

RENTGENSKA DIFRAKCIJA GLIN

Priprava vzorca

- odvisna od sestave
- možnost ireverzibilne reakcije v vzorcu

Dispergiranje

- gline so drobnozrnate ($2r < 2\mu\text{m}$),
- topne soli (Fe minerali, organske snovi) jo flokulirajo
- deflokulanti: NH_3 , Na-tripolifosfat

Separacija

- delci $>1\ \mu\text{m}$ so neglineni: kremen, glinenci, karbonati, debelozrnata sljuda
- ultracentrifuga za drobnozrnato frakcijo
- sedimentacijska separacija (centrifugiranje v vodni suspenziji): vodo odsesavamo ali izparevamo

Segrevanje vzorca

- na steklenem nosilcu do $550\ ^\circ\text{C}$
- na srebrnem nosilcu do $900\ ^\circ\text{C} \Rightarrow$ dehidracija \Rightarrow visokotemperaturna kamera

Nosilci vzorcev

- kapilara
- steklena palčka
- Al, Pt nosilci z vdolbino

Priprava vzorca za rtg difrakcijo

- zmlet vzorec ($<1\ \mu\text{m}$)
- orientirani vzorci: dobimo samo uklone $\{001\}$ serije, manj važnih $\{hkl\}$ uklonov pa ne
- vzorec sedimentiramo, centrifugiramo na nosilec
- neorientirani vzorci:
 - nosilec polnimo od strani,
 - granuliranje vzorca z org. snovjo.

Tehnike rtg difrakcije glinenih vzorcev

- gline so slabo kristalinične \Rightarrow široki piki
- gline z Fe < 5 mas.% analiziramo s Cu anodo
- gline z Fe > 5 mas.% analiziramo s Co anodo
- nastavitve števnega difraktometra:
 - $v_{\text{snemanja}} = 1^\circ (2\theta)/\text{min}$,
 - $v_{\text{papierja}} = 1^\circ (2\theta)/\text{cm}$,
 - $2\theta = 2 - 65^\circ$
- monokromatski $\text{Cu}_{K\alpha}$ žarek
- kalibracija s kremenom in alkoholom
- analiza d vrednosti, ker niso odvisne od λ (muskovit)

Določanje mineralne skupine

- uporabimo uklone {001} (tabela 2)
- paligorskit {110}, $d = 10,5 \text{ \AA}$
- sepiolit {110}, $d = 12,2 \text{ \AA}$
- vzorce obdelujemo z
 - glicerolom,
 - etilenglikolom (smektiti),
 - segrevamo, da dehidrirajo (hidroksidi, kaolinit) (tabela 1)

Tabela 2: lege uklonov ploskev (001) in intenzitete za posamezne skupine glinenih mineralov

Minerals	d (001)	I (001)					d (060)
		$l=1$	2	3	4	5	
Kaolinite group	7.15–7.20	100	90	15	10	4	1.489
Mg-serpentine	7.25–7.35	100	100	—	20	20	1.536–1.540
Fe-serpentine	7.04	100	100	—	—	5	1.555
Berthierine							
Pyrophyllite	9.20	80	30	100	5	10	1.493
Talc	9.35	vs	w	s	vw	m	1.527
Sectites							
(dioctahedral)	← variable →						1.49–1.50
(trioctahedral)	← variable →						1.52–1.54
Vermiculite	14.3	100	10	15	30	40	1.541
Muscovite	10.0–10.05	>100	55	>100	20	75	1.499
Phlogopite	10.0–10.05	>100	20	>100	30	65	1.538
Biotite	10.0	100	20	90	10	10	1.530
Cladonite	9.95	50	—	70	—	10	1.510
Gaumontite	9.95	100	—	60	—	20	1.511
Paragonite	9.62	30	20	100	—	30	1.481
Clorites	14.15–14.35	70	100	50	80	30	1.549
(magnesian)							
Clorite (iron-rich)	14.10–14.25	20	100	20	50	10	1.560

Sepiolite $d(110) = 12.1-12.3$, $I = 100$; $d(131) = 4.30$, $I = 25-40$.

Palygorskite $d(110) = 10.4-10.5$, $I = 100$; $d(121) = 4.25$, $I = 10-30$.

Določanje mineralne podskupine

- intenziteta glavnih odbojev

Primer:

- trioktaedrična sljuda ima slabši odboj od {002} napram {001} in {003},
- dioktaedrična sljuda pa ne

- odboj {060} pri $2\theta = 59 - 63^\circ$ za $\text{Cu } K\alpha$
 - dioktaedr min.: $d = 1,48 - 1,50 \text{ \AA}$
 - trioktaedr min.: $d = 1,53 - 1,55 \text{ \AA}$ (tabela 2)

Mešan vzorec: obdelava (separacija, koncentriranje, odtapljanje)

1. Minerali kaolinitove skupine

Značilni ukloni

	Ravnina	d (Å)
Kaolinit	{001}	7,2
	{002}	3,6
Dickit in nacrit	{002}	7,2
	{004}	3,6

Halloysit 10 Å oblika $\Rightarrow 70^\circ\text{C}$ prehaja v 7 Å obliko z $d = 7,2 \text{ \AA}$.

- **Halloysit** - $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
{001} $d = 10,1 \text{ \AA}$ {003} $d = 3,40 \text{ \AA}$
- **Metahalloysit** - $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ $T > 70^\circ \text{ C}$
{001} $d = 7,2 \text{ \AA}$ {002} $d = 3,60 \text{ \AA}$

- z neurejenostjo slabijo
- $2\theta = 35 - 40^\circ$ dvignjeno ozadje
- {060} $d = 1,48 \text{ \AA} \Rightarrow$ diokatedričen

2. Minerali sljudine in illitove skupine

- težko ločimo med sabo
- kemična analiza:
 - 5 - 8% K_2O illit in glavkonit
 - 8 - 9 % K_2O biotit
 - 10 - 11 % K_2O muskovit
- sejalna analiza:
 - sljuda v debelozrnati frakciji muskovit in/ali biotit
 - sljuda v drobnozrnat frakciji illit in/ali glavkonit

3. Minerali kloritove in vermikulitove skupine

4. Smektiti in minerali z mešanimi plastmi

- obdelava z etilenglikolom (dobimo pik pri 17 Å).

RTG difrakcija akcesornih mineralov

- jih je malo
- vidni samo najmočnejši ukloni (mineralne asociacije)

1. Železovi in aluminijevi oksidi in hidroksidi

- so pogosti v glinah
- ogrevanje (tabela 3)

Tabela 3: tretiranje železovih in aluminijevih mineralov (segrevanje)

	Decomposition temperature (1 hour in air)	Products observed by X-ray diffraction
Goethite	230–280°C	Immediate product at 280°C is disordered hematite; well-crystallized hematite gradually develops with further heating to 900°C.
Al-goethite	240–350°C	Immediate product at 350°C is disordered Al-hematite; well-crystallized hematite with cell dimensions near normal Al-free hematite develops at about 900°C.
Lepidocrocite	230–280°C	γ -Fe ₂ O ₃ with broad reflections which transforms to normal hematite at 400–500°C; disordered hematite if formed does not persist.
Magnetite	350–450°C	Normal hematite.
Magnetite	600–800°C	Hematite.
Akanite	200–400°C	Pattern of akaganite gradually weakens; at about 420–500°C normal hematite pattern appears.
δ -FeOOH	140–260°C	Disordered form of hematite formed <i>via</i> goethite intermediate.
Ferrioxyhydrate, δ' -Fe(OH)	Unstable in air	Transforms to goethite in air.
Ferrihydrite (Si free)	350–400°C	Normal hematite.
Ferrihydrite, natural and synthetic containing Si	550–600°C	Normal hematite.
Gibbsite	150–200°C	Boehmite and χ -Al ₂ O ₃ (see Brindley and Choe, 1961).
Bayerite		Boehmite and feebly crystallized γ -Al ₂ O ₃ (Rooksby, 1961).
Nordstrandite		Nordstrandite probably behaves like bayerite.
Boehmite	450–500°C	γ -Al ₂ O ₃ .
Diaspore	470–500°C	Immediate decomposition product is disordered corundum; on further heating well-crystallized corundum gradually develops.

Korund α -Al₂O₃

- je končni produkt gretja glin
- $d = 2,085 \text{ \AA}$ za {113} od korunda je referenčna intenziteta za JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)

Kremen

- $d = 3,34 \text{ \AA}$
- meja detekcije < 1 mas. %
- visokotemp. oblike kremenca,
- amorfne oblike - opal

Glinenci

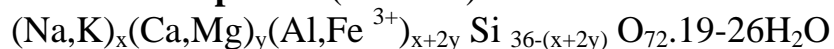
- debela zrna v glinah
- K - glinenci $d = 4,2 \text{ \AA}$
- Na - Ca glinenci $d = 3,30 - 3,18 \text{ \AA}$ in $d = 4,03 \text{ \AA}$

Karbonati

Značilen najmočnejši uklon pri $d = 3,03 \text{ \AA}$ za kalcit in $d = 2,89 \text{ \AA}$ za dolomit

Zeoliti

- hidrati alumosilikati Na, K, Ca, Mg
- **heulandit - klinoptilolit** (monokl.)



$$x = 0,3 - 6$$

$$y = 0,3 - 4$$

$$x+y = 4 - 7$$

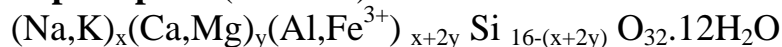
$$x+2y = 6 - 9$$

$\text{Si}/\text{Al} > 4 \Rightarrow$ klinoptilolit

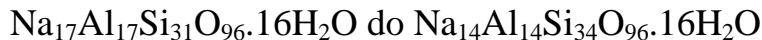
$\text{Si}/\text{Al} < 4 \Rightarrow$ heulandit

ogrevanje do $450 \text{ }^\circ\text{C}$ za 15 ur spremeni Si/Al razmerje in količino M^{2+}

- skupina **phillipsita** (monokl.)



- **analcim** (kubičen)



celica se mu spreminja s temperaturo.

Minerali, nastali pri žarenju glin $T > 900 \text{ }^\circ\text{C}$

- sillimanit - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
- mullit - $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

Določanje stopnje urejenosti v strukturah 1:1

Kaolinit

$$- \{001\} \quad 2\theta = 12,4^\circ \quad d = 7,15 \text{ \AA} \quad I = 100$$

$$\{002\} \quad 2\theta = 24,9^\circ \quad d = 3,5 \text{ \AA} \quad I = 90$$

- z neurejenostjo slabita

$$- \{131\}, \{201\} \quad 2\theta = 35 - 40^\circ$$

$$+ \{003\}$$

\Rightarrow dva trojčka \Rightarrow dobra urejenost

\Rightarrow dva dubleta \Rightarrow slaba urejenost

- vzroki neurejenosti : V_{Al} v strukturi

Hinckleyev indeks kristaliničnosti

$$I = (h_1 + h_2) / h$$

Slika