# Aplikovaná RTG difraktometrie

## Rozlišování minerálních fází pomocí RTG práškové difrakce

#### Identifikace minerálních fází



provést identifikaci minerálních fází na základě porovnání s tabelovanými hodnotami databáze

#### Identifikace minerálních fází

Jednotlivé minerální fáze se vzájemně liší vzhledem svých RTG difrakčních práškových záznamů



Polohy a intenzity difrakčních maxim jsou závislé na uspořádání a typu stavebních jednotek ve struktuře každé minerální fáze.

Jednotlivé minerály se ve svých difrakčních záznamech liší zpravidla v dostatečné míře, takže jejich rozpoznání nečiní obtíže

V rámci jednotlivých minerálních skupin (spinelidy, amfiboly atd.) dochází k izomorfnímu zastupování prvků v některých strukturních pozicích. Odezva této změny nemusí být v difrakčním záznamu příliš výrazná a tak se může stát identifikace koncových členů izomorfních řad **obtížnou záležitostí**.

Skupinu tvoří polymorfní modifikace Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>: **andalusit, kyanit a sillimanit**. Polovina Al<sup>3+</sup> iontů je vždy v oktaedrické koordinaci

Struktury jednotlivých členů se navzájem liší koordinací druhé poloviny Al<sup>3+</sup> kationů ve struktuře, která je následující:

u kyanitu v oktaedrické koordinaci (celková symetrie P-1)

u andalusitu v nepravidelné pětičetné koordinaci (symetrie Pnnm)

u sillimanitu v tetraedrické koordinaci (symetrie Pbnm).

Strukturní rozdíly jednotlivých členů se projevují v práškových difrakčních záznamech, takže rozlišení a identifikace jednotlivých polymorfních modifikací není obtížná. Plně postačuje načtení difrakčního záznamu v oblasti 15 – 40° 2θ, ve které se projeví nejintenzivnější difrakce všech tří polymorfů.



Porovnání reálného difrakčního záznamu andalusitu (pegmatit, Dolní Bory) a modelovaného difrakčního záznamu andalusitu s ideálním složením.



Porovnání reálného difrakčního záznamu sillimanitu (svor, Ramzová) a modelovaného difrakčního záznamu sillimanitu s ideálním složením.



Minerály skupiny apatitu se dělí na základě převažující anionové skupiny na fluorapatit, chlorapatit, hydroxylapatit a mnohem vzácnější členy např. karbonát-hydroxylapatit.

Práškové difrakční záznamy jednotlivých krajních členů jsou dostatečně odlišitelné a to platí i pro hodnoty mřížkových parametrů. Polohy a intenzity nejsilnějších difrakčních linií jako např. 211, 002 nebo 210 lze pro **krajní členy** snadno identifikovat.



Vzájemná zastupitelnost skupin OH<sup>-</sup>, F<sup>-</sup> a Cl<sup>-</sup> v apatitu je neomezená a u **izomorfních směsí** je stanovení přítomných koncových členů na základě difrakčního záznamu komplikovanější. Spolehlivá je chemická analýza.

Difrakční záznamy koncových členů skupiny apatitu mohou být komplikovány i řadou **dalších substitucí**, z nichž nejčastější je vstup U, Sr, nebo REE do struktur minerálů skupiny apatitu.

Srovnání modelovaných difrakčních záznamů chlorapatitu, fluorapatitu a hydroxylapatitu. Difrakční maxima jsou u jednotlivých koncových členů dobře odlišitelná. 100.0 apatit-Cl (Hughes et al., 1989) (Range 1) apatit-F (Sudarsanan et al., 1972) (Range 1) apatite-OH (Kay et al., 1964) (Range 1) 80.0 60.0 40.0 20.0 9 0.0 24 0 28.0 32.0 2Theta

Relative Intensity (%)

Srovnání modelovaných difrakčních záznamů fluorapatitu a chlorapatitu na středních úhlech 2<sup>O</sup>. Hodnoty poloh a intenzit významných difrakčních linií jsou pro rozlišení dostatečně vzdálené.



Měřený práškový difrakční záznam fluorapatitu z pegmatitu v Horních Borech ve srovnání s modelovaným záznamem fluorapatitu. Oba záznamy vykazují již na první pohled velmi dobrou míru shody.



11

#### Skupina olivínu

Minerály řady olivínu jsou tvořeny krajními členy forsteritem ( $Mg_2SiO_4$ ) a fayalitem ( $Fe_2SiO_4$ ), symetrie Pbnm. Přítomna bývá i složka tefroitová ( $Mn_2SiO_4$ ).

Zastupování Fe a Mg ionů ve strukturních pozicích M1 a M2 má značný vliv na polohu a intenzitu některých difrakčních linií. Difrakční záznamy obou **krajních členů** jsou dobře odlišitelné. V přírodě se však krajní členy vyskytují relativně vzácně, většina horninotvorných olivínů je forsterit s 10-30 obj.% fayalitové složky. Difrakční práškový záznam takového olivínu je velmi podobný forsteritu.

Mísitelnost obou krajních členů forsteritu a fayalitu je neomezená a složení výsledného pevného roztoku lze stanovit i na základě spočtených mřížkových parametrů např. podle Saturina et al. (1971):

**% podíl fayalitu =** -3813,808 - 47,499*a* + 228,233*b* + 286,890*c* ± 2,5 %

Vzhledem k pravidelné přítomnosti železa v olivínu je lépe při měření difrakčních záznamů použít jiné než Cu záření.

#### Skupina olivínu



#### Skupina olivínu



#### Skupina SiO<sub>2</sub>

α-křemen je jeden z nejběžnějších hlavních horninotvorných minerálů s velmi stálým chemickým složení a jeho difrakční práškový záznam má ustálený vzhled a charakteristiky.

Jedinou významnější proměnnou ve struktuře křemene je záměna směru rotace u šroubové osy, takže výsledná symetrie může být P3<sub>2</sub>21 nebo P3<sub>1</sub>21.

Difrakční "mohutnost" křemene je značná, takže i poměrně malý obsah křemene ve vzorku (často i pod 3%) se projeví na výsledném difrakčním záznamu. Především difrakční linie 101 (d = 3,334) je dobrým indikátorem přítomnosti křemene.

Možná **záměna** je s linií 003 tj. d = 3,348 grafitu, ale je-li přítomen křemen najdeme další významné linie (např. d = 4,25 nebo d = 1,818).

Difrakční záznamy dalších polymorfních modifikací SiO<sub>2</sub> jsou buď dostatečně odlišné (opál, moganit, tridymit, crystobalit) nebo za normálních teplot nezměřitelné (vyšší křemen).

#### Skupina SiO<sub>2</sub>

# Difrakční práškový záznam $\alpha$ -křemene s vyznačenými d-hodnotami nejdůležitějších difrakcí pro CoK $\alpha$ 1.



#### Skupina SiO<sub>2</sub> - opály



Z hlediska uspořádání struktury se opály dělí na tři typy:

- opál-A,
- opál-CT
- opál-C.

V uvedeném pořadí se ve struktuře opálů zvětšuje míra uspořádanosti na dlouhou vzdálenost, která se projeví zvětšujícím se počtem a "zostřením" difrakčních maxim.

### Skupina TiO<sub>2</sub>

Z polymorfních modifikací TiO<sub>2</sub> se nejčastěji můžeme setkat s rutilem. Anatas a brookit jsou poměrně vzácné. Vzájemné rozlišení uvedených tří minerálů na základě práškových difrakčních záznamů není problematické.



#### Fluorit

Jako horninotvorný minerál se fluorit vyskytuje pouze ve speciálních případech. Vzhledem k jeho symetrii Fm-3m je v difrakčním záznamu málo linií. Typy a množství substitucí ve struktuře fluoritu vede k velké variabilitě

jeho barvy, ale práškový difrakční záznam bývá zpravidla změněn jen minimálně.

> Fluoritu se často používá jako vnitřního standardu při kvantitativní fázové analýze.

#### Fluorit

#### Práškový difrakční záznam fluoritu z hydrotermálního ložiska Běstvina, záření CuK $lpha_1$ .



20

Sírany vápníku lišící se pouze obsahem krystalové vody:

- anhydrit je bezvodý (Bmmb),
- bassanit je hemihydrát (I2) a
- sádrovec je dihydrát (C2/c).

Ve speciálních případech se může jednat o důležité horninotvorné minerály

a jejich rozlišení je nezbytné.

Přítomnost a množství krystalové vody ve struktuře ovlivňuje symetrii celé struktury, takže difrakční záznamy jsou jen těžko zaměnitelné. Variabilita chemického složení je minimální, pouze u bassanitu může být obsah vody proměnlivý od 0,5 do 0,67 na vzorcovou jednotku. Tato změna však způsobuje jen minimální diference ve výsledném záznamu.

Při měření bassanitu je třeba brát ohled na fakt, že velmi snadno reaguje s vodou, často zcela postačuje vzdušná vlhkost. Vzájemné rozlišení všech tří minerálů může být velmi důležité v některých stavebních materiálech.

Porovnání práškových difrakčních spekter anhydritu (ložisko Hallstadt), bassanitu (stavební sádra) a sádrovce (ložisko Kobeřice u Opavy). Snadnost rozlišení jednotlivých minerálů je evidentní (vše pro CoK $\alpha_1$ ).



# Odlišení anhydritu a bassanitu je možné již na nízkých úhlech 2 $\Theta$ difrakčního záznamu (CoK $\alpha_1$ ).



# Odlišení bassanitu a sádrovce je možné již na nízkých úhlech 2 $\Theta$ difrakčního záznamu (CoK $\alpha_1$ ).



Mg-Fe pyroxenes

1.	enstatite (En)(1)	Mg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	$\left\{ \frac{2^{0_{6}}}{1_{2}^{0_{6}}} \right\} \left\{ M_{9}, Fe \right\}_{2} Si_{2} O_{6}$	<u>Pbca</u>
2.	<pre>ferrosilite(Fs)(2)</pre>	Fe2*Si206		
з.	clinoenstatite		} Ma Felssino.	P2./c
4.	clinoferrosilite		11.197107231206	±*1/≚
5.	pigeonite		(Mg,Fe,Ca) <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	<u>P</u> 21/ <u>c</u>
I. Mn-Mg pyroxenes				
6.	donpeacorite		(Mn,Mg)MgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	<u>Pbca</u>
7.	kanoite (Ka)(3)	MnMgSi <sub>2</sub> 0 <sub>6</sub>	(Mn,Mg)MgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	<u>₽</u> 2 <sub>1</sub> / <u>c</u>
u.	Ca pyroxenes			
9.	diopside (Di)(4)	CaMgSi <sub>2</sub> 0 <sub>6</sub>	Ca(Mg.Fe)SicOc	C2/c
9.	hedenbergite(Rd)(5)	CaFe <sup>2+</sup> Si <sub>2</sub> O	5 Carrig/12/01/206	2072
٥.	augite		(Ca,Mg,Fe) <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	<u>C</u> 2/ <u>c</u>
1.	johannsenite(Jo)(6)	CaMnSi <sub>2</sub> 0 <sub>6</sub>		<u>c</u> 2/c
2.	petedunnite(Pe)(7)*1	Ca2nSi <sub>2</sub> 06		<u>c</u> 2/ <u>c</u>
з.	esseneite(Es)(8) <sup>*2</sup>	CaFe <sup>3+</sup> AlSiC	<sup>)</sup> 6	<u>c</u> 2/ <u>c</u>
/. Ca-Na pyroxenes				
4.	mphacite (Ca,Na)(R <sup>2+</sup> ,Al)Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <u>C</u> 2/ <u>c</u> , <u>P</u> 2/ <u>n</u>			
5.	aegirine-augite	(Ca,Na)(	R <sup>2+</sup> ,Fe <sup>3+</sup> )Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ⊆2/	′ <u>c</u>
Na pyroxenes				
6.	jadeite (Jd)(9)	NaAlSi206 Na(Al, Fe <sup>3+</sup> )Si206		C2/c
7.	aegirine (Ae)(10)	NaFe <sup>3*</sup> Si <sub>2</sub> O		
8.	kosmochlor(Xo)(11)	NaCr <sup>3+</sup> Si <sub>2</sub> O	6	<u>c</u> 2/ <u>c</u>
9.	jervisite (Je)(12) <sup>*3</sup>	NaSc <sup>3+</sup> Si <sub>2</sub> O	5	<u>C</u> 2/ <u>c</u>
. Li pyroxene				
20.	spodumene (Sp)(13)	LiAlSi206		<u>C</u> 2/ <u>c</u>

Skupina pyroxenů je poměrně rozsáhlou a chemicky variabilní skupinou, podle platné klasifikace Morimota et al. (1989) se vyčleňuje 20 minerálních druhů v 6 skupinách.

Mezi nejběžnější horninotvorné pyroxeny můžeme zařadit rombické členy skupiny Mg-Fe pyroxenů (řada enstatit-ferrosilit, symetrie Pbca), ve skupinách Ca a Ca-Na pyroxenů řadu diopsid-hedenbergit a pyroxenů typu augitu a omfacitu (symetrie všech C2/c). Ve skupině alkalických pyroxenů (Napyroxeny) jsou to jadeit a eagirin (oba C2/c) a v některých případech může být horninotvorným minerálem i spodumen (C2/c) ze skupiny Li-pyroxenů.

RTG prášková difrakce zpravidla umožňuje dobré rozlišení pyroxenů monoklinických a rombických. Enstatit jako zástupce kosočtverečných pyroxenů má v difrakčním záznamu soubor tří relativně silných difrakcí v oblasti 31 – 33° 2 $\Theta$ (vše pro CoK $\alpha$ 1) a nejsilnější difrakci 610 na 36,3° 2 $\Theta$ ,



Rozlišení pyroxenů se stejnou symetrií je méně snadné a v některých případech pomocí difrakčního záznamu nemožné, takže je třeba použít k určení chemickou analýzu.

Je reálné provést přibližné určení pyroxenu v rámci jedné izomorfní řady jako je tomu v případě enstatitu-ferrosilitu nebo diopsidu-hedenbergitu, pokud se v jejich složení uplatňují jiné koncové členy skupiny pyroxenů jen v minimálním množství.

V takovém případě se polohy a intenzity difrakcí mění kontinuálně se změnou zastoupení Mg a Fe v pozici M1 struktury pyroxenů. Podobně se mění i mřížkové parametry, takže velmi hrubé určení chemismu měřeného pyroxenu je možné.

Jako příklad můžeme uvést v řadě diopsidu-hedenbergitu rozdílné polohy nejsilnějších difrakcí –221 a rozdílné polohy a intenzity linie –310. Podobné rozdíly najdeme i v řadě enstatitu-ferrosilitu.

Porovnání modelovaných záznamů pro krajní členy diopsid a hedenbergit v oblasti 2 $\Theta$ , která je pro jejich rozlišení nejvhodnější (vše pro CoK $\alpha$ 1).



Vzájemně lze rozlišit alkalické pyroxeny jadeit a aegirin, pokud mají nízké zastoupení jiných koncových členů.

Komplikovaná situace vzniká v oblasti pyroxenů typu **augitu** a **omfacitu**. Nemají totiž stálé složení a tomu odpovídá i vzhled difrakčních záznamů. Jakákoliv bližší charakterizace takového pyroxenu musí být potvrzena pomocí chemické analýzy.

Většina augitů nebo omfacitů, se svým práškovým záznamem podobá diopsidu.

Odlišení spodumenu od ostatních pyroxenů lze provést na základě poloh a intenzit difrakčních maxim stejně dobře jako na základě mřížkových parametrů.

Práškový difrakční záznam omfacitu (eklogit, Černín) lze dobře srovnat s modelovaným záznamem diopsidu. V základních rysech jsou záznamy velmi podobné, ale v bližším detailu najdeme rozdíly v polohách i intenzitách difrakcí.



Srovnání měřeného difrakčního záznamu aegirinu (Kirovská oblast, Kola) s modelovaným záznamem aegirinu, CoK $\alpha$ 1. Míra shody vzorku a modelu je pro identifikaci dostatečná.



## Baryt

# Baryt je minerál s rombickou symetrií Pbnm a obsahuje řadu **izomorfních příměsí**.

Nejčastěji je Ba nahrazováno Sr (zpravidla do 10%), přičemž v práškovém difrakčním záznamu dochází k postupnému posunu v polohách i intenzitách difrakčních linií.

Identifikace barytu je zpravidla bez problémů, pouze při přípravě práškových vzorků je třeba počítat s vysokou absorpcí primárního RTG svazku na vzorku.

## Baryt

Porovnání práškového difrakčního záznamu barytu z dutin bazaltů u Studence v Podkrkonoší a modelovaného záznamu syntetického barytu podle, CuKα<sub>1</sub>.



33

#### **Azurit**

Azurit tvoří zpravidla méně hojný (oproti malachitu) sekundární doprovod výskytů a ložisek Cu rud.

Difrakční práškový záznam je vzhledem k minimálním substitucím ve struktuře téměř neměnný a jeho odlišení od malachitu je poměrně snadné – stačí stanovit polohy difrakcí s maximální intenzitou.

#### Azurit

Porovnání změřeného difrakčního práškového záznamu azuritu ze Špania Doliny s modelovaným záznamem azuritu, CoK $\alpha_1$ .



#### Skupina epidotu

Ve skupině epidotu můžeme rozlišit minerály s monoklinickou symetrií P12<sub>1</sub>/m1, kam řadíme klinozoisit, epidot a všechny typy allanitu a minerály s rombickou symetrií Pnma, kam patří zoisit.

Chemické složení zoisitu a klinozoisitu je zpravidla velmi podobné, takže jejich rozlišení na základě chemického složení je prakticky nemožné. Rozdílnost v symetrii se však zřetelně projeví v práškovém difrakčním záznamu. Difrakční linie s maximální intenzitou (u zoisitu 511 s 2 $\Theta$  kolem 33,2°, u klinozoisitu 11-3 s 2 $\Theta$  kolem 30,8°) jsou od sebe vzdáleny o téměř 3° 2 $\Theta$  ( platí pro CuK $\alpha_1$ ). Kromě toho difraktují u obou minerálů zcela rozdílné typ strukturních rovin,

což se v záznamech projeví výrazně rozdílným uspořádáním difrakčních maxim.
# Skupina epidotu

Srovnání modelovaných difrakčních záznamů monoklinického klinozoisitu a rombického zoisitu v úhlové oblasti, kde jsou rozdíly nejmarkantnější, CuK $\alpha_1$ .



#### Skupina epidotu

Vezmeme-li v úvahu monoklinické členy lze zjednodušeně říci, že se vzrůstajícím podílem Fe ve struktuře klinozoisitu (nahrazují se ionty AI) vzniká epidot.

S přibývajícím množstvím Fe ve struktuře dochází k posunu většiny difrakčních maxim od ekvivalentních strukturních rovin k vyšším úhlům 2Θ.

Díky rozdílné rozptylové mohutnosti iontů Fe a Al dochází i ke změnám intenzit ekvivalentních difrakčních maxim. U většiny běžných klinozoisitů (obsah FeO do 5 %) a epidotů (zpravidla nad 10 % FeO) je jejich vzájemné odlišení možné, komplikace nastávají u minerálů, jejichž složení je na hranici mezi epidotem a klinozoisitem.

#### Skupina epidotu



# Skupina epidotu - allanit

Nejběžnějším typem **allanitu** bývá allanit-Ce, který má většinu svých strukturních parametrů nejblíže k epidotu. Vstup relativně větších kationů REE<sup>+3</sup> způsobuje v difrakčním záznamu posun ekvivalentních difrakčních maxim k vyšším úhlům 2<sup>O</sup> vzhledem k epidotu. Rovněž se mění i intenzity ekvivalentních strukturní roviny. Odlišit navzájem různé typy allanitu (především Ce a La) je z práškového záznamu běžnými postupy nemožné, mnohem efektivnější je v tomto případě **chemická analýza**.

# Titanit

Titanit je běžný akcesorický minerál s monoklinickou symetrií A2/a. Vzhledem k poměrně ustáleným substitucím je RTG práškový záznam poměrně neměnný a tedy dobře identifikovatelný.

Výjimkou jsou vysoce hlinité titanity, kdy vstup Al je kompenzován vstupem OH a F.

Difrakční práškový záznam Al-titanitu má všechny difrakční maxima posunuta k nižším úhlům 20, poměry intenzit jednotlivých difrakčních linií se mění jen nepatrně.

# Titanit

Porovnání změřeného záznamu titanitu z alpské žíly v Mirošově a modelovaného záznamu titanitu s ideálním složením, vše pro CuK $\alpha_1$ .



42

# Titanit

Porovnání modelovaných difrakčních záznamů ideálního titanitu a Al-bohatého titanitu se substitucí Ti<sup>+4</sup> + O<sup>-2</sup> = Al<sup>+3</sup> + (OH,F)<sup>-</sup>, vše pro CuK $\alpha_1$ .



### **Staurolit**

Častý akcesorický minerál metamorfovaných hornin, typický především pro svory. Složení staurolitu je poměrně kolísavé, především v poměrech AI : Fe : Mg : Mn. Některé staurolity mohou obsahovat i méně běžné substituenty, např. Zn nebo Cl.

Ze srovnání modelovaných záznamů "běžného" staurolitu a Zn-bohatého staurolitu vyplývá, že Zn-staurolit má **totožné difrakce**, pouze dochází k jejich posunu a ve většině případů mají vyšší intenzitu.

Rozdíly v mřížkových parametrech jsou zanedbatelné.

Difrakční záznam staurolitu je bez problémů identifikovatelný, ale vzhledem k výše uvedené variabilitě složení vykazuje srovnání se standardem vždy řadu odchylek v polohách i intenzitách difrakčních linií.

Přesnou charakteristiku studovaného staurolitu lze dát pouze chemickou analýzou.

# **Staurolit**

Změřený difrakční záznam staurolitu ze svoru na Obřích skalách a modelovaný difrakční záznam staurolitu.



45

# Staurolit

Srovnání modelovaných záznamů staurolitu se složením  $Fe_{3,38} Ti_{0,11} Mn_{0,06} Mg_{0,75}$ (Al<sub>17,81</sub> Si<sub>7,66</sub> O<sub>45</sub>) (OH)<sub>3</sub> a Zn-bohatého staurolitu, jehož chemické složení odpovídá vzorci  $Fe_{2,33} Ti_{0,09} Mn_{0,08} Mg_{0,94} Zn_{0,65} (Al_{18,10} Si_{7,26} O_{43,8}) (OH)_{4,2}$ , vše CoK $\alpha_1$ .



# Rozlišování minerálních fází pomocí RTG práškové difrakce



Jedná se o rozsáhlou skupinu horninotvorných minerálů, ve které se rozlišuje přes **70 koncových členů**. Izomorfní zastupování prvků v rámci čtyř skupin je tak rozsáhlé, že se zpravidla pro bližší charakterizaci používá ještě řada předpon (např. hlinitý- nebo sodný- atd.).

Z hlediska struktury se rozdělení skupiny amfibolů jeví mnohem jednodušší. Vyčleňují se amfiboly rombické a monoklinické. Z hlediska symetrie amfibolových struktur se jedná o 5 následujících prostorových grup: Pnma, Pnmn, C2/m, P21/m a P21/a. Nejběžnější horninotvorné amfiboly spadají do grup Pnma a C2/m.

Parametry základní buňky kolísají u jednotlivých amfibolů v relativně úzkých intervalech a při množství nejrůznějších typů substitucí je lze použít pro identifikaci konkrétního amfibolového typu jen velmi obtížně. Jediné, co lze vcelku pravidelně vysledovat v rámci každé izomorfní řady, je růst

mřížkových parametrů buňky s rostoucím obsahem Fe ve struktuře.

Při účasti dalších prvkových substitucí však i toto pravidlo může postrádat platnost.

Srovnání difrakčních záznamů monoklinických amfibolů aktinolitu Na<sub>0,08</sub> Ca<sub>1,76</sub> Mn<sub>0,16</sub> Mg<sub>1,88</sub> Fe<sup>+2</sup><sub>2,72</sub> Fe<sup>+3</sup><sub>0,32</sub> (Al<sub>0,32</sub> Si<sub>7,68</sub> O<sub>22</sub>)(OH)<sub>2</sub> a tremolitu Na<sub>0,38</sub> K<sub>0,12</sub> Ca<sub>1,8</sub> Mg<sub>5,0</sub> Fe<sub>0,01</sub> (Al<sub>0,24</sub> Si<sub>7,84</sub> O<sub>22</sub>) (OH)<sub>2</sub>, vše CoK $\alpha_1$ . Obsah Fe posouvá difrakční linie k vyšším d-hodnotám, tj. větším mřížkovým parametrům.



Práškové RTG difrakční záznamy jsou vzhledem k nestálosti složení amfibolů poměrně variabilní, ale přesto v nich lze najít řadu **podobných znaků**. Obecně lze říci že u všech monoklinických amfibolů difraktují stejné strukturní roviny, ale intenzity těchto difrakčních maxim silně kolísají v závislosti na rozptylové mohutnosti prvku, který obsazuje pozice v dané strukturní rovině.

Polohy difrakčních maxim stejných strukturních rovin se zpravidla liší jen málo.

Za zcela typická difrakční maxima pro většinu amfibolů C2/m můžeme považovat následující:

Dvojice difrakčních maxim od rovin 020 a 110, jejichž d-hodnota se pohybuje od 8,9 po 9,02, resp.8,3 až 8,6. Intenzity obou difrakcí pro různé amfibolů silně kolísají, ale vždy platí I(020) < I(110), někdy se 020 chybí a 110 bývá u řady amfibolů linie s maximální intenzitou.

Zpravidla silné difrakční maximum od roviny 310, jehož d-hodnota je u většiny běžných amfibolů kolem 3,1. Silné difrakční maximum od roviny 151, jehož d-hodnota kolísá u většiny běžných amfibolů mezi 2,69 a 2,76.

Modelovaný záznam monoklinického aktinolitu s vyznačenými hkl indexy pro jednotlivá difrakční maxima (vše CoK $\alpha_1$ ). Chemické složení amfibolu odpovídá vzorci: Na<sub>0,08</sub> Ca<sub>1,76</sub> Mn<sub>0,16</sub> Mg<sub>1,88</sub> Fe<sup>+2</sup><sub>2,72</sub> Fe<sup>+3</sup><sub>0,32</sub> (Al<sub>0,32</sub> Si<sub>7,68</sub> O<sub>22</sub>)(OH)<sub>2</sub>.



51

Modelovaný záznam monoklinického hastingsitu s vyznačenými hkl indexy pro jednotlivá difrakční maxima ( $CoK\alpha_1$ ). Chemické složení hastingsitu odpovídá vzorci:

Na<sub>0,96</sub> Ca<sub>2,0</sub> Mg<sub>0,55</sub> Fe<sub>4,45</sub> (Al<sub>1,68</sub> Si<sub>6,32</sub> O<sub>22</sub>)(OH)<sub>2</sub>.



Rombické amfiboly (Pnma) mají ve svém záznamu rovněž dvojici difrakcí v oblasti d-hodnot kolem 8,9 od roviny 020 a 8,2 od roviny 210. Difrakční maxima 310 a 151 na rozdíl od monoklinických amfibolů chybí, ale jsou zde jiná silná maxima, např. 610 s d-hodnotou kolem 3,04 a 161 s d-hodnotou kolem 2,58. Odlišení od monoklinického amfibolu v práškovém záznamu je možné, ale není vždy tak jednoznačné jako např. u pyroxenů.

Pro přesnou klasifikaci amfibolů je nejlepším řešením **chemická analýza**, kde mohou nastat problémy pouze se stanovením mocenství Fe nebo stanovením některých méně běžných či hůře stanovitelných prvků (F, Li).

RTG práškový záznam je užitečný především při odlišování monoklinických a rombických amfibolů (antofylit – cummingtonit, ferroantofylit – grunerit) a může být užitečný i u amfibolů, kde je klasifikace založena na rozlišení Fe<sup>+2</sup> a Fe<sup>+3</sup>, např. (ferro)pargasit – (magnesio)hastingsit.

Modelovaný záznam rombického gedritu se složením

 $Na_{0,5} Al_{1,21} Mg_{4,52} Fe_{1,22} Si_{6,25} Al_{1,75} O_{22} (OH)_2 s vyznačenými hkl indexy pro jednotlivá difrakční maxima (CoK<math>\alpha_1$ ).



Srovnání difrakčních záznamů monoklinického cummingtonitu a rombického antofylitu na nízkých a středních difrakčních úhlech (CoK $\alpha_1$ ). Složení obou amfibolů odpovídá vzorci Mg<sub>7</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>22</sub>(OH)<sub>2</sub>.



55

Načtené práškové difrakční záznamy ferropargasitu (pegmatit, Dolní Líšná) a kearsutitu (bazalt, České středohoří), oba Ca-amfiboly, CoK $\alpha_1$ .



# Prehnit

Tento horninotvorný minerál, typický především pro nízce metamorfované horniny, má poměrně konstantní složení a tomu odpovídá i málo proměnlivý RTG difrakční práškový záznam. Drobné změny poloh a intenzit některých difrakčních linií mohou být způsobeny vstupem Fe do struktury (zpravidla do 3 hm.%).

#### Prehnit

Srovnání načteného difrakčního záznamu prehnitu (alpská parageneze, Markovice) a modelovaného spektra jehož složení odpovídá vzorci Ca<sub>2</sub> (Fe<sub>0.17</sub> Al<sub>0.83</sub>) Al (Si<sub>3</sub> O<sub>10</sub>) (OH)<sub>2</sub>, vše CuK $\alpha_1$ .



# Leucit

Leucit je tetragonální minerál se symetrií  $I4_1/a$ , při teplotě nad 605°C je kubický se symetrií Ia3d.

Za běžných teplot jsme schopni změřit pouze tetragonální polymorfní modifikaci, jejíž difrakční záznam může měnit pouze častá substituce Na za K. Vyšší zastoupení Na způsobuje zmenšení mřížkových parametrů leucitu.

Při identifikaci leucitu z difrakčního záznamu je potřeba počítat s přítomností ortoklasu a nefelínu v případě, že dochází k sekundární přeměně leucitu na tzv. "pseudoleucit".

Častá přítomnost **sklovité fáze** v leucitu může způsobit vyšší pozadí difrakčních záznamů.

#### Leucit

Porovnání načteného difrakčního záznamu leucitu (Vesův) a modelovaného spektra se složením ( $K_{0,94}$  Na<sub>0,05</sub> Ca<sub>0,01</sub>)(Al<sub>0,96</sub> Fe<sub>0,01</sub>) Si<sub>2,02</sub> O<sub>6</sub>, vše CuK $\alpha_1$ .



60

# Nefelín

Běžný horninotvorný minerál alkalických hornin je asi do 900°C **hexagonální** se symetrií buňky P6<sub>3</sub>. Nad tuto teplotu jsou stabilní další vysokoteplotní modifikace nefelínu.

Běžnou **substitucí** je vstup K do pozice Na, přičemž dochází ke zvětšování rozměrů základní buňky. Difrakční záznam je velmi snadno odlišitelný od leucitu, se kterým se často vyskytuje.

Složitější identifikace může být při přeměně nefelínu, kdy je záznam komplikován zpravidla minerály skupiny zeolitů.

# Nefelín

Srovnání načteného difrakčního záznamu nefelínu (Norsko) a modelovaného spektra se složením  $Na_{7,15}$  (Al<sub>7,2</sub> Si<sub>8,8</sub> O<sub>32</sub>), vše CuK $\alpha_1$ .



62

# Kasiterit

Zpravidla akcesorický minerál s tetragonální symetrií P4<sub>2</sub>/mnm, jehož difrakční záznam je jednoduchý a dobře identifikovatelný. Vzhledem k velmi omezeným substitucím ve struktuře je tvar difrakčního spektra téměř neměnný.



# Cordierit

Cordierit tvoří Mg koncový člen v izomorfní řadě se sekaninaitem. Většina přírodních cordieritů má jen mírnou převahu Mg-složky. Rozlišení difrakčních záznamů čistě koncových členů není problém, rozlišení přírodního cordieritu a sekaninaitu již tak snadné být nemusí.

Identická difrakční maxima u cordieritu leží zpravidla na vyšších úhlech (mají menší d) než u sekaninaitu, vstup Fe do struktury způsobuje růst mřížkových parametrů *a* a *b*.

#### Cordierit

Srovnání modelovaných difrakčních záznamů cordieritu s ideálním složením  $Mg_2Al_3(AlSi_5O_{18})$  a sekaninaitu, jehož složení odpovídá vzorci  $Mg_{0.34}$  Fe<sub>1.66</sub> Al<sub>3</sub> (AlSi<sub>5</sub> O<sub>18</sub>), vše CoK $\alpha_1$ .



#### Cordierit

Srovnání načtených záznamů přírodního cordieritu (Horní Bory) a sekaninaitu (Dolní Bory). Lze zaznamenat je nepatrné změny v intenzitách a drobný posun v polohách difrakčních maxim, vše  $CoK\alpha_1$ .



# Skupina melilitu

Skupina melilitu má dva krajní členy - hořečnatý å**kermanit** a hlinitý **gehlenit**. Oba mají tetragonální symetrii P –421m a jejich vzájemná izomorfní mísitelnost je poměrně široká.

Vzájemná substituce Mg a Al je spojena se substitucí Al za Si v tetraedrické pozici: Mg<sup>+2</sup> + Si<sup>+4</sup> = + Al<sup>+3</sup>(okt.) + Al<sup>+3</sup>(tetr.)

Vstup Al do struktury akermanitu má za následek zmenšování mřížkových parametrů a tedy i posun difrakčních maxim k vyšším difrakčním úhlům (menší d-hodnoty). Změny v intenzitách difrakčních maxim jsou většinou zanedbatelné.

Identifikace minerálů skupiny melilitu je poměrně jednoznačná, pouze u åkermanitu, který se často vyskytuje ve struskách, může amorfní podíl výrazně zvyšovat pozadí difrakčního záznamu.

Pro přesné určení åkermanitové a gehlenitové složky je nejvhodnější chemická analýza.

#### Skupina melilitu

Srovnání modelovaných difrakčních záznamů akermanitu a gehlenit, složení obou odpovídá koncovým členům, vše CoK $\alpha_1$ .



# Skupina axinitu

Minerály skupiny axinitu mají širokou izomorfní mísitelnost Fe - Mg- Mn s koncovými členy ferroxinitem, magnesioaxinitem a manganaxinitem. Kromě toho se vyčleňuje ještě tinzenit, ve kterém je část Ca zastoupena Mn, Fe a Mg.

Rozdíly v mřížkových parametrech jsou poměrně malé, polohy a intenzity difrakčních maxim vykazují významnější vzájemné odchylky pouze v oblasti koncových členů.

> Identifikace minerálů ze skupiny axinitu není zpravidla problematická, ale pro rozlišení podílu koncových členů je nutné provést chemickou analýzu.

#### Skupina axinitu

Srovnání modelovaných difrakčních záznamů koncových členů feroaxinitu a magnesioaxinitu, CoK $\alpha_1$ .



# Skupina karbonátů

Rozdělení skupiny karbonátů do tří základních řad kalcitu, dolomitu a aragonitu se jednoznačně projeví na difrakčních záznamech.

Symetrie minerálů řady kalcitu odpovídá prostorové grupě R-3c, v řadě dolomitu je to R-3 a v řadě aragonitu je to Pmcn.

Odlišení minerálů řady aragonitu je zcela jednoznačná záležitost, podobně jednoznačné je i odlišení minerálů řady kalcitu a dolomitu.

#### Skupina karbonátů

Porovnání modelovaných difrakčních záznamů kalcitu a aragonitu, oba se složením CaCO<sub>3</sub>. Vše pro CoK $\alpha_1$ .


Porovnání modelovaných difrakčních záznamů kalcitu se složením koncového členu a dolomitu rovněž se složením odpovídajícím koncovému členu. Vše pro CoK $\alpha_1$ .



V rámci řady dolomitu je bezpečné rozlišení mezi **dolomitem** a **ankeritem** možné pouze v případě, že se jedná o minerály svým složením blízké koncovým členům. V ostatních případech je nutné klasifikovat na základě chemického složení.

V řadě kalcitu je v případě koncových členů poměrně jednoznačné odlišení kalcitu od ostatních minerálů – sideritu, magnesitu a rodochrozitu. Od rodochrozitu a sideritu lze úspěšně odlišit i magnezit, ale rozlišení dvojice **rodochrozit – siderit** nemusí být ani zdaleka jednoznačné.

V tomto případě a v případě minerálů, které jsou směsí více koncových členů, je bezpečnější opět použít **chemickou analýzu**.

Porovnání modelovaných difrakčních záznamů dolomitu se složením odpovídajícím koncovému členu a ankeritu se složením Ca  $Mg_{0,27}$  Fe<sub>0,73</sub> (CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Vše pro CoK $\alpha_1$ .



Modelované difrakční záznamy minerálů řady kalcitu: kalcit, magnesit, rodochrosit a siderit, všechny se složením koncového členu,  $CoK\alpha_1$ .



Některé karbonáty lze bez potíží identifikovat pouze na základě vzhledu difrakčního záznamu ve vztahu k použitému RTG záření. Při použití Co záření bude pozadí rodochrozitu (obecně karbonátu s vysokým obsahem Mn) velmi vysoké, takže difrakční maxima se v něm ztrácejí. Totéž platí pro karbonáty s vysokým obsahem Fe při použití Cu záření. Tyto jevy spojené s fluorescencí některých prvků mohou být částečně eliminovány použitím sekundárního monochromátoru.

Stanovení chemického složení karbonátů z práškových difrakčních spekter lze provést např. mezi sideritem a magnezitem, kdy obsah Mg v sideritu může být odečítán z polohy a absolutní intenzity difrakční linie 104, detailně viz Weiss a Chmielová (1981).

Difrakční záznam rodochrozitu (Colorado) při použití záření CoKα<sub>1</sub> má velmi vysoké pozadí a difrakční maxima se ztrácejí. Je to způsobeno vysokým obsahem Mn, který v Co záření způsobuje nežádoucí fluorescenci. Záznam bez sekundárního monochromátoru.



# Korund

Může být horninotvorným nebo akcesorickým minerálem v Al-bohatých horninách. Jeho složení je zpravidla konstantní, případné izomorfní příměsi se pohybují do několika málo procent. Vzhledem ke své **tvrdosti** je převedení do prášku poměrně obtížné, difrakční záznam je zpravidla dobře identifikovatelný. Používá se i jako vnitřní standard v různých RTG difrakčních metodách.

# Korund

Srovnání načteného difrakčního záznamu syntetického korundu s modelovaným difrakčním záznamem korundu ideálního složení.



80

Skupina vrstevnatých silikátů 2:1 s mezivrstevním kationem (zpravidla K, Na, méně často Ca) je z hlediska identifikace práškovou difrakcí poměrně složitá. V celé skupině existuje pro každý koncový člen několik polytypů, které se ve svých difrakčních obrazech mohou lišit.

Společným znakem všech slíd je bazální difrakce s d hodnotou kolem 10 Å. Výrazně se však může lišit hodnota intenzity této difrakce a to nejen v závislosti na měřeném polytypu, ale i na geometrii práškového difraktometru. Obecně lze říci, že při načítání v reflexním módu jsou bazální difrakce (např. 001) díky **přednostnímu uspořádání**, ve svých intenzitách silně nadhodnoceny, zatímco při načítání z kapiláry nebo v transmisním módu je přednostní orientace potlačena a dobře zřetelné jsou i difrakce nebazální.

Podle difrakčního záznamu slíd lze rozlišit slídy trioktaedrické a diokaedrické a to na základě poloh difrakčních maxim určitých strukturních rovin.

Mřížkové parametry slíd mohou silně kolísat, v závislosti na **polytypu** se mění parametr *c*, zatímco parametry *a*,*b* se mění v závislosti na poměru dvojmocných a trojmocných kationů v oktaedrické vrstvě.

Identifikace základních koncových členů ve skupině slíd pomocí práškového difrakčního záznamu je možná, pro přesnou identifikaci je ale potřeba ji kombinovat s analýzou **chemického složení**.

Porovnání modelovaných práškových difrakčních záznamů muskovitu o teoretickém složení  $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$  a biotitu 1M o složení  $(Na_{0.025} K_{0.898})$   $(Fe_{1.232} Mg_{1.433} Mn_{0.012} Ti_{0.231} Li_{0.009})$   $(Al_{1.135} Si_{2.785} Fe_{0.035} O_{10.437})$   $(O H)_{1.525} Cl_{0.038}$ .



Porovnání modelovaných práškových difrakčních záznamů muskovitu o teoretickém složení  $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$  a paragonitu 1M se složením  $Na_{0.91} Al_{1.88} (Si_{3.45} Al_{0.55}) O_{10} (OH)_2$ .



Difrakční záznam biotitu z kontaktní zóny hadce (Mohelno), načteno v transmisním uspořádání,  $CoK\alpha_1$ .



## Skupina chloritů

Skupina chloritů obsahuje řadu koncových členů, které se vzájemně liší nejen chemickým složením ale i různým kladem vrstev. Obě vlastnosti se pak silně odráží v práškovém difrakčním záznamu, jehož analýzou můžeme blíže definovat složení a polytyp studovaného chloritu.

Z hlediska chemického složení lze na základě práškových záznamů provést odhad obsahu Fe ve struktuře chloritu (Weiss, 1991). Určení polytypu je pak možné na základě určení poloh a intenzit vybraných difrakčních linií, blíže Bailey (1980).

Obecně lze chlority identifikovat na základě bazálních difrakcí (001) s d hodnotou kolem 14 Å, (002) s d kolem 7,1 Å a (003) s d kolem 4,7 Å.

Kromě složení a kladu vrstev záleží vzhled difrakčního záznamu i na geometrii načítání difrakčního záznamu, podobně jako u ostatních vrstevnatých struktur.

#### Skupina chloritů

Změřený difrakční záznam chloritu z alpské žíly u Mirošova se složením  $Mg_{2,4}$   $Fe_{2,36}$   $Al_{1,24}$  ( $Si_{2,79}$   $Al_{1,21}$   $O_{10}$ ) (OH)<sub>8</sub> a modelovaný difrakční záznam klinochloru se složením ( $Mg_{4,715}$   $Al_{0.694}$   $Fe_{0.269}$   $Fe_{0.109}$   $Cr_{0.128}$   $Ni_{0.011}$ ) ( $Si_{3.056}$   $Al_{0.944}$ )  $O_{10}$  (OH)<sub>8</sub>.



87

### Skupina chloritů

Změřené záznamy thuringitu (depositář č.6671) a klinochloru ze Sedente jezero, Bulharsko.



Skupina živců se zpravidla rozděluje na základě chemického složení do dvou skupin: alkalické živce a plagioklasy. Jejich pojmenování, resp. zařazení v rámci těchto dvou skupin na základě chemického složení není nijak komplikované, ale z hlediska přesné klasifikace je nedostačující.

Z pohledu krystalové struktury je možné ve skupině živců vyčlenit prakticky neomezené množství polymorfních modifikací.

Komplikujícím faktorem ve strukturách živců je distribuce iontů Al v tetraedrických pozicích. Ty mohou být ve strukturních pozicích uspořádány zcela nahodile, tj. celková struktura vykazuje vysoký stupeň **neuspořádanosti**, nebo mohou obsazovat zcela konkrétní strukturní pozice a tím se struktura stává vysoce **uspořádanou**.

Stupeň uspořádanosti daného živce lze charakterizovat pomocí řady veličin, jejichž význam je třeba hledat ve speciální literatuře (např. Weiss, Chmielová, 1990).

Identifikace živců na základě práškových difrakčních záznamů zpravidla nečiní problémy, problematické může být rozlišení jednotlivých minerálů v rámci skupiny.

Difrakční spektra živců mají poměrně velké množství difrakcí a u jednotlivých koncových členů dochází k velkému množství překryvů. Při identifikaci je nutno důkladně porovnávat záznam se standardy z databáze PDF.

Značnou komplikaci do identifikace živců vnáší fakt, že většina přírodních živců bývá ve formě srůstu dvou nebo i více fází (pertitické živce, antipertity, myrmekity).

Porovnání modelovaných difrakčních záznamů sanidinu se složením KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> a uspořádaného ortoklasu se složením  $K_{0,86}$  Na<sub>0,10</sub> Si<sub>3</sub> Al O<sub>7,96</sub> (OH)<sub>0,04</sub>, vše CoK $\alpha_1$ .



Porovnání modelovaných difrakčních záznamů uspořádaného oligoklasu se složením  $Na_{0,75} Ca_{0,25} Al_{1,26} Si_{2,74} O_8$  a anortitu se složením  $CaAl_2Si_2O_8$ , vše  $CoK\alpha_1$ .



92

Porovnání změřených difrakčních záznamů albitu z alpské žíly v Markovicích u Čáslavi a labradoritu z Ukrajiny, vše CoK $\alpha_1$ .



Porovnání změřených difrakčních záznamů albitu z pegmatitu Střelecký důl a ortoklasu z pegmatitu Dolní Bory, vše CoK $\alpha_1$ .



Porovnání změřených difrakčních záznamů sanidinu (Drechenfels) a ortoklasu z durbachitu třebíčského masivu, vše CoK $\alpha_1$ .

