

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:



- 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 homooktaedrickém 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 ($M1 = \text{Mg}_{1,0}$, $M2 = M3 = \text{Mg}_{0,5} \text{Fe}_{0,5}$), pak ve druhém případě dojde ke zvýšení intenzity jen u difrakcí 020, 021, 023, 112, $\bar{1}11$, $\bar{1}12$, $\bar{1}14$. Naopak u difrakcí 022, 024, 110, 111, 113, 114, $\bar{1}13$ dojde ke snížení jejich intenzity.
- 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° ($\text{CuK}\alpha$).

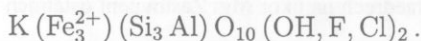
3.2 Pravé slídy

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 strukturního hlediska) jak vybranými koncovými členy těchto slíd, tak i vybranými členy hlavních substitučních řad, tj. fengity, biotity a lepidolity.

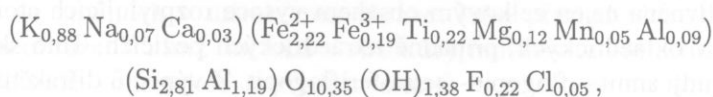
3.2.1 Draselné trioktaedrické hořečnaté a železnato-železité slídy

Za draselné slídy považujeme ty, u nichž je dominantním kationtem mezivrství 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:



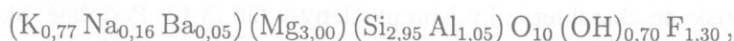
jehož strukturu 1M zpřesnili Hazen a Burnham (1973). Ke zpřesnění byla použita monokrystalová data a z výsledků vyplývá, že oktaedrická síť není ideálně homooktaedrická a geometrie oktaedrů kolem pozic M1 a M2 se mírně liší. To je patrné z malých rozdílů v průměrných hodnotách velikostí oktaedrických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

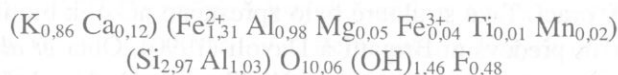


zpřesnili Hazen a Burnham (1973). Z výsledků vyplývá, že oktaedrická síť je homooktaedrická a geometrie oktaedrů kolem pozic M1 a M2 se prakticky neliší (viz tab. 3.13). Tetraedrická síť, se střední hodnotou úhlu rotace tetraedrů $\alpha = 7,5^\circ$, má vyšší stupeň deformace, než je tomu u annitu.

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 slída, která by tomuto vzorci plně odpovídala a jejíž struktura by byla potvrzena strukturní analýzou. V literatuře jsou označovány některé slídy jako siderofylit, i když se poměr Si:Al v tetraedrech výrazně liší od teoretického, takže například již Nockolds a Richey (1939) označili jako siderofylit slídu o následujícím složení:



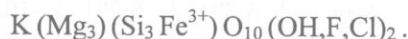
Vzhledem k výše uvedenému chybí pro siderofylit data získaná strukturní analýzou reálného vzorku a proto jsou v tab. 3.13 uvedeny jen predikované charakteristiky (podle algoritmu publikovaného Weissem *et al.*, 1992a) na základě idealizovaného chemického složení a za předpokladu, že oktaedrická síť je typu IIc (viz kap. 1) s pozicí M1 (trans), obsazenou Al^{3+} a zbývajícími 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 strukturní charakteristiky chybí, jsou v tab. 3.13 uvedeny jen predikované charakteristiky (stejně jako u siderofylitu) a to na základě idealizovaného chemického složení:

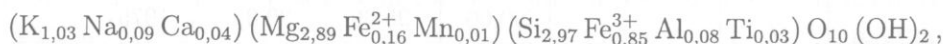


a za předpokladu, že oktaedrická síť je typu IIc s pozicí M1 (trans), obsazenou Al^{3+} a pozicemi M2 a M3 obsazenými Mg^{2+} . Z výsledků vyplývá, že také eastonit by měl mít výraznou deformaci jak oktaedrické, tak i tetraedrické sítě.

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:

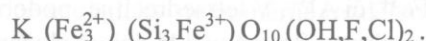


Strukturu tetra-feriflogopitu *1M*, jehož složení bylo:



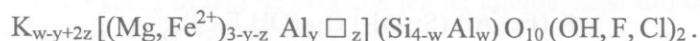
zpřesnili Semenova *et al.* (1977). Ze získaných strukturních charakteristik (tab. 3.13) vyplývá, že oktaedrická síť není výrazněji deformovaná (je homooktaedrická, typu I), ale tetraedrická síť deformovaná je. Vliv tetraedrické substituce Fe^{3+} za Si^{4+} způsobil rozměrový nesouhlas oktaedrické a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

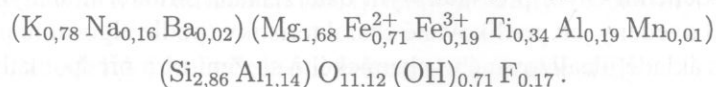


Strukturní analýzou získané charakteristiky jsou uvedeny v tab. 3.13. Podobně jako tetra-feriflogopit, nemá ani tetra-feriannit výrazněji deformovanou oktaedrickou síť (homooktaedrická, typu I), ale i zde je patrný jistý vliv tetraedrické substituce Fe^{3+} za Si^{4+} , který způsobuje rozměrový nesouhlas oktaedrické a tetraedrické sítě. Toto pak také u tetra-feriannitu způsobuje vyšší hodnotu úhlu rotace tetraedrů 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 slíd a byly proto předmětem celé řady prací. Také strukturě 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 slíd 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	<i>1M</i>	<i>C2/m</i>	5,386 90,00	9,324 100,63	10,268 90,00	Hazen a Burnham (1973)
flogopit	<i>1M</i>	<i>C2/m</i>	5,380 90,00	9,190 100,08	10,155 90,00	Hazen a Burnham (1973)
siderofylit	<i>1M</i>	<i>C2/m</i>	5,270	9,129	10,06 ⁽¹⁾	predikce
eastonit	<i>1M</i>	<i>C2/m</i>	5,236	9,069	10,00 ⁽¹⁾	predikce
tetra-feri-flogopit	<i>1M</i>	<i>C2/m</i>	5,358 90,00	9,297 100,02	10,318 90,00	Semenova <i>et al.</i> (1977)
tetra-feri-annit	<i>1M</i>	<i>C2/m</i>	5,430 90,00	9,400 100,00	10,320 90,00	Donnay <i>et al.</i> (1964)
biotit	<i>1M</i>	<i>C2/m</i>	5,331 90,00	9,231 100,16	10,173 90,00	Takeda a Ross (1975)
biotit	<i>2M₁</i>	<i>C2/c</i>	5,329 90,00	9,234 95,09	20,098 90,00	Takeda a Ross (1975)

Tabulka 3.13. (pokračování)

Slída	Oktaedry				Tetraedry			
	Pozi- ce	$d(M - A)$ (Å)	ψ (°)	δ (°)	Pozi- ce	$d(T - O)$ (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 jílové 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 $K(Li_2 Al)(Si_4)O_{10}F_2$. Strukturu polylitionitu 1M, který je svým složením velmi blízký ideálnímu, zpřesnili Takeda a Burnham (1969). Zjistili rozdíly 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 zbývajícím 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 $K(Li_{1,5} Al_{1,5})(Si_3 Al)O_{10}F_2$. Struktura litné slídy, která by svým složením odpovídala takto definovanému trilitionitu, doposud zpřesněna nebyla.

Tainiolit má v oktaedrech jako dominující Mg^{2+} a jeho idealizované složení lze vyjádřit jako $K(Mg_2 Li)(Si_4)O_{10}F_2$. Strukturu tainiolitu 1M zpřesnili 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 slíd, 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	$P3_112$	5,200 90,00	5,200 90,00	29,760 120,00	Brown (1978)

Slída	Oktaedry				Tetraedry			
	Pozi- ce	$d(\text{M} - \text{A})$ (Å)	ψ (°)	δ (°)	Pozi- ce	$d(\text{T} - \text{O})$ (Å)	$d(\text{O} - \text{O})$ (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 slídy jejichž složení se pohybuje v kompozičním poli mezi výše uvedeným polylitionem a trilionem. 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).

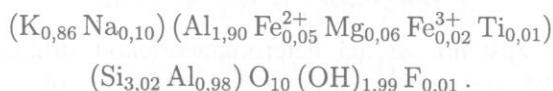
3.2.3 Draselné dioktaedrické slídy

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

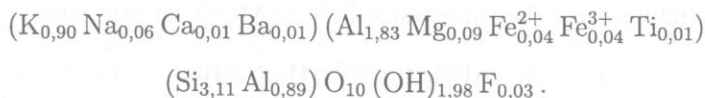
Muskovit je nejrozšířenější draselná dioktaedrická slída s výrazně dominujícím Al^{3+} v oktaedrech. V tetraedrech je Si^{4+} substituováno Al^{3+} v poměru cca 3:1, což dovoluje psát jeho teoretický vzorec jako:



Strukturu polytypu $2M_1$ zpřesnili 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:

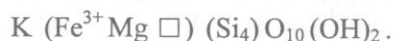


Ze strukturních charakteristik v tab. 3.15, které byly vypočítány na základě výsledků tohoto zpřesnění, vyplývá výrazný rozdíl ve velikosti oktaedrů kolem M1 a M2(M3), neboť M1 je vakantní pozice a oktaedr tohoto typu je vždy největší. V kontrastu s ním jsou zbývající dva oktaedry (kolem M2 a M3) relativně 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 tetraedrů $\alpha = 11^\circ$. Strukturu druhého polytypu muskovitu $3T$, jehož složení lze popsat následujícím vzorcem, zpřesnili Güven a Burnham (1967):



Výsledky zpřesnění a strukturní 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 $d(\text{M2} - \text{A})$ a $d(\text{M3} - \text{A})$, 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:

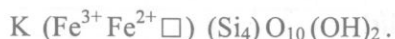


Nomenklaturou stanovené hranice (viz obr. 3.4) pro složení oktaedrické sítě seladonitu jsou vyjádřeny následujícími rozsahy hodnot poměrů:

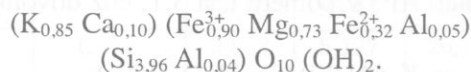
$$0,25 < \frac{VI R^{2+}}{VI R^{2+} + VI R^{3+}} < 0,5$$

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

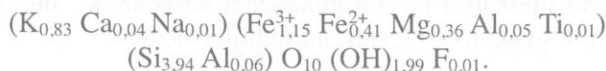
Hodnota celkového náboje mezivrstevních kationtů x leží mezi 0,85 a 1,0. Stejně hranice platí pro **feroseladonit** jen s tím rozdílem, že v oktaedrech je dominující Fe^{3+} a Fe^{2+} (které může být z menší části substituováno Mg^{2+}) a vzorec, reprezentující krajní případ jeho teoretického složení, 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 zpřesněných 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, zpřesněný Cipurským a Dricem (1986) má svým složením:

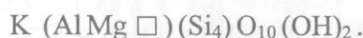


poněkud blíže k seladonitu než druhý vzorek, jehož struktura byla zpřesněna Žuchlistovem *et al.* (1977) a má svým složením naopak blíže feroseladonitu:



Zpřesněním seladonitu bylo zjištěno, že má heterooktaedrickou strukturu, typu IIIa. Pozice M1 je neobsazená a statistické obsazení poloh M2 a M3 se liší: $M2 = Fe_{0,78}^{3+} Mg_{0,13} Fe_{0,09}^{2+}$ a $M3 = Fe_{0,12}^{3+} Mg_{0,60} Fe_{0,23}^{2+} Al_{0,05}$. 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:

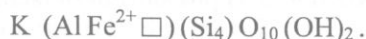


Nomenklaturou stanovené hranice (viz obr. 3.4) pro složení oktaedrické sítě aluminoseladonitu jsou vyjádřeny následujícími rozsahy hodnot poměrů:

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

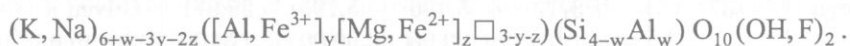
$$0,5 < \frac{VI Al}{VI Al + VI Fe^{3+}} < 1,0$$

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:

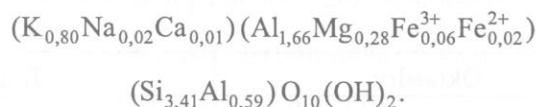


Struktura slídy, která by byla svým složením blízká aluminoseladonitu či fero-aluminoseladonitu, nebyla dosud zpřesněna. Podle predikčních výpočtů by měla být míra deformace oktaedrické i tetraedrické sítě obou těchto slíd větší než u výše zmíněného seladonitu. Jak bylo již několikrát zdůrazňováno, míra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

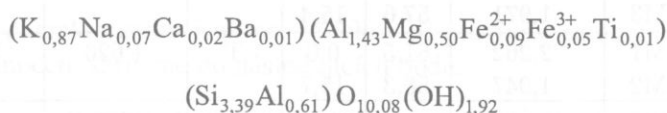
Fengity jsou dioktaedrické slídy, jejichž složení se může obecně pohybovat v kompozičním poli mezi muskovitem, seladonitem, feroseladonitem, aluminoseladonitem a fero-aluminoseladonitem. Uvažujeme-li možnou, byť jen velmi omezenou, substituci Na⁺ za K⁺ v mezivrstvích, pak lze obecný krystalochemický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



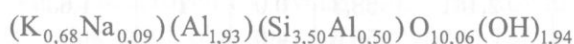
Na rozdíl od seladonitu, či aluminoseladonitu dochází u fengitů k jisté míře tetraedrické substituce Al³⁺ za Si⁴⁺, která však nedosahuje míry běžné u muskovitu. Nejčastější případy slíd, označených v literatuře jako fengity, leží v kompozičním poli muskovitu a aluminoseladonitu (s částečnou substitucí 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 subfamilie B. Výskyt různých MDO polytypů je u fengitů rozhodně častější, nežli je tomu u muskovitu. To dokumentují také dosud publikovaná zpřesnění struktur 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:



zpřesnil 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 problematičtější je na tomto místě diskutovat zpřesnění struktury 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 nejblíže k členům **illitové** řady. Pod tímto názvem je také diskutovaná struktura vedena v tab. 3.15 a popis strukturních charakteristik byl zařazen 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 dioktaedrických draselných slíd.

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 slídy

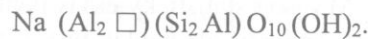
Mezi pravé slídy patří také ty, u nichž je dominantním kationtem v mezivrstvi sodík. Mezi trioktaedrické sodné slídy patří méně známý **aspidolit**, což je sodný analog flogopitu a **preiswerkit**, který je sodným analogem eastonitu. Struktura slídy, která by byla svým složením blízká těmto koncovým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

Naopak strukturu další trioktaedrické sodné slídky **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:

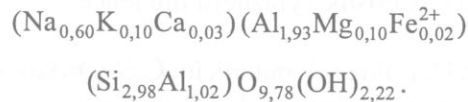


Zpřesněná struktura efesitu je mesooktaedrická s nestejně obsazenými pozicemi M1 a $\text{M2} = \text{M3}$. Oktaedrická síť je typu IIa s tím, že Li^+ je koncentrováno spíše do pozice M1, čímž se vytváří předpoklady pro poměrně vysokou úroveň deformace oktaedrické sítě, neboť Li^+ je větší kationtem nežli Al^{3+} . Proto je také průměrná meziatomární vzdálenost $d(\text{M1} - \text{A}) = 2,130 \text{ \AA}$ větší, nežli $d(\text{M2} - \text{A}) = 1,920 \text{ \AA}$. Rovněž v hodnotách ψ a δ , vypočítaných pro jednotlivé oktaedry M1 a M2 lze nalézt poměrně velké difference. 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 tetraedrů $\alpha = 21^\circ$.

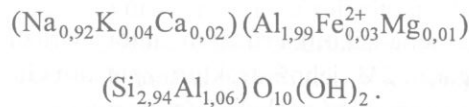
Nejrozšířenější slídkou této skupiny je bezesporu dioktaedrický **paragonit**, což je sodný analog muskovitu. Jeho teoretický vzorec lze proto psát jako:



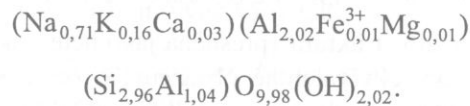
Struktura paragonitu je poměrně dobře známa, neboť byla zpřesněna u všech polytypů subfamilie A (1M, 2M1 a 3T). Soboleva *et al.* (1977) zpřesnili strukturu polytypu 1M o následujícím složení:



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 tetraedrů $\alpha = 16 - 19^\circ$. 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 protiotočení δ , u oktaedru kolem M2, roven 16° (velmi blízký muskovitu). Značně menší míru deformace oktaedrické sítě však mají oba zbývající polytypy 1M a 3T a jejich hodnoty úhlů protiotočení δ , u oktaedrů kolem M2(M3), se pohybují jen v rozsahu od 4 do 6° .

3.3 Křehké slídky

Druhou podskupinou slídk jsou křehké slídky, 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 nejrozšířenější) příklady slídk této podskupiny s dominujícím Ca^{2+} v mezivrstvích, a to na clintonit a margarit.

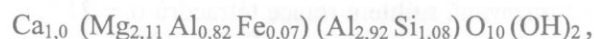
Clintonit je trioktaedrická slída u níž v mezivrstvív dominuje Ca^{2+} a v oktaedrech Mg^{2+} a Al^{3+} . Velmi zajímavá je především tím, že v tetraedrech převažuje Al^{3+} nad Si^{4+} a to v idealizovaném případě v poměru 3:1 (jde o jeden z mála případů porušení Loewensteinova pravidla – viz kapitola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



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



Strukturní charakteristiky jednoho z nich, který má následující složení:

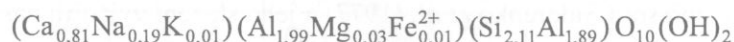


jsou uvedeny v tab. 3.16. Z nich vyplývá, že clintonit má mesooktaedrickou strukturu, v níž je pozice $M1$ obsazena Mg^{2+} a pozice $M2$ a $M3$ jsou statisticky ekvivalentně obsazeny zbývajícími kationty. Oktaedrická síť je velmi málo deformovaná, což ale neplatí pro síť tetraedrickou. Ta je naopak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

Margarit je dioktaedrická křehká slída s dominujícím Ca^{2+} v mezivrstvív 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 strukturní charakteristiky margaritu $2M_1$ 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 $d(M2 - A)$ a $d(M3 - A)$. 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 úhlů 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 strukturně 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	$3T$	$P3_112$	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	1,640	2,678	
					T4	1,730	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 dioktaedrické slídy illit, glaukonit, brammalit a o trioktaedrický wonesit, což je vzhledem k možné substituci spíše označení 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 dioktaedrického illitu, brammalitu a glaukonitu, řazen také trioktaedrický illit a dioktaedrický 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 dioktaedrický illit a glaukonit.

Illity jsou dioktaedrické 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 Si: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 $\text{Si}_{3,53}\text{Al}_{0,47}$ a $\text{Si}_{3,13}\text{Al}_{0,87}$. Kompletní vzorce přírodních illitů, uvedené v práci Šrodoň a Eberla (1984), s nejnižším a nejvyšším nábojem mezivrstevních kationtů x , jsou uvedeny v následujícím:

$$(K_{0,69}Na_{0,05})(Al_{1,96}Fe_{0,06}Mg_{0,04})(Si_{3,13}Al_{0,87})O_{10}(OH)_2$$

$$x = 0,74 \quad \frac{VI R^{2+}}{VI R^{2+} + VI R^{3+}} = 0,02 \quad \frac{VI Al}{VI Al + VI Fe^{3+}} = 0,97$$

$$(K_{0,78}Na_{0,06}Ca_{0,02})(Al_{1,57}Fe_{0,13}^{3+}Mg_{0,28})(Si_{3,45}Al_{0,55})O_{10}(OH)_2$$

$$x = 0,88 \quad \frac{VI R^{2+}}{VI R^{2+} + VI R^{3+}} = 0,14 \quad \frac{VI Al}{VI Al + VI Fe^{3+}} = 0,92$$

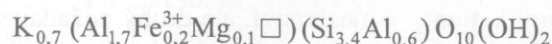
Zavedení míry expandability pro identifikaci samotného illitu je vedeno především tím, že illitové vrstvy jsou součástí *smíšených struktur illitu a smektitu (I/S)* v nichž dochází k jemnému prorůstání vrstev illitu a smektitu (viz kapitola 8). Pravidelným či nepravidelným kladem těchto vrstev na sebe (ve směru kolmém k vrstvám) může vznikat celá řada strukturních 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 mezivrstvích, jak ukázali Šrodoň *et al.* (1986). Při studiu závislosti obsahu K na obsahu smektitových vrstev u řady vzorků smíšených struktur I/S zjistili, že tuto 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:

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

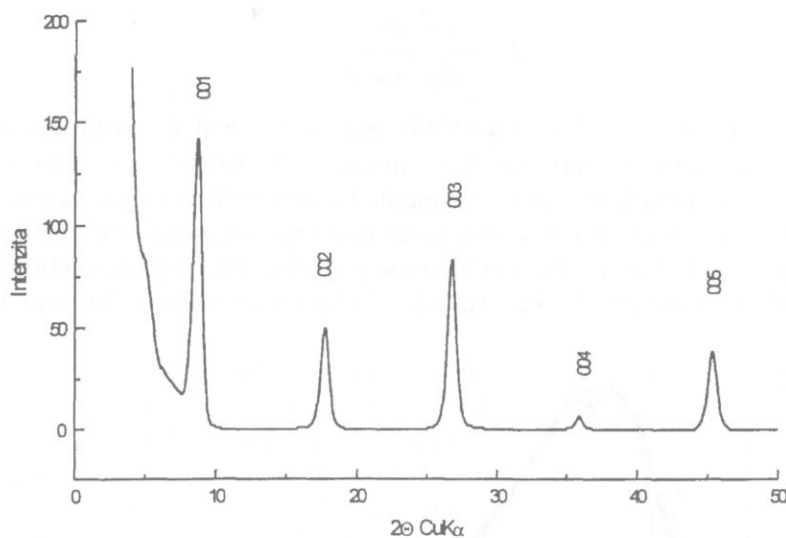
Z druhé funkce lze extrapolací získat obsah K pro nulový obsah smektitových vrstev, tj. obsah K v mezivrstvích samotného illitu, který činí 0,75. Tato hodnota se dobře shoduje s obsahem K v mezivrstvích illitů, kterou získali Hower a Mowatt (1966) studiem série jiných vzorků smíšených struktur I/S. Přihlédneme-li 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 zpřesněna, což má několik důvodů, mezi které patří především to, že typické illity jsou velmi jemnozrnné a nelze je použít k monokrystalové 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 slídy 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 difraktujících domén). Při analýze orientovaných preparátů reflexní metodou se často využívají zvláště 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 $10 \pm 0,05 \text{ \AA}$. 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 (Šrodoň 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 v 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 strukturní stav illitu, je velikost jeho krystalitů. Jde o lineární velikost koherentně difrakčujících 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 rtg. 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:

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

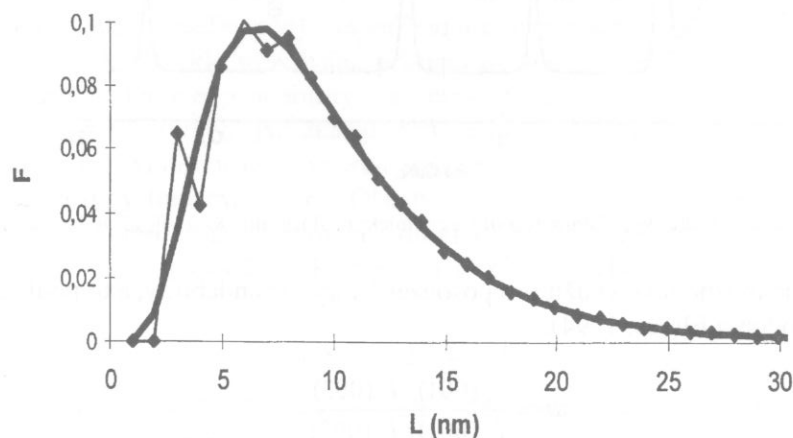
Skutečnou relaci mezi velikostí krystalitů a šířkou profilu však definuje Scherrerova rovnice:

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

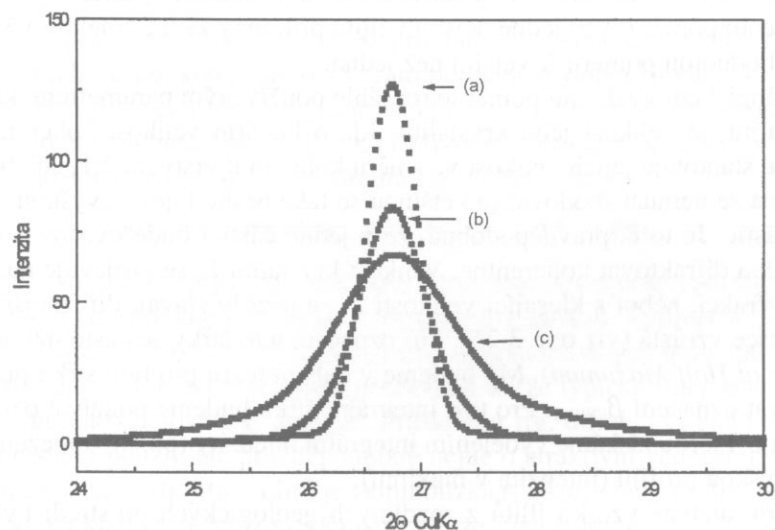
nebo

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

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 $L_c = 140 \text{ \AA}$, rozsah velikostní distribuce $100 - 200 \text{ \AA}$. (b) Průměr $L_c = 70 \text{ \AA}$, rozsah velikostní distribuce $60 - 150 \text{ \AA}$. (c) Průměr $L_c = 35 \text{ \AA}$, rozsah velikostní distribuce $20 - 80 \text{ \AA}$.

Pro tvar difrakčních profilů bazálních difrakcí illitu je tedy důležitá nejen průměrná velikost krystalitů L_c , ale také jejich velikostní distribuce. Rozšiřování profilu difrakcí 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 $^{\circ}2\theta$). Ve druhém kroku je vypočítaná 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:

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

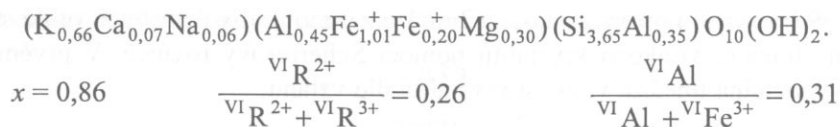
Autoři doporučují využít difrakce 001 pro dehydratované a draslíkem saturované vzorky. Difrakci 003 pak autoři používají pro hodnocení glykolovaných vzorků. V tab. 3.17 jsou pro ilustraci výše uvedeného postupu uvedeny výsledky analýzy průměrné lineární velikosti krystalitů u několika vzorků illitů, které byly převzaty ze zmíněné práce Dric *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 Dric *et al.* (1997).

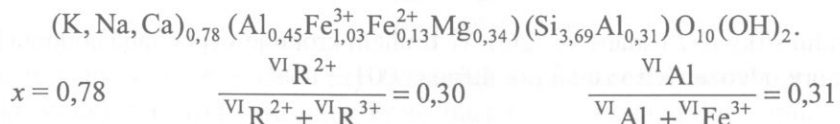
Vzorek	% S	$^{\circ}2\theta$ 003	β_{INT} 003 ($^{\circ}2\theta$)	L_c Å	L_c^{korig} Å
Kaube	0	26,76	0,35	259	249
SG4	1	26,72	0,44	208	198
AR1R	1	26,77	0,47	193	183
L-2A-1	1	26,80	0,49	186	176
MI1	5	26,74	0,65	141	130

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 transmisí elektronovou mikroskopií s vysokým rozlišením.

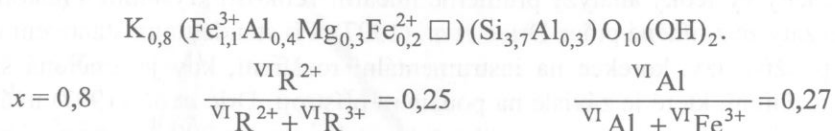
Glaukonity jsou dioktaedrické mezivrstevně deficitní slídy s dominujícím Fe^{3+} v oktaedrech a K^+ v mezivrstvích. V tetraedrech je Si^{4+} částečně substituováno Al^{3+} s poměrem Si:Al větším než 3. Weaver a Pollard (1975) uvádějí následující průměrný krystalochemický vzorec, který byl získán na základě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



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



Podle Weavera a Pollarda (1975) se obsah K^+ v mezivrství pohybuje mezi 0,50 a 0,80 (interval pro statisticky významnější zastoupení K^+) a celkový náboj mezivrstevních kationtů se pohybuje mezi 0,60 a 0,90, přičemž kromě dominujícího K^+ je v mezivrství 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:



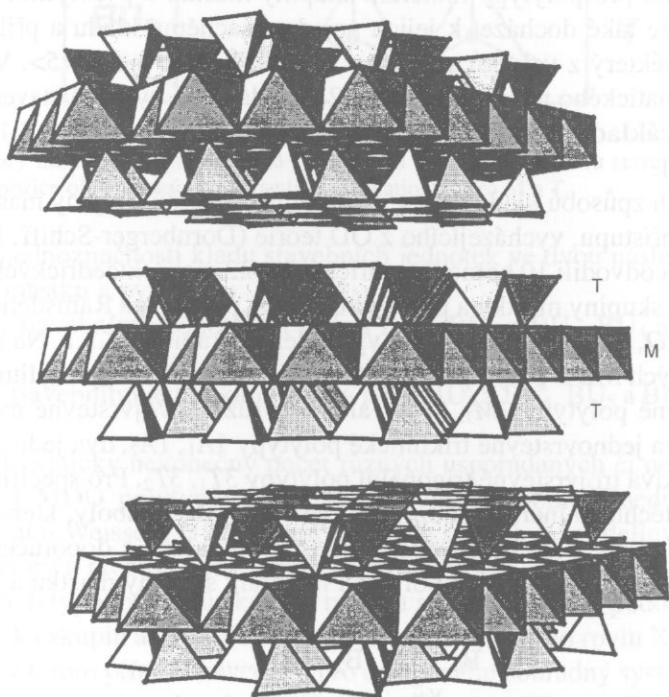
Mezi jedinou strukturální formu glaukonitu, která je dostatečně experimentálně prokázána patří polytyp 1M, jehož klad stavebních jednotek bývá velmi často neuspořádaný (bývá označován jako 1Md). Zpřesnění struktury polytypu 1M však nebylo dosud popsáno. Velmi často je naopak v literatuře popisována existence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

Kapitola 4.

Minerály skupiny mastku a pyrofyritu

4.1 Struktura a krystalochemie

Struktura minerálů této skupiny je tvořena jen vrstvami 2:1, mezi nimiž není žádný mezivrstevní materiál a náboj těchto vrstev je $x \sim 0$. Slabé vazby mezi vrstvami, založené především na van der Waalsových silách, způsobují dobrou odlučnost jednotlivých vrstev již při malém tlakovém působení ve směru rovnoběžném s vrstvami. Z výpočtů, které provedl Giese (1975) vyplynulo, že mezivrstevní interakce jsou založeny na van der Waalsových silách, ale mohou k nim přispívat také velmi slabé přitažlivé elektrostatické síly i přesto, že náboj vrstev je blízký nule.



Obr. 4.1. Perspektivní polyedrické zobrazení struktury mastku. Pozice kationtů v oktaedrické síti jsou označeny M a v tetraedrické síti T.

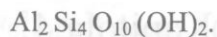
Nejrozšířenějším trioktaedrickým minerálem této skupiny je *mastek*, jehož schematické zobrazení struktury je uvedeno na obr. 4.1. Složení mastku lze vyjádřit následujícím idealizovaným krystalochemickým vzorcem:



V oktaedrech mastku může docházet k omezené substituci Fe^{2+} a Al^{3+} za Mg^{2+} a F^- za OH^- , ale lze se setkat i s velmi limitovanou substitucí Al^{3+} za Si^{4+} v tetraedrech. U dalšího trioktaedrického minerálu

této skupiny *willemseitu* dochází k výrazné oktaedrické substituci dvou atomů Ni^{2+} za Mg^{2+} , což vede k idealizovanému složení oktaedrické sítě Ni_2Mg . Kromě mastku a *willemseitu* jsou mezi trioktaedrické členy ještě řazeny jejich hydratované formy pod speciálními názvy *kerolit* a *pimelit*.

Dioktaedrické členy této skupiny mají také strukturu tvořenou jen vrstvami 2:1, mezi nimiž není žádný mezivrstevní materiál a nejrozšířenějším zástupcem je *pyrofylyt*. Jeho složení lze vyjádřit následujícím idealizovaným krystalochemickým vzorcem:

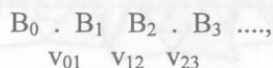


Také v oktaedrech pyrofylytu může docházet k substituci Fe^{3+} za Al^{3+} a je-li Fe^{3+} dominantním oktaedrickým kationtem, pak je tento minerál označován jako *feripyrofylyt*. U pyrofylytu lze podobně jako u mastku pozorovat substituci F^- za OH^- a navíc omezenou tetraedrickou substituci Al^{3+} za Si^{4+} .

4.1.1 Polytypismus minerálů skupiny mastku-pyrofylytu

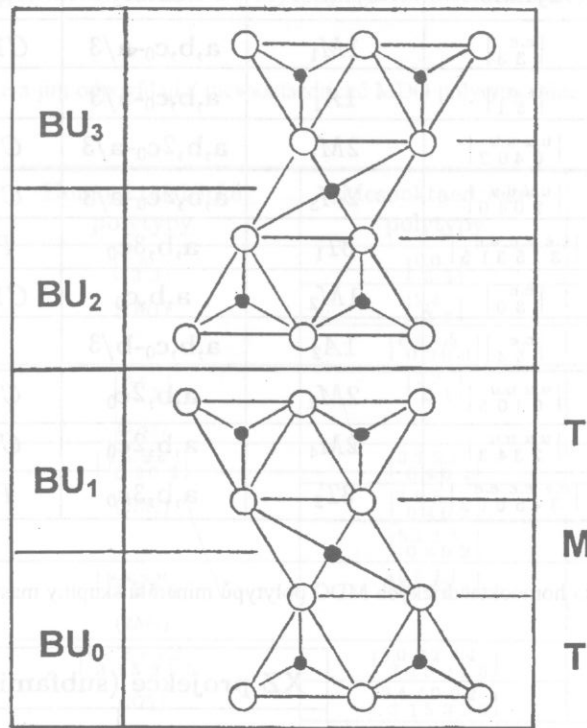
Při odvození polytypních struktur slídků byly **stavební jednotky** (označené jako BU) definovány tak, že jsou tvořeny polovinou vrstvy 2:1 a polovinou přilehlého mezivrsteví (viz obr. 3.5). Tento výběr je oprávněný především proto, že u slídků dochází k polytypismu právě díky možnému nejednoznačnému kladu dvou tetraedrických sítí s opačnou polaritou, uvnitř jedné 2:1 vrstvy, které mohou být oproti sobě posunuty o jeden ze tří vektorů $\langle 0 \rangle$, $\langle 2 \rangle$, $\langle 4 \rangle$ nebo $\langle 1 \rangle$, $\langle 3 \rangle$, $\langle 5 \rangle$. Výběr stavebních jednotek u minerálů skupiny mastku a pyrofylytu je založen na obdobném principu, jen s tím rozdílem, že u slídků nejsou mezi sebou posunuty tetraedrické sítě, přilehlé k mezivrsteví (díky fixačnímu efektu mezivrstevních kationtů), což neplatí pro polytypy minerálů skupiny mastku a pyrofylytu, neboť na této hranici stavebních jednotek může také docházet k jejich nejednoznačnému kladu a přilehlé tetraedrické sítě mohou být posunuty o některý z vektorů $\langle 0 \rangle$, $\langle 1 \rangle$, $\langle 2 \rangle$, $\langle 3 \rangle$, $\langle 4 \rangle$ nebo $\langle 5 \rangle$. Výběr stavebních jednotek je zřejmý ze schematického nákresu na obr. 4.2. Každá takto vybraná stavební jednotka je menší nežli krystalochemická **základní strukturální jednotka**, kterou je celá vrstva 2:1 s mezivrstevím (jejíž výška činí přibližně 9 Å).

Odvozením možných způsobů kladu vrstev u polytypů minerálů skupiny mastku a pyrofylytu se na základě geometrického přístupu, vycházejícího z OD teorie (Dornberger-Schiff, 1964, 1966), zabývali Ďurovič a Weiss (1983) a odvodili 10 homooktaedrických a 22 mesooktaedrických MDO polytypů. Pro popis polytypů minerálů skupiny mastku a pyrofylytu je také používána Ramsdellova **indikativní** symbolika ($1M$, $2M_1$, $2M_2$, $2O$, $3T$ a $6H$), která byla vysvětlena v kapitole 2.1.1. Na rozdíl od slídků, je však nutno u homooktaedrických MDO polytypů minerálů skupiny mastku a pyrofylytu rozlišit pomocí indexů nejen dva dvojevrstevné polytypy $2M_1$, $2M_2$, ale čtyři různé dvojevrstevné monoklinické polytypy $2M_1$, $2M_2$, $2M_3$, $2M_4$, dva jednovrstevné triklinické polytypy $1A_1$, $1A_2$, dva jednovrstevné monoklinické polytypy $1M_1$, $1M_2$ a dva trojevrstevné trigonální polytypy $3T_1$, $3T_2$. Pro specifikaci kladu stavebních jednotek budou také u těchto minerálů používány **deskriptivní** symboly, které zavedli Dornberger-Schiff *et al.* (1982) a Ďurovič a Weiss (1983). Tyto jsou v souladu s doporučením společné komise IUCr a IMA (Guinier *et al.*, 1984) a jsou u polytypů minerálů skupiny mastku a pyrofylytu dvojřádkové typu:



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 slídků, jen s tím rozdílem, že nulový posunový vektor $\langle * \rangle$ mezi stavebními jednotkami BU_1 a BU_2 je zde nahrazen obecným posunovým vektorem). Posuny mezi stavebními jednotkami lze u polytypů minerálů skupiny mastku a pyrofylytu obecně 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). Orientace stavební jednotky, vůči zavedené souřadnicové soustavě, je v homooktaedrickém případě (viz obr. 2.5) označována symbolem e (trojice vektorů $\langle 0 \rangle$, $\langle 2 \rangle$, $\langle 4 \rangle$) nebo symbolem u (trojice vektorů $\langle 1 \rangle$, $\langle 3 \rangle$, $\langle 5 \rangle$). Tyto dva typy orientace definují dvě možné pozice trojic oktaedrických kationtů stavební jednotky. U mesooktaedrických struktur

stačí pro popis orientace jeden z uvedených posunových vektorů, který směřuje k „privilegované“ pozici (je obsazena odlišně od zbývajících dvou).



Obr. 4.2. Schéma struktury minerálů skupiny mastku-pyrofylytu s vyznačením výběru stavebních jednotek (BU). U jedné vrstvy 2:1 jsou označeny pozice oktaedrických a tetraedrických kationtů jako M a T.

Díky zmíněné nejednoznačnosti kladu stavebních jednotek ve dvou následujících úrovních struktur minerálů skupiny mastku a pyrofylytu:

- na hranicích mezi stavebními jednotkami BU₀ a BU₁, BU₂ a BU₃, BU₄ a BU₅, atd., tj. uvnitř 2:1 vrstvy,
- na hranicích mezi stavebními jednotkami BU₁ a BU₂, BU₃ a BU₄, BU₅ a BU₆, atd., tj. mezi 2:1 vrstvami,

je možno vybudovat teoreticky nekonečný počet různých uspořádaných či neuspořádaných polytypů, ale jen konečný počet MDO polytypů. Deskriptivní symboly homooktaedrických MDO polytypů, odvozených Ďurovičem a Weissem (1983), jsou společně s jejich Ramsdellovými indikativními symboly, mřížkovými vektory a prostorovými grupami shrnuty v tab. 4.1.

Struktury MDO polytypů minerálů skupiny mastku a pyrofylytu lze, podobně jako MDO polytypy slíd, 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 minerálů skupiny mastku a pyrofylytu (Weiss a Ďurovič, 1984) z níž vyplývají následující skutečnosti:

1. MDO polytypy lze podle XZ projekce rozdělit do dvou různých *subfamilií* A a B. Polytypy jedné subfamilie mají stejnou XZ projekci.
2. Podle YZ projekce lze homooktaedrické MDO polytypy rozdělit do sedmi různých *MDO-grup*, označených I až VII.
3. Každý z 10-ti odvozených homooktaedrických MDO polytypů tedy náleží jedné subfamiii a jedné MDO-grupě. Podle příslušnosti MDO polytypů k subfamiii a MDO-grupě lze sestavit křížovou klasifikační tabulku (viz tab. 4.2), která má podobně jako u slíd a 1:1 fyllosilikátů, význam při identifikaci polytypů difrakčními metodami, neboť pro určení konkrétního polytypu je postačující, určíme-li jeho příslušnost k subfamiii a MDO-grupě.

Tabulka 4.1. Homooktaedrické MDO polytypy mastku.

Poř. číslo	Deskriptivní symbol	Ramsdellův symbol	Mřížkové vektory	Prostorová grupa
1	$\begin{vmatrix} e.e \\ 3\ 3 \end{vmatrix}$	$1M_1$	$a,b,c_0-a/3$	$C12/m1$
2	$\begin{vmatrix} e.e \\ 5\ 1 \end{vmatrix}$	$1A_1$	$a,b,c_0-a/3$	$C1$
3	$\begin{vmatrix} u.u\ u.u \\ 0\ 4\ 0\ 2 \end{vmatrix}$	$2M_1$	$a,b,2c_0-a/3$	$C12/c1$
4	$\begin{vmatrix} u.u\ u.u \\ 2\ 0\ 4\ 0 \end{vmatrix}$	$2M_3$	$a,b,2c_0-a/3$	$C12/c1$
5	$\begin{vmatrix} e.e\ e.e\ e.e \\ 3\ 1\ 5\ 3\ 1\ 5 \end{vmatrix}$	$3T_1$	$a,b,3c_0$	$P3_212$
6	$\begin{vmatrix} e.e \\ 3\ 0 \end{vmatrix}$	$1M_2$	a,b,c_0	$C12/m1$
7	$\begin{vmatrix} e.e \\ 5\ 4 \end{vmatrix}$	$1A_2$	$a,b,c_0-b/3$	$C1$
8	$\begin{vmatrix} u.u\ u.u \\ 0\ 1\ 0\ 5 \end{vmatrix}$	$2M_2$	$a,b,2c_0$	$C12/c1$
9	$\begin{vmatrix} u.u\ u.u \\ 2\ 3\ 4\ 3 \end{vmatrix}$	$2M_4$	$a,b,2c_0$	$C12/c1$
10	$\begin{vmatrix} e.e\ e.e\ e.e \\ 3\ 4\ 5\ 0\ 1\ 2 \end{vmatrix}$	$3T_2$	$a,b,3c_0$	$P3_212$

Tabulka 4.2. Klasifikační tabulka homooktaedrických MDO polytypů minerálů skupiny mastku-pyrofytilu.

		XZ projekce (subfamilie)	
		A	B
YZ projekce (MDO-grupa)	I	$1M_1$	$1M_2$
	II	$1A_1$	-
	III	-	$1A_2$
	IV	$2M_1$	$2M_2$
	V	$2M_3$	$2M_4$
	VI	$3T_1$	-
	VII	-	$3T_2$

U mesooktaedrických MDO polytypů 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. Jedná-li se tedy např. o dioktaedrický pyrofytil, pak jde o neobsazenou oktaedrickou pozici, neboť druhé dvě oktaedrické pozice jsou obsazeny atomy Al. Tím se zvýší počet možností různého kladu stavebních jednotek a počet různých MDO polytypů stoupne z 10-ti na 22.

Pro bližší vysvětlení vyjděme například z homooktaedrického jednovrstevného polytypu $1A_1$ s deskriptivním symbolem $\begin{vmatrix} e.e \\ 5\ 1 \end{vmatrix}$, což znamená, že orientace stavebních jednotek je e a oktaedrické pozice jsou obsazeny stejnými kationty. Je-li však jedna z pozic vakantní, pak se orientace e , reprezentovaná třemi vektory $\langle 0 \rangle$, $\langle 2 \rangle$ a $\langle 4 \rangle$, redukuje na jeden vektor $\langle 0 \rangle$ nebo $\langle 2 \rangle$, či $\langle 4 \rangle$. Je-li vakantní pozice $M1$ (*trans*-oktaedr), jde o vektor $\langle 0 \rangle$ a vznikne jednovrstevný MDO polytyp $\begin{vmatrix} 0\ 0 \\ 3\ 3 \end{vmatrix}$ se symetrií $C1$, která je stejná jako u homooktaedrického ekvivalentu $1A_1$. Uvedený symbol dioktaedrického polytypu $\begin{vmatrix} 0\ 0 \\ 3\ 3 \end{vmatrix}$ lze formálně transformovat otočením o -120° na tvar $\begin{vmatrix} 2\ 2 \\ 3\ 3 \end{vmatrix}$, který je uveden v tab. 4.3.

Při výše popsané operaci však může (podobně jako u slíd) vzniknout z homooktaedrického MDO polytypu $\begin{vmatrix} e.e \\ 3\ 3 \end{vmatrix}$ také dvojevrstevný mesooktaedrický MDO polytyp se symbolem $\begin{vmatrix} 5\ 1\ 1\ 5 \\ 0\ 0 \end{vmatrix}$, kromě dvou jed-

novrstevných MDO polytypů $|^0_3 0_3|$ a $|^2_3 4_3|$. Projekce struktury YZ je však u všech tří uvedených MDO polytypů stejná, a proto mohou být všechny tři polytypy zařazeny do jedné MDO grupy korespondující s homooktaedrickou MDO-grupou I, jež obsahuje jen jeden polytyp $|^e_3 e_3|$. Popisované přiřazení je pro všechny homo- a mesooktaedrické MDO polytypy subfamílie A uvedeno v tab. 4.3 a pro polytypy subfamílie B v tab. 4.4.

Tabulka 4.3. Homooktaedrické a jim odpovídající mesooktaedrické MDO polytypy minerálů skupiny mastku a pyrofylytu, patřící do subfamílie A.

MDO grupa	Homooktaedrické polytypy	Mesooktaedrické polytypy	Prostorová grupa
I	$ ^e_3 e_3 $ (1M ₁)	$ ^0_3 0_3 $	C12/m1
		$ ^2_3 4_3 $	C121
		$ ^5.1_0 1.5_0 0_0 0_0 $	C12/c1
II	$ ^e_5 e_1 $ (1A ₁)	$ ^2_5 2_1 $	C1
IV	$ ^u_0 u_0 u_0 2_2 $ (2M ₁)	$ ^3.3_0 3.3_0 4.0_0 2_2 $	C12/m1
		$ ^1.5_0 5.1_0 4.0_0 2_2 $	C12/m1
		$ ^5.1_0 1.5_0 4.0_0 2_2 $	C12/m1
V	$ ^u_2 u_0 u_0 4_0 0_0 $ (2M ₃)	$ ^5.5_2 1.1_0 4.0_0 0_0 $	C12/m1
VI	$ ^e_3 e_3 e_3 e_3 e_3 e_3 $ (3T ₁)	$ ^0_3 0_3 2.2_3 4.4_3 5_3 5_3 $	P3 ₂ 12
		$ ^2.4_3 4.0_3 0.2_3 3_3 1.5_3 1.5_3 $	P3 ₂ 12
		$ ^4.2_3 0.4_3 2.0_3 3_3 1.5_3 1.5_3 $	P3 ₂ 12

Tabulka 4.4. Homooktaedrické a jim odpovídající mesooktaedrické MDO polytypy minerálů skupiny mastku a pyrofylytu, patřící do subfamílie B.

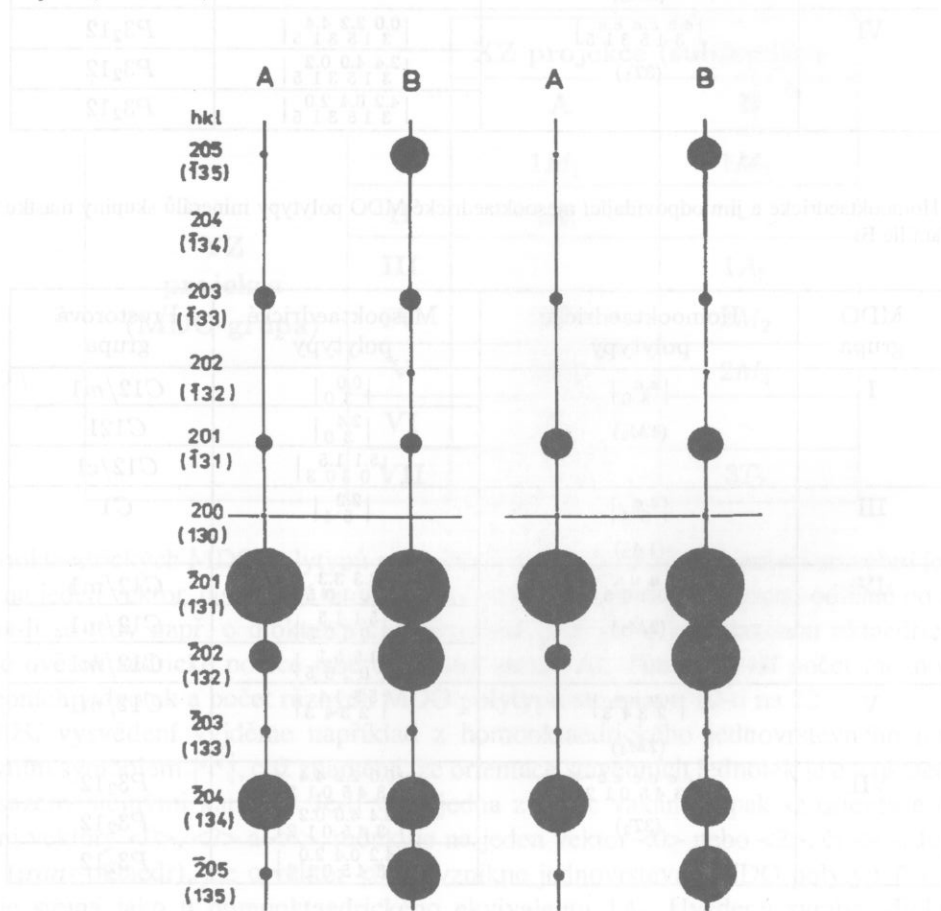
MDO grupa	Homooktaedrické polytypy	Mesooktaedrické polytypy	Prostorová grupa
I	$ ^e_3 e_0 $ (1M ₂)	$ ^0_3 0_0 $	C12/m1
		$ ^2_3 4_0 $	C121
		$ ^5.1_0 1.5_0 3_0 3_0 3_0 $	C12/c1
III	$ ^e_5 e_4 $ (1A ₂)	$ ^2_5 2_4 $	C1
IV	$ ^u_0 u_0 u_0 5_5 $ (2M ₂)	$ ^3.3_0 3.3_0 4.0_0 5_5 $	C12/m1
		$ ^5.1_0 1.5_0 4.0_0 5_5 $	C12/m1
		$ ^1.5_0 5.1_0 4.0_0 5_5 $	C12/m1
V	$ ^u_2 u_0 u_0 3_3 3_3 $ (2M ₄)	$ ^5.5_2 1.1_0 3_3 3_3 3_3 $	C12/m1
VII	$ ^e_3 e_3 e_3 e_3 e_3 e_3 $ (3T ₂)	$ ^0_3 0_3 2.2_3 4.4_3 0_1 2_2 $	P3 ₂ 12
		$ ^2.4_3 4.0_3 0.2_3 3_3 4.5_0 1_1 2_2 $	P3 ₂ 12
		$ ^4.2_3 0.4_3 2.0_3 3_3 4.5_0 1_1 2_2 $	P3 ₂ 12

Porovnáme-li spektrum různých identifikovaných polytypů minerálů skupiny mastku a pyrofylytu v přírodních či syntetických materiálech s identifikovanými polytypy slídků, pak musíme konstatovat, že je velmi omezené. Všechny dosud identifikované polytypy minerálů skupiny mastku a pyrofylytu náležely subfamílii A. Nejčastěji byl identifikován triklinický polytyp mastku 1A₁ s deskriptivním symbo-

lem $|c_s^c|$ (Rayner a Brown, 1973; Dric *et al.*, 1975; Zvjagin *et al.*, 1979; Perdikatsis a Burzlaff, 1981). Obdobná situace je i u pyrofylitu, kde byl několika autory identifikován triklinický jednovrstevný polytyp s deskriptivním symbolem $|^2_s^2|$ (Wardle a Brindley, 1972; Zvjagin *et al.*, 1979; Lee a Guggenheim, 1981), což je mesooktaedrický ekvivalent polytypu $1A_1$ (viz tab. 4.3). Zvjagin *et al.* (1979) předpokládá, že vhodný klad stavebních jednotek u obou těchto polytypů způsobuje minimalizaci repulsních sil mezi atomy Si, vázanými v tetraedrech sousedících 2:1 vrstev a tím také dobrou stabilitu polytypu $1A_1$ a jeho mesooktaedrického ekvivalentu. Kromě polytypu $1A_1$, byl další polytyp masku $2M_1$, s deskriptivním symbolem $|^u_0^u_4^u_0^u_2|$ identifikován Zvjaginem *et al.* (1979). Stejnými autory byly elektronovou šikmě texturní metodou identifikovány dva dvojevrstevné polytypy pyrofylitu s deskriptivními symboly $|^3_0^3_4^3_0^3_2|$ a $|^5_0^1_4^1_0^5_2|$. Oba uvedené polytypy jsou mesooktaedrické ekvivalenty homooktaedrického polytypu $2M_1$ (viz tab. 4.3). Zde je nutno zdůraznit, že přírodní výskyt druhého dvojevrstevného polytypu byl popsán již Grunerem (1934a).

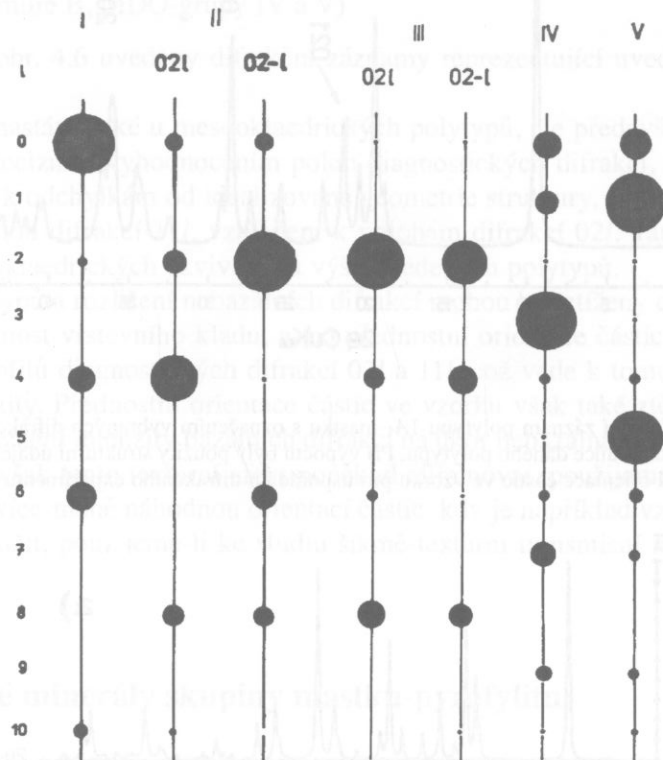
4.1.2 Identifikace polytypů difrakčními metodami

Podobně jako u 1:1 fylosilikátů, či slíd, nelze také u této skupiny fylosilikátů využít k identifikaci polytypů difrakčními metodami bazální difrakce 00*l* a difrakce typu 060, $\bar{3}31$. Bazální difrakce lze využít jen k identifikaci celé skupiny těchto minerálů, neboť jejich polohy (*d*-hodnoty) jsou odvozeny z charakteristické mezivrstevní vzdálenosti, která v tomto případě činí ~ 9 Å. U trioktaedrického masku je mírně větší (9,38 Å) nežli u dioktaedrického pyrofylitu (9,19 Å). Podobně jako u ostatních fylosilikátů, je také *d*-hodnota odpovídající difrakci 060 u trioktaedrických minerálů vyšší (~ 1,54 Å), nežli u dioktaedrických (~ 1,50 Å).



Obr. 4.3. Identifikační diagram vypočítaný pro subfamilie A, B masku a pyrofylitu, který je založen na distribuci intenzity difrakcí 20*l* (13*l*). Vlevo jsou dvě řady odpovídající distribuci intenzity těchto difrakcí pro subfamilie masku a vpravo obdobné dvě řady pro subfamilie pyrofylitu. Plocha kroužků reprezentuje intenzitu difrakcí podél recipročních řad. Indexace je vztažena k jednovrstevné monoklinické základní buňce.

Podle klasifikace MDO polytypů (tab. 4.2) postačuje k identifikaci konkrétního MDO polytypu, určíme-li jeho příslušnost k subfamilií a MDO-grupě. Máme-li k dispozici vhodný monokrystal, můžeme monokrystalovými difrakčními metodami identifikovat subfamilií 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. 4.2.



Obr. 4.4. Identifikační diagram vypočítaný pro MDO skupiny I - V mastku, založený na distribuci intenzity difrakcí $02l$. Plocha kroužků reprezentuje intenzitu difrakcí podél reciprokých řad. Indexace je vztažena k 1-vrstevné buňce u skupin I - III a 2-vrstevné u skupin IV a V.

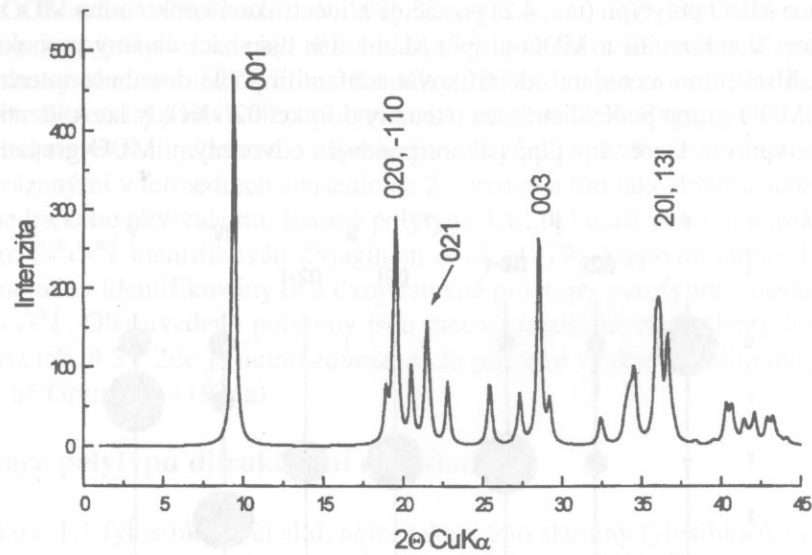
Experimentálně stanovené intenzity těchto difrakcí pak můžeme vizuálně porovnat s intenzitou vypočítanou pro příslušné chemické složení minerálu skupiny mastku a pyrofylytu. Podle shody distribuce experimentální a vypočítané intenzity pak určíme příslušnou subfamilií a MDO-grupu. Identifikační diagramy snadno sestavíme na základě výpočtu intenzity difrakcí $20l$ (případně $13l$) a $02l$. Takový identifikační diagram, vhodný pro určení subfamilií A a B mastku a pyrofylytu, je uveden na obr. 4.3 a pro určení MDO grup mastku je na obr. 4.4. Distribuce intenzit difrakcí $20l$ a $02l$ byla vypočítána pro idealizované chemické složení mastku i pyrofylytu.

Jak již bylo uvedeno v kapitolách 2 a 3, mají také v této minerální skupině práškové difrakční metody při identifikaci polytypů jistá omezení, způsobená především překryvy jednotlivých diagnosticky důležitých sérií difrakcí. Identifikace jednotlivých polytypů je tím ztížena a v některých případech není dokonce ani možná.

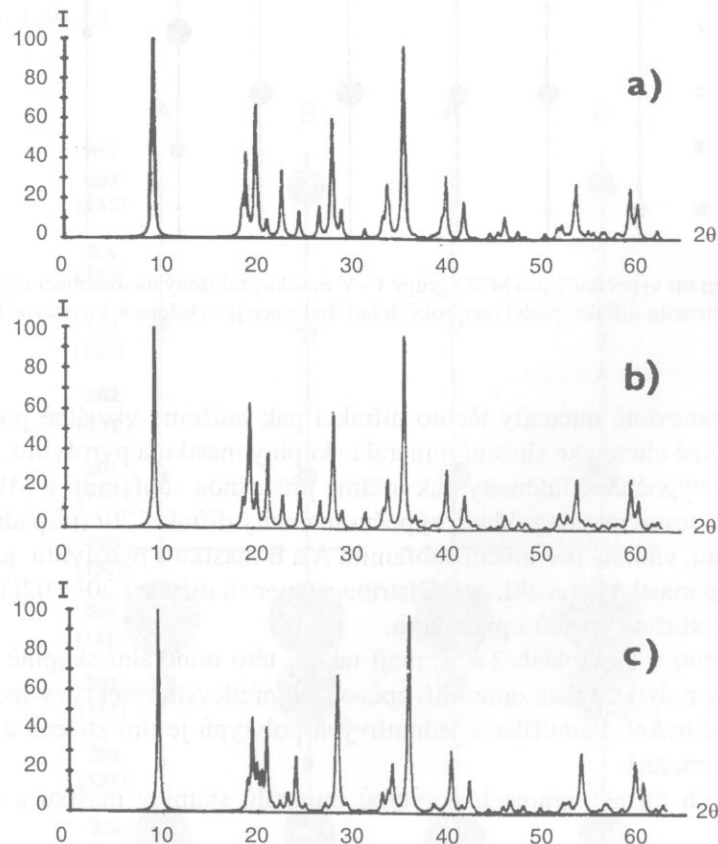
Také na práškových difraktogramech polytypů minerálů skupiny mastku a pyrofylytu můžeme vydělit:

- 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 subfamilií, obsahující difrakce $20l$ a $13l$ (při vyšších úhlech).

Zmíněné oblasti jsou patrné z indexů difrakcí vyznačených na vypočítaném rtg. difrakčním záznamu mastku $1A_1$, který je uveden na obr. 4.5.



Obr. 4.5. Vypočítaný rtg. difrakční záznam polytypu $1A_1$ masku s označením vybraných difrakcí jejich indexy, které jsou vztaženy k odpovídající základní buňce daného polytypu. Při výpočtu byly použity strukturální údaje Raynera a Browna (1973) a byla předpokládána náhodná orientace částic ve vzorku pro uspořádání difrakčního experimentu na odraz.



Obr. 4.6. Vypočítané rtg. difrakční záznamy reprezentující práškovou difrakcí nerozlišitelné MDO polytypy masku (a) $1M_1$ a $3T_1$, (b) $1A_2$ a $3T_2$, (c) $2M_2$ a $2M_4$. Záznamy byly vypočítány pro idealizovanou homooktaedrickou geometrii struktur a byla předpokládána náhodná orientace částic ve vzorku pro uspořádání difrakčního experimentu na odraz (záření CuK).

Kritickou oblastí při použití práškové difrakční rtg. metody pro identifikaci polytypů je především druhá oblast (obsahující překrývající se diagnostické difrakce $02l$ a $11l$), dle níž nelze ani u dobře uspořádaných polytypů vždy jednoznačně identifikovat jednotlivé MDO-grupy. Díky překryvům mají

výsledné intenzity stejnou distribucí, což vede k tomu, že v těchto případech lze práškovou difrakcí identifikovat pouze skupinu MDO polytypů. U homooktaedrických polytypů jsou z tohoto důvodu práškovou difrakcí nerozlišitelné polytypy:

- $1M_1$ a $3T_1$ (subfamilie A, MDO-grupy I a VI)
- $1A_2$ a $3T_2$ (subfamilie B, MDO-grupy III a VII)
- $2M_2$ a $2M_4$ (subfamilie B, MDO-grupy IV a V)

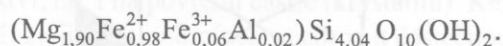
Pro ilustraci jsou na obr. 4.6 uvedeny difrakční záznamy reprezentující uvedené skupiny MDO polytypů.

Podobná situace nastává také u mesooktaedrických polytypů, ale především u dioktaedrických si můžeme vypomoci precizním vyhodnocením poloh diagnostických difrakcí, neboť díky deformacím struktury zde 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 může pomoci k rozlišení dioktaedrických ekvivalentů výše uvedených polytypů.

Identifikace polytypů a rozlišení nebazálních difrakcí mohou být ztíženy dalšími omezeními, jako jsou např. neuspořádanost vrstevního kladu, nebo přednostní orientace částic. Neuspořádanost kladu způsobuje difuzitu profilů diagnostických difrakcí $02l$ a $11l$, což vede k tomu, že nelze identifikovat jejich distribuci intenzity. Přednostní orientace částic ve vzorku však také ztěžuje jejich identifikaci, neboť způsobuje zvýraznění intenzity bazálních difrakcí na úkor nebazálních. Podobně jako u ostatních fylosilikátů, 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).

4.2 Trioktaedrické minerály skupiny mastku-pyrofylytu

Mastek má chemické složení velmi často blízké ideálnímu, i když byly zaznamenány případy, kdy dochází k substituci jak kationtů, tak i aniontů. Především je nutno uvést případy, kdy jsou kationty Mg^{2+} částečně nahrazeny Fe^{2+} a/nebo Fe^{3+} . Například Robinson a Chamberlain (1984) uvádí krystalochemický vzorec s poměrně vysokým obsahem železa:



Kager a Oen (1983) však uvádí ještě větší obsah Fe^{2+} (1,22 atomů na tři oktaedry), ale Lonsdale *et al.* (1980) uvádí jen 0,75 atomů. Za střední je u mastků považován obsah do 0,45 atomů Fe^{2+} na tři oktaedry (Chopin, 1981). Kromě této substituce je také evidována, většinou nepříliš rozsáhlá, oktaedrická substituce Al^{3+} za Mg^{2+} . McKie (1959) však uvádí následující krystalochemický vzorec mastku, nejen s poměrně vysokým zastoupením Al^{3+} v oktaedrech, ale také s nevýraznou substitucí Al^{3+} v tetraedrech:

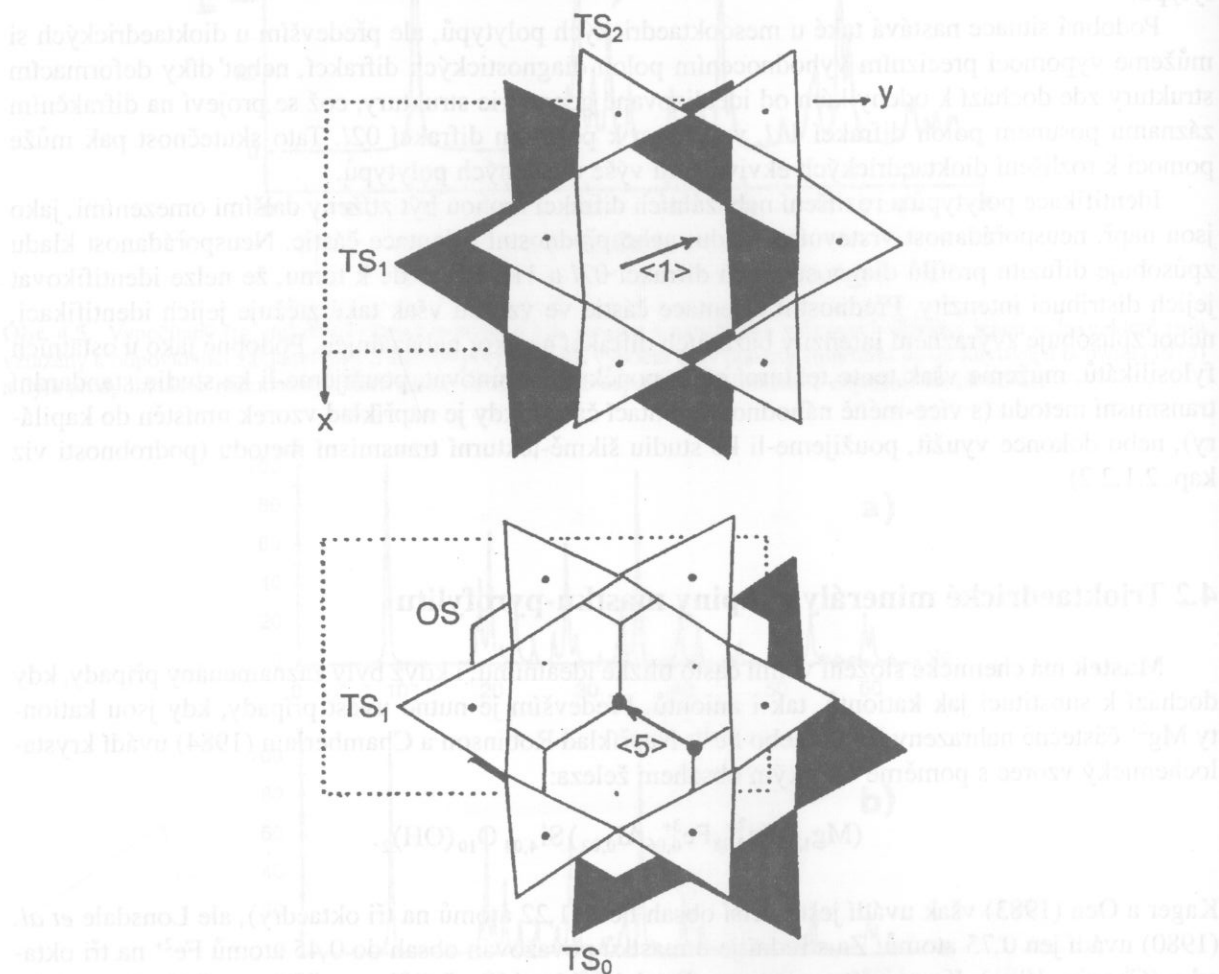


U vzorků mastku byla kromě substituce kationtů zjištěna také substituce aniontů, kdy F^- částečně nahrazuje OH^- . Malý obsah substituovaného F^- popisuje Forbes (1969), ale Abercrombie *et al.* (1987) našli mastek s poměrně vysokým podílem F^- , jehož krystalochemický vzorec je Evansem a Guggenheimem (1988) uváděn takto:



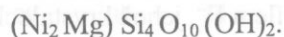
Struktura polytypu $1A_1$ mastku byla z monokrystalových dat zpřesněna Raynerem a Brownem (1973), Zvjaginem *et al.* (1979) a poslední zpřesnění publikovali Perdikatsis a Burzlaff (1981), kteří lokalizovali také polohy atomů H v této struktuře. Ze zpřesnění této homooktaedrické struktury vyplývá, že oktaedrická síť je velmi málo deformovaná. To vyplývá z geometrie oktaedrů kolem pozic M1

a M2, které se prakticky neliší. Z tab. 4.5 vyplývají jen nepatrné rozdíly v průměrných hodnotách velikostí oktaedrických meziatomárních vzdáleností $d(M1-A)$ a $d(M2-A)$, stejně jako nepatrné diference v hodnotách δ , vypočítaných pro jednotlivé oktaedry. Hodnoty úhlů ψ , vypočítané pro oktaedry kolem M1 i M2, vyjadřující jejich zploštění, jsou stejné a jejich hodnota $58,4^\circ$, je přibližně o 4° větší, než je hodnota ψ u pravidelného oktaedru. Výška oktaedrické sítě je tedy menší, než by byla u sítě tvořené ideálními oktaedry. Tetraedrická síť je minimálně deformovaná s velmi nízkým úhlem rotace tetraedrů $\alpha = 3,6^\circ$. Malá míra ditrigonalizace tetraedrické sítě je také patrná ze schematického nákresu strukturně zpřesněného polytypu mastku $1A_1$, který je uveden na obr. 4.7.

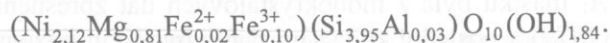


Obr. 4.7. Schematický nákres kladu stavebních jednotek polytypu mastku $1A_1$ s deskriptivním symbolem $1^2:1$. V nákresu jsou vyznačeny tetraedrické sítě (TS₀ – spodní síť 2:1 vrstvy, TS₁ – horní síť 2:1 vrstvy a TS₂ – spodní síť následující 2:1 vrstvy) a oktaedrická síť (OS) 2:1 vrstvy, společně s posunovými vektory $\langle 1 \rangle$ a $\langle 5 \rangle$.

Willemseit je další z trioktaedrických minerálů, jehož struktura je podobná mastku, jen s tím rozdílem, že v jeho oktaedrických pozicích převažuje Ni^{2+} nad Mg^{2+} . Jeho idealizované složení lze vyjádřit následujícím krystalochemickým vzorcem:



Od tohoto idealizovaného vzorce se jen mírně liší následující krystalochemický vzorec přírodního willemseitu, který publikoval De Waal (1970b):



Zpřesnění krystalové struktury willemseitu však dosud publikováno nebylo.

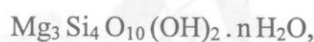
Tabulka 4.5. Strukturální charakteristiky mastku a pyrofylytu, jejichž struktury byly zpřesněny monokrystalovými rtg. difrakčními metodami.

Minerál	Polytyp	Prostorová grupa	a (Å) α (°)	b (Å) β (°)	c (Å) γ (°)	Autoři
mastek	1A ₁	C $\bar{1}$	5,290 90,46	9,173 98,68	9,460 90,09	Perdikatsis a Burzlaff (1981)
pyrofylyt	1A ₁ *	C $\bar{1}$	5,160 91,18	8,966 100,46	9,347 89,64	Lee a Guggenheim (1981)

Minerál	Oktaedry				Tetraedry			
	Pozi- ce	$d(M - A)$ (Å)	ψ (°)	δ (°)	Pozi- ce	$d(T - O)$ (Å)	$d(O - O)$ (Å)	α (°)
mastek	M1	2,071	58,4	0,0	T1	1,622	2,649	3,6
	M2	2,070	58,4	0,1	T2	1,623	2,650	
pyrofylyt	M1	2,251	62,5	0,0	T1	1,618	2,641	10,2
	M2	1,912	57,0	17,5	T2	1,617	2,640	

* U pyrofylytu je uveden symbol, odpovídající homooktaedrické struktuře.

Kerolit je jemnozrnná hydratovaná forma mastku, pro níž Brindley *et al.* (1977) uvádí přibližný krystalochemický vzorec:



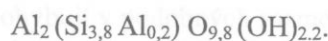
kde n se pohybuje od 0,8 do 1,2. Struktura kerolitu je turbostratická a jeho rtg. difrakční obraz obsahuje rozšířené bazální difrakce, přičemž poloha první bazální difrakce se pohybuje blízko 10 Å. Bazální difrakce jsou většinou velmi silně difúzní. To je také důvod, proč struktura tohoto minerálu nebyla dosud zpřesněna a všeobecně se předpokládá (např. Brindley *et al.*, 1977), že molekulární voda je částečně vázána jak v mezivrstvích, tak i na povrchu částic (krystalitů). Kerolit nevykazuje bobtnavost ve vodním prostředí, ale lze u něj za jistých podmínek pozorovat částečnou expanzi struktury po interkalaci organickými molekulami. Podobnou strukturu i vlastnosti jako kerolit má i další hydratovaná forma **pimelit**, jen s tím, že v jeho oktaedrech převažuje Ni²⁺ nad Mg²⁺.

4.3 Dioktaedrické minerály skupiny mastku-pyrofylytu

Pyrofylyt má, podobně jako mastek, poměrně stabilní chemické složení, které je velmi často blízké ideálnímu:

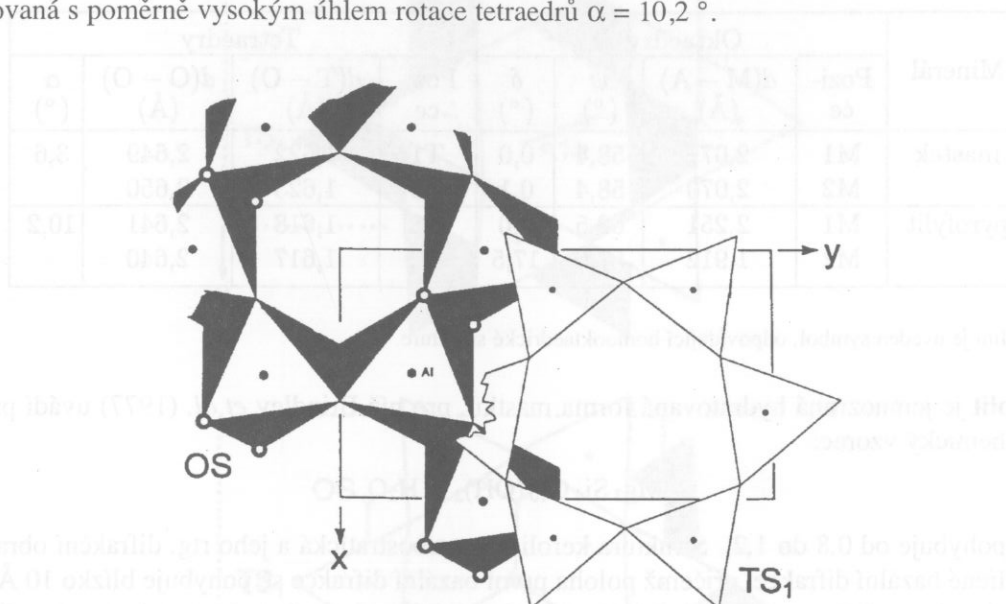


Oktaedrická substituce, kdy je Al³⁺ nahrazeno Fe³⁺, Fe²⁺, či Mg²⁺ je omezená a většinou je pod 0,1 atomů na dvě pozice M1 a M2. Tetraedrická substituce Al³⁺ za Si⁴⁺ je rovněž omezená a pohybuje se od 0,0 do 0,3 atomů Al³⁺ na čtyři pozice. Rosenberg a Cliff (1980) uvažovali možnou substituci Al³⁺ + H⁺ za Si⁴⁺ a to u synteticky připravených vzorků, což by mohlo vést až k pyrofylytu s následujícím složením:



Z uvedeného vyplývá, že by mohlo docházet k omezené substituci OH⁻ za bazální tetraedrické kyslíky a tím ke vzniku mezivrstevních vodíkových vazeb a zvýšení stability pyrofylytu. Podobně jako u mastku, byla i u pyrofylytu popsána substituce, kdy F⁻ částečně nahrazuje OH⁻ (Sykes a Moody, 1978).

Strukturu mesooktaedrického ekvivalentu polytypu $1A_1$ pyrofylytu zpřesnili z monokrystalových dat Wardle a Brindley (1972), Zvjagin *et al.* (1979) a poslední zpřesnění publikovali Lee a Guggenheim (1981). Ze zpřesnění této mesooktaedrické struktury vyplynulo, že oktaedrická síť je výrazně deformovaná, a to především díky tomu, že vakantní oktaedry M1 jsou výrazně větší než oktaedry M2, obsazené Al^{3+} . Toto je dobře viditelné z obr. 4.8, kde je schematicky znázorněna oktaedrická síť (OS) a na ni naložená síť tetraedrická (TS_1). Z tab. 4.5, kde jsou shrnuty vypočítané strukturální charakteristiky tohoto polytypu pyrofylytu, rovněž vyplývá výrazný rozdíl mezi průměrnými velikostmi oktaedrických meziatomárních vzdáleností $d(M1-A)$ a $d(M2-A)$, stejně jako výrazná diference v hodnotách úhlů prototočení δ , které jsou vypočítány pro jednotlivé oktaedry kolem M1 a M2. Obsazené oktaedry (M2) vykazují velmi vysoký úhel $\delta = 17,5^\circ$, zatímco vakantní oktaedry mají prototočení nulové. Velký rozdíl je také mezi hodnotami úhlů ψ , vypočítanými pro oktaedry kolem M1 i M2, vyjadřující jejich zploštění. Vakantní oktaedry jsou výrazně zploštělejší než oktaedry obsazené Al^{3+} . Tetraedrická síť je rovněž deformovaná s poměrně vysokým úhlem rotace tetraedrů $\alpha = 10,2^\circ$.

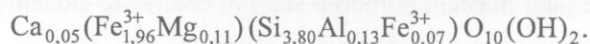


Obr. 4.8. Schematický náčrt oktaedrické sítě (OS) 2:1 vrstvy a na ni naložené tetraedrické sítě (TS_1 – spodní síť 2:1 vrstvy) ve struktuře polytypu pyrofylytu s deskriptivním symbolem 1^2_2 .

Feripyrofylyt je železitý analog pyrofylytu, jehož idealizované chemické složení lze vyjádřit následujícím vzorcem:



Tuto variantu pyrofylytu popsal Čuchrov *et al.* (1979) a Coey *et al.* (1984) pro něj uvádí vzorec:

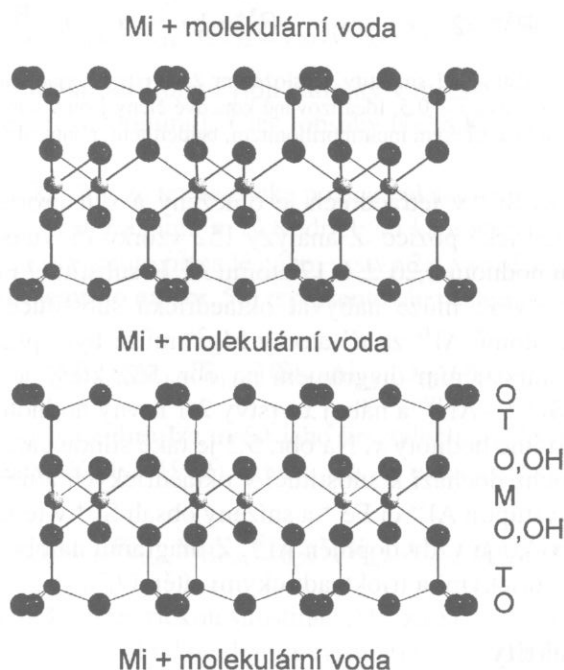


Kapitola 5.

Minerály skupiny smektitů

5.1 Struktura a krystalochemie

Jílové minerály této skupiny se vyskytují v podobě velmi malých krystalků s často porušenou strukturou, což je hlavní důvod, proč nebyla dosud jednoznačně vyřešena jejich struktura, i když byla předmětem zájmu řady prací již od roku 1933. V tomto roce navrhli Hofman *et al.* (1933) základní představu o vrstevné struktuře těchto minerálů, která byla postupně upravována podle aktuálních poznatků a to například Hendricksem (1942), Méringem (1946, 1975), MacEwanem (1961), Grimem (1968). Všeobecně přijatá teorie o strukturní stavbě těchto minerálů vychází z toho, že jejich struktura je složena z dioktaedrických nebo trioktaedrických vrstev 2:1, mezi nimiž jsou vyměnitelné kationty, společně s jejich hydratačními obaly, které jsou tvořeny molekulární vodou (obr. 5.1).

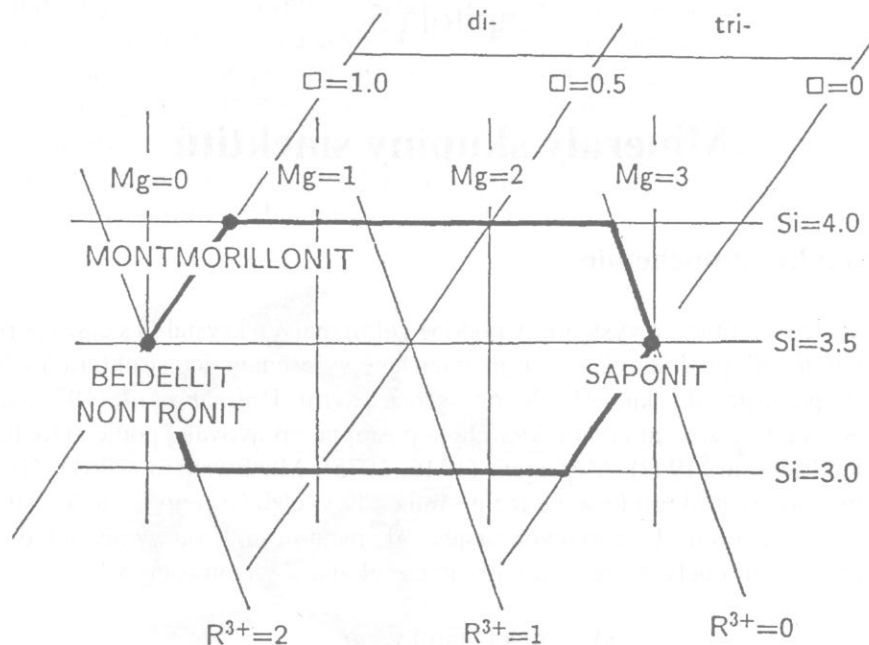


Obr. 5.1. Schematické zobrazení struktury dioktaedrického smektitu (pohled podél osy X). Pozice kationtů v oktaedrické síti jsou označeny M, v tetraedrické síti T a mezivrstevní kationty jsou označeny Mi.

Podle dosud publikovaných výsledků se předpokládá, že struktura vrstev 2:1 je podobná slídám a také mřížkové parametry a a b se pohybují v podobných rozmezích ($a = 5,1 - 5,3 \text{ \AA}$, $b = 9,0 - 9,3 \text{ \AA}$) a to v závislosti na chemickém složení a na tom zda jde o dioktaedrický či trioktaedrický smektit. Chemické složení smektitů lze tedy vyjádřit obecným krystalochemickým vzorcem:



kde M_i jsou mezivrstevní vyměnitelné kationty, jimiž je kompenzován náboj x vrstvy 2:1, kde $x = 6 + w - 3y - 2z - u$. Vystupují-li jako M_i jednomocné kationty (nejčastěji Na^+ a K^+), platí za předpokladu plné kompenzace náboje, že jejich obsah $v = x$. Pro dvojmocné kationty (nejčastěji Ca^{2+}) pak analogicky platí, že $v = x/2$. Veličinou R jsou, podobně jako u předešlých minerálních skupin, označeny oktaedrické kationty. Mezi R^{2+} náleží především Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} a mezi R^{3+} pak Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} . Jako R^+ vystupuje především Li^+ .



Obr. 5.2. Kompoziční diagram představující smektity se složením 2:1 vrstvy, vyjádřené vzorcem $(\text{Al}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mg}, \square)_{3,0} (\text{Si}, \text{Al})_{4,0} \text{O}_{10} (\text{OH})_2$ a nábojem této vrstvy $x = 0,5$. Idealizované koncové členy jsou v této soustavě $(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})^{(\text{VI})} - \text{Mg}^{(\text{VI})} - \square - \text{Si}^{(\text{IV})} - \text{Al}^{(\text{IV})}$ reprezentovány dioktaedrickým montmorillonitem, beidellitem, nontronitem a trioktaedrickým saponitem.

Rozsah substituce Al^{3+} za Si^{4+} v tetraedrech je omezený a v naprosté většině případů nepřesahuje 0,5 atomu Al na 4 tetraedrické pozice. Z analýzy 152 vzorků dioktaedrických smektitů odvodili Grim a Güven (1978) střední hodnotu $0,20 \pm 0,17$ atomu Al. K substituci Fe^{3+} za Si^{4+} dochází u smektitů výjimečně. Jiné rozsahy však může nabývat oktaedrická substituce, neboť například náhrada Al^{3+} za Fe^{3+} , nebo náhrada 2 atomů Al^{3+} za tři atomy Mg^{2+} může být úplná. Právě tuto skutečnost si můžeme dobře znázornit kompozičním diagramem na obr. 5.2, který je konstruován pro soustavu $(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})^{(\text{VI})} - \text{Mg}^{(\text{VI})} - \square - \text{Si}^{(\text{IV})} - \text{Al}^{(\text{IV})}$ a náboj x vrstvy 2:1 rovný hodnotě 0,5. Snadnou úpravou lze získat obdobné diagramy pro jiné hodnoty x . Na obr. 5.2 je také silnou čarou vymezeno možné substituční pole pro smektity, u nichž dochází k substituci v oktaedrických a/nebo tetraedrických pozicích. V oktaedrech zde jako R^{3+} vystupují Al^{3+} či Fe^{3+} a snížený obsah Si^{4+} v tetraedrech (horizontální linie) znamená, že zbytek do sumy 4,0 je vždy doplněn Al^{3+} . Z diagramu na obr. 5.2 je také dobře viditelná smluvní hranice mezi dioktaedrickými a trioktaedrickými sítěmi ($\square_{0,5}$).

5.1.1 Dioktaedrické smektity

Podle typu oktaedrické a tetraedrické substituce můžeme pak hovořit o koncových členech dioktaedrických smektitů, jimiž jsou montmorillonit, beidellit, nontronit a volkonskoit.

Montmorillonit je charakteristický tím, že tetraedrické pozice nevykazují žádnou, nebo jen velmi malou míru substituce Al^{3+} za Si^{4+} . Náboj vrstvy 2:1 je tak vyvolán především oktaedrickou substitucí. Idealizovaný montmorillonit je proto na obr. 5.2 reprezentován následujícím krystalochemickým vzorcem:



Především proměnlivost v chemickém složení montmorillonitů vedla například Grima a Kulbického (1961), stejně jako Schultze (1969) k rozdělení montmorillonitů na několik typů, někdy označených názvy lokalit. Mezi nejčastěji uváděné patří:

1. Typ Wyoming, s relativně nízkým nábojem vrstvy 2:1, reprezentovaný následujícím vzorcem:



2. Typ Chambers (někdy označovaný jako typ Cheto), se středním nábojem vrstvy 2:1, reprezentovaný následujícím vzorcem:



3. Typ Otay, s vysokým nábojem vrstvy 2:1, reprezentovaný následujícím vzorcem:



4. Typ Fe-montmorillonitu s obsahem celkového Fe v oktaedrech, který přesahuje hodnotu 0,3.

Zejména typ Chambers (Cheto) se liší od typu Wyoming také tím, že u něj dochází k odlišnému chování v teplotním poli a to v intervalu teplot 100 – 500 °C (větší úbytek vody). Jako příklad reálného složení montmorillonitu lze uvést krystalochemický vzorec montmorillonitu z lokality Ivančice (Česká republika), který má velmi nízkou míru tetraedrické substituce Al^{3+} za Si^{4+} a celkový náboj vrstvy 2:1 je vyvolán především oktaedrickou substitucí Mg^{2+} za R^{3+} :

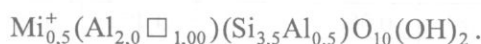


Vyšší míru tetraedrické substituce vykazuje například montmorillonit z lokality Jelšový Potok (Slovensko), jehož krystalochemický vzorec je následující:



V uvedených vzorcích obou montmorillonitů jsou kationty v mezivrstvě formálně přepočítány na Mi^+ , ale v obou přírodních vzorcích zde dominuje Ca^{2+} (obsahy Na^+ a K^+ jsou nižší).

Beidellit je charakteristický tím, že tetraedrické pozice vykazují substituci Al^{3+} za Si^{4+} a oktaedrická substituce R^{2+} za Al^{3+} (jež je dominantním oktaedrickým kationtem) je malá nebo dokonce žádná. Na rozdíl od montmorillonitu je v tomto případě náboj vrstvy 2:1 vyvolán především tetraedrickou substitucí. Idealizovaný beidellit je proto na obr. 5.2 reprezentován následujícím krystalochemickým vzorcem:



Jako příklad reálného složení beidellitu lze uvést jeho krystalochemický vzorec z lokality Black Jack Mine, Idaho (Weir a Greene-Kelly, 1962), který má v oktaedrických pozicích extrémně malý obsah Mg^{2+} a Fe^{3+} :



Nontronit vykazuje rovněž tetraedrickou substituci Al^{3+} za Si^{4+} a oktaedrická substituce R^{2+} za R^{3+} je malá nebo dokonce žádná. Na rozdíl od beidellitu vystupuje však u nontronitu jako dominantní oktaedrický kationt Fe^{3+} . Idealizovaný nontronit je proto na obr. 5.2 reprezentován následujícím krystalochemickým vzorcem:



Krystalochemický vzorec reálného nontronitu z lokality Garfield (stát Washington, USA) uvádí Beson *et al.* (1983). Tento je zajímavý především tím, že Si^{4+} je v tetraedrech substituován nejen Al^{3+} , ale i Fe^{3+} :



Volkonskoit má substituován, podobně jako nontronit, tetraedrický Al^{3+} za Si^{3+} , ale jako dominantní oktaedrický kationt zde vystupuje Cr^{3+} . Typické složení tohoto smektitu může být vyjádřeno krystalochemickým vzorcem (Mackenzie, 1984) volkonskoitu z lokality Ohansk (Rusko):



Cipurskij a Dric (1984) odvodili souřadnice atomů dioktaedrického smektitu pro dva strukturální modely (tab. 5.1) a podobně jako další autoři (např. Zvjagin a Pinsker, 1949; Méring a Oberlin, 1967) předpokládají u těchto smektitů monoklinickou základní buňku se dvěma možnými grupami $C2/m$ a $C2$. První model předpokládá, že jsou kationty obsazeny dvě *cis* oktaedrické pozice M2 a M3, zatímco pozice M1 (*trans*) zůstává neobsazena. U druhého modelu je obsazena jedna z *cis* pozic a *trans* pozice. Podle Cipurského a Drice (1984) mohou být oba typy oktaedrických sítí zastoupeny ve strukturách dioktaedrických smektitů v různém poměru, ale nejčastější je zastoupení neobsazených *trans* pozic. Také hodnota parametru c a monoklinického úhlu β je u smektitů velmi variabilní a závisí na typu mezivrstvního kationtu a počtu (i uspořádání) molekul vody v mezivrství. Strukturální data uvedená v tab. 5.1 byla odvozena pro dioktaedrický smektit, jehož mezivrství bylo plně saturováno ionty K^+ (K-smektit). Hodnota $c \cdot \sin\beta$ se pro jednovrstevnou monoklinickou buňku (1M) K-smektitů pohybuje mezi 10,1 a 10,2 Å. Monoklinický úhel β se pak pohybuje mezi 99 a 101°. Vyšší hodnoty $c \cdot \sin\beta$ vykazují za běžné laboratorní vlhkosti Na-smektity (12,3 – 12,6 Å) a Ca-smektity (okolo 15,3 Å). Uvedené hodnoty $c \cdot \sin\beta$ pro buňku 1M, které jsou ekvivalentní často udávané mezivrstvní vzdálenosti, jsou jen přibližné a přesnější data pro definovanou vlhkost prostředí jsou uvedena například MacEwanem a Wilsonem (1980).

Tabulka 5.1. Frakční souřadnice atomů dioktaedrického K-smektitu, odvozené Cipurským a Dricem (1984) pro dva strukturální modely, jejichž celkovou symetrii lze popsat grupami $C2/m$ a $C2$. Jako M1, M2 a M3 jsou označeny pozice oktaedrických kationtů (i vakance) a jako T1 a T2 pozice tetraedrických kationtů.

Atom	$C2/m$			$C2$		
	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
M1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
M2	0,000	0,333	0,000	0,000	0,321	0,000
M3	0,000	0,667	0,000	0,000	0,654	0,000
T1	0,417	0,329	0,270	0,432	0,333	0,270
T2	0,471	0,671	0,270	0,432	0,662	0,270
K	0,500	0,000	0,500	0,500	0,000	0,500
O1	0,481	0,500	0,320	0,489	0,496	0,335
O2	0,172	0,728	0,335	0,173	0,725	0,335
O3	0,172	0,272	0,335	0,170	0,268	0,320
OH	0,419	0,000	0,105	0,334	-0,024	0,105
O4	0,348	0,691	0,110	0,417	0,656	0,109
O5	0,348	0,309	0,110	0,343	0,347	0,109

5.1.2 Trioktaedrické smektity

Podle Güvena (1988) lze trioktaedrické smektity rozdělit do tří následujících skupin:

1. Smektity s dominantním Mg^{2+} v oktaedrech, u nichž je náboj vrstvy 2:1 vyvolán především oktaedrickou substitucí jednomocného Li^+ za Mg^{2+} , případně přítomností malého podílu neobsazených oktaedrů. Tyto smektity jsou reprezentovány řadou *hektorit-stevensit*.
2. Smektity u nichž dominují v centrálních pozicích oktaedrů kationty jako Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} nebo Mn^{2+} . Pro jejich odlišení se většinou užívá předpona označující dominantní kation, jako například Ni-smektit, či Mn-smektit, snad jen s výjimkou Zn-smektitu, který má speciální název *sauconit*.

3. Smektity s Mg^{2+} a Fe^{2+} , jako dominantními oktaedrickými kationty, u nichž je náboj vrstev 2:1 vyvolán především tetraedrickou substitucí Al^{3+} za Si^{4+} . Tyto jsou reprezentovány členy řady mezi *saponitem* (s dominantním Mg^{2+}) a *Fe-saponitem* (s dominantním Fe^{2+}).

Hektorit má částečně substituován dominantní oktaedrický kation Mg^{2+} za Li^+ a jeho složení může být vyjádřeno krystalochemickým vzorcem (Ames *et al.*, 1958):



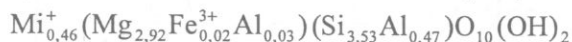
Stevensit má jako dominantní oktaedrický kationt Mg^{2+} , s malým podílem substituovaného Li^+ a neobsazených oktaedrů. Jeho složení je udáváno Kösterem (1982) jako:



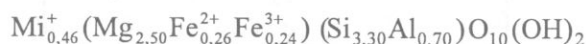
Saponit je charakteristický tím, že tetraedrické pozice vykazují substituci Al^{3+} za Si^{4+} a oktaedrická substituce dominujícího Mg^{2+} je malá nebo dokonce žádná. Náboj vrstvy 2:1 je vyvolán především tetraedrickou substitucí. Idealizovaný saponit je proto na obr. 5.2 reprezentován následujícím vzorcem:



Jako příklad reálného složení saponitu, které je blízké idealizovanému, lze podle Köstera (1982) uvést vzorec s extrémně malým obsahem Al^{3+} a Fe^{3+} v oktaedrických pozicích:



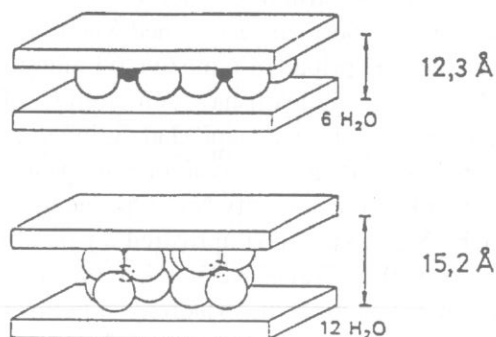
Klasický saponit z Kozákova má v oktaedrech větší obsah Fe^{2+} , Fe^{3+} a jeho složení je podle Suquet a Pezerat (1987) vyjádřeno následujícím vzorcem:



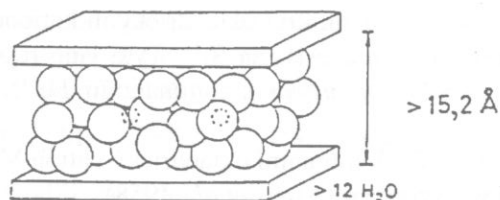
Představa o struktuře vrstev trioktaedrických smektitů se odvíjí ze strukturně zpřesněných trioktaedrických slíd typu biotitů (např. Takeda a Ross, 1975) či ze struktury trioktaedrického Mg-vermikulitu, kterou zpřesnili Shirozu a Bailey (1966). Právě struktura vermikulitu je velmi blízká struktuře těchto smektitů, neboť také ona má v mezivrství molekulární vodu, ale v mezivrství dominují kationty Mg^{2+} . Z podobnosti struktur trioktaedrických smektitů a vermikulitů vychází i významné práce Suquet *et al.* (1975) a Suquet a Pezerat (1987), kde jsou diskutovány nejen otázky související se strukturním uspořádáním trioktaedrických smektitů, ale také s jejich důležitými vlastnostmi (hydratační schopnost, bobtnavost).

5.1.3 Mezivrství

Jak již bylo řečeno, v mezivrství smektitů mohou vystupovat jak jednomocné (především Na^+ , K^+), tak i dvojmocné (Ca^{2+} , Mg^{2+}) kationty. Tyto kompenzují negativní náboj vrstev 2:1, což znamená, že při náboji $x = 0,5$ na vzorcovou jednotku obsadí jednomocné kationty polovinu možných pozic v mezivrství, zatímco dvojmocné kationty obsadí jen jednu čtvrtinu těchto pozic.

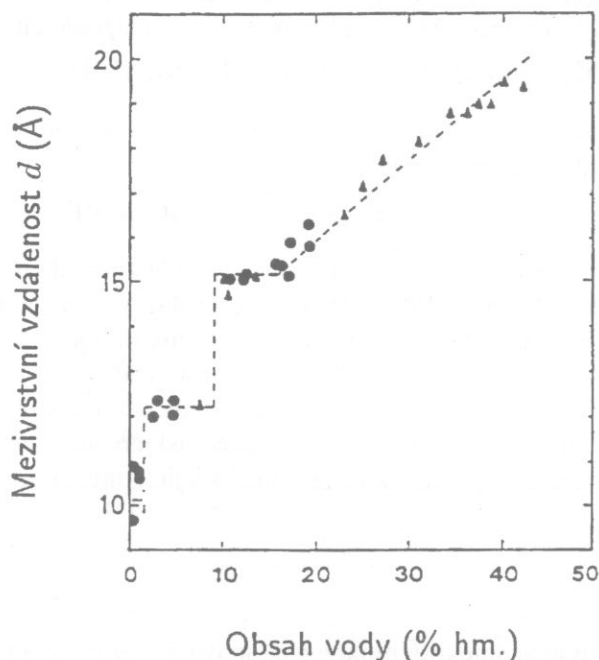


Obr. 5.3. pokračování na druhé straně



Obr. 5.3. Schematické zobrazení mezivrsteví smektitu s jedno-, dvoj- a vícevrstevným uspořádáním molekul vody. „Destičkami“ jsou znázorněny vrstvy 2:1, prázdnými kroužky molekuly vody a plnými mezivrstevní kationty (podle Jasmunda a Lagalyho, 1993).

Pozice mezivrstevních kationtů ve struktuře nebyla dosud strukturní analýzou prokázána, ale dosavadní představy, opírající se o nepřímá měření ukazují, že kationty mají tendenci k obsazení pozic přibližně nad volným středem tetraedrických prstenců a mají-li odpovídající velikost, pak mohou být v těchto místech dokonce do tetraedrické sítě mírně zanořeny. Která z těchto míst to přednostně jsou, může být ovlivněno lokálním rozložením náboje (což souvisí například s místem, kde v tetraedrické síti dochází k substituci Al^{3+} za Si^{4+}).



Obr. 5.4. Změny v hodnotách mezivrstevní vzdálenosti v závislosti na obsahu vody ve vzorku dioctaedrického smektitu (podle Jasmunda a Lagalyho, 1993).

Mezi důležité problémy, související se strukturou mezivrsteví, patří také uspořádání molekul vody, které vytváří hydratační obaly kationtů. Seriózní data z nedávné doby (Koster van Groos a Guggenheim, 1990) ukazují, že na jeden atom K připadají v mezivrsteví montmorillonitu 3 – 4 molekuly H_2O , 4 – 5 molekul na jeden atom Na a až 13 molekul na jeden atom Ca. Uspořádání molekul vody bylo modelováno metodami molekulární simulace a například Skipper *et al.* (1991) uvádí, že jsou-li v mezivrsteví jako kationty Na^+ , pak je tendence k vytváření jedné vrstvy molekul H_2O , která leží uprostřed mezivrsteví a je z obou stran obklopena kationty Na^+ . Opačné uspořádání je pravděpodobné, jsou-li v mezivrsteví kationty Ca^{2+} nebo Mg^{2+} , které leží uprostřed a jsou obklopeny dvěma vrstvami molekul H_2O . Tím je také možno vysvětlit výrazně větší mezivrstevní vzdálenost u Ca-smektitů, než u Na-smektitů. Návrhy jednorozměrných modelů, vyjádřených pomocí z-ových souřadnic atomárních pozic, jsou pro obě popsána uspořádání uvedeny v tab. 5.2. Lze tedy konstatovat, že uspořádání a množství molekul vody v mezivrsteví smektitů výrazně ovlivňuje mezivrstevní vzdálenost d , která se

s větším počtem molekul H_2O výrazně zvyšuje. Podle toho vydělují Jasmund a Lagaly (1993) tři možná stadia (obr. 5.3):

1. Mezivrstevní vzdálenost je přibližně rovna 12.5 Å a molekuly vody tvoří jednu vrstvu.
2. Mezivrstevní vzdálenost je přibližně rovna 15.2 Å se dvěma vrstvami molekul vody.
3. Mezivrstevní vzdálenost je větší než 15.2 Å se třemi či více vrstvami molekul vody (toto stádium odpovídá vysokému stupni hydratace).

Třem uvedeným stádiím odpovídá experimentálně zjištěný skokový nárůst mezivrstevní vzdálenosti při postupné hydrataci dioctaedrického smektitu, který je dobře viditelný na obr. 5.4, kde je vynesena mezivrstevní vzdálenost proti procentickému obsahu vody v mezivrsteví. Jak uvádí Jasmund a Lagaly (1993), nemění se tedy mezivrstevní vzdálenost při zvyšování obsahu vody plynule, ale skokem vždy po dosažení jisté hydratační úrovně. Po dosažení druhého stádia a při pokračující hydrataci však již mezivrstevní vzdálenost roste plynule.

Tabulka 5.2. Absolutní atomární souřadnice z (v Å) a počet atomů n se stejnou souřadnicí z , vztažený na dvě vzorcové jednotky dioctaedrických strukturních modelů Na- a Ca-montmorillonitů. Počátek je položen do roviny bazálních kyslíků vrstvy 2:1.

Na-montmorillonit			Ca-montmorillonit		
Atom	n	z (Å)	Atom	n	z (Å)
O	6,00	0,00	O	6,00	0,00
Si	4,00	0,58	Si	4,00	0,58
O,OH	6,00	2,24	O,OH	6,00	2,24
$M^{(1)}$	4,00	3,29	$M^{(1)}$	4,00	3,29
O,OH	6,00	4,34	O,OH	6,00	4,34
Si	4,00	6,00	Si	4,00	6,00
O	6,00	6,58	O	6,00	6,58
Na	0,50	8,04	H_2O	3,00	9,31
H_2O	3,00	9,59	Ca	0,50	10,93
Na	0,50	11,14	H_2O	3,00	12,55
O	6,00	12,60	O	6,00	15,28

⁽¹⁾ Předpokládané obsazení pozic oktaedrických kationtů $M = Al_{3,0}Mg_{1,0}$.

5.1.4 Strukturní uspořádání a rtg. difrakční obraz smektitů

Doposud byly diskutovány možnosti strukturního uspořádání v rámci jedné základní strukturní jednotky smektitů, tj. v mezivrsteví a ve vrstvách 2:1. Podobně jako u jiných fylosilikátů, je z hlediska celkového strukturního uspořádání smektitů důležitý i vzájemný klad stavebních jednotek na sebe ve směru kolmém k vrstvám. Stavební jednotky je u struktur smektitů možno vybrat stejně jako u slíd, tj. tak, že ji tvoří polovina vrstvy 2:1 a polovina přilehlého mezivrsteví.

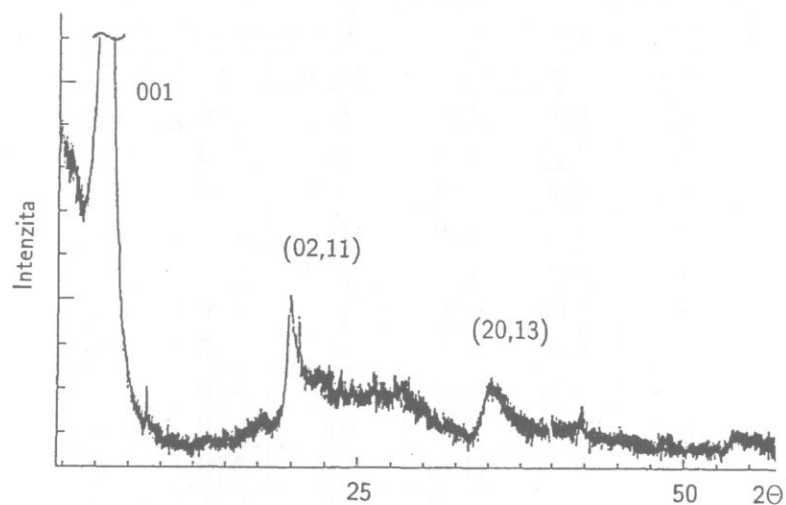
U slíd způsobuje fixační efekt mezivrstevních kationtů, že tetraedrické sítě přilehlé k mezivrsteví nejsou mezi sebou posunuty. Ve struktuře smektitů je podobný fixační efekt potlačen především díky existenci hydratačních obalů mezivrstevních kationtů a neúplně obsazenému mezivrsteví těmito kationty. To může být jeden z hlavních faktorů, proč je u smektitů periodický klad stavebních jednotek často narušen a existence uspořádaných polytypů je u smektitů naprosto výjimečná.

Jak již bylo diskutováno v předchozích kapitolách, můžeme také v případě smektitů rozlišit tři základní způsoby uspořádání:

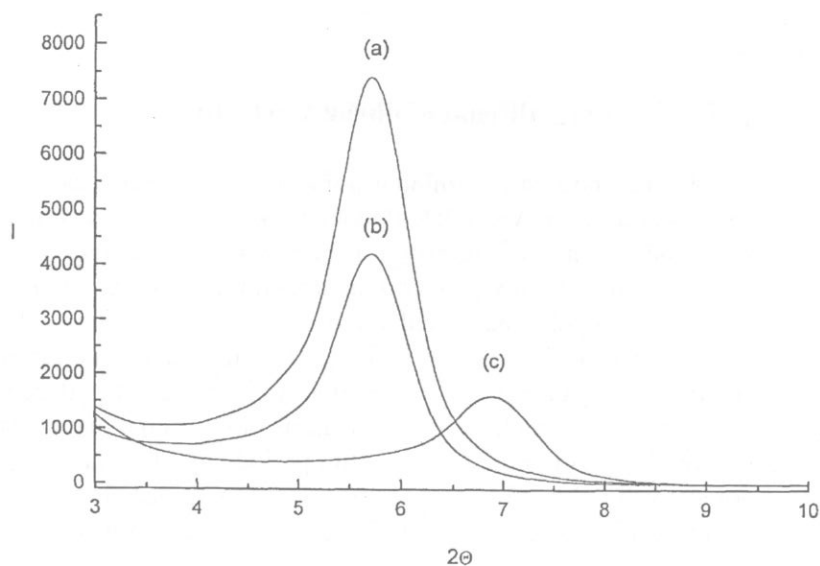
1. *Pravidelné uspořádání.* V tomto případě dochází ke vzniku trojrozměrně periodických struktur (polytypů) s pravidelným kladem dvojrozměrně periodických stavebních jednotek struktury

a difrakční obraz pak obsahuje jen ostré a dobře vyvinuté difrakční linie. Jak již bylo řečeno, je u smektitů takový difrakční obraz a způsob uspořádání struktury naprosto výjimečný.

2. *Nepravidelné uspořádání I. druhu.* Toto uspořádání nevede ke vzniku trojrozměrně periodických struktur, ale při kladu dvojrozměrně periodických stavebních jednotek struktury je zachován ještě jistý druh pořádku, neboť je vždy využita jedna z konečného počtu možností, které jsou pro klad jednotek k dispozici. Výběr těchto možností je však, na rozdíl od pravidelného uspořádání, nahodilý, čímž se periodicitu ve směru kolmém na vrstvy ztrácí. Tento fenomén ovlivňuje difrakční obraz tak, že difrakce hkl s $k \neq 3n$ jsou difúzní a je u smektitů mnohem častější nežli uspořádání pravidelné.
3. *Nepravidelné uspořádání II. druhu - turbostratické.* Toto uspořádání rovněž nevykazuje periodicitu ve směru kolmém na vrstvy, ale při kladu dvojrozměrně periodických 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. U smektitů dochází k tomuto nahodilému kladu především na rozhraní mezivrstev a vrstev 2:1. V tomto případě obsahuje difrakční obraz pouze difrakce $00l$ a tzv. difúzní (hk) pásy (obr. 5.5). Tento fenomén je možno pozorovat u smektitů velmi často.



Obr. 5.5. Část rtg. difrakčního záznamu Ca-montmorillonitu s turbostratickým uspořádáním (záření $\text{CuK}\alpha$). Indexy difúzních pásů difrakcí $02l, 11l$ a $20l, 13l$ jsou zkráceně označeny jako (02,11) a (20,13).

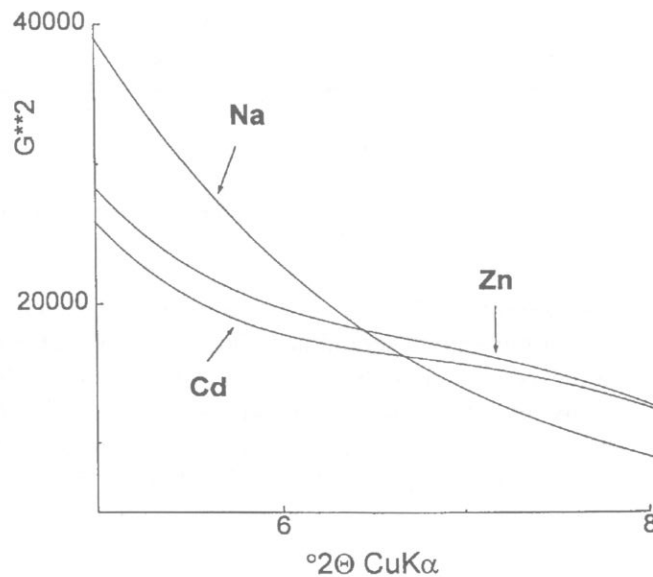


Obr. 5.6. Rtg. difrakční profily bazální difrakce 001 (a) Ca-nontronitu, (b) Ca-montmorillonitu a (c) Na-montmorillonitu. Intenzitní škála (I) je udána v absolutních jednotkách a pro srovnání je stejná, jako na dalších obr. 5.8a,b. Použité záření: $\text{CuK}\alpha$.

Právě častá existence turbostratického uspořádání smektitů totiž zapřičiňuje, že pro hodnocení smektitů máme většinou k dispozici jen difrakce 001. Příklad takového difrakčního záznamu Ca-montmorillonitu je uveden na obr. 5.5, z něhož je patrná přítomnost velmi silné první bazální difrakce 001 a difúzních pásů (02,11), (20,13). Indexace bazálních difrakcí je smluvně vztahována k jednovrstevné základní buňce. Právě poloha první bazální difrakce je často využívána k důležitým diagnostickým účelům, neboť podle její d -hodnoty, která odpovídá mezivrstevní vzdálenosti, můžeme odlišit například Ca-formu montmorillonitu od jeho Na-formy (obr. 5.6, tab. 5.3). Tvar profilu bazálních difrakcí je však také ovlivněn řadou faktorů a mezi nejdůležitější z nich patří vliv velikosti krystalitů (lineární velikosti koherentně rozptylujících domén struktury) ve směru kolmém k vrstvám. Se zmenšující se velikostí krystalitů dochází k rozšiřování profilů a právě hodnota tzv. pološířky (šířka profilu v jeho poloviční výšce) bývá využívána ke stanovení lineární velikosti krystalitů (viz kap. 3.4). Jedná-li se o vzorek s velmi malými krystalitami a rozšířenými difrakčními profily, pak může u difrakcí při nízkých úhlech docházet také k posunům v polohách jejich maxim. To se dotýká především prvních bazálních difrakcí a chceme-li pak získat jejich skutečnou d -hodnotu, reprezentující mezivrstevní vzdálenost, doporučuje se experimentální profil korigovat a to nejméně na vliv úhlově závislého L_p (Lorenz-polarizačního) faktoru a strukturního faktoru vrstvy. Při velmi malých krystalitech s konečnou velikostí nedochází k rozptylu záření jen v Braggových difrakčních úhlech a jeho intenzitu lze proto vyjádřit jako:

$$I(\Theta) \sim \Phi(\Theta) \cdot G^2(\Theta) \cdot L_p(\Theta)$$

kde $G(\Theta)$ je strukturní faktor vrstvy, $L_p(\Theta)$ je Lorenz-polarizační faktor a $\Phi(\Theta)$ je interferenční funkce. Všechny veličiny jsou úhlově závislé na Θ .



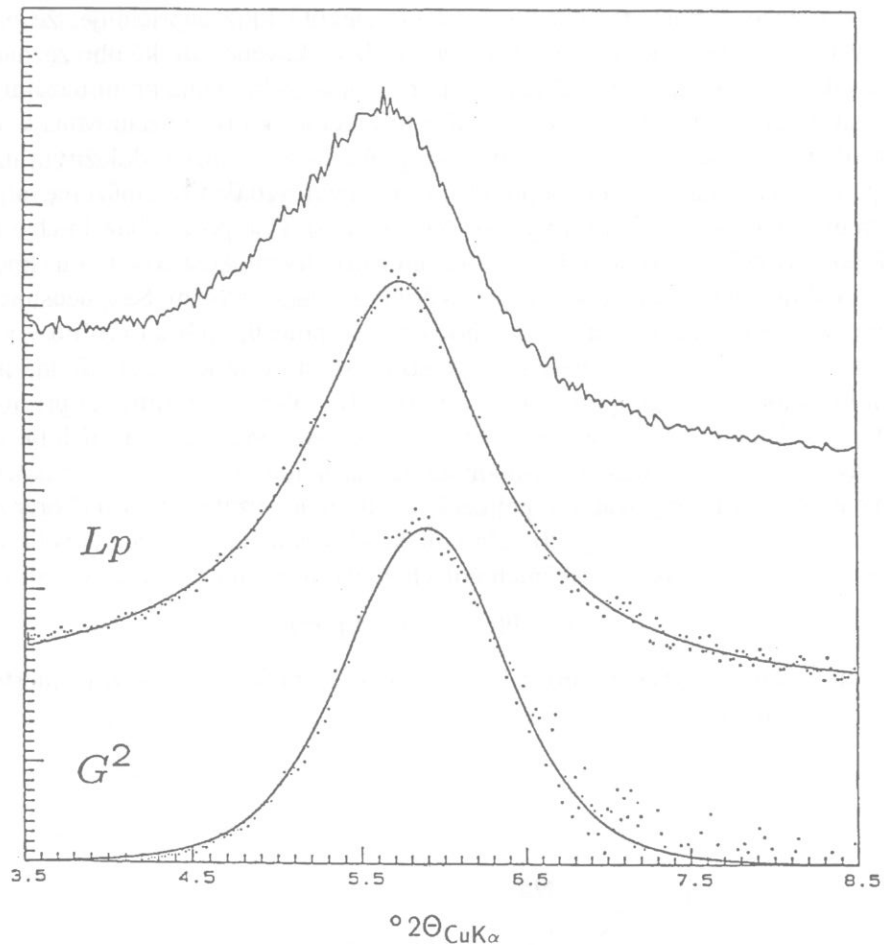
Obr. 5.7a. Vypočítaný průběh kvadrátů strukturních faktorů vrstvy $G^2(\Theta)$ pro Na-montmorillonit s jednou vrstvou molekul vody v mezivrstvích a pro Cd-montmorillonit a Zn-montmorillonit se dvěma vrstvami molekul vody.

Chceme-li tedy z experimentálního intenzitního profilu difrakce 001 získat „čistou“ interferenční funkci $\Phi(\Theta)$, pak jej musíme korigovat na L_p -faktor, jehož průběh lze vyjádřit jako:

$$L_p(\Theta) = \frac{1 + \cos^2 2\Theta}{\sin \Theta^2 \cos \Theta}$$

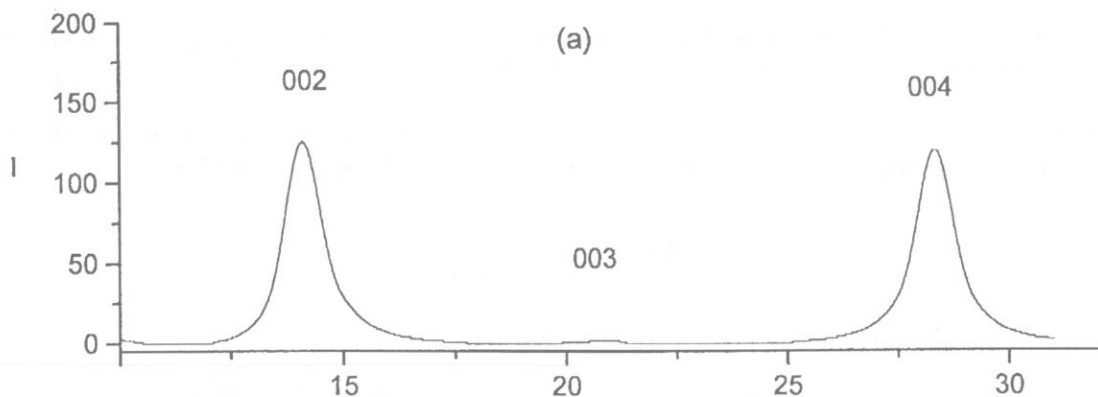
a na strukturní faktor vrstvy, jehož průběh lze vypočítat jako:

$$G(\Theta) = \sum f_j \left(\frac{\sin \Theta}{\lambda} \right) \cos \left(\frac{4\pi z_j \sin \Theta}{\lambda} \right) + i \sum f_j \left(\frac{\sin \Theta}{\lambda} \right) \sin \left(\frac{4\pi z_j \sin \Theta}{\lambda} \right),$$

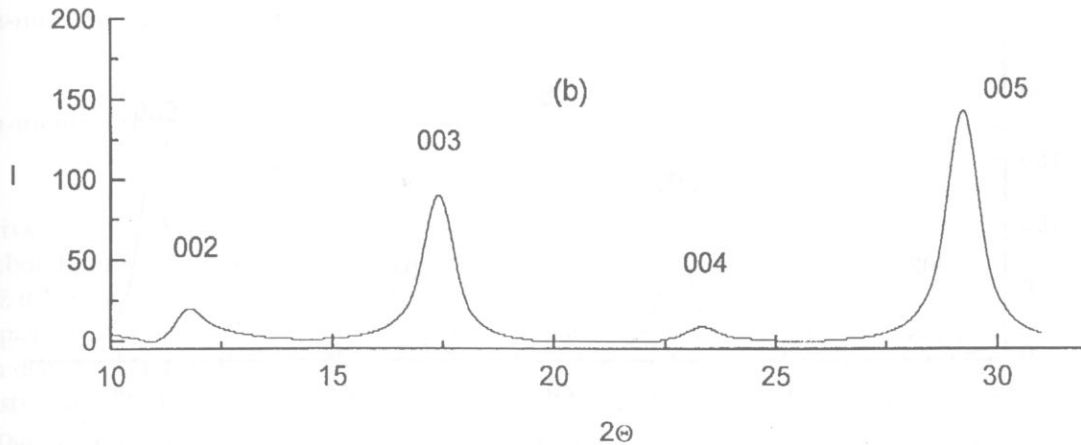


Obr. 5.7b. Rtg. difrakční profil první bazální difrakce Ca-montmorillonitu před korekcí (nahore) s $d_{001} = 15,7 \text{ \AA}$, po korekci na $L_p(\Theta)$ ($d_{001} = 15,5 \text{ \AA}$) a po další korekci na $G^2(\Theta)$ ($d_{001} = 15,2 \text{ \AA}$).

kde λ je vlnová délka použitého záření, $j = 1, 2, 3, \dots, n$ je počet atomů, f_j jsou atomové faktory pro jednotlivé atomy a z_j jsou jejich absolutní z -ové souřadnice. Do výpočtu $G^2(\Theta)$ jsou zahrnuty jen atomy jedné vrstvy 2:1 a přilehlého mezivrství (souřadnice pro Na- a Ca-montmorillonit viz tab. 5.2). Jako příklad jsou na obr. 5.7a uvedeny průběhy strukturního faktoru vrstvy pro Na-, Cd- a Zn-montmorillonitu (Weiss *et al.*, 1998b). Popsaná korekce experimentálního profilu difrakce 001 u Ca-montmorillonitu vedla k posunu v poloze jeho maxima z $15,7 \text{ \AA}$, na $15,2 \text{ \AA}$, (obr. 5.7b) a u Na-montmorillonitu z $12,9 \text{ \AA}$, na $12,6 \text{ \AA}$.



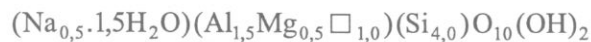
Obr. 5.8a. pokračování na další straně



Obr. 5.8a. Rtg. difrakční profily bazálních difrakcí vyšších řádů (a) Na-montmorillonitu a (b) Ca-montmorillonitu. Intenzitní škála (I) je udána v absolutních jednotkách a pro srovnání je stejná, jako na obr. 5.6 a 5.8b. Použité záření: $\text{CuK}\alpha$.

U smektitů je intenzita bazálních difrakcí vyšších řádů výrazně nižší, než intenzita difrakcí 001, takže při běžném difrakčním experimentu často zanikají v pozadí. Existují však difrakční techniky (např. použití vysoce orientovaného preparátu), pomocí nichž lze intenzitu bazálních difrakcí zvýraznit a tyto pak využít například k podrobnější identifikaci smektitu. Poloha a distribuce intenzity bazálních difrakcí je ovlivněna nejen složením mezivrstev smektitů, ale také možnou přítomností vysoce rozptylujících prvků (např. Fe či Mn) v oktaedrech.

Vliv složení mezivrstev na difrakční obraz je demonstrován na obr. 5.8a, kde jsou porovnány výrazně odlišné distribuce bazálních difrakcí vyšších řádů v Na- a Ca-montmorillonitu. Rtg. difrakční záznamy obou montmorillonitů, obsahující pouze profily bazálních difrakcí (obr. 5.6 a 5.8a), byly vypočítány na základě atomárních souřadnic, které jsou uvedeny v tab. 5.2. Na-montmorillonit je zde reprezentován vzorcem:

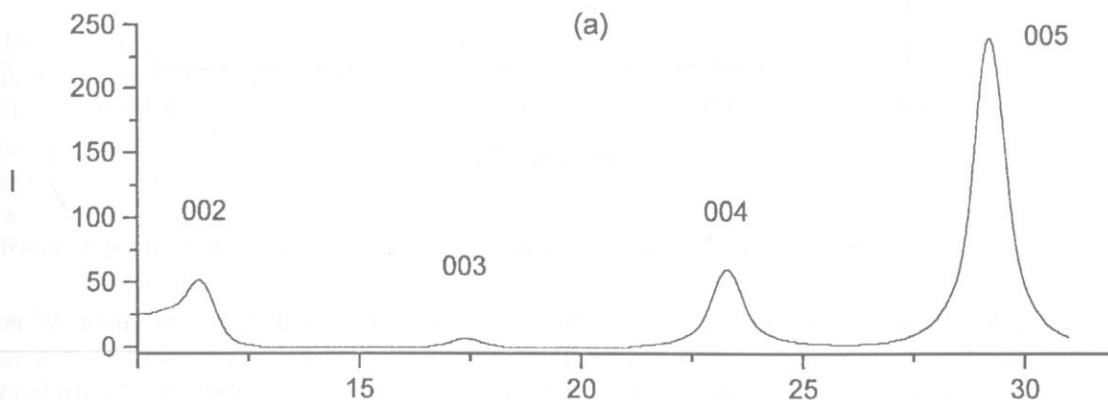


a Ca-montmorillonit má stejné složení vrstvy 2:1, ale liší se od něj jen následujícím složením mezivrstev: $(\text{Ca}_{0,25} \cdot 3,0\text{H}_2\text{O})$.

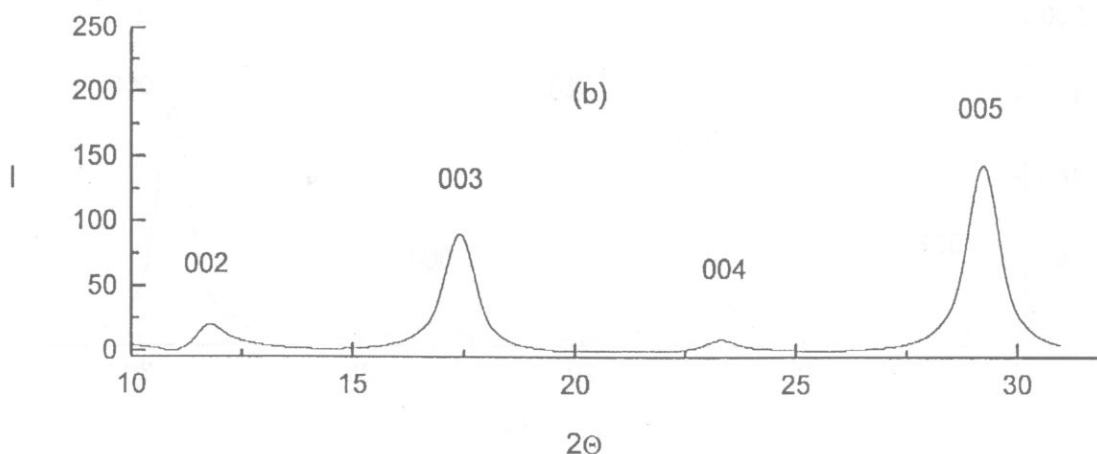
Vliv obsazení oktaedrických pozic je zřejmý z obr. 5.8b, kde jsou porovnány vypočítané distribuce bazálních difrakcí Ca-montmorillonitu a Ca-nontronitu, který má v oktaedrech jen Fe (uspořádání v mezivrsteví je v obou případech stejné) a jeho složení je zde reprezentováno vzorcem:



Na obr. 5.8b je zřetelně viditelná změna v intenzitě difrakcí s tím, že substituce Fe za Al(Mg) v oktaedrech vede ke zvýšení intenzity difrakcí 004 a 005, zatímco k opačnému jevu dochází u difrak-



Obr. 5.8b. pokračování na další straně

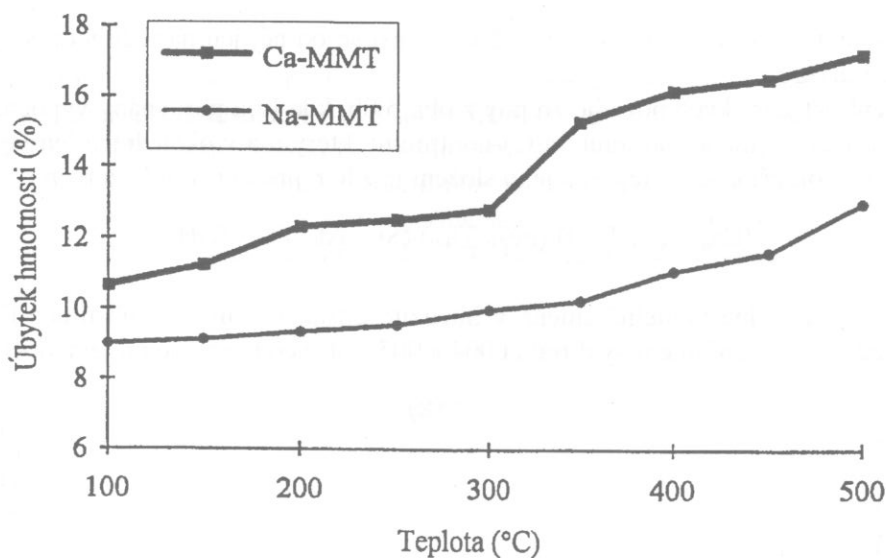


Obr. 5.8b. Rtg. difrakční profily bazálních difrakcí vyšších řádů (a) Ca-nonttronitu a (b) Ca-montmorillonitu. Intenzitní škála (I) je udána v absolutních jednotkách a pro srovnání je stejná, jako na obr.5.6 a 5.8a. Použité záření: $\text{CuK}\alpha$.

ce 003. Jak je vidět z obrázku 5.6, vede tato substituce také ke zvýšení intenzity difrakce 001. Montmorillonit a nonttronit se sice liší tetraedrickou substitucí, ale zásadní vliv na změny v intenzitách difrakcí má přítomnost Fe v oktaedrech.

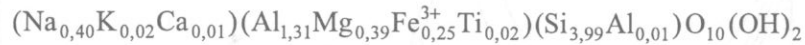
5.2 Dehydratace a rehydratace smektitů

Mezi velmi důležité vlastnosti smektitů patří jejich schopnost přijímat a odevzdávat vodu v závislosti na prostředí a vnějších podmínkách, jimž je smektit vystaven. Jak již bylo uvedeno v předchozím textu této kapitoly, jde především o modifikaci struktury mezivrstevního prostoru.



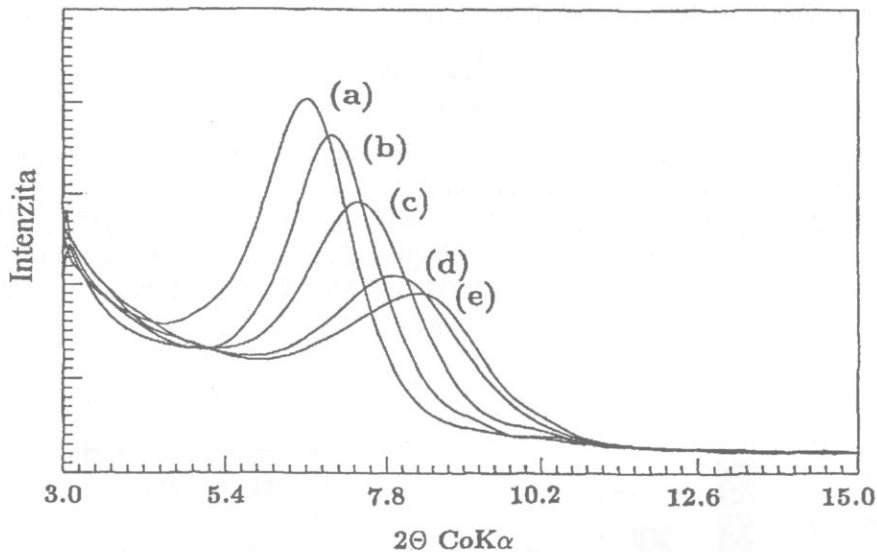
Obr. 5.9. Úbytek hmotnosti (Δm) Ca-, a Na-montmorillonitu (MMT) v závislosti na zvyšování teploty od 100 °C do 500 °C.

Skutečnosti spojené s dehydratačním a rehydratačním procesem si ukážeme na příkladu (Weiss *et al.*, 1998a), kdy byl ionty Na^+ laboratorně sycen přírodní montmorillonit s převažujícím Ca^{2+} v mezivrstvích (dále bude označován jako Ca-montmorillonit). Chemické složení obou montmorillonitů je vyjádřeno následujícími vzorci:

Ca-montmorillonit**Na-montmorillonit**

Křivky úbytků hmotnosti v závislosti na teplotě (obr. 5.9) ukazují, že dehydratace probíhá u každé z obou forem montmorillonitů jinak. Úbytek hmotnosti při 100 °C je u Ca-formy vyšší (10,67 hm.%), než u Na-formy (9,02 hm.%) a difference rostou s rostoucí teplotou. Úbytek hmotnosti Δm při 500 °C je pak 17,25 hm.% u Ca-formy a 12,96 hm.% u Na-formy. Obr. 5.9. také ukazuje dvě odlišitelná stádia dehydratačního procesu u Ca-formy. První je v intervalu teplot 100 ° až 300 °C kdy úbytek hmotnosti poměrně plynule narůstá. Po dosažení 300 °C však dochází ke skokovému nárůstu úbytku a přechodu do druhého dehydratačního stádia. U Na-formy je nárůst úbytků hmotnosti se zvýšením teploty prakticky monotónní v celém rozsahu uvedených teplot (100 ° – 500 °C).

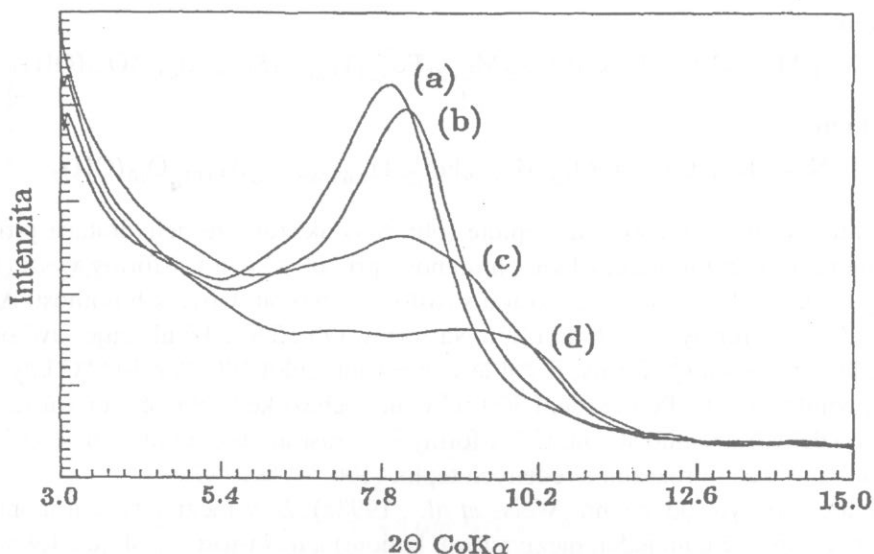
Z úbytků hmotnosti bylo odvozeno (Weiss *et al.*, 1998a), že v mezivrsteví Ca-montmorillonitu je 9,5 molekul vody (v přepočtu na jeden mezivrstevní kationt) a u Na-formy pak jen 4,9 molekul. Podle studie Koster van Groose a Guggenheima (1990) by mělo mezivrsteví, s ohledem na jeho složení, obsahovat 9,3 – 9,9 molekul vody u Ca-formy a 4,2 – 5,1 molekul u Na-formy (také v přepočtu na jeden mezivrstevní kationt).



Obr. 5.10. Profily difrakce 001 Ca-montmorillonitu pořízené v teplotní komoře rtg. difraktometru při následujících teplotách: (a) 25 °C, (b) 50 °C, (c) 70 °C, (d) 90 °C, (e) 110 °C.

Proces dehydratace obou typů montmorillonitů je doprovázen postupným kolapsem jejich struktury. Tento kolaps způsobený únikem mezivrstevních molekul vody lze dobře dokumentovat na změnách v poloze maxim a intenzity profilů první bazální difrakce. Se zvyšováním teploty dochází ke snižování mezivrstevní vzdálenosti a difrakční profily jsou difúznější. Změny v difrakčním obraze lze na základě provedených měření v rtg. teplotní komoře stručně charakterizovat takto:

- Ca-montmorillonit: Pokles hodnoty mezivrstevní vzdálenosti d_{001} z 15,3 Å, na 10,2 Å, v intervalu teplot 25 ° až 200 °C. Po dosažení 110 °C se však projevuje již značný pokles vrcholové intenzity první bazální difrakce (obr. 5.10).
- Na-montmorillonit: Pokles hodnoty d_{001} z 12,6 Å, na 10,2 Å, v intervalu teplot 25 ° až 150 °C. Zde se však již po dosažení 70 °C projevuje značný pokles vrcholové intenzity první bazální difrakce (obr. 5.11). Ke kolapsu struktury vlivem dehydratace dochází u této formy při nižších teplotách, než u Ca-formy.



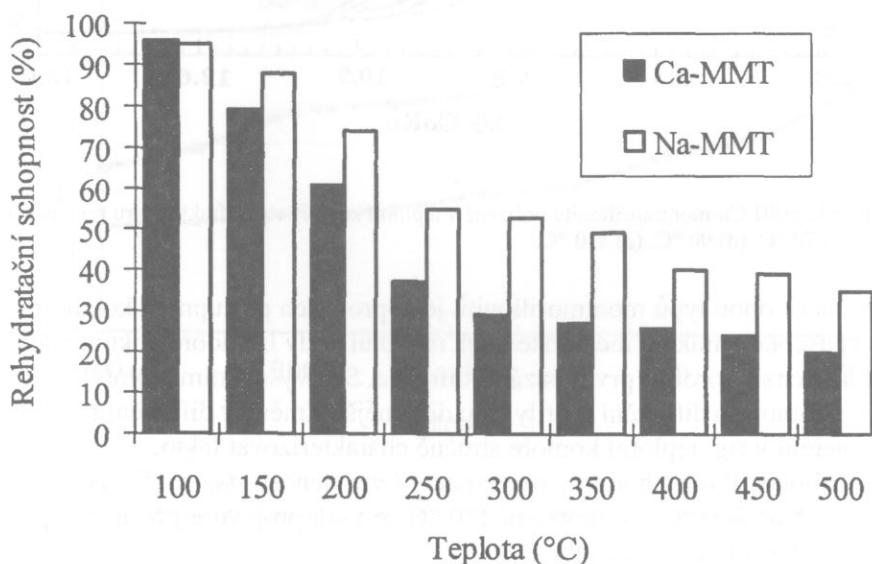
Obr. 5.11. Profily difrakce 001 Na-montmorillonitu pořízené v teplotní komoře rtg. difraktometru při následujících teplotách: (a) 25 °C, (b) 50 °C, (c) 70 °C, (d) 90 °C.

Rehydratační schopnost montmorillonitu (přijímání vzdušné vlhkosti po zahřátí na určitou teplotu) lze vyjádřit (v procentech) podle následujícího vzorce:

$$\left(1 - \frac{\Delta m_R}{\Delta m_D}\right) \cdot 100,$$

kde Δm_D je úbytek hmotnosti po dehydrataci vzorku zahřátého na danou teplotu a Δm_R je úbytek hmotnosti po jeho rehydrataci za laboratorních podmínek.

Jak lze vidět z obr. 5.12, je rehydratační schopnost Ca-montmorillonitu po jeho zahřátí na teplotu vyšší než 150 °C výrazně nižší, než rehydratační schopnost Na-montmorillonitu. Nejmarkantnější rozdíly v této schopnosti jsou při teplotách 250 °, 300 ° and 350 °C. U obou typů se však rehydratační schopnost snižuje se zvyšováním dehydratační teploty.



Obr. 5.12. Rehydratační schopnost Ca- a Na-montmorillonitů při různých dehydratačních teplotách v intervalu 100 °C – 500 °C.

5.3 Modifikované formy smektitů

5.3.1 Monoiontové formy

U přírodních forem smektitů bývá mezivrstevní obsazeno společně jednomocnými (Na^+ , K^+) a dvojmocnými (Ca^{2+} , Mg^{2+}) kationty, přičemž jako dominující vystupují obvykle Ca^{2+} nebo Na^+ . Typ převažujícího mezivrstevního kationtu však výrazně ovlivňuje nejen strukturu mezivrsteví, ale také vlastnosti smektitu. Například převaha Na^+ ovlivňuje jeho reologické vlastnosti (viskozitu, tixotropii atd.). Proto je v řadě aplikací výhodné, aby byly mezivrstevní pozice obsazeny jen jedním typem kationtu. Míra hydratace a typ mezivrstevního kationtu ve struktuře smektitů ovlivňují mezivrstevní vzdálenosti a jejich charakteristické hodnoty reprezentované hodnotami d_{001} jsou pro danou vlhkost prostředí a vybrané kationty shrnuty v tab. 5.3. Obsazení mezivrstevních pozic jedním typem kationtů lze zajistit například vícenásobným sycením příslušným kationtem z vodného roztoku jeho chloridu, dusičnanu nebo octanu, ale míra iontové výměny také závisí na koncentraci kationtu ve vodném roztoku, který je k sycení používán. Různé kationty však nejsou stejně vyměnitelné (nemají stejnou výměnnou sílu) a výměnná reakce neprobíhá často kvantitativně. Vzhledem k heteroiontovému obsazení mezivrsteví přírodních smektitů, hovoříme spíše o výrazné převaze určitého vyměněného kationtu v mezivrsteví.

Tabulka 5.3. Polohy první bazální difrakce d_{001} u montmorillonitu, beidelitu a saponitu s různými mezivrstevními kationty při relativní vlhkosti prostředí 52 % (podle MacEwana a Wilsona, 1980).

Kationt	d_{001} (Å)			
	MMT ⁽¹⁾	MMT ⁽²⁾	BDL ⁽³⁾	SAP ⁽⁴⁾
Na^+	12,5	12,8	12,5	12,5
K^+	11,9	12,2	11,9	12,4
Li^+	14,1	14,7	13,5	12,4
Cs^+	12,4	12,3	11,9	12,2
Ca^{2+}	15,1	15,1	15,1	15,2
Mg^{2+}	15,1	14,9	14,7	14,7
Ba^{2+}	14,5	12,7	12,5	12,8

(1) montmorillonit (Wyoming): $\text{M}_{0,38}(\text{Al}_{1,53}\text{Fe}_{0,15}^{2+}\text{Fe}_{0,01}^{2+}\text{Mg}_{0,33}\square_{0,98})(\text{Si}_{3,91}\text{Al}_{0,09})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

(2) montmorillonit (Chambers): $\text{M}_{0,51}(\text{Al}_{1,48}\text{Fe}_{0,13}^{2+}\text{Fe}_{0,02}^{2+}\text{Mg}_{0,38}\square_{0,99})(\text{Si}_{3,89}\text{Al}_{0,11})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

(3) beidellit: $\text{M}_{0,60}(\text{Al}_{1,86}\text{Fe}_{0,02}^{2+}\text{Mg}_{0,12}\square_{1,00})(\text{Si}_{3,52}\text{Al}_{0,48})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

(4) saponit: $\text{M}_{0,35}(\text{Al}_{0,30}\text{Fe}_{0,25}^{2+}\text{Mg}_{2,45})(\text{Si}_{3,52}\text{Al}_{0,48})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

Výsledky vícenásobného sycení Na-montmorillonitu (jeho kompletní vzorec je uveden v předešlé kapitole 5.2) si ukážeme na příkladu Cd- a Zn-montmorillonitů, které vznikly sycením různě koncentrovanými roztoky CdCl_2 a ZnCl_2 (Weiss *et al.*, 1998b). Díky různé koncentraci kationtů v roztoku došlo k různé míře výměny mezivrstevního Na^+ za Cd^{2+} a Zn^{2+} a v závislosti na této míře se také mění poloha první bazální difrakce montmorillonitů, což je ukázáno v následující tabulce 5.4. Mezi-
vrstevní vzdálenost se tedy po úplném nasycení Na-montmorillonitu kationty Cd^{2+} zvětšuje z 12,6 Å na 14,9 Å a krystalochemický vzorec takového plně saturovaného Cd-montmorillonitu je:



Podobně se chová také Na-montmorillonit po úplném nasycení kationty Zn^{2+} , kdy se mezivrstevní vzdálenost zvětšuje z 12,6 Å na 14,8 Å u Zn-montmorillonitu, jehož krystalochemický vzorec je:



Na tomto místě je však nezbytné konstatovat, že během přípravy monoiontových forem dochází nejen ke kationtové výměně v mezivrstevních pozicích, ale také k výměně (ev. k adsorpci) kationtů v pozicích na povrchu částic. Povrchová výměnná místa souvisí s existencí volných valencí, které vznikají na povrchu při desintegraci struktury a tvorbě jednotlivých částic.

Tabulka 5.4. Polohy první bazální difrakce d_{001} stanovené po korekci na Lp a strukturální faktor vrstvy u vzorků Na-montmorillonitu (Na-MMT), který byl sycen různě koncentrovanými roztoky CdCl_2 a ZnCl_2 tak, že vznikly vzorky montmorillonitů s různou mírou saturace (označené jako Na,Cd-MMT/1, Na,Cd-MMT/2, atd.). Odpovídající míra výměny mezivrstevního Na je u jednotlivých vzorků uvedena procenty vyměněného Cd^{2+} a Zn^{2+} .

Ozn. vzorku	Cd^{2+} %	d_{001} Å	Ozn. vzorku	Zn^{2+} %	d_{001} Å
Na-MMT	0,0	12,6	Na-MMT	0,0	12,6
Na,Cd-MMT/1	9,5	12,7	Na,Zn-MMT/1	4,6	12,7
Na,Cd-MMT/2	26,3	13,2	Na,Zn-MMT/2	9,2	12,7
Na,Cd-MMT/3	43,0	13,5	Na,Zn-MMT/3	13,8	12,9
Na,Cd-MMT/4	66,8	14,1	Na,Zn-MMT/4	39,0	13,5
Cd-MMT	100,0	14,9	Zn-MMT	100,0	14,8

Jak již bylo naznačeno, je monoiontová sodná forma smektitů používaná v řadě technologických aplikací. Pro přípravu natrifikovaného smektitu z jeho přírodní formy lze použít následující laboratorní postup. Vzorek smektitu (obvykle se používá frakce pod 2 μm) je důkladně rozmíchán s 1 mol.l^{-1} roztokem NaCl. Tato suspenze je míchána na mechanické třepačce dva dny. Po odstředění lze přidat nový roztok NaCl a celý postup se může ještě několikrát opakovat. Po ukončení saturace je pevná fáze oddělena odstředěním. Přebytečné ionty jsou vymývány destilovanou vodou a následně odstraněny odstředěním až do negativní reakce na chloridy. Průmyslová natrifikace je prováděna ve velkých kvantech a zde se používá například míchání přírodního montmorillonitu se sodou.

Poněkud zvláštním případem monoiontových forem jsou *formy aktivované ionty* H^+ . Vodík je totiž jako vyměnitelný kationt ve smektitech nestálý a ve skutečnosti je tato forma vlastně směsí forem H^+ a Al^{3+} . Za normálních podmínek je totiž prakticky nemožné připravit monoiontovou formu, jejíž výměnné pozice by byly obsazeny pouze H^+ , neboť dochází k částečnému loužení Al^{3+} (případně Mg^{2+}) z oktaedrických pozic a tento kationt současně obsazuje výměnné pozice. Se zvýšením teploty se rychlost popsané transformace urychluje. Celý tento proces je poměrně komplikovaný a dodnes je jeho popis a detailní analýza předmětem řady výzkumných prací (například Jasmunda a Lagalyho, 1993; Čičela *et al.*, 1990; Tkáče *et al.*, 1994 a Komadela *et al.*, 1996).

Pro aktivaci smektitu kyselinou solnou se používají různé postupy a jako příklad si uveďme jeden z nich, vhodný pro laboratorní použití. Vzorek se rozplaví na hustou suspenzi. 100 ml této suspenze se vysuší a zjistí se obsah sušiny v 1 l. K dalším 100 ml suspenze se přidá tolik koncentrované HCl (36 %), aby množství HCl přepočítané na sušinu bylo asi 28 %. Potom vzorek vaříme pod zpětným chladičem po dobu 2 hodin a dalších 24 hodin necháme vzorek dozrát. Doplníme na 500 ml destilovanou vodou, filtrujeme a promyjeme v 1 až 1,2 l destilované vody. Dvě hodiny sušíme a rozemeleme na příslušnou jemnost.

5.3.2 Formy interkalované organickými molekulami

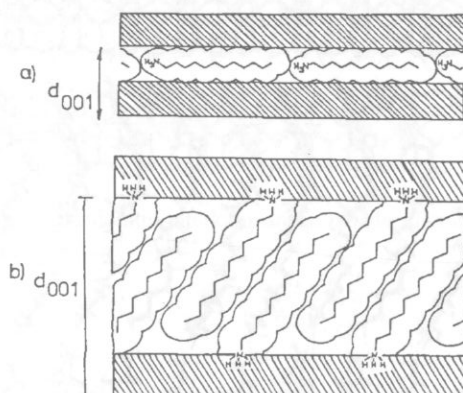
Při intenzivním sycení smektitů organickými látkami lze dosáhnout toho, že se organické molekuly adsorbují nejen na povrchových výměnných pozicích, ale interkalují také do mezivrstevních prostor (mezi 2:1 vrstvy) smektitové struktury. Interkalace do této hostitelské struktury může probíhat buď na bázi iontové výměny, kdy jsou organické molekuly interkalovány jako kationty, nebo jsou interkalovány neutrální organické molekuly a původní kationty v mezivrstvi smektitu částečně, nebo zcela zůstávají. Vývoj interkalované struktury je závislý na řadě faktorů, mezi něž patří především koncentrace organických molekul (hostů), jejich velikost, schopnost interakce mezi hostitelskou strukturou a molekulami hosta. Při interkalaci na bázi iontové výměny je pak navíc důležitá míra iontové výměny a rozdělení nábojové hustoty na vrstvě 2:1. Interkalační proces lze realizovat v zásadě třemi postupy:

1. reakcí mezi smektitem (pevnou fází) a roztokem v němž je obsažena organická látka. Tato reakce je anglicky označována jako „solid-liquid“,

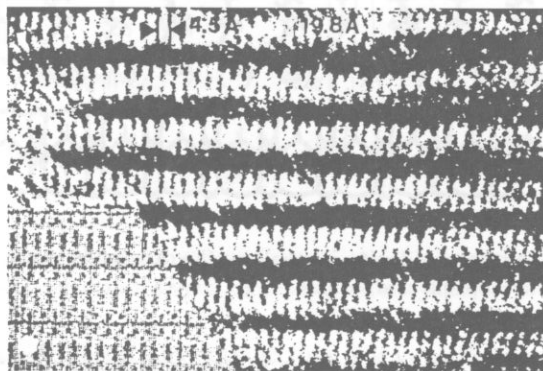
2. reakcí mezi smektitem (pevnou fází) a parami organické látky, anglicky označovanou jako „solid-gas“,
3. reakcí mezi smektitem (pevnou fází) a organickou látkou, která je rovněž v pevném stavu, označovanou jako „solid-solid“. K této reakci dochází při intenzivním tření obou složek.

Organické molekuly jsou rozměrově obvykle větší než stávající mezivrstevní materiál přírodního smektitu (kationty s molekulární vodou) a proto je tento proces většinou spojen s výraznou expanzí struktury smektitu ve směru kolmém na vrstvy. Do této kategorie lze například zařadit organicky modifikované smektity, vytvářející tzv. (n)alkylamonium-jílové komplexy, které studovali Lagaly a Weiss (1969). Tyto komplexy byly připraveny interkalací různých smektitů (ale i vermikulitů) různě velkými (n)alkyl-amoniovými molekulami. Z hlediska různé míry expanze struktury smektitů se lze zmínit o třech základních možnostech uložení (n)alkyl-amoniových řetězců v mezivrstvích:

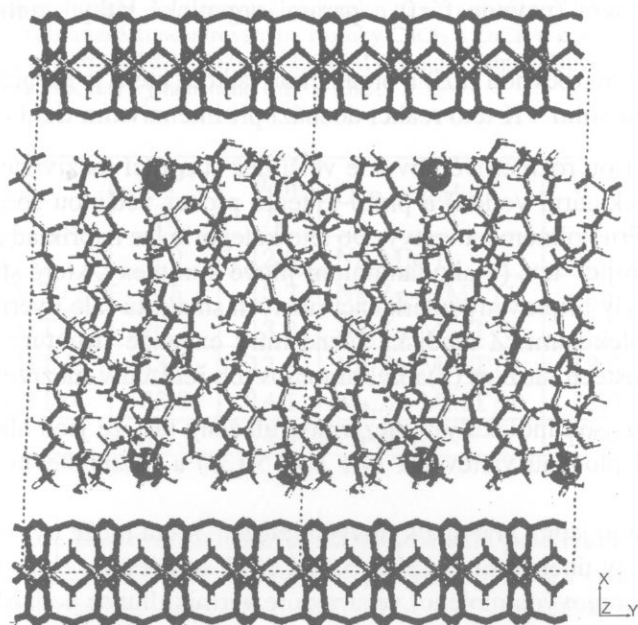
1. **α -komplex** v němž jsou molekuly v mezivrstvích uloženy tak, že jsou alkylové řetězce přibližně paralelní s bazální plochou vrstev 2:1 (viz obr. 5.13a) a mezivrstevní vzdálenost d_{001} činí cca 13,5 Å.
2. **β -komplex** v němž je jedna vrstva alkylových řetězců, která může být vůči bazální ploše vrstev 2:1 nakloněna o jistý úhel (obr. 5.13b a 5.15), čímž se hodnota d_{001} výrazně zvyšuje. Takové uspořádání octylamoniových molekul ve struktuře vermikulitu se podařilo také přímo pozorovat transmisí elektronovou mikroskopií s vysokým rozlišením (HRTEM) a snímek takové struktury s $d_{001} = 19,8$ Å, pořizovaný Marcksem *et al.* (1989), je uveden na obr. 5.14.
3. **γ -komplex** se dvěma vrstvami alkylových řetězců v mezivrstvích, přičemž řetězce jsou vůči bazální ploše vrstev 2:1 nakloněny o jistý úhel (obr. 5.16 a 5.17). Toto pochopitelně vede k dalšímu výraznému zvýšení hodnoty d_{001} .



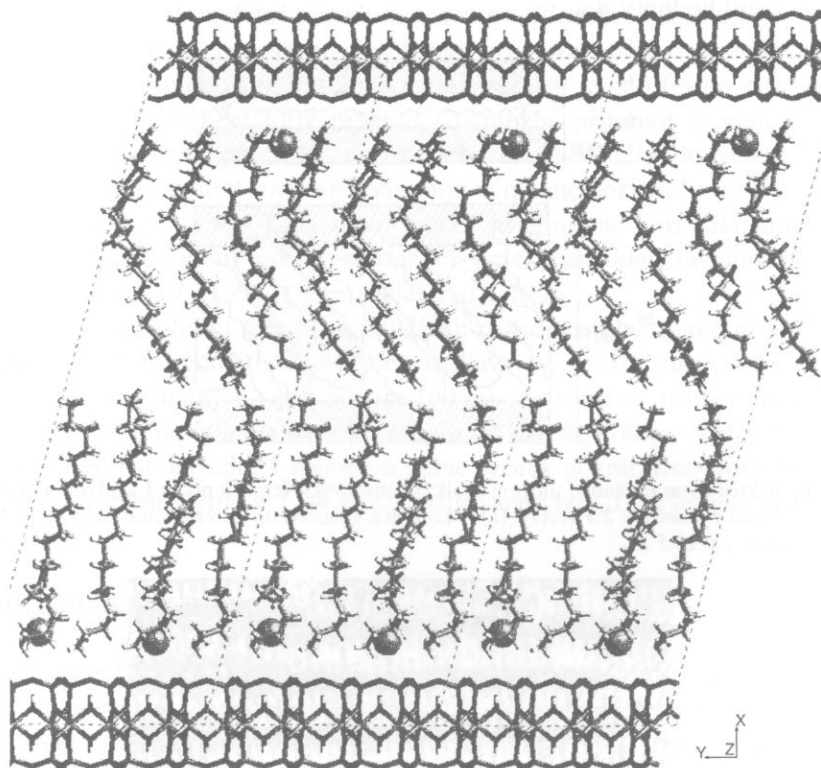
Obr. 5.13. Schematický náčrt dvou možností uložení *n*-alkylamoniových řetězců podle Lagalyho a Weiss (1969) v mezivrstvích smektitu. Šrafované jsou vyznačeny 2:1 vrstvy. (a) α -komplex s mezivrstevní vzdáleností $d_{001} \sim 13,5$ Å. (b) β -komplex s mezivrstevní vzdáleností $d_{001} > 13,5$ Å.



Obr. 5.14. Uložení octylamoniových molekul v mezivrstvích vermikulitu, pozorované pomocí HRTEM (podle Merckse *et al.*, 1989). Bílá pole ohraničená černými konturami o šířce 4,5 Å, představují mezery mezi organickými molekulami uloženými téměř kolmo na 2:1 vrstvy (tmavé pole).



Obr. 5.15. Struktura mezivrsteví Na-montmorillonitu, interkalovaného oktadecylaminem (při jeho koncentraci 2,5 molekuly na základní buňku), s $d_{001} = 33 \text{ \AA}$ (dle Pospíšila *et al.*, 2002).

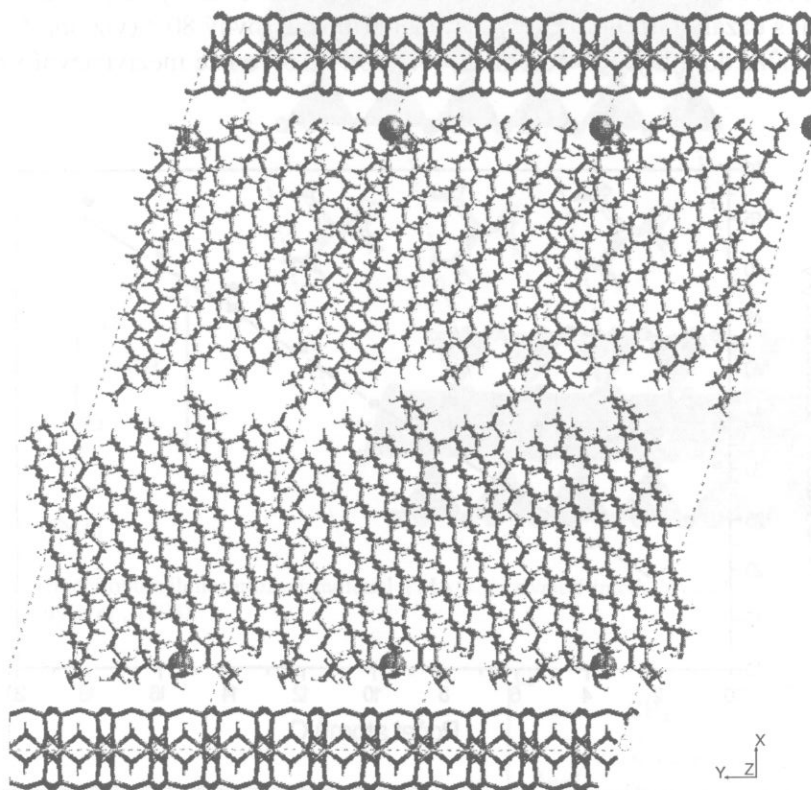


Obr. 5.16. Struktura mezivrsteví Na-montmorillonitu, interkalovaného oktadecylaminem (při jeho koncentraci 4 molekuly na základní buňku), s $d_{001} = 52 \text{ \AA}$ (dle Pospíšila *et al.*, 2002).

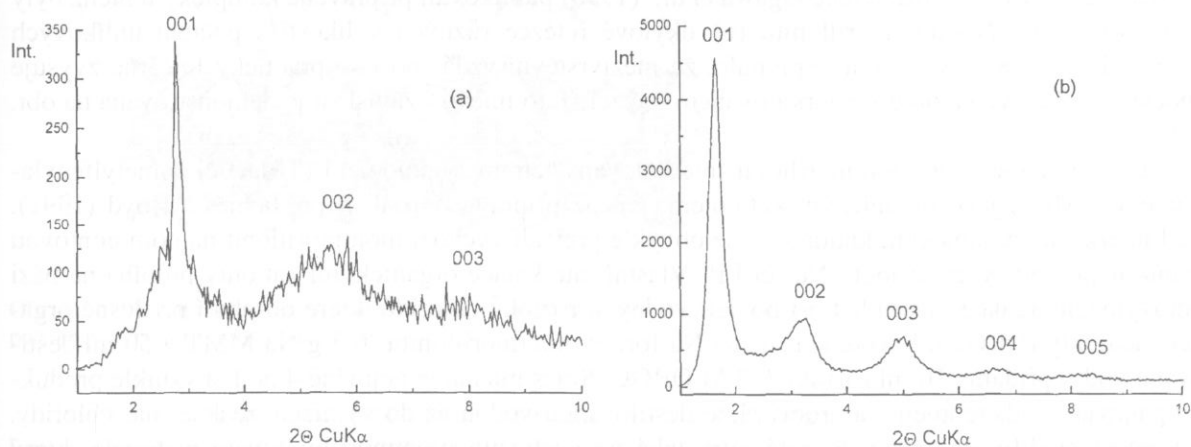
Zmíněné α - a β -komplexy vzniklé interkalací oktadecylaminu (dále jen ODA) do Na-montmorillonitu o složení:



byly popsány Pospíšilem *et al.* (2002). Interkaláty byly připraveny nízkoteplotním tavením (při 80 °C) směsi montmorillonitu a ODA a v závislosti na koncentraci ODA (75 g na 100g montmorillonitu) byly získány β -komplexy s $d_{001} = 33 \text{ \AA}$. Difrakční záznam tohoto komplexu je uveden na obr. 5.18a. Při vyšších koncentracích ODA (150 g na 100 g montmorillonitu) došlo ke vzniku γ -komplexů s výrazně větší $d_{001} = 53 - 58 \text{ \AA}$ (obr. 5.18b).



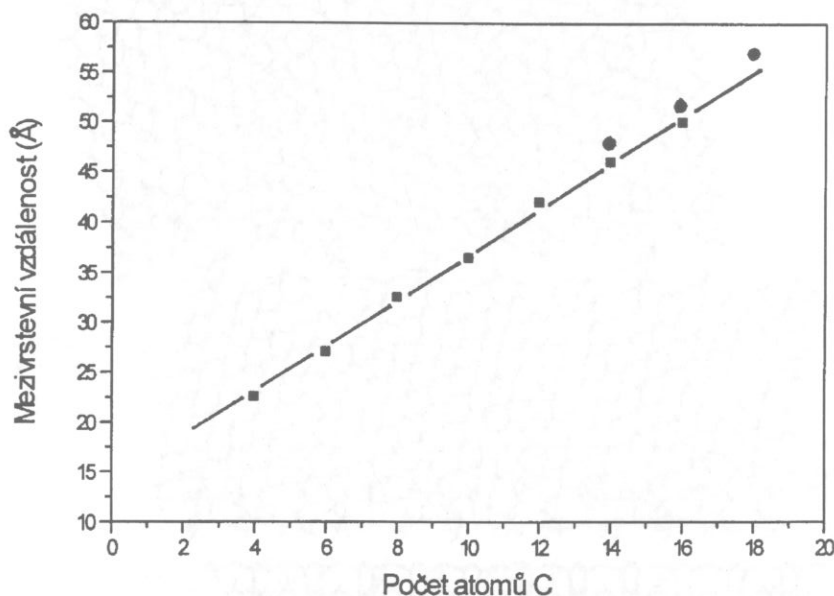
Obr. 5.17. Struktura mezivrsteví Na-montmorillonitu, interkalovaného oktadecylaminem (při jeho koncentraci 5 molekul na základní buňku), s $d_{001} = 59 \text{ \AA}$ (dle Pospíšila *et al.*, 2002).



Obr. 5.18. Rtg. difrakční záznamy: (a) β -komplexu, vzniklého interkalací Na-montmorillonitu oktadecylaminem s $d_{001} = 33 \text{ \AA}$. (b) γ -komplexu s $d_{001} = 58 \text{ \AA}$ vzniklého interkalací s vyšší koncentrací oktadecylaminu (Pospíšil *et al.*, 2002).

Neocenitelnou pomůckou při získání představy o tom, jak vypadá uspořádání molekul v mezivrsteví lze vytvořit metodami molekulárního modelování a v případě interkalace montmorillonitu molekulami ODA se na základě optimalizace slabých elektrostatických sil ukázalo (Pospíšil *et al.*, 2002), že ke tvorbě jednovrstevného β -komplexu s $d_{001} = 33 \text{ \AA}$ dojde při koncentraci 2,5 molekul na základní

buňku montmorillonitu. Výsledné uspořádání řetězců ODA v mezivrství, získané modelováním je v tomto případě ukázáno na obr. 5.15. Při dvou vyšších koncentracích (4 a 5 molekul ODA na základní buňku) dojde k uspořádání molekulárních řetězců ODA do dvou vrstev tak, že lze dosáhnout mezivrstevních vzdáleností 52 a 59 Å. Tyto hodnoty, stanovené při optimalizaci elektrostatických sil během molekulárního modelování jsou poměrně blízké k výše uvedeným experimentálním vzdálenostem u γ -komplexů (53 a 58 Å). Při mezivrstevní vzdálenosti 59 Å, jsou dvě vrstvy molekulárních řetězců nedeformované a svírají s bazální plochou vrstvy 2:1 úhel přibližně rovný 80 ° (viz obr. 5.17), ale při nižší koncentraci ODA může dojít k jejich deformaci (viz obr. 5.16), takže mezivrstevní vzdálenost je pak nižší (52 Å).



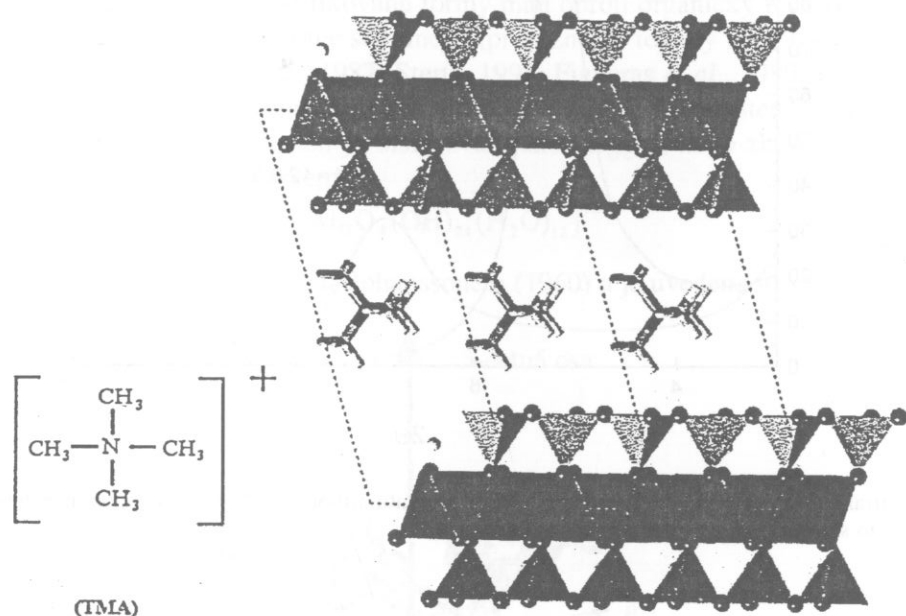
Obr. 5.19. Závislost mezivrstevní vzdálenosti u Na-montmorillonitu interkalovaného (n)-alkylamoniovými molekulami se zvyšujícím se počtem uhlíkových atomů. Čtvercem jsou označeny hodnoty publikované Brindleyem (1965) a kroužkem hodnoty publikované Ogawou *et al.* (1990).

Brindley (1965) a později také Ogawa *et al.* (1990) publikovali připravené komplexy u nichž byly interkalovány do Na-montmorillonitu (n)-alkylové řetězce různých velikostí s počtem uhlíkových atomů od 4 do 18. Z výsledků vyplynulo, že mezivrstevní vzdálenost se prakticky lineárně zvyšuje s počtem uhlíkových atomů v interkalovaném řetězci. Tato lineární závislost je demonstrována na obr. 5.19.

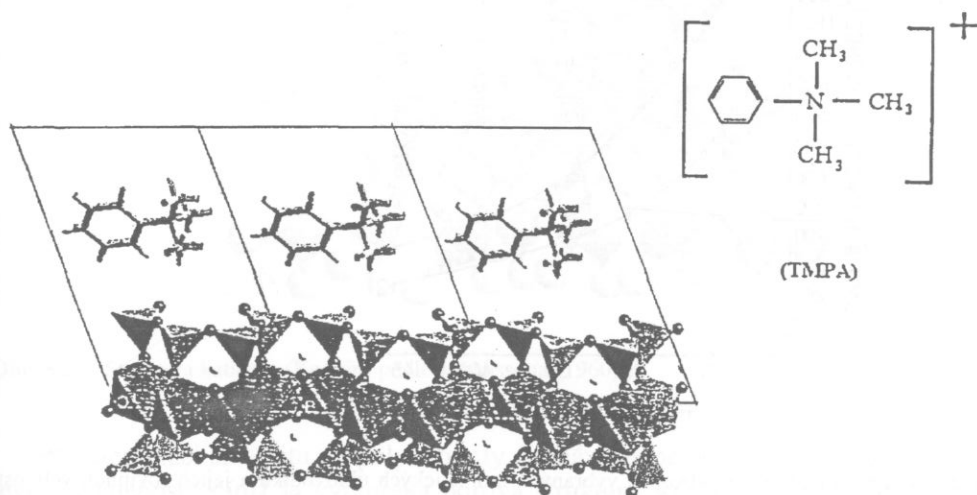
Jiným příkladem je montmorillonit interkalovaný tetramethylamoniem (TMA) či trimethylfenylamoniem (TMPA) jako organickým kationtem, jejichž přípravu popsali např. Jaynes a Boyd (1991). Před interkalací organickým kationtem se obvykle převádí výchozí montmorillonit na homoiontovou formu, například sycením ionty Na^+ či Li^+ . Vlastní interkalace organickými kationty probíhá na bázi iontovýměnné reakce, například při použití vodných roztoků chloridů, které obsahují příslušné organické kationty (ORGC). K vodní suspenzi Na-formy montmorillonitu (0,5 g Na-MMT v 50 ml destilované vody) přidáme 10 ml roztoku 0,2 M ORGC. Směs mícháme nejméně 4 hod. a vzniklé produkty opakovaně odstřeďujeme a promýváme destilovanou vodou až do vymizení reakce na chloridy. Úspěšnost modifikace závisí do jisté míry také na výchozím montmorillonitovém materiálu, který vybereme pro přípravu. Vybereme-li například montmorillonit Wyoming, frakci pod 2 μm , lze získat pórové krystaly s velikostí měrného povrchu přes 200 m^2/g .

Jak ukázaly nedávné výsledky molekulárního modelování (Janeba *et al.*, 1998) jsou interkalované molekuly TMPA a TMA v mezivrství vázány na bazální tetraedrické síť slabými interakcemi, mezi něž jsou zahrnuty van der Waalsovy a Coulombovy síly a vodíkové vazby. Po interkalaci dochází ke zvětšení vzdálenosti mezi 2:1 vrstvami a hodnoty d_{001} se zvyšují z 12,3 Å, pro přírodní montmorillonit Wyoming, na 14,3 Å po interkalaci molekulami TMA a na 15,4 Å po interkalaci TMPA. Optimali-

zace zmíněných interakcí dovolila citovaným autorům (Janeba *et al.*, 1998) sestavit strukturální modely, které popisují uložení molekul TMA a TPMA v mezivrstvích montmorillonitu (viz obr. 5.20 a 5.21).



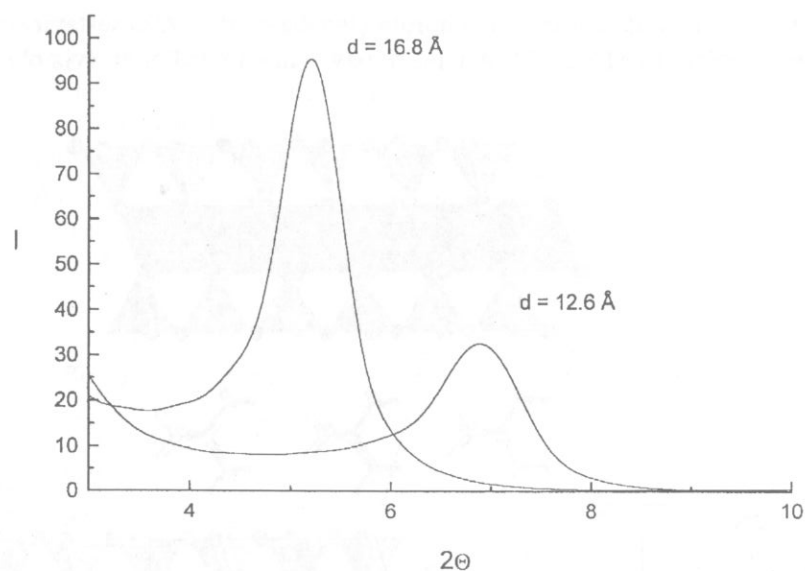
Obr. 5.20. Strukturální model optimálního uložení molekul TMA v mezivrstvích interkalovaného montmorillonitu v pohledu podél osy *b* (podle Janeby *et al.*, 1998).



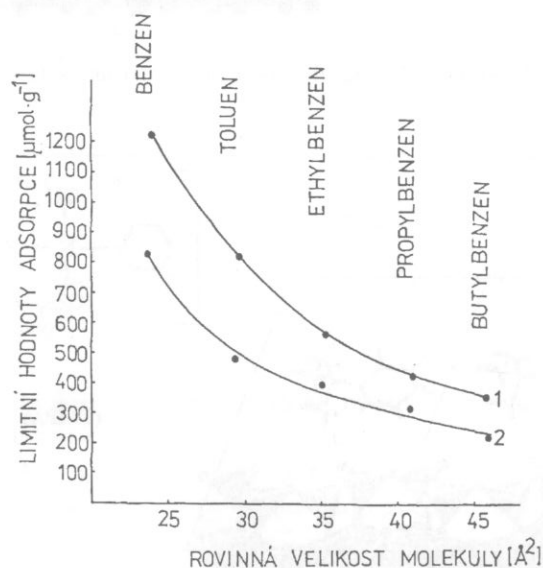
Obr. 5.21. Strukturální model optimálního uložení molekul TPMA v mezivrstvích interkalovaného montmorillonitu v pohledu podél osy *b* (podle Janeby *et al.*, 1998).

Interkalace organickými molekulami se běžně využívá při rentgenografické identifikaci smektitů, kdy se vzorek sytí například etylenglykolem a porovnávají se rtg. difrakční záznamy před sycením a po něm. U smektitů dochází vlivem interkalace k výraznému zvýšení mezirovinné vzdálenosti a tím k posunu polohy první bazální difrakce směrem k nižším úhlům 2Θ (obr. 5.22). Tímto chováním se liší smektity například od chloritů či slíd.

Zajímavou aplikací je využití montmorillonitu interkalovaného organickými molekulami při sorpci aromatických uhlovodíků z vodního prostředí (viz např. Jaynes a Boyd, 1991). Tato je možná především díky adsorpci na povrchových centrech a množství adsorbované látky je přímo úměrné velikosti povrchu a nepřímo úměrné vrstevnímu náboji. Limitní hodnoty adsorpcce vybraných



Obr. 5.22. Rtg. difrakční profily první bazální difrakce 001 Na-montmorillonitu s $d = 12,6 \text{ \AA}$ a montmorillonitu interkalovaného etylenglykolem s $d = 16,8 \text{ \AA}$. Použité záření: $\text{CuK}\alpha$.



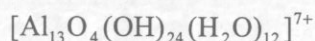
Obr. 5.23. Závislost mezi limitními hodnotami adsorpce vybraných aromatických uhlovodíků a jejich rovinnou velikostí molekul pro montmorillonit interkalovaný molekulami TMPA (2) s velikostí povrchu $105 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a montmorillonit interkalovaný TMPA s Li (1), jehož velikost povrchu byla $240 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (graf byl sestaven s využitím dat Jaynese a Boyda, 1991).

aromatických uhlovodíků jsou pro dva typy modifikovaného montmorillonitu (interkalovaného TMPA a TMPA s Li^+) patrné z obr. 5.23, kde jsou vyneseny proti rovinné velikosti molekul aromatických uhlovodíků. Velikosti molekul byly vypočítány z velikostí vazebných délek, iontových poloměrů a geometrie molekul. Chceme-li však interkalovaný montmorillonit využít pro imobilizaci nežádoucích organických látek, musíme tento sorbent po jejich adsorbci stabilizovat, což se obvykle děje prostřednictvím pojiva, kterým může být například cement nebo popílek s vápnem.

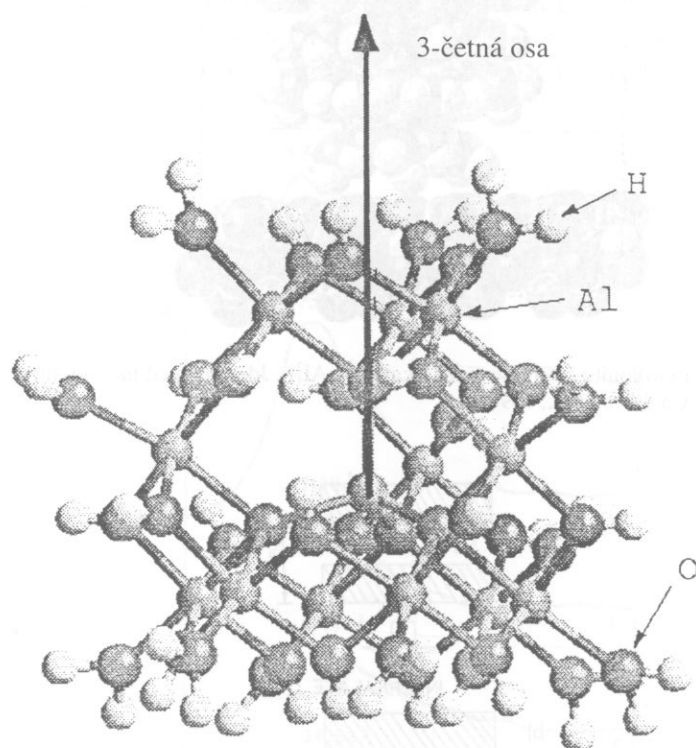
Kromě výše uvedených příkladů, existuje i řada dalších aplikací a pro adsorbci polutantů z vodního prostředí lze využít modifikované smektity, které jsou komerčně vyráběny. Současný trh nabízí celou řadu těchto materiálů. Jsou to například organicky modifikované jíly na bázi amoniových iontů, které nesou komerční názvy, jako jsou bondtone, claytone, suspendtone apod.

5.3.3 Formy interkalované anorganickými polykationty

Ke druhému způsobu modifikace smektitů dochází při interkalaci velkých anorganických polykationtů do jejich mezivrstev. Takto modifikované formy mají oproti organicky modifikovaným formám výhodu především v tom, že jsou teplotně stabilnější (přibližně do teploty 500 °C). V řadě dosud publikovaných prací (například Plee *et al.*, 1987; Sterte, 1991; Figueras *et al.*, 1990; Hsu, 1992; Schoonheydt *et al.*, 1993, 1994) je největší pozornost věnována přípravě a vlastnostem smektitů interkalovaných Al-polykationty. Nejčastější z nich je označován jako Keggin, nebo zkráceně jako Al_{13} , jehož složení lze vyjádřit následujícím vzorcem:



Struktura tohoto polykationtu byla určena Johanssonem (1960) a je uvedena na obr. 5.24.



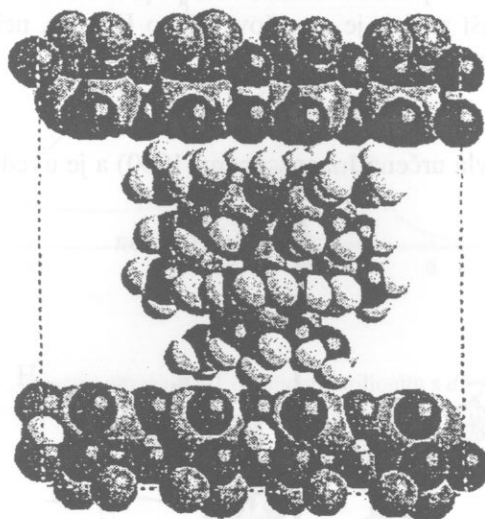
Obr. 5.24. Struktura kationtu (Keggin) podle Johanssona (1960).

Při interkalaci smektitu Al-polykationty dochází rovněž k expanzi struktury a zvětšování mezivrstevní vzdálenosti, čímž je vytvořena pórová struktura, kde jsou póry definovány distribucí velkých polykationtů v mezivrsteví. Podle výsledků molekulárního modelování (Čapková *et al.*, 1998a,b), jsou polykationty uloženy mezi 2:1 vrstvami tak, že jejich 3-četná osa je kolmá na tyto vrstvy (směr 3-četné osy je na obr. 5.24 znázorněn šipkou). Model struktury takového interkalátu je uveden na obr. 5.25.

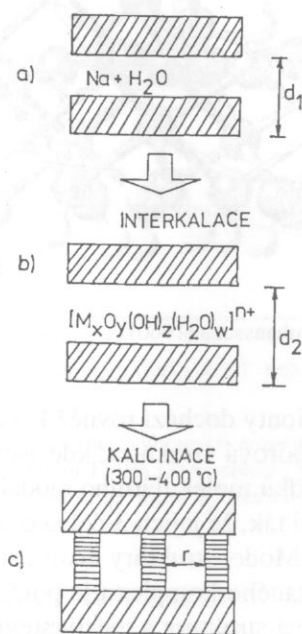
Pro stabilitu výsledného interkalovaného komplexu je používána kalcinace při cca 300 – 400 °C, čímž se vytvoří teplotně stabilní pórová struktura s mezivrstevními dehydratovanými „sloupci“, uloženými kolmo na rovinu vrstev. Takto vytvořený komplex bývá označován jako „pilířovaný“ montmorillonit. Zjednodušené schéma takového procesu je uvedeno na obr. 5.26. Během kalcinace dochází vlivem dehydratace ke změnám, kdy se mezivrstevní vzdálenost poněkud snižuje (a to z cca 18 Å po interkalaci na cca 17 Å). Na rtg. difrakčním záznamu se projevuje kromě posunu maxima první bazální difrakce k vyšším difrakčním úhlům, také rozšiřování profilů těchto difrakcí. Pro ilustraci je tato skutečnost ukázána na obr. 5.27.

Na rozdíl od zeolitů má takto modifikovaný smektit dvojrozměrný systém pórů, což je důsledek jeho vrstevné struktury. Póry vznikají jen ve směru uložení vrstev a ve směru kolmém na vrstvy póry

nemohou vznikat. Všeobecně lze konstatovat, že u zeolitů se efektivní průměr pórů pohybuje od 2,0 Å do 7,6 Å, zatímco u modifikovaných smektitů je větší a může se pohybovat cca od 7,0 Å do 12,0 Å. Lze jej do značné míry ovlivnit podle velikosti interkalovaného kationtu v mezivrstvích. Modifikace „pilířováním“ významně zvětšuje velikost povrchu smektitu a to až na 500 m².g⁻¹. Velikost pórů i povrchu, stejně jako další vlastnosti takto modifikovaných forem, závisí nejen na použitém typu polykationtu, ale také na typu smektitu.



Obr. 5.25. Model struktury montmorillonitu interkalovaného kationtu Al_{13}^{3+} . Jde o pohled na 8-mi násobnou základní buňku interkalátu ve směru osy *a* (podle Čapkové et al., 1998a).

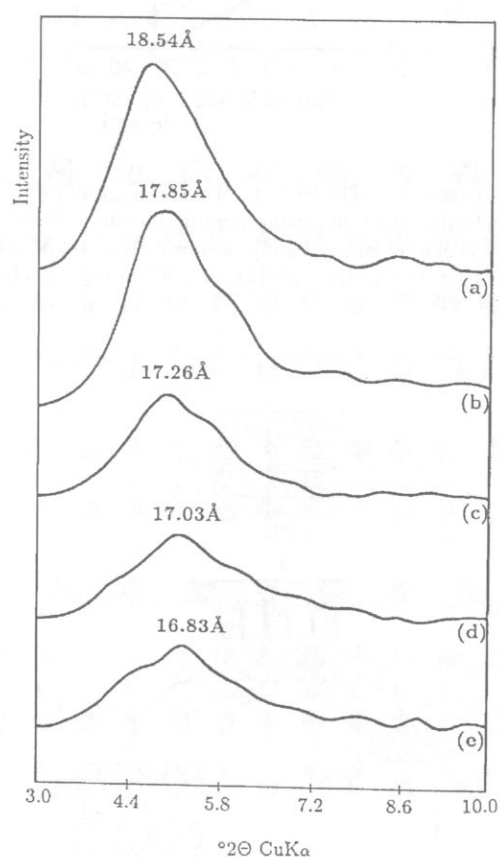


Obr. 5.26. Schéma procesu interkalace smektitu polykationty Al_{13}^{3+} . (a) Na-forma s $d_{001} \sim 12,3$ Å (d_1). (b) Prekurzor po interkalaci s $d_{001} \sim 18,5$ Å (d_2). (c) Prekurzor po kalcinaci s $d_{001} \sim 16,8$ Å.

Uvedenými procesy modifikace se zabývala řada prací (např. Pinnavaia, 1983; Occelli, 1987) s cílem využívat produkty jako katalyzátory a to například při krakovacích procesech, kdy objemné molekuly typu 1-izopropylnaftalénu nemohou ze sférických důvodů difundovat do pórového systému zeolitů. O významu těchto materiálů svědčí mj. také to, že v roce 1987 bylo problematice „pilířovaných“ jíílů věnováno samostatné číslo časopisu *Catalytic Today* (Bruch et al., 1987).

Velmi nadějně se však ukazuje také použití modifikovaných smektitů při sorpci ekologicky toxických látek z jejich vodních roztoků. Například Zielke a Pinnavaia (1988) nebo Srinivasan a Fogler (1990a,b) studovali uplatnění smektitů interkalovaných Al-polykationty při imobilizaci chlorovaných fenolů. Zjistili, že jejich velký povrch je sice velmi vhodný pro adsorpci, avšak hydrofilní povaha povrchu limituje jejich adsorpční kapacitu. Tato je sice vyšší než kapacita nemodifikovaného Na-smektitu, která je prakticky zanedbatelná, ale nižší než kapacita smektitu modifikovaného organickými molekulami.

Proto Michot a Pinnavaia (1991) navrhli způsob, jak zvýšit efektivitu sorpce chlorovaných fenolů na „Al-pilířovaných“ montmorillonitech. Upravili povrch „pilířovaného“ montmorillonitu povrchově aktivní látkou označovanou jako Tergitol 15S-5 (alkyl-polyetylenoxid) a tím dosáhli zvýšení účinnosti adsorpce. Účinnost byla testována na čtyřech látkách a to pentachlorfenolu (PCP), 3,4,5-trichlorfenolu (TCP), 3,5-dichlorfenolu (DCP) a 3-monochlorfenolu (MCP). Rozpustnost těchto látek ve vodě a jejich polarita klesá se vzrůstajícím počtem substituovaných Cl. Adsorbované množství zmíněných fenolů z vodního prostředí povrchově upraveným „Al-pilířovaným“ montmorillonitem (při dané rovnovážné koncentraci fenolů) pak vzrůstalo v pořadí MCP < DCP < TCP < PCP.

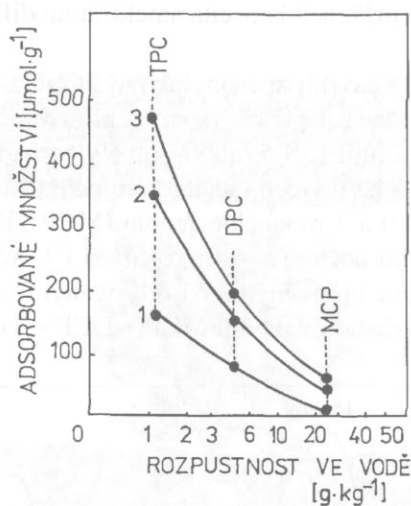


Obr 5.27. Rtg. difrakční profily první bazální difrakce montmorillonitu interkalovaného polykationtem Al_1^3 při: (a) 25 °C, (b) po zahřátí na 100 °C, (c) na 200 °C, (d) na 400 °C, (e) po zahřátí na 600 °C. Uvedené d-hodnoty představují polohy maxim jednotlivých profilů.

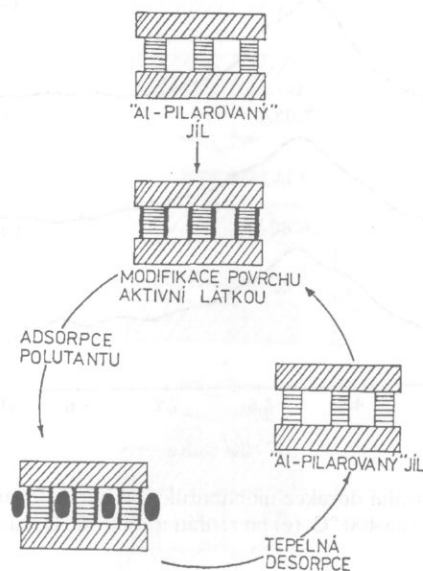
Na obr. 5.28 je pro ilustraci vyneseno adsorbované množství tří typů fenolů v závislosti na jejich rozpustnosti ve vodě podle údajů Michota a Pinnavaia (1991), kteří zjistili, že adsorbované množství fenolů je závislé na objemu použité povrchově aktivní látky na jednotku jílu, na pH prostředí a pochopitelně také na koncentraci fenolu ve vodním prostředí. Poněkud zjednodušeně lze konstatovat, že zvýšené množství povrchově aktivní látky pozitivně ovlivňuje míru adsorpce fenolů z vodního prostředí. Naopak zvyšování pH ovlivňuje adsorpční proces negativně.

Za velmi významné pro praktické využití lze považovat možnost recyklace „pilířovaných“ jílu při procesu imobilizace polutantů z vodního prostředí. Michot a Pinnavaia (1991) ukázali na provedených

zkouškách, že „Al-pilřované“ montmorillonity, jejichž povrch je upravený aktivní látkou, lze po adsorpci fenolů teplotně desorbovat tak, že je teplotně odbourán jak polutant, tak i povrchově aktivní látka a po tomto procesu je k dispozici opět původní „Al-pilřovaný“ montmorillonit. Schematické znázornění takové tepelné desorpce je uvedeno na obr. 5.29.



Obr. 5.28. Závislost rozpustnosti pentachlorfenolu (PCP), 3,4,5-trichlorfenolu (TCP), 3,5-dichlorfenolu (DPC) a 3-monochlorfenolu (MCP) ve vodě na jejich adsorbovaném množství montmorillonitem, který byl interkalován polykationty Al^{13} , jehož povrch byl po kalcinaci modifikován aktivní látkou. Graf je sestaven pro tři různé rovnovážné koncentrace fenolů v roztoku: (1) $200 \mu\text{mol.l}^{-1}$, (2) $450 \mu\text{mol.l}^{-1}$, (3) $700 \mu\text{mol.l}^{-1}$, při $\text{pH} = 6,5$ a 255 mg povrchově aktivní látky na 1 g jílu. Sestaveno podle údajů Michota a Pinnavaia (1991).



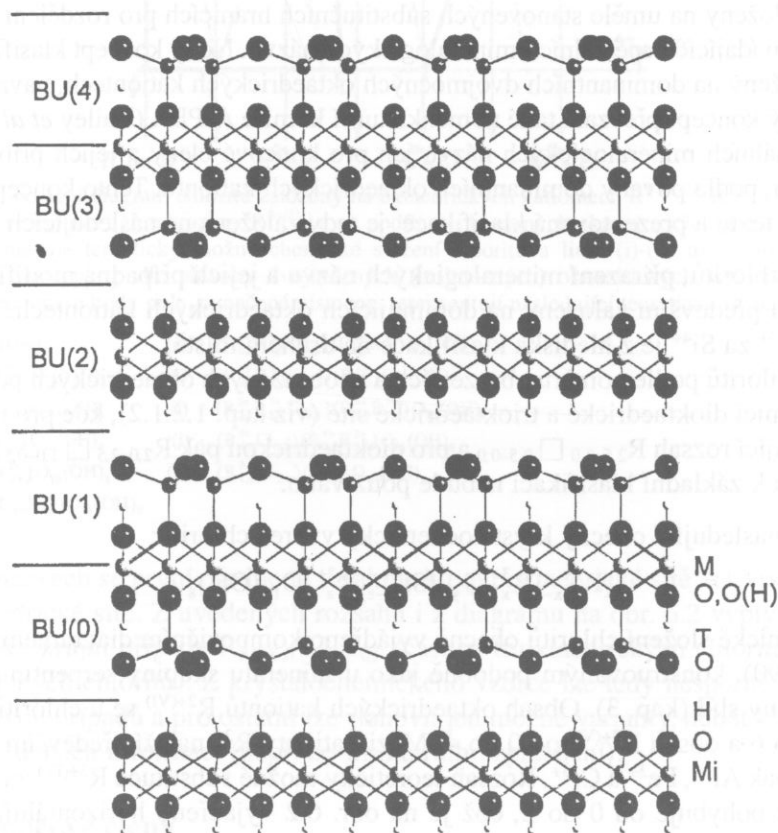
Obr. 5.29. Schematické znázornění tepelné recyklace Al-pilřovaného smektitu s modifikovaným povrchem aktivní látkou, který je užít jako adsorbent organických látek. Podle Michota a Pinnavaia (1991).

Kapitola 6.

Minerály skupiny chloritů

6.1 Struktura a krystalochemie

Struktura chloritů je tvořena 2:1 vrstvami (jedna oktaedrická síť a dvě jí přilehlé tetraedrické sítě s opačnou polaritou), jež jsou odděleny mezivrstevní oktaedrickou sítí, kde jako centrální oktaedrické kationty vystupují mezivrstevní kationty M_i a jako anionty vystupují OH^- .



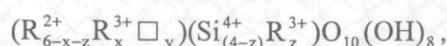
Obr. 6.1. Schematické zobrazení struktury chloritů (pohled podél osy X). M – oktaedrické kationty vrstvy 2:1, T – tetraedrické kationty vrstvy 2:1 a M_i – mezivrstevní oktaedrické kationty. Jako BU jsou označeny vymezené stavební jednotky.

Spojení mezivrstevní oktaedrické sítě s tetraedrickými sítěmi vrstvy 2:1 je realizováno pomocí vodíkových vazeb mezi bazálními kyslíky tetraedrů a bližší rovinou aniontů OH^- mezivrstevní oktaedrické sítě. Popisovaná struktura chloritů je znázorněna na obr. 6.1. Vrstva 2:1 s oktaedrickou mezivrstevní sítí vytváří charakteristický strukturní motiv chloritů, který má mezivrstevní vzdálenost rovnou přibližně 14 Å a obsahuje dvě oktaedrické a dvě tetraedrické sítě. Proto je někdy tento motiv označován jako strukturní typ 2:2, nebo 2:1:1. Na základě chemického složení a rozměru základní buňky, odvodili zmíněný

strukturní motiv již Pauling (1930a) a McMurchy (1934). Presto se v minulém století názory na takto pojatou interpretaci struktury chloritů vyvíjely, a ještě ve druhé polovině století řadili někteří autoři do skupiny chloritů také fylosilikáty s mezivrstevní vzdáleností rovnou přibližně 7 Å, označované jako *septechlority*. S postupujícím poznáním struktur chloritů, které bylo založeno na výsledcích zpřesnění jejich struktur (viz např. Steinfink, 1958; Brown a Bailey, 1963; Shirozu a Bailey, 1965; Aleksandrova *et al.*, 1972; Joswig *et al.*, 1980; Zheng a Bailey, 1989) se ustálil názor na strukturu chloritů, který je popsán v úvodu této kapitoly a byl také akceptován nomenklaturní komisí AIPEA (Bailey *et al.*, 1980). Pojem „septechlorit“ tedy nemá opodstatnění a vzhledem ke klasifikačním principům planárních fylosilikátů (viz kap. 1.2.1.5) je prioritní typ vrstev a obsah mezivrstev. U chloritů se tedy jedná o typ vrstev 2:1 s mezivrstevní oktaedrickou sítí. V přírodě se lze jen výjimečně setkat s velkými a dobře vyvinutými tabulkovitými krystaly chloritů, neboť se většinou jedná o krystalky malých rozměru či jemnozrnné agregáty. Jemnozrnné formy jsou většinou součástí chloritických břidlic a jílových hornin. S vyvinutějšími šupinkami chloritů se lze někdy setkat ve zvětralinových lemech ultrabazik a ložisek sedimentárních železných rud. Chlority vznikají hlavně přeměnou biotitu, pyroxenu nebo amfibolu. V rámci minerální skupiny chloritů lze pozorovat velkou variabilitu v jejich chemickém složení a to především širokou izomorfní substituci prvků, jako Mg, Fe a Al, v oktaedrických pozicích vrstvy 2:1 i mezivrstevní oktaedrické sítě. Právě tato široká izomorfní substituce v rámci dvou oktaedrických sítí značně komplikuje krystalochemickou klasifikaci chloritů. Od druhé poloviny minulého století se touto klasifikací zabývala řada autorů, jako např. Orcel *et al.* (1950), Brindley a Gillery (1956), Foster (1962) a Fleischer (1969), jejichž klasifikace byly založeny na uměle stanovených substitučních hranicích pro rozdělení chloritů a tím pro zavedení řady odpovídajících speciálních mineralogických názvu. Nový koncept klasifikace trioktaedrických chloritů, založený na dominantních dvojmocných oktaedrických kationtech, navrhl Bayliss (1975). Tento zjednodušený koncept převzala také nomenklaturní komise AIPEA (Bailey *et al.*, 1980) a doporučila zavedení speciálních mineralogických názvu jen pro koncové členy a jejich případnou modifikaci přidavným jménem, podle povahy dominantních oktaedrických kationtů. Tento koncept je také akceptován v následujícím textu a prezentovaná klasifikace je tedy založena na následujících předpokladech:

- Klasifikace chloritů, přiřazení mineralogických názvu a jejich případná modifikace přidavným jménem jsou především založeny na dominujících oktaedrických kationtech. Míra tetraedrické substituce R^{3+} za Si^{4+} je z hlediska klasifikace na druhém místě.
- Rozdělení chloritů podle poměru obsazených a neobsazených oktaedrických pozic, které je založeno na definici dioktaedrické a trioktaedrické sítě (viz kap. 1.2.1.2), kde pro trioktaedrickou síť platí následující rozsah $R_{2,5-3,0} \square_{0,5-0,0}$ a pro dioktaedrickou pak $R_{2,0-2,5} \square_{1,0-0,5}$, je u chloritů problematické a k základní klasifikaci nebude používáno.

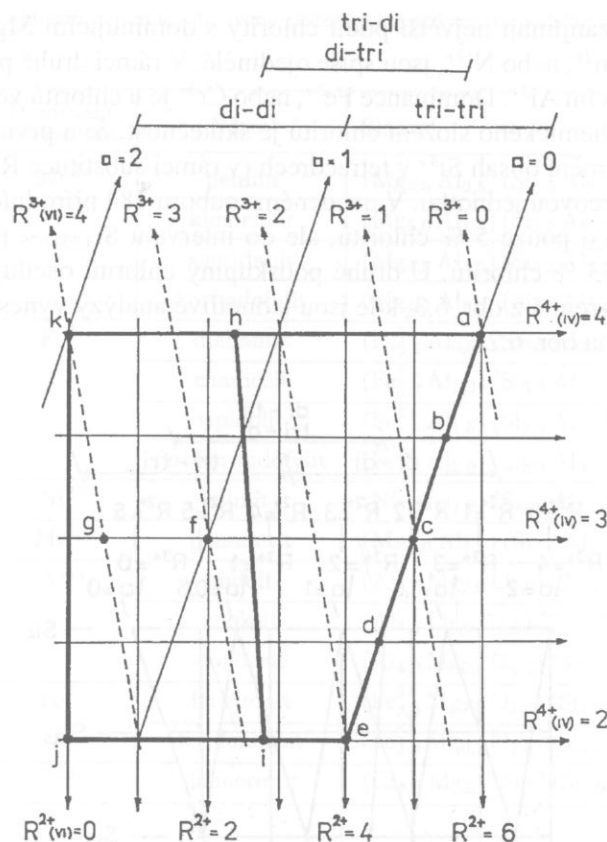
Předpokládáme-li následující obecný krystalochemický vzorec chloritů:



pak může být chemické složení chloritů obecně vyjádřeno kompozičním diagramem na obr. 6.2 (Wiewióra a Weiss, 1990), konstruovaným podobně jako u minerálu skupiny serpentinu-kaolinu (kap. 2) a u minerálu skupiny slídk (kap. 3). Obsah oktaedrických kationtů $R^{2+(VI)}$ se u chloritů může teoreticky pohybovat od 0 do 6 a obsah $R^{3+(VI)}$ od 0 do 4. Mezi kationty R^{2+} náleží především Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} a Ni^{2+} a mezi R^{3+} pak Al^{3+} , Fe^{3+} a Cr^{3+} . Rozsah teoreticky možné substituce $R^{3+(IV)}$ za Si^{4+} v tetraedrech se v diagramu 6.2 pohybuje od 0 do 2, což je na obr. 6.2 vyjádřeno horizontálními izoliniemi pro $R^{4+(IV)} = 4, 3$ a 2.

Vzhledem k tomu, že struktura chloritů obsahuje dvě oktaedrické sítě, které mohou být trioktaedrické či dioktaedrické, lze u chloritů vydělit:

1. Tri-trioktaedrické chlority s následujícím rozsahem $R_{5,0-6,0} \square_{1,0-0,0}$, u nichž jsou obě sítě trioktaedrické.
2. Tri-dioktaedrické a di-trioktaedrické chlority s následujícím rozsahem $R_{4,5-5,5} \square_{1,5-0,5}$, u nichž je jedna síť trioktaedrická a druhá dioktaedrická.
3. Di-dioktaedrické chlority s následujícím rozsahem $R_{4,0-5,0} \square_{2,0-1,0}$, u nichž jsou obě sítě dioktaedrické.



Obr. 6.2. Obecný kompoziční diagram chloritů založený na oktaedrických kationtech $R^{2+(VI)}$, $R^{3+(VI)}$, tetraedrických kationtech $R^{4+(IV)}$ (Si^{4+}), které mohou být nahrazeny $R^{3+(IV)}$ a na podlé neobsazených oktaedrických pozic (\square). Silně orámované pole (a)-(e)-(j)-(k) vymezuje teoreticky možné chemické složení chloritů a linie (i)-(h) uvnitř tohoto pole představuje rozdělení chloritů na dva typy, podle převahy dvojmocných (trojmocných) oktaedrických kationtů $R^{2+} > R^{3+}$ (vpravo) a $R^{3+} > R^{2+}$ (vlevo). Jednotlivé body pole, označené písmeny, reprezentují následující teoretické složení chloritů:

- | | |
|---|---|
| (a) - $(R_{6,0}^{2+})(R_{4,0}^{4+})O_{10}(OH)_8$ | (g) - $(R_{0,5}^{2+}R_{2,0}^{3+}\square_{1,5})(R_{3,0}^{4+}R_{1,0}^{3+})O_{10}(OH)_8$ |
| (b) - $(R_{5,5}^{2+}R_{0,5}^{3+})(R_{3,5}^{4+}R_{0,5}^{3+})O_{10}(OH)_8$ | (h) - $(R_{2,4}^{2+}R_{2,4}^{3+}\square_{1,2})(R_{4,0}^{4+})O_{10}(OH)_8$ |
| (c) - $(R_{5,0}^{2+}R_{1,0}^{3+})(R_{3,0}^{4+}R_{1,0}^{3+})O_{10}(OH)_8$ | (i) - $(R_{2,8}^{2+}R_{2,8}^{3+}\square_{0,4})(R_{2,0}^{4+}R_{2,0}^{3+})O_{10}(OH)_8$ |
| (d) - $(R_{4,5}^{2+}R_{1,5}^{3+})(R_{2,5}^{4+}R_{1,5}^{3+})O_{10}(OH)_8$ | (j) - $(R_{4,7}^{3+}\square_{1,3})(R_{2,0}^{4+}R_{2,0}^{3+})O_{10}(OH)_8$ |
| (e) - $(R_{4,0}^{2+}R_{2,0}^{3+})(R_{2,0}^{4+}R_{2,0}^{3+})O_{10}(OH)_8$ | (k) - $(R_{4,0}^{3+}\square_{2,0})(R_{4,0}^{4+})O_{10}(OH)_8$ |
| (f) - $(R_{2,0}^{2+}R_{3,0}^{3+}\square_{1,0})(R_{3,0}^{4+}R_{1,0}^{3+})O_{10}(OH)_8$ | |

V uvedených názvech se první předpona vztahuje k typu oktaedrické sítě 2:1 vrstvy a druhá k typu mezivrstevní oktaedrické sítě. Z uvedených rozsahů i z diagramu na obr. 6.2 vyplývá, že intervaly se překrývají až na dva krajní případy $R_{5,0-6,0}\square_{0,5-0,0}$ (část tri-trioctaedrických chloritů) a $R_{4,0-4,5}\square_{2,0-1,5}$ (část di-dioctaedrických chloritů). Z krystalochemického vzorce lze tedy nesporně určit typ obou sítí jen u zmíněných dvou případů a pro ostatní lze stanovit jen možné varianty, neboť k jejich nespornému určení je zapotřebí dalších informací (např. ze strukturního zpřesnění).

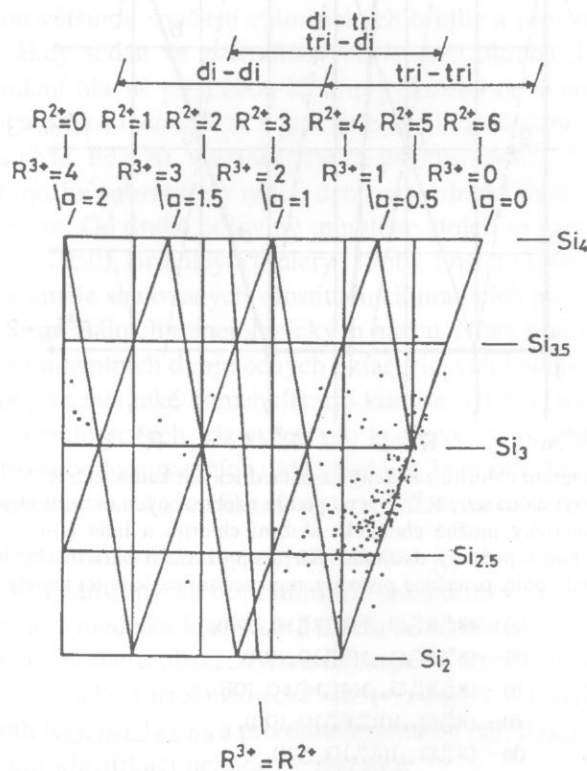
Podskupiny a koncové členy

Jak již bylo uvedeno, prvním kritériem pro přiřazení mineralogického názvu je určení **dominantního oktaedrického kationtu**. Podle dominance kationtů v oktaedrech budou pak rozlišovány dvě podskupiny chloritů:

1. Podskupina s dominujícími dvojmocnými kationty ($R^{2+} > R^{3+}$).
2. Podskupina s dominujícími trojmocnými kationty ($R^{3+} > R^{2+}$).

Z analýzy 183 krystalochemických vzorců chloritů (154 analýz, které publikovala Foster, 1962; 15 analýz Wiewióry a Weisse, 1990; 14 analýz publikovaných Newnhamem a Brownem, 1987) vyplynulo, že

v rámci první podskupiny zaujímají největší podíl chlority s dominujícím Mg (69 %) a Fe^{2+} (31 %). Chlority s dominujícími Mn^{2+} , nebo Ni^{2+} , jsou spíše ojedinělé. V rámci druhé podskupiny se především jedná o chlority s dominujícím Al^{3+} . Dominance Fe^{3+} , nebo Cr^{3+} je u chloritů velmi vzácná. Další závěr, který vyplynul z analýzy chemického složení chloritů je skutečnost, že u první podskupiny chloritů se v naprosté většině případů mění obsah Si^{4+} v tetraedrech (v rámci substituce R^{3+} za Si^{4+}) v intervalu od 2,25 do 3,75 atomu na vzorcovou jednotku. V uvedeném souboru 184 přírodních chloritů patří do substitučního intervalu $\text{Si}_{3,75-3,25}$ pouze 5 % chloritů, ale do intervalu $\text{Si}_{3,25-2,75}$ patří 42 % chloritů a do intervalu $\text{Si}_{2,75-2,25}$ náleží 53 % chloritů. U druhé podskupiny chloritů osciluje obsah Si spíše kolem hodnoty 3. Tato situace je zřejmá z obr. 6.3, kde jsou jednotlivé analýzy vyneseny do stejného kompozičního diagramu, jako je na obr. 6.2.



Obr. 6.3. Kompoziční diagram (analogie obr. 6.2) založený na oktaedrických kationtech R^{2+} , R^{3+} , tetraedrickém Si^{4+} a na podílu neobsazených oktaedrických pozic (\square) do něhož je vyneseno chemické složení 183 přírodních chloritů (převzato z práce Wiewióry a Weisse, 1990).

Vzhledem k uvedeným skutečnostem bude definice koncových členů v rámci obou podskupin (a přiřazení příslušných názvu) pojata takto:

1. Pro chlority, které náleží první podskupině ($\text{R}^{2+} > \text{R}^{3+}$) s dominantními oktaedrickými kationty Mg^{2+} , nebo Fe^{2+} , budou definovány koncové členy se zahrnutím vlivu tetraedrické substituce Al^{3+} za Si^{4+} (od $\text{Si}_{3,5}\text{Al}_{0,5}$ do $\text{Si}_{2,0}\text{Al}_{2,0}$).
2. Pro chlority, které náleží první podskupině s dominantními oktaedrickými kationty Mn^{2+} , nebo Ni^{2+} , budou definovány koncové členy jen pro úroveň tetraedrické substituce $\text{Si}_{3,0}\text{Al}_{1,0}$.
3. Pro chlority, které náleží druhé podskupině ($\text{R}^{3+} > \text{R}^{2+}$) s dominantními oktaedrickými kationty Al^{3+} , Fe^{3+} , nebo Cr^{3+} , budou definovány koncové členy také jen pro úroveň tetraedrické substituce $\text{Si}_{3,0}\text{Al}_{1,0}$.

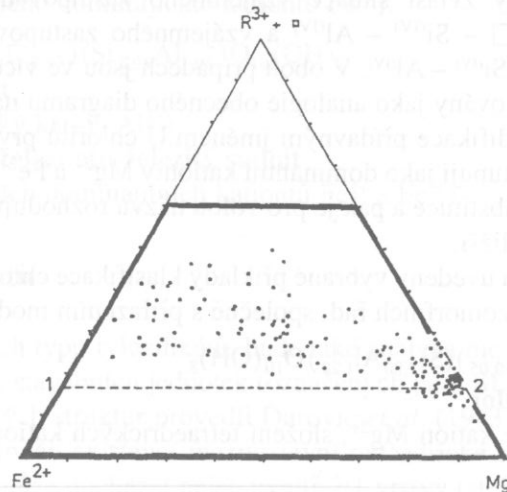
Výsledky této klasifikace jsou společně s názvy koncových členů a jejich krystalochemickou charakteristikou shrnuty v tab. 6.1.

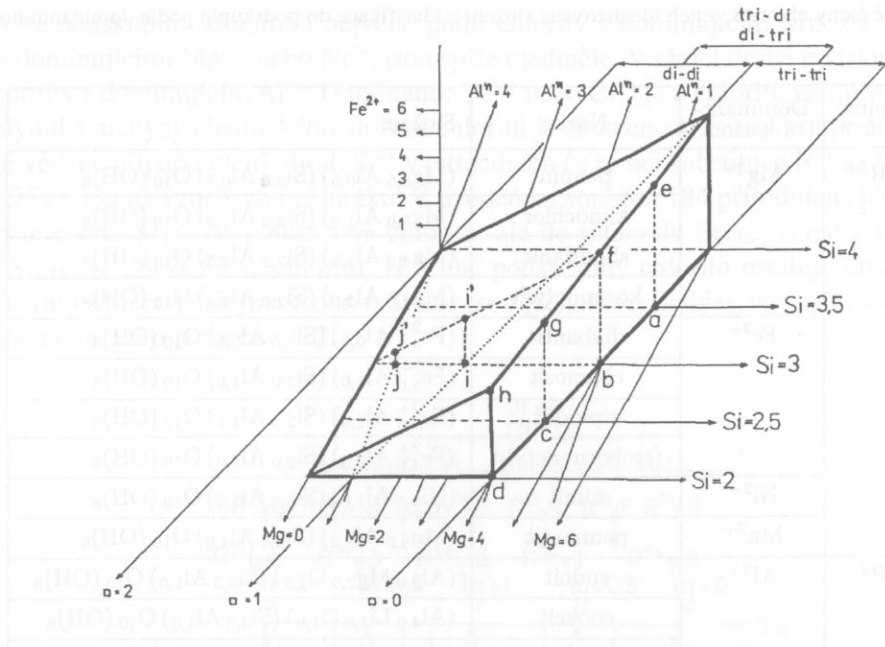
Tabulka 6.1. Koncové členy chloritů, jejich idealizované složení a klasifikace do podskupin podle dominantního oktaedrického kationtu.

Podskupina chloritů	Dominantní kationt	Název	Složení
$R^{2+} > R^{3+}$	Mg^{2+}	pennin	$(Mg_{5,5} Al_{0,5}) (Si_{3,5} Al_{0,5}) O_{10} (OH)_8$
		klinochlor	$(Mg_{5,0} Al_{1,0}) (Si_{3,0} Al_{1,0}) O_{10} (OH)_8$
		sheridanit	$(Mg_{4,5} Al_{1,5}) (Si_{2,5} Al_{1,5}) O_{10} (OH)_8$
		korundofylit	$(Mg_{4,0} Al_{2,0}) (Si_{2,0} Al_{2,0}) O_{10} (OH)_8$
	Fe^{2+}	diabantit	$(Fe_{5,5}^{2+} Al_{0,5}) (Si_{3,5} Al_{0,5}) O_{10} (OH)_8$
		chamosit	$(Fe_{5,0}^{2+} Al_{1,0}) (Si_{3,0} Al_{1,0}) O_{10} (OH)_8$
		ripidolit	$(Fe_{4,5}^{2+} Al_{1,5}) (Si_{2,5} Al_{1,5}) O_{10} (OH)_8$
		ferokorundofylit	$(Fe_{4,0}^{2+} Al_{2,0}) (Si_{2,0} Al_{2,0}) O_{10} (OH)_8$
	Ni^{2+}	nimit	$(Ni_{5,0} Al_{1,0}) (Si_{3,0} Al_{1,0}) O_{10} (OH)_8$
	Mn^{2+}	pennantit	$(Mn_{5,0} Al_{1,0}) (Si_{3,0} Al_{1,0}) O_{10} (OH)_8$
$R^{3+} > R^{2+}$	Al^{3+}	sudoit	$(Al_{3,0} Mg_{2,0} \square_{1,0}) (Si_{3,0} Al_{1,0}) O_{10} (OH)_8$
		cookeit	$(Al_{4,0} Li_{1,0} \square_{1,0}) (Si_{3,0} Al_{1,0}) O_{10} (OH)_8$
		donbasit	$(Al_{4,0} Mg_{0,5} \square_{1,5}) (Si_{3,0} Al_{1,0}) O_{10} (OH)_8$
	Fe^{3+}	ferisudoit	$(Fe_{3,0}^{3+} Mg_{2,0} \square_{1,0}) (Si_{3,0} Al_{1,0}) O_{10} (OH)_8$
		feridonbasit	$(Fe_{4,0}^{3+} Mg_{0,5} \square_{1,5}) (Si_{3,0} Al_{1,0}) O_{10} (OH)_8$
	Cr^{3+}	kämererit	$(Cr_{3,0} Mg_{2,0} \square_{1,0}) (Si_{3,0} Al_{1,0}) O_{10} (OH)_8$

Modifikace názvu koncových členů

Široká izomorfní substituce v oktaedrických pozicích vede pochopitelně k tomu, že reálné složení přírodních chloritů je většinou mnohem komplexnější a může se výrazněji lišit od složení idealizovaných koncových členů, uvedených v tab. 6.1. Širokou izomorfní substituci $Mg^{2+} \rightleftharpoons Fe^{2+}$ si lze dokumentovat na přírodních chloritech první podskupiny s převahou R^{2+} nad R^{3+} pomocí trojúhelníkového diagramu (obr. 6.4), do něhož jsou vyneseny obsahy Mg^{2+} , Fe^{2+} a $R^{3+} + \square$ v oktaedrech. Pole mezi krajními členy řady klinochlor-chamosit je více-méně spojitě pokryto projekčními body, i když se ukazuje, že s přibývajícím obsahem Fe^{2+} vzrůstá i podíl $R^{3+} + \square$, což je u vynesených chloritů způsobeno především zvyšujícím se podílem Fe^{3+} .

**Obr. 6.4.** Trojúhelníkový diagram do něhož jsou vyneseny obsahy Mg^{2+} , Fe^{2+} a $R^{3+} + \square$ v oktaedrech 174 přírodních chloritů. Silně orámované pole odpovídá chloritům první podskupiny s $R^{2+} > R^{3+}$. 1 = chamosit a 2 = klinochlor (Weiss, 1991).



Obr. 6.5. Kompoziční diagram (analogie obr. 6.2), vymežující izomorfní substituci oktaedrických (VI) a tetraedrických (IV) kationtů ve struktuře chloritů a to v soustavě $Mg^{(VI)} - Fe^{2+(VI)} - Al^{(VI)} - \square - Si^{(IV)} - Al^{(IV)}$. V silně orámovaném substitučním poli jsou při převaze R^{2+} nad R^{3+} zobrazeny následující koncové členy (a) pennin, (b) klinochlor, (c) sheridanit, (d) korundofylit, (e) diabantit, (f) chamosit, (g) ripidolit, (h) ferokorundofylit. Při převaze R^{3+} nad R^{2+} jsou zobrazeny koncové členy (i) sudoit, (j) donbasit a zbývající projekční body (i'), (j') odpovídají železnatému sudoitu a železnatému donbasitu (modifikované základní názvy).

Základní název chloritů lze tedy bez problému stanovit podle dominantního oktaedrického kationtu, na základě údajů v tab. 6.1. Abychom dále postihli významnou izomorfní substituci, zaměříme se na obsah **druhého dominantního oktaedrického kationtu**. Je-li tento obsah výrazně odlišný od jeho obsahu v koncovém členu (např. zvýšený obsah $Al_{2,0}$ v klinochloru), nebo neobsahuje-li jej koncový člen vůbec (např. obsah $Fe_{1,2}^{2+}$ v sheridanitu), pak je možno základní název chloritů modifikovat přídatným jménem, které tuto převahu specifikuje. Takto je možno přidat před název koncového členu příslušný modifikátor jako např. *železnatý* pro zvýšený obsah Fe^{2+} , *železitý* pro Fe^{3+} , nebo *horečnatý* pro zvýšený obsah Mg^{2+} . Je-li to potřebné, lze podle prvního a druhého dominujícího oktaedrického kationtu také vymežit **izomorfní řadu** v níž se složení přírodního chloritu nachází.

Z hlediska izomorfní substituce v oktaedrech patří u přírodních chloritů mezi nejčastější vzájemné zastupování $Mg^{2+} \rightleftharpoons Fe^{2+}$ a $Al^{3+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$. Proto jsou v následujících kompozičních diagramech na obr. 6.5 a 6.6 ilustrovány zvlášť situace vzájemného zastupování Mg^{2+} a Fe^{2+} v soustavě $Mg^{(VI)} - Fe^{2+(VI)} - Al^{(VI)} - \square - Si^{(IV)} - Al^{(IV)}$ a vzájemného zastupování Al^{3+} a Fe^{3+} v soustavě $Mg^{(VI)} - Al^{(VI)} - Fe^{3+(VI)} - \square - Si^{(IV)} - Al^{(IV)}$. V obou případech jsou ve vícerozměrných kompozičních diagramech, které jsou konstruovány jako analogie obecného diagramu na obr. 6.2, vymezeny koncové členy a jejich případná modifikace přídatným jménem. U chloritů první podskupiny (převaha R^{2+} nad R^{3+} v oktaedrech), kde vystupují jako dominantní kationty Mg^{2+} a Fe^{2+} , je při jejich klasifikaci také uvažována míra tetraedrické substituce a pak je pro volbu názvu rozhodující to, kterému členu je reálné složení tetraedrických sítí bližší.

V následujícím textu budou uvedeny vybrané příklady klasifikace chloritů, stanovení jejich základního názvu a případné určení izomorfních řad, společně s přiřazením modifikátoru základních názvu:

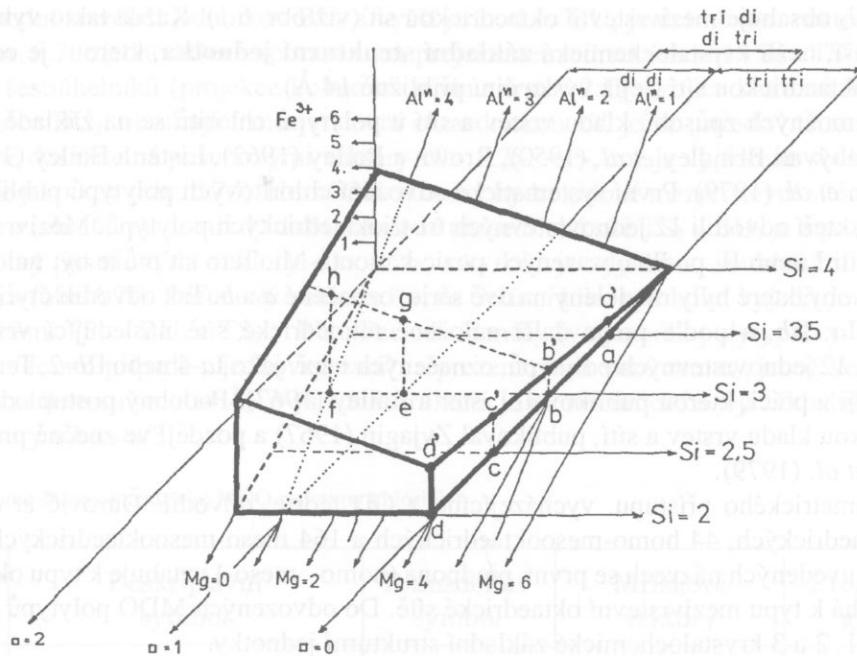
- $(Mg_{4,57}Al_{1,00}Fe_{0,30}^{3+}Fe_{0,08}^{2+}\square_{0,05})(Si_{2,80}Al_{1,20})O_{10}(OH)_8$

Základní název: **klinochlor**

(dominantní oktaedrický kationt Mg^{2+} , složení tetraedrických kationtů $Si_{2,80}Al_{1,20}$ je blíže $Si_{3,00}Al_{1,00}$ než $Si_{2,50}Al_{1,50}$)

- $(Mg_{3,01}Fe_{1,59}^{2+}Al_{1,19}Fe_{0,14}^{3+}Mn_{0,06}\square_{0,01})(Si_{2,69}Al_{1,31})O_{10}(OH)_8$

Základní název: **sheridanit**



Obr. 6.6. Kompoziční diagram (analogie obr. 6.2), vymežující izomorfní substituci oktaedrických (VI) a tetraedrických (IV) kationtů ve struktuře chloritů a to v soustavě $Mg^{(VI)} - Al^{(VI)} - Fe^{3+ (VI)} - \square - Si^{(IV)} - Al^{(IV)}$. V silně orámovaném substitučním poli jsou při převaze R^{2+} nad R^{3+} zobrazeny následující koncové členy (a) pennin, (b) klinochlor, (c) sheridanit, (d) korundofylit. Zbývající projekční body (a'), (b'), (c'), (d'), odpovídají železitému penninu, železitému klinochloru, železitému sheridanitu a železitému korundofylitu (modifikované základní názvy). Při převaze R^{3+} nad R^{2+} jsou zobrazeny koncové členy (e) sudoit, (f) donbasit, (g) ferisudoit, (h) feridonbasit.

(dominantní oktaedrický kation Mg^{2+} , složení tetraedrických kationtů $Si_{2,69} Al_{1,31}$ je blíže $Si_{2,50} Al_{1,50}$ než $Si_{3,00} Al_{1,00}$)

Modifikovaný název: **železnatý sheridanit**

(významný obsah druhého dominantního kationtu Fe^{2+}).

- $(Fe_{3,58}^{2+} Fe_{1,02}^{3+} Al_{0,82} Mg_{0,37} Ti_{0,02} \square_{0,19})(Si_{2,51} Al_{1,49})O_{10}(OH)_8$

Základní název: **ripidolit**

(dominantní oktaedrický kation Fe^{2+} , složení tetraedrických kationtů $Si_{2,51} Al_{1,49}$ je blíže $Si_{2,50} Al_{1,50}$ než $Si_{3,00} Al_{1,00}$).

Modifikovaný název: **železitý ripidolit**

(významný obsah druhého dominujícího kationtu Fe^{3+}).

- $(Al_{2,02} Fe_{1,19}^{2+} Fe_{0,98}^{3+} Mg_{0,84} \square_{0,97})(Si_{2,95} Al_{1,05})O_{10}(OH)_8$

Základní název: **sudoit**

(dominantní oktaedrický kation Al^{3+})

Modifikovaný název: **železnato-železitý sudoit**

(významný obsah dalších dominantních kationtů Fe^{2+} a Fe^{3+}).

6.1.1 Polytypismus chloritů

Podobně jako u předešlých typu fylosilikátů, bude také analýza možných polytypních forem chloritů založena na popisu kladu stavebních jednotek (označených jako BU). Jejich výběr, který na základě OD interpretace chloritových struktur provedli Ďurovič *et al.* (1983), je oproti minerálům skupiny masku a pyrofylitu komplikován existencí mezivrstevní oktaedrické sítě, neboť k nejednoznačnému kladu **stavebních jednotek** může docházet nejen uvnitř 2:1 vrstvy (stejně jako u slíd či minerálu skupiny masku a pyrofylitu), ale také při kladu mezivrstevní oktaedrické sítě na 2:1 vrstvu. Tím je také ovlivněn výběr stavebních jednotek a dvě stavební jednotky BU_0 a BU_1 jsou vymezeny v rámci 2:1

vrstvy a třetí BU_2 obsahuje mezivrstevní oktaedrickou síť (viz obr. 6.1). Každá takto vybraná stavební jednotka je menší, nežli krystalochemická **základní strukturní jednotka**, kterou je celá vrstva 2:1 s mezivrstevní oktaedrickou sítí (jejíž výška činí přibližně 14 Å).

Odvozením možných způsobů kladu vrstev a sítí u polytypů chloritů se na základě krystalochemických úvah zabývali Brindley *et al.* (1950), Brown a Bailey (1962), Lister a Bailey (1967), Zvjagin (1967) a Zvjagin *et al.* (1979). První systematické odvození chloritových polytypů publikovali Brown a Bailey (1962), kteří odvodili 12 jednovrstevných tri-trioktaedrických polytypů. Mezivrstevní oktaedrickou síť označili I nebo II, podle obsazených pozic kationtů Mi. Tato síť může být naložena na vrstvu 2:1 šesti způsoby, které byly rozděleny na dvě série označené *a* a *b*. Tak odvodili čtyři možná uspořádání Ia, Ib, IIa, IIb, a podle pozic další naložené tetraedrické sítě následující vrstvy 2:1 bylo odvozeno oněch 12 jednovrstevných polytypů, označených např. jako Ia-4 nebo IIb-2. Tento postup byl zobecněn později v práci, kterou publikovali Lister a Bailey (1967). Podobný postup odvození, avšak s jinou symbolikou kladu vrstev a sítí, publikoval Zvjagin (1967) a později ve značně propracovanější formě Zvjagin *et al.* (1979).

Pomocí geometrického přístupu, vycházejícího z OD teorie, odvodili Ďurovič *et al.* (1983) 20 homo-homooktaedrických, 44 homo-mesooktaedrických a 164 meso-mesooktaedrických MDO polytypů chloritů. V uvedených názvech se první předpona (homo-, meso-) vztahuje k typu oktaedrické sítě 2:1 vrstvy a druhá k typu mezivrstevní oktaedrické sítě. Do odvozených MDO polytypů jsou zahrnuty ty, jež obsahují 1, 2 a 3 krystalochemické základní strukturní jednotky.

Stejně jako u ostatních fylosilikátů, bude i pro popis polytypů chloritů používána Ramsdellova **indikativní** symbolika, která byla vysvětlena v kapitole 2.1.1. Pro specifikaci kladu stavebních jednotek budou také u chloritů používány **deskriptivní** symboly, které zavedli Ďurovič *et al.* (1983). Tyto jsou v souladu s doporučením společné komise IUCr a IMA (Guinier *et al.*, 1984) a u chloritových polytypů jsou obecně tříděnkové:

$$\begin{vmatrix} B_0 \cdot B_1 & B_2 & B_3 \cdot B_4 & B_5 & \dots \\ v_{01} & v_{12} & v_{23} & v_{34} & v_{45} \\ & v_{13} & & v_{46} & \end{vmatrix},$$

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 slíd, či mastku). Orientaci stavební jednotky, vůči zavedené souřadnicové soustavě, lze v homooktaedrickém případě popsat trojicí vektoru $\langle 0 \rangle$, $\langle 2 \rangle$, $\langle 4 \rangle$, což je označováno symbolem e nebo trojicí $\langle 1 \rangle$, $\langle 3 \rangle$, $\langle 5 \rangle$ a tato je označována symbolem u (viz obr. 2.5). U mesooktaedrických struktur stačí pro popis orientace jen jeden z uvedených posunových vektoru, který směřuje právě k pozici, která je odlišně obsazená od zbývajících dvou. Posuny mezi stavebními jednotkami lze u polytypů chloritů vyjádřit:

1. Posunovými vektory $\langle 0 \rangle$, $\langle 1 \rangle$, $\langle 2 \rangle$, $\langle 3 \rangle$, $\langle 4 \rangle$, $\langle 5 \rangle$, $\langle - \rangle$, $\langle + \rangle$ a nulovým vektorem $\langle * \rangle$, stejně jako u dříve popisovaných fylosilikátů (viz. obr. 2.4).
2. Následujícími trojicemi posunových vektoru:
 - $\langle - \rangle$ $\langle + \rangle$, $\langle * \rangle$, jejichž současná realizace je označena jako $\langle x \rangle$ a je specifikem pro symboliku polytypů chloritů,
 - $\langle 0 \rangle$, $\langle 2 \rangle$, $\langle 4 \rangle$, jejichž současná realizace je ve shodě s popisem orientace označena jako $\langle e \rangle$,
 - $\langle 1 \rangle$, $\langle 3 \rangle$, $\langle 5 \rangle$, jejichž současná realizace je ve shodě s popisem orientace označena jako $\langle u \rangle$.

Vzhledem k tomu, že tvorba deskriptivního symbolu polytypů chloritů je komplikovanější, nežli je tomu u slíd či minerálu skupiny mastku a pyrofylytu, bude na obr. 6.7 rozebrána konstrukce následujícího symbolu jednovrstevného homo-homooktaedrického MDO polytypu $\begin{vmatrix} e & e & u \\ 3 & e & e \\ 3 & & 3 \end{vmatrix}$. Spodní stavební jednotka BU_0 (viz obr. 6.1), 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 e (obr. 6.7a). 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 e (obr. 6.7b).

Posun mezi spodní stavební jednotkou BU₀ a vyšší jednotkou BU₁ je definován vektorem <3>. Tento posun je na obr. 6.7c zjednodušeně zobrazen jen projekcí tetraedrických sítí TS₀ a TS₁ s vyznačenými OH ve středu šestiúhelníků (projekce kolmo na rovinu vrstev 2:1). Trojice kationtů Mi v následující stavební jednotce BU₂, obsahující mezivrstevní oktaedrickou síť, je ze „středu“ tetraedrické sítě TS₁ v BU₁ současně dosažitelná posunovými vektory <0>, <2>, <4>, což je vyjádřeno souborným označením této trojice jako <e> (obr. 6.7d). Horní OH-skupiny hydroxidové mezivrstevní sítě v BU₂ jsou vůči Mi v orientaci *u* (obr. 6.7e) a „střed“ další naložené tetraedrické sítě TS₂ v BU₃ je z pozic Mi opět současně dosažitelný posunovými vektory <0>, <2>, <4>, což je vyjádřeno souborným označením této trojice jako <e> (obr. 6.7f). Posunový vektor <3>, ve třetím řádku symbolu, vyjadřuje posun mezi tetraedrickými sítěmi TS₁ v BU₁ a TS₂ v BU₃. Perioda identity (v symbolu polytypu vymezená rovnými závorkami) je v tomto případě „jednovrstevná“, reprezentovaná vektorem **c**₀, jehož velikost odpovídá mezivrstevní vzdálenosti (cca 14 Å). Výsledná struktura je monoklinická a její základní buňku lze tedy definovat vektory **a, b, c**₀-**a**/3.

Tabulka 6.2. Homo-homooktaedrické MDO polytypy chloritů.

Poř. číslo	Deskriptivní symbol	Ramsdellův symbol	Mřížkové vektory	Prostorová grupa
1	$\left \begin{array}{c} e \ u \cdot u \\ x \ 0 \ x \\ * \end{array} \right $	1M ₁	a, b, c ₀ - a /3	C12/m1
2	$\left \begin{array}{c} e \ u \cdot u \\ x \ 2 \ x \\ + \end{array} \right $	1A ₁	a, b, c ₀ - a /3	C $\bar{1}$
3	$\left \begin{array}{c} u \ e \cdot e \ u \ e \cdot e \ u \ e \cdot e \\ x \ 3 \ x \ x \ 1 \ x \ x \ 5 \ x \\ * \end{array} \right $	3T ₁	a, b, 3c ₀	P3 ₁ 12
4	$\left \begin{array}{c} u \ e \cdot e \ u \ e \cdot e \\ x \ 5 \ x \ x \ 1 \ x \\ * \end{array} \right $	2M ₁	a, b, 2c ₀ - a /3	C12/c1
5	$\left \begin{array}{c} u \ e \cdot e \ u \ e \cdot e \\ x \ 3 \ x \ x \ 3 \ x \\ + \end{array} \right $	2M ₅	a, b, 2c ₀ - a /3	C12/c1
6	$\left \begin{array}{c} u \ u \cdot u \\ x \ 0 \ x \\ * \end{array} \right $	1M ₂	a, b, c ₀ - a /3	C12/m1
7	$\left \begin{array}{c} u \ u \cdot u \\ x \ 2 \ x \\ + \end{array} \right $	1A ₂	a, b, c ₀ - a /3	C $\bar{1}$
8	$\left \begin{array}{c} e \ e \cdot e \ e \ e \cdot e \ e \ e \cdot e \\ x \ 3 \ x \ x \ 1 \ x \ x \ 5 \ x \\ * \end{array} \right $	3T ₂	a, b, 3c ₀	P3 ₁ 12
9	$\left \begin{array}{c} e \ e \cdot e \ e \ e \cdot e \\ x \ 5 \ x \ x \ 1 \ x \\ * \end{array} \right $	2M ₂	a, b, 2c ₀ - a /3	C12/c1
10	$\left \begin{array}{c} e \ e \cdot e \ e \ e \cdot e \\ x \ 3 \ x \ x \ 3 \ x \\ + \end{array} \right $	2M ₆	a, b, 2c ₀ - a /3	C12/c1
11	$\left \begin{array}{c} u \ e \cdot e \\ 3 \ 3 \ e \end{array} \right $	1M ₃	a, b, c ₀ - a /3	C12/m1
12	$\left \begin{array}{c} u \ e \cdot e \\ 5 \ 1 \ e \end{array} \right $	1A ₃	a, b, c ₀ - a /3	C $\bar{1}$

Tabulka 6.2 – pokračování

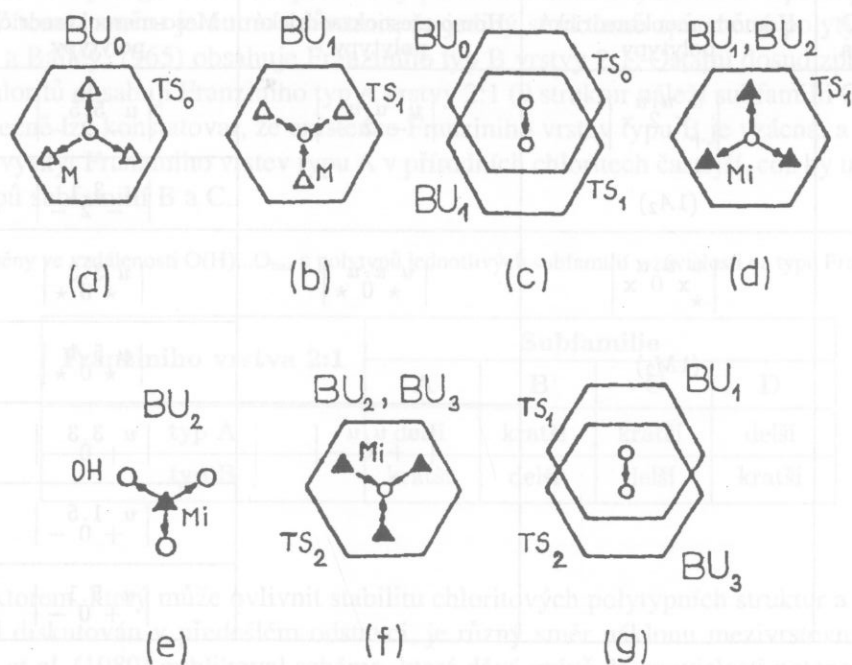
Poř. číslo	Deskriptivní symbol	Ramsdellův symbol	Mřížkové vektory	Prostorová grupa
13	$\begin{vmatrix} u & e & e & u & e & e & u & e & e \\ e & 3 & e & e & 1 & e & e & 5 & e \\ 1 & & 5 & & 3 & & & & \end{vmatrix}$	$3T_3$	$a, b, 3c_0$	$P3_112$
14	$\begin{vmatrix} e & u & u & e & u & u \\ u & 2 & u & u & 4 & u \\ 0 & & 0 & & & \end{vmatrix}$	$2M_3$	$a, b, 2c_0 - a/3$	$C12/c1$
15	$\begin{vmatrix} e & u & u & e & u & u \\ u & 0 & u & u & 0 & u \\ 2 & & 4 & & & \end{vmatrix}$	$2M_7$	$a, b, 2c_0 - a/3$	$C12/c1$
16	$\begin{vmatrix} e & e & e \\ u & 3 & u \\ 0 & & \end{vmatrix}$	$1M_4$	a, b, c_0	$C12/m1$
17	$\begin{vmatrix} e & e & e \\ u & 5 & u \\ 4 & & \end{vmatrix}$	$1A_4$	$a, b, c_0 - b/3$	$C\bar{1}$
18	$\begin{vmatrix} e & e & e & e & e & e & e & e \\ u & 3 & u & u & 1 & u & u & 5 & u \\ 4 & & 2 & & 0 & & & & \end{vmatrix}$	$3T_4$	$a, b, 3c_0$	$P3_112$
19	$\begin{vmatrix} e & e & e & e & e & e \\ u & 1 & u & u & 5 & u \\ 0 & & 0 & & & \end{vmatrix}$	$2M_4$	$a, b, 2c_0$	$C12/c1$
20	$\begin{vmatrix} e & e & e & e & e & e \\ u & 3 & u & u & 3 & u \\ 2 & & 4 & & & \end{vmatrix}$	$2M_8$	$a, b, 2c_0$	$C12/c1$

Tabulka 6.3. Klasifikační tabulka homo-homooktaedrických MDO polytypů chloritů.

		XZ projekce (subfamilie)			
		A	B	C	D
YZ projekce (MDO-grupa)	I	$1A_1$	$1A_2$	$1A_3$	-
	II	$1M_1$	$1M_2$	$1M_3$	$1M_4$
	III	-	-	-	$1A_4$
	IV	$2M_1$	$2M_2$	$2M_3$	$2M_4$
	V	$2M_5$	$2M_6$	$2M_7$	$2M_8$
	VI	$3T_1$	$3T_2$	-	-
	VII	-	-	$3T_3$	-
	VIII	-	-	-	$3T_4$

Díky zmíněné nejednoznačnosti v kladu stavebních jednotek $BU_0, BU_1, BU_2, BU_3, \text{atd.}$ je možno vybudovat teoreticky nekonečný počet různých uspořádaných či neuspořádaných polytypů, ale jen konečný počet MDO polytypů. Deskriptivní symboly 20-ti homo-homooktaedrických MDO polytypů, odvozených Ďurovičem *et al.* (1983), jsou společně s jejich Ramsdellovými, mřížkovými vektory a prostorovými grupami shrnuty v tab. 6.2. Srovnáme-li polytypy chloritů, které odvodili Brown a Bailey (1962) a Lister a Bailey (1967) s MDO polytypy v tab. 6.2, lze konstatovat, že MDO polytypy je

méně. Například mezi 12-ti jednovrstevnými polytypy, které popisuje Brown a Bailey (1962), jsou zahrnuty i 4 polytypy, které MDO polytypy nejsou.



Obr. 6.7. Schematizovaná a rozložená projekce (kolmo na rovinu vrstev 2:1) kladu stavebních jednotek u MDO polytypu $\begin{vmatrix} e & e & u \\ 3 & e & e \\ 3 \end{vmatrix}$ v následující sekvenci:

(a) orientace $BU_0 \rightarrow e$, (b) orientace $BU_1 \rightarrow e$, (c) posun mezi BU_0 a $BU_1 \rightarrow \langle 3 \rangle$, (d) posun mezi BU_1 a $BU_2 \rightarrow \langle e \rangle$, (e) orientace $BU_2 \rightarrow u$, (f) posun mezi BU_2 a $BU_3 \rightarrow \langle e \rangle$, (g) posun mezi BU_1 a $BU_3 \rightarrow \langle 3 \rangle$.

Podobně jako MDO polytypy ostatních dosud popisovaných fylosilikátů, lze také struktury MDO polytypů chloritů rozdělit do několika skupin a to podle projekcí jejich struktury do rovin XZ a YZ (Ďurovič, 1981). Na základě pravidel, která byla uvedena v kapitole 2.1.1, lze podle XZ projekce struktury rozdělit MDO polytypy chloritů do čtyř různých *subfamilií* A, B, C a D, protože polytypy každé subfamilie mají stejnou XZ projekci. Podle YZ projekce lze homo-homooktaedrické MDO polytypy chloritů rozdělit do osmi různých MDO-grup, označených I – VIII.

Každý z 20-ti odvozených homo-homooktaedrických MDO polytypů chloritů tedy náleží jedné subfamilií a jedné MDO-grupě. Podle příslušnosti MDO polytypu k subfamilií a MDO-grupě lze sestavit křížovou klasifikační tabulku, která má, podobně jako u ostatních fylosilikátů, velký význam při identifikaci polytypů difrakčními metodami. Pro určení konkrétního polytypu je tedy postačující, určíme-li jeho příslušnost k subfamilií a MDO-grupě. Klasifikační tabulka homo-homooktaedrických MDO polytypů chloritů je uvedena v tab. 6.3, kde jsou pro označení MDO polytypů použity Ramsdellovy indikativní symboly, uvedené rovněž v tab. 6.2.

Při popisu kladu stavebních jednotek pomocí deskriptivních symbolů homo-meso, meso-homo a meso-mesooktaedrických polytypů dochází, oproti homo-homooktaedrickým symbolům v tab. 6.2, k následujícím redukčním:

- U homo-meso, a meso-mesooktaedrických polytypů se trojice posunových vektorů ve druhém řádku symbolu $\langle x \rangle$, $\langle e \rangle$, $\langle u \rangle$, vyjadřující současný posun vždy o tři vektory, redukuje na jeden vektor a tudíž např. $\langle x \rangle$ se redukuje buď na vektor $\langle - \rangle$, nebo na $\langle + \rangle$ či $\langle * \rangle$. Zvláštní specifikace posunu mezi stavebními jednotkami BU_1 a BU_3 , BU_4 a BU_6 , BU_7 a BU_9 , atd. není potřebná a symbol se tak stává dvojřádkový.
- U meso-homo, a meso-mesooktaedrických polytypů se trojice vektorů, označená jako u či e , definující orientaci stavebních jednotek patřících vrstvě 2:1, redukuje jen na jeden vektor, neboť je k vyjádření orientace dostačující a je jím definována ta oktaedrická pozice, která je obsazena odlišně od zbývajících dvou.

Tabulka 6.4. Homo-homooktaedrické a jim odpovídající homo-mesooktaedrické a meso-mesooktaedrické MDO polytypy chloritů, patřící do subfamilie B a MDO-grup I a II.

MDO grupa	Homo-homooktaedrické polytypy	Homo-mesooktaedrické polytypy	Meso-mesooktaedrické polytypy
I	$\begin{vmatrix} u & u.u \\ x & 2 & x \\ + & & \end{vmatrix}$ $(1A_2)$	$\begin{vmatrix} u & u.u \\ - & 2 & - \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} u & 5.5 \\ - & 2 & - \end{vmatrix}$
			$\begin{vmatrix} u & 3.1 \\ - & 2 & - \end{vmatrix}$
II	$\begin{vmatrix} u & u.u \\ x & 0 & x \\ * & & \end{vmatrix}$ $(1M_2)$	$\begin{vmatrix} u & u.u \\ * & 0 & * \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} u & 3.3 \\ * & 0 & * \end{vmatrix}$
			$\begin{vmatrix} u & 5.1 \\ * & 0 & * \end{vmatrix}$
		$\begin{vmatrix} u & u.u \\ + & 0 & - \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} u & 3.3 \\ + & 0 & - \end{vmatrix}$
			$\begin{vmatrix} u & 1.5 \\ + & 0 & - \end{vmatrix}$
			$\begin{vmatrix} u & 5.1 \\ + & 0 & - \end{vmatrix}$

Symbole meso-homooktaedrických polytypů tedy zůstávají třířádkové a symboly homo-meso, a meso-mesooktaedrických polytypů jsou dvořádkové. Každý ze symbolů těchto polytypů tedy vznikl z některého symbolu homo-homooktaedrického polytypu popsáními redukcemi a proto můžeme také každý z homo-meso, meso-homo, a meso-mesooktaedrických MDO polytypů naopak přiřadit k odpovídajícímu MDO polytypu homo-homooktaedrickému. Naznačené relace jsou zřejmé z tab. 6.4, kde je uveden příklad přiřazení meso-mesooktaedrických a homo-mesooktaedrických jednovrstevných MDO polytypů subfamilie B k odpovídajícím homo-homooktaedrickým MDO polytypům v rámci MDO-grup I a II.

6.1.1.1 Relativní stabilita polytypů chloritů a jejich přírodní výskyt

Shirozu a Bailey (1965) považují za velmi důležitý faktor, ovlivňující stabilitu a přírodní výskyt polytypů chloritů, možnou repulzi mezi tetraedrickými a mezivrstevními kationty. Z kladu vrstev u MDO polytypů chloritů vyplývá, že zmíněné kationty jsou nejbližší u polytypů subfamilie A a B (přibližně 4,4 Å). V projekci XY struktury polytypů se promítají nad sebe, na rozdíl od polytypů subfamilie C a D, kde je jejich vzdálenost větší. Dle této úvahy by měla být stabilita polytypů subfamilie A a B menší, než polytypů subfamilie C a D.

Dobré geometrické podmínky pro vznik vodíkových vazeb mezi bazálními kyslíky (O_{baz}) tetraedrických sítí 2:1 vrstev a OH, které náleží mezivrstevní oktaedrické síti jsou dalším faktorem, který může ovlivňovat stabilitu polytypních struktur. Mezi tyto podmínky patří především vzdálenost $O(H)...O_{\text{baz}}$, která se může lišit při různém kladu stavebních jednotek u jednotlivých polytypů, ovšem za předpokladu, že bereme v úvahu ditrigonalizaci tetraedrických sítí. Tato byla také u chloritů prokázána strukturální analýzou (viz dále). Při analýze možných změn ve velikostech vzdáleností $O(H)...O_{\text{baz}}$ vyjdeme z uvedeného předpokladu, že vrstvy 2:1 mohou být Franziniho typu A (oktaedrické kationty se v projekci XY promítají do tupých rohu ditrigonu) a Franziniho typu B (oktaedrické kationty se v projekci XY promítají do ostrých rohu ditrigonu). Franziniho vrstvy typu A a B (Franzini, 1969) byly rozebrány v kap. 3 (viz obr. 3.7). Analyzujeme-li pak vzdálenosti $O(H)...O_{\text{baz}}$ u jednotlivých MDO polytypů chloritů, lze výsledky pro jednotlivé subfamilie těchto polytypů shrnout do tab. 6.5.

Z tab. 6.5 vyplývá, že Franziniho typ A vrstvy 2:1 poskytuje lepší geometrické podmínky pro vznik vodíkových vazeb u polytypů subfamilie B a C, než u polytypů subfamilie A a D. Pro Franziniho typ B vrstvy 2:1 jsou naopak geometrické podmínky pro vznik vodíkových vazeb lepší u polytypů subfamilie A a D. V tomto směru je nutno zdůraznit, že jediný strukturně zpřesněný polytyp subfamilie D ($1M_4$, Shirozu a Bailey, 1965) obsahuje Franziniho typ B vrstvy 2:1. Ostatní dosud zpřesněné struktury polytypů chloritů obsahují Franziniho typ A vrstvy 2:1 (9 struktur náleží subfamilií C a 2 náleží subfamilií B). Obecně lze konstatovat, že existence Franziniho vrstev typu B je vzácná, a z tohoto pohledu by měl být výskyt Franziniho vrstev typu A v přírodních chloritech častější, což by upřednostňovalo výskyt polytypů subfamilí B a C.

Tabulka 6.5. Změny ve vzdálenosti $O(H) \dots O_{\text{baz}}$ u polytypů jednotlivých subfamilí v závislosti na typu Franziniho vrstvy 2:1.

Franziniho vrstva 2:1	Subfamilie			
	A	B	C	D
typ A	delší	kratší	kratší	delší
typ B	kratší	delší	delší	kratší

Dalším faktorem, který může ovlivnit stabilitu chloritových polytypních struktur a souvisí s faktorem, který byl diskutován v předešlém odstavci, je různý směr náklonu mezivrstevních vodíkových vazeb. Joswig *et al.* (1980) publikoval schéma, které dává právě do souvislosti potenciální směry slabých vodíkových vazeb u různých polytypů chloritů s jejich stabilitou. Při odvození náklonu vazeb vychází jen z geometrie struktur, které vznikají při různém kladu stavebních jednotek u jednotlivých polytypů. Z hlediska potenciálního směru vodíkových vazeb dělí Joswig *et al.* (1980) subfamilie polytypů do dvou skupin. Do první skupiny patří polytypy subfamilie C a D, u nichž vazby směřují k mezivrstevním kationtům (v XY projekci struktury). Ke druhé skupině náleží polytypy subfamilie A a B, kde vazby směřují k sousedním hydroxylovým skupinám (opět v projekci XY). Tuto okolnost dávají do souvislosti s tím, že u subfamilie C a D je mezivrstevní oktaedrická síť celá elektrostaticky homogennější, zatímco u subfamilie A a B tomu tak není. Autoři z toho vyvozují, že právě výskyt polytypů subfamilie C a D je v přírodě častější, než polytypů subfamilie A a B.

Primární stupeň deformace oktaedrických sítí chloritů je, podobně jako u ostatních fylosilikátů, závislý na chemickém složení těchto sítí a na distribuci kationtů v centrálních pozicích oktaedru. Distribuce kationtů v mezivrstevní oktaedrické síti může také u chloritů (podobně jako u 1:1 fylosilikátů) ovlivnit náklon vazeb O-H a to v důsledku repulzních sil mezi kationty M_i a H^+ . Tento náklon pak může mít vliv na formování vodíkových vazeb mezi tetraedrickými sítěmi vrstev 2:1 a oktaedrickou mezivrstevní sítí. Jak ukázali Zigan a Rothbauer (1967), v samotné brucitové struktuře, která odpovídá mezivrstevní homooktaedrické síti chloritů, jsou vazby O-H orientovány kolmo k této síti. Podobná situace byla zjištěna zpřesněním struktury klinochloru $1A_3$ (Joswig *et al.*, 1980), kde je rozdíl ve velikosti mezivrstevních oktaedru velmi malý a struktura se chová přibližně jako homooktaedrická. Repulzní síly mezi oktaedrickými kationty M_i a H jsou zde zhruba stejné u všech oktaedrů a vazby O-H jsou orientovány přibližně kolmo k vrstvám. Jinak je tomu však u železnatého sheridanitu $1M_3$ (Rule a Bailey, 1987), kde je oktaedr kolem M_{i1} výrazně menší a mezivrstevní oktaedrická síť je typu II(c). Repulzní síly mezi M_i a H způsobují náklon vazeb O-H směrem k M_{i2} a M_{i3} . Toto je důležitá okolnost, o kterou by bylo vhodné rozšířit výše diskutované schéma Joswiga *et al.* (1980).

Všechny výše uvedené úvahy se vlastně opírají o fakta, která vyplývají především z poněkud odlišné geometrie struktur polytypů patřících do jednotlivých subfamilí a případně také z deformací těchto struktur. Relativní nedostatek údajů, které byly získány zpřesněním struktur různých polytypů chloritů (celkově jen 12 zpřesněných struktur), nedovoluje jednoznačně potvrdit působení výše diskutovaných faktorů, ale ze sumarizace jejich působení (tab. 6.6) na stávající úrovni poznání vyplývá, že největší stabilitu lze očekávat u MDO polytypů subfamilí C a D, zatímco výrazně menší stabilitu vykazují MDO polytypy subfamilí A a B. Přihlédneme-li k tomu, že existence Franziniho vrstev

typu B je u fylosilikátů velmi vzácná, pak by bylo možno dokonce konstatovat, že u MDO polytypů subfamilie A lze očekávat stabilitu velmi nízkou. Z toho by se měl také odvíjet relativně četný přírodní výskyt polytypů subfamilií C a D, méně četný výskyt polytypů subfamilie B a zanedbatelný výskyt polytypů subfamilie A.

Tabulka 6.6. Přehled faktorů, které mohou ovlivňovat stabilitu polytypů chloritů patřících do jednotlivých subfamilií (podrobnější diskuse uvedených faktorů je uvedena v textu). Pozitivní působení na stabilitu polytypů je označeno znaménkem +.

Faktory ovlivňující stabilitu polytypů	Subfamilie			
	A	B	C	D
Repulze tetraedrických a mezivrstevních kationtů			+	+
Vzdálenost O(H)...O _{baz} , je-li vrstva 2:1 typu A		+	+	
Vzdálenost O(H)...O _{baz} , je-li vrstva 2:1 typu B	+			+
Elektrostatická homogenita mezivrstevní sítě			+	+

Tabulka 6.7. Výsledky identifikace subfamilií u přírodních vzorků chloritů práškovými rtg. difrakčními metodami.

Subfamilie	Počet identifikovaných vzorků			
	Brown a Bailey (1962)	Hayes (1970)	Wiewióra (1991)	Celkem
A	0	0	0	0
B	10	6	0	16
C	243	13	17	273
D	37	20	3	60

Pro porovnání uvedených závěrů s výsledky reálné identifikace polytypů v přírodních vzorcích chloritů budou použity publikované údaje několika autorů (viz tab. 6.7), kteří však tyto vzorky identifikovali práškovou rtg. difrakční metodou. Vzhledem k tomu, že je identifikace konkrétního polytypu práškovou rtg. metodou často velmi problematická (viz následující kapitoly), jsou v tab. 6.7 uvedeny jen výsledky identifikace subfamilií, k nimž analyzované polytypy patří, neboť identifikace subfamilií je mnohem snadněji realizovatelná. Z výsledků v tab. 6.7 vyplývá, že ze 349 analyzovaných vzorků chloritů bylo identifikováno 78 % polytypů náležejících subfamilií C, 17 % náležejících subfamilií D a 5 % náležejících subfamilií B. Polytypy náležející subfamilií A nebyly zjištěny. Tento závěr rámcově odpovídá výše uvedeným předpokladům o pravděpodobnosti přírodního výskytu polytypů chloritů, náležejících jednotlivým subfamiliím.

6.1.2 Identifikace chloritů a jejich polytypů

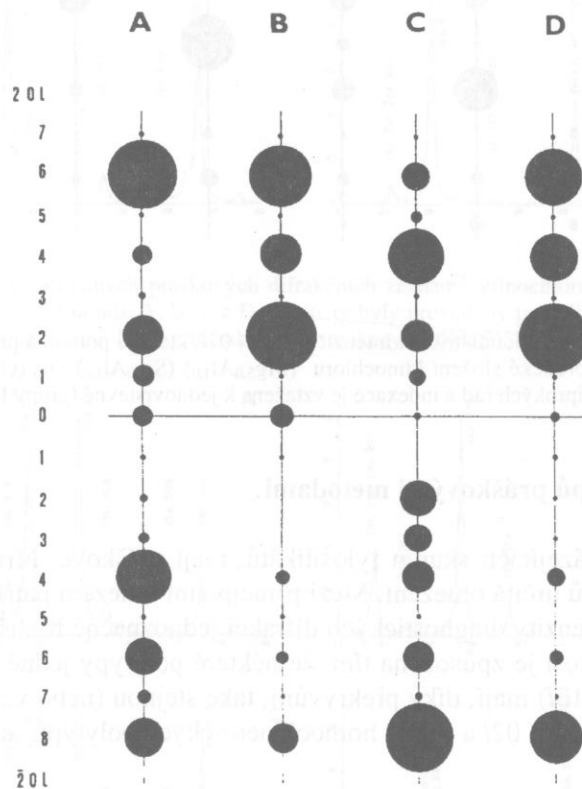
Identifikaci chloritů metodami rtg. difrakce lze provádět, podobně jako u ostatních fylosilikátů, především pomocí sekvence bazálních difrakcí 00 l a případně také pomocí difrakcí typu 060, $\bar{3}31$. Polohy (d -hodnoty) bazálních difrakcí jsou u chloritů odvozeny z jejich charakteristické mezivrstevní vzdálenosti, která činí ~ 14 Å. Bazální difrakce jsou výrazně intenzivnější než nebazální a distribuce intenzity nebazálních difrakcí může být navíc ovlivněna neuspořádaností v kladu vrstev (jejich profily se stávají difúzními). Podobně jako u ostatních fylosilikátů, je d -hodnota odpovídající difrakci 060 u tri-trioctaedrických chloritů vyšší ($\sim 1,54$ Å), nežli u di-dioctaedrických ($\sim 1,50$ Å).

K identifikaci polytypů chloritů jsou běžně používány rtg. difrakční metody nebo metody založené na difrakci elektronů. Jak vyplývá z klasifikace polytypů chloritů (tab. 6.3), k identifikaci konkrétní

ního MDO polytypu postačuje, určíme-li jeho příslušnost k subfamilií a MDO-grupě. Subfamilií lze identifikovat podle distribuce intenzity nebazálních difrakcí $20l$ a $13l$ a MDO-grupu podle distribuce intenzity difrakcí $02l$ (Weiss a Ďurovič, 1983). Někdy lze k identifikaci polytypů využít také difrakce typu $11l$, které však plně nekorespondují s odvozenými MDO-grupami v tab. 6.3. Při identifikaci MDO-grup u chloritů vystupuje do popředí skutečnost, že intenzita difrakcí $02l$ a $11l$ je ve srovnání s difrakcemi $00l$, $20l$ a $13l$ výrazně nižší a navíc bývají tyto difrakce velmi často difúzní, takže nelze MDO-grupy s jistotou identifikovat. Poměrně spolehlivě však lze identifikovat subfamiliie podle distribuce intenzity difrakcí $20l$ a $13l$, které jsou intenzivnější a nebývají difúzní.

6.1.2.1 Identifikace polytypů monokrystalovou difrakcí

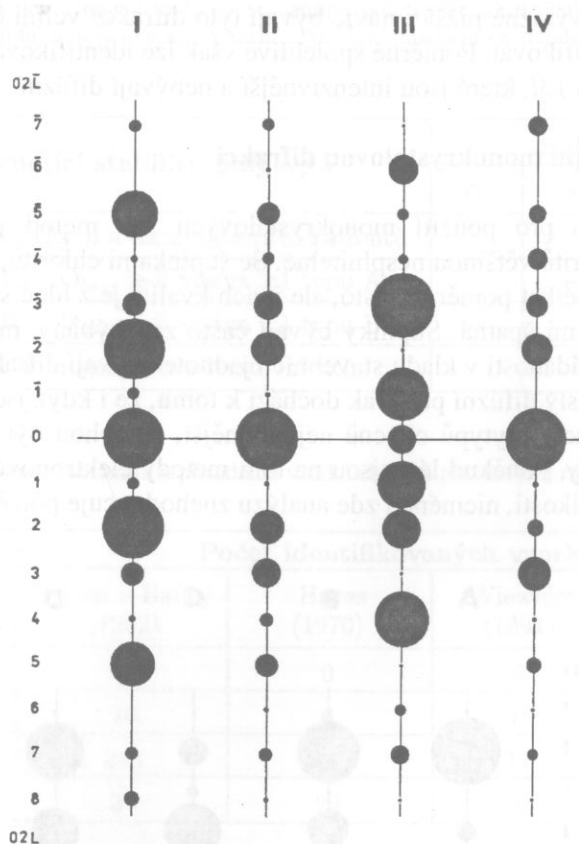
Hlavním předpokladem pro použití monokrystalových rtg. metod je dostupnost kvalitních monokrystalů, což je u chloritů většinou nesplnitelné. Se šupinkami chloritů, které mají vhodnou velikost, se můžeme v přírodě setkat poměrně často, ale jejich kvalita je z hlediska požadavku monokrystalové analýzy většinou velmi špatná. Šupinky bývají často zprohýbány, mají doménovou strukturu a vzhledem k časté neuspořádanosti v kladu stavebních jednotek bývají difrakce $02l$ a $11l$ velmi difúzní a to až tak, že tvoří souvislý difúzní pás. Tak dochází k tomu, že i když jsou metody monokrystalové rtg. analýzy k identifikaci polytypů obecně nejvhodnější, nemohou být při identifikaci polytypů chloritů efektivně využívány. Poněkud lépe jsou na tom metody elektronové difrakce, které vyžadují k analýze objekty menší velikosti, nicméně i zde analýzu znehodnocuje poměrně častá neuspořádanost polytypních struktur.



Obr. 6.8. Identifikační diagram obsahující distribuci intenzity difrakcí $20l$, důležitých pro identifikaci subfamilií A, B, C a D. Diagram je vypočítaný pro teoretické složení klinochloru $(Mg_{5,0} Al_{1,0})(Si_{3,0} Al_{1,0}) O_{10} (OH)_8$. Poloměry kroužků reprezentují intenzitu difrakcí podél reciprokových řad a indexace je vztahena k jednovrstevné základní buňce.

Podarí-li se získat vhodný monokrystal, můžeme např. vhodnou filmovou metodou (precesní nebo Weissenbergovou) nasnímkovat 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 odpovídající chemické složení chloritů. Podle shody distribuce

experimentální a vypočítané intenzity pak určíme příslušnou subfamilií a MDO-grupu. Z vypočítaných intenzit difrakcí $20l$ ($13l$) a $02l$ lze snadno sestavit identifikační diagramy, které jsou pro rychlé vizuální posouzení shody velmi užitečné. Příklad takových identifikačních diagramů je pro klinochlor uveden na obr. 6.8 a 6.9.



Obr. 6.9. Identifikační diagram obsahující distribuci intenzit difrakcí $02l$, která je potřebná pro identifikaci MDO-grup I až IV. Diagram je vypočítaný pro teoretické složení klinochloru $(Mg_{5,0}Al_{1,0})(Si_{3,0}Al_{1,0})O_{10}(OH)_8$. Poloměry kroužků reprezentují intenzitu difrakcí podél reciprokových řad a indexace je vztažena k jednovrstevné (grupy I-III) a dvojvrstevné (grupa IV) základní buňce.

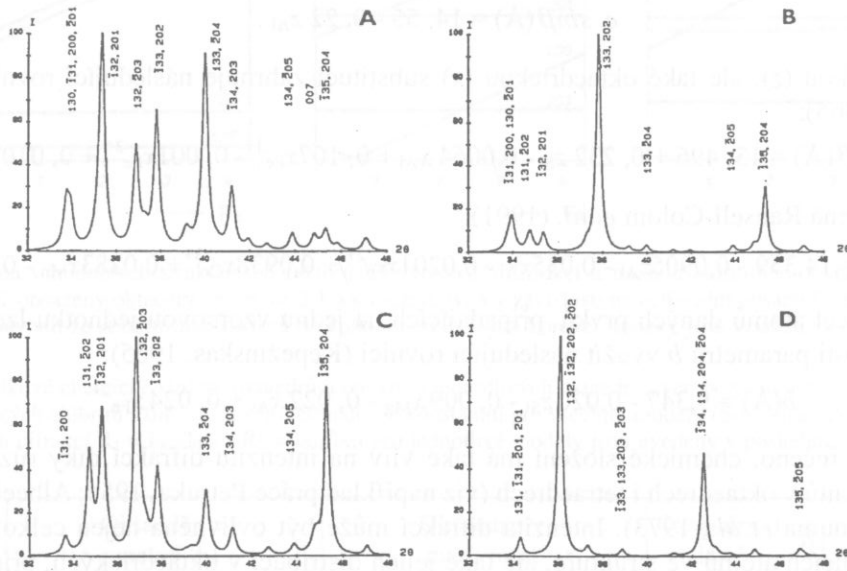
6.1.2.2 Identifikace polytypů práškovými metodami

Podobně jako u předcházejících skupin fyllosilikátů, mají práškové difrakčními metody také při identifikaci polytypů chloritů určitá omezení. Mezi principiální omezení patří to, že práškovou difrakcí nelze podle distribuce intenzity diagnostických difrakcí jednoznačně rozlišit všechny dobře uspořádané polytypy. Tato skutečnost je způsobena tím, že některé polytypy jedné subfamiliie (stejná distribuce intenzit difrakcí $20l$ a $13l$) mají, díky překryvům, také stejnou (nebo velmi podobnou) distribuci intenzity diagnostických difrakcí $02l$ a $11l$. U homooktaedrických polytypů se jedná o následující polytypy:

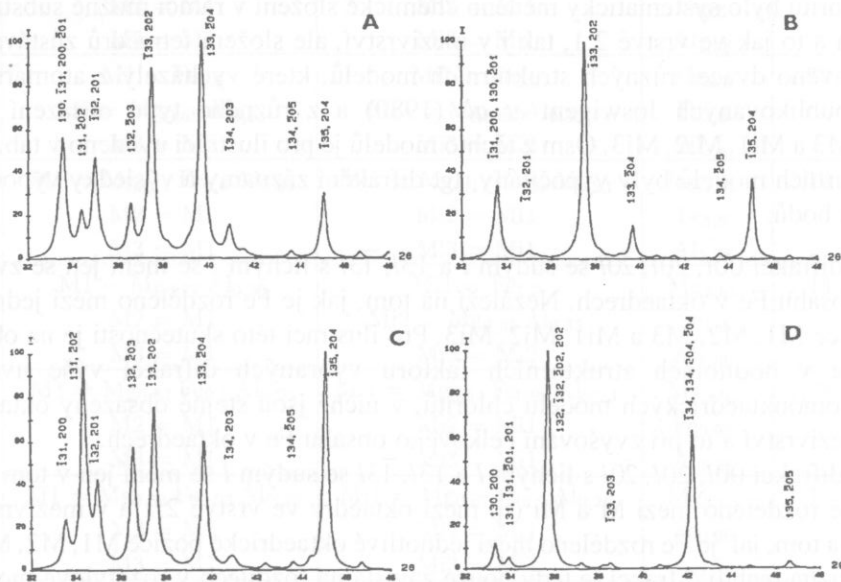
- $1M_1$ a $3T_1$, (subfamiliie A, MDO-grupy II a VI)
- $1M_2$ a $3T_2$, (subfamiliie B, MDO-grupy II a VI)
- $1M_3$ a $3T_3$, (subfamiliie C, MDO-grupy II a VII)
- $1A_4$ a $3T_4$, (subfamiliie D, MDO-grupy III a VIII)
- $2M_4$ a $2M_5$, (subfamiliie D, MDO-grupy IV a V).

Dalším omezujícím faktorem, který je významný také při identifikaci MDO-grup chloritů práškovými metodami, je vliv neuspořádanosti v kladu stavebních jednotek, neboť v místech diagnosticky

důležitých difrakcí $02l$ a $11l$ vznikají difúzní pásy, označované $(02,11)$, jejichž modulace se zhoršuje se vzrůstem neuspořádanosti kladu. Díky této skutečnosti je identifikace MDO-grup u chloritů většinou vyloučená. Tento fakt platí pochopitelně také pro monokrystalovou difrakci, ale u práškových technik je zvýrazněn především díky tomu, že intenzita překrývajících se difrakcí $02l$ a $11l$ je ve srovnání s difrakcemi $00l$, $20l$ a $13l$ nízká. Proto se u chloritů musíme většinou spokojit jen s identifikací subfamilií A, B, C a D, kterou lze provádět pomocí práškové difrakce prakticky bez vážnějších omezení podle distribuce intenzity překrývajících se difrakcí $20l$ a $13l$ (např. srovnáním s vypočítanými záznamy pro konkrétní chemické složení chloritů), neboť tyto difrakce nebývají difúzní a na práškových difraktogramech jsou poměrně zřetelně vyvinuty. Diagnostické části vypočítaných difrakčních záznamů, které mohou sloužit k identifikaci subfamilií klinochloru a hořečnatého chamositu jsou uvedeny na obr. 6.10 a 6.11.



Obr. 6.10. Diagnostické části vypočítaných práškových difrakčních záznamů klinochloru (obsahující difrakce $20l$ a $13l$), které jsou vhodné pro identifikaci subfamilií A, B, C a D. Výpočty byly provedeny pro záření $\text{CuK}\alpha$ a pro standardní transmisní metodu s nahodilou orientací částic. Indexy difrakcí jsou vztaženy k základní buňce $1M$.



Obr. 6.11. Diagnostické části vypočítaných práškových difrakčních záznamů hořečnatého chamositu (obsahující difrakce $20l$ a $13l$), které jsou vhodné pro identifikaci subfamilií A, B, C a D. Výpočty byly provedeny pro záření $\text{CuK}\alpha$ a pro standardní transmisní metodu s nahodilou orientací částic. Indexy difrakcí jsou vztaženy k základní buňce $1M$.

6.1.2.3 Vliv chemického složení chloritů na jejich difrakční obraz

Kromě výše uvedených způsobů kladu stavebních jednotek má na difrakční obraz chloritů vliv také jejich značně proměnlivé chemické složení. Tento efekt je nejen důsledkem rozdílné rozptylové mohutnosti některých prvků (např. Fe a Mg), ale také důsledek případných deformací struktury (viz kap. 1), neboť chemické složení a míra deformace struktury spolu do značné míry souvisí. Změny v chemickém složení i deformacích struktury se projevují nejen ve změnách geometrie záznamu, ale také ve změnách distribuce intenzity difrakcí. Se změnou v geometrii, vlivem změn v chemickém složení, pochopitelně také souvisí změny v mřížkových parametrech. Brindley (1961a) odvodil poměrně jednoduchou závislost pro velikost součinu $c \cdot \sin\beta$, kde vystupuje jako proměnná veličina jen obsah Al v tetraedrech (z_{Al}) připadajících na jednu vzorcovou jednotku:

$$c \cdot \sin\beta (\text{Å}) = 14,55 - 0,22 z_{Al}.$$

Nejen tetraedrickou (z), ale také oktaedrickou (x) substituci zahrnuje následující rovnice, odvozená Kepežinskas (1965):

$$c \cdot \sin\beta (\text{Å}) = 13,496 + 0,232 z_{Si} - 0,0064 x_{Al} + 0,107 x_{Fe^{3+}} - 0,001 x_{Fe^{2+}} + 0,010 x_{Mg}$$

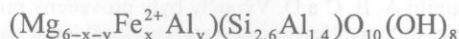
a rovnice odvozená Rausell-Colom *et al.* (1991):

$$c \cdot \sin\beta (\text{Å}) = 14,359 - 0,0905 z_{Al} - 0,035 x_{Al} - 0,0201 x_{Fe^{2+}} + 0,0938 x_{Cr^{3+}} + 0,0283 x_{Mn} - 0,0519 x_{Li}.$$

Známe-li počet atomů daných prvků, připadajících na jednu vzorcovou jednotku lze pak také pro stanovení velikosti parametru b využít následující rovnici (Kepežinskas, 1965):

$$b (\text{Å}) = 9,347 - 0,020 z_{Si} - 0,009 x_{Mg} - 0,022 x_{Al} + 0,024 x_{Fe^{2+}}.$$

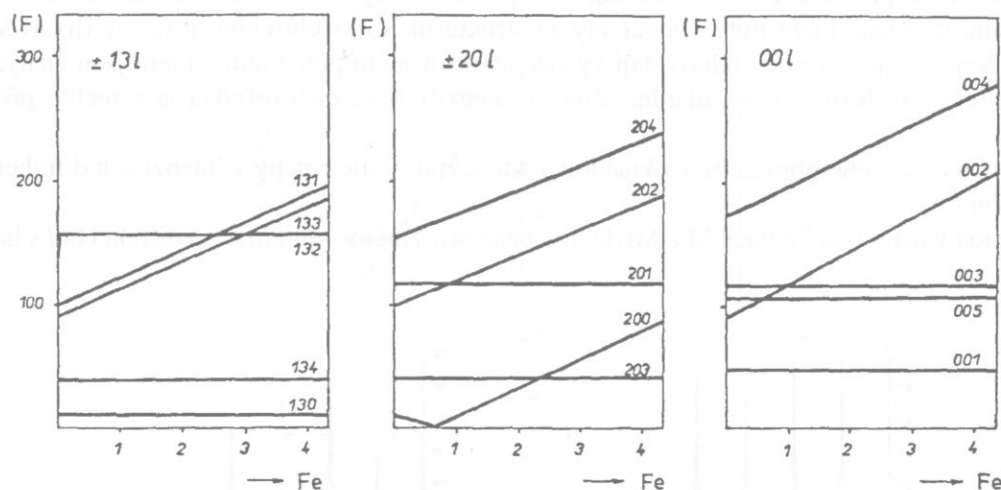
Jak již bylo řečeno, chemické složení má také vliv na intenzitu difrakcí díky různé rozptylové mohutnosti kationtů v oktaedrech i tetraedrech (viz například práce Petruka, 1954; Albeeho, 1962; Baileyho, 1972; Oinuma *et al.*, 1973). Intenzita difrakcí může být ovlivněna nejen celkovým obsahem vysoce rozptylujících atomů ve struktuře, ale také jejich distribucí v oktaedrických, případně tetraedrických pozicích. Tuto skutečnost si budeme ilustrovat na tri-trioktaedrických chloritech blízkých řadě sheridanit – ripidolit, jejichž složení lze vyjádřit obecným vzorcem:



U těchto chloritů bylo systematicky měněno chemické složení v rámci možné substituce v oktaedrických pozicích a to jak ve vrstvě 2:1, tak i v mezivrstvích, ale složení tetraedrů zůstávalo konstantní. Takto bylo sestaveno dvacet různých strukturních modelů, které vycházely z atomárních souřadnic polytypu 1M, publikovaných Joswigem *et al.* (1980) a z různého typu obsazení oktaedrických pozic M1, M2, M3 a Mi1, Mi2, Mi3. Osm z těchto modelů je pro ilustraci uvedeno v tab. 6.8. Na základě těchto strukturních modelů byly vypočítány rtg. difrakční záznamy a výsledky výpočtu lze shrnout do následujících bodů:

1. Intenzity difrakcí $00l$, $20l$, $\bar{2}0l$ se sudým l a $13l$, $\bar{1}3l$ s lichým l se mění jen se zvyšováním celkového obsahu Fe v oktaedrech. Nezáleží na tom, jak je Fe rozděleno mezi jednotlivé oktaedrické pozice M1, M2, M3 a Mi1, Mi2, Mi3. Pro ilustraci této skutečnosti je na obr. 6.12 ukázána změna v hodnotách strukturních faktorů vybraných difrakcí výše uvedených typu u homo-homooktaedrických modelů chloritů, v nichž jsou stejně obsazeny oktaedry ve vrstvě 2:1 a v mezivrstvích a to při zvyšování celkového obsahu Fe v oktaedrech.
2. Intenzity difrakcí $00l$, $20l$, $\bar{2}0l$ s lichým l a $13l$, $\bar{1}3l$ se sudým l se mění jen v tom případě, že Fe je nestejně rozděleno mezi M a Mi (tj. mezi oktaedry ve vrstvě 2:1 a v mezivrstvích). Také zde nezáleží na tom, jak je Fe rozděleno mezi jednotlivé oktaedrické pozice M1, M2, M3 a Mi1, Mi2, Mi3. Intenzita těchto difrakcí je tedy pouze závislá na rozdílech v rozptylové mohutnosti všech atomů oktaedrické sítě 2:1 vrstvy a všech atomů mezivrstevní oktaedrické sítě.
3. Intenzity difrakcí $02l$ jsou závislé jen na tom, jak je Fe rozděleno mezi oktaedrické pozice M1, M2, M3 ve vrstvě 2:1 a/nebo Mi1, Mi2, Mi3 v mezivrstevní oktaedrické síti. Je-li

struktura homo-homooktaedrická, pak je intenzita těchto difrakcí nezávislá na celkovém obsahu Fe v oktaedrech, stejně jako je nezávislá na rozdělení Fe mezi M a Mi.



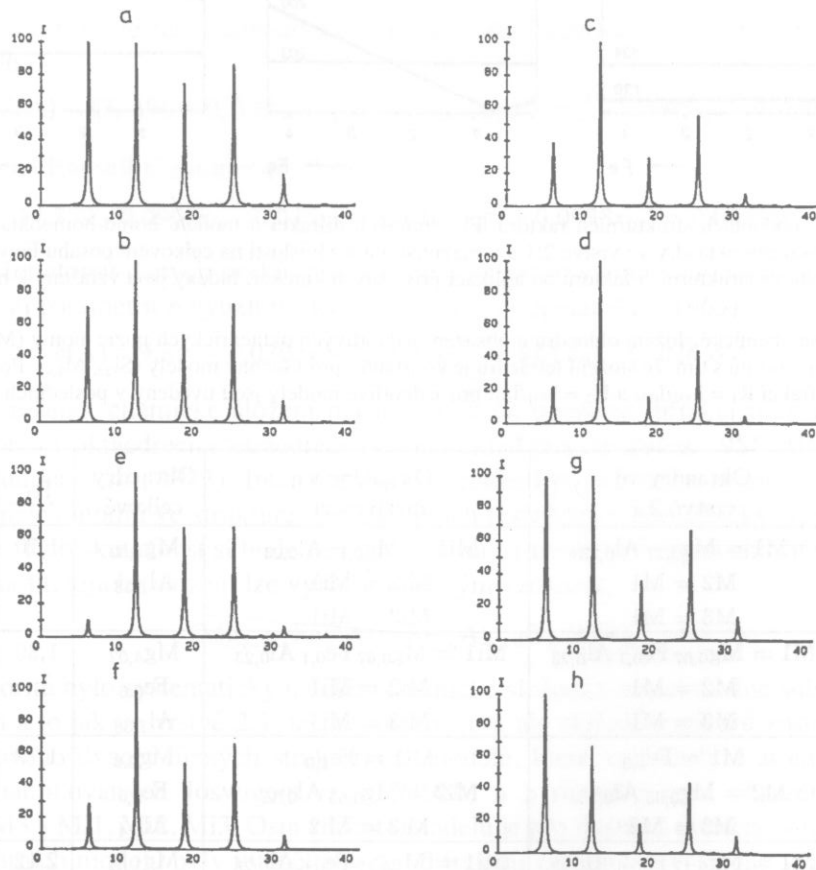
Obr. 6.12. Změna v hodnotách strukturálních faktorů $|F|$ vybraných difrakcí u modelu homo-homooktaedrických chloritů, v nichž jsou stejně obsazeny oktaedry ve vrstvě 2:1 a v mezivrstvích a v závislosti na celkovém obsahu Fe v oktaedrech. Intenzity difrakcí lze odvodit ze strukturálních faktorů po aplikaci příslušných korekcí. Indexy jsou vztaženy k buňce 1M.

Tabulka 6.8. Celkové chemické složení oktaedrů a obsazení jednotlivých oktaedrických pozic atomy (Mg, Fe, Al) u modelů tri-trioctaedrických chloritů s tím, že složení tetraedrů je konstantní pro všechny modely ($\text{Si}_{2,6}\text{Al}_{1,4}$). Poměry vypočítaných intenzit bazálních difrakcí $R_1 = I_{002}/I_{004}$ a $R_2 = I_{001}/I_{003}$ pro jednotlivé modely jsou uvedeny v posledních dvou sloupcích.

Model	Oktaedry ve vrstvě 2:1	Oktaedry v mezivrstvích	Oktaedry celkově	R_1	R_2
(a)	M1 = $\text{Mg}_{0,77}\text{Al}_{0,23}$ M2 = M1 M3 = M1	Mi1 = $\text{Mg}_{0,77}\text{Al}_{0,23}$ Mi2 = Mi1 Mi3 = Mi1	$\text{Mg}_{4,62}$ $\text{Al}_{1,38}$	1,10	1,44
(b)	M1 = $\text{Mg}_{0,67}\text{Fe}_{0,1}\text{Al}_{0,23}$ M2 = M1 M3 = M1	Mi1 = $\text{Mg}_{0,67}\text{Fe}_{0,1}\text{Al}_{0,23}$ Mi2 = Mi1 Mi3 = Mi1	$\text{Mg}_{4,02}$ $\text{Fe}_{0,6}$ $\text{Al}_{1,38}$	1,30	1,44
(c)	M1 = $\text{Fe}_{1,0}$ M2 = $\text{Mg}_{0,65}\text{Al}_{0,35}$ M3 = M2	Mi1 = $\text{Fe}_{1,0}$ Mi2 = $\text{Mg}_{0,65}\text{Al}_{0,35}$ Mi3 = Mi2	$\text{Mg}_{2,6}$ $\text{Fe}_{2,0}$ $\text{Al}_{1,4}$	1,72	1,44
(d)	M1 = $\text{Mg}_{0,17}\text{Fe}_{0,6}\text{Al}_{0,23}$ M2 = M1 M3 = M1	Mi1 = $\text{Mg}_{0,17}\text{Fe}_{0,6}\text{Al}_{0,23}$ Mi2 = Mi1 Mi3 = Mi1	$\text{Mg}_{1,02}$ $\text{Fe}_{3,6}$ $\text{Al}_{1,38}$	2,12	1,44
(e)	M1 = $\text{Mg}_{0,77}\text{Al}_{0,23}$ M2 = M1 M3 = M1	Mi1 = $\text{Fe}_{1,0}$ Mi2 = $\text{Mg}_{0,65}\text{Al}_{0,35}$ Mi3 = Mi2	$\text{Mg}_{3,61}$ $\text{Fe}_{1,0}$ $\text{Al}_{1,39}$	1,43	0,16
(f)	M1 = $\text{Mg}_{0,67}\text{Fe}_{0,1}\text{Al}_{0,23}$ M2 = M1 M3 = M1	Mi1 = $\text{Mg}_{0,54}\text{Fe}_{0,23}\text{Al}_{0,23}$ Mi2 = Mi1 Mi3 = Mi1	$\text{Mg}_{3,63}$ $\text{Fe}_{0,99}$ $\text{Al}_{1,38}$	1,43	0,57
(g)	M1 = $\text{Mg}_{0,54}\text{Fe}_{0,23}\text{Al}_{0,23}$ M2 = M1 M3 = M1	Mi1 = $\text{Mg}_{0,67}\text{Fe}_{0,1}\text{Al}_{0,23}$ Mi2 = Mi1 Mi3 = Mi1	$\text{Mg}_{3,63}$ $\text{Fe}_{0,99}$ $\text{Al}_{1,38}$	1,11	3,07
(h)	M1 = $\text{Fe}_{1,0}$ M2 = $\text{Mg}_{0,65}\text{Al}_{0,35}$ M3 = M2	Mi1 = $\text{Mg}_{0,77}\text{Al}_{0,23}$ Mi2 = Mi1 Mi3 = Mi1	$\text{Mg}_{3,61}$ $\text{Fe}_{1,0}$ $\text{Al}_{1,39}$	1,43	6,06

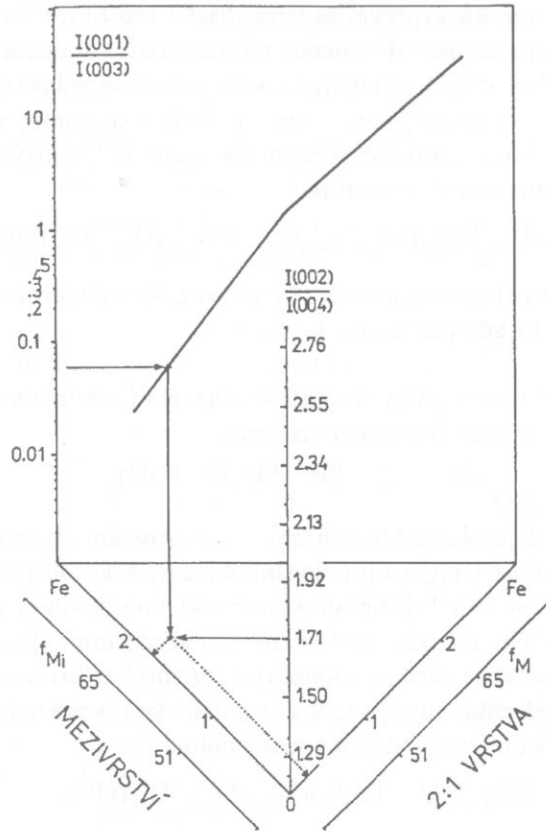
Problém odhadu celkového obsahu vysoce rozptylujících atomů (především Fe) byl vesměs řešen pomocí hodnocení změn v intenzitách bazálních difrakcí (viz například práce Baileyho, 1972 a Oinuma *et al.*, 1973). O tom jak se výrazně mění intenzita bazálních difrakcí v závislosti na chemickém složení chloritů se lze přesvědčit z obr. 6.13, kde jsou prezentovány části difrakčních záznamů, obsahující jen bazální difrakce, které byly vypočítány ze strukturních modelů chloritů (a) až (h) uvedených v tab. 6.8. Vypočítané záznamy odpovídají vysoce texturovaným preparátům, které jsou analyzovány difraktometrem s reflexním uspořádáním. Změna intenzity bazálních difrakcí je v těchto případech podmíněna:

- změnou celkového obsahu Fe v oktaedrech, která způsobuje změny v intenzitách difrakcí $00l$ se sudým l ,
- změnou v rozdělení Fe mezi M a M_i , která způsobuje změny v intenzitách difrakcí $00l$ s lichým l .



Obr. 6.13. Difrakční záznamy, obsahující jen bazální difrakce 001 až 005, vypočítané ze strukturních modelů chloritů (a) až (h), které jsou uvedeny v tab. 6.8. Vypočítané záznamy (pro záření $\text{CuK}\alpha$) odpovídají vysoce texturovaným preparátům, které jsou analyzovány difraktometrem s reflexním uspořádáním.

Na základě vypočítaných difrakčních záznamů (s využitím dvaceti strukturních modelů) byl pro odhad celkového obsahu Fe v oktaedrech chloritů sestaven postup, opírající se o změnu v poměrech intenzit difrakcí $R_1 = I_{002}/I_{004}$ a $R_2 = I_{001}/I_{003}$. Podle poměru R_1 můžeme odhadnout celkový obsah Fe v oktaedrech a případně také celkovou rozptylovou mohutnost oktaedrických kationtů. Podle poměru R_2 lze pak odhadnout míru případné asymetrie mezi obsazením M a M_i (případně míru asymetrie v rozptylové mohutnosti atomů v M a M_i). Spojením těchto závislostí lze sestavit diagram, který dovoluje z uvedených poměrů intenzit odhadnout jak celkový obsah Fe (případně podíl vysoce rozptylujících atomů) v oktaedrech 2:1 vrstvy chloritů, tak i obsah Fe (případně vysoce rozptylujících atomů) v oktaedrech v mezivrstvích. Tento diagram je uveden na obr. 6.14.



Obr. 6.14. Diagram, který dovoluje odhadnout obsah Fe v oktaedrech vrstvy 2:1 (případně celkovou rozptylovou mohutnost $f(M)$ jejich centrálních kationtů) a obsah Fe v oktaedrech mezivrství (případně celkovou rozptylovou mohutnost $f(Mi)$ jejich centrálních kationtů) z poměru intenzit I_{002}/I_{004} a I_{001}/I_{003} . Tyto intenzity jsou v obrázku označeny jako $I(002)$, $I(004)$, $I(001)$ a $I(003)$.

6.2 Chlority první podskupiny

Jak již bylo řečeno v předešlé kapitole, do první podskupiny chloritů patří ty, u nichž v oktaedrech dominují dvojmocné kationty nad trojmocnými ($R^{2+} > R^{3+}$). Mezi tyto kationty patří především Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} a Ni^{2+} . Velmi rozšířené chlority, s dominujícími Mg^{2+} a Fe^{2+} , jsou dále děleny podle míry tetraedrické substituce Al^{3+} za Si^{4+} (od $Si_{3,5}Al_{0,5}$ do $Si_{2,0}Al_{2,0}$). Koncové členy chloritů, definované v rámci této skupiny, jsou shrnuty v tab. 6.1.

6.2.1 Hořečnaté chlority

Za horečnaté chlority budeme považovat ty, u nichž je dominantním oktaedrickým kationtem Mg^{2+} . To neznamená, že zde nemůže docházet k substituci Mg^{2+} jinými dvojmocnými kationty (např. Fe^{2+}), ale dominance hořčíku v oktaedrech musí být zachována. V rámci tohoto omezení zde však může docházet k jisté míře oktaedrické substituce trojmocných kationtů, což lze například vidět na případech horečnatých chloritů, kdy je Al^{3+} částečně substituováno Fe^{3+} . Se zahrnutím vlivu tetraedrické substituce jsou mezi horečnaté chlority zahrnuty následující koncové členy: pennin, klinochlor, sheridanit a korundofylit.

Pennin je horečnatý chlorit, v jehož tetraedrech je nejmenší míra substituce Al^{3+} za Si^{4+} , což vyplývá z následujícího vzorce, který vyjadřuje jeho idealizované složení:

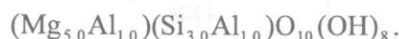


Z výsledků analýz přírodních vzorků vyplývá, že tetraedrická substituce $\text{Si}_{3,5}\text{Al}_{0,5}$ u tohoto koncového členu je spíše spodním limitem podílu Al^{3+} , neboť jeho menší zastoupení se prakticky nevyskytuje a totéž platí o obsahu $5,25 < \text{Mg}^{2+} < 5,5$ v oktaedrech, jen s tím, že se jedná o horní limit obsahu. S chlority, které jsou svým složením blízké penninu, se lze v přírodě setkat spíše výjimečně a složení jednoho takového chloritu (Foster, 1962) s mírně zvýšeným obsahem Al^{3+} , s jistým podílem vakantních míst a Fe^{2+} v oktaedrech, představuje následující vzorec:



Nepříliš četný přírodní výskyt penninu je patrně také jeden z důvodů, proč struktura chloritů se složením blízkým penninu nebyla dosud zpřesněna.

Klinochlor je další z rady hořečnatých chloritů se substitucí v tetraedrech $\text{Si}^{4+} : \text{Al}^{3+} = 3:1$, který lze charakterizovat následujícím idealizovaným vzorcem:

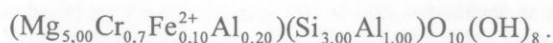


Chlority se složením, které je blízké klinochloru se ve srovnání s penninem vyskytují v přírodě naopak velmi často a lze u nich zaznamenat především oktaedrickou substituci Fe^{2+} za Mg^{2+} . Také Al^{3+} bývá substituován nejen Fe^{3+} , ale i Cr^{3+} . Nejčastější tetraedrická substituce se pohybuje v intervalu od $\text{Si}_{3,2}\text{Al}_{0,8}$ do $\text{Si}_{3,7}\text{Al}_{1,1}$. Velmi častý přírodní výskyt chloritů se složením, které je blízké klinochloru, je patrně také důvodem toho, že byly nalezeny monokrystaly vhodné pro strukturní analýzu a struktura klinochloru byla zpřesněna několika autory. Jedná se především o práci Joswiga *et al.* (1980), kteří zpřesnili klinochlor $1A_3$ s následujícím chemickým složením:



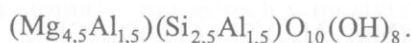
Z výsledků zpřesnění uvedeného klinochloru vyplývá, že oktaedrická síť v mezivrstvi není homooktaedrická, neboť obsazení i geometrie oktaedru kolem pozic Mi1 a Mi2 (Mi3) se mírně liší, což je také patrné z rozdílu v průměrných hodnotách velikostí meziatomárních vzdáleností $d(\text{Mi1} - \text{A})$ a $d(\text{Mi2} - \text{A})$ (tab. 6.9). Mezivrstevní oktaedrická síť je, na rozdíl od homooktaedrické sítě ve vrstvě 2:1, mesooktaedrická s menším oktaedrem v pozici Mi1 (typ IIc podle klasifikace v kap.1). Je také více deformovaná nežli homooktaedrická síť ve vrstvě 2:1, o čemž svědčí vyšší hodnoty úhlů ψ a δ , vypočítané pro jednotlivé oktaedry (viz tab. 6.9). Tetraedrická síť není výrazně deformovaná s úhlem rotace tetraedru $\alpha = 6,5^\circ$. Další struktury klinochlorů se složením tetraedru $\text{Si}_{2,58}\text{Al}_{1,15}$ byly zpřesněny Joswigem a Fuessem (1990) a Joswigem *et al.* (1989). V oktaedrech těchto chloritů došlo k velmi omezené substituci Fe^{2+} za Mg^{2+} a Al^{3+} za Fe^{3+} .

Kromě zmíněných struktur byly několika autory (Phillips *et al.*, 1980; Zheng a Bailey, 1989) zpřesněny také klinochlory s obsahem Cr^{3+} v oktaedrech, který se pohyboval od 0,13 do 0,25 atomu na vzorcovou jednotku. Brown a Bailey (1963) zpřesnili strukturu chromitého klinochloru s poměrně vysokým obsahem Cr^{3+} v mezivrstevních oktaedrech, jehož chemické složení lze vyjádřit následujícím vzorcem:



Také u tohoto klinochloru není oktaedrická síť v mezivrstvi homooktaedrická (obsazení i geometrie oktaedru kolem pozic Mi1 a Mi2 (Mi3) se mírně liší - viz tab.6.9), ale je na rozdíl od homooktaedrické sítě ve vrstvě 2:1, mesooktaedrická s menším oktaedrem v pozici Mi1 (typ IIc podle klasifikace v kap. 1). Mezivrstevní oktaedrická síť je také zde více deformovaná nežli homooktaedrická síť ve vrstvě 2:1 (viz vyšší hodnoty úhlu ψ a δ v tab. 6.9). Tetraedrická síť není výrazně deformovaná s úhlem rotace tetraedru $\alpha = 6,2^\circ$.

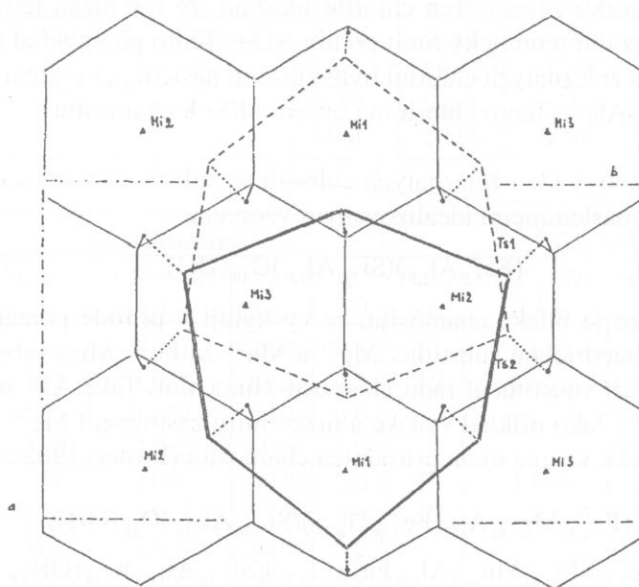
Sheridanit je také v přírodě velmi rozšířený hořečnatý chlorit u něhož je podíl Al^{3+} v tetraedrech vyšší než u klinochloru a lze jej charakterizovat následujícím idealizovaným vzorcem:



Podobně jako u klinochloru, lze i u sheridanitu zaznamenat nejen častou oktaedrickou substituci Fe^{2+} za Mg^{2+} , ale také omezenou substituci Fe^{3+} za Al^{3+} . Strukturu železnatého sheridanitu $1M_3$ se složením, které lze vyjádřit následujícím krystalochemickým vzorcem:

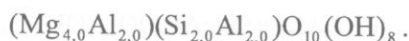


zpřesnili Rule a Bailey (1987). Ve struktuře tohoto chloritu je složení oktaedrů vrstvy 2:1 ($\text{Mg}_{1,68}\text{Fe}_{0,91}^{2+}\text{Al}_{0,23}\text{Fe}_{0,14}^{3+}\square_{0,04}$) odlišné od složení oktaedrů v mezivrstvě ($\text{Mg}_{1,28}\text{Fe}_{0,64}^{2+}\text{Al}_{1,04}\square_{0,04}$) a navíc bylo u obou sítí zjištěno, že obsazení M1 je odlišné od M2(M3) (totéž platí pro Mi). Tato distribuce kationtů v oktaedrech se odrazila v geometrii struktury a oktaedrická síť ve vrstvě 2:1 je mesooktaedrická (typ IIa podle klasifikace v kap. 1), kde oktaedr kolem M1 je větší než oktaedry kolem M2 a M3, což také vyplývá z průměrných velikostí meziatomárních vzdáleností $d(\text{M1}-\text{A})$ a $d(\text{M2}-\text{A})$ v tab. 6.9. U mezivrstevní oktaedrické sítě byly zjištěny větší rozdíly ve velikosti mezivrstevních oktaedrů, nežli u oktaedrů vrstvy 2:1, což je patrné z rozdílů v průměrných hodnotách velikostí oktaedrických meziatomárních vzdáleností $d(\text{Mi1}-\text{A})$ a $d(\text{Mi2}-\text{A})$ (tab. 6.9). Tyto rozdíly jsou důsledkem obsazení polohy Mi1 menšími kationty Al^{3+} , zatímco zbývající polohy Mi2 a Mi3 jsou obsazeny především Mg^{2+} a Fe^{2+} . Mezivrstevní oktaedrická síť je tedy také mesooktaedrická, ale s menším oktaedrem v pozici Mi1 (typ IIc podle klasifikace v kap. 1). Je také více deformovaná nežli oktaedrická síť ve vrstvě 2:1, o čemž svědčí vyšší hodnoty úhlu ψ a δ , vypočítané pro oktaedry kolem Mi2 (viz tab. 6.9). Tetraedrická síť je středně deformovaná s úhlem rotace tetraedrů $\alpha = 8,5^\circ$. Rule a Bailey (1987) zpřesnili také polohy atomů H v mezivrstvě a zjistili, že vazby O-H nespírají s vrstvy 2:1 úhel 90° , ale jsou vůči nim nakloněny a svírají s nimi úhel 73° . Lze zde pozorovat náklon vazeb O-H směrem ke středu větších oktaedrů Mi2 a Mi3, což je patrně způsobeno repulzními silami mezi kationty v Mi a H^+ (viz obr. 6.14). Díky tomu pak může distribuce kationtů v mezivrstevní oktaedrické síti do jisté míry ovlivňovat také stabilitu kladu vrstev u polytypů.



Obr. 6.15. Schematizovaná projekce XY mezivrstevní oktaedrické sítě a přilehlých tetraedrických sítí železnatého sheridanitu $1M_3$ sestavená na základě strukturálních dat Rule a Baileyho (1987). Oktaedrické pozice jsou označeny Mi, ditrigon spodní tetraedrické sítě je označen TS1 (čárkovaně) a ditrigon horní tetraedrické sítě TS2 (plně) a pozice H^+ jsou označeny plnými kroužky.

Korundofylit je hořečnatý chlorit, v jehož tetraedrech je nejvyšší míra substituce Al^{3+} za Si^{4+} , což vyplývá z následujícího idealizovaného krystalochemického vzorce:



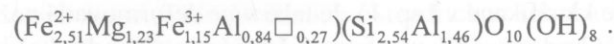
Z výsledků analýz přírodních vzorků vyplývá, že tak vysoká tetraedrická substituce se u chloritů vyskytuje opravdu jen výjimečně a jde spíše o horní teoretický limit podílu Al^{3+} . Tento předpoklad lze dokumentovat tím, že v souboru 184 přírodních chloritů je pouze jeden, který se svým složením:



blíží k teoretickému korundofylitu. Tento vzorek z Uralu poskytl Bielkovskij (Rusko) a Wiewióra (1991) zjistil, že jde o korundofylit, náležející subfamilií C. Další hořčičnatý chlorit s nejvyšším podílem Al^{3+} v tetraedrech ($\text{Si}_{2,34}\text{Al}_{1,66}$) ve zmíněném souboru přírodních chloritů má již blíže k sheridaniitu.

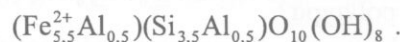
6.2.2 Železnaté chlority

Za železnaté chlority budeme považovat ty, u nichž je dominantním oktaedrickým kationtem Fe^{2+} . U železnatých chloritů často dochází nejen k oktaedrické substituci, kdy je dominantní Fe^{2+} substituováno Mg^{2+} , ale také k substituci trojmocných kationtů, při níž je Al^{3+} výrazněji substituováno Fe^{3+} . Takovouto situaci lze dokumentovat na přírodním železitém ripidolitu se složením:



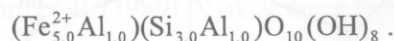
Podle míry tetraedrické substituce budou u železnatých chloritů rozlišovány následující koncové členy: diabantit, chamosit, ripidolit a ferokorundofylit.

Diabantit je železnatý chlorit s nejmenší mírou substituce Al^{3+} za Si^{4+} v tetraedrech. Jeho idealizované složení je vyjádřeno následujícím vzorcem:

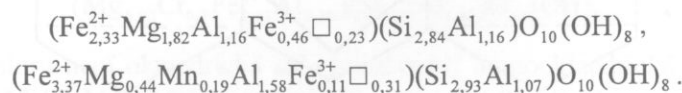


Analýza přírodních vzorků železnatých chloritů ukázala, že tak nízká tetraedrická substituce se nevyskytla a jde spíše o spodní teoretický limit podílu Al^{3+} . Tento předpoklad lze dokumentovat tím, že v souboru 61 přírodních železnatých chloritů bylo zjištěno následující složení tetraedrické sítě s nejnižším podílem Al^{3+} : $\text{Si}_{3,28}\text{Al}_{0,72}$. Tento chlorit má ovšem blíže k chamositu.

Chamosit je další koncový člen železnatých chloritů se substitucí v tetraedrech $\text{Si}^{4+} : \text{Al}^{3+} = 3:1$ a jeho složení lze vyjádřit následujícím idealizovaným vzorcem:



Chlority se složením, které je blízké chamositu, se vyskytují v přírodě poměrně často a lze u nich zaznamenat především oktaedrickou substituci Mg^{2+} a Mn^{2+} za Fe^{2+} . Míra substituce Mg^{2+} za Fe^{2+} je široká a chlority tak vytváří substituční radu chamosit-klinochlor. Také Al^{3+} může být v oktaedrech omezeně substituován Fe^{3+} . Jako příklad vysoké a nízké míry zastoupení Mg^{2+} v oktaedrech lze uvést následující krystalochemické vzorce dvou přírodních chamositů (Foster, 1962):



Celkově lze však konstatovat, že větší část přírodních železnatých chloritů je svým složením (především díky většímu podílu Al^{3+} v tetraedrech) spíše bližší následujícímu ripidolitu, nežli chamositu. Toto může být také jeden z důvodů, proč struktura výše definovaného chamositu nebyla dosud zpřesněna. Dalším důvodem je patrně také to, že železnaté i železnato-železité chlority mají velmi často neuspořádanou strukturu a jejich monokrystaly nejsou kvalitní (časté zprohýbání a poruchy).

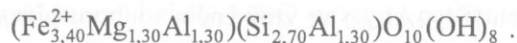
Ripidolit je v přírodě nejrozšířenější železnatý chlorit, a jeho složení lze vyjádřit následujícím idealizovaným vzorcem:



Podobně jako u chamositu, je i u ripidolitu běžná oktaedrická substituce Mg^{2+} a Mn^{2+} za Fe^{2+} , stejně jako omezená substituce Fe^{3+} za Al^{3+} . Složení železnatého chloritu, které má velmi blízko k teoretickému ripidolitu publikovala Foster (1962):



Strukturu hořečnatého ripidolitu $1M_4$ (subfamilie D) se složením:



zpřesnili Shirozu a Bailey (1965). Složení oktaedrů vrstvy 2:1 je odlišné od složení oktaedrů v mezivrstvích (kde je vázána většina oktaedrického Al^{3+}), ale obě oktaedrické sítě jsou homooktaedrické (obsazení M1 a Mi1 je stejné jako obsazení M2(M3) a Mi2(Mi3)). Tato skutečnost se projevila v tom, že oktaedry ve vrstvě 2:1 jsou stejně velké s průměrnou meziatomární vzdáleností $d(M1 - A) = d(M2 - A) = 2,102 \text{ \AA}$ (tab. 6.9). Oktaedry v mezivrstvích jsou menší s průměrnou meziatomární vzdáleností $d(Mi1 - A) = d(Mi2 - A) = 2,050 \text{ \AA}$, ale více zploštělé (úhel $\psi = 61,2^\circ$), než oktaedry ve vrstvě 2:1 (úhel $\psi = 58,7^\circ$). Protitočení je u všech oktaedrů nulové (viz tab. 6.9). Tetraedrická síť není výrazně deformovaná s úhlem rotace tetraedrů $\alpha = 5,0^\circ$.

Tabulka 6.9. Strukturální charakteristiky polytypů chloritů první podskupiny, jejichž struktury byly zpřesněny monokrystalovými rtg. difrakčními metodami.

Minerál	Polytyp*	Prostorová grupa	a (Å) α (°)	b (Å) β (°)	c (Å) γ (°)	Autoři
klinochlor	$1A_3$	$C\bar{1}$	5,327 90,00	9,232 97,16	14,399 90,00	Joswig <i>et al.</i> (1980)
chromitý klinochlor	$1A_2$	$C\bar{1}$	5,338 90,00	9,247 97,08	14,435 90,00	Brown a Bailey (1963)
železnatý sheridanit	$1M_3$	$C2/m$	5,350 90,00	9,267 96,35	14,270 90,00	Rule a Bailey (1987)
hořečnatý ripidolit	$1M_4$	$C2/m$	5,390 90,00	9,336 90,00	14,166 90,00	Shirozu a Bailey (1965)

Minerál	Oktaedry				Tetraedry			
	Pozice	$d(M - A)$ (Å)	ψ (°)	δ (°)	Pozice	$d(T - O)$ (Å)	$d(O - O)$ (Å)	α (°)
klinochlor	M1	2,081	58,7	0,0	T1	1,650	2,695	6,5
	M2	2,078	58,7	0,1	T2	1,651	2,696	
	Mi1	2,022	60,4	0,0				
	Mi2	2,045	60,8	1,0				
chromitý klinochlor	M1	2,074	58,8	0,0	T1	1,685	2,750	6,2
	M2	2,082	58,9	0,4	T2	1,636	2,670	
	Mi1	2,011	59,8	0,0				
	Mi2	2,068	60,7	2,4				
železnatý sheridanit	M1	2,091	58,8	0,0	T1	1,658	2,722	8,5
	M2	2,054	58,7	0,3	T2	1,658	2,722	
	Mi1	1,928	58,3	0,0				
	Mi2	2,116	61,4	7,6				
hořečnatý ripidolit	M1	2,102	58,7	0,0	T1	1,668	2,723	5,0
	M2	2,102	58,7	0,0	T2	1,668	2,723	
	Mi1	2,050	61,2	0,0				
	Mi2	2,050	61,2	0,0				

* Uvedené indikativní symboly odpovídají homo-homooktaedrické struktuře.

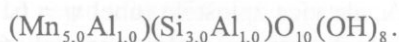
Ferokorundofylit je železnatý chlorit s nejvyšší mírou tetraedrické substituce, a jeho složení lze vyjádřit následujícím idealizovaným krystalochemickým vzorcem:



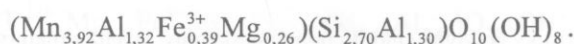
Analýzy přírodních vzorků ukázaly, že tak vysoká tetraedrická substituce nebyla u železnatých chloritů zaznamenána a jedná se tudíž spíše o horní teoretický limit podílu Al^{3+} . Železnatý chlorit s nejvyšším podílem Al^{3+} v tetraedrech ($\text{Si}_{2,32}\text{Al}_{1,68}$) ve zmíněném souboru přírodních chloritů má však blíže k ripidolitu.

6.2.3 Manganaté a nikelnaté chlority

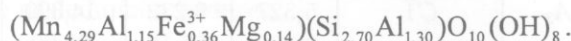
Pennantit je chlorit s dominantním Mn^{2+} v oktaedrech, jehož idealizované složení lze popsat následujícím vzorcem:



Smith *et al.* (1946) popsali jako první přírodní pennantit se složením:



Rtg. analýzou tohoto chloritu, který se našel na ložisku manganových rud ve formě malých oranžově hnědých šupinek, bylo zjištěno, že se jedná o 2-vrstevný polytyp subfamiliie C. Podobný manganatý chlorit byl popsán také Bannisterem *et al.* (1955) a jeho pozdější detailní analýza ukázala (Bailey, 1988a), že se jedná o 1-vrstevný polytyp pennantitu se složením:

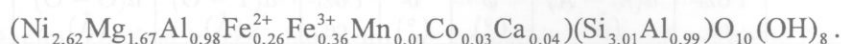


Peacor *et al.* (1974) potvrdil i přírodní existenci tohoto 1-vrstevného polytypu pennantitu, který náležel subfamiliie B, na jiném materiálu. Podrobnější strukturní analýza pennantitu však nebyla provedena.

Nimit je také chlorit první podskupiny, ale s dominantním Ni^{2+} v oktaedrech, což také vyjadřuje jeho idealizované složení:



Jeho výskyt popsal De Waal (1970a) na niklovém ložisku (žluto-zelené šupinky) a jeho složení bylo:



Rtg. analýza tohoto chloritu ukázala, že se jedná o polytyp náležející subfamiliie C. Kompletní strukturní analýza nimitu však dosud nebyla provedena, i když chlority bohaté na Ni^{2+} byly popsány dalšími autory (např. Brindley a Souza, 1975; Bailey a Riely, 1977).

6.3 Chlority druhé podskupiny

Ke chloritům druhé podskupiny náleží ty, u nichž dominují v oktaedrech trojmocné kationty nad dvojmocnými ($\text{R}^{3+} > \text{R}^{2+}$). Mezi dominující trojmocné kationty patří především Al^{3+} , Fe^{3+} a Cr^{3+} . Tyto chlority nejsou dále děleny podle míry tetraedrické substituce Al^{3+} za Si^{4+} a v dalším textu se omezíme jen na bližší komentář k těm chloritům druhé podskupiny, jejichž podstatnější přírodní výskyt byl zaznamenán. Jedná se o sudoit, donbasit a cookeit s dominujícím Al^{3+} v oktaedrech.

Sudoit je chlorit s dominujícím Al^{3+} v oktaedrech, přičemž jako druhý významný oktaedrický kationt vystupuje Mg^{2+} . Celkové idealizované složení sudoitu lze vyjádřit následujícím vzorcem:



Ze strukturální studie sudoitu, které provedli Eggleton a Bailey (1967) vyplynulo, že se jedná o di-trioktaedrický chlorit, což znamená, že jeho oktaedrická síť ve 2:1 vrstvě je dioktaedrická a oktaedrická síť v mezivrstvě je trioktaedrická. Kompletnější strukturální data sudoitu získali Lin a Bailey (1985), kteří studovali vzorek tohoto chloritu o složení:



Zjistili, že se jedná o 2-vrstevný monoklinický MDO polytyp, patřící subfamii C, s deskriptivním symbolem:

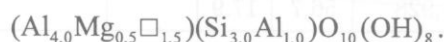
$$\left| \begin{array}{ccc} e & 3,3 & e & 3,3 \\ 5 & 0 & 1 & 1 & 0 & 5 \end{array} \right|,$$

který odpovídá kladu stavebních jednotek v odpovídajícím homo-homooktaedrickém MDO polytypu $2M_7$ s deskriptivním symbolem:

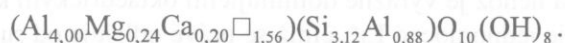
$$\left| \begin{array}{ccc} e & u.u & e & u.u \\ u & 0 & u & u & 0 & u \\ 2 & & 4 & & & \end{array} \right|.$$

Kompletní strukturální analýzu stejného polytypu provedli Aleksandrova *et al.* (1973) a zjistili, že oktaedrická pozice M1 ve vrstvě 2:1 je vakantní, čemuž také odpovídá největší průměrná hodnota $d(\text{M1} - \text{A})$ (viz tab. 6.10), která představuje v tomto případě vzdálenost aniontu od geometrického středu vakantního oktaedru. Oktaedrické pozice M2 a M3 jsou obsazeny Al^{3+} a příslušné oktaedry jsou proto výrazně menší než oktaedr vakantní. Oktaedrickou síť 2:1 vrstvy lze interpretovat jako mesooktaedrickou (obsazení M2 a M3 se neliší). Vzhledem k rozdílné velikosti těchto oktaedrů je oktaedrická síť deformovaná, o čemž svědčí rozdíly mezi úhly δ a ψ u oktaedru kolem M1 a M2(M3). U mezivrstevní oktaedrické sítě jsou kationty obsazeny všechny oktaedrické pozice, ale nestejně a to tak, že v nejmenším oktaedru kolem M11 převažuje Al^{3+} nad Mg^{2+} a zbývající Mg^{2+} a Al^{3+} je stejně rozděleno mezi M12 a M13 (oktaedry kolem těchto pozic jsou větší a stejně velké). Celá síť je pak typu IIc a úroveň její deformace je přibližně stejná jako u oktaedrické sítě ve vrstvě 2:1 (viz hodnoty úhlu δ a ψ v tab. 6.10). Tetraedrická síť je středně deformovaná s úhlem rotace tetraedrů $\alpha = 7,4^\circ$.

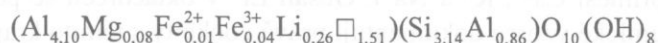
Donbasit je chlorit s výrazně dominujícím Al^{3+} v oktaedrech, jehož celkové idealizované složení lze vyjádřit následujícím vzorcem:



Dric a Lazarenko (1967) identifikovali vzorek chloritu s vysokým podílem vakancí v oktaedrech, jehož složení bylo:



Podle lokality (Donbas, Rusko) na které byl vzorek nalezen, byl chlorit označen jako donbasit a jednalo se o 2-vrstevný polytyp náležející subfamii B. Obě oktaedrické sítě tohoto chloritu lze považovat za dioktaedrické, i když pozice M11 nejsou v mezivrstvě úplně neobsazeny. Vzhledem k definici uvedené v úvodu kap. 6, lze tento chlorit označit jako di-dioctaedrický. Strukturu donbasitu z jiné lokality v Rusku o složení:



zpřesnili Aleksandrova *et al.* (1972) a výsledky potvrdily předběžné závěry Dric a Lazarenka (1967), jen s tím, že jde o 1-vrstevný meso-mesooktaedrický polytyp, patřící subfamii B, jehož deskriptivní symbol (viz tab. 6.4):

$$\left| \begin{array}{ccc} u & 3,3 & - \\ + & 0 & - \end{array} \right|$$

odpovídá homo-homooktaedrickému polytypu $1M_2$ s deskriptivním symbolem:

$$\left| \begin{array}{ccc} u & u.u & \\ x & 0 & x \\ * & & \end{array} \right|$$

Obě oktaedrické sítě jsou silně deformované, protože mají rozdílné velikosti oktaedrů v rámci každé z oktaedrických sítí. Vakantní oktaedr kolem pozice M1 a částečně vakantní oktaedr kolem Mi1 jsou výrazně větší než oktaedry kolem M2, M3 a Mi2, Mi3. Obě oktaedrické sítě jsou typu IIa a o jejich míře deformace svědčí velmi vysoká hodnota úhlu protitocení δ (tab. 6.10) u oktaedrů kolem M2, M3, Mi2 a Mi3. Oktaedry kolem M1 a Mi1 jsou naopak zploštělejší než oktaedry ostatní (viz hodnoty úhlu ψ v tab. 6.10). Také tetraedrická síť je silně deformovaná s poměrně vysokým úhlem rotace tetraedrů $\alpha = 13,5^\circ$.

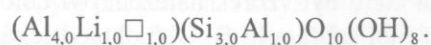
Tabulka 6.10. Strukturální charakteristiky polytypů chloritů druhé podskupiny, jejichž struktury byly zpřesněny monokrystalovými rtg. difrakčními metodami.

Minerál	Polytyp*	Prostorová grupa	a (Å) α (°)	b (Å) β (°)	c (Å) γ (°)	Autoři
sudoit	$2M_7$	$C2/c$	5,225 90,00	9,058 93,67	28,380 90,00	Aleksandrova <i>et al.</i> (1973)
donbasit	$1M_2$	$C2$	5,174 90,00	8,956 97,83	14,260 90,00	Aleksandrova <i>et al.</i> (1972)

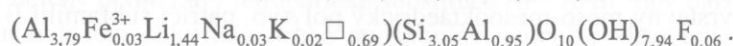
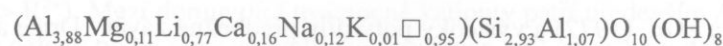
Minerál	Oktaedry				Tetraedry			
	Pozi- ce	$d(M - A)$ (Å)	ψ (°)	δ (°)	Pozi- ce	$d(T - O)$ (Å)	$d(O - O)$ (Å)	α (°)
sudoit	M1	2,091	61,6	0,3	T1	1,694	2,765	7,4
	M2	1,975	59,2	4,9	T2	1,613	2,632	
	M3	1,982	59,4	5,2				
	Mi1	1,971	57,9	0,0				
	Mi2	2,069	59,6	4,3				
donbasit	M1	2,181	62,6	1,4	T1	1,675	2,734	13,5
	M2	1,898	58,0	12,3	T2	1,617	2,639	
	M3	1,936	58,7	13,6				
	Mi1	2,270	62,2	0,6				
	Mi2	1,913	56,4	17,4				
	Mi3	1,928	56,7	17,9				

* Uvedené indikativní symboly odpovídají homo-homooktaedrické struktuře.

Cookeit je další z chloritů, u něhož je výrazně dominujícím oktaedrickým kationtem Al^{3+} , ale dalším významným oktaedrickým je jednomocné Li^+ , čímž se právě odlišuje od sudoitu a donbasitu. Idealizované složení cookeitu lze vyjádřit následujícím vzorcem:



Jak ukázal Černý (1970) a Bailey a Listerová (1989), mohou přírodní cookeity obsahovat malá množství příměsí Ca^{2+} , K^+ a Na^+ a podíl oktaedrických vakací se pohybuje od 0,7 do 1,2 na 6 oktaedrických pozic (neuvažujeme-li příměsí Ca^{2+} , K^+ a Na^+). Obsah Li^+ v oktaedrech se pohybuje od 0,7 do 1,4 a následující krystalochemické vzorce dokumentují právě cookeity s těmito krajními obsahy Li^+ :



Kompletní strukturální analýza cookeitu nebyla dosud provedena, i když se některým autorům podařilo získat alespoň částečné strukturální údaje z práškové rtg. difrakce (Lister, 1966) či elektronové difrakce (Vrublevskaja *et al.*, 1975). Tyto údaje potvrzují, že cookeit je podobně jako sudoit di-trioktaedrický. Vrublevskaja *et al.* (1975) identifikovali metodou šikmých textur, že jejich vzorek cookeitu se složením:



je 1-vrstevný polytyp, náležející subfamílii B, jehož klad stavebních jednotek odpovídá homo-homo-oktaedrickému MDO polytypu 1A₂ (deskriptivní symbol je uveden v tab. 6.2). Kromě dalších jednovrstevných polytypů 1A₂, popisují Bailey a Lister (1989) také 2-vrstevný polytyp cookeitu náležející subfamílii B, jehož klad stavebních jednotek odpovídá homo-homooktaedrickému MDO polytypu 2M₆ (deskriptivní symbol je uveden v tab. 6.2).

7.3 Strukturální

V tomto oddělení jsou uvedeny základní údaje o struktuře a fyzikálních vlastnostech křemíkatých chloritů. Jsou to jednovrstevné a dvouvrstevné polytypy, které jsou tvořeny kladem stavebních jednotek odpovídajících homo-homooktaedrickému MDO polytypu 1A₂ a 2M₆. Všechny kladové jednotky jsou tvořeny kladem stavebních jednotek odpovídajících homo-homooktaedrickému MDO polytypu 1A₂ a 2M₆. Všechny kladové jednotky jsou tvořeny kladem stavebních jednotek odpovídajících homo-homooktaedrickému MDO polytypu 1A₂ a 2M₆.



Obr. 7.3. Strukturální