5. VYHODNOTENIE RTG. DIFRAKČNÉHO ZÁZNAMU A IDENTIFIKÁCIA MINERÁLOV

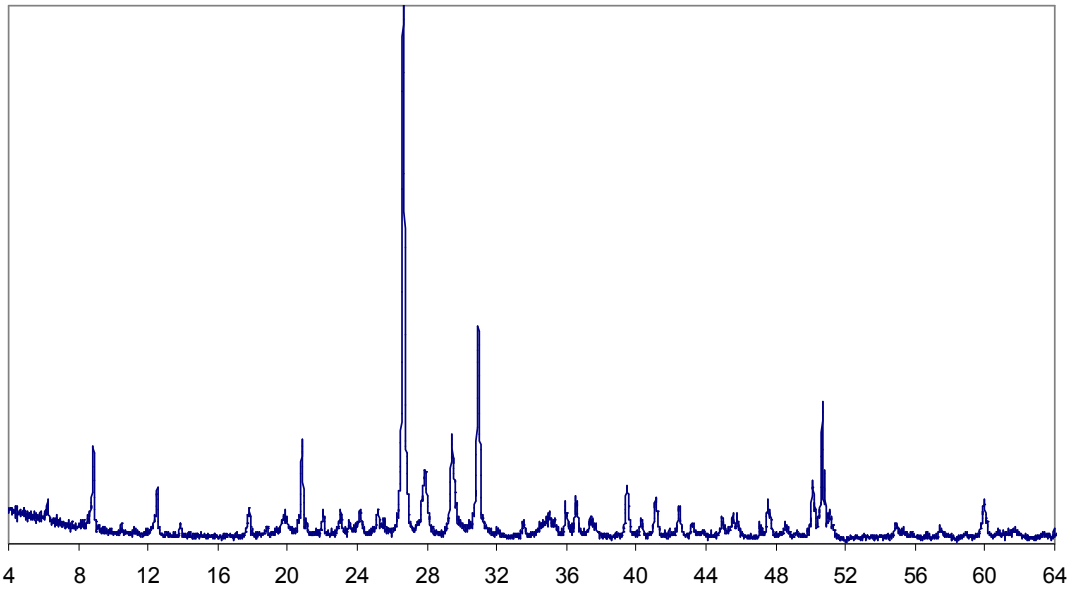
Existujú dve základné úrovne, na ktorých sa robí vyhodnocovanie rtg. difrakčných záznamov. Je to vyhodnocovanie kvalitatívne alebo kvantitatívne. Samozrejme, že kvalitatívne vyhodnocovanie ako také má niekoľko úrovní, ale pokiaľ by sme chceli hovoriť o kvantitatívnom vyhodnotení, vtedy existuje len jedna úroveň snímania a vyhodnocovania záznamov, tá najlepšia akú možno vôbec dosiahnuť.

Kvantitatívna analýza vyžaduje veľkú dávku znalostí a skúseností. Pri dodržaní pravidiel prípravy vzorky, adekvátnom nastavení prístroja a pri úspešnom vyhodnotení rtg. záznamu je však dnes už možné dostať veľmi presné kvantitatívne výsledky, čo v minulosti (10 a viac rokov) bolo veľmi náročné až nemožné. Kvantitatívnej rtg. difrakčnej analýze je venovaný samostatný e-learningový kurz (pozri kurz: Metódy fázovej kvantifikácie komponentov).

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). Na tomto mieste si je dobré povedať, že výpočtová technika dnes veľmi uľahčuje vyhodnocovanie difrakčných záznamov a existujú programy s kompletnými databázami difrakčných práškových údajov pre minerály, anorganické či organické zlúčeniny. Najčastejšie používaným a najkomplexnejším súborom difrakčných práškových údajov je Powder Diffraction File (PDF) publikovaný International Centre for Diffraction Data (ICDD), predtým Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). Niekomu sa môže zdať, že vyhodnotenie práškového difrakčného záznamu pomocou takéhoto programu by nemal byť žiadny problém ani pre niekoho, kto nemá predstavu o analyzovanej vzorke, prípadne ani o základných parametroch rtg. difrakčnej analýzy. Nie je to samozrejme tak. Program Vám síce dá zoznam minerálov, ktoré máte vo vzorke, ale pridá k nim aj 30-40 ďalších, ktoré vo vzorke nie sú. Je to preto, lebo jeden reflex nepatrí výhradne len jednému minerálu, ale aj mnohým ďalším. Identifikácia minerálu sa robí na základe skupiny reflexov, ktoré sú pre daný minerál charakteristické. Dominantný minerál v študovanej vzorke môže mať desať a viac reflexov na difrakčnom zázname, vtedy by mala byť identifikácia bezproblémová. U minoritných resp. zle štruktúrne usporiadaných minerálov, je niekedy možné nájsť iba pár reflexov. To môže viesť k chybnej identifikácii. Vtedy je veľmi nápomocné, ak vieme odkiaľ vzorka pochádza,

prípadne máme už aj iné charakteristiky danej vzorky, napr. chemickú analýzu. Vieme potom vylúčiť skupinu exotických minerálov pre dané prostredie, ktorých parametre sa prekrývajú s reálnymi minerálmi v študovanej vzorke.

Rovnako ako je dôležité mať aspoň základné údaje o vzorke, ktorá sa analyzuje, je dobré vedieť princíp vyhodnocovania práškových difrakčných záznamov. Preto sa v nasledovnej časti budeme venovať vyhodnocovaniu na konkrétnom zázname. Ako študijnú vzorku sme vybrali sediment obsahujúci bežné minerály **(Obr. 20).**



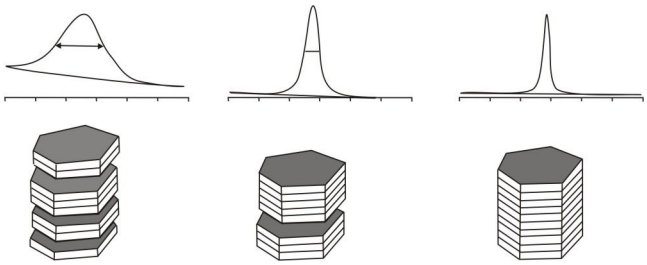
Obr. 20. Príklad práškového neorientovaného rtg. difrakčného záznamu. Na osi x sú hodnoty °2 Theta.

Prv ako pristúpime k vyhodnocovaniu, je nutné povedať, čo si treba na práškovom difrakčnom zázname všímať. Je to pozícia reflexov, presnejšie ich vrcholov – maxím, intenzita a tvar reflexov. Polohu reflexov určíme tak, že k jednotlivým píkom priradíme hodnoty stupňov 2 theta zodpovedajúce ich pozíci na zázname, na osi x. Z nich ľahko vypočítame podľa Braggovej rovnice hodnotu medzirovinnej vzdialenosti "d". Na osi y je intenzita, ktorá sa uvádza ako množstvo rtg. žiarenia vygenerovaného za sekundu (cps – counts per second).

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.

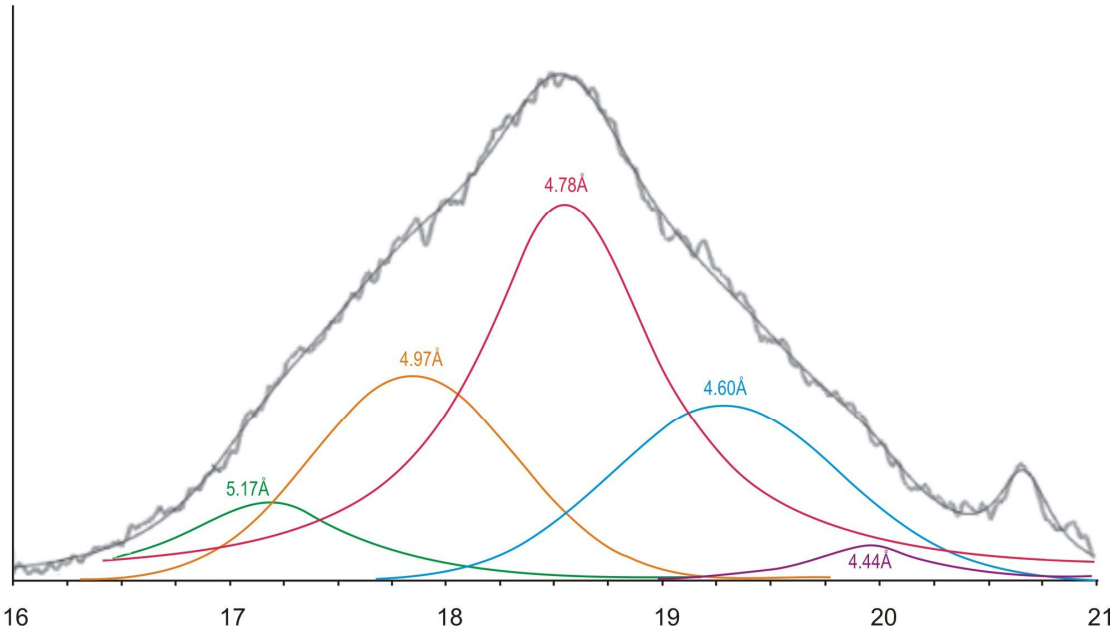
Šírka röntgenových difrakčných reflexov sa rovná obrátenej hodnote množstva koherentne difraktujúcich domén jednotlivých minerálov. To znamená, že dobre

kryštalizujúce minerály s veľkým množstvom koherentne difraktujúcich domén budú mať reflexy veľmi úzke a veľmi ostré. Na druhej strane minerály, ktoré majú zle usporiadanú štruktúru, obsahujú defekty v štuktúre, respektíve majú menšie množstvo koherentne difraktujúcich domén budú mať röntgenové difrakčné reflexy širšie a viac difúzne **(Obr. 21).** Význam tohoto 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 od tých slabo vykryštalizovaných. Ako príklad dobre kryštalizujúcich minerálov z pomedzi nerudných surovín môžme uviesť: kremeň, kalcit, dolomit, zeolity, hematit a pyrit. K veľmi často sa vyskytujúcim zle vykryštalizovaným fázam patria ílové minerály a slabo kryštalické oxidy a hydroxidy Al či Fe. Ak nás prvý pohľad na takýto röntgenový difrakčný záznam upozorní na veľké množstvo relatívne širokých a difúznych reflexov, znamená to, že vzorka, ktorú sa pokúšame identifikovať, obsahuje veľké množstvo s najväčšou pravdepodobnosťou ílových minerálov. V takom prípade je vhodné použitý difrakčný záznam kombinovať s difrakčným záznamom orientovaného preparátu, ktorý ako sme v predchádzajúcej časti spomenuli je najvhodnejší pre identifikáciu ílových minerálov.



Obr. 21. Vplyv hrúbky koherentne difraktujúcich domén na intenzitu a tvar rtg. difrakčných reflexov.

Po prečítaní vyššie uvedených odstavcov veríme, že sa nikdy neuspokojíte s výsledkami rtg. analýzy v číselnej podobe (d-hodnoty a intenzity), kde sú prípadne k číslam priradené názvy minerálov od výmyslu sveta, ktorých d-parameter je k nameranej hodnote blízky. Vždy požadujte difrakčný záznam (v digitálnej forme, alebo minimálne vo forme zápisu na papieri). Digitálna zápis Vám okrem iného umožňuje detailnejšie štúdium daného difrakčného záznamu. Je možné si zväčšovať vybranú oblasť, a tak nájsť minerálne fázy, ktoré sa na prvý pohľad môžu prehľiadnuť. Inou pridanou hodnotou použitia výpočtovej techniky je možnosť dekompozície širokého píku, ktorý skrýva viacero prekrývajúcich sa reflexov patriacich rôznym minerálnym fázam **(Obr. 22).** Takýto rozklad poskytuje informácie o intenzite, tvare prípadne pozícii predtým skrytých reflexov.

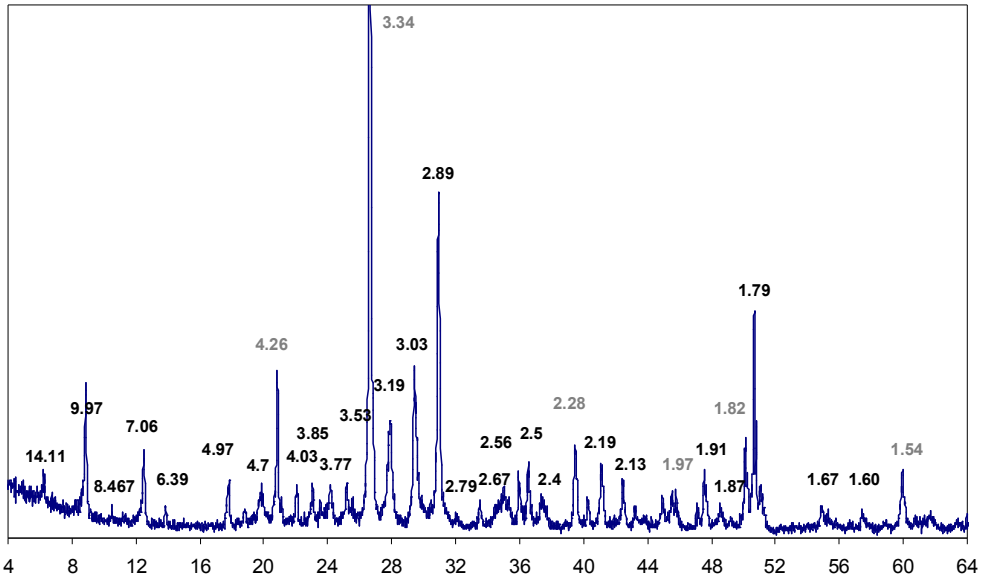


Obr. 22. Príklad dekompozície jednej oblasti rtg. práškového difrakčného záznamu. Na osi x sú hodnoty °2 Theta.

							3.39 -3.32 (±.02)			**File**	**No.**
i	3.31_x	4.30_6	4.53_4	2.03_4	2.85_4	2.00_4	7.74_3	3.24_3	$Na_7Ce_6F_{31}$	25-	817
i	3.30_x	4.30_5	2.13_5	2.79_3	2.33_3	2.01_3	1.79_2	1.52_1	Hg_2Br_2/**Kuzminite, syn**	8-	468
	3.40_x	4.29_9	4.09_9	6.63_7	4.82_6	3.31_6	2.67_6	2.33_6	ClF_2OBF_4	26-	235
	3.39_x	4.29_9	5.88_8	3.12_8	2.98_8	2.30_8	1.96_8	1.78_8	$Li_{2.33}Fe_{0.67}S_2$	36-	1089
	3.39_x	4.29_4	2.47_1	2.31_1	2.23_1	2.14_1	1.99_1	1.83_1	BPO_4	11-	237
o	3.36_9	4.29_x	2.85_9	5.60_5	4.02_5	2.58_5	1.98_5	1.90_5	$V_{0.87}Cr_{0.13}O_{2.17}$	35-	332
i	3.35_x	4.29_7	3.43_6	2.02_6	4.35_6	3.39_6	2.07_6	4.93_5	$KNaSiF_6$	38-	686
i	3.34_8	4.29_x	10.5_6	2.64_6	2.71_5	5.27_4	5.25_4	3.79_3	$Na_2Ta_3O_0F_5$	25-	871
	3.32_x	4.29_6	2.99_6	2.87_6	2.52_6	4.70_5	2.38_5	2.30_5	$Cs_2Al(NO_3)_5$	28-	274
o	3.31_x	4.29_x	3.68_x	2.91_x	2.34_x	2.06_x	1.99_x	1.93_8	$Pu(OH)CO_3.xH_2O$	33-	982
i	3.37_x	4.28_3	1.84_2	1.55_1	2.47_1	2.31_1	1.39_1	2.14_1	$AlPO_4$/**Berlinite, syn**	10-	423
	3.35_8	4.28_x	3.71_6	2.85_6	2.17_6	4.07_4	3.03_4	2.73_4	$K_2N_2V_6O_{21}$	20-	1379
	3.35_x	4.28_9	2.97_7	1.91_6	7.61_5	2.21_4	1.63_4	1.38_4	$(Zn,Ca)Al_2P_2H_6O_{12}.3H_2O$/Kehoeite	27-	94
i	3.34_x	4.28_3	4.27_3	3.38_3	2.77_3	2.33_2	2.79_2	2.32_2	$CsLiSeO_4$	29-	411
i	3.33_x	4.28_x	3.24_x	8.58_8	2.91_8	2.37_8	1.87_8	4.95_6	$Cs_{0.35}V_3O_7$	30-	385
i	3.34_x	4.27_4	3.19_2	2.70_2	7.28_2	4.91_2	1.82_2	3.13_1	$CaAl_2Si_2O_8.4H_2O$/**Gismondine**	20-	452
i	3.30_x	4.27_7	3.71_7	3.45_7	3.92_5	3.34_5	3.27_5	2.96_5	$KFeSi_3O_8$	16-	153
	3.38_x	4.26_x	4.16_x	1.68_x	6.70_8	2.97_8	2.86_8	2.56_8	$Cs_2VCl_5.4H_2O$	20-	301
i	3.37_x	4.26_8	4.18_8	2.98_8	8.56_6	6.76_6	3.49_6	3.09_6	$Cs_2VCl_5.4H_2O$	34-	322
o	3.36_x	4.26_x	4.21_x	2.86_x	5.90_8	5.55_8	3.26_8	2.94_8	$KAlH(P_3O_{10})$	38-	55
o	3.36_9	4.26_x	2.98_x	5.95_8	5.55_8	4.02_6	3.26_6	2.87_6	$KCrHP_3O_{10}$	41-	442
	3.34_x	4.26_9	3.66_9	2.61_9	2.48_9	1.80_9	3.97_8	3.05_8	$3PbCO_3.2Pb(OH)_2.H_2O$	9-	356
i	3.34_x	4.26_7	2.13_6	7.40_s	3.49_5	2.58_5	2.24_5	2.21_5	$Ca_3Ge(SO_4)_2(OH)_6.3H_2O$/**Schaurteite**	19-	225
	3.34_x	4.26_8	2.13_8	7.40_6	2.57_6	2.03_6	3.49_4	2.24_4	$Ca_3Mn(SO_4)_2(OH)_6.3H_2O$/**Dospujolsite**	20-	226
*	3.34_x	4.26_2	1.82_1	1.54_1	2.46_1	2.28_1	1.37_1	1.38_1	SiO_2/**Quartz, syn**\silica	33-	1161
o	3.33_x	4.26_4	3.27_4	4.31_3	2.89_3	2.75_3	3.88_2	3.19_2	$K_2Ca(VO_3)_4$	37-	180
	3.30_x	4.26_8	4.24_7	3.66_7	2.89_6	2.30_6	2.63_5	2.32_5	$Sm_2O(CO_3)_2.xH_2O$	28-	994
	3.31_9	4.25_x	4.09_9	3.72_7	2.98_7	2.20_7	1.93_7	5.47_6	$ClPtOF_8$	26-	415
	3.30_9	4.25_x	4.09_9	3.67_9	7.42_6	5.47_6	2.96_6	1.91_6	$(ClF_3O)AsF_6$	26-	117
	3.40_x	4.24_6	3.00_4	5.72_3	2.65_3	2.85_2	2.37_2	0.00_1	$KAuF_4$	27-	395

Obr. 23. Ukážka z Hanawaltového vyhľadávacieho manuálu, ktorý sa používa pri určovaní minerálov na difrakčnom zázname. Podčiarknutý je kremeň.

Teraz už poďme ku konkrétnemu vyhodnocovaniu. Na našom zázname **(Obr. 20)** na prvý pohľad prevládajú minerály s dobrou usporiadanosťou, keďže väčšina reflexov má úzke reflexy. Po priradení medzirovinnej vzdialenosti ku každému reflexu pristúpime k práci s tabuľkami. Zoberieme si d-parameter najintenzívnejšieho reflexu, v našom prípade je to hodnota 3,342 Å. V tabuľkách, kde sú zoradené minerály podľa d-parametrov od najväčších po najmenšie, hľadáme našu hodnotu a snažíme sa k nej priradiť minerál. Na **obrázku 23** je zlomok dát z Hanawaltového vyhľadávacieho manuálu. Hľadaná hodnota spadá do intervalu 3,39-3,32 v danej databáze, ktorá zahŕňa anorganické látky, je to 36 strán (tu naozaj výpočtová technika pomáha). Existujú databázy len pre minerály, a dokonca pre bežne sa vyskytujúce minerály, takže hľadanie je zjednodušené. Ale aj v rozsiahlych databázach sa dá relatívne rýchlo orientovať. V prvom stĺpci sú hodnoty d-parametrov v danej škále, v druhom stĺpci sú hodnoty zoradené od najväčšej po najmenšiu - a tento stĺpec využijeme, aby sme sa dostali bližšie k hľadanému minerálu. Pozrieme si d-parametre pre nasledujúce najintenzívnejšie reflexy, na našom zázname sú to 2,888; 1,799 a 4,256 Å **(Obr. 24).**



Obr. 24. Rtg. difrakčný záznam po priradení medzirovinných vzdialeností k reflexom (kvôli miestu nie sú vyznačené všetky) a po identifikácia kremeňa. Na osi x sú hodnoty °2 Theta.

Tie hľadáme v druhom stĺpci a zároveň pozeráme na predposledný slípec, kde sú uvedené konkrétne látky. Pri prvých dvoch hodnotách sa nenašiel žiadny minerál, ktorý by sa dal očakávať v našej vzorke. Pri hodnote 4,26 sa objavil kremeň **(Obr. 23).** Overíme, či aj ostatné hodnoty v danom riadku sa nachádzajú na našom zázname.

Áno, a to je dobrý signál, že sa blížime k identifikácii prvého minerálu v študovanej vzorke. Úplnú istotu budeme mať, keď všetky alebo väčšina charakteristických medzirovinných vzdialeností kremeňa sa bude nachádzať na zázname. Ku kompletnej databáze pre kremeň sa dostaneme v už spomínaných PDF súboroch. V poslednom stĺpci sledovaného riadku je číslo, pod ktorým kremeň v daných súboroch nájdeme – 33-1161 **(Obr. 23).** Na **obrázku 25** môžte vidieť obsah databázy pre kremeň. Popri základných analytických a štruktúrnych parametroch sú tam hlavne d-parametre a k ním sú priradené intenzity a zodpovedajúca plocha hkl. Uvedené d-parametre kremeňa priradíme k identickým parametrom na zázname **(Obr.24).** Následne si zoberieme najintenzívnejší reflex patriaci zatiaľ k neznámemu minerálu. Pokračujeme podobne ako u kremeňa pri identifikácii ďalšieho minerálu a tak až do úplneho vyhodnotenia záznamu **(Obr. 26).**

33-1161

SiO_2

Silicon Oxide

Quartz, syn

Rad. $CuK\alpha_1$ **λ** 1.540598 **Filter** Mono. **d-sp** Diff.

Cut off **Int.** Diffractometer **I/I_{cor}** 3.6

Ref. *Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25,* **18** 61 (1981)

Sys. Hexagonal **S.G.** $P3_221$ (154)

a 4.9133(2) **b** **c** 5.4053(4) **A** **C** 1.1001

α **β** **γ** **Z** 3 **mp**

Ref. Ibid.

D_x 2.65 D_m 2.66 **SS/FOM** F_{30} = 77(.0126,31)

εα **nωß** 1.544 **εγ** 1.553 **Sign** + **2V**

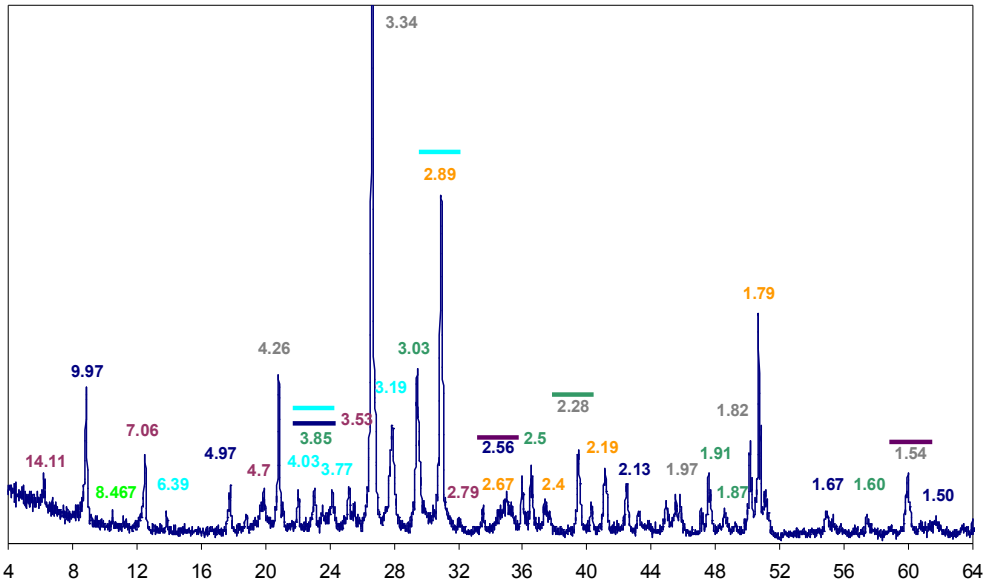
Ref. Swanson, Fuyat, *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539,* **3** 24 (1954)

Color Colorless

Pattern at 25 C. Sample from the Glass Section at the National Bureau of Standards; ground single-crystals of optical quality. O_2Si type. Quartz group. Silicon used as internal standard. PSC: hP9. To replace 5-490. Plus 6 reflections to 0.9089.

d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
4.257	22	100	1.1532	1	311
3.342	100	101	1.1405	<1	204
2.457	8	110	1.1143	<1	303
2.282	8	102	1.0813	2	312
2.237	4	111	1.0635	<1	400
2.127	6	200	1.0476	1	105
1.9792	4	201	1.0438	<1	401
1.8179	14	112	1.0347	<1	214
1.8021	<1	003	1.0150	1	223
1.6719	4	202	0.9898	1	402
1.6591	2	103	0.9873	1	313
1.6082	<1	210	0.9783	<1	304
1.5418	9	211	0.9762	1	320
1.4536	1	113	0.9636	<1	205
1.4189	<1	300			
1.3820	6	212			
1.3752	7	203			
1.3718	8	301			
1.2880	2	104			
1.2558	2	302			
1.2285	1	220			
1.1999	2	213			
1.1978	1	221			
1.1843	3	114			
1.1804	3	310			

Obr. 25. Príklad z databázy difrakčných práškových údajov (PDF), konkrétne pre kremeň.



Obr. 26. Identifikované minerály na práškovom difrakčnom zázname: chlorit, muskovit, amfibol, albit, kremeň, kalcit, dolomit. Farebné čiary nad niektorými hodnotami znamenajú, že daný reflex je charakteristický pre viac minerálov. Na osi x sú hodnoty °2 Theta.