

Usporedna rendgensko-difrakcijska analiza glina

Budimir, Martina

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:334770>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
Sveučilišni preddiplomski studij

MARTINA BUDIMIR

**USPOREDNA RENDGENSKO-DIFRAKCIJSKA
ANALIZA GLINA**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Stanislav Kurajica, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Stanislav Kurajica, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Izv. Prof. dr. sc. Nevenka Vrbos, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Doc. dr. sc. Šime Ukić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Zagreb, 2016.

Usporedna rendgensko – difrakcijska analiza glina

Tri uzorka glina: TWVA, VB i Stanari, istraživana su metodom rendgenske difrakcijske analize. U svrhu nedvojbene identifikacije minerala glina koje uzorci sadrže provedene su analize izvornih uzoraka, uzoraka termički obrađenih pri temperaturi od 350 i 550 °C te uzoraka obrađenih s etilen glikolom.

Utvrđeno je da se uzorak TWVA sastoji od kvarca, kaolinita i muskovita; uzorak VB od kvarca, kristobalita, montmorilonita i glinenca te uzorak Stanari od kvarca, montmorilonita i kaolinita.

Naime, udaljenost slojeva u kaolinitu se termičkom obradom pri 350°C ne mijenja, dok termičkom obradom pri 550°C dolazi do raspada kaolinita. Udaljenost slojeva u kaolinitu glikolacijom se ne mijenja. Zagrijavanjem montmorilonita pri 350°C i 550 °C dolazi do smanjenja udaljenosti slojeva, dok glikolacijom dolazi do povećanja udaljenosti slojeva.

Ključne riječi:

glina, glikolacija glina, rendgenska difrakcija praha, termička obrada glina

Comparative X-ray diffraction analysis of clays

Three clay samples: TWVA, VB and Stanari, have been investigated via X-ray diffraction analysis. In order to make undoubted identification of clay minerals that samples are composed of, the analysis of as received samples, samples thermally treated at temperatures of 350 and 550 °C and samples treated with ethylene glycol have been conducted.

It has been determined that sample TWVA is composed of quartz, kaolinite and muscovite, sample VB of quartz, montmorillonite and feldspars and sample Stanari of quartz, montmorillonite and kaolinite.

Namely, the distance between kaolinite layers doesn't change with thermal treatment at 350°C, while thermal treatment at 550°C causes the decomposition of kaolinite. Glycolation of kaolinite doesn't affect the interlayer distance. Heating of montmorillonite at 350°C as well at 550 °C causes the reduction of interlayer distance while glycolation causes the increase of interlayer distance.

Keywords:

clays, glycolation of clays, powder X-ray diffraction, thermal treatment of clays

SADRŽAJ:

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. SILIKATI	4
2.2. GLINE	5
2.2.1. Definicija glina i nastajanje	5
2.2.2. Podjela glina	9
2.2.3. Struktura i svojstva glina	5
2.3. Analiza glina	11
2.3.1. Rendgenska difrakcija	11
2.3.1.1. Vrste materijala i svojstva koja omogućuju primjenu rendgenskih zraka	11
2.3.1.2. Nastajanje i svojstva rendgenskog zračenja	12
2.3.2. Bubrenje glina	14
2.3.3. Obrada etilen glikolom	15
2.3.4. Termička obrada glina	16
2.3.5. Ostale metode analize	16
3. EKSPERIMENTALNI DIO	17
3.1. Aparatura	18
3.2. Analize	18
3.2.1. Analizauzorka rendgenskom difrakcijom	18
3.2.2. Obrada s etilen glikolom	19
3.2.3. Obrada u peći	19
4. REZULTATI	21
5. RASPRAVA	30
6. ZAKLJUČAK	34
7. POPIS SIMBOLA	36
8. LITERATURA	37
9. ŽIVOTOPIS	39

1. UVOD

Gline su smjese mekih slojevitih silikata koji lako hidroliziraju i drugih minerala (karbonata, hidroksida željeza, kremen...) te organskih tvari. (1) (2) Gline primarno tvore silicij, aluminij, voda, željezo, alkalijski i zemnoalkalijski metali. (3) Nastaju sedimentacijom uslijed alteracije magmatskih stijena. (2) Ovisno o vrsti i količini minerala glina te primjesa, one će varirati u svojstvima.

Glineni minerali od najveće su važnosti za plodnost tla, pored toga su izrazito važan industrijski materijal. Koriste se i u graditeljstvu te brojnim drugim industrijskim granama. (4)

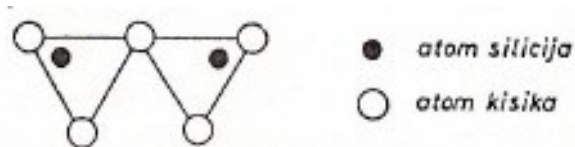
Postoji mnogo analitičkih metoda i opreme prikladne za analizu glina, ali za kvalitativnu analizu najbolja metoda je rendgenska difrakcija praha. Budući da nerijetko različiti minerali glina daju slične difraktograme, uzorci se u svrhu nedvojbene identifikacije podvrgavaju termičkoj obradi te obradi s etilen glikolom. Na ovaj način dolazi do promjena u međuslojnoj udaljenosti ili raspada strukture što se jasno vidi na difraktogramima uzoraka nakon obrade. Opisane promjene olakšavaju identifikaciju pojedinih minerala glina prisutnih u uzorku.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. SILIKATI

Silicijev (IV)-oksid, SiO_2 , javlja se u prirodi u obliku brojnih polimorfnih modifikacija, od kojih je najpoznatiji kremen (kvarc). Sve važne polimorfne modifikacije SiO_2 građene su od $[\text{SiO}_4]$ tetraedara međusobno povezanih preko zajedničkih kisikovih atoma. Silicijev dioksid je kemijski stabilan spoj, vrlo otporan na djelovanje većine kiselina dok je manje otporan na lužine.

Silikati (soli silikatnih kiselina) su najbrojnija grupa minerala. (5) Osnovna građevna jedinica svih silikata je $[\text{SiO}_4]$ tetraedar kod kojega su kisikovi atomi u kutovima, a silicijev atom je smješten u sredini. Silicijevi atomi mogu na nekim mjestima biti zamijenjeni drugim atomima (najčešće aluminijevim atomima – alumosilikati). Tetraedri se međusobno povezuju preko zajedničkih kisikovih atoma (*slika 1.*) na razne načine. Zato postoje silikati raznih struktura i svojstava.



Slika 1. Shematski prikaz dva tetraedra spojena preko zajedničkog kisikovog atoma (1)

Po načinu povezivanja SiO_4 tetraedara silikati se dijele na:

1. otočne – karakteriziraju ih izolirani, nepovezani tetraedri,
 2. grupne – nastali linearnim povezivanjem određenog broja tetraedara preko zajedničkog kisikova atoma,
 3. prstenaste – tetraedri su povezani u jednostruke ili dvostruke prstene,
 4. lančane – nastaju povezivanjem tetraedara preko zajedničkog kisikova atoma u beskonačne lance koji se protežu preko cijelog kristala, tetraedri dijele dva kisikova atoma sa susjednim tetraedrima. Lanci mogu biti jednostruki ili višestruki.
 5. slojevite – tetraedri su u ravni povezani u sloj pa sa susjednim tetraedrima dijele tri kisikova atoma.
 6. prostorne – tetraedri su međusobno povezani u sve tri dimenzije preko 4 kisikova atoma.
- (1) (6)

Za minerale glinaje karakteristično povezivanje tetraedara u slojeve. Slojevi slojevitih silikata se građeni su od:

- a) tetraedarskih slojeva (u kojima su Si i Al u tetraedarskoj koordinaciji),
- b) oktaedarskih slojeva (u kojima su Al i Mg, Fe i sl. u oktaedarskoj koordinaciji). (1)

2.2. GLINE

2.2.1. Definicija glina i nastajanje

Gline nisu minerali već stijene koje u svom sastavu imaju određene slojevite silikate odnosno minerale glina. Radi se o mineralima koji imaju specifična svojstva. To su mekani minerali koji lako hidroliziraju, jer molekule vode lako mogu ući između slojeva. (1) Gline su većinom hidratizirani alumosilikati kod kojih dolazi do izomorfne zamjene silicijevih atoma s aluminijevim i aluminijevih atoma sa željezom ili magnezijem. (7) Veličina čestica glina je ispod 2 μm (20000 Å). Radi se, dakle, o smjesi fino dispergiranih sedimentnih stijena. Gline sadrže razne primjese, kao što su kvarc, kalcit i drugi spojevi. (8) (9)

Nastanak glina je dugotrajan proces prilikom kojega dolazi do postupnog kemijskog trošenja stijena, u prisutnosti male količine ugljične kiseline i drugih jako razrijeđenih otapala. (7)

Silikatne gline nastaju putem procesa *alteracije* ili *rekristalizacije*.

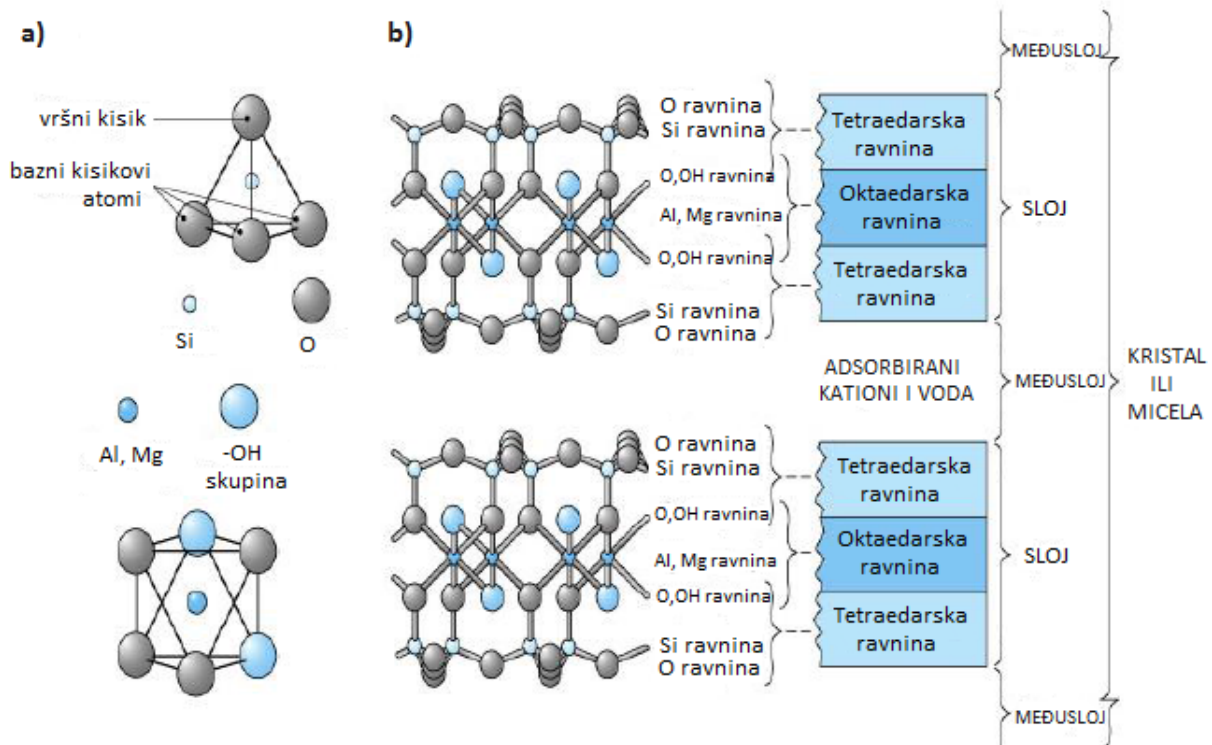
Pri *alteraciji* dolazi do raspada alumosilikata uslijed blažih fizikalnih i kemijskih promjena primarnih minerala. Mineral se pod utjecajem hidrotermalnih uvjeta ili zbog površinskog trošenja uslijed atmosferskih uvjeta, razlaže na manje koloidne¹ čestice. Tada može doći do izmjene kationa.

Prilikom *rekristalizacije* kristalna rešetka minerala se potpuno raspada na aluminij-hidroksid $\text{Al}(\text{OH})_3$ i polisilikatne kiseline. Nakon raspadanja započinje ponovna kristalizacija koloidnih produkata u nove silikatne gline. Rekristalizacija je posljedica ekstremnijih atmosferskih uvjeta nego pri alteraciji. (9) (2)

2.2.3. Struktura i svojstva glina

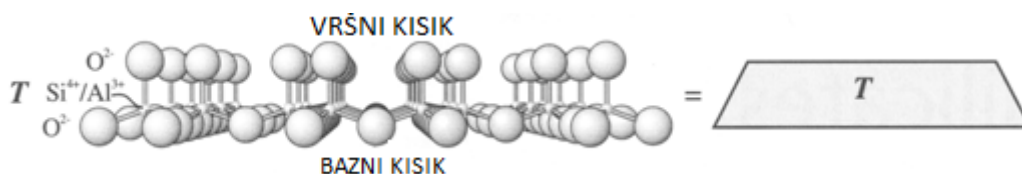
Struktura glina je određena položajem tetraedarskih i oktaedarskih slojeva, kao što je prikazano na slici 2.a. (9)

¹ Koloidni sustav – otopina kod koje veličina čestica disperznog sredstva u disperznoj fazi varira od 1 do 200 nm.



Slika 2. Struktura kristala gline: a) prikaz silicijeva tetraedra i aluminijske (ili magnezijevske) oktaedra, b) povezivanje tetraedarskih i oktaedarskih ravnina, tj. slojeva. (9)

Silicijevi tetraedri: gradi ih centralni silicijev atom okružen sa četiri kisikova atoma, svaki u svom kutu tetraedra. Niz ovih tetraedara međusobno povezanih vodoravno pomoću zajedničkih kisikovih aniona tvore tetraedarsku ravninu (slika 3.).



Slika 3. Shematski prikaz tetraedarske ravnine (10)

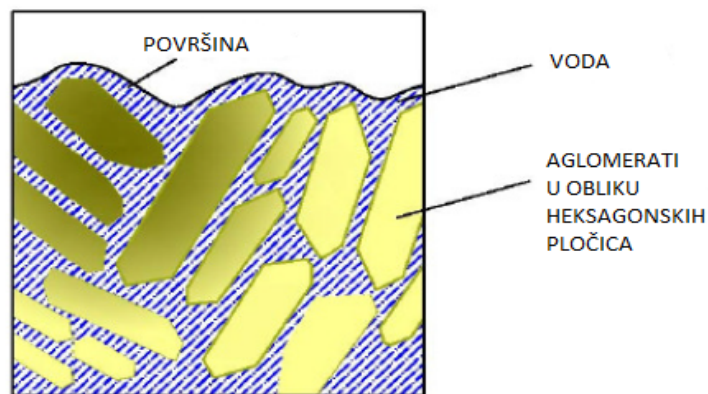
Aluminijske oktaedri: aluminijski i/ili magnezijevski kationi su okruženi sa šest kisikovih atoma ili hidroksilnih skupina u šesterokutni poliedar –oktaedar. Niz oktaedara vodoravno međusobno povezanih čine oktaedarsku ravninu. Ravnina koja je većinski sastavljena od aluminijskih oktaedara se naziva dioktaedarska ravnina, a ona većinski sastavljena od magnezijevskih oktaedara se zove trioktaedarska ravnina. Razlika je u tome što dva aluminijska atoma u dioktaedarskoj ravnini uravnotežuju negativni naboj nastao zbog okolnih kisikovih atoma i hidroksilnih skupina pa je svaka treća oktaedarska intersticija prazna dok tri magnezijeva iona uravnotežuju negativni naboj u trioktaedarskoj ravnini pa nema praznih oktaedara.

Tetraedarske i oktaedarske ravnine su osnovne strukturne jedinice silikatnih glina. Ove ravnine se međusobno povezuju pomoću zajedničkih kisikovih atoma u slojeve. Specifična priroda i kombinacija ravnina ovih slojeva varira tvoreći različite tipove glina te određuje fizikalna i kemijska svojstva svake gline. (9)

Struktura uvjetuje svojstva glina. Najbitnija fizikalno – kemijska svojstva glina uključuju: **plastičnost, bubrenje, ionska izmjena, upijanje te zadržavanje vode te adsorpciju drugih iona.** (7)

Plastičnost glina je sposobnost gline natopljene vodom da nakon oblikovanja zadrži taj oblik. Ovisi o količini vode u glini – što je manji postotak vode u glinenom materijalu, to je plastičnost veća. (2) Plastične gline glatkih površina sa masnim sjajem nazivaju se i *masnim* glinama. One imaju izraženu moć vezivanja i zadržavanja drugih neplastičnih primjesa, bez gubitka na kvaliteti. Drugi tip su *posne gline*, hrapavih površina, koje se lako suspendiraju u vodi. One mogu vezati jako malo neplastičnih primjesa. Nisu sklone deformacijama, a sinteriraju se tek na jako visokim temperaturama. (2) (11) Pošto su gline hidrofilne, oko čestica gline stvara se vodeni sloj koji ima funkciju maziva pa olakšava klizanje među česticama. Plastičnost se smanjuje dodatkom iona alkalijskih i zemnoalkalijskih metala, zbog nastalih elektrostatskih odbijanja se agregati čestica raspadaju na pojedine čestice. To je, dakle, uzrok gubitka plastičnosti. Plastični gel² koji nastaje (*slika 4.*) se sastoji od čestica raznih veličina aglomeriranih u heksagonske pločice okružene sa slojem vode.

Glinene čestice veće *specifične površine* (finije usitnjene čestice) imaju veću mogućnost vezanja vode. S obzirom na to mogu biti jako plastične, plastične i slabo plastične. (7)



Slika 4. Shematski prikaz plastičnog gela nastalog hidratacijom glina (7)

Voda je prirodno prisutna u glinama kao: adsorbirana voda, u porama, u međuslojevima i u kontinuiranim filmovima oko čestica. Adsorbirana voda je u neposrednoj blizini površine čestice gline i vezana je za površinu vodikovom vezom. Voda u porama je neophodna da popuni pore u suhoj glini, tj. pore između čestica koje se međusobno dodiruju. Voda u kristalnoj rešetci, u međuslojevima uvjetuje širenje kristalne rešetke i ulazi u samu jezgru aglomerata. Slična je adsorbiranoj vodi, ali zagrijavanjem ona iz gline izlazi na višim

²Gel - polučvrsta masa liofilnedispergirane krute faze u kapljevine ili krutini, u kojem je cijelo disperzno sredstvo penetriralo u disperznu fazu (čestice krute ili kapljevite faze).

temperaturama. Kontinuirani filmovi vode oko čestica nastaju zbog vode čija je količina iznad količine potrebne za popunjavanje pora.

Gline sa malim udjelom vlage su kompaktnije. Čiste gline su bijele ili sivkaste. Gline s nečistoćama su crvene od hematita, žute od limonita, tamnosive i crne od organskih tvari ili manganovih hidroksida, a zelene od glaukonita i sl. (7)

Sve gline ne moraju bubriti, jer je *bubrenje* posljedica određene strukture, to jest određenih veza između slojeva. Na bubrenje utječu još neki faktori, kao što su specifična površina gline, kapacitet izmjene kationa, flokulacija, disperzija...

Gline su *izmjenjivači iona* – imaju mogućnost zamjene kationa kemijskom reakcijom bez promjena u strukturi. Negativni naboj se kod glina kompenzira kationima koji su dovoljno slabo vezani da su u mogućnosti biti zamijenjeni s drugim kationom. Do ionske izmjene dolazi uslijed obrade glinenog materijala u vodenoj otopini iona s kojim se događa izmjena kationa. Prema Hendricksu izmjena iona kod glina je posljedica:

1. nezasićene valencije nastale zbog prekidanja veza na bridovima čestica glina,
2. neuravnoteženog naboja koji je nastao zbog zamjene iona u kristalnoj rešetki,
3. kationi iz same kristalne strukture postaju pristupačni za izmjenu (pod određenim uvjetima),
4. dioscijacija vodikovih atoma iz OH-grupa u blizini bridova čestica, jer su izloženi jačem utjecaju okoline, pa se vodik lakše izmjeni sa drugim kationom. (8)

Ionska izmjena je uvjetovana kapacitetom izmjene kationa određenog minerala. (12)

Gline imaju koloidna svojstva, dakle u vodi tvore stabilne suspenzije. Kod koloidnih sustava čvrsto-kapljevito se razlikuju dvije vrste stabilnosti: sedimentacijska – kinetička i koagulacijska – agregacijska.

Sedimentacijska stabilnost je ovisna o stupnju disperzije čestica. Sa smanjenjem čestica gline povećava se sedimentacijska stabilnost, jer je tad Brownovo gibanje jače izraženo. Time dosta teže dolazi do taloženja čestica gline uslijed djelovanja gravitacije. Koagulacijska stabilnost ovisi o elektrokinetičkom – zeta (ζ) potencijalu. Naime, u vodenoj suspenziji neki kationi gline mogu difundirati u otopinu ili biti zamijenjeni kationima s manjim nabojem. Tada na rubovima čestice nisu zadovoljene sve veze, pa se površinske funkcionalne grupe moraju deprotonirati čime nastaje negativan naboj na površini. Taj nastali negativni naboj se uravnotežuje privlačenjem kationa koji su u otopini, što povećava gradijent koncentracije kationa prema površini čestice. Zeta potencijal je mjera odbojnih sila između čestica. Ispod određene kritične vrijednosti ζ -potencijala čestice gline u suspenziji koaguliraju. Povećanjem ζ -potencijala raste stabilnost i tečivost glinene suspenzije, a opada viskoznost i tiksotropnost³. (8)

³Tiksotropnost – svojstvo fluida da miješanjem prijeđe u stanje manje viskoznosti.

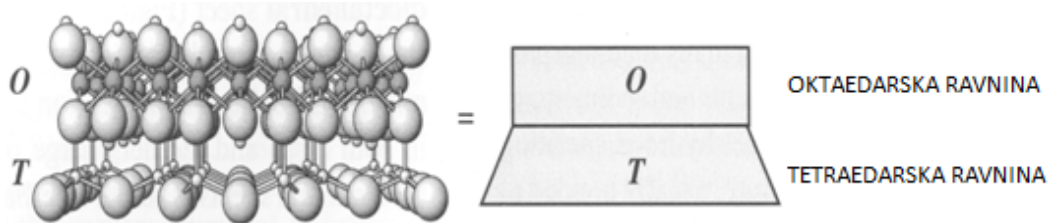
2.2.2. Podjela glina

Po nastanku gline se dijele na gline primarnih ležišta (primarne) i sedimentne (sekundarne gline). (8) Nalazište primarnih gline je na njihovu mjestu postanka ili malo dalje od njihova primarnog ležišta. One sadrže i neraspadnute ostatke stijena (kvarc, liskune i feldspate). Sekundarne gline nastaju transportom (uglavnom vodom) od primarnog ležišta, tj. mjesta postanka. Tokom transporta čestice se još usitnjavaju i pročišćavaju jer se veće (teže) čestice ili zrnca kvarca brže talože nego manji minerali glina. (2)

Gline se dijele i prema kristalnoj strukturi slojevitih silikata koji ih tvore. (13) Slojeviti silikati se dijele po broju i raspodjeli tetraedara (Si) i oktaedara (Al ili Mg) (slika 2.a.) u kristalnoj ćeliji ili u slojevima na:

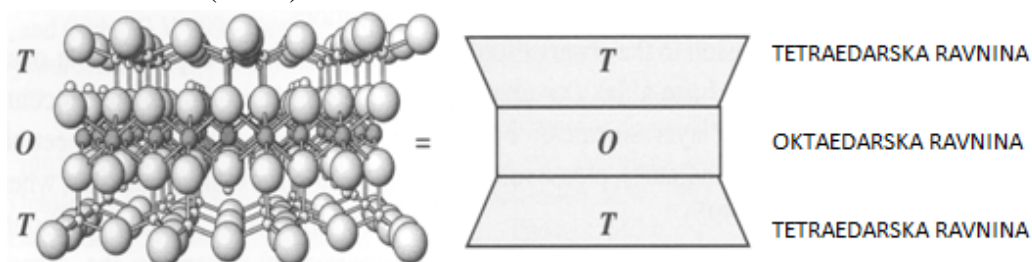
1. 1:1 tip (T-O) glina,
2. 2:1 tip (T-O-T) glina,
3. 2:1:1 tip (T-O-T O) glina.

Prvi gore navedeni tip glina, *1:1 gline*, je sastavljen iz jedne ravnine tetraedara i jedne ravnine oktaedara. Najpoznatiji član ove grupe je kaolinit. Tetraedarska i oktaedarska ravnina su međusobno povezane preko kisikovih atoma koje dijele silicijevi i aluminijevi kationi, svaki iz svoje ravnine (slika 5.). Slojeve skupa drže vodikove veze. Kod ovog tipa glina ne dolazi do bubrenja u vodi zbog jakih vodikovih veza. Kationi i voda ne mogu ući između slojeva 1:1 tipa glina. (11) Jedino gdje se kationi ili voda mogu smjestiti u strukturu 1:1 tipa glina je vanjski sloj, odnosno površina minerala, koja je malena. (9)



Slika 5. Shematski prikaz jednog sloja 1:1 tipa glina (10)

Druga grupa glina, *2:1 gline* su sastavljene iz jedne tetraedarske ravnine između dvije ravnine oktaedara (slika 6.). Tri grupe imaju ovu kristalnu strukturu: iliti (ne bubre) te smektiti i vermikuliti (bubre).

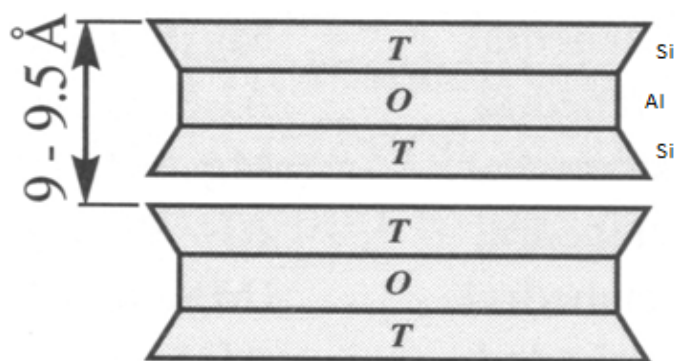


Slika 6. Shematski prikaz jednog sloja 2:1 tipa glina (10)

2:1 gline koje bubre:

Kod smektita je povezanost preko zajedničkih kisikovih atoma donje tetraedarske ravnine jednog sloja i gornje tetraedarske ravnine drugog sloja slabija nego kod 1:1 tipa glina (ne stvaraju se vodikove veze). Zato postoji mogućnost da se voda i neki kationi smjeste u prostor između slojeva (slika 7.). Zbog supstitucije u tetraedrима i oktaedrима dolazi do promjene u naboju sloja što se kompenzira vezanjem kationa u međusloju, zato npr. smektiti lako izmjenjuju katione, dobro bubre i jako se skupljaju.

Kod vermikulitasu atomi u tetraedarskoj i oktaedarskoj ravnini također djelomično zamijenjeni. To je razlog pojave negativnog naboja, što je uzrok vezanja magnezijevih i drugih iona među slojevima vermikulita. Svi vezani ioni u ovom slučaju se ponašaju kao vezivo slojeva 2:1 tipa glina. Kapacitet izmjene kationa vermikulita je veći od svih ostalih silikata zbog jako negativnog naboja u tetraedarskoj ravnini.



Slika 7. Shematski prikaz slaganja tetraedarskih i oktaedarskih ravnina u 2:1 tipu (10)

2:1 gline koje ne bubre:

Kod ilita je većina naboja u tetraedarskim ravninama, gdje aluminijevi atomi zamjenjuju skoro četvrtinu silicijevih atoma. Nastali negativni naboj je veći čak i od naboja sloja u vermikulitu. Zbog toga su kalijevi ioni iz spoja jače vezani u međuslojnom prostoru i savršeno smješteni između susjednih tetraedarskih ravnina. Kalij je, dakle, vezivo koje onemogućava ekspanziju. Pošto su područja među slojevima već zauzeta, iliti neće bubriti jer ne mogu primiti vodu, neće dolaziti do apsorpcije kationa, a time će plastičnost i skupljanje biti manje izraženi. Također, to je uzrok i male specifične površine. (9)

U 2:1:1 grupi glina najpoznatiji su kloriti – željezo magnezij silikati sa nešto aluminija. U tipičnoj kloritnoj kristalnoj strukturi izmjenjuju se 2:1 slojevi sa oktaedarskim slojevima koji većinom sadrže magnezij. Tako nastaje tip sloja 2:1:1. (12) Negativni naboj klorita je otprilike sličan naboju ilita, a slabiji je od negativnog naboja vermikulita ili smektita. Veličina čestica i vanjske površine klorita su također slični onima hidrotinjaca. Zato nije moguća apsorpcija vode između kristalnih ćelija niti bubrenje 2:1:1 tipa glina. (9)

Postoji još jedna podjela. Gline su podijeljene u 7 grupa, od kojih je svaka imenovana po najučestalijem mineralu u grupi:

1. kaolinitna grupa,
2. montmorilonitna grupa,
3. ilitna grupa,
4. vermikulitna grupa,
5. kloritna grupa,
6. alofanitna grupa,
7. sepiolitna grupa. (12)

2.3. Analiza glina

Fazna analiza glina u najjednostavnijem slučaju svodi se na rendgensku difrakcijsku analizu praha izvornog uzorka (tek sušenog na zraku). Međutim, prevelik broj mineralnih faza prisutnih u glinama dovodi do preklapanja difrakcijskih maksimuma, a pojedini minerali glina imaju slične difraktograme. To dovodi do problema u identifikaciji različitih minerala koji se nalaze u uzorku. Zato je najbolje rendgensku difrakciju izvornog uzorka kombinirati s rendgenskom difrakcijom naknadno obrađenog uzorka. (14) Najčešće se radi o obradi s etilen glikolom (ili glicerolom) i zagrijavanju pri 350°C. Uzorak može žariti i pri višim temperaturama (550 °C) ili obraditi formaldehidom. Nakon svakog koraka obrade provodi se rendgenska difrakcijska analiza. Dobiveni difraktogrami se uspoređuju i uočavanjem specifičnih promjena u difraktogramu (što ukazuje na promjene u strukturi), identificiraju se sastavnice glinenog materijala. (13)

2.3.1. Rendgenska difrakcija

2.3.1.1. Vrste materijala i svojstva koja omogućuju primjenu rendgenskih zraka

S obzirom na uređenje strukture čvrstih tvari materijali se dijele na kristalne i amorfne. Kristalni materijali imaju strukturu u kojoj se građevne jedinice (atomi, ioni, molekule) slažu u prostoru na uređen način, dakle periodično. Ta pravilna struktura se naziva *kristalna struktura*. Karakterizira ju pravilan geometrijski oblik, točno određena temperatura tališta i kristalizacije te vektorska fizikalna svojstva. Amorfni materijali nisu potpuno nesređeni, ali uređenost njihove strukture je jako kratkog dosega, bez periodičnosti. Jedina uređenost kod amorfni materijala se nalazi u slučaju jednake raspodjele i udaljenosti atoma, bez pravilne strukture. Dakle, uređenost se nalazi samo na međuatomskoj razini. Ovakva struktura se naziva *amorfna struktura*.

Kristalno stanje je termodinamičko ravnotežno stanje pa amorfni materijali imaju višu energiju nego kristalni. Kristalno stanje je karakterizirano kristalnom rešetkom – niz točaka

povezanih u trodimenzionalnoj rešetki koje se ponavljaju periodično. Osnovna jedinica koja se ponavlja tvoreći kristal naziva se jedinična ćelija. Jedinična ćelija je definirana parametrima jedinične ćelije, duljinama bridova i kutovima među njima. U jednoj točki kristalne rešetke se može nalaziti i više atoma, ali za svaki atom ili skupinu atoma koji zauzimaju jednu točku kristalne rešetke mora postojati identični atom ili skupina atoma sa istom orijentacijom, u svakoj točki rešetke.

S obzirom na dimenzije jediničnih bridova jedinične ćelije i kuteve među njima, definira se 7 različitih jediničnih ćelija, tj. 7 kristalnih sustava (kubični, tetragonski, monoklinski, triklnski, rompski, romboedarski, heksagonski). Kristalni sustavi se definiraju temeljem elementarnih ćelija koje imaju točku u svakome kutu ćelije. Točke se ne moraju nalaziti samo u kutovima ćelije nego samo moraju imati identičnu okolinu. Kad se to uzme u obzir, vidi se da postoji 14 trodimenzionalnih rešetki koje zadovoljavaju ovaj uvjet. Te rešetke se nazivaju *Braviasove rešetke*. One su definirane kombinacijom relativnih duljina bridova, centriranja i kuteva među bridovima.

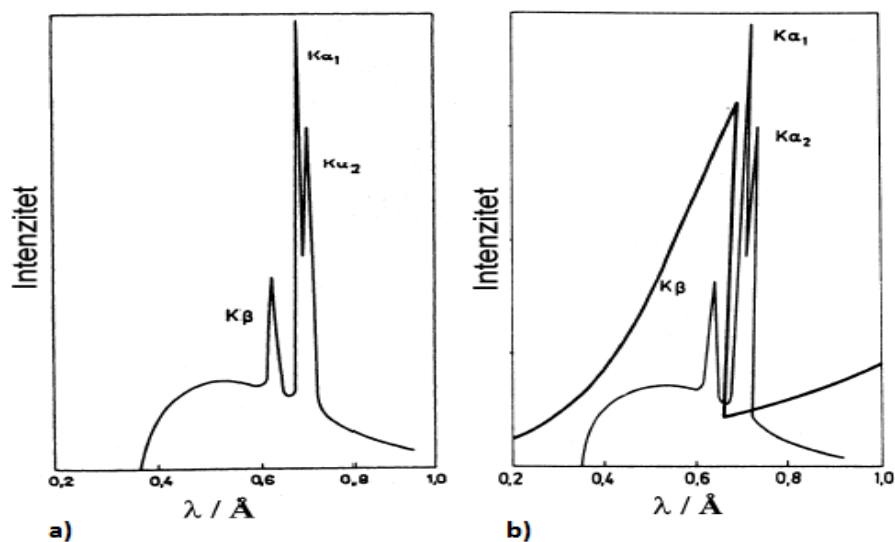
Pošto kristalnu rešetku mogu izgrađivati različite građevne jedinice, između svake od tih građevnih jedinica djeluju različite sile, a time su i tipovi rešetki različiti. Ovisno o privlačnim silama koje vladaju među građevnim jedinicama kristalne rešetke, kristali mogu biti: ionski, molekulski, kovalentni i metalni. S obzirom na dimenzije u kojima vlada uređena struktura u realnom kristalu, postoje *monokristalni* materijali, *polikristalni* materijali i *amorfni* materijali. Monokristalni materijali su svojstveni po tome što je periodičnost uočljiva u jako velikim dimenzijama, dok kod polikristalinih materijala također postoji periodičnost, ali u manjim dimenzijama. Amorfni materijal je karakteriziran tako slabom uređenošću da se često naziva potpuno nesređenim materijalom. (15)

2.3.1.2. Nastajanje i svojstva rendgenskog zračenja

Pojavljivanje rendgensko zračenje može nastati zbog pobuđivanja elektrona visokih energija (primarno pobuđivanje), zbog pobuđivanja pomoću rendgenskog zračenja (sekundarno pobuđivanje) ili pobuđivanja protonima visokih energija (čestično pobuđivanje). Rendgesko zračenje nastaje u rendgenskoj cijevi, koja se sastoji od anode i katode, u vakuumu (da se spriječi sudaranje elektrona ili zraka sa česticama zraka). Kad se žarna nit dovoljno ugrije pod tokom električne struje, katoda emitira elektrone. Oni se ubrzavaju u električnom polju nastalom između katode i anode. Elektroni dolaze jako velikim brzinama na anodu i, pritom predajući dio svoje energije metalu. Dolazi do izbijanja elektrona iz unutarnjih ljuski atoma metala. Tada atomi iz viših energetskih nivoa (ljuski) popunjavaju prazna mjesta na nižim energetskim nivoima. Pritom nastaje rendgensko zračenje sa nekoliko valnih duljina koje je karakteristično za kemijski element od kojeg je načinjena anoda. Opisano zračenje naziva se *diskontinuirano* zračenje, odnosno karakteristični spektar. S druge strane kontinuirani spektar nastaje pretvaranjem dijela energije elektrona uslijed kočenja na anodi u toplinu i u energiju rendgenskoga zračenja raznih valnih duljina.

Karakteristični spektar nastaje popunjavanjem vakancije u nižoj ljusci (primjerice K) s elektronima iz više (npr. L ili M) ljuske, uz oslobađanje viška energije u obliku rendgenskog zračenja (K_{α} ili K_{β} valne duljine). Ove zrake imaju točno određenu valnu duljinu, a intenzitet im je dosta jači od intenziteta kontinuiranog spektra. (1) (16)

Dakle, elektroni koji u K ljusku skaču iz L ljuske oslobodit će K_{α} zračenje, iz M ljuske K_{β} zračenje, itd. L ljuska ima nekoliko različitih energetske podrazina pa dolazi do cijepanja K_{α} linije u $K_{\alpha 1}$ i $K_{\alpha 2}$ liniju kojima se valne duljine malo razlikuju. Tako nastaje zračenje sa linijskim spektrom, karakterističnim za materijal od kojeg je izrađena anoda. Intenzitet kontinuiranog spektra ovisi o materijalu anode, a raspodjela valnih duljina ovisi o razlici potencijala (brzini elektrona). Jači intenzitet kontinuiranog spektra daju materijali anode s većim atomskim brojem. Laki metali daju K_{α} zračenje prevelike valne duljine, a kod teških metala K_{α} linija se gubi u intenzitetu kontinuiranog spektra. Zato se za anodu rabe srednje teški metali. (17)



Slika 8. a) Linijski i kontinuirani spektar rendgenskog zračenja, b) isti spektar s filtrom (17)

Za što bolju analizu većinom je potrebno monokromatsko rendgensko zračenje točno određene valne duljine, u principu se radi s K_{α} zračenjem. Da se uklone ostale valne duljine rabe se metalni filtri koji apsorbiraju nepoželjni dio spektra, ali i kristalni monokromatori (optičke rešetke), obično grafitni. Metalni filter apsorbira sve zračenje s valnom duljinom ispod apsorpcijskog praga tog metala.

Rendgenska difrakcijska analiza koristi se za analizu kristaliničnih uzoraka. Uzorci za rendgensku difrakcijsku analizu većinom su praškasti polikristalinični uzorci (puno sitnih kristala nasumične prostorne orijentacije). Pri rendgenskoj analizi koristi se difraktometar. S njime se mjeri intenzitet difraktiranog zračenja (pomoću detektora) mijenjajući upadni kut zračenja (2θ). Intenzitet difraktiranog zračenja ovisi o broju, vrsti i položaju atoma u kristalnoj ćeliji. Rezultat mjerenja difraktometrom je difraktogram – grafički prikaz ovisnosti intenziteta difraktiranog zračenja o difrakcijskom kutu. (17)

U kristalnoj strukturi svaki će atom raspršiti rendgensko zračenje u svim smjerovima. U slučaju da je razlika u hodu cijeli broj valnih duljina $n\lambda$ dolazi do pojačavanja zračenja pa je moguće i detektirati rendgensko zračenje. U slučaju da je razlika u hodu $n(\lambda/2)$ dolazi do poništenja zračenja. Mjereći kuteve pri kojima dolazi do pojave pojačanja i mjereći intenzitet zračenja dolazi se do podataka o strukturi kristala. (16)

Rendgenska analiza zasniva se na Braggovoj interpretaciji pojave maksimuma na difraktogramu. W. Bragg i njegov sin su pojednostavili pojavu difrakcije interpretirajući je kao refleksiju rendgenskog zračenja od ekvidistantnih paralelnih ploha unutar kristala. Te plohe su međusobno udaljene za razmak d . Pošto je taj razmak malen – reda veličine valne duljine rendgenskih zraka (10-0,01 nm), možemo smatrati da je kristalna rešetka 3D rešetka za rendgenske zrake. Određivanjem difrakcijskog kuta Θ (pod kojim dolazi do pojačavanja amplituda difraktiranih zraka) i poznavajući valnu duljinu upadne zrake λ možemo odrediti udaljenost ekvidistantnih ploha d :

$$2d \sin \Theta = n\lambda$$

Braggova jednadžba (17)

Rendgenskom difrakcijom može se uspješno identificirati minerale. Svaka kristalinična tvar ima jedinstven uzorak difrakcije iz kojega se može izvesti porijeklo karakterističnog seta ravnina u kristalnoj rešetci, udaljenih za duljinu d . Također, može se dokazati i prisutnost amorfne faze – povećanjem intenziteta dijela krivulje na difraktogramu. (18) Da se identificiraju kristalne tvari preko njihovih karakterističnih međuplošnih razmaka, koristi se Hanawaltov sustav identificiranja. U Hanawaltovom indeksu, tvari su složene prema intenzitetu svojih difrakcijskih maksimuma s obzirom na međuplošni razmak d . Kada se u Hanawaltovu indeksu nađe tvar čiji najintenzivniji maksimumi odgovaraju maksimumima nepoznate tvari, konačna identifikacija vrši se na temelju kartica *Datoteke za difrakcijsku analizu prašaka*. Na kartici su navedeni svi maksimumi identificirane tvari (intenziteti), udaljenosti ekvidistantnih ploha d , hkl indeksi, kemijska formula i mineralni naziv, itd. Danas se analiza difraktograma provodi pomoću računala i odgovarajuće baze podataka. Naime, programski paket može dobiveni difraktogram koristiti bez ikakva preračunavanja i automatski jako brzo usporediti sa difraktogramima iz baze podataka. (17) (19)

2.3.2. Bubrenje glina

Postoje gline, odnosno minerali glina, koje makroskopski bubre, tj. imaju sposobnost upijanja velikih količina vode i tvore gelove te gline koje ne bubre. (20) Ne bubre sve gline, zbog različitosti u strukturi. Ne bubre npr. klorit i hidrirotinjeci. U kaolinitu postoje jake H-OH veze između slojeva. Kod nekih glina slojevi se vežu pomoću K^+ iona, relativno jakim ionskim vezama. Zato je bubrenje, tj. vezanje vode gotovo u potpunosti nemoguće. S druge strane, gline kod kojih se slojevi međusobno povezuju slabijim vezama (npr. vermikulit i montmorilonit), bubre.

Pokazalo se i da gline sa manjom *specifičnom površinom* (odnos površine čestice i njene mase) teže bubre. (12)

Pošto su gline izmjenjivači iona, kako je ranije objašnjeno, *kapacitet izmjene kationa* (cation exchange capacity - CEC) utječe na mogućnost bubrenja i dosta varira za razne minerale. Kapacitet izmjene kationa je svojstvo apsorpiranja određenih kationa (i aniona) koji se nalaze u obliku iz kojeg ih je lako zamjeniti sa nekim drugim kationom (ili anionom). Reakcije ionske zamjene odvijaju se u stehiometrijskim odnosima. (12) (21) Izmjena kationa se može odvijati različitim mehanizmima koji ovise o negativnom naboju glina. Kapacitet izmjene kationa, osim o vrsti gline i kationa, ovisi i o pH.

Flokulacija i disperzija su isto faktori koji utječu na bubrenje. Flokulacija je proces pri kojemu individualne čestice gline koaguliraju u nakupine zvane flokule (agregati). Stupanj flokulacije i stabilnost flokula najviše ovise o prisutnim ionima. Npr. kalcijevi i vodikovi ioni povećavaju flokulaciju. Također, što je veći naboj kationa, to će flokulacija biti veća. Disperzija je suprotan proces, gdje se čestice nastoje što više međusobno udaljiti. To opet ovisi o prisutnim kationima. (12) Zbog toga će bolje bubriti gline kod kojih je izraženija disperzija, jer je kod njih sredstvu za bubrenje olakšan pristup glini.

2.3.3. Obrada etilen glikolom

Obrada etilen glikolom naziva se glikolacija. Ovaj postupak se može obaviti i s glicerinom, ali standardna je ipak obrada s etilen glikolom. (18) Identifikacija i potvrda sadržaja uzorka gline je poboljšana uz pomoć glikolacije. Naime, kod nekih glina se pojavljuju razlike u difraktogramima prije i nakon glikolacije, točnije smanjenje, pomak ili nestanak intenziteta reflektiranog zračenja pri određenom kutu upadnog zračenja. (14)

Čak ako glina i ne bubri u etilen glikolu, obrada može pomoći u identifikaciji glina.

Postoje dvije metode obradom etilen glikolom: obrada parom i brza metoda. Prednost obrade parom je manja promjena u uzorku i manje raspršenje rendgenskih zraka uzrokovano viškom kapljevine, što je slučaj kod brze metode.

Pri obradi parom etilen glikola, na visinu od oko 1 cm od dna eksikatora se ulije etilen glikol, a uzorci glina se postavljaju na postolje u eksikatoru. Eksikator se zatim prenosi na zagrijavanje u sušioniku do 60-70 °C na oko 4 sata. Uzorci se vade tek prije nego će se analizirati rendgenskom difrakcijom.

U slučaju brze obrade etilen glikolom, kojom su obrađeni uzorci u ovom radu, pomoću staklenoga štapića se nanese kap etilen glikola na površinu uzorka gline i po potrebi razmaže. Čim se sva kapljevita faza upila u glinu, uzorci su spremni za analizu. (22)

2.3.4. Termička obrada glina

Zagrijavanjem glina na vrlo visoke temperature dolazi do promjena u strukturi i udaljenosti ekvidistantnih ploha (time i do promjene u mehaničkim i fizikalnim svojstvima gline), što pomaže u identifikaciji glina. Ovisno o temperaturi minerala gline, termička obrada može dovesti do promjene strukture ili potpunog uništavanja kristalne strukture uslijed dehidracije. Kod nekih glina kojima se termičkom obradom uklanja voda iz strukture, hlađenjem se voda može i vratiti u strukturu, što također otežava identifikaciju.

Za termičku obradu gline potrebna je peć za žarenje. Peć za žarenje se zagrije na 350 (400) °C, uzorak gline se postavi unutar peći ostavi žariti najmanje 30 minuta. Nakon toga je potrebno uzorak analizirati rendgenskom difrakcijom. Postupak se ponavlja na temperaturi 550°C i analizira. (23)

2.3.5. Ostale metode analize

Spektroskopske tehnike većinom prate posljedice interakcije uzorka sa zračenjem različitih energija. Interakcije se mogu zbivati na atomnoj ili molekularnoj razini. Rezultat je izmjereni intenzitet zračenja u ovisnosti o energiji, valnoj duljini ili frekvenciji zračenja u obliku spektra. FTIR (Fourierova transformirajuća infracrvena spektroskopija) je spektroskopska metoda velike osjetljivosti i brzine. Kvalitativna analiza se provodi prepoznavanjem apsorpcijskih maksimuma i minimuma, koji su specifični za određene funkcionalne skupine. Optički instrumenti koji se koriste za spektrometrijsku analizu sastavljeni su od izvora zračenja, selektora valnih duljina, jednog ili nekoliko nosača za uzorke, detektora zračenja i procesora signala s uređajem za očitavanje tog signala. (24)

Metode kojima se određuju fizikalna i kemijska svojstva ispitivane tvari u ovisnosti o temperaturi su *metode toplinske analize*. Mjerenja mogu biti izotermna ako se tvari izloži stalnoj temperaturi pa pratimo promjene u vremenu, ili neizotermna ako se uzorak grije/hladi stalnom brzinom. Najčešće korištene metode toplinske analize su termogravimetrijska analiza (TGA), diferencijalna toplinska analiza (DTA), diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC), toplinska mehanička analiza (TMA) i diferencijalna mehanička toplinska analiza (DMTA). One uglavnom služe kao dopunske metode za detaljnije karakteriziranje uzorka. (17).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Aparatura

Analizirane su tri gline, TWVA, V. Banja i Stanari. Ovi uzorci se već duže vremena nalaze na Zavodu za anorgansku tehnologiju i nemetale na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. O njima nema nikakvih podataka osim imena napisanog na posudama u kojima se nalaze.

Korištene kemikalije: etilen glikol.

Laboratorijsko posuđe: tarionik s tučkom, ladice, nosač uzorka za difraktometar, stakleni štapić.

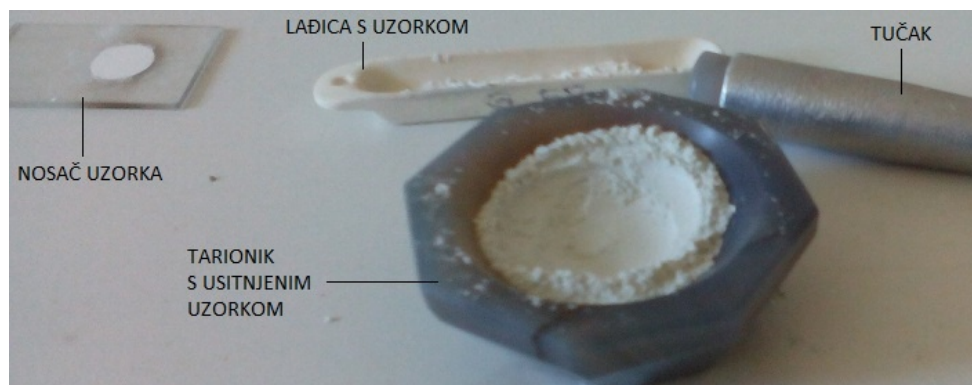
Laboratorijski uređaji: laboratorijska peć Nabertherm i difraktometar Shimadzu XRD 6000.

Za obradu podataka je korišteno računalo i ICDD baza (The International Centre for Diffraction Data). ICDD baza je skup podataka u vlasništvu ICDD organizacije koja se bavi sakupljanjem, uređivanjem, objavljivanjem i distribucijom podataka o difrakcijskoj analizi praškastih materijala, u svrhu identifikacije materijala. (25)

3.2. Analize

3.2.1. Analiza uzorka rendgenskom difrakcijom

Uzorak gline se prebaci u ladice i stavi sušiti u sušionik na 110°C. Nakon toga se dio uzorka usitnjava u prah u tarioniku. Usitnjeni uzorak se prebaci u nosač uzorka, pazeći pritom da je površina uzorka potpuno ravna, jer neravnine mogu izazvati pogreške u analizi. Nosač se umeće u posebno određeno mjesto u difraktometru i pomoću računala pokreće mjerenje rendgenskom difrakcijom.



Slika 11. Priprema uzorka

Kristalne faze identificirane su rendgenskom difrakcijskom analizom praha koristeći pritom Shimadzu XRD 6000 difraktometar s $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54059 \text{ \AA}$) zračenjem uz napon od 40 kV i jakost struje od 30 mA. Podaci su prikupljeni između 5° i $65^\circ 2\theta$ sa korakom od 0.02° i zadržavanjem od 0.6 s po koraku.



Slika 12. Difraktometar Shimadzu XRD 6000 (26)

3.2.2. Obrada s etilen glikolom

Kapljica etilen glikola se staklenim štapićem prenese na osušeni preparat desetak minuta prije analize. Kad se sav etilen glikol upio uzorak se prebacuje u nosač uzorka i postavlja u difraktometar za analizu. Različite promjene u položaju ili intenzitetu difrakcijskih maksimuma će ukazati na razne promjene u strukturi gline.

3.2.3. Obrada u peći

Uzorci su termički obrađeni u laboratorijskoj peći Nabertherm pri temperaturama od 350°C i 550°C tijekom 2 sata. Nakon toga ponavlja se rendgenska difrakcijska analiza. Također će iz promjene u položaju ili intenzitetu difrakcijskih maksimuma biti vidljive promjene u strukturi gline.



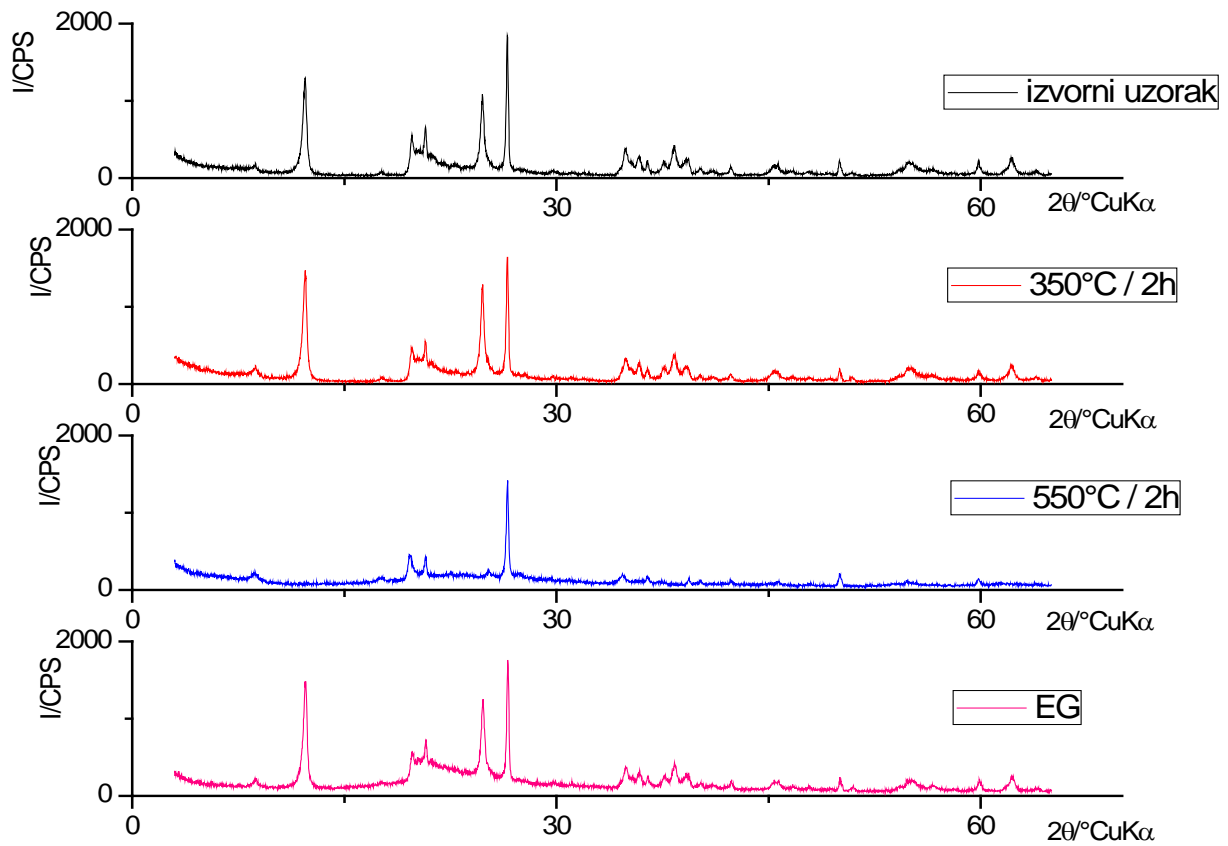
Slika 13. Laboratorijska peć Nabertherm (27)

4. REZULTATI

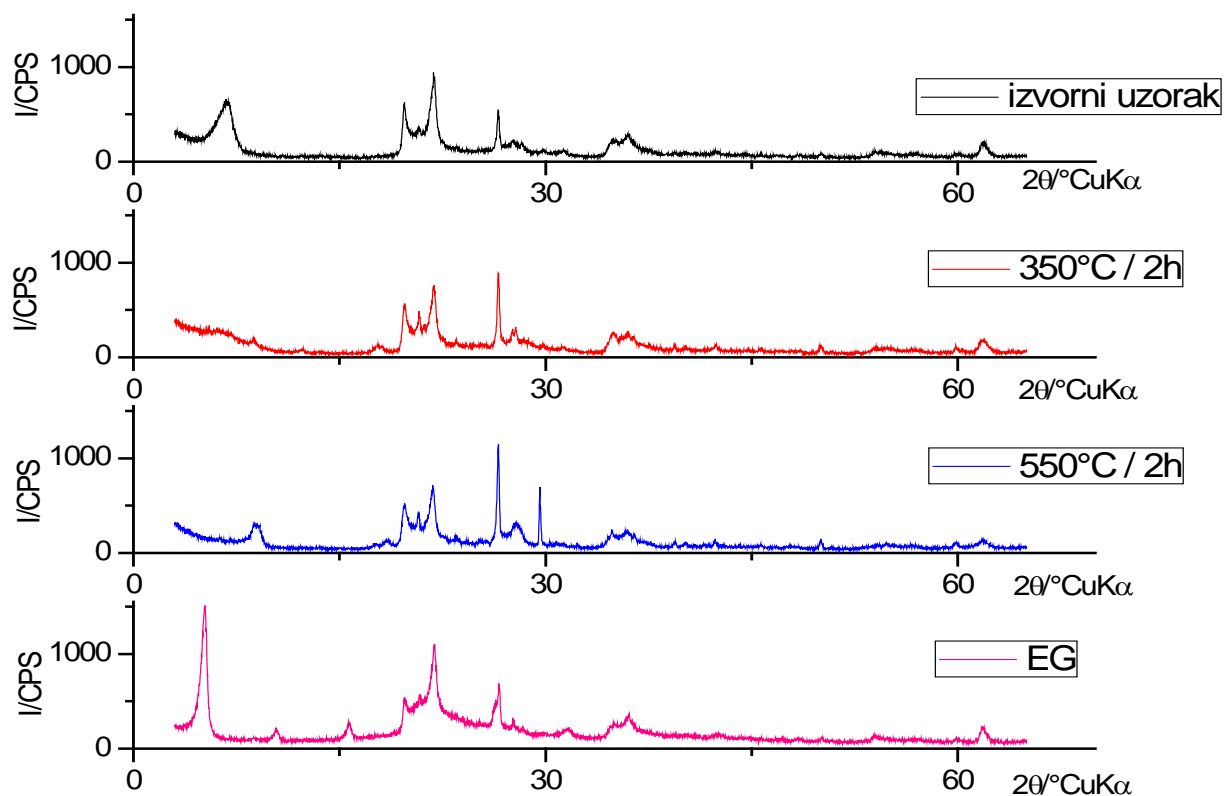
Uzorci označeni kao izvorni su analizirani nakon sušenja, bez dodatne obrade.

Uzorci označeni oznakama 350°C / 2h i 550°C / 2h su termički obrađeni u laboratorijskoj peći pri 350°C i 550°C tijekom 2 sata.

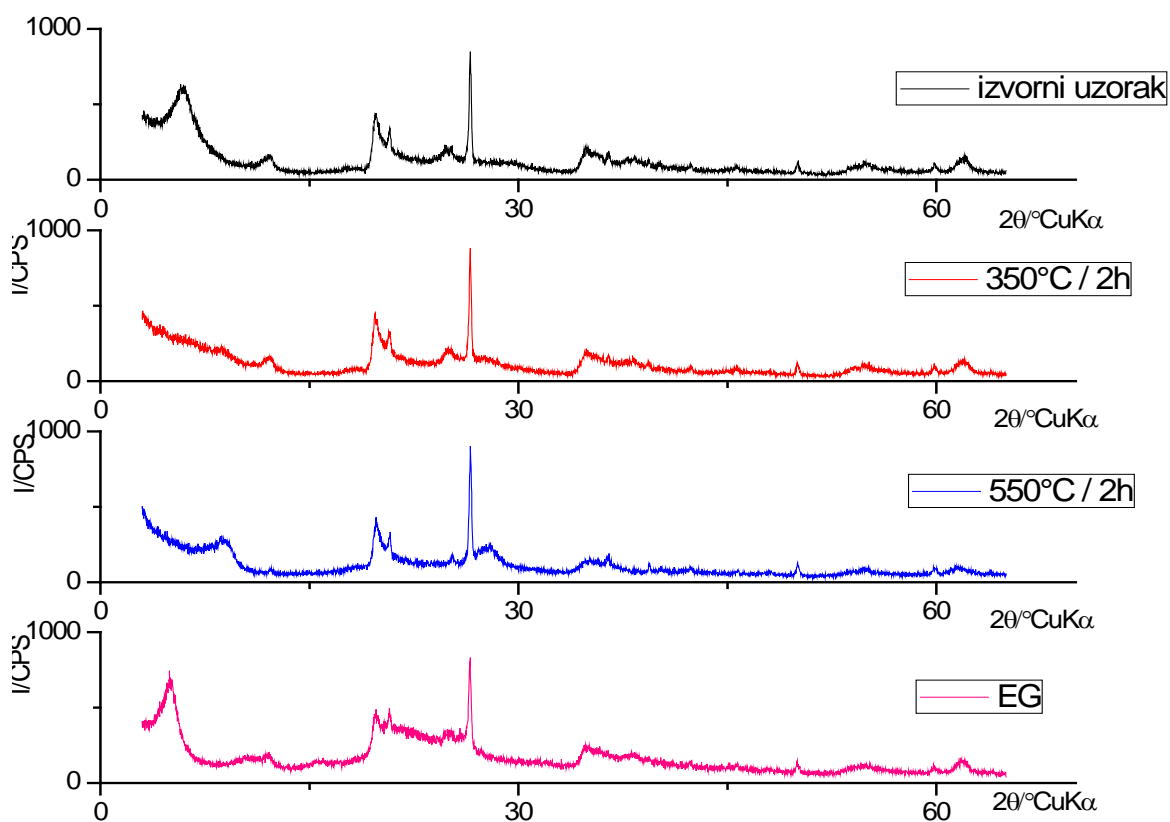
Uzorci označeni oznakom EG su obrađeni s etilen glikolom.



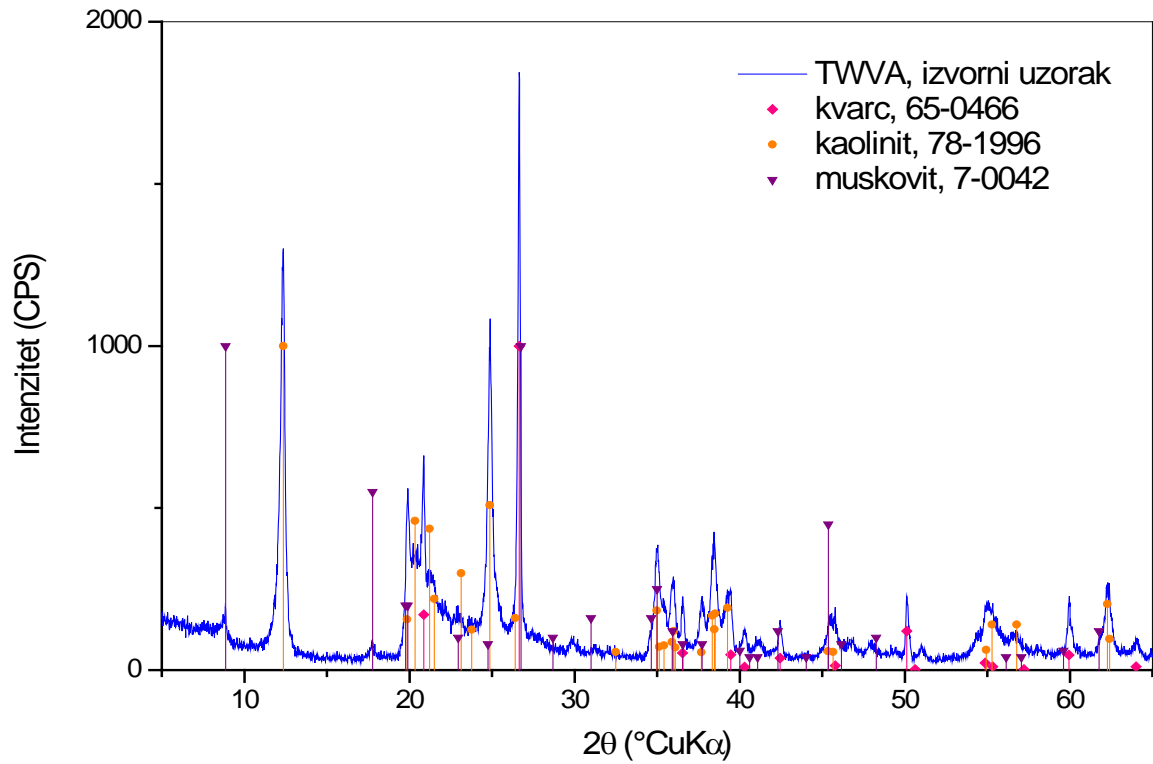
Slika 14. Difraktogrami uzorka TWVA



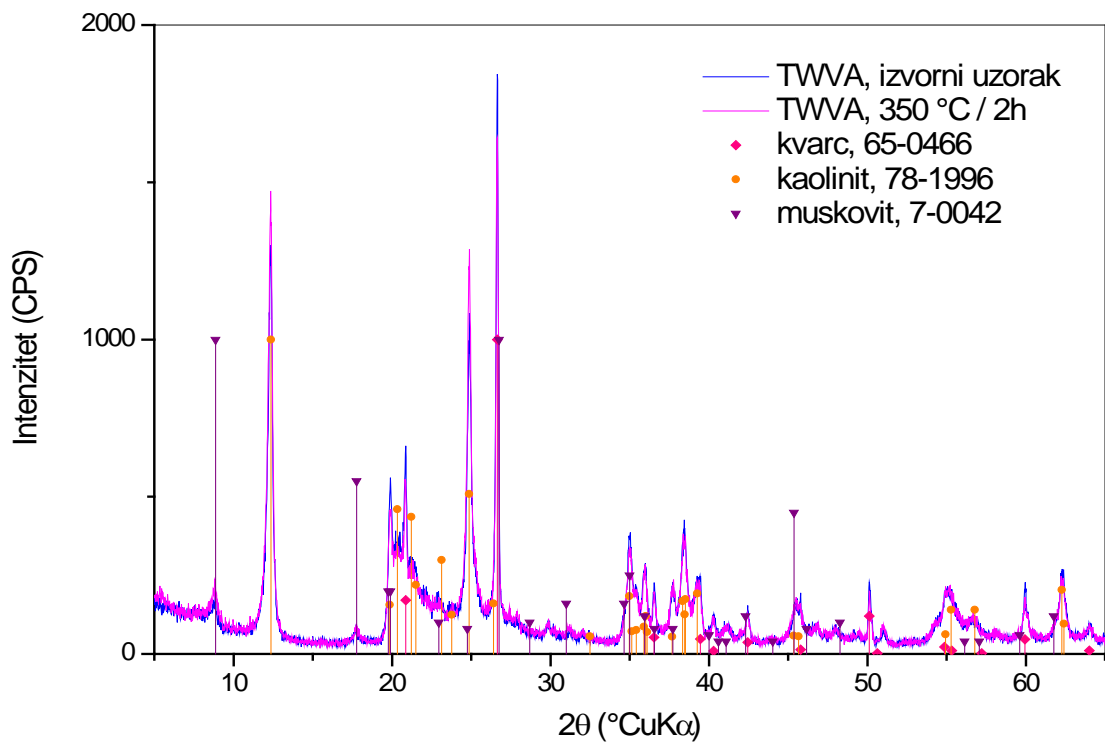
Slika 15. Difraktogrami uzorka V. Banja



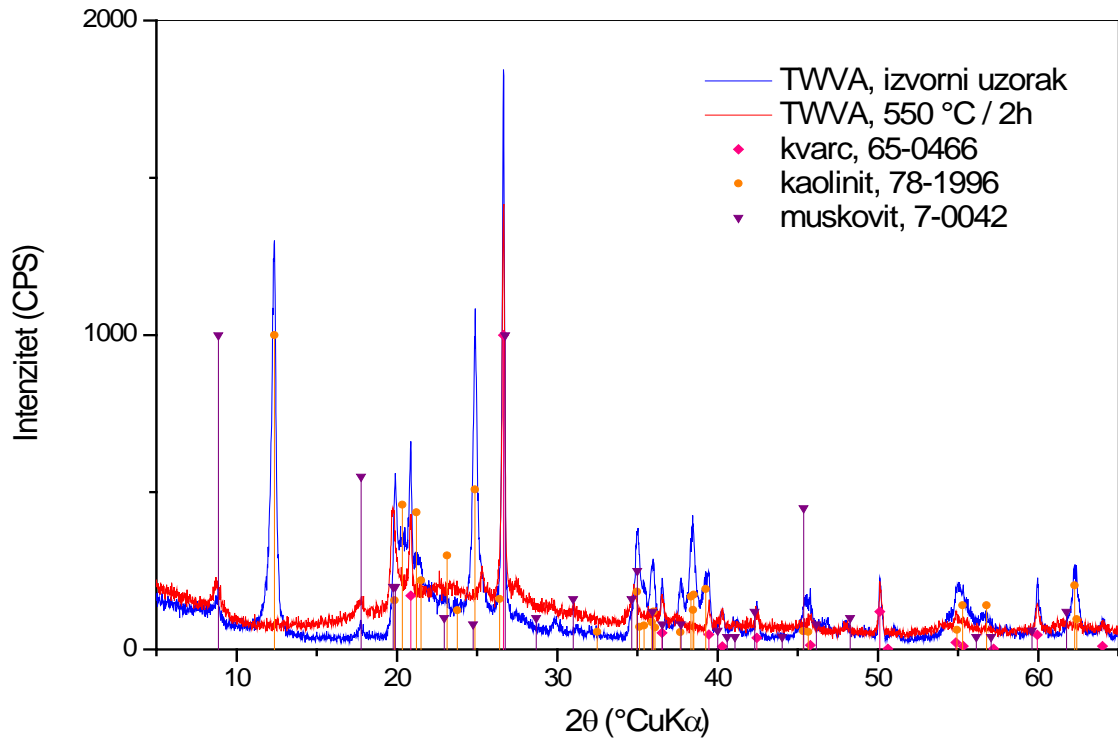
Slika 16. Difraktogrami uzorka Stanari



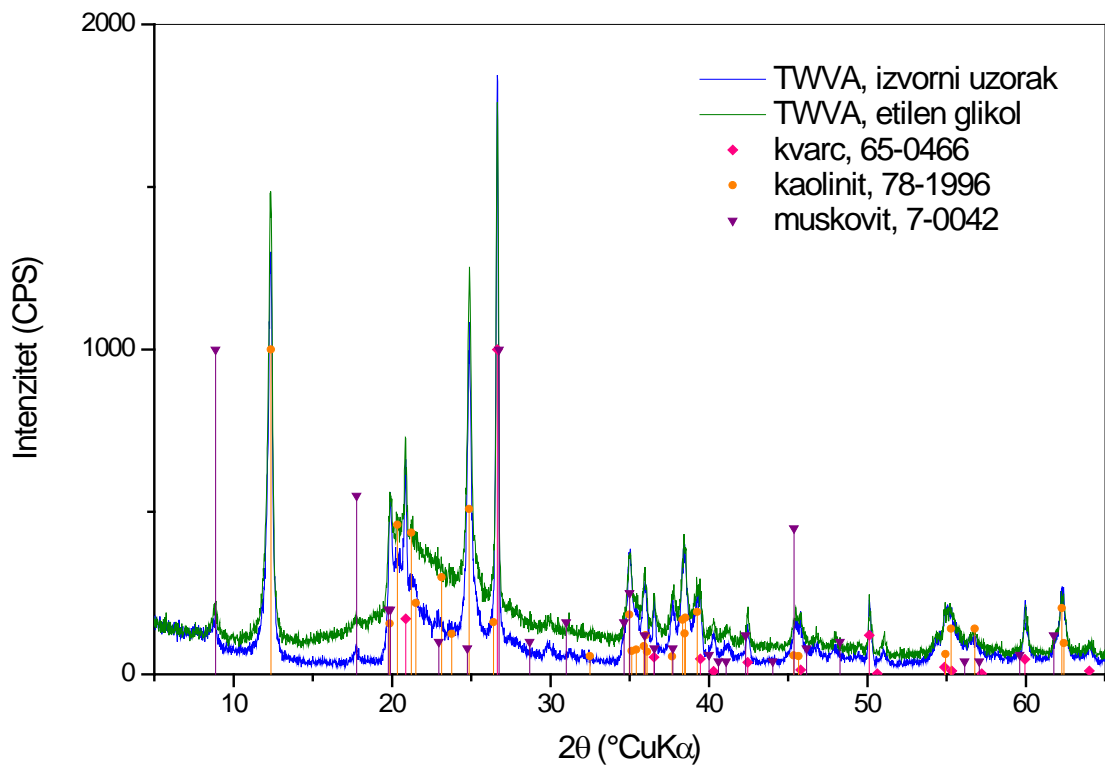
Slika 17. Difraktogram uzorka TWVA u izvornom stanju.



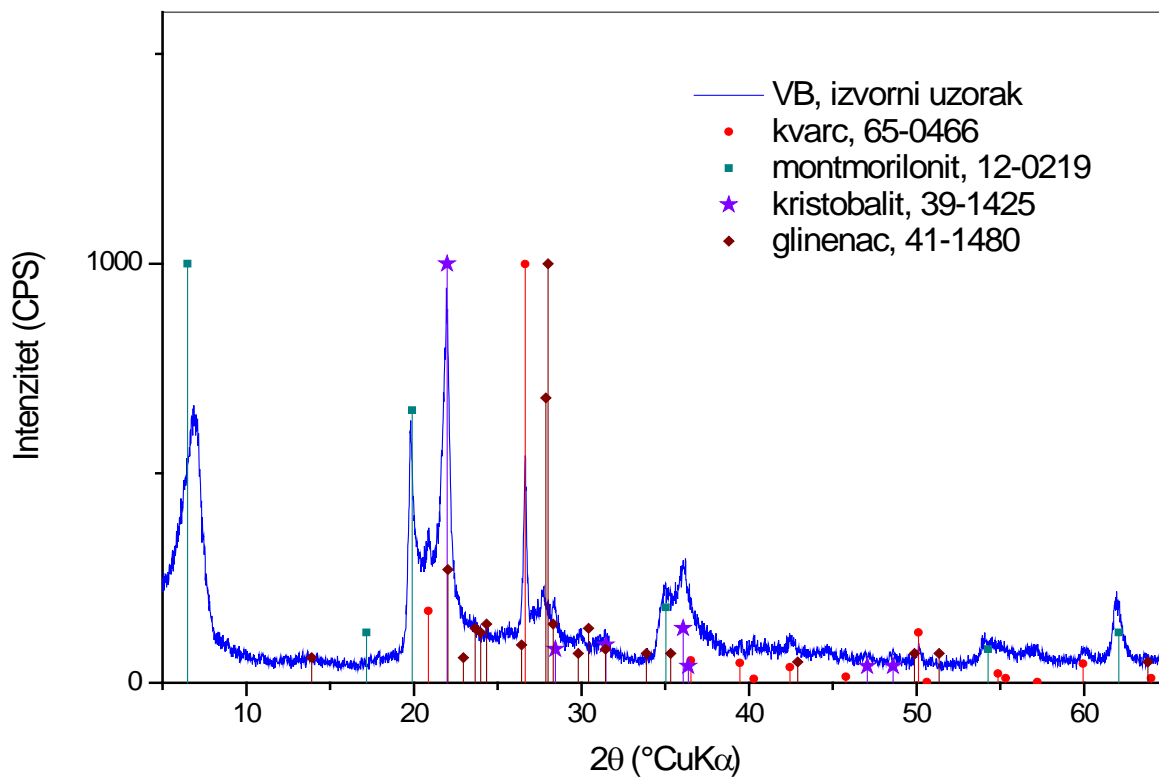
Slika 18. Difraktogram uzorka TWVA u izvornom stanju i nakon termičke obrade pri 350°C u trajanju od 2h.



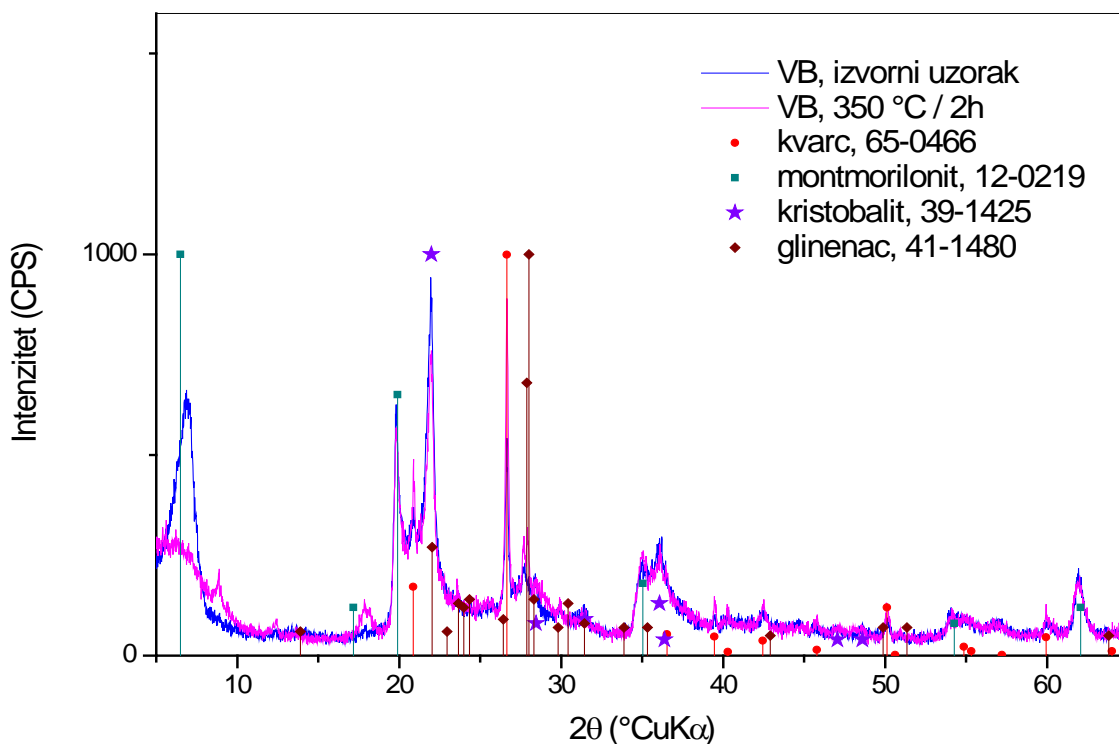
Slika 19. Difraktogram uzorka TWVA u izvornom stanju i nakon termičke obrade pri 550°C u trajanju od 2h.



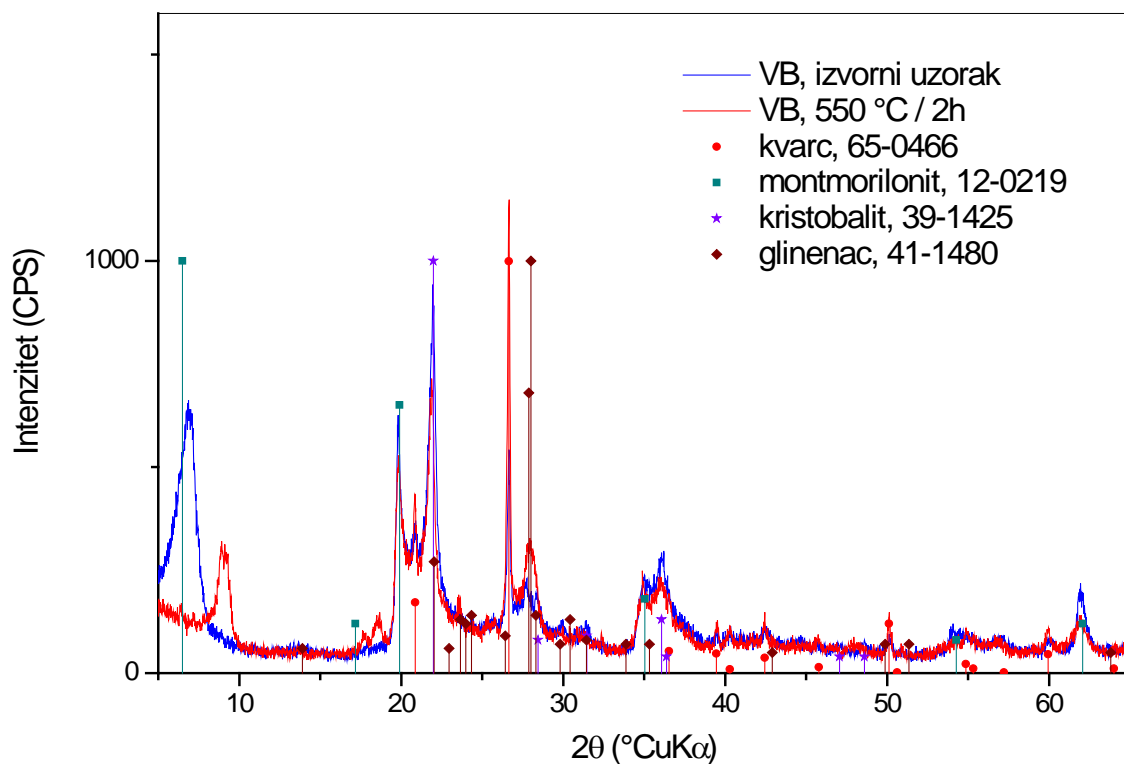
Slika 20. Difraktogram uzorka TWVA u izvornom stanju i nakon obrade s etilen glikolom.



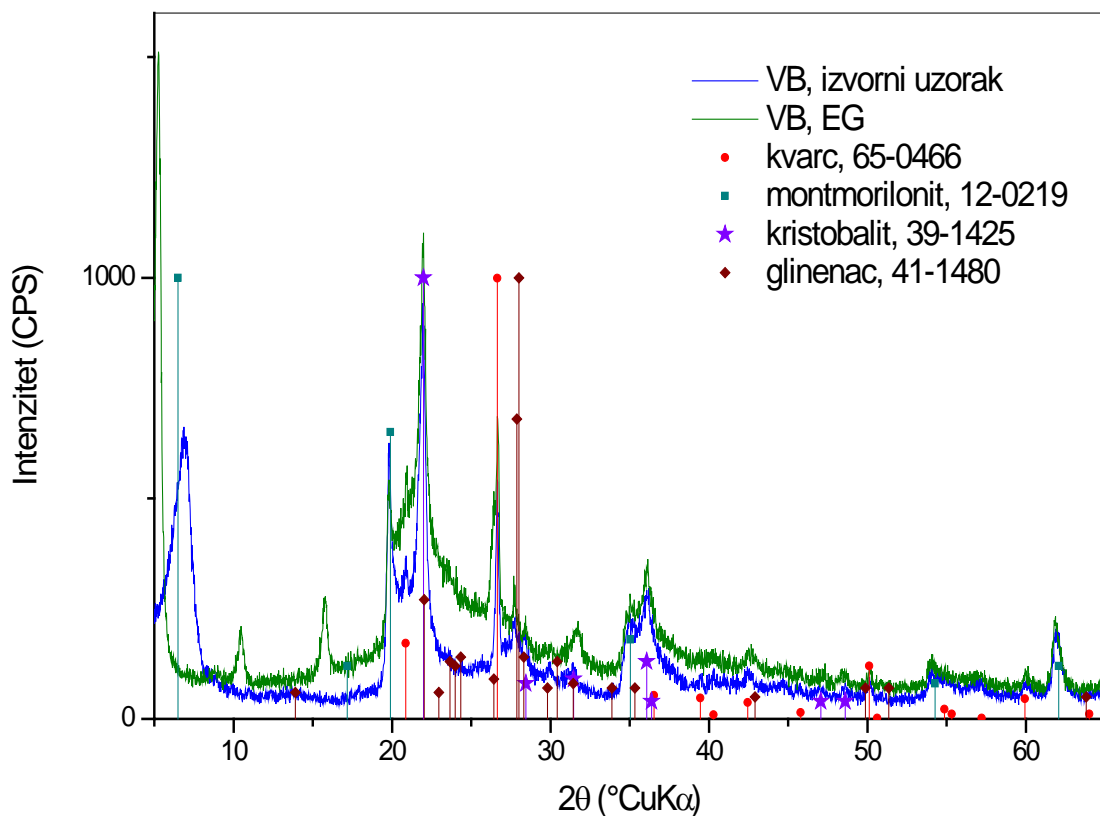
Slika 21. Difraktogram uzorka VB u izvornom stanju.



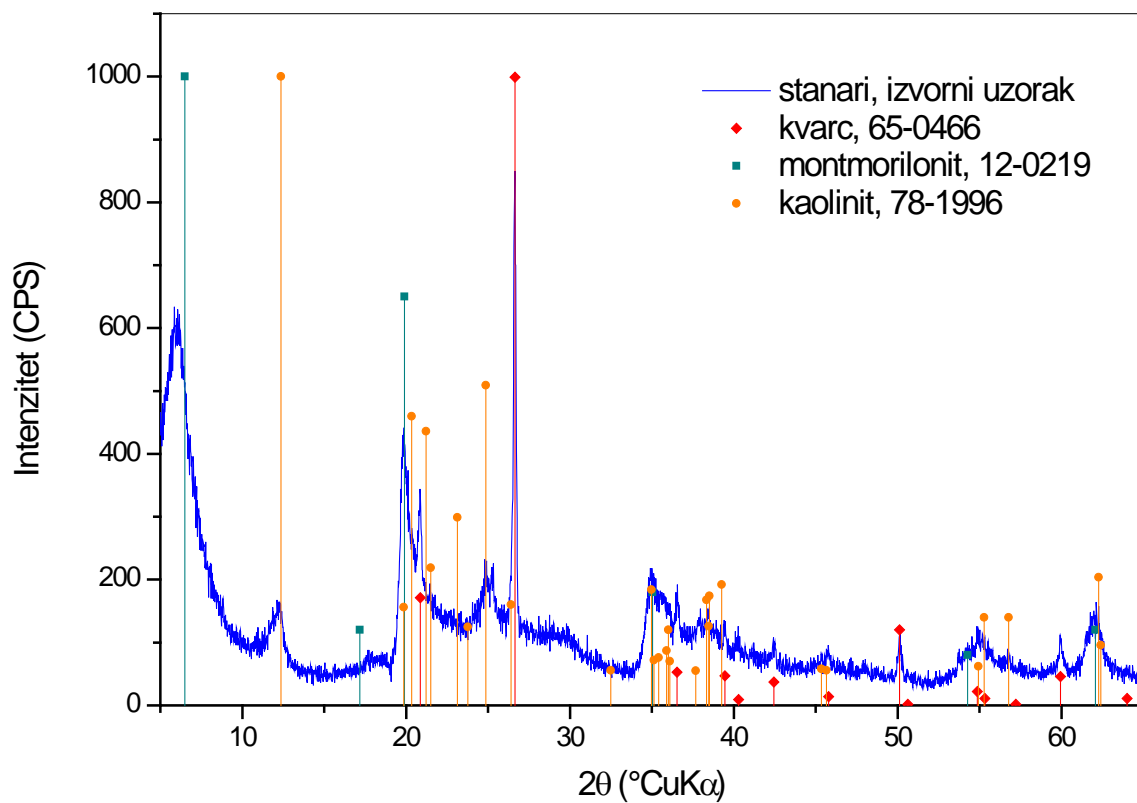
Slika 22. Difraktogram uzorka VB u izvornom stanju i nakon termičke obrade pri 350°C u trajanju od 2h.



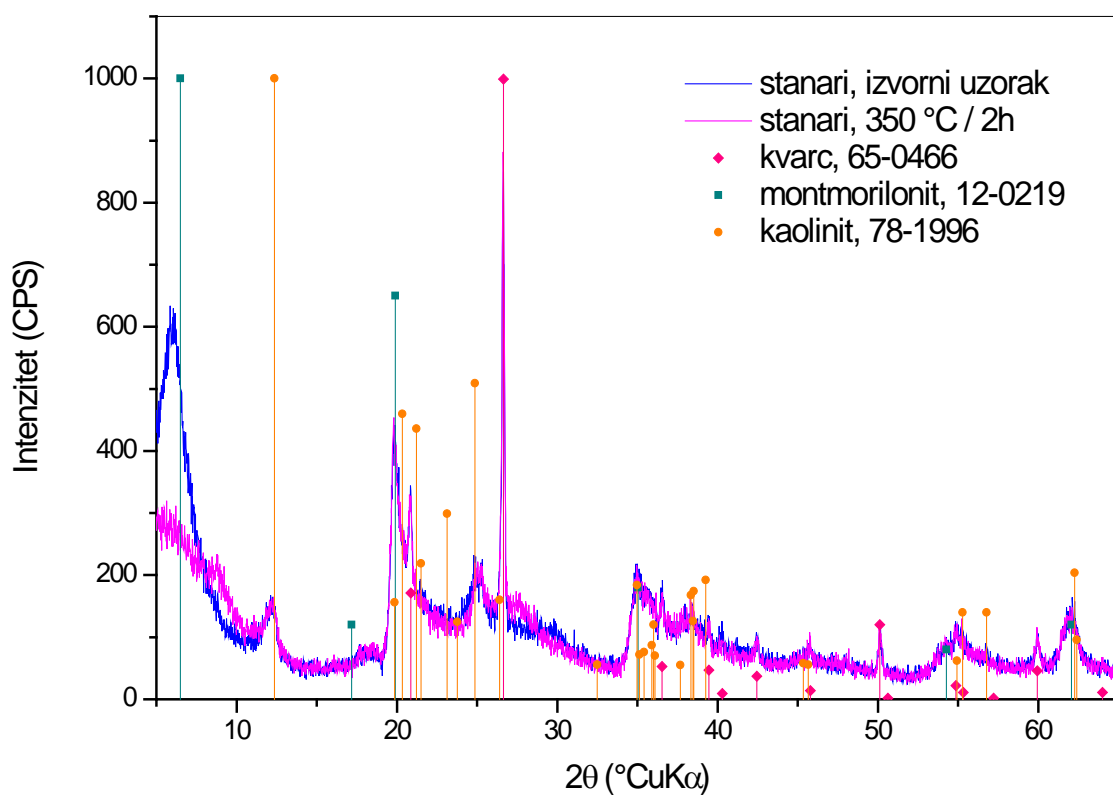
Slika 23. Difraktogram uzorka VB u izvornom stanju i nakon termičke obrade pri 550 °C u trajanju od 2h.



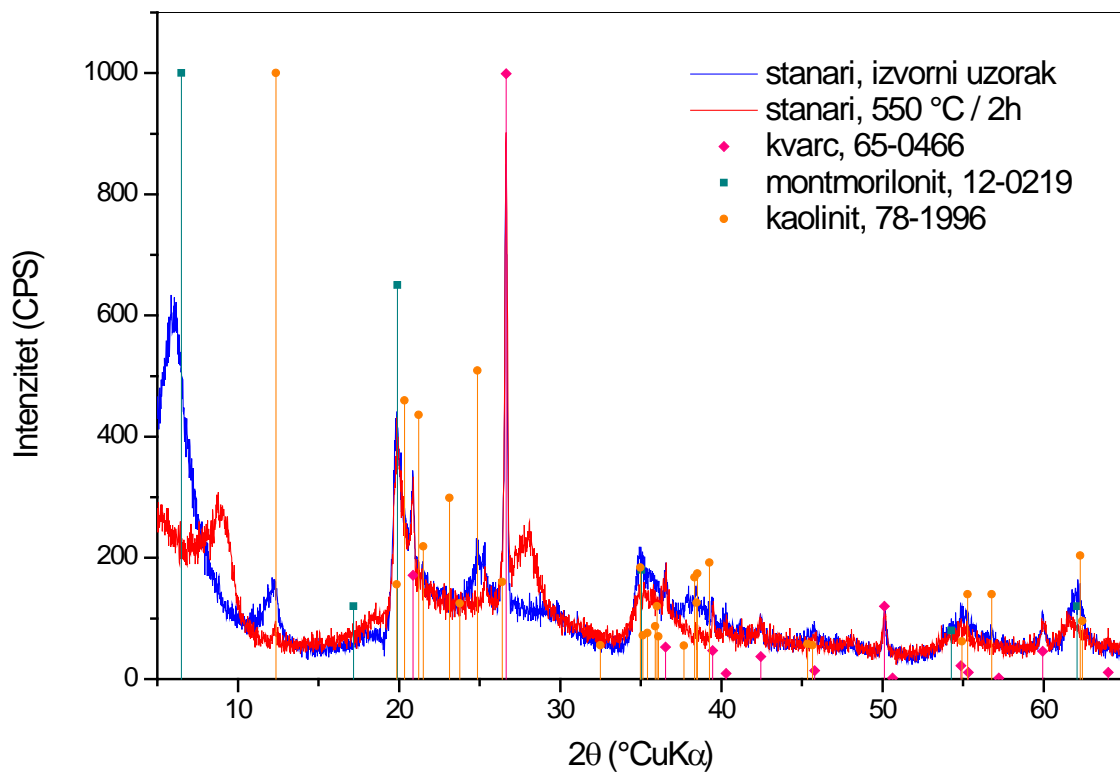
Slika 24. Difraktogram uzorka VB u izvornom stanju i nakon obrade s etilen glikolom.



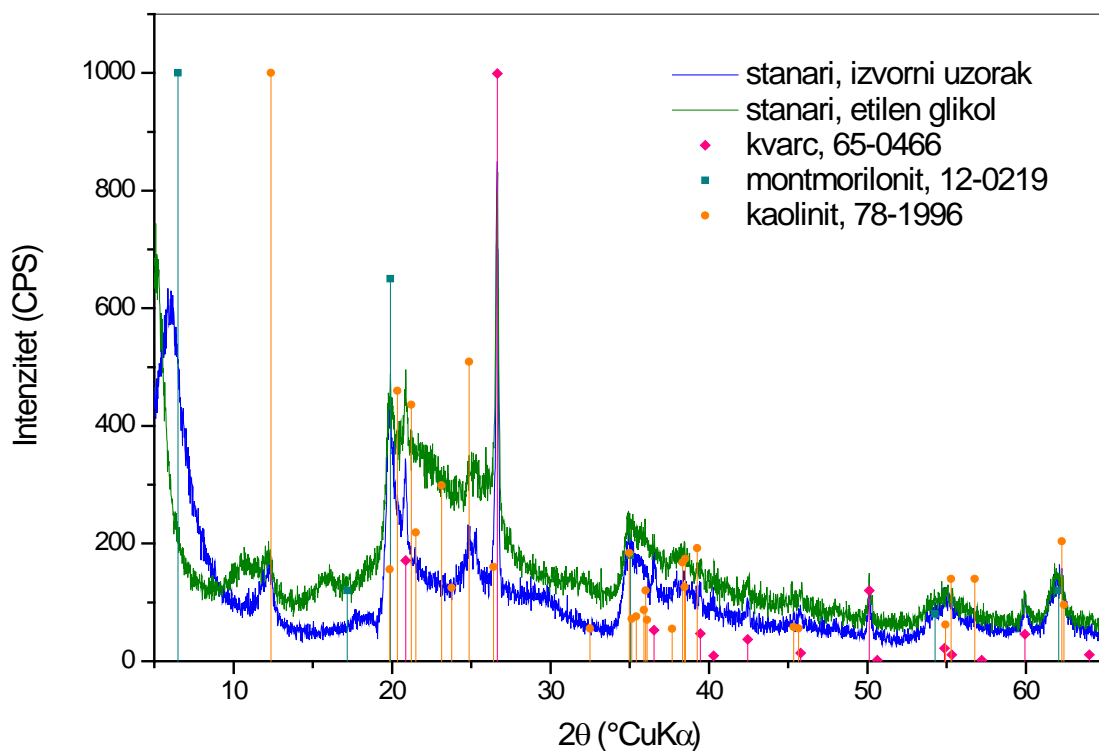
Slika 25. Difraktogram uzorka Stanari u izvornom stanju.



Slika 26. Difraktogram uzorka Stanari u izvornom stanju i nakon termičke obrade pri 350 °C u trajanju od 2h.



Slika 27. Difraktogram uzorka Stanari u izvornom stanju i nakon termičke obrade pri 550 °C u trajanju od 2h.



Slika 28. Difraktogram uzorka Stanari u izvornom stanju i nakon obrade s etilen glikolom.

5. RASPRAVA

Na slici 17. prikazan je difraktogram uzorka TWVA. Pretraživanjem baze difraktograma raznih spojeva pokazano je da difrakcijski maksimumi najjačeg intenziteta potječu od niskotemperaturnog kvarca, α -SiO₂, ICDD PDF #65-0466. Slijedeća faza po intenzitetu je kaolinit, Al₂Si₂O₅(OH)₄, ICDD PDF #78-1996. U uzorku se još primjećuju relativno slabi difrakcijski maksimumi muskovita, KAl₂(ASi₃O₁₀)(OH)₂, ICDD PDF #7-0042, a uzorak vjerojatno sadržijuje jednu fazu koju nije bilo moguće sa sigurnošću identificirati. Vjerojatno se radi o feldspatoidu najbližnjem nefelinu, NaAlSiO₄, ICDD PDF #35-0424.

Kvarc je jedna od najčešćih komponenti glina. Gline najčešće nastaju kemijskim trošenjem magmatskih stijena poput granita, tj. nastaju kemijskim promjenama faza u magmatskim stijenama (posebno glinenaca) pod utjecajem atmosferilija, kako je objašnjeno ranije. Kvarc je jedna od faza u granitu. Otporan je na kemijsko trošenje, ali podložan mehaničkom trošenju i pritom procesom nastaju fina zrna kvarca. Ležište se može formirati na mjestu nastanka gline, dok se čestice nekih glina, kvarca i drugih faza mogu transportirati agensima erozije. Te čestice se talože u slojeve i pritom nastaju gline sekundarnih ležišta. (28)

Kaolinit je jedna od najvažnijih, najučestalijih i najrasprostranjenijih faza glina. Glina primarnih ležišta bogata kaolinitom naziva se kaolinom. Ona ima najveću industrijsku važnost. Nastaje kemijskim trošenjem u vrućoj i vlažnoj klimi. Što je klima hladnija i suša, to je udio kaolinita manji, dok rastu udjeli drugih glina poput ilita ili montmorilonita. (29)

Muskovit je isto slojeviti silikatni mineral, ali nije mineral glina. Nalazi ga se u magmatskim, metamorfnim i sedimentnim stijenama. U magmatskim stijenama je primarni mineral, a u metamorfnima nastaje metamorfozom iz glina. Iako nije kemijski otporan, fine ljuskice montmorilonita nastale mehaničkim trošenjem mogu ostati nepromijenjene tijekom transporta i ugraditi se u sedimentne stijene. (30)

Nefelin je feldspatoid koji nastaje iz magme sa jako malo silikatnog sadržaja, pa ne može graditi glinence. Umjesto toga nastaju feldspatoidi koji imaju smanjeni sadržaj silikatne komponente u odnosu na glinence. Podložan je kemijskom trošenju, a nije rijetkost da se nađe nepromijenjen u sedimentnim stijenama, kao i glinenci. (31) Podaci s ICDD kartice nefelina ne odgovaraju idealno difraktogramu uzorka jer feldspatoidi tvore čvrste otopine.

Za minerale glina je tipično da su najčešće preferirano orijentirani, tj. da je ravnina (001) paralelna površini preparata. Zbog toga se na difraktogramu pojavljuje jaki difrakcijski maksimum (001). Ako ne dođe do sistematskih pogašenja ili prigušenja može se pojaviti čitava serija bazalnih refleksa (001), (002), (003), (004), (006). Refleks (002) pojavljuje se pri $d(001)/2$, refleks (003) pri $d(100)/3$, itd.

Karakteristični difrakcijski maksimumi kaolinita su oni na 7,1 Å i 3,57 Å, odnosno pri 12,47 i 25,01 °2θ. Može ga se zamijeniti sa kloritom (14Å, 7Å i 3,53Å, odnosno 6,25, 12,57 i 25,27 °2θ). I kaolinit i klorit ostaju nepromijenjeni nakon termičke obrade pri 350°C. (32) Na slici 18. se dobro može uočiti da se difraktogram uzorka TWVA termički obrađenog pri 350°C tokom 2 h ne razlikuje od izvornog uzorka. Za razliku od klorita, termičkom obradom

pri 550°C dolazi do raspada kaolinita (32), što se vidi na slici 19. – na kojoj su uspoređeni difraktogram izvornog uzorka i difraktogram uzorka termički obrađenog pri 550°C. Difrakcijski maksimumi kaolinita na difraktogramu uzorka termički obrađenog pri 550 °C u potpunosti su nestali što pokazuje da je došlo do potpunog raspada kristalne rešetke kaolinita. I kaolinit i klorit se ne mijenjaju glikolacijom pa njihovi difrakcijski maksimumi ne mijenjaju kutove pri kojima se javljaju. (32) Na slici 20. jasno se vidi da glikolacijom nije došlo do promjene kutova pri kojima se javljaju difrakcijski maksimumi kaolinita.

Na slici 21. prikazan je difraktogram uzorka VB. I u ovom uzorku nalazi se određena količina niskotemperaturnog kvarca, α -SiO₂, ICDD PDF #65-0466. Međutim, difrakcijski maksimumi kvarca u ovom su slučaju malo slabiji nego u uzorku TWVA. U uzorku VB nalazi se još jedna polimorfna modifikacija SiO₂, kristobalit, ICDD PDF #39-1425.

Difrakcijski maksimumi najjačeg intenziteta su posljedica prisutnosti montmorilonita, (Na,Ca)_{0.33}(Al,Mg)₂(Si₄O₁₀)(OH)₂×nH₂O, ICDD PDF #12-0219. To je mineral glina iz grupe smektita kod kojeg se (za razliku od kaolinita) u međuslojevima nalaze izmjenjivi kationi i neodređena količina vode. (33)

Naposlijetku, u uzorku se pojavljuje i glinenac najbližnji albitu, NaAlSi₃O₈, ICDD PDF #41-1480. Glinenci ili feldspati su široka grupa prostornih silikata, koja u najvećem dijelu izgrađuje zemljinu koru. (34) Međusobno formiraju čvrste otopine koje nisu sve opisane u ICDD bazi te se pri difrakcijskoj analizi nerijetko opisuju samo kao glinenci, što je napravljeno i u ovom slučaju. Kemijskim trošenjem glinenaca nastaju minerali glina, pa se često nalaze zajedno u glinenim sedimentima.

Zagrijavanjem smektita pri 350 °C dolazi do kolapsa prvog difrakcijskog maksimuma na približno 10 Å (32), što se u istraživanom uzorku VB doista i dogodilo (*slike 22 i 23*). Vidljivo je da nakon termičke obrade pri 350 °C ovaj proces nije u cijelosti završen (*slika 22*), dok se nakon termičke obrade pri 550 °C primjećuje samo difrakcijski maksimum pri 9,8 Å (*slika 23*). Međutim, za smektite je dosta specifičnija ekspanzija do koje dolazi glikolacijom pa se difrakcijski maksimum koji se inače javlja u području od 22 do 15 Å, pojavljuje pri ~17 Å. Difrakcijski maksimum koji se nalazio pri 6,57 °2θ (odnosno 12.86 Å) se doista glikolacijom pomiče na 5,26 °2θ (16.78Å), *slika 23*. Također, osim maksimuma 001 (5,26 °2θ, 16.78 Å) na difraktogramu uzorka obrađenog s etilen glikolom jasno su vidljivi i difrakcijski maksimumi 002 (10.47°2θ, 8.44Å), 003 (15.75°2θ, 5.62Å) i 006 (31.75°2θ, 2.82Å), *slika 24*. Maksimum pri 21.16°2θ, odnosno 4.20 Å, koji odgovara difrakcijskom maksimumu 004, se ne vidi dovoljno jasno jer je prikriven difrakcijskim maksimumima drugih faza koje se javljaju na ovom mjestu.

Na slici 25. prikazan je difraktogram uzorka Stanari. U uzorku se ponovno zapaža značajna količina niskotemperaturnog kvarca, α -SiO₂, ICDD PDF #65-0466. Ovaj uzorak

sadrži i 2 minerala glina, montmorilonit, $(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \times n\text{H}_2\text{O}$, ICDD PDF #12-0219 i kaolinit, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, ICDD PDF #78-1996.

Kako je ranije opisano, zagrijavanjem smektita pri 350°C dolazi do kolapsa prvog difrakcijskog maksimuma na približno 10 Å. Kao i u uzorku VB nakon termičke obrade pri 350°C, ovaj proces nije u cijelosti završen (*slika 26*), dok se nakon termičke obrade pri 550 °C primjećuje samo difrakcijski maksimum pri 9,8 Å (*slika 27*). Tipična ekspanzija do koje dolazi glikolacijom je vidljiva, iako ne tako savršeno jasno kao u uzorku VB. Maksimum 001 pomiče se prema nešto nižem kutu ($\sim 5^\circ 2\theta, 17\text{Å}$), dok su ostali refleksi ipak slabiji (*slika 28*).

Difrakcijski maksimumi kaolinita se ne mijenjaju nakon termičke obrade pri 350 °C (*slika 26*), dok termičkom obradom pri 550 °C dolazi do raspada kaolinita (*slika 27*), kako je opisano i u slučaju uzorka TWVA. Prema očekivanju, glikolacijom nije došlo do promjena kutova pri kojima se javljaju difrakcijski maksimumi kaolinita (*slika 28*).

6. ZAKLJUČAK

Istraživana su tri uzorka glina, TWVA, VB i Stanari.

Uzorci su analizirani rendgenskom difrakcijskom analizom praha u svrhu kvalitativne karakterizacije, a analiza je dopunjena termičkom obradom pri 350 °C i 550 °C te obradom s etilen glikolom.

Utvrđeno je da se uzorak TWVA sastoji od kvarca, kaolinita i muskovita; uzorak VB od kvarca, kristobalita, montmorilonita i glinenca te uzorak Stanari od kvarca, montmorilonita i kaolinita.

Pokazano je da kaolinit nakon termičke obrade pri 350 °C tijekom 2 h ostaje nepromijenjen, dok termičkom obradom pri 550 °C tijekom 2 h dolazi do raspada kaolinita. Također, pokazano je da se kaolinit ne mijenja glikolacijom.

Zagrijavanjem smektita pri 350 °C tijekom 2 h dolazi do djelomičnog kolapsa prvog difrakcijskog maksimuma na približno 10 Å, dok je nakon termičke obrade pri 550 °C tijekom 2 h proces u cijelosti završen. Glikolacijom montmorilonita dolazi do ekspanzije sloja na ~17 Å pa se difrakcijski maksimum 001 pojavljuje pri nižem kutu, a primjećeni su i maksimumi 002, 003 i 006.

Termička obrada pri 350 i 550 °C te obrada s etilen glikolom olakšavaju identifikaciju minerala glina.

7. POPIS SIMBOLA

Å – angstrom, mjera za duljinu, iznosi 10^{-10} m

λ – valna duljina, obično u nm

θ – kut upadnog rendgenskog zračenja na kristalnu plohu

8. LITERATURA

1. **Filipović I., Lipanović S.** *Opća i anorganska kemija* Zagreb: an., 1980.
2. **Zlatunić, R.** *Nastanak gline, tehnologija i mineralogija keramike, Stručni rad.* 2005., *Histriaarchaeologica*, 36/2005, str. 61-114.
3. **Mukasa-Tebandeke, I. Z.,** *The elemental, mineralogical, IR, DTA and XRD analyses characterized clays and clay minerals of central and eastern Uganda.* s.l. : Makerere University, Kampala, Uganda, 2015.
4. **Ismadji, S.** Clay Materials for Environmental Remediation. [Mrežno] 2015. [Citirano: 25. 3. 2016.] <file:///C:/Users/User/Downloads/9783319167114-c2.pdf>.
5. Enciklopedija.hr. *Silikati.* [Mrežno] [Citirano: 13. 3. 2016.] www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=55960.
6. **Pofuk, I.** *Ciglarska glina, Seminarski rad.* Zagreb : an., svibanj 2012.
7. Wikipedia. *Silikati.* [Mrežno] [Citirano: 18. 3. 2016.] <https://sh.wikipedia.org/wiki/Silikati>.
8. **Kurajica, S.** *Silikati - gline, Predavanje iz Kemije silikata.* Zagreb : an., 2016.
9. *Layer silicate clays – Genesis and classification.*
10. *3.0. sheet silicates lecture.* s.l. : College of Liberal Arts and Sciences, Gainesville, Sjedinjene Američke Države.
11. Sveučilište u Novoj Gorici. *Clay Silicates.* [Mrežno] [Citirano: 2. 3. 2016.] <http://www.ung.si/~mirjana/gradivo/ozvt/tla/Clay%20silicates.pdf>.
12. **Mackenzie, R. C.** *The classification and nomenclature of clay minerals.* s.l. : The Macaulay Institute for Soil Research, Aberdeen, Ujedinjeno kraljevstvo, 1959.
13. Types of soil colloids. *My Agriculture Information Bank.* [Mrežno] [Citirano: 27.. 3. 2016.] <http://www.agriinfo.in/?page=topic&superid=4&topicid=273>.
14. **Lugwisha, E. H. J.** *Identification of clay minerals of the eastern southern region of Lake Victoria by ethylene glycol and heath: X-ray diffraction and infrared spectroscopy studies.* s.l. : University of Das es Salaam, Dar es Salaam, Tanzanija, 2011.
15. **Kurajica, S.** *Rendgenska difrakcija u inženjerstvu materijala - Kristalokemija.* Zagreb : FKIT, 2016.
16. **Kurajica, S.** *Rendgenska difrakcija u inženjerstvu materijala - Pojave koje se zbivaju pri ozračivanju preparata rendgenskim zračenjem.* Zagreb : FKIT, 2016.
17. **Macan, J.,** *Struktura i svojstva anorganskih nemetalnih materijala – interna skripta za laboratorijske vježbe.* Zagreb : FKIT, listopad 2006.

18. **Raftery, T.** *Raftery identification of clays*. Faculty of Science GP, Brisbane, Australija : an.
19. **Kurajica, S.** *Rendgenska difrakcija u inženjerstvu materijala - Rendgenska kvalitativna analiza*. Zagreb : FKIT, 2016.
20. **Hansen, Hammen, Fonseca, Coutant, Knudsen, Plivelic, Bonn, Fossum** *Swelling transition of a clay induced by heating*. NTNU, Norveška : an., 2012.
21. Skripta iz vježbi. *Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa*. [Mrežno] [Citirano: 18. 5. 2016.] http://www.hdki.hr/_download/repository/Skripta_iz_vjezbi.pdf.
22. USGS Coastal and Marine Geology Program. *A Laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction - ETHYLENE GLYCOL TREATMENT*. [Online] [Cited: 8. 7, 2016.] <http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/methods/eglycol.htm>.
23. USGS Coastal and Marine Geology Program. *A Laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction - Heat treatments for X-ray powder diffraction*. [Mrežno] [Citirano: 7. 8. 2016.] <http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/methods/heating.htm>.
24. **Ašperger, D.** *Karakterizacija materijala - Spektrometrijske metode*. Zagreb : FKIT, 2016.
25. The International Centre for Diffraction Data. *About ICDD*. [Mrežno] [Citirano: 21. 7. 2016.] <http://www.icdd.com/profile/index.htm>.
26. Ant Teknik. *XRD - X-Ray Diffractometers*. [Mrežno] [Citirano: 30. 8. 2016.] <http://www.antteknik.com/en/representations/shimadzu/products/x-ray-systems/xrd-x-ray-diffractometers>.
27. Keison products. *Nabertherm - High Temperature Muffle Furnace (HTC)*. [Mrežno] [Citirano: 30. 8. 2016.] http://www.keison.co.uk/nabertherm_htcmuffle.shtml.
28. **Mihalić, Snježana.** TROŠENJE I TLO. [Mrežno] [Citirano: 18. 5. 2016.] http://rgn.hr/~smihalic/nids_snjezanamihalic/04_poglavlje.pdf.
29. USGS Coastal and Marine Geology Program. *A Laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction - KAOLINITE GROUP*. [Mrežno] [Citirano: 21. 6. 2016.] <http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/clays/kaogr.htm>.
30. Geology.com. *Muscovite*. [Mrežno] [Citirano: 22. 6. 2016.] <http://geology.com/minerals/muscovite.shtml>.
31. *Feldspathoids*. [Mrežno] [Citirano: 22. 6. 2016.] https://docs.google.com/presentation/d/1KDCXwRdAnVVtrkzVHVofJkzJHAu80RoIMsGB5-_IIdU/htmlpresent?hl=en.
32. **Raftery, Tony.** Australian X-Ray Analytical Association. *Identification of Clays*. [Mrežno] [Citirano: 22. 6. 2016.] <http://www.axaa.org/clay-analysis-part-2.html>.

33. **Rafferty, John P.** Encyclopedia Britannica. *Montmorillonite*. [Mrežno] 2012. [Citirano: 25. 6. 2016.] <https://www.britannica.com/science/montmorillonite>.

34. **Dietrich, R. V.** Encyclopedia Britannica. *Feldspar*. [Mrežno] [Citirano: 25. 6. 2016.] <https://www.britannica.com/science/feldspar>.

9. ŽIVOTOPIS

Datum rođenja: 13.1.1995.

Mjesto rođenja: Šibenik, Hrvatska.

Obrazovanje:

- 2009.: upisana Medicinska i kemijska škola Šibenik,
- 2013.: završena Medicinska i kemijska škola Šibenik (smjer Farmaceutski tehničar),
- 2013.: upisan Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (smjer Kemija i inženjerstvo materijala).

Ostalo: odradena stručna praksa u Pliva Hrvatska d.o.o., Kontrola kvalitete – analitika (trajanje: mjesec dana).