

Rentgenstaru pulverdifrakcijas metodes illīta, illīta-smektīta noteikšanai un to pielietojums Latvijas māliem

Ilze Vircava¹, Daiga Pipira², Valdis Seglins^{3, 1-3} *Department of Applied Geology, University of Latvia, Agnese Stunda, Riga Biomaterials Innovation and Development Centre, Riga Technical University*

Kopsavilkums. Pētījumā apskatītas sešas illīta, illīta-smektīta fāžu noteikšanas metodes, izmantojot rentgenstaru pulverdifrakcijas datus, veikta to rezultātu savstarpējā korelācija. Metožu aprobācijai izmantoti astoņi Latvijas dažādu mālu paraugi. Noskaidrots, ka pētītajos paraugos ir iespējama illīta trīs fāžu sistēma – labi un vāji kristalizēts illīts, illīts-smektīts un divu fāžu sistēma – labi un vāji kristalizēts illīts. Paraugiem raksturīgs atšķirīgs uzbriestošā smektīta daudzums starp illīta slāņiem.

Atslēgas vārdi: illīts-smektīts, labi kristalizēts illīts, vāji kristalizēts illīts, XRD.

I. IEVADS

Latvijas mālos dominējošais mālu minerāls ir illīts, kas var saturēt trīs fāžu komponenti – labi kristalizēta illīta (LKI), vāji kristalizēta illīta (VKI) un jauktslāņu minerāla illīta-smektīta dabisku maisījumu. Latvijas mālu tehnoloģiskās īpašības ietekmē vairāki faktori – mālvielas īpatsvars un mālu minerālais sastāvs, granulometriskais sastāvs, karbonātu un dzelzs savienojumu piemaisījumi u.c. Mālu materiālu sorbcijas spēju paaugstina smektīta īpatsvars jauktslāņu mālu minerāla illīta-smektīta starpslāņos, tādējādi arī ietekmējot materiālu fizikāli ķīmiskās un mehāniskās īpašības [1], [12], [13], [14], veicot mālu minerālā sastāva analīzi, svarīgi noteikt smektīta daudzumu illīta starpslāņos. No līdzšinējiem Latvijas mālu minerālā sastāva pētījumiem [20] zināms, ka atsevišķos Latvijas mālu paraugos ir identificēti jauktslāņu mālu minerāli, t.sk. illīts-smektīts, tomēr illīta mālu raksturojumam, kas atbilstu mūsdienu tehnoloģiskajām prasībām, nepieciešama pilnīgāka illīta fāžu identifikācija un analīze.

Latvijas mālu minerālā sastāva pētījumos ir pieņemts uzskatīt, ka pirmais illīta 001 bazālais atstarojums un tā forma rentgenstaru pulverdifrakcijas ainās norāda uz vienu illīta vai illīta un illīta-smektīta komponenti, tomēr literatūra par illīta sastāva pētījumiem pasaulē [8], [16], [13], [14] liecina, ka illīta 001 bazālo atstarojumu var veidot vairāki illīta komponenti: labi kristalizēts illīts, vāji kristalizēts illīts, illīts-smektīts ar dažādu illīta-smektīta slāņu sakārtotības pakāpi.

Rentgenstaru pulverdifrakcijas (XRD) ainās maksimums pie $8,84^\circ 2\theta$ (10 \AA) sastāv no diviem galvenajiem komponentiem: platākā VKI pie $8,58^\circ 2\theta$ ($10,3 \text{ \AA}$) un šaurākā LKI pie $8,84^\circ 2\theta$ (10 \AA). Abiem maksimumiem raksturīga Gausa sadalījuma forma [14]. Illīta XRD spektrā novērojamā pīķa pie $8,84^\circ 2\theta$ (10 \AA) asimetrija un nobīde skaidrojama ar VKI, LKI, illīta-smektīta vai citu jauktslāņu minerālu

sajaukumu. Illīts-smektīts pieder pie jauktslāņu mālu minerālu grupas, kam raksturīgi īpaši kristāliskie saaugumi, kuros ir iespējama noteiktu ģenētisko saišu esamība starp jauktslāņu sistēmas komponentiem [6]. Illīta 001 maksimuma formas analīze var tikt izmantota illīta fāžu identifikācijai, izvirzot prasības materiāla sastāva precizēšanai [15], kā arī nogulumu veidošanās apstākļu interpretācijai [7].

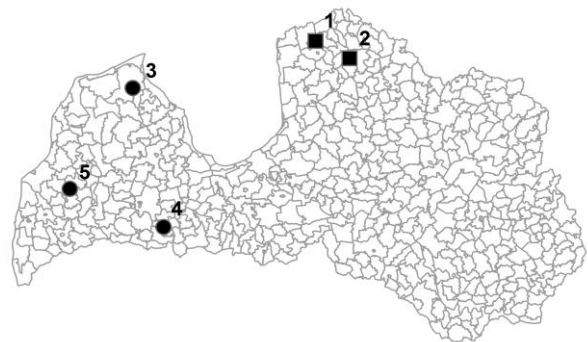
Atkarībā no pētījuma mērķa un nepieciešamās precizitātes, illīta fāžu noteikšanai tiek izmantotas tiešās un netiešās pētījumu metodes. Netiešās pētījumu metodes ļauj salīdzināt reālos difrakcijas datus ar kristālisko struktūru starplakņu attālumu standartiem, nosakot teorētiskās difrakcijas ainas efektus. Šīs metodes ļauj iegūt rezultātus, kas apstiprina vai noliedz priekšstatus par dabā sastopamajām mālu minerālu jauktslāņu struktūrām. Savukārt, izmantojot tiešās pētījumu metodes, iespējams noteikt jauktslāņu mālu minerālu uzbūvi no eksperimentāli iegūtām rentgenogrammām.

Pētījumā veikta ar dažādām tiešām metodēm iegūto datu savstarpēja korelācija, izvērtējot illīta 001 maksimuma asimetrijas atkarību no illīta-smektīta daudzuma, illīta fāžu ietekmi uz XRD ainās novērojamiem illīta nebazālajiem refleksiem, illīta fāžu attiecību, illīta-smektīta daudzumu un uzbriestošo slāņu daudzumu illīta starpslāņos.

II. MATERIĀLI UN METODES

A. Paraugu ieguve un raksturojums

Illīta fāžu un illīta-smektīta daudzuma noteikšanas metožu aprobācijai un ar tām iegūto datu savstarpējai korelācijai no dažāda sastāva 18 kvartāra un 17 devona Latvijas mālu paraugiem izvēlēti astoņi paraugi no 5 iegurām (sk. 1. attēlu).



1.att. Paraugu ņemšanas vietas. Devona mālu iegulas: 1. Planči; 2. Skaņkalne. Kvartāra mālu iegulas: 3. Prometejs; 4. Lielaucē; 5. Laža.

Izvēlētie paraugi satur illītu ar atšķirīgu kristalizācijas pakāpi un dažādu illīta-smektīta daudzumu (sk. 1. tabulu un 2. attēlu).

Divas vidējā devona Burtnieku svītas mālu iegulas – Skaņkalne un Planči, no kurām pētījumam iegūti četri mālu paraugi, atrodas Latvijas ZA daļā (sk. 1. attēlu, 1., 2.). Skaņkalnes iegulā paraugu ieguves dziļums 130–320 cm no zemes virsmas. Vispārējs paraugu (2Skan_130-160, 2Skan_310-320) raksturojums: māli, trekni, raibi līdz sarkanbrūni, sarkani, okerkrāsas, vietām zilganpelēki, ar zilganpelēkām, smilšainām starpkārtām un ieslēgumiem un okerkrāsas plankumiem. Planču iegulā paraugu ieguves dziļums 120–190 cm no zemes virsmas; raksturojums: paraugs 2PI-B_195 – māli, trekni, sarkani un zilganpelēki, ar plankumainu tekstūru, biežiem okerkrāsas plankumiem un zilganpelēku, smilšainu mālu starpkārtām, blīvi, drūpoši; paraugs 2PI-E_120-160 – māli, aleirītiski, sarkani un zilganpelēki, novērojami melni plankumi, ar nelielu smiltis piejaukumu, blīvi.

Trīs kvartāra glaciolimnisko mālu iegulas – Prometejs, Lielaucē un Laža, no kurām pētījumam iegūti četri mālu paraugi, – izvietotas Latvijas D un R daļā (sk. 1. attēlu, 3.-5.). Prometeja iegulas parauga (2.Prom_140-170) ieguves dziļums 140–170 cm no zemes virsmas; raksturojums: māli, trekni, brūni. Lažas iegulas parauga (2.Laza_350) ieguves dziļums 300–350 cm no zemes virsmas; raksturojums: māli, sloksņu (1–2 cm pelēkbrūna sloksne, 3 mm zilganpelēka sloksne), pelēkbrūni. Lielaucē mālu iegulas paraugu ieguves dziļums 150–390 cm no zemes virsmas; raksturojums: paraugs 2Li-150-200 – māli, aleirītiski, gaiši brūni ar okerkrāsas plankumiem; paraugs 2Li-290-390 – māli, aleirītiski, pelēkbrūni, blīvi.

B. Paraugu sagatavošana XRD analīzei

Mālu frakcija (< 2 μm) iegūta, izmantojot standarta, uz Stoksa likumu [4] balstītu, sedimentācijas metodi – dekantēšanu. Iegūtās frakcijas paraugi izžāvēti gaissausi. XRD analīzei sagatavoti teksturēti un neteksturēti paraugi. Mālu minerālu un illīta fāžu identifikācijai veikta teksturēto paraugu apstrāde, tos izkarsējot 400 °C un 550 °C un piesūcinot ar etilēnglikolu. XRD ainu iegūšanai izmantots Pananalytical X'PertPro difraktometrs ar Cu starojumu ($K\alpha_1 \lambda=1,54183\text{Å}$) pie 30 kV un 40 mA rotācijas režīmā, soļa garums 0,05° 2θ, 15 mm apstarotais laukums un slits ar 1° atvērumsu. Neteksturēti paraugi uzņemti 2θ posmā no 2,5–70°, teksturēti paraugi 2θ posmā no 2,5–30°.

C. Labi kristalizēts un vāji kristalizēts illīts

LKI un VKI illīta analīze balstīta uz illīta 001 refleksa formas analīzi, nosakot maksimuma 2θ vērtības [13], [14]. Dažādas kristalizācijas pakāpes illīta un illīta-smektīta fāžu maksimumu matemātiskā modelēšana veikta teksturētiem paraugiem, izmantojot datorprogrammu *Fitik*.

D. Uzbrīstošā smektīta daudzums illīta struktūrās

Pēc illīta fāžu modelēšanas rezultātiem, nosakot katras illīta fāzes centru (2θ), kas atbilst 10 Å un 17 Å slāņu nesakārtotai

slāņmijai, katrai illīta fāzei noteikts uzbrīstošo smektīta slāņu procentuālais daudzums [5].

E. Illīta politipi

Illīta-smektīta un illīta slāņu nesakārtotību var diagnosticēt 2θ posmā no 16–44°, jo šajā posmā, izņemot 060 refleksus, ir identificējami visspēcīgākie šo minerālu nebazālie atstarojumi [3]. Illīta politipu diagnostikai izmantots 2θ posms no 20°–35,5° (2,58 Å) [10].

F. Turbostratisma indekss (TSI)

Smektīta un illīta slāņu nesakārtotība jeb turbostratisma efekts ir redzams XRD ainās, kur nejaucas slāņu rotācijas dēļ var iztrūkt vairāki *hkl* refleksi. Illīta struktūras nesakārtotības pakāpi ir iespējams izteikt ar turbostratisma indeksu (TSI). TSI aprēķina kā illīta 20l un 13l nebazālo refleksu attiecību 2θ posmā no 34–38°, kur vērtību pieaugums norāda uz uzbrīstošo illīta-smektīta slāņu procentuālo palielinājumu [17].

G. Illīta kristalizācijas pakāpe (KP)

Illīta kristalizācijas pakāpes noteikšanai izmantota illīta 001 un 002 maksimumu intensitāšu attiecība teksturētos paraugos [19].

H. Illīta kristalizācijas indekss (KI)

Illīta kristalizācijas indeksa (Kublera indekss) noteikšanai izmantota 001 illīta refleksa formas analīze [2], aprēķinot illīta 001 pilnu pusplatumu pie maksimuma pusintensitātes (PPPI) [11].

III. REZULTĀTI UN DISKUSIJA

Iegūtās illīta 001 maksimuma vērtības (sk. 1. tabulu) norāda uz labi kristalizētu illīta klātbūtni analizētajos paraugos, bet TSI un KI norāda, ka paraugi, kas satur LKI, var saturēt arī VKI un illītu-smektītu, tādējādi, nosakot tikai 2θ vērtību 001 illīta maksimumam, nav iespējams spriest par illīta fāžu attiecību un ir nepieciešama illīta fāžu modelēšana 001 illīta maksimumam.

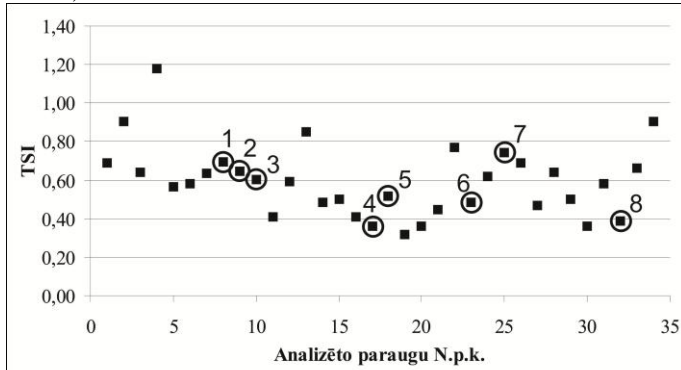
1. TABULA

ILLĪTA 2THETA, TURBOSTRATISMA INDEKSA (TSI), KRISTALIZĀCIJAS PAKĀPES (KP) UN KRISTALIZĀCIJAS INDEKSA (KI) VĒRTĪBAS

Paraugs	2Theta	TSI	KP	KI
2Skan_130-160	8,77	0,74	3,22	0,82
2Skan_310-320	8,82	0,39	3,43	0,84
2PI-E_120-160	8,74	0,52	4,03	0,89
2PI-B_195	8,72	0,36	5,36	0,89
2Laza_350	8,74	0,69	3,93	0,78
2Li_150-200	8,70	0,65	2,97	0,89
2Li_290-390	8,78	0,60	2,89	1,02
2Prom_140-170	8,70	0,49	3,42	0,91

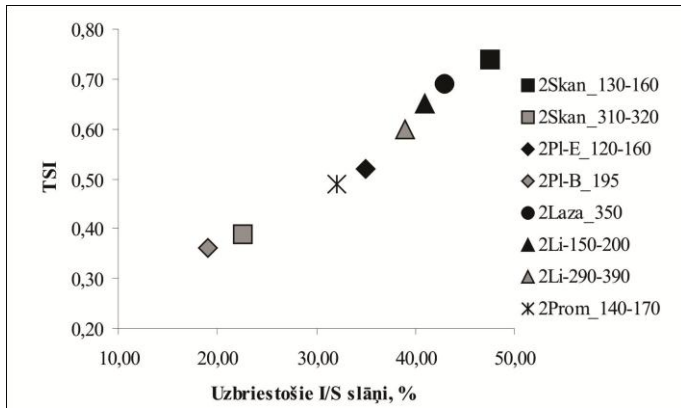
Analizētajos Latvijas mālaino nogulumu paraugos TSI vērtības atrodas 1,20–0,30 robežās (sk. 2. attēlu), norādot uz

kopējo uzbriestoša smektīta slāņu īpatsvaru illīta struktūrās. Visaugstākais TSI konstatēts Strēļu iegulas mālos, kas krasi izceļas starp kopējām vērtībām, tādēļ XRD metožu aprobācijai un rezultātu savstarpējai korelācijai izvēlēti kvartāra un devona perioda mālu paraugi, kuru TSI ir 0,74–0,36 (sk. 1. tabulu).



2.att. Uzbriestoša smektīta daudzums illīta-smektīta starpslāņos. Izvēlētie kvartāra un devona mālu paraugi: 1, 2Laza_350; 2, 2Li-150-200; 3, 2Li-290-390; 4, 2PI-B_195; 5, 2PI-E_120-160; 6, 2Prom_140-170; 7, 2Skan_130-160; 8, 2Skan_310-320.

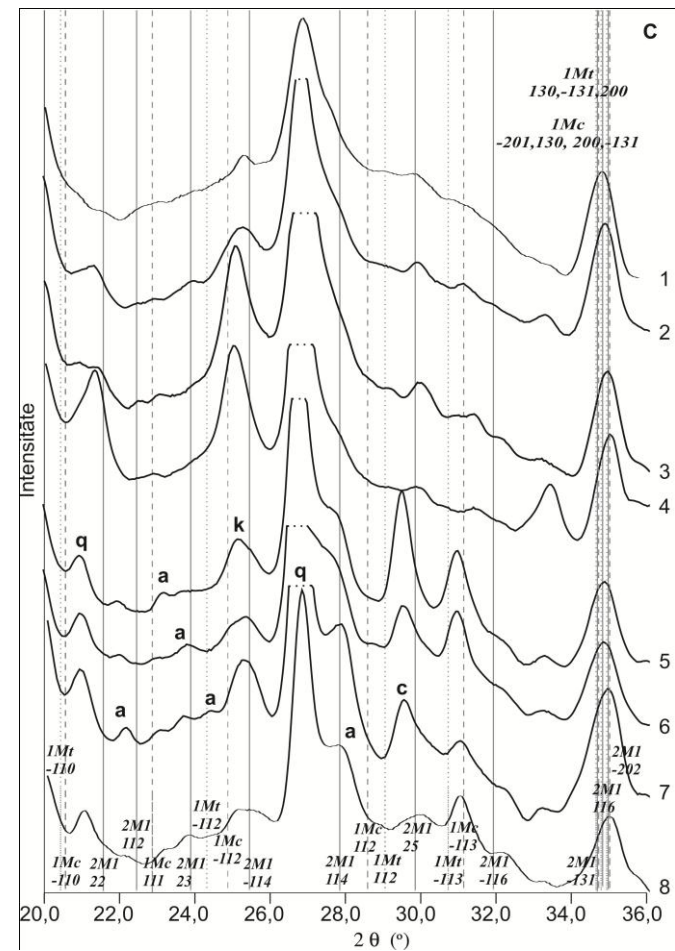
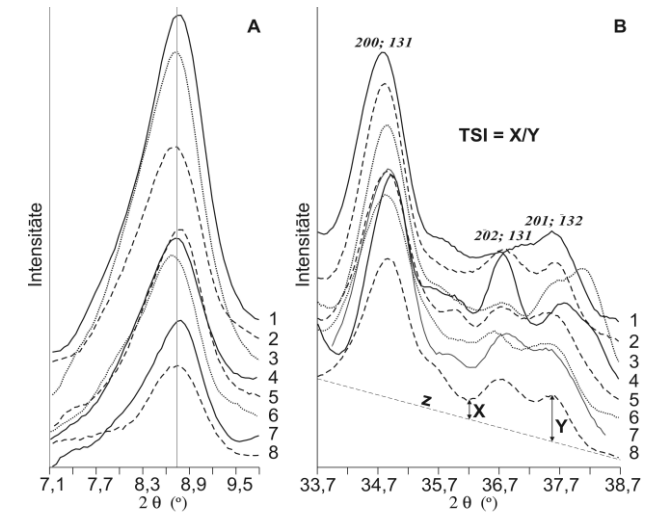
Kā norāda R. C. Reynolds [17], TSI vērtības ir tieši atkarīgas no uzbriestošo illīta-smektīta slāņu satura, kas 8 izvēlētajos paraugos sastāda 19–47% (sk. 3. attēlu), norādot uz uzbriestošo smektīta slāņu īpatsvara daudzveidību illīta-smektīta sastāvā.



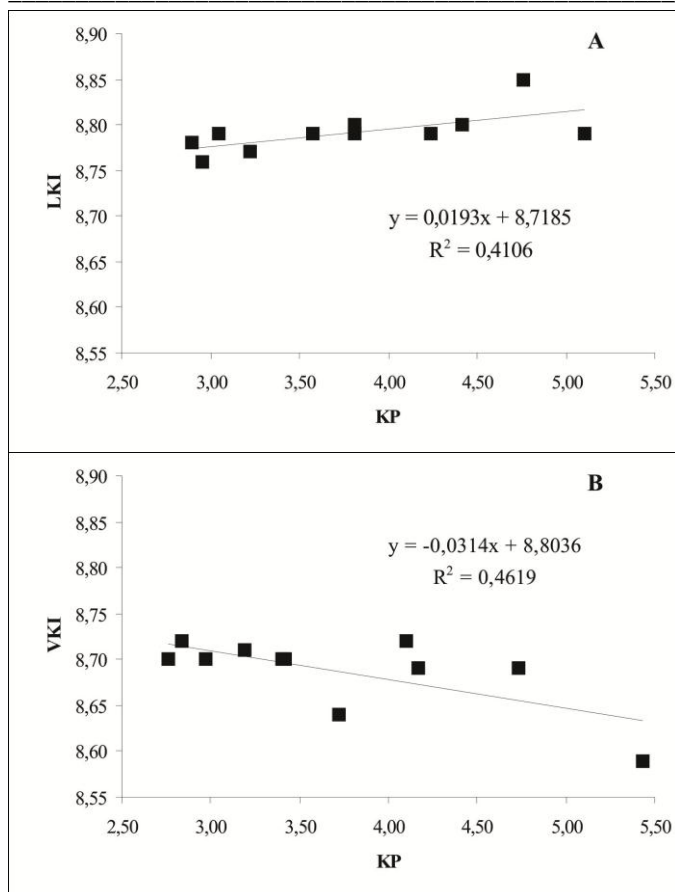
3.att. TSI atkarība no uzbriestošo illīta-smektīta slāņu procentuālā daudzuma illīta starpslāņos.

Illīta 001 bazālā atstarojuma maksimuma asimetrija un 20l, 13l refleksu sadalījums XRD ainās (sk. 4. attēlu, A, B) norāda uz trīs illīta fāžu (LKI, VKI, illīts-smektīts) nevienlīdzīgu sadalījumu (sk. 4. attēlu, A). LKI dominante pār VKI un illītu-smektītu novērojama XRD ainās (sk. 1. tabulu) ar augstākiem illīta nebazālo refleksu maksimumiem (sk. 4. attēlu, C), uz ko norāda 2θ vērtība, piemēram, paraugā 2Skan_310-320. Tomēr illīta nebazālo refleksu identifikāciju kvartāra mālu paraugos (sk. 4. attēlu, C, 5-8) ierobežo paaugstināts karbonātu un endogēno fāžu piejaukums. Tādējādi illīta nebazālo atstarojumu droša identifikācija bez paraugu iepriekšējas apstrādes ir iespējama tikai devona mālu paraugiem (sk. 4. attēlu, C, 1-4), kur paraugos ar viszemāko uzbriestošo smektīta slāņu daudzumu konstatēti illīta 1Mt politīpam raksturīgie maksimumi (sk. 4. attēlu, C, 1, 3). Savukārt XRD

ainās kopumā nav novērojama sakarība starp illīta nebazālo refleksu intensitāti un TSI, jo illīta nebazālo atstarojumus 2θ posmā no 20°–35,5° veido illīta fāžu attiecība.



4.att. A, Illīta 001 refleksa asimetrija neteksturētos paraugos. B, Illīta politīpu attiecība atšķirīga sastāva un ģenēzes nogulumu paraugos. C, Illīta 20l, 13l refleksu rentgenstaru difrakcijas posms un illīta-smektīta turbostratisko kārtu sajaukums. 1, 2PI-B_195; 2, 2PI-E_120-160; 3, 2Skan_310-320; 4, 2Skan_130-160; 5, 2Li-290-390; 6, 2Li-150-200; 7, 2Laza_350; 8, 2Prom_140-170. Illīta politīpam raksturīgo nebazālo maksimumu atrašanās vieta: 2M_l – nepārtraukta līnija; 1Mc_v – pārtraukta līnija; 1Mt_v – punktēta līnija. a, albīts; c, kalcīts; k, kaolinīts; q, kvarecs; z, spektra pamatne.



5.att. LKI un VKI 2theta vērtību korelācija ar illīta kristalizācijas pakāpi (KP): **A**, labi kristalizētam illītam (LKI); **B**, vāji kristalizētam illītam (VKI).

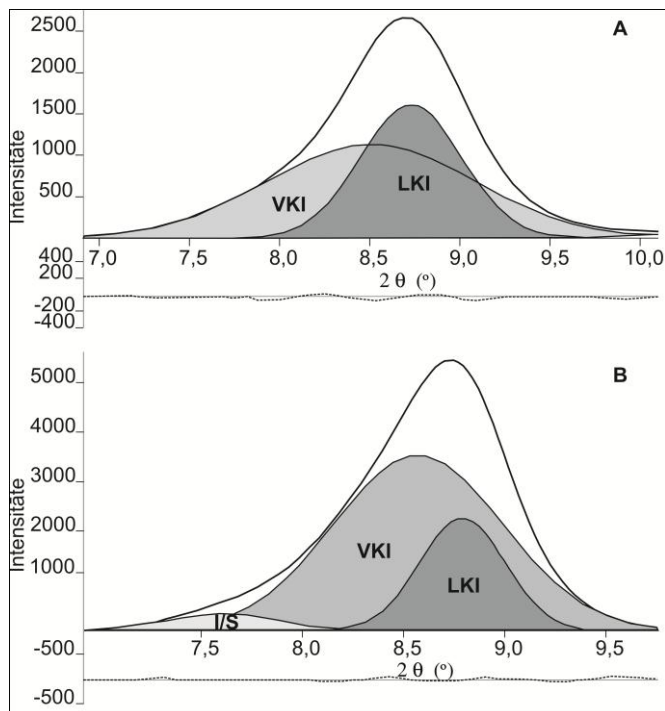
Starp illīta kristalizācijas pakāpi (KP) un illīta 001 maksimuma formu ir novērojama sakarība – jo augstākas KP vērtības, jo simetriskāks illīta maksimums pie 10 Å, kas norāda uz mazāku illīta-smektīta piejaukumu. Tomēr 2θ illīta 001 maksimuma vērtību, kas atbilst LKI un VKI, un KP korelācija ir nosacīta (sk. 5. attēlu), jo illīta fāžu attiecību nosaka paraugu ģenēze, piederība noteiktiem veidošanās apstākļiem. Vājā korelācija starp LKI, VKI un KP norāda uz to, ka illīta maksimumu intensitāšu vērtības ne vienmēr ir saistītas ar illīta kristalizācijas pakāpi un var tikt saistītas ar trešās illīta-smektīta fāzes piejaukumu, jo iegūtās 2θ vērtības ir noteiktas augstākajam illīta 001 maksimuma punktam, kas raksturīgas labi vai vāji kristalizētā illīta maksimumam, un nav raksturojošas illīta kreisā spārņa formai.

Pēc I. Abadas [18] datiem KI vērtības 0,78–1,02 (sk. 1. tabulu) atbilst illīta daudzumam <60–80% jauktslāņu illīta-smektītā, līdz ar to smektīta saturs var būt lielāks par 20%, kas atbilst arī kopējam smektīta procentuālajam saturam jauktslāņu illīta-smektītā analizētajos paraugos (sk. 3. attēls).

Divos paraugos (Skan_130-160, 2PI-B_195) katrai modelētajai illīta fāzei (sk. 6. attēlu un 2. tabulu) veikts uzbriestošā smektīta daudzuma aprēķins [5] (1), (2), kuru summa ir tuvu uzbriestošā smektīta (S) procentuālajam daudzumam pēc TSI: 47,5% Skan_130-160 un 19% 2PI-B_195 (sk. 3. attēlu).

$$S_{Skan_130-160} = 22,5\% S_{LKL} + 12,0\% S_{VKI} + 10,0\% S_{IS} = 44,5\% \quad (1)$$

$$S_{2PI_B_195} = 10,0\% S_{LKL} + 14,0\% S_{VKI} = 24,0\% \quad (2)$$



6.att. Illīta fāžu modelēšanas piemērs: **A**, 2PI-B_195; **B**, 2Skan_130-160.

2. TABULA

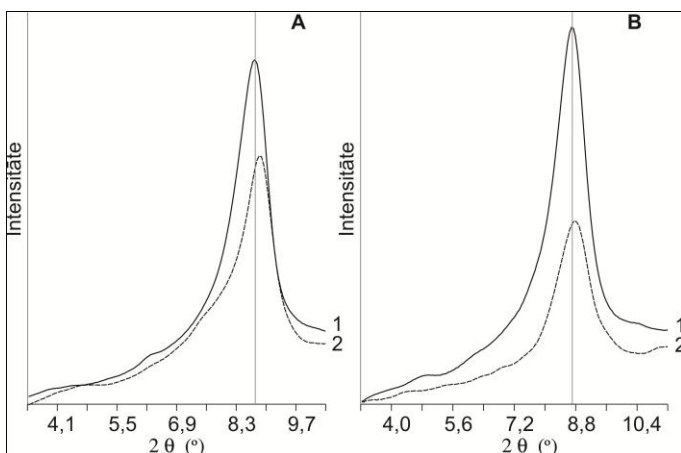
MODELĒTO FĀŽU MATEMĀTISKĀS VĒRTĪBAS UN UZBRIESTOŠĀ SMEKTĪTA DAUDZUMS (%)

Fāze	Maksimuma formas parametri	2Skan_130-160	2PI-B_195
Illīts-smektīts	h	339,82	-
	centrs	7,62	-
	PPPI	0,33	-
	smektīta slāņi (%)	22,5	-
Vāji kristalizēts illīts	h	3517,86	941,30
	centrs	8,57	8,43
	PPPI	0,49	0,65
	smektīta slāņi (%)	12,0	14,0
Labi kristalizēts illīts	h	2251,15	1758,06
	centrs	8,79	8,73
	PPPI	0,25	0,34
	smektīta slāņi (%)	<10,0	10,0

Arī M. Džabojedofs ar līdzautoriem [11] norāda uz labu korelāciju starp KI un smektīta daudzumu jauktslāņu illīta-smektītā.

Tomēr KI korelācija ar citiem illīta fāžu parametriem analizētajos paraugos ir problemātiska, jo, kā rāda illīta maksimuma pie 10 Å modelēšanas rezultāti (sk. 6. attēlu, A), paraugos ir iespējama ne tikai trīs, bet arī divu komponentu illīta sistēma. Šo sistēmu veido labi un vāji kristalizēts illīts, līdz ar to iegūtie KI rezultāti nav izmantojami paraugiem, kuri nesatur jauktslāņu illītu-smektītu. Korelācija starp KI un TSI nav pamatota, jo TSI raksturo kopējo uzbriestošā smektīta daudzumu illīta fāžu starpslāņos. Tas norāda, ka kristalizācijas indekss ir empīrisks un tā vērtības nav attiecināmas uz minerālu struktūru [9] vai arī ir izmantojams nogulumiem, kuros ir viena illīta-smektīta fāze. Arī A. Meiners un B. Velde [2] atzīmē, ka KI izmantošana jāaplūko kritiski un tas ir izmantojams tikai vispārējās paleoģeogrāfiskās rekonstrukcijās.

Uz smektīta klātbūtni vai tā iztrūkumu illīta starpslāņos norāda ne tikai TSI, bet arī maksimuma asimetrija, kas veidojas paraugus piesūcinot ar etilēnglikolu (sk. 7. attēlu, A). Paraugos, kuri nesatur illītu-smektītu, pēc piesūcināšanas ar etilēnglikolu maksimuma asimetrija pie 10 Å neveidojas (sk. 7. attēlu, B). Pēc A. Meinersa un B. Veldes [2] datiem, piesūcinot dabīgas cilmes paraugus ar etilēnglikolu, platu pīķu, kuru pilns pusplatums pie maksimuma pusintensitātes (PPPI) ir $> 0,4^\circ 2\theta$, parādīšanās XRD spektros pie $8,585^\circ 2\theta$ ($> 10,2$ Å), pīķa pozīcijai paliekot nemainīgai, salīdzinot ar nepiesūtinātu paraugu, norāda uz vāji kristalizēta illīta klātbūtni. Labi kristalizēts illīts ir ar nelielu pīķa platumu $< 0,4^\circ 2\theta$. Plats pīķis norāda uz mazu graudiņu izmēru vai starpslāņu smektīta klātbūtni struktūrās, kas nav pilnībā uzbriedušas etilēnglikola iedarbībā. Ja pīķi ievērojami nemaina pozīciju, illīts satur tikai dažus smektīta slāņus, kuri pilnībā neuzbriest, vai arī tas sastāv no ļoti maziem kristāliem (sk. 7. attēlu, B) [2]. Iegūto illīta fāžu modeļu (sk. 6. attēlu) vērtību (sk. 2. tabulu) sakritība ar teorētiskajām vērtībām pēc A. Meinersa un B. Veldes [2] datiem liecina par iegūto rezultātu korektumu.



7.att. Illīta 001 refleksa asimetrija tekstūrētos un tekstūrētos ar etilēnglikolu piesūcinātos paraugos: A, 2Skan_130-160; B, 2Pl-B_195.

Modelēto datu precizitāti apstiprina to sakritība ne tikai ar literatūrā pieejamiem datiem par raksturīgajiem illīta fāžu parametriem un vērtībām, bet arī ar uzbriestošā smektīta slāņu daudzuma aprēķina rezultātiem [5] katrai illīta fāzei un TSI vērtībām (1), (2), (sk. 1. tabulu).

Illīta fāžu un uzbriestošā smektīta daudzuma mainība analizētajos paraugos norāda ne tikai uz rezultātu atšķirību paraugiem, kas raksturo dažādas iegulas, bet arī iegūto rezultātu dažādību vienas mālu iegulas ietvaros. Domājams, ka tas ir saistīts ar nogulumu sedimentācijas un pēsedimentācijas īpatnībām, kas ietekmēja nogulumu granulometriskā sastāva mainību.

IV. SECINĀJUMI

Iegūtie rezultāti paver jaunas iespējas Latvijas mālu iegulu sedimentācijas apstākļu izpētē, kā arī noteikta sastāva mālu meklēšanā. Turpmākajiem illīta fāžu pētījumiem Latvijas mālos no rentgenstaru pulverdifrakcijas metodēm izmantojama trīs metožu kombinācija – illīta fāžu modelēšana, uzbriestošā smektīta daudzuma aprēķins katrai illīta fāzei [5] un iegūto rezultātu summas korelācija ar TSI. Savukārt illīta kristalizācijas indeksa izmantošanai ir nepieciešams papildus veikt datu korelāciju vismaz vienas mālu iegulas robežās. Illīta fāžu satura mainību autori skaidro ar nogulumu granulometriskā sastāvu un iegulu veidošanās apstākļiem.

PATEICĪBAS

Autori izsaka pateicību par finansiālo atbalstu Valsts pētījuma programmai „Vietējo resursu (zemes dziļi, meža, pārtikas un transporta) ilgtspējīga izmantošana – jauni produkti un tehnoloģijas (NatRes)” apakšprojektam Nr.1 „Jaunu tehnoloģiju izstrādāšana inovatīvu produktu radīšanai no Latvijas zemes dziļi resursiem (ZEMES DZĪLES)”, projekta Nr. Y3-26491-110.

LITERATŪRAS SARAKSTS

1. Bergaya, F., Theng, B. K. G., Lagaly, G. *Handbook of clay science*. Oxford : Elsevier, 2006. 1224 pp.
2. Meunier, A., Velde, B. *Illite*. Berlin : Springer-Verlag, 2004. 286 pp.
3. Moore, D. M., Reynolds, R. C. *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals (2nd edition)*. New York : Oxford University Press, 1997. 378 pp.
4. Murray H. H. *Applied clay mineralogy: occurrences, processing, and application of kaolins, bentonites, palygorskite-sepiolite, and common clays*. Oxford : Elsevier, 2007. 180 pp.
5. Крутова, Г. И., Казаков, В. И. *Методические указания по исследованию глинистых минералов методом дифрактометрии*. Москва : УДН, 1984.
6. MacEwan, D. M., C., Ruiz Amil, A., Brown, G. *Interstratified clay minerals. In: X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals (2nd edition)*. Mineralogical Society, London, 1961. p. 393-445.
7. Aldega, L. Detrital illite crystals identified from crystallite thickness measurements in siliciclastic sediments. *American Mineralogist*, 2005, vol. 90, N 10, p. 1587-1596.
8. Barré, P., Velde, B., Abbadie, L. Dynamic role of “illite-like” clay minerals in temperate soils: facts and hypotheses. *Biogeochemistry*, 2007, vol 82, N 1, p. 77-78.
9. Drits, V., Šrodoň, J., Eberl, D. D. XRD measurement of mean crystallite thickness of illite and illite/smectite: reappraisal of the Kubler index and the Scherrer equation. *Clays and Clay Minerals*, 1997, vol. 45, N 3, p. 461-475.

10. **Grathoff, G. H., Moore, D. M.** Illite polytype quantification using WILDFIRE calculated x-ray diffraction patterns. *Clays and Clay Minerals*, 1996, vol. 44, N 6, p. 835-842.
11. **Jaboyedoff, M., Bussy, F., Kübler, B., et. al.** Illite „crystallinity” revisited. *Clays and Clay Minerals*, 2001, vol. 49, N 2, p. 156-167.
12. **Jullien, M., Raynal, J., Kohler, É., Bildstein, O.** Physicochemical Reactivity in Clay-Rich Materials: Tools for Safety Assessment. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, 2005, vol 60, N 1, p. 107-120.
13. **Lanson, B.** Decomposition of experimental x-ray diffraction patterns (profile fitting): a convenient way to study clay minerals. *Clays and Clay Minerals*, 1987, vol 45, N 2, p. 132-146.
14. **Lanson, B., Velde, B., Meunier, A.** Late-stage diagenesis of clay minerals as seen by decomposition of x-ray diffraction patterns: contrasted behaviors of sedimentary basins with different burial histories. *Clays and Clay Minerals*, 1998, vol 46, N 1, p. 69-78.
15. **Liu, Y., Zhang, B., Li, C., Hu, F., Velde, B.** Long-Term Fertilization Influences on Clay Mineral Composition and Ammonium Adsorption in a Rice Paddy Soil. *Soil Science Society of America Journal*. 2008, vol 72, N 6, p. 1580-1590.
16. **Meunier, A., Lanson, B., Beaufort, D.** Vermiculitization of smectite interfaces and illite layer growth as a possible dual model for illite-smectite illitization in diagenetic environments: a synthesis. *Clays and Clay Minerals*, 2000, vol 35, N 3, p. 573-586.
17. **Reynolds, R. C., Jr.** X-ray diffraction studies of illite/smectite from rocks, < 1 μm randomly oriented powders, and < 1 μm oriented powder aggregates: the absence of laboratory-induced artifacts. *Clays and Clay Minerals*, 1992, vol 40, N 4, p. 387-396.
18. **Abad, I.** Physical meaning and applications of the illite Kübler index: measuring reaction progress in low-grade metamorphism. *In: Seminarios de la Sociedad Española de Mineralogía*, Jaén, España, 11-12 de septiembre, 2007. Diagenesis and Low-Temperature Metamorphism. Theory, Methods and Regional Aspects. Jaén, 2007, p. 53-64.
19. **Graff-Petersen, P.** *Lermineralogien i de limniske jurasedimenter på Bornholm*. Ph.D. thesis. Copenhagen, 1961. 149 pp.
20. **Stinkule, A.** *Mineralogiski un kristālķīmiski Latvijas mālu pētījumi*. Rīga : Latvijas Universitāte, 1996. Latvijas Ģeoloģijas fonda inv. Nr. 11545, 50 lpp.

Ilze Vircava, Dr. geol. 2010
Major field of study – clays and clay materials, illite, smectite mineralogy
RESEARCHER, Department of Applied geology,
University of Latvia
Address: Alberta 10, Riga, LV 1010, Latvia
e-mail: ilze.vircava@llu.lv

Daiga Pipira, BSc. geol. 2010
SCIENTIFIC ASSISTANT, Department of Applied geology,
University of Latvia
Address: Alberta 10, Riga, LV 1010, Latvia
e-mail: daiga_pipira@inbox.lv

Valdis Seglins, Dr. geol. 1986,
PROFESSOR, HEAD of Department of Applied geology
University of Latvia
Address: Alberta 10, Riga, LV 1010, Latvia
e-mail: valdis.seglins@lu.lv

Agnese Stunda, Msc. ing. 2008
RESEARCHER, Riga Biomaterials Innovation and Development Centre
Riga Technical University of Latvia
Address: Pulka 3/3, Riga, LV 1007, Latvia
e-mail: agnese.stunda@rtu.lv

Ilze Vircava, Daiga Pipira, Valdis Seglins, Agnese Stunda. X-ray Powder Diffraction Methods of Illite, Illite-smectite Determination and their Application to Clays of Latvia

There is a number of factors having an influence on technological quality of clay materials – mineral composition, proportion of clayey substance, grain-size composition, admixture of carbonates and iron compounds etc. Increased amount of smectite in interlayer of mixed-layer clay mineral illite-smectite affects sorption properties of clays and consequently influences physico-chemical and mechanical properties of clay materials. The six X-ray powder diffraction based methods (determination of swelling smectite interlayer amount in illite structures, detection of illite polytype, turbostratic index (TSI), crystallinity degree of illite (KP), illite crystallinity index (KI), illite phases modeling) are applied for characterization of illite and illite-smectite phases.

Mutual correlation of data obtained is performed; correlation between amounts of swelling smectite interlayer amount in modeled illite phases – well and poor crystallized illite, illite-smectite and TSI is observed. Illite phase modeling is performed by software *Fitik*. Good correlation between KI and other calculation methods of smectite amount in illite interlayers was not found.

Approaches are approved using eight samples of Latvian clays. Three phase illite system – well crystallized illite, poor crystallized illite, illite-smectite and two phase illite system – well and poor crystallized illite are recognized in the samples examined. Illite phases and content of swelling smectite in illite interlayer are variable both in the samples from different clay deposits and also within the same deposit. The aforementioned is supposed to be related to different grain-size composition caused by different conditions during sedimentation and post-sedimentation process.

Илзе Вирицава, Даига Пипира, Валдис Сеглинш, Агнесе Стунда. Методы рентгенопорошковой дифракции для определения иллита, иллита-сметита и использование на глинах Латвии

На технологические свойства глин влияют минералогический состав глин, количество глинистого материала, гранулометрический состав, примеси – количество карбонатов и соединений железа и другие факторы. Количество смектита в межслоях смешанно-слоистого глинистого минерала иллита-сметит повышает сорбционные свойства материала и влияет на физико-химические и механические свойства получаемого глинистого материала.

Для характеристики фаз иллита и иллита-сметита использованы методы основанные на данные порошковой рентгеновской дифракции: определение количества набухающего смектита в структурах иллита, определение политипов иллита, расчет индекса турбостратисма (TSI), степени кристаллизации иллита (KP), индекса кристалличности иллита (KI), а также моделирование фаз иллита. В исследовании проведена взаимная корреляция полученных данных. Показано, что количество набухающего смектита в структурах иллита – хорошо и слабо окристаллизованном иллите, иллите-сметите коррелирует с TSI. Моделирование фаз иллита осуществлялось с помощью компьютерной программы *Fitik*. Хорошая корреляция между KI и другими параметрами уточнения количества смектита в межслоях иллита не найдена.

Для апробации методов использованы восемь глинистых образцов из Латвии с различным количеством набухающего смектита между слоями иллита. В исследуемых образцах констатированы трехфазовые – иллит с высокой и низкой степенью кристалличности, иллит-сметит и двухфазовые – иллит с высокой и низкой степенью кристалличности – системы иллита. Наблюдались различия фаз иллита и количества набухающего смектита не только между различными залежами, но также и их неоднородность в пределах одной залежи. Предполагается что упомянутые различия связаны со своеобразием седиментации и постседиментации осадочных пород, что повлияло на их гранулометрический состав.