

2. Röntgenová prášková difrakčná analýza

2.1 Úvod

Röntgenová (rtg.) prášková difrakcia je celkom iste najrozšírenejšia metóda používaná na identifikáciu a charakterizáciu nerudných surovín, ako aj minerálov, ktoré sú s nimi nerozlučne späté. Táto základná metóda, bez ktorej by sme si ťažko predstavili prácu, s početnými skupinami ťalov, horninotvorných zeolitov, živcov..., je pre nás akýmsi tretím okom umožňujúcim orientáciu a správne rozhodovanie vo svete užitočných prírodných surovín.

Dve mená z histórie a ich významné objavy podmienili vznik a široké uplatnenie tejto metódy. Boli to pán Röntgen a jeho objav lúčov X v roku 1895 a pán von Laue, ktorý so svojím tímom objavil v roku 1912 difrakciu lúčov X.



Obr. 2.1
Historická karikatúra Prof. Dr. Röntgena
z obdobia, keď sa objav lúčov X stal slávnym

V nasledujúcom texte sa budeme zaoberať základnými charakteristikami rtg. difrakčnej analýzy a možnosťami jej využívania pri poznávaní jednotlivých surovín. Vzhľadom k tomu, že základné údaje používané pri rtg. difrakcii - vlnová dĺžka rtg. žiarenia a hodnoty medzirovinných vzdialeností sa udávajú prakticky všade vo svete v Ångströmoch (Å), budeme ich udávať v týchto jednotkách aj my, hoci Å nie je jednotkou SI. Pripomíname, že $1 \text{ nm} = 10 \text{ Å}$.

2.2 Základy Rtg. difrakcie

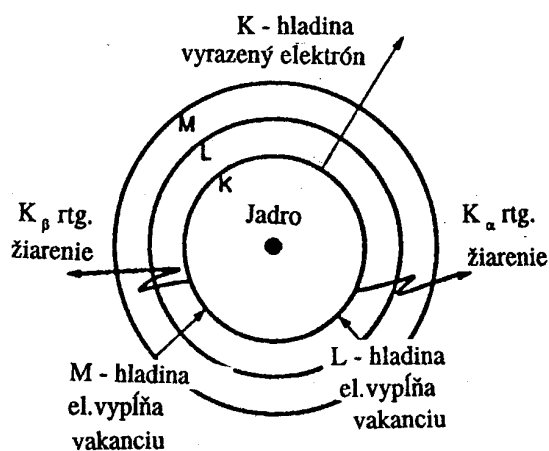
2.2.1 Röntgenové žiarenie

Röntgenové (rtg.) žiarenie (lúče X) predstavuje časť elektromagnetického spektra. Vzniká pri prudkom zabrzdení rýchleho toku elektrónov na hmotnej prekážke. Najbežnejším zdrojom rtg. žiarenia sú rtg. trubice (rtg. lampy), ktoré predstavujú sklenené banky so zatavenými elektródami, medzi ktorými je vysoké napätie. Z katódy sú emitované elektróny, ktoré urýchľované vysokým napätím (15 až 60 kV) dopadajú na antikatódu (anódu) a produkujú dva základné typy rtg. žiarenia:

1. spojité žiarenie, ktoré má spojité spektrum rôznych vlnových dĺžok.
2. charakteristické žiarenie s ostrými píkmi typickými pre použitý materiál antikatódy.

Pri tejto príležitosti je potrebné poznamenať, že na žiarenie sa premení len 1% kinetickej energie elektrónov. Zostávajúca časť sa premení na teplo.

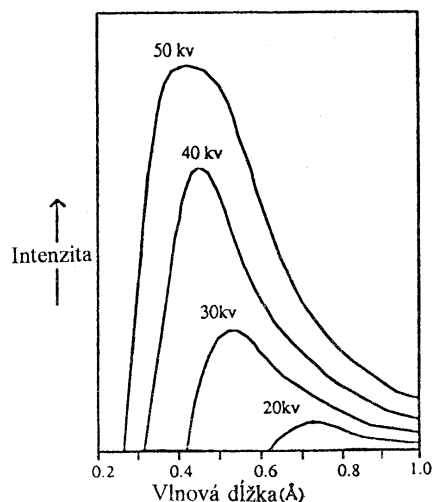
Spojité žiarenie vzniká prudkým spomalením elektrónov v dôsledku ich zrážky so silným elektrickým poľom v okolí jadier atómov antikatódy, pričom dochádza k strate energie. Táto strata sa prejaví vyžiarovaním fotónov s frekvenciou, ktorá zodpovedá hodnotám rtg. spektra. Distribúcia vlnových dĺžok spojitého žiarenia nezávisí od materiálu antikatódy. Intenzita spojitého žiarenia závisí od napätia v trubici, od atómového čísla materiálu antikatódy a od intenzity anódového prúdu v trubici.



Obr. 2.2
Schéma vzniku rtg žiarenia

Charakteristické žiarenie vzniká nárazom rýchlo letiacich elektrónov na antikatódu tak, aby vyrazili elektróny z ich orbitalov mimo sféru vplyvu atómového jadra. Vyrazený elektrón je okamžite nahradený ďalším elektrónom z vyššej energetickej úrovne. Pritom

dochádza k vyžiareniu fotónov s frekvenciou zodpovedajúcou spektru. Množstvo uvoľnených fotónov je dané rozdielom medzi energiami do procesu zapojených atómových úrovní. V praxi sa najviac využíva charakteristické žiarenie vznikajúce vtedy, keď je elektrón vyrazený z hladiny K a na jeho miesto sa posunie elektrón z hladiny L a M. Tým vznikne séria charakteristických línii, ktoré označujeme $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ a K_{β} . K_{α} línie vytvárajú veľmi blízky dublet. Jeho váženým priemerom je hodnota K_{α} , s ktorou pri difrakčnej analýze najčastejšie pracujeme. Charakteristické žiarenie výrazne závisí od materiálu antikatódy, a preto jeho vlnová dĺžka bude pre daný materiál charakteristická. V praxi sa najčastejšie ako materiál na prípravu antikatód využíva meď, kobalt a železo (vlnová dĺžka charakteristického žiarenia Cu $K_{\alpha}=1.54178 \text{ \AA}$, Co $K_{\alpha}=1.79020 \text{ \AA}$, Fe $K_{\alpha}=1.93728 \text{ \AA}$).

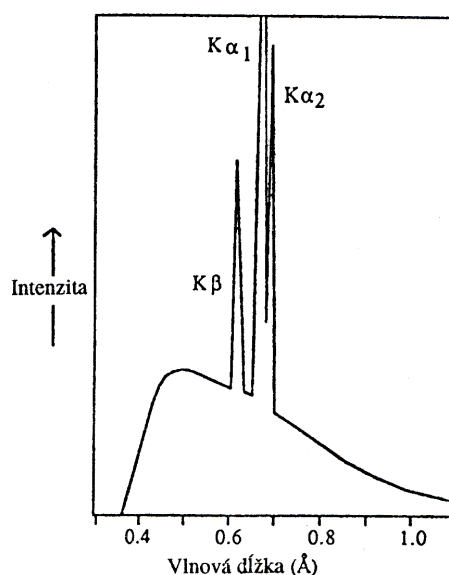


Obr. 2.3
Krivky predstavujúce variabilitu intenzity spojitého žiarenia wolfrámu v závislosti od vlnovej dĺžky pri rôznom napätí

2.2.2 Absorpcia rtg. žiarenia

Jednou z najdôležitejších vlastností rtg. žiarenia je schopnosť prechádzať nepriehľadnými materiálmi. Je logické, že pri prechode takýmito materiálmi intenzita rtg. žiarenia nemôže zostať nezmenená, dochádza k jeho absorpcii. Za absorpciu možno vo všeobecnosti považovať energiu primárneho rtg. žiarenia mínus energia žiarenia, ktoré prešlo cez daný materiál. Čiže ide o istý energetický úbytok. Množstvo žiarenia absorbované pri prechode opakným materiálom sa vyjadruje absorpčným koeficientom. Najbežnejšie sa na vyjadrenie spomenutého úbytku používa absorpčný koeficient, ktorý je funkciou vlnovej dĺžky rtg. žiarenia a atómového čísla daného prvku (niektoré hodnoty absorpčného

koeficientu uvádzame v kapitole Kvantitatívna rtg. difrakčná analýza). To znamená, že pri prechádzaní rtg. žiarenia napríklad mechanickou zmesou, chemickými zlúčeninami, tuhými alebo tekutými roztokmi hmotnostný absorpčný koeficient pre danú vzorku, daný materiál bude jednoducho váženým priemerom hmotnostných absorpčných koeficientov jednotlivých prvkov, z ktorých je daný materiál zložený. Vo všeobecnosti platí, že ľahšie prvky absorbujú menej rtg. žiarenia ako ťažké prvky. Hmotnostný absorpčný koeficient jednotlivých prvkov, zlúčenín alebo minerálov sa často pre jednotlivé charakteristické rtg. žiarenie udáva v tabuľkách a je možné ho vhodne využiť predovšetkým pri presnejšej analýze kvantitatívneho minerálneho zloženia.



Obr. 2.4
Spojité a charakteristické žiarenie
molybdénu pri napätí 30 kV

2.2.3 Difrakcia rtg. žiarenia na kryštáloch

Pri dopade rtg. žiarenia na kryštalovú štruktúru sa jednotlivé atómy, ktoré ju vytvárajú sami stávajú zdrojom rtg. žiarenia s rovnakou vlnovou dĺžkou. Lúče, ktoré takto vznikajú, navzájom interferujú a produkujú lúče difraktované, ktorých smer je odlišný od smeru lúča dopadajúceho. Podľa názoru Bragga je možné chápať difrakciu aj ako odraz rtg. lúčov na rovinách kryštálovej mriežky. Tento pohľad na difrakciu je možné interpretovať nasledujúcim spôsobom: Monochromatický lúč rtg. žiarenia s vlnovou dĺžkou λ dopadá na rovnobežný sled štruktúrnych rovín (hkl) pod uhlom Θ . Po dopade na tieto roviny sa lúč rozdelí do dvoch smerov. Jednak pokračuje v smere primárneho rtg. lúča a jednak postupuje pod uhlom 2Θ .

Uvažované roviny hkl tento uhol rozdeľujú na dve polovice, takže celý dej je podobný odrazu. Uhol dopadu rtg. lúčov na štruktúrnú rovinu je rovný uhlu odrazu. Ide však o odraz selektívny, vyplývajúci z nutnosti vzájomného fázového súladu difraktovaných (odrazených) vln. Ak majú byť lúče vo fáze musí byť ich dráhový rozdiel rovný celistvému násobku vlnovej dĺžky použitého žiarenia. Je zrejmé, že dráhový rozdiel medzi obidvomi lúčmi zodpovedá vzťahu

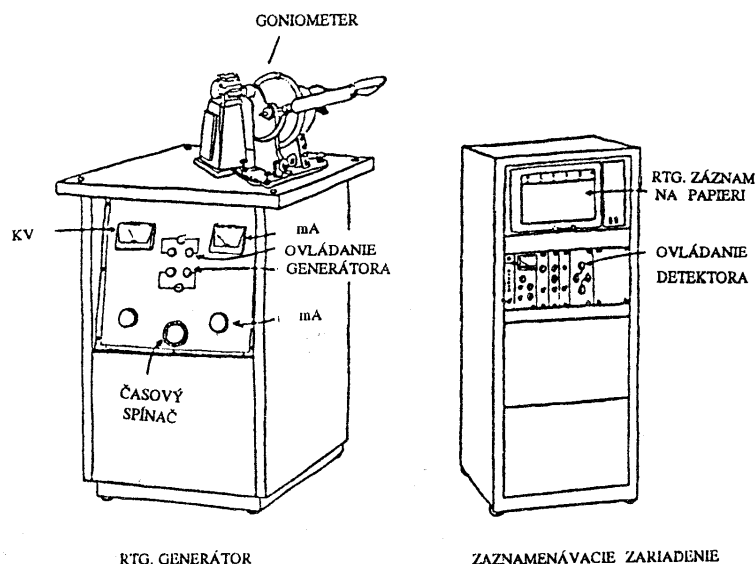
$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \Theta$$

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

2.2.4 Princíp röntgenového difraktografu

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

1. Zdroj rtg. žiarenia
2. Goniometer s detektorom
3. Zaznamenávacie zariadenie



Obr. 2.5

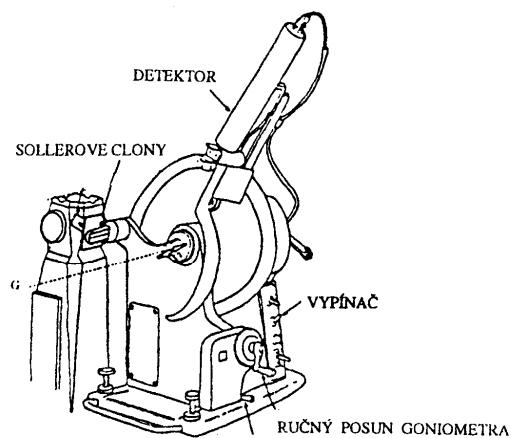
Celkový pohľad na rtg difraktograf firmy Philips a jeho základné časti

Zdroj rtg. žiarenia

Základom zdroja rtg. žiarenia alebo rtg. generátora je rtg. lamp (röntgenka) a zariadenie na stabilizáciu elektrického prúdu a elektrického napätia. Transformátor, ktorý je rovnako súčasťou generátora, umožňuje kontinuálnu zmenu sieťového napätia a prúdu na hodnoty potrebné pre produkciu rtg. žiarenia (napätie rádovo v kV, prúd v mA). Stabilita prúdu, ktorý žeraví vlákno v rtg. lampe ako aj napätia, ktoré uvoľnené elektróny urýchľuje je jednou z najdôležitejších podmienok získania správneho a reprodukovateľného záznamu. Kolísanie prúdu resp. napätia nesmie presiahnuť niekoľko desiatín %. Generátory sú zároveň vybavené vodným chladiacim zariadením, ktoré zabraňuje prehriatiu prístroja v dôsledku tvorby tepelnej energie pri vzniku žiarenia. Preto prvou vecou pri uvedení generátora do chodu je zapnutie vodného chladenia. Prístroj je obvykle zariadený tak, že zapnúť samotnú rtg. lampu je možné, až keď tlak vody v chladiči dosiahne požadovanú hodnotu. Je to veľmi dôležité pre ochranu rtg. lampy, ktorá je jednak jednou z najdôležitejších, ale zároveň aj najdrahších súčastí difraktografu (jej cena dosahuje niekoľko desiatok tisíc korún). Rovnako aj pri vypínaní generátora je vhodné nechať zapnuté chladenie niekoľko minút a až potom rtg. lampu vypnúť úplne. Samotná rtg. lamp (pripadne) pri šetrnom zaobchádzaní môže vydržať až 5000 hodín. Starnutím rtg. lampy sa znižuje aj intenzita rtg. žiarenia, a preto je vhodné používať vnútrolaboratórny štandard, ktorý sa v istých časových intervaloch (napr. raz za mesiac) nasníma a porovnáva sa intenzita jednotlivých pík (pík) pri rovnakých podmienkach. Ak by sa intenzita sledovaných pík (pík) výraznejšie zmenila je to signál zníženej intenzity rtg. žiarenia, ktoré daná rtg. lamp (pripadne) produkuje. Najbežnejším typom rtg. lampy pri štúdiu nerudných surovín je lamp (pripadne) medená.

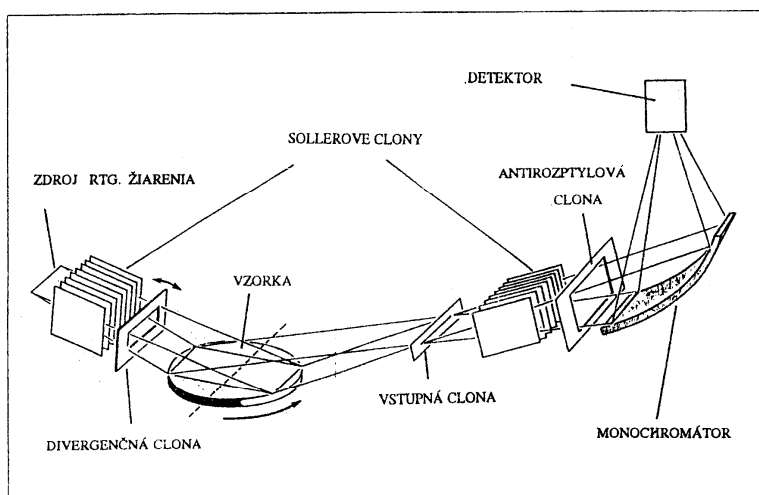
Goniometer

Goniometer alebo niekedy nazývaný difraktometer je druhou významnou zložkou prístrojov na rtg. difrakčnú analýzu. Študovaná vzorka sa vkladá do goniometra, v ktorom sa otáča okolo osi goniometra. Tu na ňu dopadá rtg. žiarenie. Žiarenie vychádzajúce z rtg. lampy diverguje v smere horizontálnom aj vertikálnom, preto je nutné použiť sadu clon, ktoré rtg. žiarenie ohraničujú, kontrolujú a usmerňujú. Lúč najskôr prechádza cez Solleroovu a divergenčnú clonu, potom naráža na vzorku a difraktované žiarenie následne prechádza cez vstupnú clonu, ďalšiu Solleroovu clonu a protirozptylovú clonu do detektora.



Obr. 2.6
Nákres goniometra firmy Philips

Sollerova clona pozostáva z tenkých kovových lamiel paralelne usporiadaných v danej rovnakej vzdialenosti. Lamely sú zhotovené z intenzívne absorbujúceho kovu najčastejšie molybdénu alebo tantalu. Ešte predtým ako sa difraktované žiarenie dostane do detektora prechádza absorpčným filtrom alebo monochromátorom. Úlohou monokryštálového monochromátora alebo absorpčného filtra je oddelenie a odfiltrovanie K_{β} žiarenia tak, aby do detektora vstupovalo len K_{α} žiarenie. Ako sme už spomenuli pri otáčaní vzorky v goniometri sa mení uhol dopadu rtg. lúčov na danú vzorku. Toto otáčanie sa však najčastejšie nedeje kontinuálnym pohybom, ale pohybom krokovým. Veľkosť krokov a dĺžka pôsobenia rtg. žiarenia pri danom kroku je nastaviteľná a môže sa voliť najčastejšie od $0,01^{\circ}$ do $0,2^{\circ} 2\theta$. Difraktované rtg. žiarenie vstupuje do detektora, ktorý predstavuje zariadenie schopné zaznamenávať jeho intenzitu.



Obr. 2.7
Schematický náčrt cesty rtg žiarenia od zdroja do detektora

Ako sme už spomenuli v minulosti ako detektor slúžil fotografický film, neskôr sa vo väčšej miere začali používať proporcionálne, Geigerove alebo scintilačné počítače

Difraktované rtg. žiarenie je detektorom registrované v podobe pulzov. Tieto pulzy sú elektricky upravované a následne zaznamenávané.

Záznamové zariadenie

Záznamy kvánt difraktovaného rtg. žiarenia sú výstupom rtg. difrakčnej analýzy. Záznamy sú najčastejšie vo forme zápisu na kalibrovaný papier, kde sa difrakčné maximá prejavujú ako píky s rôznou výškou a tvarom. Oveľa výhodnejší a v súčasnej dobe už aj široko využívaný je priamy záznam do počítača, ktorý umožňuje oveľa lepšie následné spracovanie daného difrakčného záznamu softwarom, ktorý je v súčasnosti pomerne ľahko dostupný.

2.3 Príprava preparátov pre rtg. práškovú difrakciu

Správne pripraviť preparáty pre práškovú rtg. difrakciu je základnou podmienkou získania správneho a reprodukovateľného rtg. záznamu. Každopádne to nie je jednoduché. Technika prípravy preparátu respektíve úpravy materiálu pred jeho analýzou závisí hlavne od

1. typu prístroja, ktorý máme k dispozícii,
2. cieľa, pre ktorý sa analýza robí,
3. typu študovaného materiálu.

Pri štúdiu nerudných surovín, ktoré zahŕňajú široký sortiment najrôznejších typov geologických materiálov je celkový postup prípravy vzoriek na analýzu ovplyvnený najmä typom materiálu. Z tohto pohľadu musíme jednoznačne vyčleniť spomedzi nerudných surovín všetky vrstevnaté silikáty, lebo pri nich sa prístup líši od ostatných materiálov najviac. Vrstevnaté silikáty, reprezentované hlavne ílovými minerálmi vyžadujú pred samotnou prípravou preparátov separáciu jemnej frakcie (najčastejšie pod 0,002 mm). Separácia je nevyhnutná hlavne pre ich koncentráciu a minimalizáciu vplyvu ostatných neílových minerálov. V rámci separácie sa vo veľkej miere využíva ultrazvuková dezintegrácia, ale aj rozpúšťanie jednotlivých tmelov (karbonáty, sulfáty, odstraňovanie organickej hmoty a oxidov či hydroxidov železa). Analýza vrstevnatých silikátov má aj ďalšie špecifikum vyplývajúce z ich vrstevnatej štruktúry, tým sú orientované preparáty.

2.3.1 Orientované práškové preparáty

Predstavujú najvýznamnejší typ preparátov využívaných na identifikáciu a charakterizáciu vrstevnatých silikátov na základe diagnostických bazálnych reflexov. Východiskom pre prípravu orientovaných preparátov je najčastejšie vyseparovaná suspenzia, ktorá sa necháva sedimentovať na sklenené, alebo keramické doštičky. Druhou používanou metódou je skoncentrovanie študovaného materiálu na povrchu nosiča v zvláštnom držiaku umiestnenom v centrifúge. Tretí spôsob, ktorý možno využiť je vákuová filtrácia suspenzie a následné prenesenie jemného filmu obsahujúceho študovaný materiál na sklenenú podložku. Veľmi dôležité je dostatočné množstvo materiálu na nosiči, ktorý sa vkladá do rtg. difrakčného prístroja. Množstvo musí byť také, aby predstavovalo pre rtg. žiarenie "nekonečne hrubý preparát" to znamená, že žiarenie cez preparát neprejde a prístroj nezaznamenáva difrakciu nosiča. V opačnom prípade sú záznamy len ťažko interpretovateľné. Optimálne množstvo materiálu je $10 \text{ mg na } 1 \text{ cm}^2$ nosiča vkladaného do prístroja. Teplota sušenia takto pripraveného preparátu by nemala presiahnuť $60 - 70^\circ\text{C}$. Niekedy sa orientované preparáty nedajú pripraviť. Vzorka pri sušení popraská alebo sa zroluje. Veľmi často to spôsobujú oxidy Fe alebo niektoré smektity. V takomto prípade pomôže zmenšiť množstvo vzorky na nosiči (aj za cenu zhoršenia kvality záznamu). Ak by ani toto nepomohlo, určite pomôžu 1-2 kvapky etylénglykolu do suspenzie. Takýto preparát už nemožno považovať za prírodný, ale čiastočne sýtený etylénglykolom a podľa toho je aj potrebné postupovať pri identifikácii minerálov.

2.3.2 Neorientované práškové preparáty

Neorientované, alebo presnejšie náhodne orientované práškové preparáty sú najbežnejšími preparátmi, ktoré prášková rtg. difrakcia pri štúdiu nerudných surovín využíva. V prípade materiálov, ktoré nemajú vrstevnatú štruktúru celkom postačí pre bežnú difrakčnú analýzu podrvenie a pulverizáciu reprezentatívneho materiálu na hrúbku pod $10\mu\text{m}$, ktorý sa potom umiestni do držiaka vzorky podľa typu použitého prístroja. Ak však študované vzorky obsahujú vrstevnaté silikáty (čo je veľmi často) nastáva problém s prednostnou orientáciou týchto čiastočiek paralelne s plochami (001), čo výsledky rtg. difrakcie značne skresľuje. Pripraviť dokonale neorientovaný preparát zo vzoriek obsahujúcich vrstevnaté silikáty je zložité, až takmer nemožné. Naším cieľom je čo najviac sa priblížiť k ideálnej dezorientácii

častíc. Bolo navrhnutých aj publikovaných veľa najrôznejších spôsobov. Spomeňme aspoň niekoľko, s ktorými máme najlepšie skúsenosti:

1. Na sklenenú doštičku nanesieme jemnú vrstvičku vazelíny alebo krému (vopred musíme overiť, či neobsahuje difraktujúce komponenty) a na takto pripravený povrch jemne naprašujeme pulverizovanú vzorku v dostatočnej hrúbke.

2. Povrch vzorky nasypanej do nosiča vzorky dezorientujeme pritlačením teflónovej doštičky, na povrchu ktorej sú vyryté paralelné ryhy v dvoch na seba kolmých smeroch. Šírka ryhy je maximálne 0,1mm.

3. Pulverizovanú vzorku zmiešame s roztavenou kolofóniou (dá sa kúpiť v obchodoch s hudobníkmi), vzniknutú zmes necháme utuhnúť a opäť rozpulverizujeme v achátovej miske. Pri tomto postupe sa predpokladá, že častice vrstevnatých silikátov výrazne predĺžené v jednom resp. dvoch smeroch sa obalia kolofóniou a nadobudnú izometrický tvar.

Jednoduchou zásadou pri takomto spôsobe prípravy preparátov je použiť čo najmenej kolofónie, ale vždy tak, aby sme dostali celistvý nerozpadavý "kolofóniový koláč" (Pozor! Kolofónia nepríjemne zalepí všetok laboratórny riad, ktorý použijete, ale ľahko ho očistíte acetónom).

Neorientované preparáty sú nevyhnutné pre sledovanie všetkých hkl reflexov minerálov prítomných vo vzorke (orientované preparáty umožňujú sledovanie len 00l reflexov).

2.3.3 Úprava preparátov

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

Sýtenie etylénglykolom

Je rutinnou metódou chemického opracovania vzoriek pred rtg. difrakčnou analýzou. Využíva sa pri štúdiu ílov. Je založená na fakte, že niektoré íly sú schopné do svojej štruktúry prijímať molekuly etylénglykolu a zväčšovať tak medzivrstevnú vzdialenosť "d". Takýmto minerálom hovoríme expandujúce. Prakticky každý orientovaný preparát určený na rtg. difrakčnú identifikáciu vrstevnatých silikátov musí byť sýtený etylénglykolom. Postup je veľmi jednoduchý. Do uzatvárateľnej sklenenej nádoby (najvýhodnejší je exsikátor) vložíme

na spodok sklenenú misku naplnenú roztokom etylénglykolu. Nad ňu, na keramický rošt, poukladáme orientované preparáty. Nádobu uzatvoríme a vložíme do sušičky na dobu 8 hodín pri teplote 60 °C. Počas tejto doby dôjde k nasýteniu preparátov parami EG. Niekedy sa odporúča preparáty ešte pred vložením do nádoby jemne postriekať roztokom EG. Je na to však nutné použiť veľmi kvalitný rozprašovač, ktorý je len zriedka po ruke, a preto to radšej neskúšajte, aby ste si kvalitne pripravený orientovaný preparát nezničili. Pri práci s etylénglykolom buďte opatrní, lebo škodí zdraviu.

Žihanie preparátov

Štruktúra, vlastnosti aj rtg. difrakčné charakteristiky niektorých minerálov sa vplyvom žihania menia. Toto sa často využíva pri ich identifikácii. Do teploty 500 až 600 °C je možné vzorky žihať na sklenených resp. keramických podložkách alebo v keramických kelímkoch. Pri vyšších teplotách odporúčame použiť platinové tégliky. Vzorky po žíhaní je vhodné analyzovať čo najskôr, aby sa zabránilo vplyvu vzdušnej vlhkosti.

Pridávanie vnútorných štandardov

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

2.4 Vyhodnotenie rtg. difrakčného záznamu a identifikácia minerálov

Existujú dve základné úrovne, na ktorých sa robí vyhodnocovanie rtg. difrakčných záznamov. Je to vyhodnocovanie kvalitatívne alebo kvantitatívne. Samozrejme, že kvalitatívne vyhodnocovanie ako také má niekoľko úrovní, ale pokiaľ by sme chceli hovoriť o kvantitatívnom vyhodnutí, vtedy existuje len jedna úroveň snímania a vyhodnocovania záznamov tá najlepšia akú možno vôbec dosiahnuť. Žiaľ veľmi často to býva stále ešte málo. Kvantitatívna analýza vyžaduje veľkú dávku šikovnosti, skúsenosti i šťastia. V súčasnosti je

možné kvantitatívnu rtg. difrakčnú analýzu označiť viac za umenie ako vedu. K niektorým jej zásadám sa dostaneme neskôr (pozri podkapitolu Kvantitatívna rtg. difrakčná analýza).

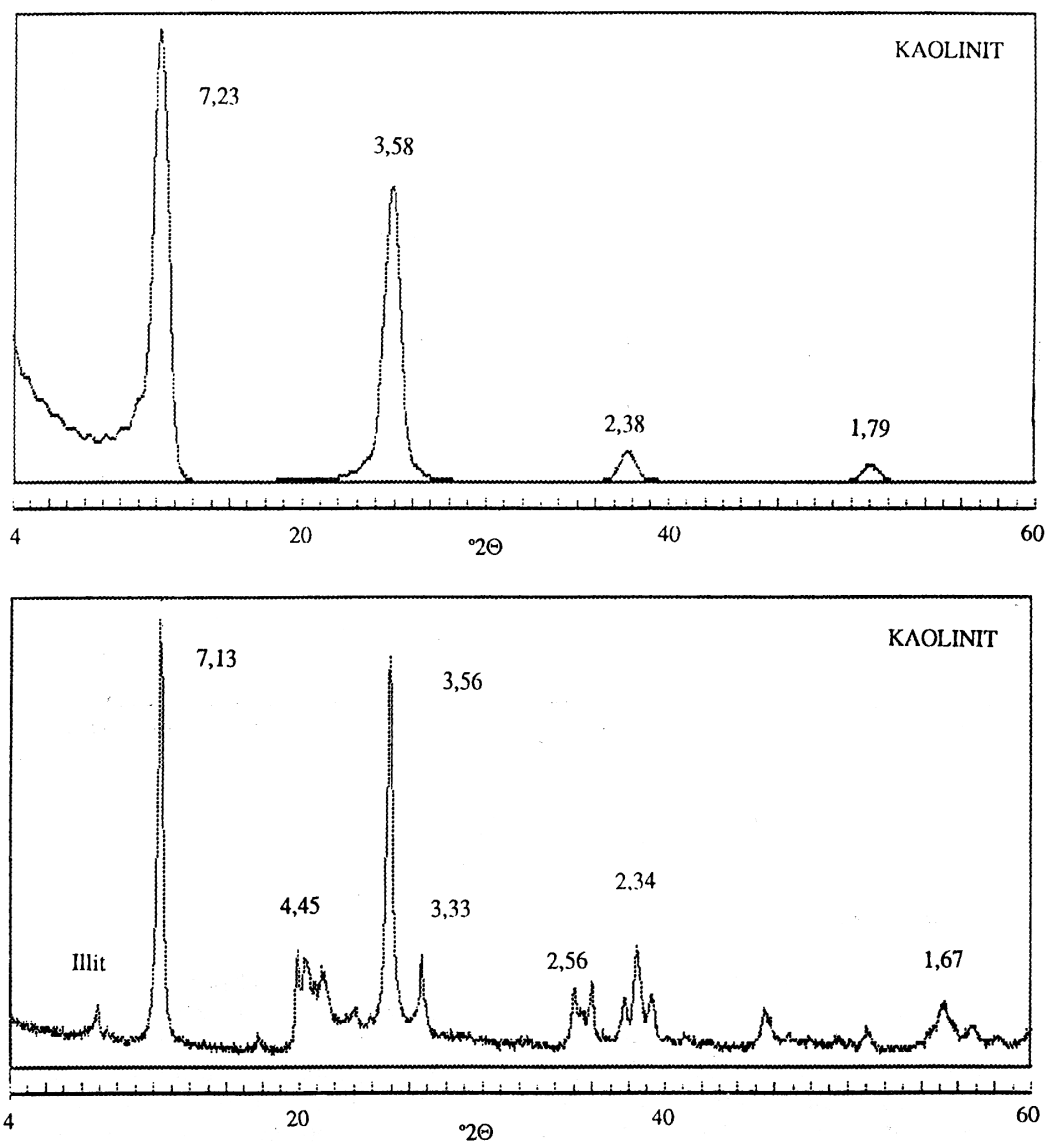
Samotná kvalitatívna analýza predstavuje snahu čo najpresnejšie priradiť skupinám reflexov, ktoré sa vyskytujú na rtg. difrakčnom zázname prislúchajúce minerály. Prístup k vyhodnocovaniu závisí hlavne od typu preparátu (orientovaný, neorientovaný preparát). V každom prípade v prvom rade priradíme jednotlivým píkom hodnoty stupňov 2θ zodpovedajúce ich polohe na zázname. Z nich ľahko vypočítame podľa Braggovej rovnice hodnotu medzirovínnej vzdialenosti " d ". Okrem polohy difrakčného píku si všimame aj jeho intenzitu (výšku), tvar a šírku.

Intenzita reflexu vyjadruje do značnej miery množstvo častíc daného minerálu vo vzorke (preto je intenzita základom kvantitatívnej analýzy). Zároveň je intenzita ovplyvňovaná aj chemickým zložením, pozíciou atómov v základnej bunke minerálov, ale aj zostavením štrbín difraktometra.

Šírka röntgenových difrakčných reflexov sa rovná obrátenej hodnote množstva koherentne difraktujúcich domén jednotlivých minerálov, to znamená, že dobre kryštalizujúce minerály s veľkým množstvom koherentne difraktujúcich domén, budú mať reflexy veľmi úzke, veľmi ostré a naopak minerály ktoré kryštalizujú horšie, respektíve majú menšie množstvo koherentne difraktujúcich domén budú mať röntgenové difrakčné reflexy širšie a viac difúzne. Význam tohto javu, ktorý je možné na röntgenovom difrakčnom zázname veľmi jednoducho pozorovať je pri kvalitatívnej analýze, predovšetkým v tom, že na prvý pohľad vieme odlíšiť reflexy dobre kryštalizujúcich minerálnych fáz, ku ktorým patria predovšetkým v nerudných surovinách kremeň, kalcit, dolomit, zeolity, hematit, pyrit a mnohé iné od predovšetkým ílových minerálov a slabo kryštalických oxidov a hydroxidov Al, Fe, ktoré sú tvorené malým množstvom koherentne difraktujúcich domén. Ak nás takýto prvý pohľad na röntgenový difrakčný záznam upozorní na veľké množstvo reflexov, ktoré sú relatívne široké a difúzne to znamená, že naša vzorka, s ktorou sa zaoberáme a ktorú sa pokúšame identifikovať obsahuje veľké množstvo s najväčšou pravdepodobnosťou ílových minerálov a preto je vhodné použiť difrakčný záznam kombinovať s difrakčným záznamom orientovaného preparátu, ktorý ako sme v predchádzajúcej časti spomenuli je najvhodnejší pre identifikáciu ílových minerálov.

Napriek tomu, že z röntgenového difrakčného záznamu vieme vyčítať na prvý pohľad viaceré informácie nemôžeme sa vyhnúť práci s tabuľkami, ktoré nám pomôžu priradiť jednotlivým reflexom prislúchajúce minerálne fázy. Najčastejšie používaným a

najkomplexnejším súborom difrakčných práškových údajov je Powder Diffraction File (PDF) publikovaný Joint Committee on Powder Diffraction Standards (USA). V súčasnosti je už k



Obr. 2.8

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

dispozícii aj vo forme kompaktných diskov, ktoré sa dajú ľahko používať pomocou osobného počítača vybaveného s CD ROM. Avšak ešte pred tým ako by sme mohli tieto tabuľky použiť musíme mať aspoň predbežné údaje o možnom minerálnom zložení. Tieto údaje môžeme získať porovnaním hodnôt parametra d vypočítaného podľa Braggovej rovnice z röntgenového difrakčného záznamu s prehľadnou tabuľkou, ktorú uvádzame aj v tomto texte, kde sú uvedené jednotlivé parametre d od najvyšších hodnôt k najnižším hodnotám a zároveň

sú k nim pričlenené jednotlivé minerály. Až po tomto predbežnom hodnotení minerálneho zloženia skúmanej vzorky pristúpime k overeniu celých súborov reflexov charakteristických pre daný predbežne identifikovaný minerál v detailných tabuľkách PDF. V žiadnom prípade k vyhodnocovaniu minerálneho zloženia nami študovaných surovín nemôžeme pristupovať mechanicky a je potrebné brať do úvahy aj ostatné informácie o vzorkách ktoré sú dostupné z terénneho výskumu, makroskopického alebo mikroskopického štúdia daných vzoriek. Napríklad vieme odlíšiť pomerne ľahko, či ide o materiál, surovinu, sedimentárneho pôvodu alebo vulkanického pôvodu. Vieme či ide o karbonát alebo na druhej strane ílovec a to nám umožní aby sme napríklad vo vápencoch nehľadali minerály charakteristické pre vulkanické horniny a naopak. V tejto súvislosti je treba upozorniť na vážne nebezpečenstvo, ktoré hrozí v prípade, že pracujeme v organizácii, ktorá sa rozhodla investovať peniaze do "efektivizácie" rtg. difrakčnej analýzy. Vo väčšine prípadov spomenutá efektivizácia skončí tým, že rtg. laboratórium dodáva užívateľovi výsledky v číselnej podobe (d-hodnoty a intenzity), kde sú zároveň k číslam priradené názvy minerálov od výmyslu sveta, ktorých d-parameter je nameranej hodnote blízky. Takýmto postupom sa obvykle do vyhodnocovania a identifikácie vnesie zmätok. Presné určenie polohy reflexov počítačom je výbornou pomôckou, ale kvalitná analýza sa bez difrakčného záznamu (či v digitálnej forme, alebo vo forme zápisu na papieri) v žiadnom prípade nezaobíde.

2.5 Možnosti identifikácie nerudných surovín pomocou röntgenovej difrakčnej práškovej analýzy

2.5.1 Suroviny SiO_2

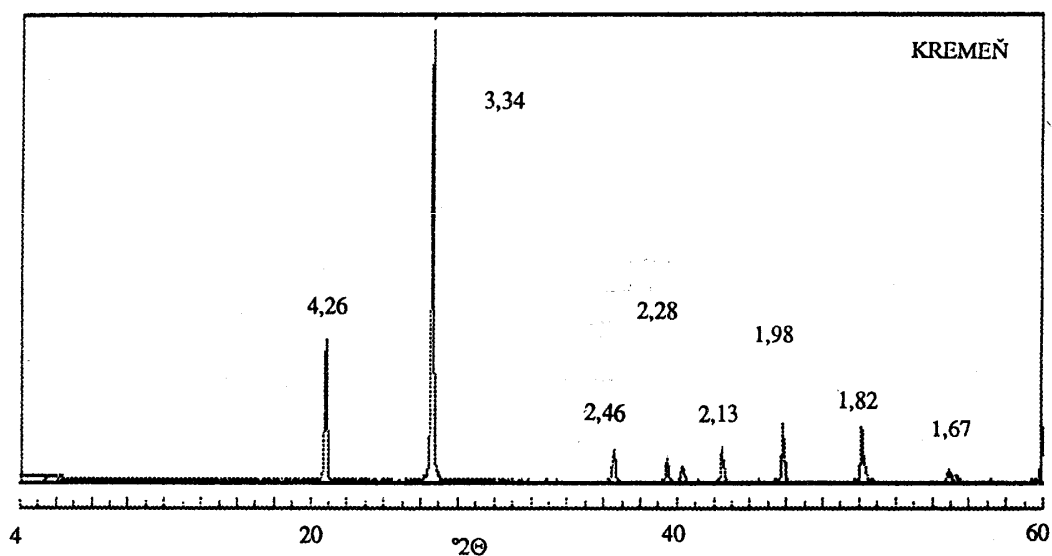
Kremík, Si vo forme SiO_2 tvorí na jednej strane veľmi významné nerudné suroviny, ktoré majú veľmi široké využitie v hospodárstve, ale na druhej strane SiO_2 tvorí zároveň najčastejšie sa vyskytujúcu prímes vo všetkých ostatných nerudných surovinách. Kremeň, najčastejšie sa v prírode vyskytujúca forma existencie SiO_2 dáva ostré práškové difrakčné reflexy dobre v zázname viditeľné. Najvýraznejší reflex je pri hodnote $d = 3.34 \text{ \AA}$. Tento reflex môže byť viditeľný už pri obsahu kremeňa okolo 1% v zmesi s ostatnými minerálmi. Veľmi často je však prekrytý silným bazálnym reflexom 2:1 vrstevnatých silikátov. Kremeň je zároveň pre svoje veľmi dobré difrakčné vlastnosti často využívaný aj ako interný štandard pri presnejších meraniach polohy jednotlivých difrakčných reflexov. Pri teplote približne 573°C mení na vyššie teplotnú modifikáciu, ktorú označujeme β -kremeň, ktorá má čiastočne

odlišné d-parametre svojich reflexov. Klasický fázový diagram pre kremík ukazuje 3 základné formy jeho výskytu v prírode (kremeň, tridymit a cristobalit). Pri teplotách nižších ako 570 °C vystupuje vo forme tzv. alfa-kremeňa, nízkoteplotného kremeňa, pri teplotách 570 – 870 °C hovoríme o vysokoteplotnom kremeni, pri teplotách 870 – 1470 °C existuje vysokoteplotný tridymit a pri teplotách nad 1470 °C vysokoteplotný cristobalit. Metastabilné variety nízkoteplotný tridymit a nízkoteplotný cristobalit existujú pri teplotách pod oblasťami rovnováhy pre jednotlivé zodpovedajúce vysokoteplotné formy. Prírodné slabo usporiadané variety SiO₂ môžeme rozdeliť do troch základných skupín: Prvou skupinou je opál-C tvorený dobre usporiadaným cristobalitom, opál-CT so slabšie usporiadanou stavbou a tretím je opál-A s veľmi neusporiadanou stavbou blízkou amorfnému stavu.

Tabuľka 2.1

Charakteristické d-parametre vybraných kryštalických foriem SiO₂

α-kremeň			cristobalit			tridymit	
d	°2θ	hkl	d	°2θ	hkl	d	°2θ
4,26	20,8	100	4,05	21,9	101	4,33	20,5
3,34	26,6	101	3,53	25,2	110	4,11	21,6
2,46	36,5	110	3,14	28,4	111	3,87	23,0
2,28	39,5	102	2,84	31,5	102	3,82	23,3
2,24	40,3	111	2,49	36,1	200	2,98	30,0
2,13	42,4	200				2,50	35,9
1,98	45,8	201					
1,82	50,1	112					
1,54	60,1	211					



Obr. 2.9
Rtg difrakčný záznam kremeňa

2.5.2 Živce

K základným otázkam, ktoré je röntgenová prášková difrakčná analýza schopná zodpovedať pri tejto skupine surovín, patrí prítomnosť alebo neprítomnosť živcov v danej surovine, odlišenie draselných živcov od plagioklasov, detailnejšie otázky zloženia identifikovaných živcov, alebo bližšia charakteristika ich základnej bunky. Samozrejme nie všetky dôležité otázky týkajúce sa štruktúry a zloženia živcov môžu byť zodpovedané pomocou röntgenovej difrakčnej analýzy. Reflex K-živca, ktorý je dostatočne intenzívny, na to aby nám odhalil prítomnosť tohto živca aj v malých množstvách a zároveň nie je totožný s reflexami plagioklasových sérií sa nachádza približne pri 3.25 Å. Dva menšie reflexy majú hodnoty d 4.21 a 3.47 Å pre mikroklin a 4.22 a 3.46 Å pre ortoklas. Avšak spoľahlivo odlíšiť ortoklas od mikroklinu bude s najväčšou pravdepodobnosťou nemožné preto, lebo poloha reflexov je značne variabilná v závislosti od chemického zloženia týchto živcov a zároveň najintenzívnejší reflex ortoklasu, ktorý je pri 3.31 Å vo väčšine prípadov nemôže byť na identifikáciu použitý lebo je prekrytý veľmi často prítomným reflexom kremeňa pri hodnote d = 3.34 Å. Tri užitočné reflexy v plagioklasových sériách nenachádzajúce sa v sérii alkalických živcov sú pri hodnotách 4.03, 3.68 a 3.19 Å. Ďalší reflex pri hodnote 3.79 Å je príliš blízko k sérii, ktorá patrí alkalickým živcom. Použitím reflexov medzi hodnotami 3.05 až 2.98 Å je možné približne stanoviť zloženie prítomných plagioklasov lebo poloha reflexu sa presúva k vyšším hodnotám pri zvyšujúcom sa obsahu anortitovej zložky plagioklasu.

Tabuľka 2.2

Charakteristické d-parametre niektorých živcov

mikroklin (tr)			ortoklas (mono)			albit			anorthit		
d	$^{\circ}2\Theta$	hkl	d	$^{\circ}2\Theta$	hkl	d	$^{\circ}2\Theta$	hkl	d	$^{\circ}2\Theta$	hkl
4,21	21,10	201	4,22	21,05	201	4,03	22,05	201+	4,04	22,00	202
3,47	25,65	112	3,46	25,75	112	3,68	24,90	130	3,79	23,50	130
<u>3,25</u>	<u>27,45</u>	<u>220+</u>	<u>3,31</u>	<u>26,75</u>	<u>220</u>	<u>3,19</u>	<u>27,95</u>	<u>002+</u>	<u>3,19</u>	<u>27,95</u>	<u>204</u>
3,03	29,50	131	3,25	27,45	040+	3,15	28,25	220	<u>3,18</u>	<u>28,05</u>	<u>004</u>
2,96	30,20	222+	2,99	29,85	131						
2,91	30,70	022+	2,90	30,85	041						
2,89	30,95	041	2,77	32,35	132						

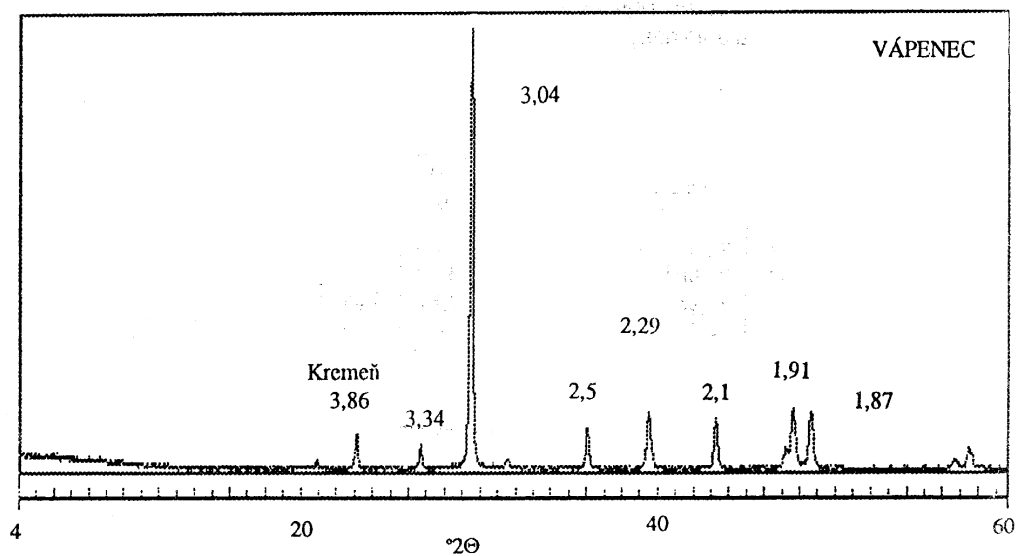
2.5.3 Karbonáty

Karbonáty sa v prírode vyskytujú buď ako samostatné suroviny, ktoré sú zaujímavé svojím mnohostranným využitím, alebo sa môžu vyskytovať aj ako prímеси v ostatných surovinách.

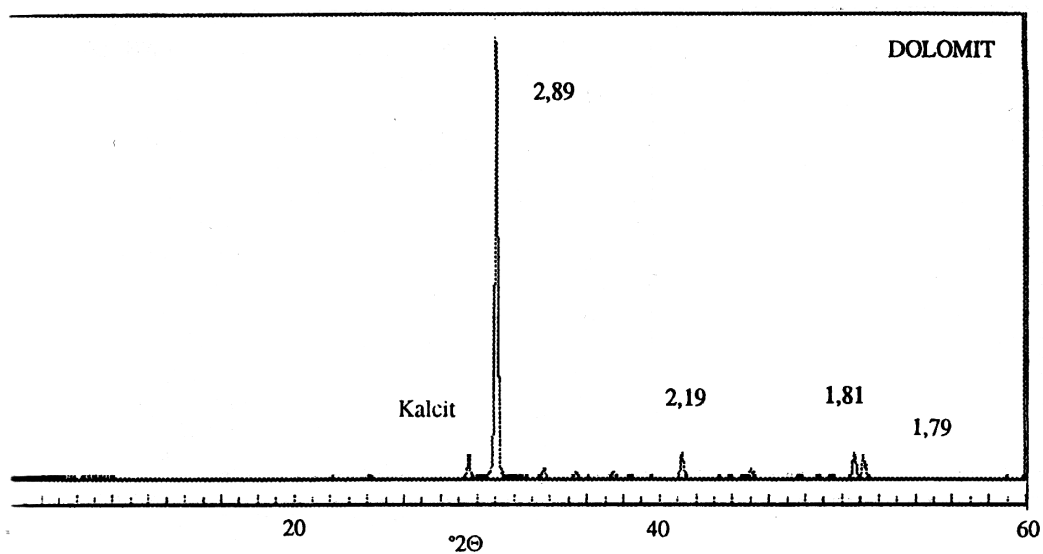
V jednom i druhom prípade je nevyhnutné karbonáty istým spôsobom identifikovať a opäť rtg. difrakčná analýza patrí k najbežnejšie používaným identifikačným metódam, ktorou je možné charakterizovať karbonátové ložiská, alebo karbonáty ako prímеси iných nerudných surovín. K najbežnejším karbonátom, ktoré je možné pomocou rtg. difrakcie charakterizovať patria kalcit CaCO_3 , magnezit MgCO_3 , dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, ankerit $(\text{CaFeMg})_2(\text{CO}_3)_2$, siderit FeCO_3 , prípadne rodochrozit MnCO_3 . V celej karbonátovej skupine je bežný jav vytvárania tuhých roztokov, v ktorých sa menia vzájomné pomery obsahu Ca, Mg, prípadne Mn. Vo všeobecnosti parametre základnej bunky takýchto tuhých roztokov sa odrážajú už v hodnotách d-parametra a existuje približne lineárny vzťah, ktorý môže byť získaný interpoláciou medzi jednotlivými koncovými členmi. Detailným štúdiom syntetických karbonátových systémov obsahujúcich rôzne percentuálne zastúpenie Ca, Mg respektíve Ca, Mn ukázalo, že najcitlivejším indikátorom zmien obsahu spomenutých prvkov v karbonátoch je hodnota d-parametra reflexu roviny 104. Tento reflex je zároveň aj najvýznamnejším indikačným reflexom jednotlivých karbonátov. Čiastočne sa od linearitu odlišujú výsledky v porovnaní s reálnymi chemickými analýzami v systéme Ca, Mg v oblasti medzi 10 – 40 % obsahu MgCO_3 , ale táto odchýlka nie je veľmi významná, takže uvedený rozdiel je možné zanedbať a vzťahy medzi zmenou d-parametra roviny 104 možno priradovať zmenám v zastúpení jednotlivých študovaných karbonátových kationov. Hodnoty d-parametra indikačného reflexu roviny 104 karbonátov v tuhom roztoku od CaCO_3 do MgCO_3 sa menia zhruba nasledovne. Pre kalcit je táto hodnota d-parametra rovná 3.035 Å pri 10 % molekuly MgCO_3 v štruktúre kalcitu sa hodnota d-parametra znižuje na hodnotu 3.006, pri 20 % na 2.979 pri 30 % MgCO_3 na 2.952, pri 40 % na 2.920 a pri 50 % kedy hovoríme už o dolomite čiže je tu vyrovnaný obsah CaCO_3 a MgCO_3 d(104) dosahuje hodnotu 2.885 Å. Hodnota d (104) charakteristická pre magnezit predstavuje 2.741 Å, u rodochrozitu je to 2.844 Å a u sideritu 2.791 Å. Metastabilná modifikácia CaCO_3 ktorú nazývame aragonit je ľahko charakterizovateľná podľa najintenzívnejšieho reflexu rovín 111 a d-parameter dosahuje hodnoty 3.396 Å.

Tabuľka 2.3
Charakteristické d-parametre niektorých karbonátov

hkl	kalcit		magnezit		dolomit		ankerit		siderit	
	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
101					4,03	<5				
102	3,86	10			3,69	5	3,70	5	3,59	60
<u>104</u>	<u>3,04</u>	<u>100</u>	<u>2,74</u>	<u>100</u>	<u>2,89</u>	<u>100</u>	<u>2,90</u>	<u>100</u>	<u>2,79</u>	<u>100</u>
006	2,84	5	2,50	20	2,67	10	2,68	5	2,56	10
105					2,54	10				
110	2,50	15								



Obr. 2.10
Rtg difrakčný záznam vápenca (tvoreného kalcitom) s malou prímесou kremeňa

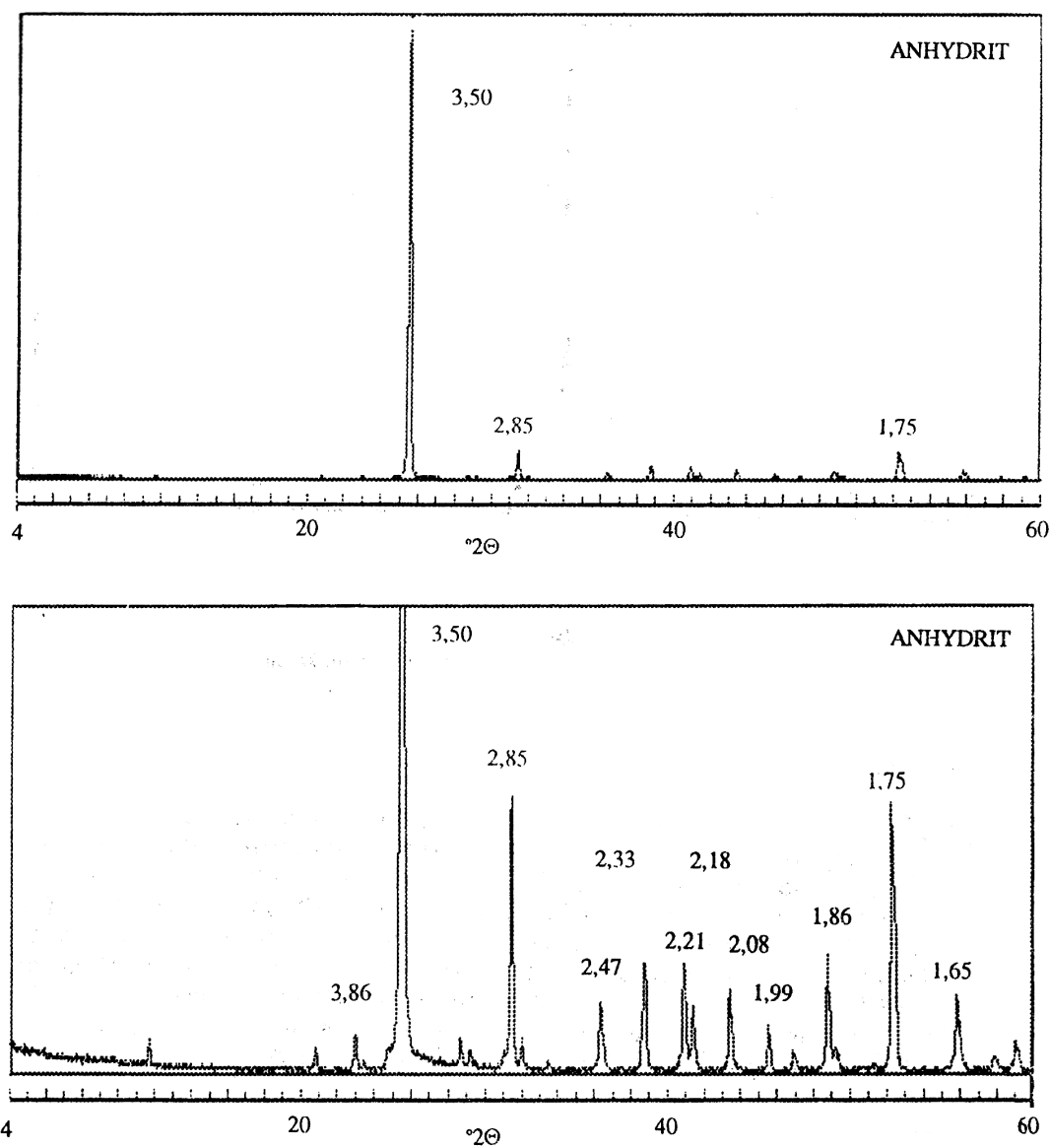


Obr. 2.11
Rtg difrakčný záznam dolomitu s malou prímесou kalcitu

2.5.4 Sadrovec a anhydrit

Sadrovec a anhydrit sú opäť typickými predstaviteľmi ekonomicky využiteľných a využívaných nerudných surovín, ktoré zároveň tvoria pomerne často prímес v iných

nerudných surovinách. Obidva tieto minerály, vodnatý CaSO_4 sadrovec aj bezvodý anhydrit, ktorý sa vlastne vyskytuje len vo vrtných jadrách alebo banských dielach lebo pomerne rýchlo v povrchových podmienkach hydratuje, môžu byť identifikované pomocou charakteristických rtg. difrakčných reflexov. Sdrovec môže byť ľahko identifikovaný pomocou ostrého reflexu pri hodnote $d = 7.56 \text{ \AA}$ a podobne anhydrit má typický identifikačný reflex pri hodnote $d = 3.50 \text{ \AA}$. Pre sadrovec ani anhydrit nie sú typické substitučné zmeny v štruktúre a preto aj rtg. difrakčné reflexy sú pomerne stále a nemenia sa ani pre jeden z týchto minerálov.



Obr. 2.12
Rtg difrakčný záznam anhydritu pri nižšej (A) a pri vyššej (B) citlivosti rtg difraktografu

Tabuľka 2.4
Charakteristické d-parametre sádrovca a anhydritu

anhydrit			sádrovec		
d	I	hkl	d	I	hkl
3,87	5	111	<u>7,56</u>	<u>100</u>	<u>020</u>
<u>3,50</u>	<u>100</u>	<u>002</u>	4,27	50	121
2,85	35	210	3,79	20	031+
2,47	10	022	3,06	55	141
2,32	20	202	2,87	25	002
2,21	20	212	2,68	30	022+

2.5.5 Zeolity

Zeolity sú vodnaté alumosilikáty obsahujúce vo svojej štruktúre alkalické kovy alebo kovy alkalických zemín. Zeolity predstavujú významnú a ekonomicky široko využívanú nerudnú surovinu. Praktické využitie majú predovšetkým horninotvorné zeolity späté s premenami vulkanoklastických hornín. Vzhľadom na tesnú väzbu na vulkanity nie sú bežnou prímiesou nerudných surovín. Celkovo je známe veľké množstvo prírodných zeolitov, z ktorých len niekoľko tvorí ložiskové akumulácie. Zeolity sú veľmi často koncovými členmi sérií tuhých roztokov, ktorých chemické zloženie sa často mení. Podobne aj pomer Si ku Al v základných stavebných jednotkách zeolitov, ktorými sú tetraédre môže do značnej miery kolísat'. Obidve tieto vlastnosti zeolitov výrazne ovplyvňujú rtg. difrakčné záznamy. Preto aj ich identifikácia pomocou rtg. difrakčnej analýzy je mnohokrát obtiažna. Základnými identifikačnými reflexami najbežnejších zeolitov akými je napríklad phillipsit je reflex s hodnotou $d = 7.19 \text{ \AA}$, pre analcím je to pri hodnote $d = 3.43 \text{ \AA}$, pre mordenit je to pri hodnote $d = 3.48 \text{ \AA}$. Trochu komplikovanejšia je situácia pri skupine zeolitov, ktoré patria k heulanditovej skupine. Heulandit a klinoptilolit, pri ktorých sú polohy rtg. difrakčných reflexov veľmi podobné a líšia sa výrazne len intenzitami týchto reflexov. Avšak intenzity vzhľadom ku kryštalochemickej variabilite zeolitov nie sú spoľahlivým kritériom ich identifikácie. V prípade heulanditu a klinoptilolitu je možné na identifikáciu veľmi jednoducho využiť ich teplotnú stálosť pričom platí, že heulandit je omnoho menej termicky stály ako klinoptilolit a už pri zahriatí na teplotu okolo $130 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sa štruktúra heulanditu dehydratuje a tým sa mení aj rtg. difrakčný záznam takéhoto dehydratovaného minerálu oproti klinoptilolitu, ktorý je stabilný a výrazne sa jeho štruktúra mení až pri zahriatí na teplotu okolo $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tabuľka 2.5
Charakteristické d-parametre vybraných zeolitov

heulandit			klinoptilolit			phillipsit			analcím		
d	l	hkl	d	l	hkl	d	l	hkl	d	l	hkl
8,85	80	020	<u>8,92</u>	<u>100</u>	<u>020</u>	8,19	6	101	9,14	2	110
7,80	70	200	4,65	15	130	<u>7,19</u>	<u>100</u>	<u>020+</u>	5,60	60	211
6,63	60	001	3,96	55	132+	6,41	10	012	4,85	20	220
5,95	10	220	3,90	55	042	5,37	10	121	<u>3,43</u>	<u>100</u>	<u>400</u>
5,28	50	311	3,17	15	222	5,06	25	022	2,93	50	332
5,10	70	310	3,12	15	222	4,98	20	200	2,69	15	431+
4,65	60	131	2,97	80	044	4,31	10	103	2,51	15	521
4,36	20	401	2,79	15	035+	4,13	40	131+	2,23	40	611+
<u>3,92</u>	<u>100</u>	<u>421</u>	2,73	35	161	4,07	15	202			
3,72	20	241				3,26	30	141			
3,56	20	321				3,19	85	024+			
3,42	70	222				3,14	35	311			
3,32	10	002				2,93	15	321			
3,19	50	422				2,75	20	143+			
3,13	40	510				2,70	35	151+			
2,96	90	350									
2,80	70	530+									
2,73	40	532									
2,67	10	042									
2,53	20	152									

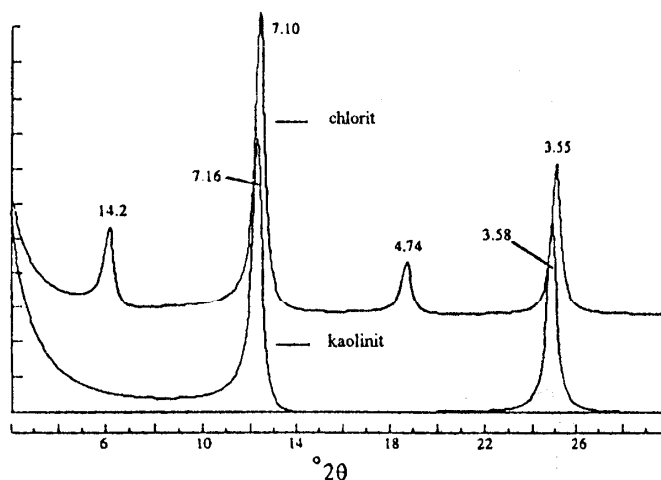
2.5.6 Íly a ílové minerály

Íly, ktoré sú zložené z ílových minerálov najrôznejšej štruktúry a najrôznejšieho pôvodu je možné identifikovať a správne charakterizovať takmer výlučne len pomocou orientovaných preparátov, ktoré zvyrazňujú ich identifikačné bazálne reflexy. Ílové minerály podobne ako mnohé, už predtým spomenuté nerudné suroviny tvoria ekonomicky využiteľné akumulácie (kaolínové ložiská, bentonity, illitové ložiská, glaukonitové piesky atď.), ale zároveň ich prakticky vždy nachádzame ako súčasť resp. ako prímes aj v ostatných nerudných surovinách. Preto ich správna identifikácia ako aj prípadná bližšia charakterizácia je nesmierne dôležitá. Často prehliadnutie ich prítomnosti v niektorých surovinách, napríklad v stavebnom kamení, môže mať za následok veľké materiálne škody a technologické problémy.

2.5.6.1 Minerály skupiny kaolinitu

KAOLINIT ako najtypickejší a najčastejší sa vyskytujúci predstaviteľ minerálov tejto skupiny môže byť dobre charakterizovaný pomocou dvoch základných bazálnych reflexov, ktoré sa nachádzajú približne pri hodnotách 7.1 a 3.57 Å. Kaolinity sa navzájom líšia stupňom

svojej štruktúrnej usporiadanosti. Tento má veľký význam pre technologické spracovanie kaolinitu, ale aj ako geologický indikátor. Vo väčšine prípadov ho nie je možné pozorovať na skupine bazálnych reflexov. Veľmi výrazne sa však stupeň usporiadanosti prejavuje na reflexoch 111, 021 ako aj na reflexoch 131 a 201. Na stanovenie stupňa usporiadanosti kaolinitu sa využíva niekoľko indexov usporiadanosti, ktoré sú odvodené predovšetkým od geometrie (polšírky, výšky) spomenutých nebazálnych reflexov. Ďalším minerálom tejto skupiny je DICKIT. Jeho rtg. difrakčný záznam je veľmi blízky záznamu dobre usporiadaného kaolinitu. Tieto dva minerály nie je možné odlíšiť na základe bazálnych reflexov. Je to možné urobiť použitím niektorých typických nebazálnych reflexov, ktoré sú charakteristické pre dickit (3.79 a 3.43 Å) a nevyskytujú sa v prípade kaolinitu a naopak pomocou kaolinitových reflexov (4.18, 3.84, 3.74, 3.15 a 2.75 Å), ktoré sa nevyskytujú u dickitu. Rtg. difrakčná analýza HALLOYZITU, tretieho najrozšírenejšieho minerálu z tejto skupiny, závisí od toho, či sa tento charakteristický minerál skupiny kaolinitu vyskytuje v hydratovanej alebo dehydratovanej forme. V dehydratovanej forme má rtg. difrakčný záznam podobný kaolinitu, avšak prvý bazálny reflex, ktorý sa posúva čiastočne k vyšším hodnotám d-parametra $d = 7.274 \text{ Å}$ je oveľa difúznejší ako reflex kaolinitu. Halloyzit vyskytujúci sa v hydratovanej forme má podobný difúzny reflex, ale oveľa výraznejšie posunutý k nižším uhlom a jeho hodnota sa pohybuje okolo 10 Å. Už pri miernom zahriatí takéhoto hydratovaného halloyzitu, napríklad na teplotu okolo 60 – 70 °C dochádza k jeho rýchlej dehydratácii, čo sa prejaví zmenou d-parametra prvého bazálneho reflexu, ktorá sa zmení z 10 Å na približne 7.2 Å. Identifikácia kaolinitu je problematická predovšetkým v zmesi s chloritom, kedy nastáva prekrytie obidvoch identifikačných bazálnych reflexov 001 aj 002 kaolinitu s párnymi reflexami chloritu 002 a 004. V takomto prípade vieme s istotou povedať, že chlorit je v zmesi prítomný ale o kaolinite sa to jednoducho povedať nedá. V niektorých prípadoch je možné odlíšiť reflex 002 kaolinitu, ktorého hodnota je 3.58 Å od reflexu chloritu, ktorého hodnota je približne 3.55 Å, avšak toto sa vždy vo všetkých prípadoch nepodarí. V takom prípade musíme použiť inú metódu. Táto metóda je založená na schopnosti kaolinitu zabudovať do svojej štruktúry molekuly tzv. interkalačného činidla, ktorým je v tomto prípade dimetylsulfoxid. Pôsobením dimetylsulfoxidu na štruktúru kaolinitu dôjde k expanzii jednotlivých kaolinitových vrstiev, ktorá sa prejaví zmenou d-parametra na rtg. difrakčnom zázname a jeho posunom z hodnoty približne 7.1 Å na hodnotu 11.2 Å, tým sa jednoducho zamedzí interferencii kaolinitového prvého bazálneho reflexu s 002 reflexom chloritu.



Obr. 2.13
 Porovnanie rtg difrakčných záznamov kaolinitu a chloritu
 (orientované preparáty)

2.5.6.2 Minerály skupiny serpentínu

Zo štruktúrneho hľadiska tieto minerály patria do tej istej skupiny 1:1 vrstevnatých silikátov ako kaolinity, avšak rtg. difrakčné charakteristiky umožňujú ich pomerne jednoduché odlíšenie od minerálov skupiny kaolinitu. Najvýraznejším reflexom je reflex pri hodnote približne 7.3 Å čo je odlišiteľné od prvého bazálneho reflexu kaolinitu, ktorý je pri hodnote 7.1 až 7.2 Å, ale reflex 002 minerálov skupiny serpentínu sa pohybuje okolo hodnoty 3.65 Å čo je ešte výraznejšia odlišnosť oproti 002 reflexu kaolinitu, ktorého hodnota d-parametra je rovná 3.57 Å. Ostatné diagnostické reflexy sa samozrejme odlišujú od diagnostických reflexov kaolinitu a je to spôsobené odlišnosťou štruktúry vzhľadom k tomu, že minerály skupiny serpentínu zaraďujeme k tzv. trioktaedrickým minerálom, naproti tomu minerály skupiny kaolinitu zaraďujeme do skupiny dioktaedrických vrstevnatých silikátov. K najvýraznejším odlišnostiam patrí hodnota reflexu 020 a 060, ktorá je u serpentínov približne 4.6 a 1.55 Å naproti tomu u kaolinitov tieto reflexy majú polohy pri hodnotách 4.47 a 1.49 Å. Ďalším rozdielom, ktorý umožní pomerne ľahko pomocou rtg. difrakčnej analýzy tieto dve skupiny od seba odlíšiť je vyššia termálna stabilita minerálov skupiny serpentínu. Zatiaľ čo kaolinity sa rozkladajú pri teplotách okolo 550 – 600 °C štruktúra serpentínových minerálov zostáva aj pri tejto teplote neporušená. Na druhej strane kaolinity sú oveľa stabilnejšie pri kyselinovom ataku napríklad kyselinou chlorovodíkovou ako serpentínové minerály.

2.5.6.3 Sľudy a illity

Veľká a rozmanitá skupina minerálov, ktoré zaraďujeme do tejto skupiny sa dá pomocou rtg. difrakčnej analýzy charakterizovať pomerne jednoducho pomocou a charakteristického 10 Å prvého bazálneho reflexu. Avšak bližšie charakterizovať o ktorý minerál zo skupiny sľúd sa jedná, vyžaduje pomerne veľkú skúsenosť a použitie viacerých postupov. Predovšetkým tento problém vystupuje do popredia v súvislosti odlíšením sľúd, ktoré obsahujú vo svojom medzivrství draslík, a ktoré môžeme označiť ako: muskovit, illit, fengit, glaukonit a seladonit. Predovšetkým je potrebné od tejto skupiny oddeliť muskovit, ktorý v podstate k ílovým minerálom ani nepatrí, ale má podobnú štruktúru, keďže patrí k vrstevnatým silikátom, tak ako všetky ílové minerály, ktoré sú v tejto skupine spomínané. Ideálne zloženie muskovitu sa od ostatných spomenutých minerálov s draslíkom v medzivrství odlišuje predovšetkým vyššou substitúciou Al za Si, nízkym obsahom Fe, Mg v oktaedrickej pozícii, vyšším obsahom draslíka v medzivrství a nižším obsahom vody. Illity na druhej strane v širšom slova zmysle, ale aj glaukonity, seladonity a fengity môžu obsahovať malé množstvo expandujúcich vrstiev vo svojej štruktúre, čo sa prejaví buď zmenou intenzity reflexov alebo zmenou d-parametra jednotlivých reflexov po sýtení etylénglykolom. U muskovitu nie sú prítomné žiadne expandujúce vrstvy, čiže po sýtení etylénglykolom muskovitu nemôže dôjsť k žiadnej zmene polohy ani intenzity rtg. difrakčných reflexov. Muskovity predstavujú dobre kryštalickú fázu s pomerne hrubými kryštálmi, ktoré obsahujú veľké množstvo koherentne difraktujúcich domén. To sa prejaví úzkymi a vysokými difrakčnými reflexami. Naproti tomu ílové sľudy, ku ktorým zaraďujeme illity, glaukonity, seladonity a fengity sú tvorené tenšími kryštálmi s menším množstvom koherentne difraktujúcich domén, a preto sú charakteristické reflexami menšej intenzity, ktorých šírka je oveľa väčšia ako u muskovitov. Pri rtg. difrakčnom štúdiu sľúd má veľké uplatnenie využívanie 060 reflexu, z ktorého sa dá jednoducho vypočítať aj b-parameter základnej bunky kryštálu danej sľudy. Hodnota tohto d-parametra je ovplyvňovaná predovšetkým kryštalochemickými vlastnosťami daného minerálu. Ďalším dôležitým parametrom, pomocou ktorého je možné charakterizovať sľudy je polytypná modifikácia. Prírodné sľudové minerály sa najčastejšie vyskytujú v troch základných polytypných modifikáciách. Je to polytypná modifikácia 1M, 1Md (to je neusporiadaná 1M polytypná modifikácia) a potom polytypná modifikácia 2M₁. Základnými identifikačnými reflexami, pomocou ktorých je možné odlíšiť 1M a 2M₁ polytyp, sú reflexy 02l a reflexy 11l. Skupina reflexov, charakteristická pre svetlé draselné sľudy s polytypom 1M sú nasledovné: 3.66 Å, 3.07 Å a 2.68 Å. Reflexy

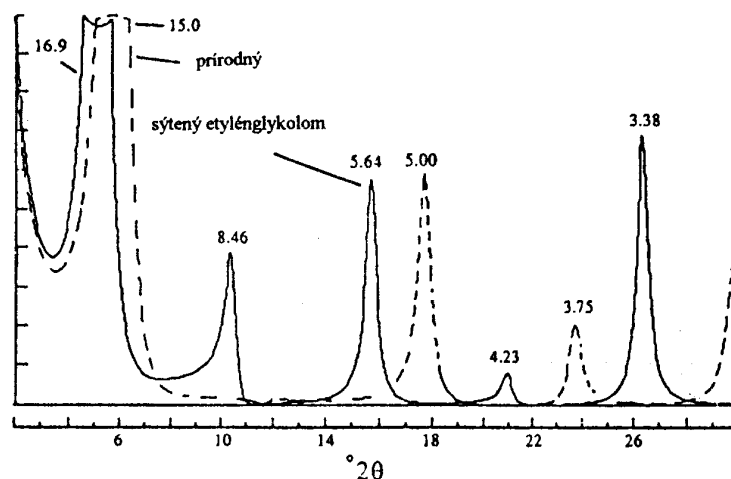
charakteristické pre $2M_1$ polytyp sú nasledovné: 3.89, 3.73, 3.50, 3.21, 2.87 a 2.80 Å. Veľmi často je možné stretnúť sa so zmesou obidvoch polytypov, polytypu $2M_1$ s polytypom $1M$ respektíve $1Md$.

Okrem veľkej skupiny sľúd, ktoré majú v medzivrstvách draslík, je potrebné spomenúť ešte aspoň dve sľudy, ktoré majú odlišný medzivrstevný kation, ale pomerne často svetlé draselné sľudy doprevádzajú. Sú nimi paragonit, alebo niekedy nazývaný aj Na-illit, a tobelit, alebo inak nazývaný amónny illit. Tieto dva minerály majú rtg. difrakčné záznamy na prvý pohľad totožné s rtg. difrakčnými záznamami K-illitov, ale pri detailnejšom posúdení týchto záznamov je možné vidieť u paragonitu pomerne výrazný posun hodnoty d prvého bazálneho reflexu k nižším hodnotám na hodnotu $d = 9.6$ Å a u tobelitu zreteľný posun d -parametra prvého bazálneho reflexu k hodnotám vyšším $d = 10.3 - 10.4$ Å. Rovnako citlivo, alebo v niektorých prípadoch ešte citlivejšie reaguje na zmenu medzivrstevného kationu hodnota d 005 reflexu. Illit, resp. sľuda s obsahom draslíka, sodíka alebo amónia veľmi často vytvára tuhé roztoky variabilným zastúpením jednotlivých kationov, čo sa výrazne odráža na polohe rtg. difrakčných reflexov. Zmeny d -parametrov jednotlivých reflexov v závislosti od zmeny obsahu medzivrstevných kationov sú viac menej lineárne, a preto je možné zmeny d -parametra použiť na odhad zastúpenia jednotlivých spomenutých kationov v štruktúre sľúd. Z tohto pohľadu je najvýhodnejší reflex 005, ktorý jednak citlivo reaguje na zmenu obsahu jednotlivých kationov, a zároveň je najmenej ovplyvnený ostatnými minerálnymi fázami, ktoré sľudy často doprevádzajú.

2.5.6.4 Smektity

Smektity patria k základným zložkám významných ílových surovín, ktorými sú bentonity. Z toho dôvodu je ich identifikácia a rtg. charakterizácia veľmi dôležitou časťou štúdia nerudných ílových surovín. Smektity je možné relatívne ľahko identifikovať pomocou orientovaných preparátov a z nich získaných bazálnych reflexov. Hodnoty d -parametrov ich bazálnych reflexov závisia predovšetkým od vymeniteľných kationov, hodnoty relatívnej vlhkosti prostredia, prítomnosti organických molekúl alebo od vplyvu teploty. Najjednoduchší spôsob identifikácie minerálov skupiny smektitu ako celku je porovnanie difrakčných záznamov orientovaných preparátov v pôvodnom stave a po sýtení organickou látkou zvanou etylénglykol. Po sýtení etylénglykolom u minerálov skupiny smektitu dochádza k zväčšeniu medzivrstvovej vzdialenosti vplyvom veľkých organických molekúl. Smektitové minerály

nasýtené etylénglykolom sú charakteristické veľmi výrazným 001 reflexom pri asi $5,2^\circ 2\theta$ (pri použití Cu-žiarenia), čo predstavuje hodnotu d-parametra približne 17 Å.



Obr. 2.14
Porovnanie rtg difrakčných záznamov smektitu
v prírodnom stave a po sýtení glykolom

Minerál žiadnej inej skupiny po sýtení etylénglykolom nemá d-parameter prvého bazálneho reflexu pri tejto hodnote. Potvrdiť identifikáciu, ak je to nutné, je možné následným sýtením smektitov draslíkom a žíhaním pri teplote 300°C . Takýto proces spôsobí kolaps smektitu a prvý bazálny reflex bude mať hodnotu 10 Å (štruktúra podobná illitu). Vážnejším problémom je však určenie presne minerálu zo skupiny smektitu, ktorý sa v danej surovine nachádza. Na určenie skupiny dioktaedrických resp. trioktaedrických smektitov v surovinách môžeme použiť nebazálny reflex 060, ktorého hodnota pre dioktaedrické smektity sa pohybuje okolo 1.500 Å a pre trioktaedrické smektity sa pohybuje okolo 1.520 Å. Montmorillonit je možné odlišiť od nontronitu, saponitu a beidellitu na základe odlišností v správaní sa po sýtení lítiom a následnom žíhaní. Po tomto sýtení sa predpokladá, že lítiové ióny migrujú do oktaedrických pozícií a neutralizujú vrstvový náboj, ktorý tam vzniká v dôsledku oktaedrických substitúcií. Eliminácia oktaedrického náboja ktorý je u montmorillonitov prevažujúci spôsobuje premenu montmorillonitov na minerály podobné pyrofylitu, ktoré už viac neexpandujú ani po následnom sýtení vodou, glycerolom alebo etylénglykolom. Veľké množstvo smektitov často obsahuje isté percento illitových vrstiev vo forme zmiešanovrstevnatého illit/smektitu. Identifikácia malých množstiev illitových vrstiev v smektitoch je rovnako problematická. Najjednoduchšie je využiť na ich identifikáciu posun tretieho bazálneho reflexu smektitu 003, ktorý sa so zvyšujúcim sa obsahom illitových vrstiev po sýtení etylénglykolom posúva od hodnoty 16,3 až 16,5 $^\circ 2\theta$ (Cu-žiarenie) k vyšším hodnotám. Druhým identifikačným znakom

zvyšovania obsahu illitových vrstiev je znižovanie vzdialenosti medzi bazálnymi reflexami v oblasti medzi 42 až 48 °2 Θ . Vzdialenosť medzi týmito reflexami u čistých smektitov sa pohybuje medzi 5,8 až 6,2 °2 Θ . Zníženie tejto vzdialenosti veľmi jasne indikuje prítomnosť illitových vrstiev v štruktúre smektitu.

2.5.6.5 Sepiolit a palygorskit

Sepiolit aj palygorskit sú významnými zložkami mnohých ílových surovín, ktoré majú svoje využitie predovšetkým pri zušľachtovaní textilných vlákien a ako bieliace hlinky. Príprava orientovaných preparátov je vzhľadom k ich morfológii, ktorá je vláknitá až ihličkovitá pomerne zložitá. Aj na záznamoch z orientovaných preparátov sa často objavujú nebazálne reflexy hkl. Pomerne ľahko je možné sepiolit aj palygorskit identifikovať na základe reflexov objavujúcich sa pri nízkych °2 Θ . Pre sepiolit je typická hodnota 12.8 Å a pre palygorskit 10.4 Å. Od prípadných ostatných ílových minerálov je ich možné odlíšiť predovšetkým na základe charakteristických vlastností akými sú nemennosť polohy rtg. difrakčných reflexov vplyvom žihania (do 200 °C) resp. vplyvom sytenia etylénglykolom. Tieto vlastnosti sú obzvlášť dôležité pri identifikácii malých množstiev týchto dvoch minerálov v zmesiach s ostatnými ílovými minerálmi, kedy sú identifikovateľné len ich najintenzívnejšie reflexy a tieto môžu byť ľahko zamenené s reflexami zmiešanovrstevnatých minerálov obsahujúcich vermikulit alebo smektit.

2.5.7 Produkty vysokoteplotného žihania

Nerudné suroviny sú veľmi často žihané na vysoké teploty prekračujúce 700 °C či už ako súčasť skúšok a merania technologických parametrov nerudných surovín alebo sú súčasťou technologického procesu spracovania nerudných surovín. Je zrejmé, že pri takýchto extrémne vysokých teplotách dochádza k zmenám štruktúry pôvodných minerálov tvoriacich nerudné suroviny alebo k vzniku úplne nových minerálnych fáz. Okrem už spomenutých vysokoteplotných minerálnych fáz, ktoré patria k materiálom Si ako sú vysokoteplotný kremeň, vysokoteplotný cristobalit a vysokoteplotný tridymit patria k najbežnejším produktom vysokoteplotného žihania sillimanit, mullit, spinel, enstatit, klinoenstatit a olivín. Časté izomorfne substitúcie v týchto mineráloch môžu značne ovplyvňovať d-parameter meraný rtg. difrakčnou analýzou ako aj relatívne intenzity. Vo väčšine prípadov tieto rozdiely

v intenzite a d-parametri jednotlivých reflexov môžu byť použité na určenie resp. odhadnutie chemického zloženia a množstva izomorfných substitúcií. Vo všeobecnosti je možné očakávať že produktom vysokoteplotného žihania materiálov s vysokým obsahom Si bude kremeň, cristobalit, tridymit. Produktom vysokoteplotného žihania materiálov s vysokým obsahom Al bude silimanit alebo mullit a produktom vysokoteplotného žihania materiálov s vysokým obsahom Fe a Mg bude enstatit prípadne olivín. Základným identifikačným reflexom rtg. difrakčnej analýzy sillimanitu je reflex pri hodnote $d = 3.364 \text{ \AA}$. Základným identifikačným parametrom mullitu je hodnota $d = 3.401 \text{ \AA}$, u enstatitu je to $d = 2.870 \text{ \AA}$ a u olivínu je charakteristickým identifikačným reflexom reflex 112 s d parametrom rovným $2.458 \text{ \AA}$.

2.5.8 Oxidy a hydroxidy Fe

Oxidy a hydroxidy železa samozrejme nepatria k nerudným surovinám, ale sú prakticky vo všetkých nerudných surovinách tak časté, že s ich identifikáciou a do istej miery aj kvantifikáciou sa stretne každý, kto sa s nerudnými surovinami začne zaoberať. Podstatne podmieňujú technologické využitie nerudných surovín a preto považujeme za nevyhnutné spomenúť niekoľko základných charakteristík typických pre túto skupinu minerálov. Rtg. difrakčná analýza väčšiny oxidov a hydroxidov Fe je jednoduchá pri ich koncentrácii, ktorá prevyšuje 10 %. Avšak vo väčšine nerudných surovín je ich koncentrácia oveľa nižšia.

Tabuľka 2.6

Charakteristické d-parametre niektorých minerálov Fe a Al

lepidokrokit			goethit			gibbsit		
d	I	hkl	d	I	hkl	d	I	hkl
6,26	100	020	4,98	10	020	4,85	100	002
3,29	90	120	1,18	100	110	4,37	60	110
2,47	80	031	3,38	10	120	4,32	40	200
2,36	20	111	2,69	35	130	3,31	20	112
2,09	20	060	2,58	15	021	3,18	15	112
1,94	75	051+	2,49	15	040	2,47	25	?
			2,45	60	111	2,45	30	021
			2,25	15	121	2,385	40	311
						2,246	15	022+
						2,165	20	312
						2,049	30	313

Hlavné ťažkosti pri identifikácii a charakterizácii oxidov a hydroxidov Fe v koncentráciách menších ako 10 % spôsobuje ich extrémne slabá usporiadanosť, ktorá vyžaduje špeciálnu pozornosť a špeciálny prístup k rtg. difrakčnej analýze. Vo všeobecnosti sa doporučuje použiť žiarenie produkované Co alebo Fe lampou, aby sme sa pri rtg. difrakčnom štúdiu oxidov železa vyhli vysokému pozadiu ktoré je spôsobované fluorescenčným efektom pri použití najrozšírenejšej a najbežnejšie používanej Cu lampy. V prípade, že spomenutá Co alebo Fe lampa nie je k dispozícii môžeme vysoké fluorescenčné pozadie znížiť použitím monochromátora. Na prípravu čo najlepších preparátov, na získanie kvalitných röntgenových záznamov je najvýhodnejšie použiť neorientované preparáty. V prípade ak máme veľmi malé množstvo materiálu môžeme použiť sklíčko, na ktorom umiestnime suspenziu vytvorenú zmiešaním analyzovaného materiálu s acetónom, ktorý po odparení zanechá na sklíčku študovaný materiál dostatočne dezorientovaný na to, aby sme mohli dostať dobrý röntgenový difrakčný záznam. Oxidy a hydroxidy Fe sa v nerudných surovinách často vyskytujú nielen ako slabo usporiadané a teda röntgenovou difrakciou ťažko identifikovateľné, ale mnohokrát aj v amorfnej forme. Identifikovať ich prítomnosť v takomto prípade je možné dvomi základnými spôsobmi. Jednak je to možné vizuálne, keďže sa navonok prejavujú najčastejšie hnedočerveným sfarbením študovaného materiálu. Použitím ditioničitanovej metódy (zmiešať 5 g vzorky s 1,5 g ditioničitanu sodného v 50 ml roztoku citrónanového pufru pri teplote 70 °C) môžeme redukovať Fe^{III} na Fe^{II} . Tým sa sfarbenie materiálu z červenohnedej farby zmení na sivú farbu, čo nám uľahčí vizuálnu identifikáciu. Druhou metódou, ktorá umožní využitie röntgenovej difrakcie, je metóda žihania materiálu na teplotu 600 °C, kedy dôjde k transformácii hydratovaných foriem Fe, ktoré sú ťažko identifikovateľné alebo vôbec neidentifikovateľné pomocou rtg. difrakcie na bezvodý oxid Fe, hematit, ktorý je možné pomerne ľahko röntgenovou difrakciou zistiť. Základné diagnostické charakteristiky jednotlivých najčastejšie sa v nerudných surovinách vyskytujúcich oxidov železa sú nasledovné:

Hematit

najostrejšie reflexy sú pri hodnotách 2.69 a 2.51 Å stredne intenzívne reflexy sú 3.67, 1.83 a 1.69 Å. Hematit často prijíma do svojej štruktúry Al alebo Ti ako izomorfné prímеси, ale tieto zmeny chemického zloženia hematitu majú len malý vplyv na rtg. difrakčný záznam hematitu a nedajú sa rtg. difrakčnou analýzou vôbec identifikovať.

Maghemit a magnetit

Oba tieto minerály majú magnetické vlastnosti čo sa často využíva, lebo môžu byť ľahko nakoncentrované pomocou ručného magnetu. Ich rtg. difrakčné záznamy sú veľmi podobné, ale pokiaľ máme k dispozícii čisté materiály, je možné ich pomocou rtg. difrakcie odlíšiť. Magnetit má najostrejší reflex pri 2.53 Å a menej intenzívne línie pri 2.97, 2.10, 1.62 a 1.48 Å. Najintenzívnejšie reflexy maghemitu sa objavujú pri trochu nižších hodnotách ako u magnetitu. Najintenzívnejší reflex dosahuje hodnotu 2.51 Å a menej intenzívne reflexy sa vyskytujú pri hodnotách 2.95, 2.09, 1.60 a 1.47 Å. Čistý maghemit má ešte niekoľko ďalších čiastočne difúzných reflexov, ktoré nie je možné nájsť na rtg. difrakčnom obraze magnetitu. Je dôležité povedať, že pokiaľ sú tieto dva minerály prímiesou v nejakej surovine, ktorú študujeme rtg. difrakčnou analýzou, je veľmi ťažké, a vo väčšine prípadov priam nemožné tieto dva minerály od seba odlíšiť.

Goethit

je jeden z najčastejšie sa vyskytujúcich oxidov železa a je pomerne jednoznačne identifikovateľný pri 4.18 Å a pomocou dvoch stredne intenzívnych reflexov pri hodnotách 2.69 a 2.45 Å. Skutočná hodnota d-parametra daného študovaného goethitu závisí od substitúcie hliníka a od veľkosti jeho častíc. Substitúcia Al v goethite je identifikovaná pomocou posuvu rtg. reflexu 111 ktorý sa presúva z polohy 2.448 Å so zvyšujúcou sa substitúciou hliníka k hodnote 2.40 Å pre maximálnu substitúciu hliníka, ktorá zodpovedá kryštalochemickému vzorcu $(\text{Al}_{0.33}\text{Fe}_{0.67})\text{OOH}$. Vzhľadom k tomu, že tento posun nie je až taký veľmi veľký a môže byť ovplyvnený danou použitou technikou, je vhodné pri identifikácii substitúcie Al v goethite použiť interný štandard.

Akaganeit

je relatívne zriedkavý oxid železa, ktorý má diagnostický a najcharakteristickejší reflex pri hodnote 7.40 Å. Akaganeit môže byť pomerne jednoducho pri zahrievaní na teplotu medzi 200 – 400 °C postupne rozložený a na jeho úkor vzniká dobre kryštalizovaný hematit pri teplote približne 420 °C.

Lepidokrokit

môže byť pomerne ľahko identifikovaný pomocou ostrého reflexu pri 6.27 Å a menej intenzívnymi reflexami pri hodnotách 3.29 a 2.47 Å. Jediným minerálom, s ktorým môže byť lepidokrokit zamenený pri rtg. difrakčnej analýze je böhmit, ktorý má rtg. obraz veľmi blízky. V takom prípade je možné použiť ditioničitanovú metódu, ktorá by lepidokrokit mala odstrániť. Ak reflex zostane nezmenený aj po pôsobení ditioničitanom, potom možno mať viac-menej istotu že sa jedná o böhmit.

Ferrihydrit

je ďalším zo slabo kryštalických oxidov Fe. Ferrihydrit môže byť identifikovaný pomocou difrakčného záznamu s piatimi maximami pri hodnotách 2.5, 2.2, 1.97, 1.71, 1.50 Å. Všetky tieto reflexy sú relatívne difúzne, a preto môže byť identifikovaný len vo väčších koncentráciách.

2.5.9 Hydroxidy a oxidhydroxidy hliníka

Hydroxidy hliníka podobne ako oxidy a hydroxidy Fe sú častým produktom premeny resp. zvetrávania nerudných surovín, a preto tvoria veľmi často prímies, ktorá významne ovplyvňuje vlastnosti študovaných nerudných surovín. Z tejto skupiny minerálov sa v prírode najčastejšie vyskytujú tri. Je to gibbsit $\text{Al}(\text{OH})_3$, a dve polymorfné modifikácie oxihydroxidu hliníka AlOOH , ktorými sú böhmit a diaspor. Gibbsit dáva pomerne ostrý a dobre identifikovaný reflex pri hodnote 4.85 Å a menej intenzívnu skupinu reflexov pri hodnotách 4.37, 4.31, 2.45 a 2.38 Å. Böhmit je charakterizovaný veľmi intenzívnym reflexom pri hodnote 6.11 Å a podobne ďalšími ostrými reflexami pri hodnotách 3.16 a 2.34 Å. Najostrejší reflex diasporu sa objavuje pri hodnote 3.99 Å a zároveň pre diagnostiku môže slúžiť skupina troch menej intenzívnych reflexov vyskytujúcich sa pri hodnotách 2.32, 2.13 a 2.08 Å.

2.6 Kvantitatívna analýza

Intenzita difrakčného píku určitého minerálu sa zdá byť jednoducho odrazom jeho kvantitatívneho obsahu v danej zmesi. Žiaľ tento jednoduchý vzťah nie je celkom pravdivý. Pravdou je, že kvantitatívna analýza jednotlivých fáz pomocou rtg. práškovej difrakcie je veľmi komplikovaný problém vyžadujúci pozornosť a veľkú skúsenosť. Už predtým sme spomenuli, že kvantitatívna rtg. difrakčná analýza je aj v súčasnosti viac umením ako vedou. Prakticky každý špecialita venujúci sa kvantitatívnej rtg. difrakčnej analýze má na ňu odlišný názor. Aj z tohto dôvodu existuje veľké množstvo metód snažiacich sa o čo najpresnejšiu kvantifikáciu minerálov v daných zmesiach. Aj samotné postupy, ako kvantitatívnu analýzu uskutočniť, sú veľmi odlišné. Od tých najjednoduchších, pri ktorých sa minerál kvantifikuje jednoduchým zmeraním intenzity príslušných reflexov charakteristických pre daný minerál, až po tie najzložitejšie výpočty vyžadujúce špeciálne softwarové vybavenie. V ďalšom texte sa pokúsime nájsť istý kompromis a ponúknuť metódu, ktorá si nenárokuje byť presným

kvantitatívnym obrazom obsahu jednotlivých minerálnych fáz v danej surovine alebo hornine, ale umožňuje dobré posúdenie aspoň na semikvantitatívnej úrovni. Dôležitou podmienkou pri kvantitatívnej analýze je splnenie niekoľkých základných charakteristík vzoriek, ktoré majú byť kvantitatívne analyzované:

1. Preparát so vzorkou musí byť dlhší ako je rozšírenie lúča rtg. žiarenia pri najnižších použitých difrakčných uhloch.

2. vzorka musí byť nekonečne hrubá pre rtg. žiarenie pri najvyšších použitých difrakčných uhloch

3. vo vzorke nesmú byť rozdiely vo veľkosti častíc v jednotlivých miestach preparátu. Zároveň je veľmi vhodné vyhnúť sa nízkym difrakčným uhlom (menej ako $10^\circ 2\theta$) a zároveň vybrať analyzované píky tak, aby boli čo najbližšie pri sebe.

Kvantitatívne zastúpenie jednotlivých minerálov vo vzorke môžeme vypočítať podľa vzorca:

$$M = \frac{\mu \cdot I_M}{\mu_M \cdot I_M^0} \cdot 100\%$$

M predstavuje percentuálne zastúpenie daného minerálu vo vzorke,

μ je hmotnostný absorpčný koeficient celej vzorky,

I_M je integrálna intenzita určovaného minerálu M na difrakčnom zázname,

μ_M je hmotnostný absorpčný koeficient čistého štandardného minerálu, ktorého kvantitatívny obsah vo vzorke určujeme,

I_M^0 je integrálna intenzita diagnostického reflexu minerálu M na zázname čistého štandardu.

Hmotnostný absorpčný koeficient celej vzorky je možné vypočítať na základe známeho chemického zloženia lebo predstavuje vážený priemer hmotnostných absorpčných koeficientov jednotlivých prvkov, ktoré danú vzorku tvoria. Hmotnostný absorpčný koeficient minerálov je možné nájsť v tabuľkách alebo vypočítať na základe chemického vzorca. Intenzity čistých štandardných minerálov, ktoré sú pre výpočet kvantitatívneho obsahu daného minerálu potrebné, je najvýhodnejšie zmerať na rtg. difrakčnom prístroji, ktorý máme k dispozícii a potom dosadiť do vzorca. Vždy je potrebné merať za rovnakých podmienok a pre kvantitatívny odhad používať vždy rovnaký reflex daného minerálu na zázname štandardu ako aj na zázname analyzovanej vzorky. Vážnym problémom u nerudných surovín je pri kvantitatívnej analýze prítomnosť ílových minerálov alebo všeobecne vrstevnatých silikátov.

Tieto ako sme to už viackrát v predchádzajúcom texte uviedli majú výraznú tendenciu k prednostnej orientácii a zvýrazneniu bazálnych plôch 00l. Toto samozrejme výrazne ovplyvňuje výsledky merania intenzít jednotlivých reflexov sledovaných minerálov, a preto je potrebné hľadať možnosti čo najkvalitnejšej dezorientácie preparátu, ktorý na kvantitatívnu analýzu používame.

Tabuľka 2.7
Hodnoty hmotnostného absorpčného koeficientu

Z	Prvok	CuK α	CoK α	FeK α
6	C	4,21	6,68	8,25
8	O	11,0	17,4	22,2
9	F	15,9	25,1	32,0
11	Na	30,3	47,1	59,9
12	Mg	40,9	63,5	80,2
13	Al	50,2	77,5	97,5
14	Si	65,3	100,4	126,0
15	P	77,3	118,0	148,0
16	S	92,5	141,0	177,0
17	Cl	109,0	165,0	205,0
19	K	148,0	222,0	274,0
20	Ca	171,0	257,0	317,0
22	Ti	202,0	300,0	370,0
24	Cr	252,0	375,0	462,0
25	Mn	272,0	405,0	509,9
26	Fe	304,0	56,2	70,4
27	Co	339,0	62,9	78,3
28	Ni	48,8	73,7	91,8
29	Cu	51,5	78,1	97,4
30	Zn	59,5	88,7	110,0
55	Cs	326,0	484,0	597,0
56	Ba	336,0	499,0	615,0

Na ₂ O	25,3	Kalcit, CaCO ₃	73,4
K ₂ O	124,8	Siderit, FeCO ₃	151,5
MgO	29,1	Dolomit, MgCa(CO ₃) ₂	48,8
CaO	125,3	Pyrit, FeS ₂	190,9
FeO	239,3	Kaolinit, Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	30,8
Al ₂ O ₃	31,8	Montmorillonit, (1)	33,4
Fe ₂ O ₃	215,9	Muskovit, KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂	43,9
SiO ₂	36,4	Illit, (2)	50,9
TiO ₂	125,5	Chlorit, (Mg ₅ Al)(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₈	29,4
AlO(OH)	28,5	K-živec, KAlSi ₃ O ₈	50,6
FeO(OH)	195,0	Na-živec, NaAlSi ₃ O ₈	34,3
		Mullit, 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	33,1

ODPORÚČANÁ LITERATÚRA

BRINDLEY, G. W., BROW, G. (1980): Crystal Structures of Clay Minerals and their Xray Identification, Mineralogical Society, London.

JOHAN, Z., ROTTER, R., SLÁNSKÝ, E. (1970): Analýza látek rentgenovými paprsky. Praha, SNTL, 260s.

KLUG, H. P., ALEXANDER, L. E. (1974): Xray Diffraction Procedures. Wiley, New York.

MOORE, C.A. (1968) Quantitative analysis of naturally occurring multicomponent mineral systems by X-ray diffraction. Clays and Clay Miner., 16, 325-336.

MOORE, D. M., REYNOLDS, R. C. (1989): X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford University Press, New York, 332s.

NEMECZ, E. (1981): Clay Minerals, Akademiai Kiado, Budapest, Hungary.

PATERSON, E., BUNCH, J. L., DUTHIE, D. M. L. (1986): Preparation of randomly oriented samples for X-ray diffractometry. Clay Miner., 21, 101-106.