

Geol. vjesnik	33	195—201	3 tabele, 2 table	Zagreb, 1981
---------------	----	---------	-------------------	--------------

548.73:549.6

## Točno mjerenje parametara jedinične ćelije filosilikata na primjeru biotita i muskovita

Stanko POPOVIĆ<sup>1</sup> i Dragutin SLOVENEČ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institut »Ruder Boškovića«, Bijenička 54, 41001 Zagreb, p. p. 1016

<sup>2</sup>Zavod za mineralogiju, petrologiju i ekonomsku geologiju,  
Rud.-geol.-naftni fakultet, Pierottijeva 6, 41000 Zagreb

Na primjeru biotita i muskovita ispitana je mogućnost točnog određivanja parametara jedinične ćelije filosilikata primjenom rendgenske difrakcije. Parametri izvode se iz nultih slojnih linija difrakcijskih slika rotacije monokristala, snimljenih u Straumanisovom položaju u preciznoj kameri po Debyeu i Scherreru s goniometrijskom glavom, te indiciranih pomoću odgovarajućih snimaka po Weissenbergu (Popović, 1974; Popović & al., 1974; Popović, 1976). Svi indicirani difrakcijski maksimumi kod viših Braggovih kutova ( $\theta > 50^\circ$ ), potpuno razdvojeni u komponente spektralnog dubleta, koriste se u postupku najmanjih kvadrata uz upotrebu funkcije  $\Delta \theta \sim \cos \theta (1 + \frac{\sin \theta}{\theta})$  kao rezultatne sistematske pogreške, te težinske funkcije  $\sin^{-2} 2\theta$ .

Točnost, koja se može postići, nekoliko puta je veća od one koja slijedi primjenom metode kristalnog praha.

Znatne varijacije kemijskog sastava unutar pojedinih grupa filosilikata očituju se tek u malim promjenama parametara jedinične ćelije njihovih kristalnih rešetki. Zbog toga je važno parametre jedinične ćelije što točnije odrediti, ukoliko se žele izvoditi zaključci o kemijskom sastavu filosilikata na osnovi iznosa parametara jedinične ćelije.

Točnost mjerenja parametara jedinične ćelije rendgenskim difrakcijskim metodama uvjetovana je u prvom redu upotrebom difrakcijskih maksimuma kod visokih Braggovih kutova  $\theta$ . Naime, u Braggovu zakonu pojavljuje se  $\sin \theta$ , pa je uz danu točnost očitavanja kuta  $\theta$  točnost u  $\sin \theta$  veća što je  $\theta$  bliže  $90^\circ$ . Osim toga, većina sistematskih pogrešaka, kao jednosmjernih odstupanja opaženih vrijednosti kuta  $\theta$  od pravih vrijednosti (određenih Braggovim zakonom), smanjuje se povećanjem Braggova kuta, mijenjajući se pri tom kao neka, približno linearna, funkcija od  $\theta$ . To u načelu omogućuje minimiziranje rezultatne sistematske pogreške linearnom ekstrapolacijom do vrijednosti  $\theta = 90^\circ$ , ili primjenom odgovarajućih računskih korekcija. S druge strane, slučajne pogreške, kao nepravilna odstupanja od pravih vrijednosti kuta  $\theta$ , mogu se minimizirati usrednjavanjem, ako ima dovoljan broj mjerenih difrakcijskih maksimuma. Primjenjuje se obično Gaussov postupak najmanjih kvadrata. Međutim, primjenom samog tog postupka ne uzimaju se u obzir sistematske pogreške, što se inače često previdi u literaturi.

Za mjerenje parametara jedinične ćelije filosilikata obično se primjenjuje difrakcija na kristalnom prahu. Međutim, zbog niske simetrije kristala filosilikata i mogućih defekata u njima (najčešće pogreška u slagaju paketa slojeva), uočljivi i s dovoljnom točnošću registrirani maksimumi na difrakcijskim slikama praha nalaze se samo u području malih Braggovih kutova (do  $\theta \sim 40^\circ$ ). Ukoliko se i registriraju jači maksimumi kod viših kutova  $\theta$ , oni u pravilu ne mogu biti jednoznačno indicirani. Zbog prisutnosti preferirane orijentacije listića, naročito pri upotrebi difraktometra s brojačem, intenziteti maksimuma s općim indeksima  $hkl$  su smanjeni, pa se Braggovi kutovi tih maksimuma često ne mogu točno izmjeriti. Zbog toga se metodom praha ne može postići visoka točnost mjerenja parametara jedinične ćelije filosilikata. I složenim postupkom kojeg smo primijenili u našem prethodnom radu (Slovenec & al., 1979), relativne pogreške  $a \sin \beta$  i  $b$  nisu bile manje od  $\pm 2 \times 10^{-3}$  odnosno  $1 \times 10^{-3}$ .

Da bi se postigla veća točnost u mjerenju parametara jedinične ćelije biotita i muskovita iz granitoidnih stijena Papuka, primijenili smo nedavno opisanu metodu određivanja parametara jedinične ćelije iz nultih slojnih linija snimaka rotacije monokristala (Popović, 1974; Popović & al., 1974; Popović, 1976). Princip metode je slijedeći. Snimci nultih slojnih linija rotacije monokristala dobiju se u precizno konstruiranoj kamerni po Debyeu i Scherreru (promjera 114,6 mm), u kojoj je montirana goniometrijska glava. To omogućuje postavljanje kristala u potrebne orijentacije u odnosu prema upadnom snopu. Zahvaljujući geometriji kamere i njenoj preciznoj izradi moguća je dobra kontrola sistematskih pogrešaka i njihovo minimiziranje. Film se postavlja u asimetrični položaj (po Straumanisu) u odnosu prema upadnom snopu da bi se odredio efektivni polumjer filma, uključujući i efekt stezanja filma pri njegovoj obradi. Komponenta pomaka osi vrtnje uzorka od osi filma okomito na upadni snop uzima se u obzir pomoću dva punjenja kamere filmom: pri drugom punjenju (»desni«) film umetnut je u kameru tako da je zakrenut oko svoje osi za  $180^\circ$  u odnosu prema prvom punjenju (»lijevi« film). Pomak refleksa uslijed apsorpcije snopa u uzorku i divergencije snopa smanjuje se izborom što je moguće manjeg kristala i kolimatora male visine. Indiciranje maksimuma u većini slučajeva je jednoznačno i vrši se usporedbom intenziteta i Braggovih kutova na snimku rotacije i odgovarajućem snimku po Weissenbergu. Položaj pjega na snimku rotacije mjeri se na jednak način kao kod metode praha, slijedeći u biti postupak po Straumanisu. U slučaju kubičnih, tetragonskih i heksagonskih kristala parametri ćelije mogu se dobiti pomoću samo jednog rotacijskog snimka, i to oko osi  $a$ . Za rompske i monoklinske uzorke potrebna su barem dva snimka, oko dvije kristalne osi, dok za triklinski sistem treba načiniti snimke oko sve tri osi. Npr. za kristal u monoklinskoj simetriji snimak oko osi  $a$  sadrži maksimume  $OkI$ , te se iz njih mogu odrediti parametri  $b$  i  $c \sin \beta$ . Drugi snimak (ako se želi) istog uzorka načinjen oko osi  $c$  sadrži maksimume  $hkO$ , te omogućuje računanje parametara  $a \sin \beta$ , i  $b$ . Slijedeći snimak načinjen oko osi  $b$  sadrži maksimume  $hOl$ , te se iz njih mogu izvesti parametri  $a \sin \beta$ ,  $c \sin \beta$  i  $\cos \beta$ . Na taj način određuju se svi parametri jedinične ćelije,  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\beta$ , neki od njih i dva puta, iz dva neovisna snimka. Izmjere se Braggovi kutovi svih indiciranih maksimuma

ma kod kojih su komponente spektralnog dubleta  $K\alpha_1, \alpha_2$  potpuno razdvojene (npr. za  $\theta > 50^\circ$ ), izvrši se usrednjavanje za »lijevi« i »desni« film, uzima se u obzir kutna ovisnost rezultantne sistematske pogreške u obliku  $\Delta \theta \sim \cos \theta \left(1 + \frac{\sin \theta}{\theta}\right)$ , te se slučajne pogreške minimiziraju

postupkom najmanjih kvadrata. Broj maksimuma uključen u postupak treba biti nekoliko puta veći od broja parametara koji se računaju. Svakom maksimumu pripisuje se težinska funkcija u obliku  $\sin^{-2} 2\theta$ , kojom se daje veća težina maksimumima kod viših Braggovih kutova.

Za snimanje difrakcijskih slika biotita i muskovita opisanom metodom odabrani su listići ravnih baznih ploha promjera  $\sim 0,2$  mm. Iako ti uzorci nisu realni monokristali u pravom smislu tog pojma, prema njihovim difrakcijskim slikama moglo se zaključiti da ne odstupaju bitno od monokristalnog stanja. Difrakcijske pjege na filmovima bile su relativno homogene, malene i vidljivo razdvojene u komponente spektralnog dubleta kod viših kutova  $\theta$ , što je omogućilo visoku točnost promjeravanja filmova. Sl. 1 i 2, tab. I, prikazuju nulte slojne linije snimaka rotacije uzorka muskovita iz porfiroblastičnog gnajsa (Koturički potok, Papuk) oko osi  $a$  i osi  $b$ , dok sl. 1 i 2, tab. II, prikazuju odgovarajuće difrakcijske snimke po Weissenbergu, oko istih osi, pomoću kojih je izvršio indiciranje maksimuma na sl. 1 i 2, tab. I. U tabeli 1 navedeni su difrakcijski maksimumi i njihovi Braggovi kutovi  $\theta$ , upotrebljeni za računanje parametara jedinične ćelije, tabela 2. Kutovi  $\theta$  u tabeli 1 korigirani su za pogrešku uslijed stezanja filma i pogrešku u polumjeru kamere, te usrednjeni s »lijevog« i »desnog« filma, s ciljem da se umanju pogreška uslijed ekscentričnosti osi vrtnje uzorka. Vidi se iz tabele 2 da su dvije vrijednosti istog parametra,  $c \sin \beta$ , izvedene iz dvije neovisne grupe podataka praktički jednake. Vrijednosti parametara, koje slijede iz tabele 2, jesu:

$$a = 5,196 (1), \quad b = 9,018 (1), \quad c = 20,047 (2) \text{ \AA}, \\ \beta = 95,770 (2)^\circ,$$

gdje brojevi u zagradi označuju pogreške zadnjeg decimalnog mjesta dobivene iz procijenjene pogreške od  $\pm 0,025^\circ$  u mjerenju Braggovih kutova.

U tabelama 3 i 4 nalaze se analogni podaci za uzorak biotita iz porfiroblastičnog gnajsa (potok V. Radetina, Papuk). Izvedeni parametri jedinične ćelije jesu (uz istu procijenjenu pogrešku u mjerenju Braggovih kutova od  $\pm 0,025^\circ$ ):

$$a = 5,351 (1), \quad b = 9,268 (1), \quad c = 20,201 (2) \text{ \AA}, \\ \beta = 95,188 (2)^\circ.$$

Približno jednakom točnošću izmjereni su parametri jedinične ćelije niza biotita i muskovita iz različitih granitoidnih stijena Papuka. Jednaki postupak može se primijeniti na sve filosilikate koji prema svojim difrakcijskim slikama ne odstupaju bitno od monokristalnog stanja. I u slučaju kada se zbog nesavršenosti uzorka može upotrijebiti relativno mali broj maksimuma kod viših Braggovih kutova, točnost mjerenja parametara jedinične ćelije ovom metodom znatno je veća od točnosti postignute metodom kristalnog praha.

Tabela 1. Difrakcijski maksimumi kod visokih Braggovih kutova  $\theta$  za muskovit iz porfiroblastičnog gnajsa (Papuk), za  $\text{CuK}\alpha$  zračenje ( $\lambda_{\alpha_1} = 1,54051$ ,  $\lambda_{\alpha_2} = 1,54433$  Å).

Table 1. Diffraction maxima at high Bragg angles  $\theta$  for muscovite from porphyroblastic gneiss (Papuk), for  $\text{CuK}\alpha$  radiation ( $\lambda_{\alpha_1} = 1,54051$ ,  $\lambda_{\alpha_2} = 1,54433$  Å).

Filmovi 1, vrtnja oko osi <i>a</i> Films 1, rotation around <i>a</i> axis					Filmovi 2, vrtnja oko osi <i>b</i> Films 2, rotation around <i>b</i> axis				
<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$\theta(^{\circ})$	$\text{K}\alpha$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$\theta(^{\circ})$	$\text{K}\alpha$
0	4	24	81,063	1	4	0	$\overline{22}$	80,977	1
0	8	18	77,803	2	6	0	8	77,808	2
0	10	12	77,030	2	6	0	8	77,166	1
0	10	12	76,432	1	6	0	6	71,618	2
0	4	23	72,685	2	2	0	$\overline{24}$	71,401	2
0	4	23	72,241	1	6	0	6	71,191	1
0	8	17	71,937	2	2	0	$\overline{24}$	70,990	1
0	8	17	71,501	1	6	0	$\overline{10}$	70,178	2
0	2	24	71,021	2	6	0	$\overline{10}$	69,798	1
0	2	24	70,630	1	2	0	22	68,678	2
0	10	10	70,165	2	0	0	24	68,470	2
0	0	24	68,471	2	4	0	$\overline{20}$	68,470	2
0	6	20	68,471	2	2	0	22	68,318	1
0	0	24	68,122	1	0	0	24	68,124	1
0	6	20	68,122	1	4	0	$\overline{20}$	68,124	1
0	4	22	66,800	2	6	0	$\overline{8}$	66,850	2
0	4	22	66,494	1	6	0	$\overline{8}$	66,531	1
0	2	23	65,242	2	6	0	2	65,308	2
0	2	23	64,947	1	6	0	2	65,014	1
0	4	21	62,112	2	4	0	16	64,721	2
0	4	21	61,856	1	4	0	16	64,340	1
0	10	4	60,684	2	6	0	0	63,853	2
0	10	4	60,438	1	6	0	0	63,569	1
0	0	22	58,626	2	6	0	$\overline{2}$	63,286	2
0	0	22	58,407	1	6	0	$\overline{2}$	63,019	1
0	8	13	58,221	1	2	0	20	59,257	2
0	6	17	56,837	2	2	0	20	59,029	1
0	6	17	56,635	1	0	0	22	58,632	2
0	2	21	56,428	2	0	0	22	58,405	1
0	2	21	56,223	1	2	0	18	52,018	2
0	6	16	53,839	2	2	0	18	51,824	1
0	6	16	53,638	1	0	0	20	51,000	2
0	4	18	51,183	2	0	0	20	50,829	1
0	0	20	51,004	2					
0	0	20	50,831	1					

Tabela 2. Parametri jedinične ćelije muskovita iz porfiroblastičnog gnajsa (Papuk) izvedeni primjenom postupka najmanjih kvadrata na difrakcijske maksimume iz tabele 1, uz funkciju  $\Delta \theta \sim \cos \theta (1 + \frac{\sin \theta}{\theta})$  uzetu za opis rezultatne sistemske pogreške i težinsku funkciju  $\sin^{-2} 2\theta$ .

Table 2. Unit cell parameters of muscovite from porphyroblastic gneiss (Papuk), deduced from a least-squares treatment of diffraction maxima listed in Table 1, applying the function  $\Delta \theta \sim \cos \theta (1 + \frac{\sin \theta}{\theta})$  for the resultant systematic error and the weighting function  $\sin^{-2} 2\theta$ .

Filmovi Films	hkl	a sin β (Å)	b (Å)	c sin β (Å)	cos β
1 (os a) 1 (a axis)	Ok $\bar{l}$		9,01804	19,94543	
2 (os b) 2 (b axis)	hOl	5,16969		19,94537	-0,10054

Tabela 3. Difrakcijski maksimumi kod visokih Braggovih kutova θ za biotit iz porfiroblastičnog gnajsa (Papuk), za CuKα zračenje (λ<sub>1</sub> = 1,54051, λ<sub>2</sub> = 1,54433 Å).

Table 3. Diffraction maxima at high Bragg angles θ for biotite from the porphyroblastic gneiss (Papuk), for CuKα radiation (λ<sub>1</sub> = 1,54051, λ<sub>2</sub> = 1,54433 Å).

Filmovi 1, vrtnja oko osi a Films 1, rotation around a axis					Filmovi 2, vrtnja oko osi b Films 2, rotation around b axis				
h	k	l	θ(°)	Kα	h	k	l	θ(°)	Kα
0	6	22	78,895	2	4	0	$\bar{22}$	77,863	1
0	6	22	78,206	1	2	0	$\bar{24}$	70,122	2
0	0	24	67,128	2	2	0	$\bar{24}$	69,742	1
0	0	24	66,785	1	0	0	24	67,121	2
0	6	20	66,393	2	0	0	24	66,794	1
0	6	20	66,065	1	4	0	$\bar{20}$	66,794	2
0	0	22	57,638	2	4	0	$\bar{20}$	66,496	1
0	0	22	57,414	1	4	0	16	61,607	1
0	6	16	52,210	1	4	0	16	61,607	1
0	0	20	50,187	2	6	0	0	60,418	2
0	0	20	49,998	1	6	0	$\bar{2}$	59,762	1
					0	0	22	57,645	2
					0	0	22	57,417	1
					2	0	18	50,665	2
					2	0	18	50,493	1
					0	0	20	50,188	2
					0	0	20	50,011	1

Tabela 4. Parametri jedinične ćelije biotita iz porfiroblastičnog gnajsa (Papuk) izvedeni primjenom postupka najmanjih kvadrata na difrakcijske maksimume iz tabele 3, uz funkciju  $\Delta \theta \sim \cos \theta (1 + \frac{\sin \theta}{\theta})$  uzetu za opis rezultatne sistematske pogreške i težinsku funkciju  $\sin^{-2} 2\theta$ .

Table 4. Unit cell parameters of biotite from porphyroblastic gneiss (Papuk), deduced from a least-squares treatment of diffraction maxima listed in Table 3, applying the function  $\Delta \theta \sim \cos \theta (1 + \frac{\sin \theta}{\theta})$  for the resultant systematic error and the weighting function  $\sin^{-2} 2\theta$ .

Filmovi Films	<i>hkl</i>	<i>a</i> sin $\beta$ (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> sin $\beta$ (Å)	cos $\beta$
1 (os <i>a</i> ) 1 ( <i>a</i> axis)	0 <i>kl</i>		9,26788	20,11816	
2 (os <i>b</i> ) 2 ( <i>b</i> axis)	<i>h0l</i>	5,32923		20,11792	-0,09043

#### LITERATURA

- Popović, S. (1974): Determination of Unit Cell Parameters of Single Crystals from Rotation Patterns. — *J. Appl. Cryst.* 7, 291—292.
- Popović, S., Šljukić, M. & Hanic, F. (1974): Precise Unit Cell Parameter and Thermal Expansion Measurements of Single Crystals by X-ray Diffraction. — *Phys. Stat. Sol. (a)* 23, 265—274.
- Popović, S. (1976): Precizno mjerenje parametara jedinične ćelije kristala. — *Kem. Ind.* 25, 453—466.
- Slovenec, D., Popović, S. & Galešić, N. (1979): An X-ray diffraction investigation of trioctahedral micas. — *Geol. vjesnik*, 31, 273—277, Zagreb.

Predano 22. 5. 1979

## Accurate determination of unit cell parameters of phyllosilicates with biotite and muscovite as representative examples

S. Popović and D. Slovenec

The method for determination of unit cell parameters of single crystals from zero-layer X-ray rotation patterns, taken in the Straumanis position and indexed by means of corresponding Weissenberg patterns (Popović, 1974; Popović & al., 1974; Popović, 1976), has been applied to biotite and muscovite as representative examples of phyllosilicates. The rotation patterns have been taken in a precise Debye Scherrer camera fitted with a goniometer head. All indexed diffraction maxima at high Bragg angles ( $\theta > 50^\circ$ ), well resolved in the spectral doublet components, have been used in a least-squares procedure, applying the function  $\Delta \theta \sim \cos \theta (1 + \frac{\sin \theta}{\theta})$  as the resultant systematic error, and the weighting function  $\sin^{-2} 2\theta$ . The accuracy which can be obtained is several times greater than that which follows from powder diffraction patterns.

TABLA — PLATE I

Rendgenske difrakcijske slike rotacije muskovita iz porfiroblastičnog gnajsa (Papak)

X-ray diffraction rotation patterns of muscovite from porphyroblastic gneiss (Papak)

- 1 Nulta slojna linija, snimak oko osi *a*.  
Zero-layer line, rotation around *a* axis.
- 2 Nulta slojna linija, rotacija oko osi *b*.  
Zero-layer line, rotation around *b* axis.





1



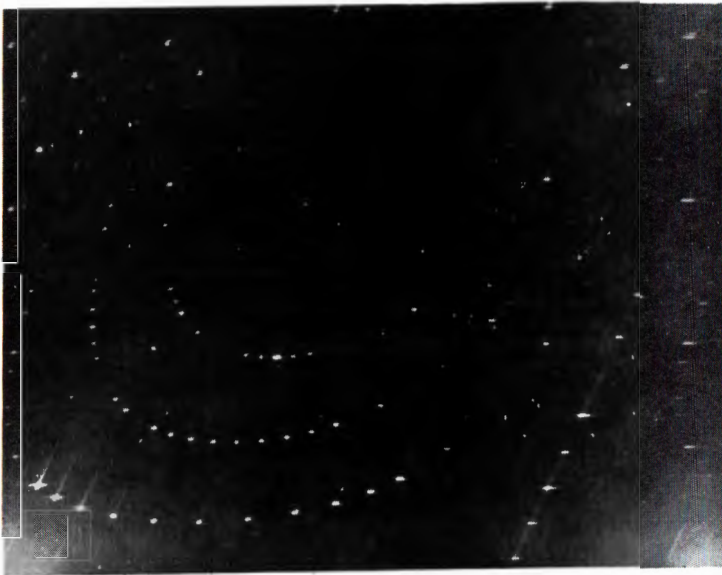
2

TABLA -- PLATE II

Rendgenske difrakcijske slike po Weissenbergu muskovita iz porfiroblastičnog gnajsa (Papuk)

X-ray diffraction Weissenberg patterns of muscovite from porphyroblastic gneiss (Papuk)

- 1 Nulta slojna linija, snimak oko osi *a*.  
Zero-layer line, pattern around *a* axis.
- 2 Nulta slojna linija, snimak oko osi *b*.  
Zero-layer line, pattern around *b* axis.



1



2