si_4)O_{10}F_2$. Strukturu tainiolitu 1M zpřesnil Toraya *et al.* (1977) a zjistili, že zde existuje jistá tendence k uspořádanosti v distribuci oktaedrických kationtů a že Mg^{2+} preferuje pozici M1,

zatímco Li^+ a zbývající Mg^{2+} je statisticky rovnoměrně lokalizováno v pozicích M2 a M3. Z experimentálních dat je těžko rozhodnout, zda jde o typ oktaedrické sítě IIc či I.

Tabulka 3.14. Charakteristiky strukturně zpřesněných trioktaedrických slídk, obsahujících v oktaedrech Li.

Slída	Polytyp	Prostorová grupa	a (Å) α (°)	b (Å) β (°)	c (Å) γ (°)	Autoři
polylitionit	1M	$C2/m$	5,188 90,00	8,968 100,45	10,029 90,00	Takeda a Burnham (1969)
tainiolit	1M	$C2/m$	5,231 90,00	9,065 99,86	10,140 90,00	Toraya <i>et al.</i> (1977)
lepidolit	1M	$C2/m$	5,209 90,00	9,011 100,77	10,149 90,00	Guggenheim (1981)
lepidolit	1M	$C2$	5,242 90,00	9,055 100,77	10,097 90,00	Guggenheim (1981)
lepidolit	2M ₁	$C2/c$	5,199 90,00	9,026 95,41	19,969 90,00	Swanson a Bailey (1981)
lepidolit	2M ₂	$C2/c$	9,023 90,00	5,197 99,48	20,171 90,00	Guggenheim (1981)
lepidolit	3T	$F3_112$	5,200 90,00	5,200 90,00	29,760 120,00	Brown (1978)

Slída	Oktaedry				Tetraedry			
	Pozice	$d(M-A)$ (Å)	ψ (°)	δ (°)	Pozice	$d(T-O)$ (Å)	$d(O-O)$ (Å)	α (°)
polylitionit	M1	2,106	60,2	0,0	T	1,620	2,639	3,0
	M2	1,981	58,1	5,9				
tainiolit	M1	2,058	57,8	0,0	T	1,625	2,651	1,1
	M2	2,061	57,9	0,1				
lepidolit 1M	M1	2,118	60,9	0,0	T	1,632	2,664	7,3
	M2	1,970	58,5	6,9				
lepidolit 1M	M1	2,119	60,4	10,1	T1	1,640	2,670	3,5
	M2	1,878	56,2	0,3	T2	1,630	2,654	
	M3	2,125	60,6	9,8				
lepidolit 2M ₁	M1	2,107	60,7	0,0	T1	1,628	2,656	6,2
	M2	1,977	58,6	6,0	T2	1,631	2,661	
lepidolit 2M ₂	M1	2,121	61,1	0,0	T1	1,629	2,658	6,6
	M2	1,966	58,5	7,2	T2	1,629	2,658	
lepidolit 3T	M1	2,036	59,6	8,2	T1	1,652	2,694	7,6
	M2	1,920	57,6	4,1	T2	1,617	2,638	
	M3	2,113	60,8	4,4				

Lepidolity jsou slídky jejichž složení se pohybuje v kompozičním poli mezi výše uvedeným polylitionitem a trilitionitem. Při poměrně rozsáhlém studiu lepidolitů byly identifikovány prakticky všechny MDO polytypy, kromě 2O a 6H. Při zpřesněních struktur těchto polytypů byla také prokázána tendence k uspořádanosti kationtů ve struktuře a to tak, že dochází nejen ke vzniku struktur mesooktaedrických, ale i heterooktaedrických. Například Guggenheim (1981) zpřesnil dvě struktury polytypu 1M, z čehož jednu mesooktaedrickou v grupě C2/m a druhou heterooktaedrickou v grupě C2. V prvním případě se jednalo o lepidolit, u něhož je Li^+ koncentrováno především do M1 a jeho zbytek, společně s Al^{3+} , je statisticky rovnoměrně rozdělen do M2 a M3, což vytváří oktaedrickou síť typu IIa

s větším oktaedrem kolem M1. Ve druhém případě se jednalo o lepidolit u něhož je hlavní podíl oktaedrického Al^{3+} koncentrován do M2, zatímco Li^+ , zbytek Al^{3+} a další minoritní kationty jsou statisticky nestejně rozděleny do M1 a M3. Oktaedrická síť je v tomto případě typu IIIb s nejmenším oktaedrem kolem M2. Swanson a Bailey (1981) a Guggenheim (1981) zpřesnili strukturu dalších dvou polytypů $2M_1$ a $2M_2$ jako mesooktaedrickou s oktaedrickými sítěmi typu IIa. Polytyp lepidolitu 3T byl strukturně zpřesněn Brownem (1978) a uspořádání kationtů v oktaedrech bylo podobné, jako u heterooktaedrického polytypu 1M, který byl zpřesněn v grupě C2 (oktaedrická síť je typu IIIb s nejmenším oktaedrem kolem M2).

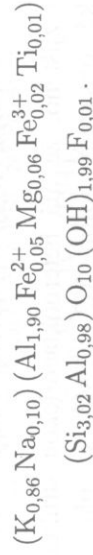
3.2.3 Draselné dioktaedrické slídky

V poslední části, zaměřené na draselné slídky, bude podrobněji diskutováno složení a struktura vybraných koncových členů těchto dioktaedrických slídk (muskovitu, seladonitu, aluminoseladonitu, feroseladonitu) a vybraných členů substituční řady muskovit – aluminoseladonit, tj. fengitů.

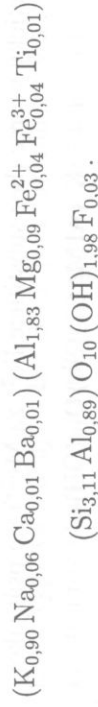
Muskovit je nejrozšířenější draselná dioktaedrická slídka s výrazně dominujícím Al^{3+} v oktaedrech. V tetraedrech je Si^{4+} substituováno Al^{3+} v poměru cca 3:1, což dovoluje psát jeho teoretický vzorec jako:



Strukturu polytypu $2M_1$ zpřesnilo na sobě nezávisle několik autorů, z nichž první byl Radoslovich (1960), který také jako první upozornil na ditrigonalizaci tetraedrické sítě. Güven (1971) uvádí pro krystal tohoto polytypu, jehož strukturu zpřesnil, následující složení:



Ze strukturálních charakteristik v tab. 3.15, které byly vypočítány na základě výsledků tohoto zpřesnění, vyplývá výrazný rozdíl ve velikosti oktaedru kolem M1 a M2(M3), neboť M1 je vakantní pozice a oktaedr tohoto typu je vždy největší. V kontrastu s ním jsou zbývající dva oktaedry (kolem M2 a M3) relativně malé, neboť jsou obsazeny Al^{3+} . To je také příčina vysokého stupně deformace oktaedrické sítě, která se projevuje ve výrazných diferencích mezi hodnotami ψ a δ , které jsou vypočítány pro oktaedry kolem M1 a M2 (viz tab. 3.15). Také tetraedrická síť je vysoce deformovaná s velkým úhlem rotace tetraedru $\alpha = 11^\circ$. Strukturu druhého polytypu muskovitu 3T, jehož složení lze popsat následujícím vzorcem, zpřesnili Güven a Burnham (1967):



Výsledky zpřesnění a strukturální charakteristiky tohoto polytypu (tab. 3.15) lze komentovat podobně jako v předešlém případě až na to, že tato struktura je heterooktaedrická, typu IIIa, což dokumentují jisté rozdíly ve velikostech $d(M2 - A)$ a $d(M3 - A)$, stejně jako ve velikostech úhlů ψ a δ pro oktaedry kolem M2 a M3.

Seladonit je dioktaedrický, s dominujícím Fe^{3+} a Mg^{2+} v oktaedrech, ale Mg^{2+} může být z menší části substituováno Fe^{2+} . Jelikož zde nedochází k tetraedrické substituci, může být krajní teoretický případ složení seladonitu (bez substituce Fe^{2+} za Mg^{2+}) reprezentován následujícím vzorcem:



Nomenklaturou stanovené hranice (viz obr. 3.4) pro složení oktaedrické sítě seladonitu jsou vyjádřeny následujícími rozsahy hodnot poměrů:

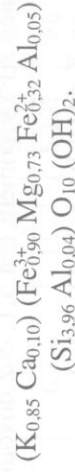
$$0,25 < \frac{\text{VI R}^{2+}}{\text{VI R}^{2+} + \text{VI R}^{3+}} < 0,5$$

$$0,0 < \frac{\text{VI Al}}{\text{VI Al} + \text{VI Fe}^{3+}} < 0,5$$

Hodnota celkového náboje mezivrstevních kationtů x leží mezi 0,85 a 1,0. Stejně hranice platí pro **feroseladonit** jen s tím rozdílem, že v oktaedrech je dominující Fe^{3+} a Fe^{2+} (které může být z menší části substituováno Mg^{2+}) a vzorec, reprezentující krajní případ jeho teoretického složení, lze psát jako:



Složení přírodních vzorků seladonitu i feroseladonitu většinou neodpovídá výše uvedeným teoretickým vzorcům, ale obvykle leží v kompozičním poli mezi nimi. Tak tomu je i v případě dvou zprěsněných struktur, které byly v tab. 3.15 označeny jako seladonit a feroseladonit. Jejich složení sice neodpovídá výše uvedeným teoretickým koncovým členům, ale první z nich, zprěsněný Cipurským a Dricem (1986) má svým složením:



poněkud blíže k seladonitu než druhý vzorek, jehož struktura byla zprěsněna Žuchlistovem *et al.* (1977) a má svým složením naopak blíže feroseladonitu:



Zprěsněním seladonitu bylo zjištěno, že má heterooktaedrickou strukturu, typu IIIa. Pozice M1 je neobsazená a statistické obsazení poloh M2 a M3 se liší: $\text{M2} = \text{Fe}_{0,78}^{3+}\text{Mg}_{0,13}\text{Fe}_{0,09}^{2+}$ a $\text{M3} = \text{Fe}_{1,12}^{3+}\text{Mg}_{0,60}\text{Fe}_{0,23}^{2+}\text{Al}_{0,05}$. Deformace oktaedrické sítě je výrazně menší nežli u muskovitu, což souvisí s obsazením oktaedrických pozic M2 a M3 většími kationty, nežli je Al^{3+} . Struktura uvedeného feroseladonitu je mesooktaedrická, typu IIa, což je důsledkem neuspořádaného obsazení kationty v pozicích M2 a M3 – statisticky lze považovat obsazení za ekvivalentní. Také zde je deformace oktaedrické sítě výrazně menší nežli u muskovitu a přibližně odpovídá struktuře seladonitu. Tetraedrická síť je v obou případech prakticky nedeformovaná s velmi nízkým úhlem rotace tetraedrů $\alpha = 0,3^\circ$ a $1,3^\circ$.

Aluminoseladonit má na rozdíl od seladonitu v oktaedrech dominující Al^{3+} a Mg^{2+} , které může být, podobně jako u seladonitu, z menší části substituováno Fe^{2+} . Také zde nedochází k tetraedrické substituci a jeho krajní teoretický vzorec (bez substituce Fe^{2+} za Mg^{2+}) lze psát jako:



Nomenklaturou stanovené hranice (viz obr. 3.4) pro složení oktaedrické sítě aluminoseladonitu jsou vyjádřeny následujícími rozsahy hodnot poměrů:

$$0,25 < \frac{\text{VI R}^{2+}}{\text{VI R}^{2+} + \text{VI R}^{3+}} < 0,5$$

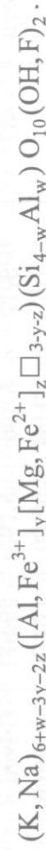
$$0,5 < \frac{\text{VI Al}}{\text{VI Al} + \text{VI Fe}^{3+}} < 1,0$$

Hodnota celkového náboje mezivrstevních kationtů x leží mezi 0,85 a 1,0. Stejně hranice platí pro **feroaluminoseladonit** jen s tím rozdílem, že je zde v oktaedrech, kromě dominujícího Al^{3+} , zastoupeno Fe^{2+} (které může být z menší části substituováno Mg^{2+}), což vede k jeho následujícímu krajnímu teoretickému vzorci:



Struktura slídy, která by byla svým složením blízká aluminoseladonitu či fero-aluminoseladonitu, nebyla dosud zpřesněna. Podle predikčních výpočtů by měla být míra deformace oktaedrické i tetraedrické sítě obou těchto slíd větší než u výše zmíněného seladonitu. Jak bylo již několikrát zdůrazněno, míra deformace je závislá na distribuci kationtů v pozicích M2 a M3, a tuto bez precizních strukturních dat neznáme.

Fengity jsou dioktaedrické slídy, jejichž složení se může obecně pohybovat v kompozičním poli mezi muskovitem, seladonitem, feroseladonitem, aluminoseladonitem a fero-aluminoseladonitem. Uvažujeme-li možnou, byť jen velmi omezenou, substituci Na⁺ za K⁺ v mezivrství, pak lze obecný krystalochemický vzorec fengitů psát takto:



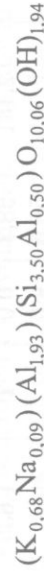
Na rozdíl od seladonitu, či aluminoseladonitu dochází u fengitů k jistě míře tetraedrické substituce Al³⁺ za Si⁴⁺, která však nedosahuje míry běžné u muskovitu. Nejčastější případy slíd, označených v literatuře jako fengity, leží v kompozičním poli muskovitu a aluminoseladonitu (s částečnou substitucí Fe²⁺ za Mg²⁺) s tím, že je v oktaedrech zachována dominance Al³⁺. Tetraedrická substituce Al³⁺ za Si⁴⁺ se nejčastěji pohybuje v rozsahu hodnot w od 0,45 do 0,70. Při studiu fengitů byly často identifikovány všechny MDO polytypy, patřící subfamilií A (1M, 2M₁ a 3T) ale v některých případech také polytyp 2M₂, patřící do subfamilií B. Výskyt různých MDO polytypů je u fengitů rozhodně častější, nežli je tomu u muskovitu. To dokumentují také dosud publikovaná zprášená struktura různých polytypů. Cipurskij a Dric (1977) zpřesnili strukturu fengitu 1M s následujícím složením:



Struktura je mesooktaedrická, s neobsazenou pozicí M1 a se statisticky ekvivalentním obsazením pozic M2 a M3. Oktaedrická síť, která je typu IIa, má vysokou míru deformace, dosahující míry zjištěné u muskovitu, což dokumentují údaje v tab. 3.15. Tetraedrická síť je však méně deformovaná se středně vysokým úhlem rotace tetraedrů $\alpha = 9^\circ$. Strukturu dalšího polytypu fengitu 2M₁ se složením:



zpřesnili Güven (1971). Jak vyplývá z údajů v tab. 3.15, jsou základní rysy této struktury stejné jako u polytypu 1M, jen snad s tím rozdílem, že úroveň deformace obou sítí je mírně nižší. Polytyp 2M₁ má tedy také mesooktaedrickou strukturu, typu IIa, se statisticky ekvivalentním obsazením pozic M2 a M3. Poněkud problematictější je na tomto místě diskutovat zprášená struktura dioktaedrické slídy 2M₂, publikované Žuchlistovem *et al.* (1973), neboť autory udávané chemické složení:



neodpovídá, dle výše uvedené nomenklatury, fengitům a to především proto, že mezivrství vykazuje výraznější nábojový deficit. Tím se tato slída řadí do skupiny mezivrstevně deficitních slíd s nábojem mezivrstevních kationtů menším než 0,85. Obsazení oktaedrických pozic Al³⁺ (bez substituce dalšími kationty, jako je Mg²⁺ či Fe³⁺) vykazuje mírný deficit (0,07 atomu). Celkově je tedy možno konstatovat, že tato dioktaedrická slída má svým složením nejbliže k členům **illitové** řady. Pod tímto názvem je také diskutovaná struktura vedena v tab. 3.15 a popis strukturních charakteristik byl zářazen do této části proto, aby lépe vyniklo porovnání se strukturami muskovitu a fengitů. Jak však vyplývá z vypočítaných dat v tab. 3.15, je tato slída svými strukturními charakteristikami muskovitu či fengitům velmi

blízká. Deformace oktaedrické sítě je sice poněkud nižší (rozdíly v průměrných hodnotách $d(M-A)$, ψ a δ , které jsou vypočítány pro jednotlivé oktaedry kolem M1 a M2 jsou menší), ale deformace tetraedrické sítě, představovaná především úhlem rotace tetraedrů α , je však srovnatelná s muskovitem.

Tabulka 3.15. Charakteristiky strukturně zpřesněných dioctaedrických draselných slíid.

Slída	Polytyp	Prostorová grupa	a (Å) α (°)	b (Å) β (°)	c (Å) γ (°)	Autoři
muskovit	$2M_1$	$C2/c$	5,191 90,00	9,008 95,76	20,047 90,00	Güven (1971)
muskovit	$3T$	$P3_112$	5,196 90,00	5,196 90,00	29,971 120,00	Güven a Burnham (1967)
fengit	$1M$	$C2/m$	5,199 90,00	9,005 101,30	10,164 90,00	Cipurskij a Dric (1977)
fengit	$2M_1$	$C2/c$	5,211 90,00	9,038 95,77	19,947 90,00	Güven (1971)
illit	$2M_2$	$C2/c$	8,965 90,00	5,175 100,67	20,310 90,00	Žuchlistov <i>et al.</i> (1973)
seladonit	$1M$	$C2$	5,223 90,00	9,047 100,43	10,197 90,00	Cipurskij a Dric (1986)
fero- seladonit	$1M$	$C2/m$	5,230 90,00	9,055 100,58	10,150 90,00	Žuchlistov <i>et al.</i> (1977)

Slída	Oktaedry			Tetraedry				
	Pozi- ce	$d(M-A)$ (Å)	ψ (°)	δ (°)	Pozi- ce	$d(T-O)$ (Å)	$d(O-O)$ (Å)	α (°)
muskovit $2M_1$	M1	2,245	62,1	0,0	T1	1,643	2,683	11,4
	M2	1,932	57,0	15,5	T2	1,643	2,682	
muskovit $3T$	M1	2,231	61,7	2,4	T1	1,671	2,725	11,8
	M2	1,913	56,5	13,1	T2	1,603	2,615	
	M3	1,971	57,6	15,4				
fengit $1M$	M1	2,262	61,5	0,0	T	1,626	2,665	8,6
	M2	1,947	56,3	15,7				
fengit $2M_1$	M1	2,223	61,4	0,0	T1	1,622	2,647	6,0
	M2	1,956	57,1	12,9	T2	1,633	2,666	
illit	M1	2,195	60,9	0,0	T1	1,619	2,641	11,2
	M3	1,956	56,9	11,8	T2	1,653	2,697	
seladonit	M1	2,154	58,2	1,4	T1	1,616	2,646	0,3
	M2	2,028	55,9	4,5	T2	1,618	2,641	
	M3	2,061	56,6	5,9				
fero- seladonit	M1	2,141	58,3	0,0	T	1,635	2,668	1,3
	M2	2,045	56,6	4,6				

3.2.4 Sodné slíidy

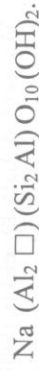
Mezi pravé slíidy patří také ty, u nichž je dominantním kationtem v mezivrstvi sodík. Mezi trioktaedrické sodné slíidy patří méně známý **aspidolit**, což je sodný analog flogopitu a **preiswerkit**, který je sodným analogem eastonitu. Struktura slíidy, která by byla svým složením blízka těmto koncovým členům, nebyla dosud zpřesněna.

Naopak strukturu další trioktaedrické sodné slídy **efesitu**, zpřesnili Sokolova *et al.* (1979). Efesit je litná slída mající jako dominující oktaedrické kationty Al^{3+} a Li^+ a v tetraedrech je Si^{4+} substituováno Al^{3+} v poměru cca 1:1. Teoretický vzorec efesitu lze proto psát jako:

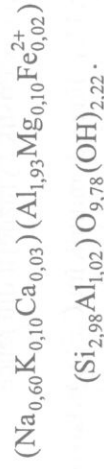


Zpřesněná struktura efesitu je mesooktaedrická s nestejně obsazenými pozicemi M1 a M2 = M3. Oktaedrická síť je typu IIa s tím, že Li^+ je koncentrováno spíše do pozice M1, čímž se vytváří předpoklady pro poměrně vysokou úroveň deformace oktaedrické sítě, neboť Li^+ je větší kationtem nežli Al^{3+} . Proto je také průměrná meziatomární vzdálenost $d(M1 - A) = 2,130$ Å větší, nežli $d(M2 - A) = 1,920$ Å. Rovněž v hodnotách ψ a δ , vypočítaných pro jednotlivé oktaedry M1 a M2 lze nalézt poměrně velké difERENCE. Pro oktaedry kolem M1 a M2 je úhel zploštění ψ roven $61,3^\circ$ a $57,8^\circ$ a úhel δ pak $0,1^\circ$ a $10,0^\circ$. Tetraedrická síť je vysoce deformovaná s úhlem rotace tetraedru $\alpha = 21^\circ$.

Nejrozsáhlejší slídy této skupiny je bezesporu dioktaedrický **paragonit**, což je sodný analog muskovitu. Jeho teoretický vzorec lze proto psát jako:



Struktura paragonitu je poměrně dobře známa, neboť byla zpřesněna u všech polytypů subfamilie A (1M, 2M1 a 3T). Soboleva *et al.* (1977) zpřesnili strukturu polytypu 1M o následujícím složením:



Lin a Bailey (1984) pak zpřesnili strukturu paragonitu 2M1 se složením:



Strukturu polytypu 3T zpřesnili Sidorenko *et al.* (1977) a jeho složení vyjádřili následujícím vzorcem:



Vypočítané strukturální charakteristiky jsou pro všechny tři polytypy paragonitu shrnuty v následující tab. 3.16 a jejich zhodnocení shrneme do následujících bodů:

- Tetraedrická síť je u všech polytypů paragonitu vysoce deformovaná s úhlem rotace tetraedru $\alpha = 16 - 19^\circ$. Nejvíce je deformovaná u polytypu 1M a nejméně u polytypu 3T.
- Polytypy 1M a 2M1 mají mesooktaedrickou strukturu (typ oktaedrické sítě IIa) s neobsazenou pozicí M1 a statisticky ekvivalentně obsazenými pozicemi M2 a M3. Polytyp 3T vykazuje tendenci k heterooktaedrické struktuře (neekvivalentně obsazené pozice M2 a M3), typu IIIa.
- Oktaedrické sítě jsou u všech polytypů deformovány, přičemž míra deformace není u jednotlivých polytypů stejná. Největší deformaci vykazuje polytyp 2M1, který má například úhel protiočnění δ , u oktaedru kolem M2, roven 16° (velmi blízky muskovitu). Značně menší míru deformace oktaedrické sítě však mají oba zbývající polytypy 1M a 3T a jejich hodnoty úhlů protiočnění δ , u oktaedru kolem M2(M3), se pohybují jen v rozsahu od 4 do 6° .

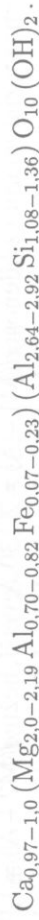
3.3 Křehké slídy

Druhou podskupinou slíd jsou křehké slídy, v jejichž mezivrstvích dominují dvojmocné kationty Ca^{2+} či Ba^{2+} . Z tab. 3.3, v části 3.1 této kapitoly, je zřejmé idealizované složení koncových trioktaedrických i dioktaedrických členů této podskupiny. V následujícím textu se zaměříme jen na dva vybrané (a nejrozsáhlejší) příklady slíd této podskupiny s dominujícím Ca^{2+} v mezivrstvích, a to na clintonit a margarit.

Clintonit je trioktaedrická slída u níž v mezivrstvách dominuje Ca^{2+} a v oktaedrech Mg^{2+} a Al^{3+} . Velmi zajímavá je především tím, že v tetraedrech převažuje Al^{3+} nad Si^{4+} a to v idealizovaném případě v poměru 3:1 (jde o jeden z mála případů porušení Loewensteinova pravidla – viz kapitola 1.2.1.1). Teoretické složení clintonitu je tudíž možno psát jako:



MacKinney *et al.* (1988) zpřesnili strukturu několika clintonitů 1M, jejichž chemické složení se dá vyjádřit vzorcem, v němž budou vymezeny zjištěné intervaly obsahů jednotlivých prvků:



Strukturální charakteristiky jednoho z nich, který má následující složení:

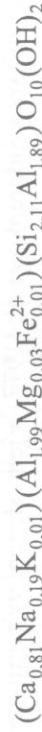


jsou uvedeny v tab. 3.16. Z nich vyplývá, že clintonit má mesooktaedrickou strukturu, v níž je pozice M1 obsazena Mg^{2+} a pozice M2 a M3 jsou statisticky ekvivalentně obsazeny zbývajícími kationty. Oktaedrická síť je velmi málo deformovaná, což ale neplatí pro síť tetraedrickou. Ta je naopak vysoce deformovaná a úhel rotace tetraedrů α dosahuje 23° , což je nejvyšší hodnota zjištěná u slídk. Mezi popísanou strukturou a dalšími publikovanými strukturami clintonitů v práci MacKinneye *et al.* (1988) nejsou, z hlediska strukturálních charakteristik výraznější difference.

Margarit je dioktaedrická křehká slída s dominujícím Ca^{2+} v mezivrstvách a Al^{3+} v oktaedrech. V tetraedrech je Si^{4+} substituováno Al^{3+} v poměru cca 1:1. Teoretické složení margaritu lze tedy vyjádřit vzorcem:



Struktura margaritu byla zpřesněna několika různými autory v různé době. V tab. 3.16 jsou shrnuty strukturální charakteristiky margaritu 2M₁ jehož strukturu zpřesnili Guggenheim a Bailey (1975). Složení tohoto vzorku vyjádřili autoři zpřesnění následujícím vzorcem:



Jak je patrné z tab. 3.16, byla tato struktura zpřesněna jako heterooktaedrická v grupě Cc, přičemž pozice M2 a M3 nejsou statisticky ekvivalentně obsazeny, o čemž svědčí také jisté rozdíly mezi $d(\text{M2} - \text{A})$ a $d(\text{M3} - \text{A})$. Pozice M1 je neobsazena a velké rozdíly ve velikostech oktaedrů okolo M1 a M2(M3) způsobují, podobně jako u muskovitu, výraznou deformaci oktaedrické sítě typu IIIa. V této souvislosti si lze všimnout relativně nízkých hodnot úhlu ψ a vysokých hodnot δ vypočítaných pro oktaedry kolem M2 a M3. Podobně jako u clintonitu, je i u margaritu tetraedrická síť vysoce deformovaná s úhlem rotace tetraedrů $\alpha = 21^\circ$. Při zpřesnění se u tetraedrických kationtů projevila vysoká tendence k uspořádanosti, kdy je do pozic T1 a T4 koncentrováno Al^{3+} a do zbývajících dvou T2 a T3 pak Si^{4+} .

Tabulka 3.16. Charakteristiky strukturálně zpřesněných paragonitů, margaritu a clintonitu.

Slída	Polytyp	Prostorová grupa	a (Å) α (°)	b (Å) β (°)	c (Å) γ (°)	Autoři
paragonit	1M	C2/m	5,135 90,00	8,890 99,67	9,740 90,00	Soboleva <i>et al.</i> (1977)
paragonit	2M ₁	C2/c	5,128 90,00	8,898 94,35	19,287 90,00	Lin a Bailey (1984)
paragonit	3T	P3 ₁ 12	5,132 90,00	5,132 90,00	28,720 120,00	Sidorenko <i>et al.</i> (1977)
margarit	2M ₁	Cc	5,104 90,00	8,829 95,46	19,148 90,00	Guggenheim a Bailey (1975)
clintonit	1M	C2/m	5,197 90,00	9,002 100,32	9,812 90,00	MacKinney <i>et al.</i> (1988)

Tabulka 3.16. (pokračování)

Slída	Oktaedry			Tetraedry				
	Pozi- ce	$d(M-A)$ (Å)	ψ (°)	δ (°)	Pozi-	$d(T-O)$ (Å)	$d(O-O)$ (Å)	α (°)
paragonit 1M	M1	2,091	59,9	0,0	T	1,660	2,710	19,1
	M2	1,970	57,8	5,8				
paragonit 2M ₁	M1	2,221	62,1	0,0	T1	1,653	2,698	16,2
	M2	1,908	57,0	15,7	T2	1,652	2,697	
paragonit 3T	M1	2,061	59,7	0,7	T1	1,610	2,625	15,7
	M2	1,965	58,0	3,8	T2	1,680	2,750	
	M3	1,981	58,4	4,4				
margarit	M1	2,193	61,8	0,4	T1	1,747	2,852	20,7
	M2	1,902	57,0	14,2	T2	1,624	2,651	
	M3	1,911	57,1	14,6	T3 T4	1,640 1,730	2,678 2,823	
clintonit	M1	2,042	59,4	0,0	T	1,728	2,822	23,3
	M2	2,011	58,9	1,4				

3.4 Mezivrstevně deficitní slídy

Třetí podskupinu tvoří slídy, které jsou velmi častou součástí jílových hornin. V tab. 3.4 (část 3.1 této kapitoly) jsou uvedeny reprezentativní vzorce členů substitučních řad těchto mezivrstevně deficitních slíd. Z této tabulky vyplývá, že se jedná o dioctaedrické slídy illit, glaukonit, brammalit a o tri-octaedrický wonesit, což je vzhledem k možné substituci spíše označen pro řady, než pro koncové členy. Z nomenklaturního hlediska se však jedná o problematickou skupinu, neboť illit, glaukonit i brammalit jsou řadou autorů petrologických prací řazeny do skupiny tzv. *jílových slíd* a k jejich charakterizaci jsou, kromě chemického složení, využívány také

- specifická vlastnost, kterou je tzv. *expandabilita*, související s rehydratační a dehydratační schopností mezivrsteví, známou u smektitů,
- velikost částic, což je proti obecným zásadám mineralogické nomenklatury.

Jílové slídy by neměly vykazovat expandabilitu struktury a měly by mít malou velikost částic (pod 4 μm). První požadavek je z hlediska nomenklatury přijatelný, neboť by se v žádném případě nemělo jednat o slídy s hydratovanými kationty v mezivrsteví, ale druhý požadavek na velikost částic je problematický, i když u těchto slíd, které jsou součástí jílových hornin, bývá velikost částic velmi malá. K jílovým slídám bývá některými autory, kromě dioctaedrického illitu, bramma-litu a glaukonitu, řazen také tri-octaedrický illit a dioctaedrický illit s obsahem NH_4^+ v mezivrsteví. V následujícím textu se zaměříme jen na dva vybrané (a nejrozšířenější) příklady slíd této podskupiny, a to na dioctaedrický illit a glaukonit.

Illity jsou dioctaedrické mezivrstevně deficitní slídy, u nichž v mezivrsteví dominuje K^+ a v oktaedrech Al^{3+} . V tetraedrech je Si^{4+} částečně substituováno Al^{3+} s poměrem $\text{Si}:\text{Al}$ větším než 3. Šrodoň a Eberl (1984) uvádí krystalochemické vzorce osmi illitů různého genetického původu z nichž vyplývá, že obsah K^+ v mezivrsteví se pohybuje mezi 0,69 a 0,78 a celkový náboj mezivrstevních kationtů mezi 0,74 a 0,88, přičemž kromě K^+ , je v mezivrsteví nejčastěji přítomen Na^+ a v některých případech také Ca^{2+} . V oktaedrech je dominující Al^{3+} částečně nahrazeno Fe^{3+} a Mg^{2+} . Obsah Fe^{3+} je uváděn v rozsahu od 0,0 do 0,38 a Mg^{2+} v rozsahu od 0,0 do 0,28. Složení tetraedrů se pohybuje mezi $\text{Si}_{13,53}\text{Al}_{0,47}$ a $\text{Si}_{13,13}\text{Al}_{0,87}$. Kompletní vzorce přírodních illitů, uvedené v práci Šrodoň a Eberla (1984), s nejnižším a nejvyšším nábojem mezivrstevních kationtů x , jsou uvedeny v následujícím:

$$\frac{(K_{0,69}Na_{0,05})(Al_{1,96}Fe_{0,06}Mg_{0,04})(Si_{3,13}Al_{0,87})O_{10}(OH)_2}{VI R^{2+} + VI R^{3+}} = 0,02 \quad \frac{VI Al}{VI Al + VI Fe^{3+}} = 0,97$$

$$x = 0,74$$

$$\frac{(K_{0,78}Na_{0,06}Ca_{0,02})(Al_{1,57}Fe_{0,13}^{3+}Mg_{0,28})(Si_{3,45}Al_{0,55})O_{10}(OH)_2}{VI R^{2+} + VI R^{3+}} = 0,14 \quad \frac{VI Al}{VI Al + VI Fe^{3+}} = 0,92$$

$$x = 0,88$$

Zavedení míry expandability pro identifikaci samotného illitu je vedeno především tím, že illitové vrstvy jsou součástí *smíšených struktur illitu a smektitu (I/S)* v nichž dochází k jemnému prorrůstání vrstev illitu a smektitu (viz kapitola 8). Pravidelným či nepravidelným kladem těchto vrstev na sebe (ve směru kolmém k vrstvám) může vznikat celá řada strukturálních uspořádání a již poměrně malé procento smektitových vrstev způsobí zvýšený obsah vody v illitickém materiálu. Tato skutečnost také vedla k tomu, že illit byl někdy označován jako *hydroslída*, ale tento pojem je z nomenklaturního hlediska nadbytečný, neboť hodnota expandability illitu by měla být teoreticky nulová. V praxi je však obvykle tolerována přítomnost maximálně 5 % smektitových vrstev, což odpovídá velmi nízké hodnotě expandability. Tato hodnota je u smíšených struktur I/S v relaci ke statistickému obsahu K v mezivrsteví, jak ukázali Šrodoň *et al.* (1986). Při studiu závislosti obsahu K na obsahu smektitových vrstev u řady vzorků smíšených struktur I/S zjistili, že tato závislost lze dobře popsat dvěma typy lineární funkce. Obě funkce se protínají při 45 % obsahu smektitových vrstev a obsahu 0,32 atomu K na vzorcovou jednotku. Pro smíšené struktury s obsahem nad 45 % smektitových vrstev (S) a s obsahem K menším než 0,32 vyhovují experimentální body první lineární funkci:

$$\% S = 102,3 - 181,5 K$$

a pro struktury s obsahem pod 45 % smektitových vrstev (S) a obsahem K větším než 0,32 vyhovují experimentální body druhé lineární funkci:

$$\% S = 74,75 - 99,21 K$$

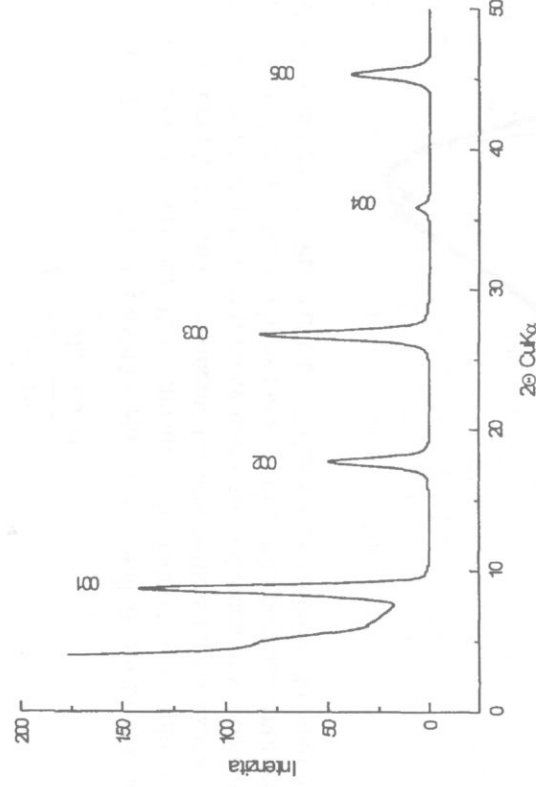
Z druhé funkce lze extrapolací získat obsah K pro nulový obsah smektitových vrstev, tj. obsah K v mezivrsteví samotného illitu, který činí 0,75. Tato hodnota se dobře shoduje s obsahem K v mezivrsteví illitů, kterou získali Hower a Mowatt (1966) studiem série jiných vzorků smíšených struktur I/S. Přihlédneme-li ke zmíněné hodnotě obsahu K a k přibližným rozsahům substitucí v oktaedrech, můžeme uvést následující idealizovaný vzorec pro střední člen illitové řady:



Ze dříve uvedené tab. 3.10 vyplývá, že nejčastěji identifikovanou polytypní formou illitů jsou 1M a 1Md, což je polytyp s neuspořádaností v kladu stavebních jednotek. Výjimečně se lze setkat s polytypem 3T. Na tomto místě je však třeba zdůraznit, že struktura zmíněných polytypů illitů nebyla přepřezkoumána, což má několik důvodů, mezi které patří především to, že typické illity jsou velmi jemnozrnné a nelze je použít k monokystalové rtg. analýze. Práškovou rtg. difrakci či elektronovou difrakci by bylo možno pro zpřesnění použít, ale pravděpodobně nejde o atraktivní vědecké téma, neboť se všeobecně právem předpokládá, že struktura illitů je velmi blízká struktuře fengitů. Jiným důvodem je značná nejednotnost v nomenklatuře, o čemž svědčí např. to, že Žuchlistov *et al.* (1973) zpřesnili strukturu mezivrstevně deficitní slídky 2M₂, která by svým složením náležela do illitové řady (viz kap. 3.2.3), ale byla označena jako fengit.

Práškové rtg. difrakční metody se však s výhodou využívají nejen k identifikaci illitů a pochopitelně také smíšených struktur I/S, ale také pro získání některých dalších charakteristik illitů, jakými jsou např. velikosti krystalitů (koherentně difrakčujících domén). Při analýze orientovaných preparátů reflexní metodou se často využívají zvýrazněné bazální difrakce. Jejich polohy dovolují poměrně rychle a efektivně odhadnout, zda se jedná o illit či o smíšenou strukturu I/S (podrobněji viz kapitola 8.3).

U smíšené struktury neodpovídají násobky d -hodnot difrakcí vyšších řádů hodnotě d_{001} , zatímco u illitu ano (např. $d_{001} = 2 \times d_{002}$ atd.). Hodnota d_{001} je pro illit rovna $10 \pm 0,05$ Å. Intenzity pěti bazálních difrakcí pro illit bez oktaedrické substituce Fe za Al jsou ukázány na obr. 3.23. U illitů s vyšším obsahem Fe v oktaedrech je intenzita difrakce 002 nižší.



Obr. 3.23. Intenzita bazálních difrakcí vypočítaná pro illit s chemickým složením $K_{0,75}(Al_{2,00}\square)(Si_{3,25}Al_{0,75})O_{10}(OH)_2$.

Bazální difrakce je možno také využít pro posouzení míry expandability, a to podle hodnoty následující veličiny I_r (Srodoň a Elssas, 1994):

$$I_r = \frac{I_a(001) / I_a(003)}{I_g(001) / I_g(003)}$$

kde indexem a jsou označeny intenzity u vysušeného illitu a indexem g intenzity u glykolem saturovaného illitu. Je-li tento poměr roven jedné nejsou u illitu přítomny žádné smektitové vrstvy. Jejich přítomnost se projeví hodnotou poměru I_r větším než jedna.

Dalším, v petrologickém výzkumu poměrně rozsáhle používaným parametrem, který charakterizuje strukturální stav illitu, je velikost jeho krystalitů. Jde o lineární velikost koherentně difrakujících domén a většinou se stanovuje jejich velikost ve směru kolmém k vrstvám 2:1, což budeme označovat jako L_c . Tato velikost se nemusí shodovat (a většinou se také neshoduje) s „výškou“ nebo „mocností“ celých illitových částic. Je totiž pravděpodobné, že v jedné částici bude existovat více krystalitů, tj. domén, které nebudou difraktovat koherentně. Velikost krystalitů L_c se projevuje na tvaru difrakčních profilů bazálních difrakcí, neboť s klesající velikostí L_c se profily stávají difuznějšími a šířka profilu v jeho poloviční výšce vzrůstá (viz obr. 3.25). Pro označení této šířky se často užívá anglická zkratka $FWHM$ (*Full Width at Half Maximum*). My budeme v dalším textu pro tuto šířku profilu, měřenou ve stupních 2θ používat označení β_{FWHM} . Pro tzv. integrální šířku budeme používat označení β_{INT} . *Integrální šířka* je veličina, kterou získáme vydělením integrální intenzity (plochy omezené difrakčním profilem a pozadím) výškou profilu (intenzita v maximu).

Při rgt. difrakční analýze vzorků illitů z rozdílných geologických prostředí byly zřejmé rozdíly v míře difuzity profilů jejich difrakcí 001, a proto byl Kublerem (1964) zaveden tzv. *index krystalinity* illitu, který vlastně konkrétní velikost krystalitů nevyjadřoval, ale spočíval jen ve stanovení šířky profilu difrakce 001 z difrakčního záznamu. Weber (1972) tuto veličinu standardizoval pomocí křemene jako vnitřního standardu a za index krystalinity považoval veličinu:

$$H_{rel} = \frac{\beta_{FWHM} \text{illitu}}{\beta_{FWHM} \text{křemene}} \times 100$$

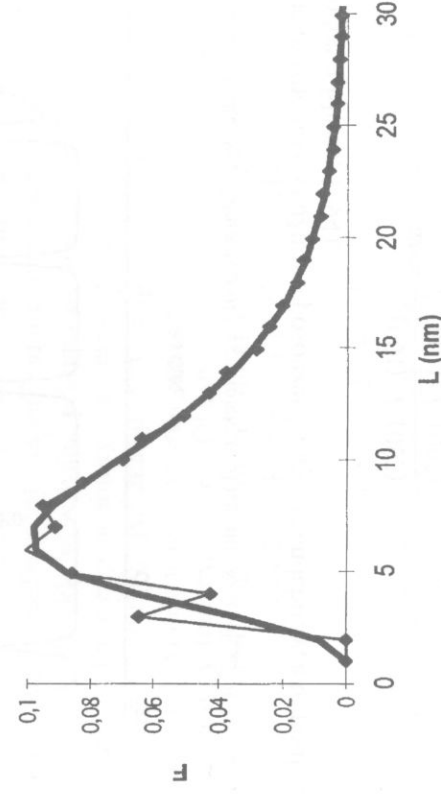
Skutečnou relaci mezi velikostí krystalitů a šířkou profilu však definuje Scherrerova rovnice:

$$L_c = \frac{0,89\lambda}{\beta_{\text{FWHM}} \cos\theta}$$

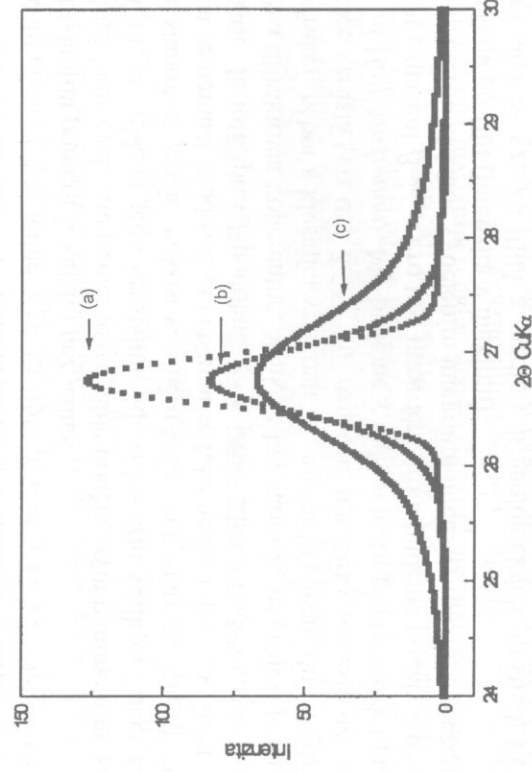
nebo

$$L_c = \frac{\lambda}{\beta_{\text{INT}} \cos\theta}$$

za předpokladu, že velikost L_c je u všech krystalitů stejná, což v reálné situaci prakticky nenastává, neboť velikost krystalitů má svoji distribuci. Proto musíme při zjednodušené aplikaci těchto rovnic počítat s tím, že se jedná o velmi hrubý odhad průměrné lineární velikosti a jak ukázaly například studie Drice *et al.* (1997), musíme počítat až s 60-ti procentním nadhodnocením vypočítaných hodnot L_c . Jak ukázali Eberl *et al.* (1990), lze distribuci velikosti krystalitů u illitu popsat lognormální funkcí $f(L)$, jejíž tvar závisí na dvou parametrech. Příklad takové distribuce velikosti krystalitů je uveden na obr. 3.24.



Obr. 3.24. Grafické vyjádření lognormální distribuce velikosti krystalitů L_c illitu. Četnost velikostí je označena jako F.



Obr. 3.25. Vypočítané difrakční profily 003 illitu pro různou lineární průměrnou velikost krystalitů L_c a různou velikostní distribuci: (a) Průměr $L_c = 140$ Å, rozsah velikostní distribuce 100 – 200 Å. (b) Průměr $L_c = 70$ Å, rozsah velikostní distribuce 60 – 150 Å. (c) Průměr $L_c = 35$ Å, rozsah velikostní distribuce 20 – 80 Å.

Pro tvar difrakčních profilů bazálních difrakcí illitu je tedy důležitá nejen průměrná velikost krystalitů L_c , ale také jejich velikostní distribuce. Rozšiřování profilu difrakce 003 illitu vlivem změny průměrné velikosti krystalitů a tvaru distribuční funkce $f(L)$ je demonstrováno na vypočítaných difrakčních profilech (obr. 3.25).

Dric *et al.* (1997) navrhli postup, pomocí něhož lze zahrnout vliv distribuce velikosti krystalitů do výpočtu průměrné lineární velikosti krystalitů pomocí Scherrerovy rovnice. V prvním kroku tohoto postupu je tedy vypočítána lineární velikost krystalitů dle vztahu:

$$L_c = \frac{\lambda 180}{\pi \beta_{INT} \cos \theta}$$

s využitím integrální šířky *INT* (udané ve °2 Θ). Ve druhém kroku je vypočítána hodnota korigována dle následujících, autory odvozených vztahů pro difrakci 001:

$$L_c^{korig} = -1,48 + 0,94 L_c + 0,0053 L_c^2$$

a pro difrakce 002, 003 a 005:

$$L_c^{korig} = -0,5 + 0,97 L_c$$

Autoři doporučují využít difrakce 001 pro dehydratované a draslíkem saturované vzorky. Difrakci 003 pak autoři používají pro hodnocení glykolovaných vzorků. V tab. 3.17 jsou pro ilustraci výše uvedené postupu uvedeny výsledky analýzy průměrné lineární velikosti krystalitů u několika vzorků illitů, které byly převzaty ze zmíněné práce Drice *et al.* (1997). Při standardním stanovení integrální šířky β_{INT} difrakcí se používá tzv. korekce na instrumentální rozšíření, kdy je změřená šířka zmenšena o instrumentální rozšíření, které je závislé na použitém přístroji. Dric *et al.* (1997) uvádí, že zmíněná korekce nehraje zásadní roli pro stanovení velikosti krystalitů do cca 200 Å, a nemusí být v těchto případech prováděna, je-li rtg. difraktometr dobře najustován.

Tabulka 3.17. Výsledky rtg. analýzy profilů difrakce 003 u několika glykolovaných vzorků illitů, jejich průměrné lineární velikosti krystalitů (L_c), stanovené dle výše popsaného postupu a procentuální zastoupení smektitu (% S) v těchto vzorcích. Výsledky byly převzaty z práce Drice *et al.* (1997).

Vzorek	% S	°2 Θ 003	β_{INT} 003 (°2 Θ)	L_c Å	L_c^{korig} Å
Kaube	0	26,76	0,35	259	249
SG4	1	26,72	0,44	208	198
AR1R	1	26,77	0,47	193	183
L-2A-1	1	26,80	0,49	186	176
MI1	5	26,74	0,65	141	130

Jiný postup pro stanovení velikosti krystalitů illitu a illit/smektitu zpracovali Eberl *et al.* (1996) na základě Warren-Averbachovy (1950) a Bertautovy (1949) metody, která je založena na Fourierově analýze difrakčních profilů. Postup byl zmíněnými autory algoritmizován a na základě toho byl pak zpracován počítačový program MUDMASTER, který je zájemcům volně k dispozici. Vstupní data tohoto programu obsahují především měřené difrakční profily bazálních difrakcí (v krokovém režimu) a výsledkem výpočtu je průměrná velikost krystalitů, odvozená z jejich velikostní distribuce, graf této distribuce a průměrná velikost krystalitů L_c^F , odvozená z Fourierových koeficientů. Aplikací tohoto postupu na illitické materiály a smíšené struktury I/S se zabývali např. Šucha *et al.* (1996), Eberl *et al.* (1998) a zjistili velmi dobrou shodu mezi vypočítanými hodnotami průměrné velikosti krystalitů zmíněnou metodou BWA (Bertaut-Warren-Averbach) a průměrnými hodnotami jejich velikosti, které byly stanoveny transmisní elektronovou mikroskopií s vysokým rozlišením.

Glaukonity jsou dioctaedrické mezivrstevně deficitní slídky s dominujícím Fe^{3+} v oktaedrech a K^+ v mezivrstvích. V tetraedrech je Si^{4+} částečně substituováno Al^{3+} s poměrem Si:Al větším než 3. Weaver a Pollard (1975) uvádějí následující průměrný krystalochemický vzorec, který byl získán na základě 82 chemických analýz glaukonitů:

$$\begin{aligned} & (\text{K}_{0,66}\text{Ca}_{0,07}\text{Na}_{0,06})(\text{Al}_{0,45}\text{Fe}_{1,01}^{2+}\text{Fe}_{0,20}^{3+}\text{Mg}_{0,30}) (\text{Si}_{3,65}\text{Al}_{0,35}) \text{O}_{10}(\text{OH})_2 \\ & x = 0,86 \quad \frac{\text{VI R}^{2+}}{\text{VI R}^{2+} + \text{VI R}^{3+}} = 0,26 \quad \frac{\text{VI Al}}{\text{VI Al} + \text{VI Fe}^{3+}} = 0,31 \end{aligned}$$

Podobný průměrný vzorec získala Cimbáliková (1971) z průměru 20 chemických analýz:

$$\begin{aligned} & (\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})_{0,78} (\text{Al}_{0,45}\text{Fe}_{1,03}^{3+}\text{Fe}_{0,13}^{2+}\text{Mg}_{0,34}) (\text{Si}_{3,69}\text{Al}_{0,31}) \text{O}_{10}(\text{OH})_2 \\ & x = 0,78 \quad \frac{\text{VI R}^{2+}}{\text{VI R}^{2+} + \text{VI R}^{3+}} = 0,30 \quad \frac{\text{VI Al}}{\text{VI Al} + \text{VI Fe}^{3+}} = 0,31 \end{aligned}$$

Podle Weavera a Pollarda (1975) se obsah K^+ v mezivrstvi pohybuje mezi 0,50 a 0,80 (interval pro stasticky významnější zastoupení K^+) a celkový náboj mezivrstevních kationtů se pohybuje mezi 0,60 a 0,90, přičemž kromě dominujícího K^+ je v mezivrstvi přítomen Na^+ a Ca^{2+} . V oktaedrech je dominující Fe^{3+} částečně substituováno Al^{3+} , Mg^{2+} a Fe^{2+} . Přihlédneme-li ke zmíněným rozsahům obsahu K^+ a rozsahům substitucí v oktaedrech, můžeme uvést následující idealizovaný vzorec pro střední člen glaukonitové řady:

$$\begin{aligned} & \text{K}_{0,8} (\text{Fe}_{1,1}^{3+}\text{Al}_{0,4}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{0,2}^{2+}) (\text{Si}_{3,7}\text{Al}_{0,3}) \text{O}_{10}(\text{OH})_2 \\ & x = 0,8 \quad \frac{\text{VI R}^{2+}}{\text{VI R}^{2+} + \text{VI R}^{3+}} = 0,25 \quad \frac{\text{VI Al}}{\text{VI Al} + \text{VI Fe}^{3+}} = 0,27 \end{aligned}$$

Mezi jedinou strukturální formu glaukonitu, která je dostatečně experimentálně prokázána patří polytyp 1M, jehož klad stavebních jednotek bývá velmi často neuspořádaný (bývá označován jako 1Md). Zpřesnění struktury polytypu 1M však nebylo dosud popsáno. Velmi často je naopak v literatuře popisována existence smíšených struktur glaukonitu a smektitu (Odom, 1984).