

SAMPLE PREPERATION FOR ILLITE POLITYPE STUDIES

PARAUGU SAGATAVOŠANA ILLĪTA POLITIPU PĒTĪJUMIEM

Ilze Lūse, Msc. geol., lector,
Institute of Soil and Plant Sciences, Faculty of Agriculture,
Latvia University of Agriculture,
Liela iela 2, Jelgava, LV-3001, Latvia,
tel.: +371 29278673 e-mail: ilze.luse@llu.lv

Valdis Segliņš, Professor, Dr.sc.geol.
Department of Applied Geology, Faculty of Geography and Earth sciences,
University of Latvia,
Alberta iela 10, Riga, LV-1010, Latvia,
e-pasts: valdis.seglins@lu.lv

Agnese Stunda, Msc. ing, research assistant,
Riga Technical University Riga Biomaterials Innovation and Development Center,
Pulka iela 3/3, Riga, LV-1007, Latvia,
e-mail: agnese.stunda@rtu.lv

Līga Bērziņa-Cimdiņa, Assoc.professor, Dr.sc.ing.
Riga Technical University Riga Biomaterials Innovation and Development Center,
Pulka iela 3/3, Riga, LV-1007, Latvia,
e-mail: liga.berzina-cimdina@rtu.lv

Atslēgas vārdi: illīta politipi, frakcionēšanas metodes, rentgenstaru pulverdifrakcija

Ievads

Illīts kopā ar kaolinītu, hlorītu un smektītu ir viens no četriem galvenajiem mālu minerāliem mālainajos nogulumos un nogulumiežos [9]. Illīts ir nozīmīgs komponents mūsdienu nogulumos un senajos slānekļos, kā arī svarīgs diaģenētisks un detritisks minerāls zemu temperatūru sedimentācijas sistēmās. Illīts var veidoties dažādos minerogēnētiskajos apstākļos [22] un tā augšanas procesu var ietekmēt galvenokārt divi faktori: ķīmiskās vides jeb sedimentācijas sistēmas specifiskums (slēgta vai atvērta) un kristalizācijas ilgums [17]. Bet vēl joprojām ir maz pētīti illīta veidošanās apstākļi un tā ķīmiskā un fizikālā noturība. Pētījumos ir noskaidrots, ka diaģenētiskā illīta ķīmisko sastāvu var izmatot raksturojot to fluīdu ķīmijas vidi, kas ir veidojuši illītu [11], bet, kopumā, joprojām nav iespējams identificēt illītu vadoties tikai pēc tā ķīmiskā sastāva [17]. Šajā gadījumā vērtīgu papildus informāciju sniedz illīta struktūranalīze. Līdzšinējos pētījumos [5; 11] illīta politipu kvantifikācija ir ļāvusi nošķirt diaģenētiskas cilmes illītu no mehāniski drupināta un pārnesta materiāla (detritisks illīts). Šādi pētījumi ir sekmīgi veikti Ilinoisas baseina Paleozoja slānekļos konstatējot 3 illīta politipus $1M_d$, $1M$ un $2M_1$ un tika noskaidrots, ka illīta $1M_d$ un $1M$ politipi ir diaģenētiskās cilmes, bet illīta $2M_1$ politips ir mehāniski drupināta un pārnesta

materiāla jeb detritiskas cilmes [11]. Jaunākajos pētījumos illīta politipu noteikšana tiek izmantota dažādās paleovides rekonstrukcijās šādiem mērķiem nosakot illīta 1M struktūrām diaģenētisko vecumu, bet 2M₁ struktūrām - materiāla pirmavota vecumu. Illīta 1M struktūras var tikt izmantotas atšķirīgu fizikālo apstākļu rekonstrukcijās ilitizācijas laikā, kur strukturālās variācijas ir pieskaitāmas pie abiem šķīšanas un izgulsnēšanās mehānismiem, kas var izpausties kā izmaiņas cietajā fāzē [7]. Kopumā, illīta pētījumi norāda uz šo minerālu kā uz jutīgu paleovides indikatoru, kas potenciāli var tikt izmantots arī Latvijas mālaino nogulumu uzkrāšanās paleovides rekonstrukcijās. Līdzīgas detalitātes pētījumi Latvijā līdz šim nav veikti, kas ir skaidrojams ar tehniskā aprīkojuma un eksperimentālās bāzes nepietiekamību mālu mineraloģijas mūsdienīgai pētniecībai.

Vairāki autori ir atzinuši, ka augstākas izšķirtspējas eksperimentālo rezultātu iegūšanai ir jāveic paraugu sagatavošana vairākos posmos: jānodala vajadzīgā frakcija, jāveic suspensijas flokulēšana, un precīzi jā sagatavo analizējamie paraugi rentgenstaru pulverdifrakcijas (turpmāk tekstā – XRPD) analīzei [11]. Atzīmējams, ka dažādu autoru veiktajos illīta politipu pētījumos frakcionēšanas metodes, izmantoto frakciju izmēri, kā arī paraugu sagatavošana XRPD analīzei atšķiras. Tas ir skaidrojams ar salīdzinoši neilgo illīta politipu pētījumu vēsturi dažādām paleorekonstrukcijām, pētīto nogulumu mineraloģisko sastāvu un ir atkarīgs no pētījumam izvirzītā mērķa.

Ņemot vērā, ka illīts ir viens no izplatītākajiem mālu minerāliem un ir sastopams dažādās sedimentācijas vidēs, tā izdalīšanai konkrētajos pētījumos ir nepieciešama īpaši sagatavota metodika. Iepriekš veiktie eksperimenti norādīja, ka nepietiekoši ir atsevišķi risinājumi paraugu sagatavošanas gaitā un ir izstrādājama kompleksa pieeja. Iepriekš veiktie pētījumi norāda, ka mālu paraugu sagatavošana jāveic kompleksi, nevis tikai atsevišķi pa paraugu sagatavošanas posmiem. Metožu kompleksu atlases nepieciešamību apstiprināja pirmie mēģinājumi izdalīt ar illītu bagātās frakcijas un uzņemt XRPD spektrus – eksperimentālos pētījumos iegūtie XRPD spektri bija nepārskatāmi, jo analizējamās fāzes bija ar zemu intensitāti. Turpmāko eksperimentu gaitā tika noskaidrots, ka ievērojama daļa paraugu pat frakcijās zem 1µm satur primāro minerālu fāzes un karbonātus, kas paraugu frakcionēšanas gaitā sekmēja koagulācijas procesu. Literatūrā koagulācijas vai flokulācijas procesu mazināšanai ir aplūkoti dažādi ķīmiskie reaģenti, bet mūsu pieredze norāda, ka mālu minerālu struktūru pētījumos, jo īpaši frakcijās mazākās par 1µm, ir jāizvairās no ķīmisko reaģentu lietošanas. Papildus veiktie eksperimenti norāda, ka pat nelielā koncentrācijā ķīmiskie reaģenti var ietekmēt ne tikai mālu minerālus, bet arī XRPD spektru izšķirtspēju un minētais norāda uz nepieciešamību izstrādāt illīta struktūranalīzei piemērotu pētījumu metodiku un to aprobēt Latvijas mālaino nogulumu pētījumiem.

Materiāli un metodes

Lai iegūtu reprezentatīvus paraugus illīta politipu analīzei tikai veikta secīga paraugu sagatavošana, sākotnēji paraugus frakcionējot. Visbiežāk mālaino **paraugu frakcionēšanas** gaitā tiek izmantoti dažādi ķīmiskie reaģenti, kas ļauj novērst paraugos esošo karbonātu vai organisko vielu klātbūtnes izraisītu flokulāciju vai koagulāciju. Tomēr, ņemot vērā pētījuma uzdevumu – analizēt nevis mālu frakciju kvantitatīvo daudzumu attiecībā uz kopējo parauga granulometrisko sastāvu, bet gan šajās frakcijās esošās minerālās fāzes kvantitatīvo daudzumu un illīta politipu attiecību, līdz šim visbiežāk pielietotās frakcionēšanas metodes nedeva vēlamos rezultātus. Tika konstatēts, ka ķīmiskie reaģenti var ietekmēt gan mālu minerālu

struktūras, gan fāzu kvantitatīvās attiecības analizējamā frakcijā. Tādēļ tika veikta pētāmo paraugu dekantēšanas eksperimentu sērija, izmantojot dažādas līdz šim līdzīgos pētījumos izmantotās metodes un, nosakot šajās metodēs izmantoto ķīmisko reaģentu ietekmi uz mālu minerālu struktūrām un XRPD datiem.

Vispirms fracionēšanas eksperimentiem tika atlasīti „problemātiskie” paraugi ar augstu karbonātu un primāro fāzu piejaukumu. Gaissausus paraugus maisot un kvartējot izsijāja caur 125µm sietu, iegūstot fracionēšanai nepieciešamo vidējota parauga daudzumu (50 g), kurš tika kvantitatīvi pārnesti 1 litra vārglāzē un apliets ar 800 ml bidestilētu ūdeni. Šādi tika sagatavoti paraugi katram fracionēšanas eksperimentam, kuros katrā tika izmantots atšķirīgs dispersants (1.tabula): 0,4 un 4% [Na(PO₃)₆] ūdens šķīdums, NH₄OH, nosakot šo dispersantu ietekmi uz kopējo XRPD spektru kvalitāti, bet vienā no eksperimentiem dispersantu vietā tika izmantota paraugu trīskārša skalošana ar bidestilētu ūdeni. Ņemot vērā, ka karbonāti un organiskā viela tiek uzskatīti par traucējošiem paraugu fracionēšanas gaitā, 2 paraugiem pirms paraugu trīskāršas skalošanas un fracionēšanas tika veikta karbonātu šķīdināšana, pirmajā variantā izmantojot ledus etiķskābi, bet otrajā sālsskābi. Līdzīgi tika veikta paraugos esošās organiskās vielas šķīdināšana, pirmajā variantā to šķīdinot ar ūdeņraža pārskābi [1], bet otrajā ar nātrijaperodisulfātu [16].

1. tabula

Fracionēšanas eksperimentos lietoto ķīmisko reaģentu izmantošanas secība

Eksperiments	Karbonātu šķīdināšana		Organikas šķīdināšana		Paraugu disperģēšana			
	HCl	C ₂ H ₄ O ₂	H ₂ O ₂	Na ₂ S ₂ O ₈	0,4% [Na(PO ₃) ₆]	4% [Na(PO ₃) ₆]	NH ₄ OH	Trīskārša skalošana ar H ₂ O
1					X			
2						X		
3							X	
4								X
5	X				X			
6	X		X		X			
7	X							
8		X			X			
9			X		X			
10				X	X			
11			X					

Visi paraugi tika fracionēti >125, 125-63, 63-16, 16-2, 2-1, <1, <0,2µm frakcijās, izmantojot dekantēšanas metodi, tādējādi iegūstot trīs pētāmās mālu frakcijas (2-1, <1, <0,2µm). Frakcija zem 0,2µm tika iegūta paraugu centrifugējot, darba parametrus (centrifugēšanas ātrumu un ilgumu) aprēķinot pēc Stoksa vienādojuma [19].

Fracionēšanas gaitā iegūtie rezultāti tika salīdzināti ar lāzergranulometra *Analissette 22* iegūtajiem rezultātiem un uzņemtas rentgenogrammas neorientētiem <1µm frakciju paraugiem. Vēlāk iegūtie rezultāti tika salīdzināti ar bidestilētā ūdeni trīskārtīgi skalotu paraugu rezultātiem.

Rentgenstaru pulverdifrakcijas (XRPD) analīze ir viena no pamatmetodēm mālaino nogulumu kvalitatīvai, puskvantitatīvai un kvantitatīvai analīzei un mālu minerālu polimorfisma pētījumos [23]. Vairāki pētnieki sniedz datus par mālu frakcijā sastopamajiem primārajiem minerāliem un to daudzveidību [8; 12; 26], Tādēļ rentgenstaru pulverdifrakcijas analīzes rezultātu interpretācija māliem ir sarežģīta, jo blakus mālu minerāliem šis materiāls satur dažādu fāžu maisījumu [18].

Mālu minerālu kristalītu niecīgo izmēru un plāksņainās struktūras dēļ to maksimumi neorientētu paraugu XRPD rentgenogrammās ir ar zemu intensitāti, kā arī var pārklāties ar citu minerālu fāžu maksimumiem, kas apgrūtina kvalitatīvu iegūtā spektra analīzi. Identificējot illītu ar XRPD palīdzību, var tikt pieļautas kļūdas, piemēram, uzņemot illīta XRPD ainas gaissausiem orientētiem un etilēnglikolētiem paraugiem, to stāvoklim ir jābūt ideālam. Taču, pat ja šis ideālais stāvoklis tiek sasniegts, rentgenstaru pulverdifrakcijas analīzes noteikšanas robeža uzbriestošajiem slāņiem ir tikai starp 0-5% [17]. Tādēļ ir nepieciešama ļoti rūpīga paraugu sagatavošana analīzei. Bet *cis* un *trans* strukturālo nesakārtotību veidi un mālu minerālu kristalītu nelielais izmērs kopumā apgrūtina kvalitatīvu eksperimentālo datu iegūvi ar XRPD par šo minerālu struktūrām, jo īpaši illītiem un smektītiem [21]. Ņemot vērā iepriekš minēto, mūsu pētījumā tika veikti eksperimenti dažādi frakcionētiem, teksturētiem un neteksturētiem mālaino nogulumu paraugiem, izmantojot atšķirīgas rentgenstaru pulverdifrakcijas iekārtas spektru uzņemšanas parametrus. Bet neteksturētiem paraugiem tika veikta illīta nebazālo refleksu diagnostika un noteikts paraugu minerālo fāžu kvantitatīvais daudzums.

Orientēti mālu minerālu paraugi $<2\mu\text{m}$, $<1\mu\text{m}$ un $<0,2\mu\text{m}$ frakcijām tika sagatavoti parauga ūdens suspensiju iztvaicējot uz parauga turētāja [25], tā ļaujot paraugā esošajiem mālu minerāliem brīvi orientēties garākās ass virzienā paralēli parauga turētāja virsmai.

Neorientētu paraugu, kuros dominē mālu minerāli, iegūt ir sarežģīti, jo mālu minerālu plakano kristalītu dēļ tiem ir tendence savstarpēji orientēties. Lai iegūtu maksimāli neorientētus paraugus ar izteiktiem nebazālajiem mālu minerālu refleksiem XRPD spektros pēc to samalšanas korunda piestā līdz miltveida konsistencei tika veikti vairāki paraugu sagatavošanas eksperimenti: pulvera paraugu dažādās attiecībās sajaucot ar vazelīnu, uzberot uz kartona, vienmērīgi uzberot paraugu uz parauga turētāja un nogludinot atsevišķu mālu minerālu agregātu veidotos nelīdzenumus ar naža asmens aso pusi.

Hlorīta, kaolinīta, smektīta identifikācijai tika uzņemti neorientētu paraugu spektri, izmantojot jau iepriekš XRPD analīzē izmantoto paraugu sadalītu divās vienādās daļās. Vienu parauga daļu divas stundas karsējot mufelī pie 550°C , bet otru atstājot uz diennakti piesūcināties ar etilēnglikolu. Etilēnglikolējamus paraugus novietoja uz paraugu turētāja eksikatorā, kurš līdz 1 cm tika uzpildīts ar etilēnglikolu un ievietoja žāvējamajā skapī uz diennakti 70°C temperatūrā [19]. Pēc paraugu apstrādes tika uzņemti XRPD spektri, izmantojot iepriekšējos neapstrādātu paraugu XRPD uzņemšanas parametrus.

Orientēti paraugi tika uzņemti ar rentgenstaru pulverdifrakcijas mēriekārtām DRON UM 1 un X'PERT-PRO. Vairākos paraugu uzņemšanas atkārtojumos XRPD spektros novērojamo maksimumu nobīdes salīdzinājums tika veikts eksperimentiem, kas uzņemti ar abām mēriekārtām. Eksperiments ar rentgenstaru difrakcijas iekārtu DRON UM 1 ar CuK 2 θ starojumu ($\lambda=1,54183\text{\AA}$) visas difrakcijas ainas tika uzņemtas no 5° līdz $65^{\circ} 2\theta$ ar soli $0,05^{\circ}$, katra mērījuma ekspozīcijas laiks 2 sekundes.

Ar X'PERT-PRO rentgenstaru difrakcijas iekārtu analizēto paraugu difrakcijas ainas tika uzņemtas no 2° - $70^{\circ} 2\theta$ ar soli $0,017$, ekspozīcijas laiks uz katru mērījumu $15,5$ sekundes.

XRPD eksperimentu gaitā tika konstatēti illīta nebazālie refleksi ar zemu intensitāti, kas bija grūti nošķirami no fona, kā arī bieži tika novērota illīta refleksu pārklāšanās ar citu fāžu maksimumiem. Tādēļ lai iegūtu rezultātus ar augstāku izšķirtspēju, tika mainīti mērījumu

ekspozīcijas laiki vienam mērījuma solim no 20 uz 40 sekundēm, pēc tam uz 60, tad 100 un 120 sekundēm. Eksperimentiem ar dažādu ekspozīcijas laiku tika mainīts apstarotais parauga laukums, rentgenstara platums, mainot gan vertikālo ($1/2^\circ$ un $1/4^\circ$), gan horizontālo (5 un 10mm) spraugas atvērums. Visi eksperimenti tika uzņemti rotējošiem paraugiem, lai mazinātu parauga tekstūras ietekmi uz XRPD analīzes rezultātiem.

Illīta politipu diagnostikai tika izmantots 2θ posms no 20° - $35,5^\circ$, kurā citu fāžu refleksi ir ar zemām intensitātēm vai nav novērojami. Kopējā illīta daudzuma novērtēšanai tika izmantota maksimumu grupa pie $34,77^\circ 2\theta$ ($2,58\text{Å}$) 2θ [11]. Illīta kristalizācijas indeksa noteikšanai izmantota illīta 002 un 004 refleksu attiecība [10], bet illīta kristalizācijas tipa noteikšanai izmantots illīta 002 pie $8,71^\circ 2\theta$ (10Å) maksimuma formas analīze [17].

Paraugu minerālās kompozīcijas kvantitatīvā analīze veikta ar datorprogrammām QUANTO un SiroQuant. Iegūtajām rentgenogrammām, no paraugiem ar orientētu vai daļēji orientētu tekstūru tika veikta tekstūras parametru precizēšana, kas sekmēja kopējo rezultātu iegūšanu ar augstāku precizitāti.

Kvantitatīvai datu apstrādei ar Rietvelda metodi, nepieciešamie teorētiskie rezultāti tika iegūti no MINCRYST datu bāzes, kas pagaidām ir visplašākā publiski pieejamā minerālu kristālisko struktūru elektroniskā datu bāze. Datu bāze sastāv no aprēķinātām minerālu kristāliskajām struktūrām, kas iegūtas no polikristālisko standartu rentgenogrammām, un datu bāzē pieejamie dati ir izmantojami XRPD spektru kvantitatīvai un kvalitatīvai apstrādei [3].

Nosakot illīta politipu attiecību līdz šim ir lietotas vairākas XRPD spektru aprēķinu metodes [11], sadalot politipam raksturīgā maksimuma laukumu vai nošķirot $2M_1$ un $1M$ politipam raksturīgo maksimuma augstumu no maksimumiem, kuri piemīt visiem illīta politipiem.

Rezultāti

XRPD savstarpējai datu salīdzināšanai frakcionēšanas eksperimentos tika izmantots vienas cilmes mālaino nogulumu paraugs, kurā no mālu minerāliem tika konstatēti – illīts, kaolinīts, hlorīts, illīts-smektīts, no kuriem dominējošais ir illīts.

XRPD spektri paraugiem, kuri tika frakcionēti izmantojot vairākkārtīgu skalošanu un karbonātu šķīdināšanu ar sālsskābi, pēc ķīmiskās apstrādes tika konstatētas izmaiņas illīta 002 refleksam raksturīgajā maksimuma kreisajā spārnā un nesakritība starp pīķiem 20 - $27^\circ 2\theta$ posmā. Pēc karbonātu šķīdināšanas ar etiķskābi rentgenogrammās jauni maksimumi netika konstatēti, bet pēc to šķīdināšanas, izmantojot sālsskābi, rentgenogrammās tika konstatēti jauni nezināmi maksimumi, piemēram, pie $23,12^\circ$, $31,55^\circ$, $60,26^\circ 2\theta$. Kopumā iegūtajos XRPD spektros atsevišķi mālu minerālu maksimumi ir nedaudz augstāki paraugos, kuru sagatavošanas procesā ir izmantotas skābes (1.att.).

Paraugos, kuri tika disperģēti izmantojot $0,4\%$ $[\text{Na}(\text{PO}_3)_6]$ vai NH_4OH , XRPD spektros tika novērota fona paaugstināšanās un izmaiņas illīta 002 maksimuma kreisā spārna formā. Atsevišķiem mālu minerālu maksimumiem, piemēram, pie $12,46^\circ 2\theta$ (hlorīta un kaolinīta kopējās maksimums) un $19,83^\circ 2\theta$ (illīta maksimums), tika novērota maksimumu nobīde (līdz $0,16^\circ 2\theta$) mazo leņķu virzienā. Savukārt paraugu frakcionēšanā izmantojot 4% NH_4OH , tika novērota fona pazemināšanās (1.att.).

Izmantojot iepriekš aprakstītās frakcionēšanas metodes, koagulācija tika novērota tikai neskalotiem un ķīmiski neapstrādātiem paraugiem. Visi eksperimentos iegūtie rezultāti tika salīdzināti ar paraugu, kurš tika frakcionēts bez ķīmiskajiem reaģentiem, trīskārtīgā skalošanas procesā atdalot koloidālo fāzi, kas varētu sekmēt paraugu koagulāciju vai flokulāciju to dekantēšanas gaitā. Ņemot vērā, ka koloidālā frakcija no mālu frakcijām kopā veido nelielu masas daļu (vidēji $2,2\%$), tika pieņemts, ka rentgenogrammas bez koloidālās

frakcijas turpmāk eksperimentos ir izmantojamas rezultātu savstarpējā salīdzināšanā. Koloidālajā fāzē tika konstatēta zemāka kaolinīta pīķu intensitāte, bet augstāka kalcīta pīķu intensitāte, kas labi izdalījās no fona.

Veicot salīdzinošus eksperimentus ar dažādām mēriekārtām, tika konstatēts, ka ar XRPD mēriekārtu DRON UM 1 ir iespējama maksimumu nobīde $0,05-0,1^\circ 2\theta$ robežās, bet, veicot mērījumus ar rentgenstaru pulverdifrakcijas mēriekārtu X'PERT-PRO, tika panākti augstākas precizitātes rezultāti ar maksimumu nobīdi zem $0,05^\circ 2\theta$. Paildzinot ekspozīcijas laiku, kā arī palielinot rentgenstara platumu, difrakcijas ainās tika novērota maksimumu intensitāšu palielināšanās, kā arī fona pacēluma, kas līdzīgs amorfam pacēlumam, veidošanās, kas var ietekmēt datu kvalitatīvu apstrādi un interpretāciju. Līdz ar to par kvalitatīvai un kvantitatīvai analīzei atbilstošiem rezultātiem tika atzīti spektri, kas tika uzņemti ar ekspozīcijas laiku 100 sekundes uz vienu mērījuma soli un $\frac{1}{2}^\circ$ vertikālo, 10 mm horizontālo spraugas atvērumu (2.att.). V. Drits ar līdzautoriem savā pētījumā atsevišķam difrakcijas posmam arī sekmīgi ir izmantojis ilgu ekspozīcijas laiku uz vienu mērījuma soli [6]. Tika konstatēts, ka XRPD spektru kvalitāti vēl ir iespējams uzlabot, atkārtojot parauga uzņemšanu divas reizes un summējot līdzvērtīgus abu reižu rezultātus.

Veicot paraugu sagatavošanu ar dažādiem paņēmieniem - pulvera paraugs dažādās attiecībās sajaukts ar vazelīnu, nesablīvējot iebērts paraugu turētājā – labākie rezultāti neorientētu paraugu iegūšanā tika sasniegti parauga turētājam uzberot nesablīvētu analizējamā pulvera paraugu un uzmanīgi, neizdarot spiedienu nedaudz nogludinot tā virsmu difrakcijai nepieciešamajā rādiusā. Pārējie paraugu sagatavošanas eksperimenti nesasniedza vēlamos rezultātus, jo paraugos bija novērojams teksturējums vai paaugstināts XRPD spektra fons, kas papildus samazina pētāmo maksimumu intensitāti, piemēram, ar vazelīnu sajauktā paraugā.

Visiem četriem paraugiem, frakcionētiem $<2\mu\text{m}$, $<1\mu\text{m}$ un $<0,2\mu\text{m}$ frakcijās, pēc XRPD datiem tika identificēti illīta nebazālie refleksi 2θ posmā no 23° līdz $35,5^\circ$. Illīta refleksu identifikācija tika veikta izmantojot ar X'PERT-PRO difraktometru iegūtos XRPD datus un literatūrā minēto illīta nebazālo refleksu izvietojumu [5; 17]. Rezultātā salīdzinājumā ar teorētiskajiem rezultātiem tika konstatēta šo refleksu nobīde, kas bija kļūdas robežās $<0,04^\circ 2\theta$.

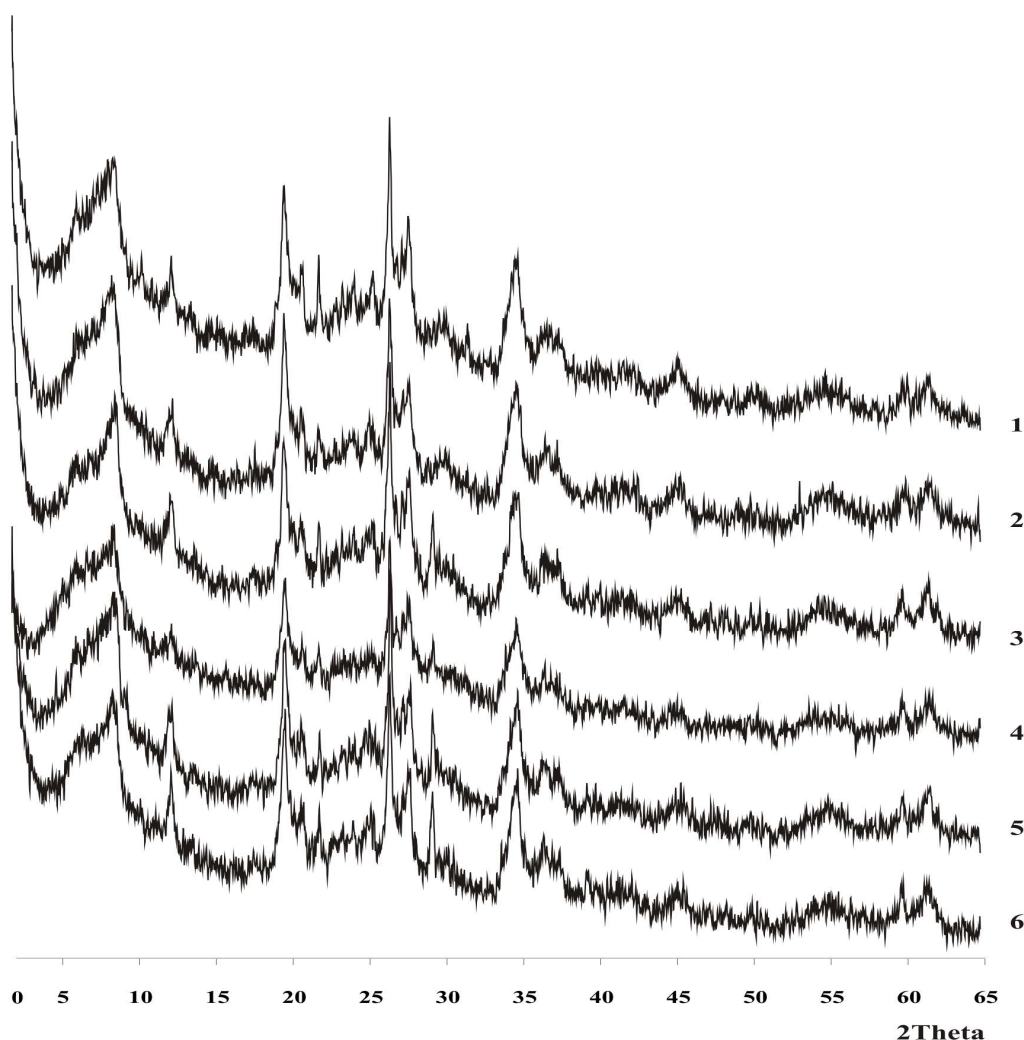
Apstrādājot XRPD rezultātus ar datorprogrammām QUANTO un SiroQuant tika noteikts, ka ar šīm programmām ir iespējams iegūt rezultātus par kvantitatīvo fāzu attiecību pētāmajos paraugos. Kvantitatīvā XRPD analīze tika veikta četriem paraugiem frakcionētiem <16 , <2 , <1 , $<0,2\mu\text{m}$ frakcijās. Iegūtie rezultāti norādīja uz salīdzinoši augstu kopējās fāzu maksimumu intensitātes sakritību ar teorētiskajiem rezultātiem, kas tiek izteikta ar R_p faktoru. Zemākais R_p faktors ($< 2,4\%$) tika sasniegts $<1\mu\text{m}$ frakcijas paraugiem, kuros fāzu skaits bija mazāks par astoņām. Piemēram, frakciju paraugos <16 , $<2\mu\text{m}$, kur analizējamo fāžu skaits bija lielāks, šī sakritība bija zemāka un R_p faktors bija virs 4%. Analizējot mālu frakciju paraugus, kuros fāžu skaits bija zem piecām fāzēm tika noskaidrots, ka kopējo rezultātu precizitāti ietekmē ne tikai paraugā esošais kopējais fāžu skaits, bet arī mālu minerālu teorētisko parametru nesakritība ar eksperimentālajiem rezultātiem, kā arī kristalītu daļēja orientācija. Uz to daļēji norāda aprēķinātā kļūda katrai fāzei atsevišķi - mālu minerālu fāzēm šī kļūda analizējamajos paraugos bija augstāka.

Diskusija

Frakcionēšanas eksperimentos izmantotais vienas cilmes paraugs tika atzīts par piemērotu noteikto eksperimentu realizācijā, jo paraugā mālu frakcijās starp mālu minerālu fāzēm dominējošo illītu, tika konstatēts arī kalcīts un organiskā viela, kas sekmēja paraugu koagulāciju. Savukārt illīta nebazālo refleksu izdalīšanu šajā paraugā apgrūtināja tādas

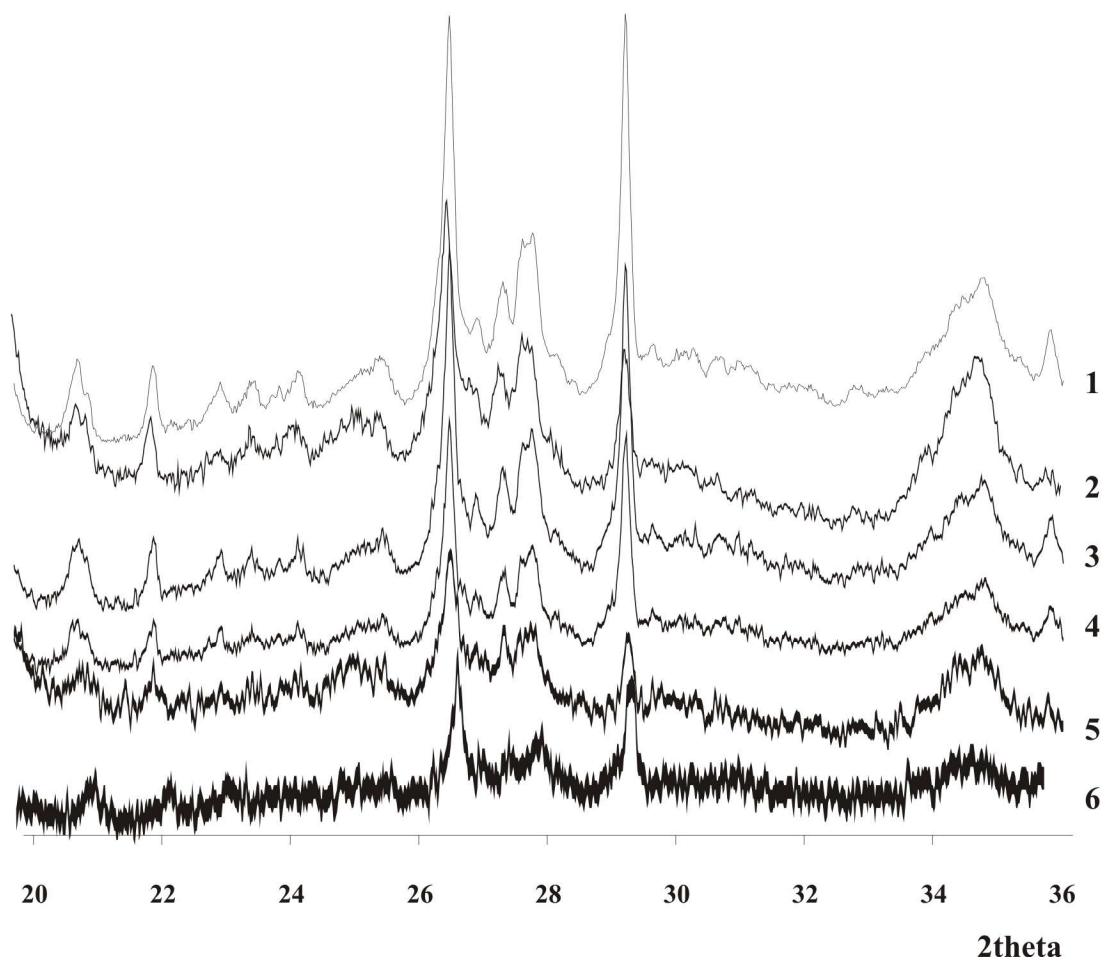
primārās fāzes kā albīts, ortoklazs un kvarcs. Lai arī minēto fāzu procentuālais īpatsvars nebija liels, šīm fāzēm ir raksturīgi labi izteikti maksimumi, kas sakrīt ar pētāmās fāzes maksimumiem līdz ar to apgrūtina illīta politīpiem raksturīgo maksimumu precīzu diagnostiku.

Paraugos, kuru apstrādes procesā karbonātu šķīdināšanai tika izmantotas skābes, tika novēroti augstāki mālu minerālu maksimumi, kas tika skaidroti ar karbonātu izšķīdināšanu un mālu minerālu procentuālā daudzuma pieaugumu. Pēc paraugu ķīmiskās apstrādes tika noskaidrots, ka karbonātu šķīdināšanas laikā etiķskābei ir bijusi vājāka ietekme, kā rezultātā $1\mu\text{m}$ paraugiem XRPD spektros jaunu pīķu rašanās un izmaiņas fāzu maksimumos netika konstatētas. Savukārt XRPD spektros pēc karbonātu šķīdināšanas ar sālsskābi tika konstatēti jauni maksimumi, kas tika skaidroti ar iespējamajām izmaiņām mālu minerālu struktūrās, kas radušās paraugu ķīmiskās apstrādes laikā. Līdz ar to jāsecina, ka etiķskābe ir saudzīgāks reaģents karbonātu šķīdināšanai mālajos nogulumos un iegūtās rentgenogrammas tālākajos mālu minerālu struktūru pētījumos ir pārskatāmākas, tās ir vieglāk arī analizēt un interpretēt (1.att.).



1. attēls. *Paraugu frakcionēšanas eksperimentu rezultāti. 1 – karbonātu šķīdināšana ar sālsskābi; 2 – paraugu šķīdināšana ar etiķskābi; 3 – paraugu frakcionēšana ar NH_4OH ; 4 – paraugu frakcionēšana ar 4% $[\text{Na}(\text{PO}_3)]_6$; 5 – paraugu frakcionēšana ar 0,4% $[\text{Na}(\text{PO}_3)]_6$; 6 – Paraugu frakcionēšana ar trīskāršu paraugu skalošanu bidestilētā ūdenī*

Paraugu frakcionēšanā izmantojot dažādus dispersantus (NH_4OH , 0,4% vai 4% $[\text{Na}(\text{PO}_3)]_6$ ūdens šķīdumu) visos XRPD spektros, salīdzinājumā ar bidestilētu ūdeni, trīskārši skalotu paraugu analīžu spektros tika novērota jau tā neizteikto mālu minerālu maksimumu intensitātes pazemināšanās, kas ir skaidrojama ar dispersantu ietekmi uz kopējo fāzu refleksu intensitāti (1.att.). Tātad, dispersantu izmantošana var izsaukt gan atsevišķu maksimumu nobīdi mazo leņķu virzienā, gan komplicētu atsevišķu mālu minerālu maksimumu izdalīšanu no XRPD spektra fona, kā arī var ietekmēt XRPD datu tālāko interpretāciju. Kopumā paraugu XRPD kvantitatīvai analīzei dispersantu radītās izmaiņas spektrā netika uzskatītas par augstām un analīzes veikšanas vajadzībām šādi sagatavotu paraugu XRPD dati ir pietiekami kvalitatīvi. Tomēr illītu politipu pētījumos, jo īpaši 1Md struktūrās, kurās illīta nebazālie maksimumi ir plati un ar zemu intensitāti, ir svarīgi iegūt analizējamus maksimumus pēc iespējas vieglāk nošķiramus no XRPD spektra fona. Augstāki illīta nebazālie refleksi tika novēroti paraugiem, kuru frakcionēšanā netika izmantoti ķīmiskie reaģenti, bet gan to trīskārša skalošana ar bidestilētu ūdeni. Savukārt dispersantu izmantošana paraugu frakcionēšanā iepriekšminētā uzdevuma realizāciju apgrūtinā, tāpat atzīmējams, ka paraugu frakcionēšanā izmantojot dispersantus atsevišķu refleksu nobīde nevar tikt skaidrota tikai ar izmaiņām illīta struktūras.



Parauga Nr.	Horizontālās spraugas atvērums (mm)	Vertikālās spraugas atvērums (°)	Laiks (s) uz soli	Solis (°2 θ)
1	10	1	120	0.017
2	10	1/2	100	0.017
3	5	1/2	2x120	0.017
4	5	1/2	120	0.017
5	5	1/4	100	0.017
6	10	1/2	15	0.017

2. attēls. Difraktogrammu izmaiņas, mainot paraugu uzņemšanas parametrus.

Veicot eksperimentus ar orientētiem paraugiem, izmantojot DRON UM mēriekārtu, paraugu XRPD spektros novērotā maksimumu nobīde līdz pat $0,1^\circ 2\theta$ neietekmēja kopējo paraugu XRPD kvantitatīvo analīzi, bet ir būtiska tieši illīta politīpu analīzē, kurā mēriekārtas radītā maksimumu nobīde var tikt kļūdaini interpretēta ar izmaiņām illīta struktūrās, bet nevis ar izmantotās mēriekārtas kļūdu. Tādēļ frakcionēšanas rezultātu savstarpējam salīdzinājumam XRPD analīzei tika izmantota X'PERT-PRO mēriekārta, kuras kļūda bija zem $0.05^\circ 2\theta$ līdz ar to izslēdzot maldīgu interpretāciju par illīta politīpu maksimumu nobīdi. Šāda pieeja tiek rekomendēta arī turpmākajiem pētījumiem.

Tradicionāli illīta struktūru modifikācijas tiek pētītas neorientētos XRPD paraugos, analizējot šī minerāla nebazālos refleksus. Tomēr neorientētu mālu minerālu paraugu iegūšana ir samērā komplicēta, jo mālu minerāliem pat pie nelielām slodzēm ir tendence savstarpēji orientēties. Savā pētījumā G.Grathofs [11] min kritēriju, pēc kura ir iespējams noteikt parauga orientācijas pakāpi, par labi neteksturētu paraugu uzskatot paraugu, kura XRPD spektrā illīta 020 reflekss ir ievērojami lielāks par 002 refleksu. Šis kritērijs tika ievērots sagatavojot pētījumam paredzētos neorientētos paraugus. Minētie autori iesaka arī izmantot ilgāku skenēšanas laiku un iztvaicēt smektīta starpslāņu ūdeni. Ņemot vērā paraugu specifiku skanēšanas laiks tika palielināts no 15 līdz 120 sekundēm uz vienu mērījumu soli (2.att.). Bet smektīta starpslāņu ūdens netika iztvaicēts, pieņemot, ka smektīta klātbūtne illīta slāņos var tikt izmantota kā viens no nogulumu paleovides raksturlielumiem. Rezultātā bija iespējams dažādas ģenēzes un vecuma nogulumos noteikt smektīta, illīta-smektīta un illīta fāzu attiecību [14]. Turpmākos pētījumos šāda veida analīzes var noderēt paleovides apstākļu rekonstrukcijās, jo kā ir atzīmējis B. Lansons ar līdzautoriem [13], tad smektīta fāzes pieaugums nogulumos parasti ir raksturīgs jaunākiem nogulumiem.

Labu rezultātu atkārtojamība un illīta nebazālo refleksu atstarojumi ar visaugstāko intensitāti, salīdzinot visus sagatavotos neteksturētos paraugus, tika konstatēti XRPD spektru paraugiem, kas tika sagatavoti paraugu uzmanīgi ieberot paraugu turētājā un izlīdzinot parauga skanējamo virsmu, to nesablīvējot. Šādi sagatavoti paraugi ir atzīstami par piemērotiem arī turpmākajiem illīta politīpu pētījumiem ar XRPD analīzi.

XRPD kvantitatīvās analīzes rezultātu precizēšana ar pētījumā izmantotajām datorprogrammām QUANTO un SiroQuant būtu iespējama izmantojot katram mālu minerāla politīpam raksturīgos šūnu parametrus. Šāds apgalvojums izriet no XRPD kvantitatīvajiem rezultātiem, jo tieši mālu minerālu fāzēm tika novērota augstāka teorētisko rezultātu nesakritība ar eksperimentālajiem, kas var tikt skaidrota ar defektiem un slāņu nesakārtotību mālu minerālu struktūrās, kas atbilst konkrētās fāzes modifikāciju veidam.

Latvijas mālainajos nogulumos dominē illīta 1Md politīps, līdz ar to šī politīpa kvantifikācijai būtu pielietojama Tetenhorsta (Tettenhorsta) un Korbato (Corbató) (1993) izmantotā metode

[24]. Šie autori 1Md illīta politīpu izdala no trīs maksimumu attiecībām 16.70° , 34.77° un $31.96^\circ 2\theta$ (5.0 , 2.58 un 2.80Å) labi orientētiem paraugiem veicot šīs struktūras modelēšanu. Bet šī metode nav pielietojama gadījumos, kad ir nepieciešams no 1Md struktūrām izdalīt atsevišķu politīpu maksimumus, kuriem var būt nozīme paleoapstākļu rekonstrukciju pētījumos. Šāda uzdevuma risināšanai tika izmantoti neteksturēti mālaino nogulumu paraugi, XRPD spektros izdalot katram politīpu raksturīgos refleksu maksimumus. Vairāki pētnieki atzīmē dažādus $2M_1$ illīta politīpam raksturīgus maksimumu variantus: maksimums pie $31.96^\circ 2\theta$ (2.80Å) [15], maksimums pie $23.79^\circ 2\theta$ (3.74Å) [27] un maksimums pie $29.78^\circ 2\theta$ (3.00Å) [20], kā arī maksimumi pie 22.86° un $30.942^\circ 2\theta$ (3.89 un 2.89Å) [9]. Savukārt citi autori [2;4], nosakot illīta politīpu daudzumu, par $2M_1$ illīta politīpam raksturīgo maksimumu atzīst jau pieminēto 2θ leņķi pie 29.78° (3.00Å), bet par 1M politīpam raksturīgajiem maksimumiem atzīst $29.18^\circ 2\theta$ (3.06Å) [11] un maksimumus pie 24.32° un $28.99^\circ 2\theta$ (3.66 un 3.08Å) [9], uzsverot, ka šie refleksi ir daudz platāki par $2M_1$ refleksiem par pieminētajiem maksimumiem pie 22.86° un $30.94^\circ 2\theta$ (3.89 un 2.89Å). Arī eksperimentos izmantotajos paraugos starp 1Md vāji izteiktajiem maksimumiem pie minētajiem 2θ grādiem tika konstatēti atsevišķi illīta $2M_1$ un 1M politīpu maksimumi [14]. Starpība starp illīta $2M_1$ un 1M politīpu maksimumu platumiem netika noteikta.

Atsevišķu illīta politīpiem raksturīgo refleksu diagnostiku apgrūtināja analizētajos paraugos dominējošais illīta 1Md politīps. Šim politīpam kārtu sajaukums ir konstatējams pie atšķirīgiem leņķiem (grādiem), kas izpaužas šim politīpam raksturīgo maksimumu klātbūtnē vai atsevišķu maksimumu iztrūkumā [5]. Arī $2M_1$ politīpu struktūru fragmenti var atrasties 1Md struktūrās, kurās rotācijas traucējumi dominē attiecīgi pie $n120^\circ$ un $n60^\circ$. Šādi struktūru fragmenti veido koherentu izkliedi un ietekmē ar dažādām metodēm diagnosticējamo illīta nebazālo refleksu maksimumu pozīciju atkarību no *cis*- un *trans*- vakanču daudzuma 2:1 slāņos traucēti rotētos I/S un illītos [5]. Minētais ir galvenais iemesls, kāpēc atsevišķu politīpu refleksu noteikšana ir komplicēta un iegūto XRPD spektru interpretācijai ir nepieciešama īpaši augsta to izšķirtspēja.

Secinājumi

Apkopojot iegūtos frakcionēšanas rezultātus tiek secināts, ka mālaino nogulumu frakcionēšanai turpmākajiem mālu minerālu, piemēram, illīta struktūru pētījumiem, ir izmantojama dekantēšanas metode pielietojot trīskāršo paraugu skalošanu ar bidestilētu ūdeni un centrifugēšanu, atdalot koloidālo frakciju, kas apgrūtina precīzu pētāmās frakcijas iegūšanu;

Izmantojot rentgenstaru pulverdifrakciju, illīta politīpu maksimumu difrakcijas spektrus ar augstāku izšķirtspēju ir iespējams iegūt samazinot mērījuma soli un paildzinot ekspozīcijas laiku uz vienu mērījuma soli.

Illīta politīpu pētījumiem nepieciešamo metožu atlase un veiktā aprobācija ļaus turpmākos illīta struktūru pētījumus izmantot ne tikai pirmskvartāra sedimentācijas baseinu paleovides rekonstrukcijās, bet risināt arī tādus kvartārģeoloģijas jautājumus kā ledāja mijiedarbība ar mālainiem gultnes iežiem un tā piesātinājums ar vietējās cilmes materiālu un ģeokīmisko procesu norise pie zemām temperatūrām.

Pateicība. Autori izsaka pateicību A. Mišņevam par metodiskajām konsultācijām un rekomendācijām, kā arī I. Rižakovai, D. Grantai, Z. Irbei un D. Jakovļevam par sniegto atbalstu paraugu sagatavošanas un apstrādes posmā. Pētījums veikts ar ESF finansiālo atbalstu.

Literatūra

1. Burt R. Soil Survey Laboratory methods manual. Soil Survey Investigations Report. United States Department of Agriculture Natural Resources Conservation Service National Soil Survey Center. 1996. No.42, Version 3.0, 693 p.
2. Caillère S, Henin S, Rautureau M. Mineralogie des Argiles. Paris: Masson. 1982. 421 p.
3. Chichagov A., Varlamov D., Dilanyan R., Dokina T., Drozhzhina N., Samokhvalova O., Ushakovskaya T. MINCRYST: A crystallographic database for minerals, local and network (WWW) versions, Crystallography Reports. 2001. Vol. 46, No. 5, 876.-879. pp.
4. Dalla T. M., Stern W.B., Frey M. Determination of white K-mica polytype ratios: comparison of different XRD methods, Clay Minerals. 1994. Vol. 29, 717.-726. pp.
5. Drits A. V., McCarty, D. K. The nature of diffraction effects from illite and illite-smectite consisting of interstratified trans-vacant and cis-vacant 2:1 layers: A semiquantitative technique for determination of layer-type content, American Mineralogist. 1996. Vol. 81, 852-863 pp.
6. Drits A.V. Structural and chemical heterogeneity of layer silicates and clay minerals, Clay Minerals. 2003. Vol. 38, 403-432 pp.
7. Drits V.A., Weber F., Salyn A. & Tsipursky S. X-ray identification of 1M illite varieties. Clays and Clay Minerals. 1993. Vol. 28, 185-207 pp.
8. Ehrmann W., Schmiedl G., Hamann Y., Kuhnt T., Hemleben C., Siebel W. Clay minerals in late glacial and Holocene sediments of the northern and southern Aegean Sea. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 2007. Vol. 249, 36–57 pp.
9. Ferrari S., Gualtieri A. F., Grathoff G. H., Leoni M. Model of structure disorder of illite: preliminary results. Z. Kristallogr. Suppl. 2006. Vol. 23, 493-498 pp.
10. Graff-Petersen P. Lermineralogien i de limniske jurasedimenter på Bornholm. Dissertation theses. – Copenhagen. 1961. 149. p.
11. Grathoff G. H., Moore D. M. Illite polytype quantification using WILDFIRE calculated x-ray diffraction patterns. Clays and clay Minerals. 1996. Vol. 44, 835.-842. pp.
12. Laird D. A., Chappell M. A., Martens D. A., Wershaw R. L., Thompson M. Distinguishing black carbon from biogenic humic substances in soil clay fractions. Geoderma. 2008. Vol. 143, 115–122 pp.
13. 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, No. 1, 69-78 pp.
14. Lüse I., Seglins V., Stunda A. Possible illite polytypes in the glacial sediments. 4th Mid-European Clay Conference, Mecc'08, Mineralogia, Special Papers, Abstracts. 2008. Vol. 33, p. 211
15. Maxwell D. T., Hower J. High-grade diagenesis and low-grade metamorphism of illite in the Precambrian belt series. American Mineralogy. 1967. Vol. 52, 843-857 pp.
16. Meier L.P., Menegatti A.P. A new efficient one-step method for the removal of organic matter from clay-containing sediments. Clay Minerals. 1997. Vol. 32, 557-563 pp.
17. Meunier, A., Velde, B. Illite. Berlin: Springer. 2004. 286 p.
18. Plançon A., Drits V. Phase analysis of clays using an expert system and calculation programs for x-ray diffraction by two-and three-component mixed-layer minerals // Clays and Clay Minerals. 2000. Vol. 48, No.1, 57-62 pp.
19. Poppe L.J., Paskevich V.F., Hathaway, J.C., Blackwood D.S. A Laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction. U. S. Geological Survey Open-File Report. 2001. 01-041, 33 p.

20. Reynolds, R. C. 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 artefacts. *Clays and Clay Minerals*. 1992. Vol. 40, No. 4, 387-396 pp.
21. Sainz-Diaz, C.I., Hernandez-Laguna, A., Dove, M.T. Theoretical modelling of cis-vacant and trans-vacant configurations in the octahedral sheet of illites and smectites. *Phys. Chem. Minerals*. 2001. Vol. 30, 322-331 pp.
22. Šrodon J., Eberl D.D. Illite. In *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy*. 1984. Vol. 13, 495-544 pp.
23. Šrodon J. R., Drits V. A., McCarty D. K., Hsieh J. C. C., Eberl, D. D. Quantitative x-ray diffraction analysis of clay-bearing rocks from random preparations. *Clays and Clay Minerals*. 2001. Vol. 49, No. 6, 514-528 pp.
24. Tettenhorst R. T., Corbató C. E. Quantitative analysis of mixtures of 1M and 2M1 dioctahedral micas by X-ray diffraction. *Clays and Clay Minerals*. 1993. Vol. 41, 45-55 pp.
25. Tucker M. *Techniques in Sedimentology*. Blackwell Science Ltd. 1988. 394 p.
26. Uysal I. T., Mutlu H., Altunel E., Karabacak V., Golding S. D. Clay mineralogical and isotopic (K–Ar, $\delta^{18}\text{O}$, δD) constraints on the evolution of the North Anatolian Fault Zone, Turkey. *Earth and Planetary Science Letters*. 2006. Vol. 243, 181–194 pp.
27. Velde B, Hower J. Petrological significance of illite polymorphism in Paleozoic sedimentary rocks. *American Mineralogy*. 1963. Vol. 48, 1239-1254. pp.

Lūse I., Segliņš V., Stunda A., Bērziņa-Cimdiņa L., Paraugu sagatavošanas metodikas nozīme illīta politīpu pētījumos. *Izmantojot rentgenstaru pulverdifrakcijas (XRPD) metodi veikta illīta 1M_d politīpā sastopamo 1M un 2M₁ politīpu nebazālo refleksu diagnostika. Izvērtētas paraugu frakcionēšanas metodes un paraugu sagatavošanas veidi XRPD analīzei, kā arī analizēti XRPD uzņemšanas parametri. Veikti frakcionēšanas eksperimenti, izmantojot dažādus dispersantus: 0,4 un 4% [Na(PO₃)₆] ūdens šķīdumu, NH₄OH, un paraugu vairākkārtēju skalošanu, karbonātu šķīdināšanai izmantojot HCl un C₂H₄O₂, bet organiskās vielas šķīdināšanai izmantojot H₂O₂ un Na₂S₂O₈. Rezultātā izvērtējot ķīmisko reaģentu ietekmi uz iegūstamo XRPD spektru kvalitāti tika konstatēts, ka illīta 1M_d struktūru pētījumiem piemērotākā paraugu frakcionēšanas metode ir dekantēšana, pielietojot trīskāršo paraugu skalošanu ar bīdestilētu ūdeni un centrifugēšanu, kas ļauj atdalīt koloidālo frakciju. XRPD eksperimentos ar neteksturētiem paraugiem, mainot ekspozīcijas laiku, mērījuma soli, rentgenstaru ierobežojošās spraugas platumu tika konstatēts, ka izmantojot 1/2° vertikālās spraugas atvērums un 10 mm horizontālās spraugas atvērums, samazinot mērījuma soli (0.017° 2θ) un papildzinot ekspozīcijas laiku līdz 100s uz vienu mērījuma soli, ir iespējams iegūt intensīvākus illīta politīpu nebazālos refleksus, tā paaugstinot XRPD metodes izšķirtspēju.*

Lūse I., Segliņš V., Stunda A., Bērziņa-Cimdiņa L., Importance of samples preparation methods in the studies of illite polytypes. *Unbasal reflexes of illite 1M and 2M₁ polytypes present in 1M_d polytype are identified using X-ray powder diffraction. Sample preparation methods are evaluated and XRPD parameters are analysed. Various dispersants (0.4 un 4% [Na(PO₃)₆] water solutions, NH₄OH) and repeated washing was applied for fractionation of the samples. Carbonates were dissolved using HCl or C₂H₄O₂, organic particles were dissolved using H₂O₂ or Na₂S₂O₈. Fractionation by decantation followed by washing with bi-distilled water and centrifugation three times is found as the most suitable approach for separation of colloid particles. To improve the appearance of unbasal reflections optimization of XRPD experiments has been carried out. It was shown that for non-textured samples the highest intensity of unbasal reflections was obtained with 1/2° divergence slit, 10 mm horizontal mask, 2θ step size of 0.017° and counting time of 100 s per step.*

Лусе И., Сеглиниш В., Стунда А., Берзина-Цимдиня Л., Значение методики подготовки образцов для изучения политипов иллита. *Методом рентген-порошковой дифракции (XRPD) проведена диагностика небазальных рефлексов политипов 1M и 2M₁ встречающихся в политипе 1M_d иллита. Оценены методы фракционирования образцов и способы их приготовления для XRPD. Проведено десять экспериментов фракционирования, применяя разные дисперсанты: 0,4 и 4 % водный раствор [Na(PO₃)₆], NH₄OH, и многократное поласкание образцов, применяя HCl и C₂H₄O₂ для растворения карбонатов, а для растворения органических веществ, применяя H₂O₂ и Na₂S₂O₈. В результате, оценивая*

влияние химических реагентов на качество получаемых XRPD спектров, констатировано, что для исследований структур IM_d иллита наиболее приемлемый метод фракционирования – декантация, применяя трехкратное поласкание образцов бидистиллированной водой и центрифугированием отделяя коллоидную фракцию. В экспериментах XRPD с нетекстурированными образцами, меняя время экспозиции, величину шага измерений, ширину оградяющего отверстия рентгеновского излучения, констатировано, что применяя величину $1/2^\circ$ вертикального отверстия и величину 10 мм горизонтального отверстия, снижая шаг измерений ($0,017^\circ 2\theta$) и продлевая время экспозиции до 100с на один шаг измерения, возможно получить более интенсивные рефлексы прототипов иллита, таким образом повышая разрешающую способность метода XRPD.