

# Metody studia minerálů

Metody používané pro identifikaci minerálů a krystalových struktur. RTG-metody výzkumu krystalických látek - Braggova rovnice.

Základy chemické a fyzikální krystalografie. Chemická krystalografie, typy vazeb, izomorfie, polymorfie a polytypie.

# Metody studia minerálů

Analytických metod zkoumajících minerály je celá řada. Zde budou uvedeny pouze nejdůležitější z nich, na jejichž základě můžeme stanovit strukturní nebo chemické vlastnosti minerálů.

# Metody studia minerálů

## Metody RTG difrakce

Metody studia minerálů založené na základě jejich struktury

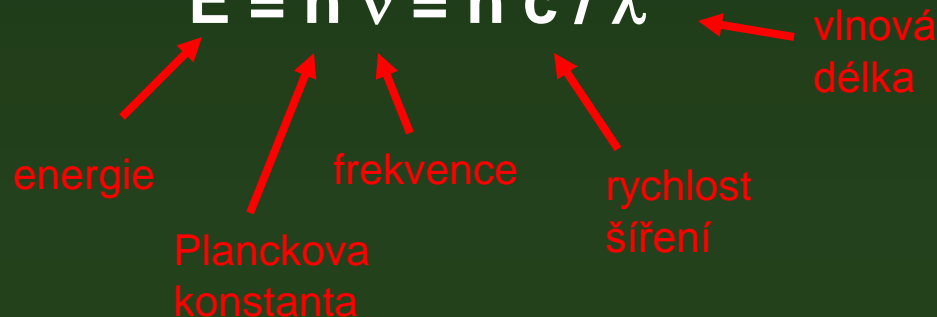
Principy: Elektromagnetické záření můžeme považovat buď za vlnu s definovanou délkou nebo proud částic s určitou energií.

$10^{-12}$  m - kosmické záření

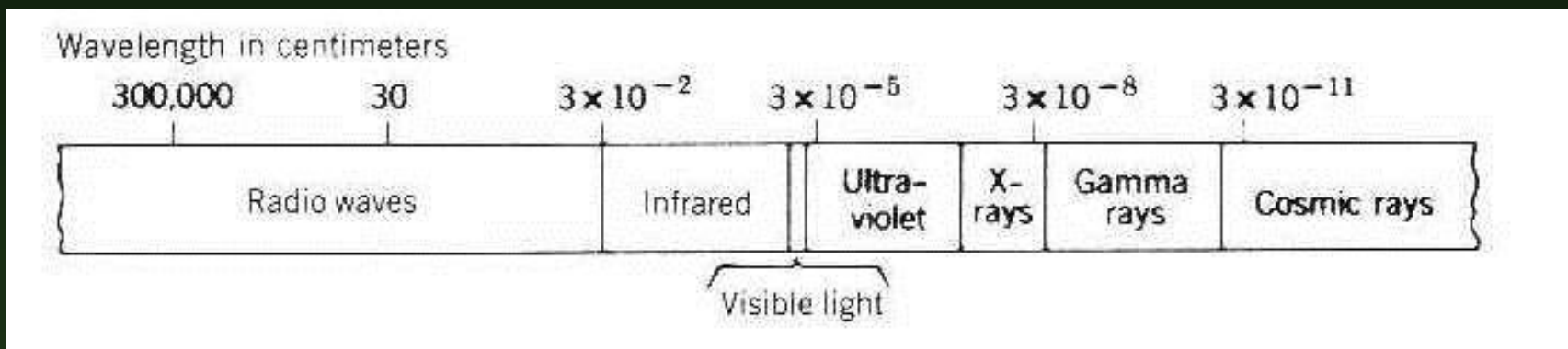
$10^4$  m - radiové vlny

Energie elektromagnetického záření

$$E = h \nu = h c / \lambda$$



# Rozsah vlnových délek elektromagnetického spektra



**RTG záření má vlnovou délku v oblasti od  $100 \cdot 10^{-10}$  m do  $0,02 \cdot 10^{-10}$  m**

(starší označení hodnoty  $10^{-10}$  je angström Å)

**Vzdálenosti atomů v krystalech jsou řádově stejné jako vlnová délka RTG záření. Při dopadu záření na krystal proto dochází k ohybovým a interferenčním jevům, které jsou měřitelné.**

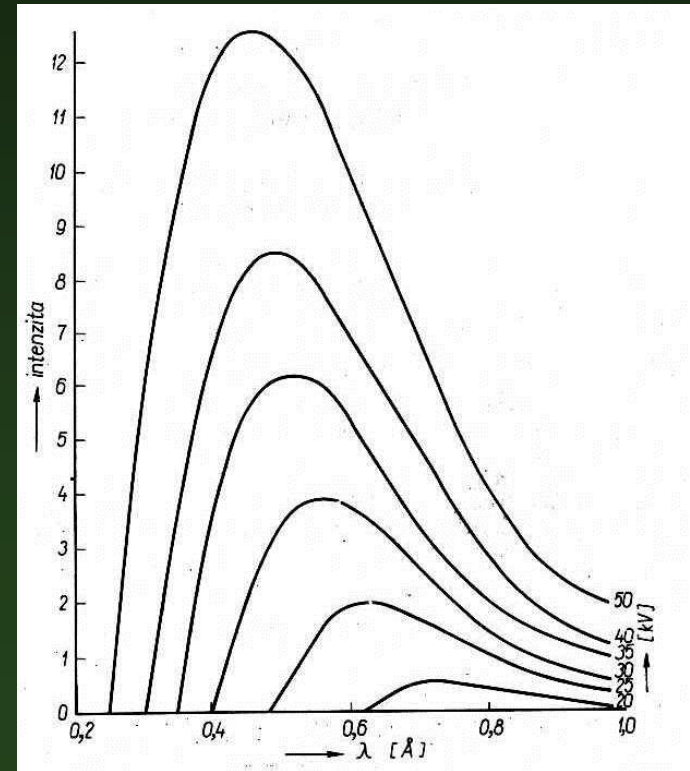
Důkaz pravidelné vnitřní stavby krystalů pomocí RTG záření provedl Max Laue v roce 1912.

# Vznik RTG záření

Spojité (polychromatické) záření

- obsahuje různé vlnové délky

Spojité záření wolframu při různých hodnotách napětí na RTG lampě.

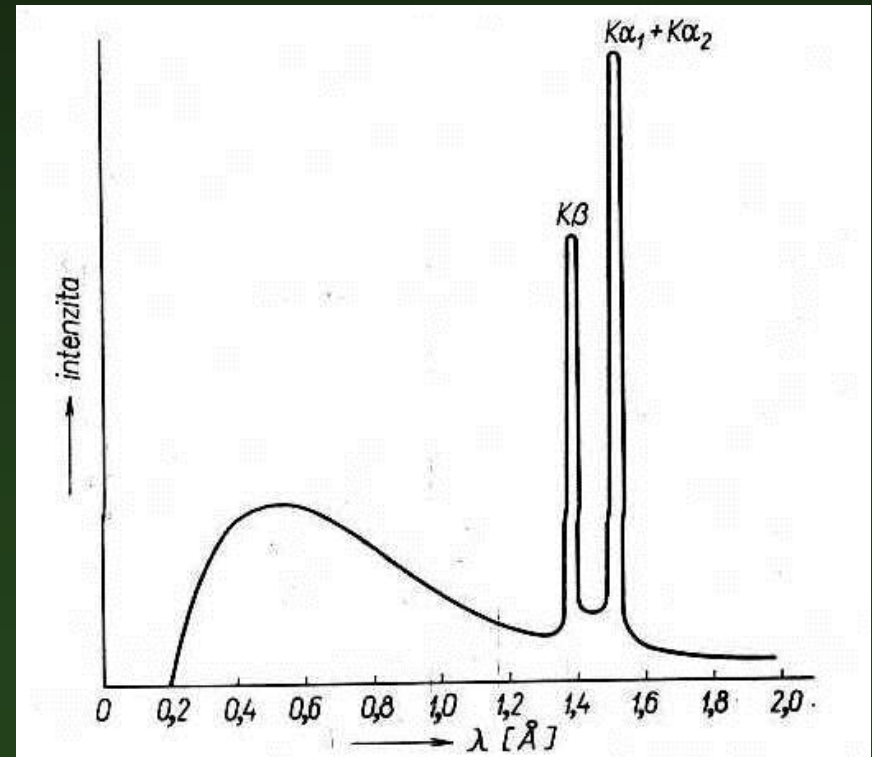


# Vznik RTG záření

Charakteristické (monochromatické) záření

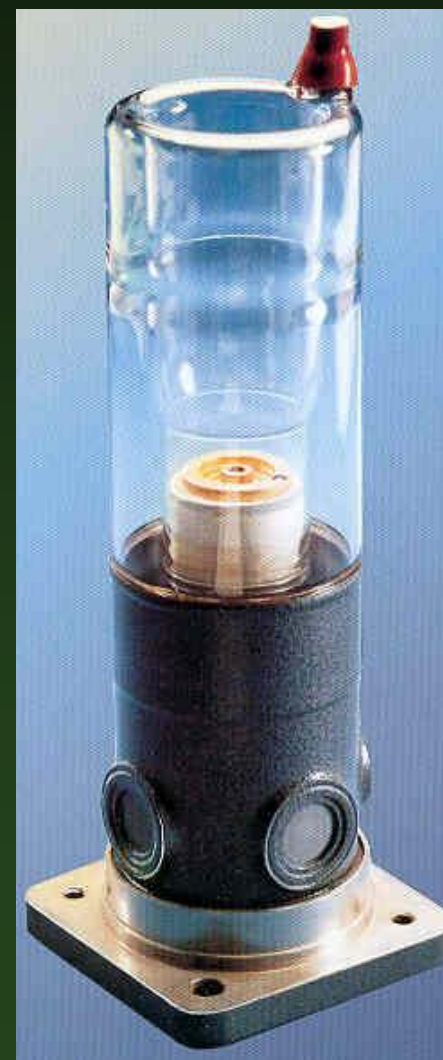
- má přesně definovanou vlnovou délku

- Charakteristické záření RTG lampy s Cu antikatodou.



## Vznik RTG záření

- Standardní RTG lampa pro práškové difraktometry
- Vlnová délka charakteristického záření závisí na složení antikatody.
- Nejčastěji Cu, Co, Fe, W.



## Difrakce záření na krystalech

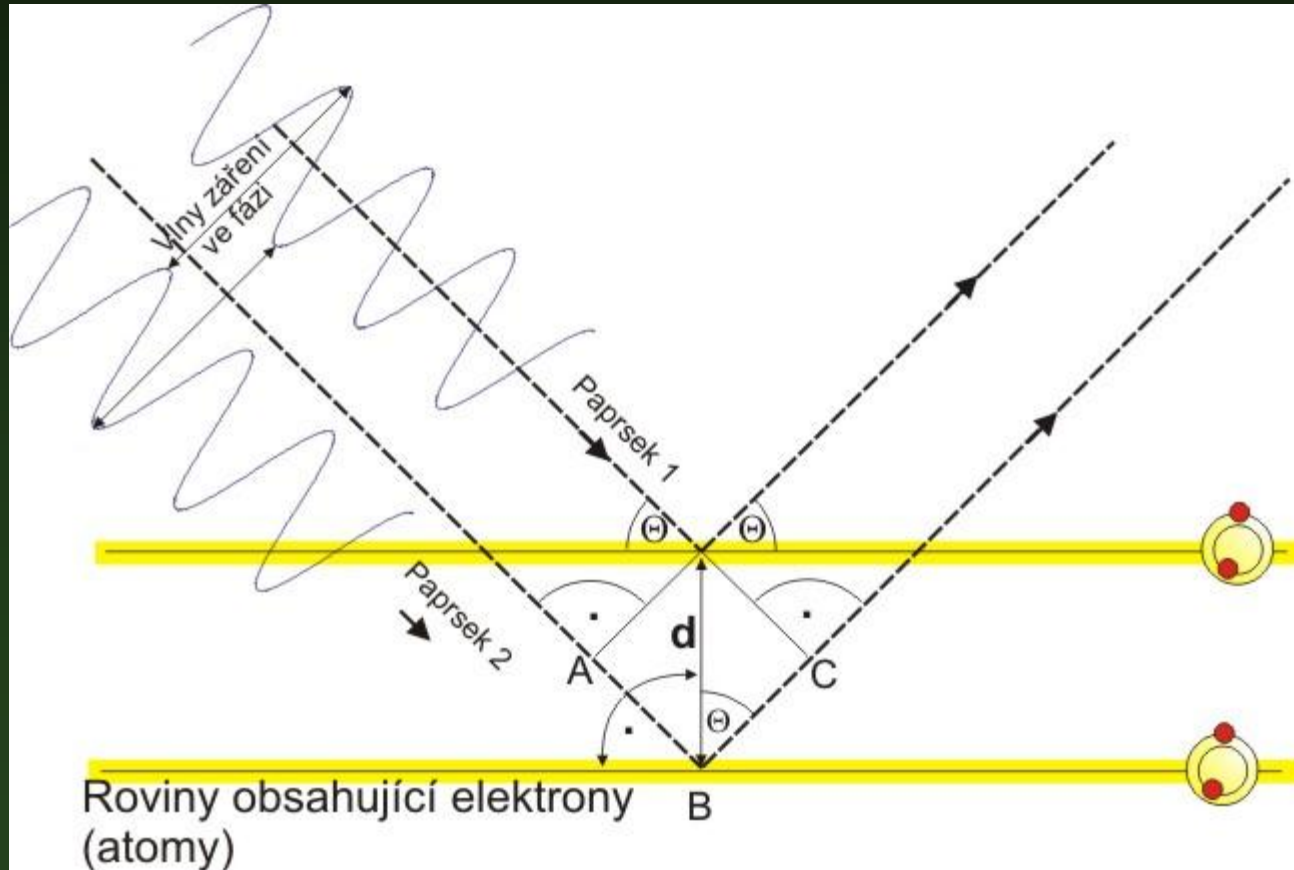
- Při dopadu RTG záření na krystal začnou elektrony v jeho dráze kmitat na stejné frekvenci, jako má dopadající svazek. Vibracemi se část energie RTG svazku pohltí a vzniká nový zdroj emitující energii se stejnou frekvencí a vlnovou délkou. Obecně je tento jev destruktivní, ale existují speciální případy (záleží na směru dopadu RTG svazku do dané struktury), kdy dojde k difrakci RTG svazku.
- Aby nastalo zesílení difraktovaného záření, musí být splněny určité geometrické podmínky mezi svazkem dopadajícího RTG záření a orientací strukturních řad a rovin v krystalové struktuře. Tyto podmínky jsou jednoduchou formou vyjádřeny Braggovou rovnicí, kdy difrakční jev je pojat jako odraz záření na semitransparentních strukturních rovinách.



# Braggova rovnice

Představme si sérii strukturálních rovin  $hkl$  vzdálených od sebe o hodnoty  $d_{hkl}$ . Na strukturální roviny dopadá svazek paprsků pod úhlem  $\theta$ . Na tomto souboru rovin dochází k odrazu primárního svazku záření rovněž pod úhlem  $\theta$ , přitom vzniká mezi paprskem 1 a 2 fázové zpoždění a jeho hodnota odpovídající  $AB$ ,  $BC$  se dá vyjádřit na základě podobnosti trojúhelníků pomocí hodnot  $d$  a  $\theta$ :

$$AB+BC = 2 d \cdot \sin \theta$$



Interferenční podmínka (Braggova rovnice):

Aby oba paprsky byly ve fázi pak platí

fázové spoždění paprsku 2 =  $AB + BC = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$

# Braggova rovnice

K zesílení intenzity difraktovaného záření dojde jen v případě, že fázové zpoždění AB+BC interferujících paprsků je rovno celému násobku vlnové délky. Tato podmínka je pak vyjádřena Braggovou rovnicí:

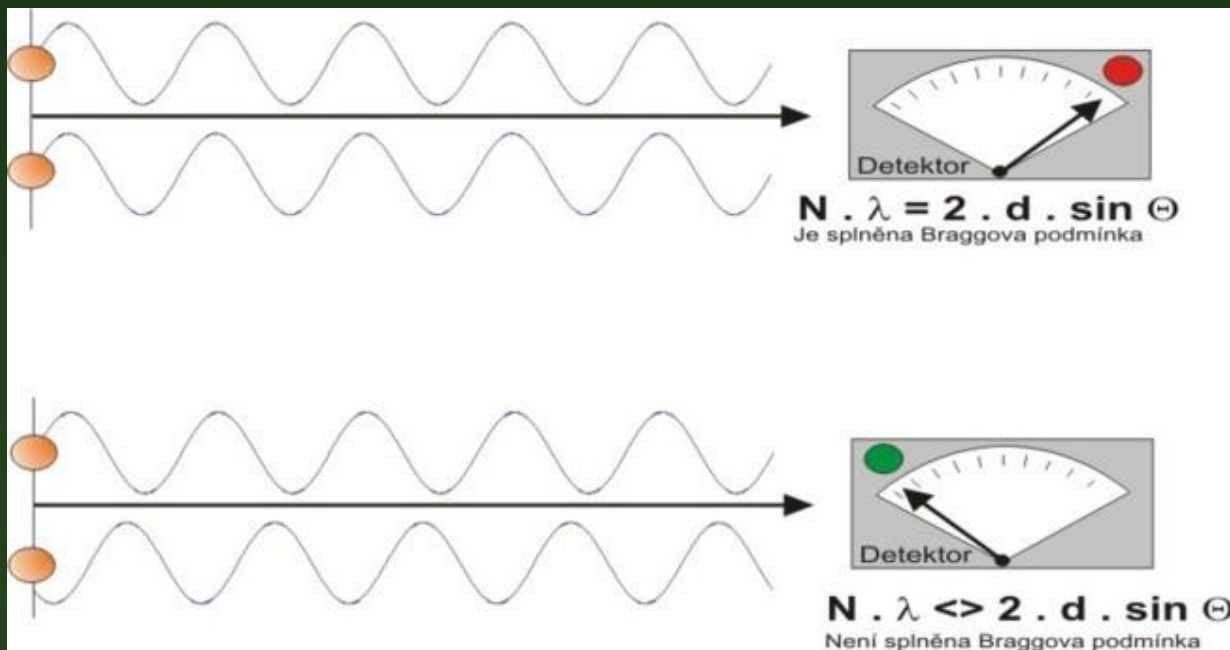
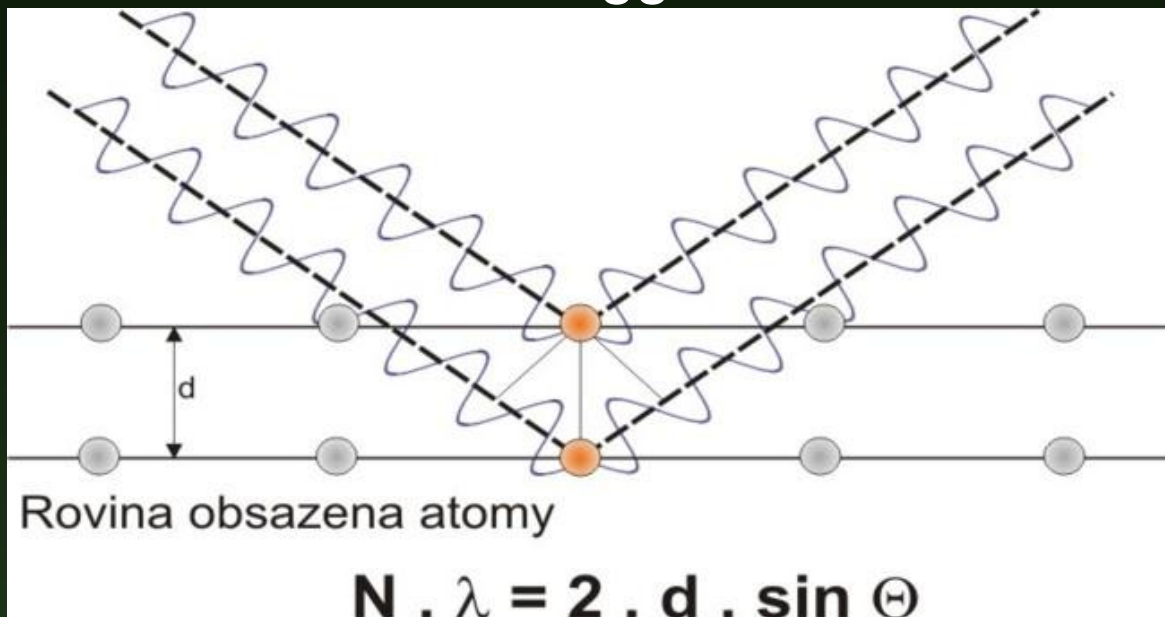
$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta$$

celé číslo

délka vlny

**Braggova rovnice je splněna pro daný krystal jen při určitých hodnotách úhlu dopadu  $\theta$  a vlnové délky  $\lambda$ . Splnění této podmínky dosáhneme jen tehdy, zajistíme-li proměnnost hodnoty  $\theta$  nebo  $\lambda$  během rentgenometrické analýzy.**

# Braggova rovnice



## Monokrystalové RTG metody

- pro měření monokrystalu. Záření se používá spojité i charakteristické. Pomocí těchto metod lze u minerálů určovat jejich struktury.
- **Laueho metoda** - svazek bílého (polychromatického) záření, získaný obvykle z wolframové anody, dopadá na nehybný monokrystal. Proměnnou veličinou je v tomto případě vlnová délka použitého záření, která zaujímá určitý vlnový obor.
- **metoda otáčeného krystalu** – monokrystal se otáčí ve svazku monochromatických rentgenových paprsků. Otáčením se uvádějí postupně různé strukturní roviny do reflexní polohy. Proměnnou veličinou je úhel  $\theta$ .

# Monokrystalové RTG metody

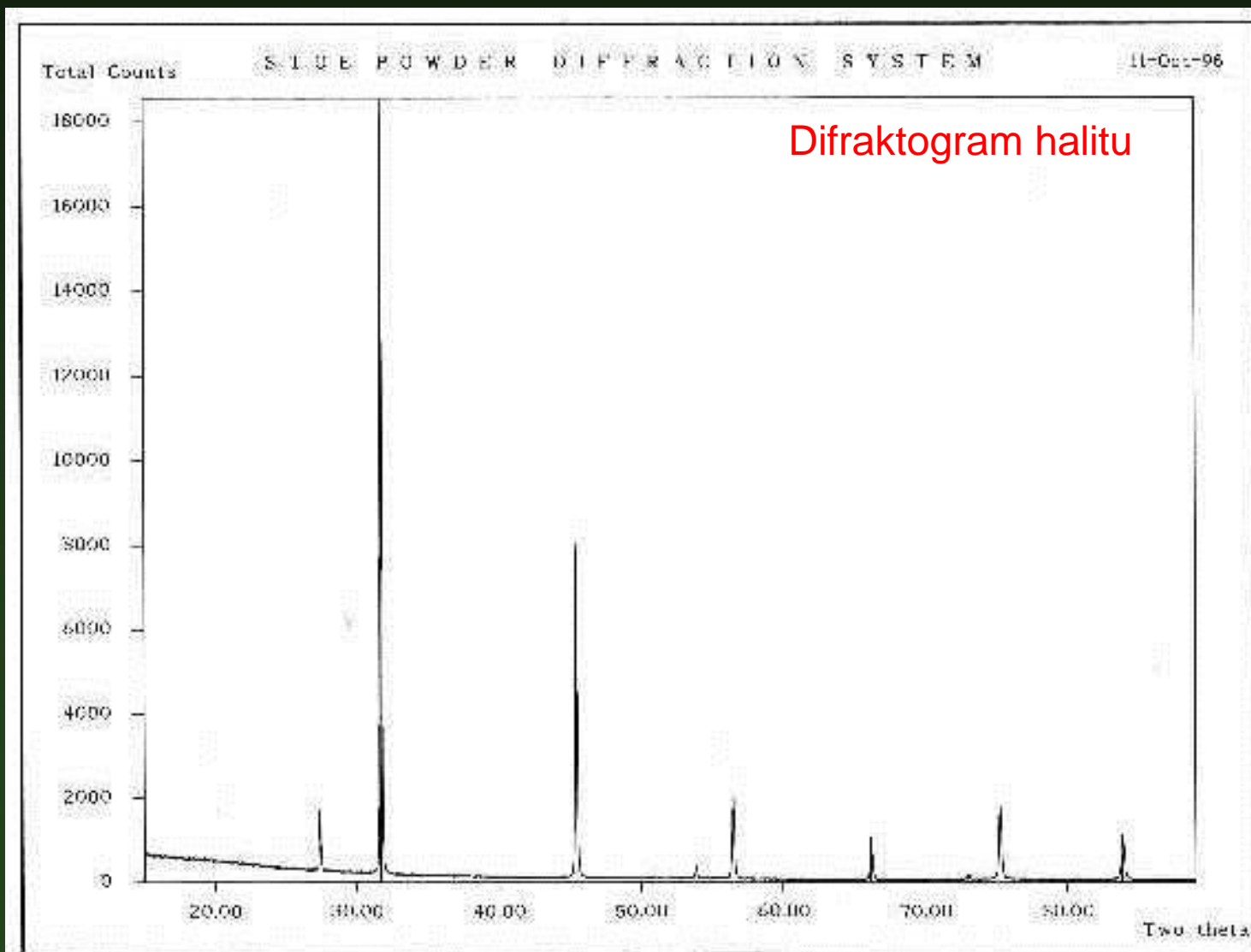
## Nevýhody

- potřeba monokrystalu (tj. úlomku o velikosti 0,x mm)
- minerály se často vyskytují v agregátech menších než 0,0x mm
- větší krystaly mívají nepravidelné omezení které ztěžuje krystalografickou orientaci
- krystaly bývají zdvojitělé

# Práškové metody

- nejběžnější metody
- proměnnou veličinou je úhel  $\theta$ , neboť rozpráškováný krystalický materiál se umístí v monochromatickém svazku a mezi obrovským počtem částic zcela náhodně orientovaných se pro každou z možných reflektujících rovin vždy najde určitý počet částic prášku s patřičnou orientací. Mimo to se pravděpodobnost splnění Braggovy podmínky zvětšuje otáčením práškového preparátu.
- z práškového difrakčního záznamu lze identifikovat minerál (srovnáním s mezinárodními standardy)
- můžeme vypočítat mřížkové parametry minerálu

# Práškové metody



# Práškové metody



Automatický difraktometr Phillips  
MPD



## Metody chemické analýzy

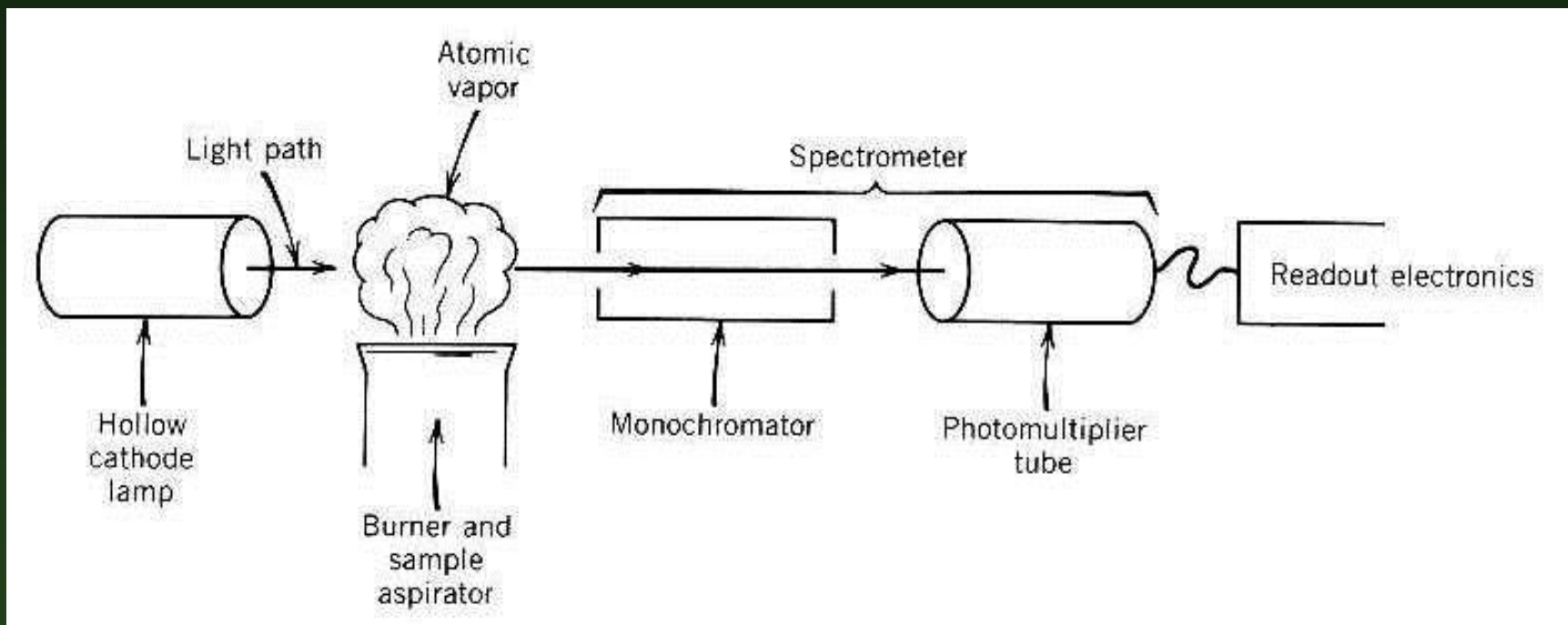
- řada metod umožňujících stanovovat chemické složení minerálů
- mají různou citlivost stanovení

### Klasická chemická analýza na "mokrě cestě"

Jedná se o nejstarší klasický postup, kdy jemně napráškovaný vzorek je pomocí kyselin rozpuštěn a převeden do roztoku. Procentuelní zastoupení jednotlivých prvků je pak stanovováno podle nejrůznějších postupů - titračně, vážkově. Pro běžné prvky (silikátová analýza) je přesnost stanovení těmito metodami zpravidla postačující.

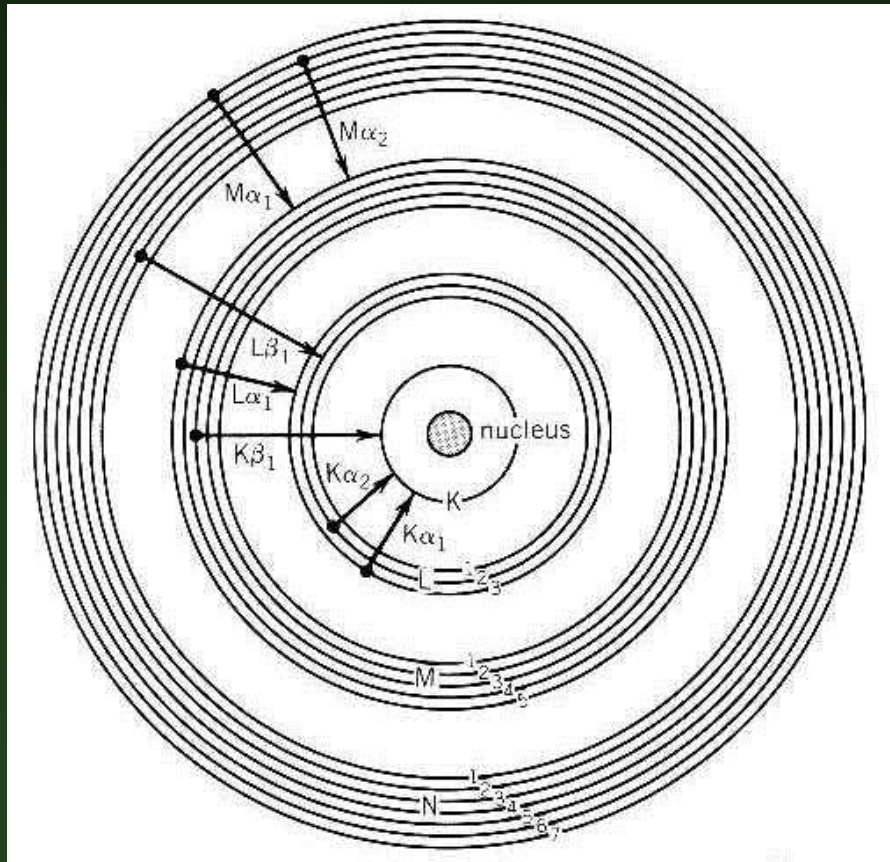
## Metody chemické analýzy

### Atomová absorpční spektroskopie (AAS)



## Metody chemické analýzy

### RTG fluorescenční analýza



Schema vzniku  
charakteristického spektra  
přechodem elektronů z  
vyšších energetických hladin  
na nižší

- metoda umožňuje stanovení převážné většiny prvků s citlivostí v ppb

## Metody chemické analýzy

### Elektronová mikroskopie a mikroanalýza

Běžný rastrovací elektronový mikroskop umožňuje sledování objektů při zvětšení až několika desítek tisíc, speciální transmisní mikroskopy s vysokým rozlišením umožňují sledovat objekty velikosti atomů.

Sledování objektu se provádí pomocí wolframového vlákna, které emituje elektrony a ty po urychlení a fokusaci dopadají na vzorek a způsobují řadu jevů, z nichž jsou nejdůležitější tyto:

- emise zpětně odražených elektronů (BEI), které po detekci umožňují sestavit elektronový obraz objektu s ohledem na jeho molekulovou hmotnost v každém bodě
- vznik sekundárních elektronů (SEI), které po detekci umožňují sestavit elektronový obraz s ohledem na reliéf vzorku
- RTG spektrum, které dává informace o složení materiálu a princip je podobný jak byl popsán u RTG fluorescenční analýzy

Výhodou této metody je možnost provedení chemické analýzy z bodu o velikosti 1  $\mu$  m s citlivostí srovnatelnou s jinými metodami jako je RTG fluorescence.

## Metody chemické analýzy

### Elektronová mikroskopie a mikroanalýza

- emise zpětně odražených elektronů (BEI), které po detekci umožňují sestavit elektronový obraz objektu s ohledem na jeho molekulovou hmotnost v každém bodě
- vznik sekundárních elektronů (SEI), které po detekci umožňují sestavit elektronový obraz s ohledem na reliéf vzorku
- RTG spektrum, které dává informace o složení materiálu a princip je podobný jak byl popsán u RTG fluorescenční analýzy

Výhodou této metody je možnost provedení chemické analýzy z bodu o velikosti 1  $\mu$  m s citlivostí srovnatelnou s jinými metodami jako je RTG fluorescence.

# Chemická krystalografie

Chemické složení minerálů je jedním z faktorů, který určuje jeho vlastností. Vlastnosti minerálů závisí na:

- Chemickém složení
- Geometrickém uspořádání základních stavebních jednotek (atomů, iontů nebo molekul)

**Vlastnosti minerálů = f (strukturní uspořádání + chemické složení)**

Struktura je dále ovlivňována fyzikálně-chemickými podmínkami (tlakem a teplotou) a chemickým složením prostředí, které určovalo podmínky pro vznik minerálů.

**Struktura = f (chemické složení, T, p)**

Strukturou rozumíme umístění skutečných stavebních částic (atomů a iontů) v geometrických bodech strukturní mřížky.

# Chemická krystalografie

Vlastnosti minerálních fází, které ovlivňují podstatným způsobem geochemickou migraci chemických prvků, jsou určovány zákonitou vnitřní stavbou – krystalovou strukturou.

Fyzikální a chemické vlastnosti minerálních fází se projevují v závislosti na geochemických podmínkách prostředí (vnějších faktorech migrace). Chování minerálních fází a tím i chemických prvků, které je vytvářejí, určují vlastnosti minerálů: rozpustnost, tvrdost, štěpnost, specifická hmotnost, habitus krystalů, odolnost vůči zvětrávání – oxidaci, hydrolýze, hydrataci, odolnost při transportu ve vodní tocích a další.

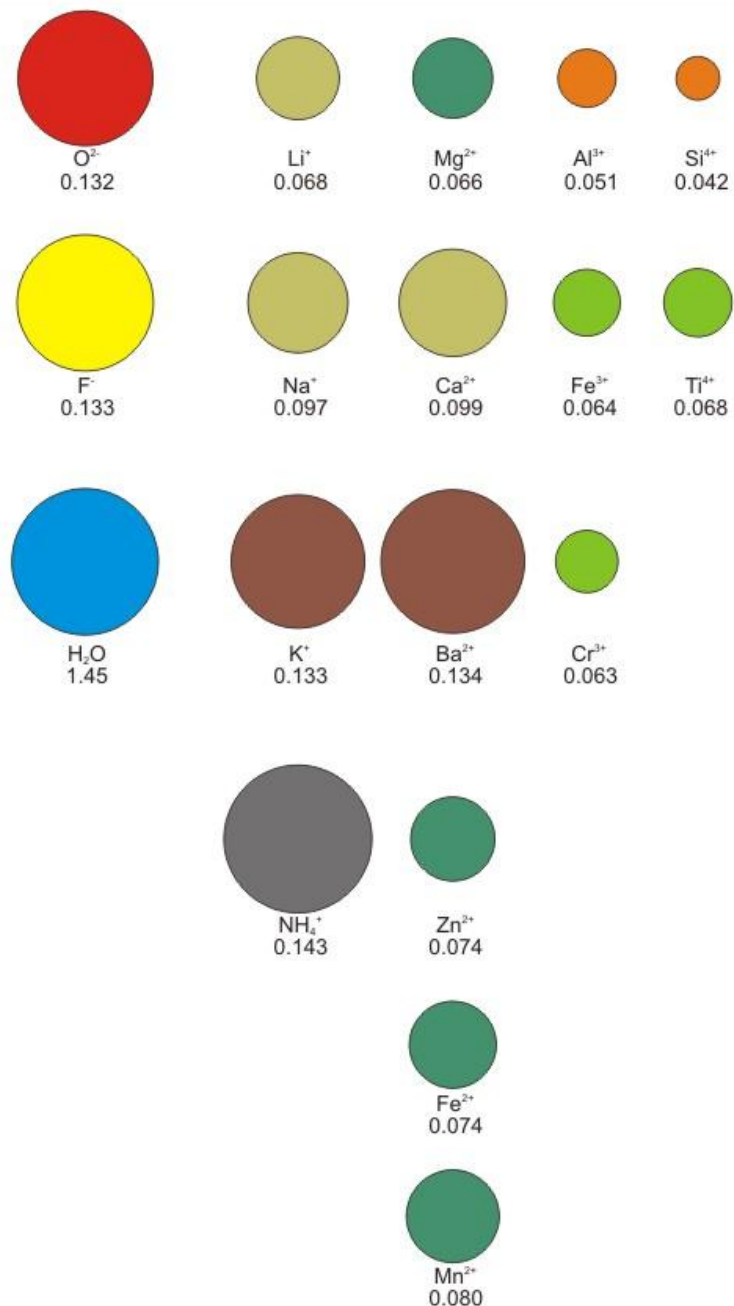
Vlastnosti minerálních fází jsou významné i při migraci chemických prvků ve vodním prostředí, v povrchových a podzemních vodách nebo v půdní vodě. Chemické prvky jsou dále v přírodním prostředí přítomny v roztocích v rovnováze s minerálními fázemi a jejich migrace v roztocích je ovlivňována vlastnostmi těchto minerálních fází.

## Iontový poloměr

Významnou roli ve struktuře hraje atomový nebo iontový poloměr.

Vývoj poznání iontových poloměrů úzce souvisí s historií geochemie. První tabulku empirických hodnot iontových poloměrů publikoval v roce 1926 jeden ze zakladatelů geochemie V.M.Goldschmidt. V roce 1927 publikoval L.Pauling hodnoty vypočítané na základě vlnové mechaniky.

Velikost iontových poloměrů je vyjadřována v nanometrech (nm). Například ve struktuře halitu má sodík poloměr 0.098 nm, chlor 0.18 nm a vzdálenost Na-Cl je 0.231 nm.



Iontové poloměry některých významných kationtů a aniontů. Údaje jsou v nm podle Ahrense (1959).



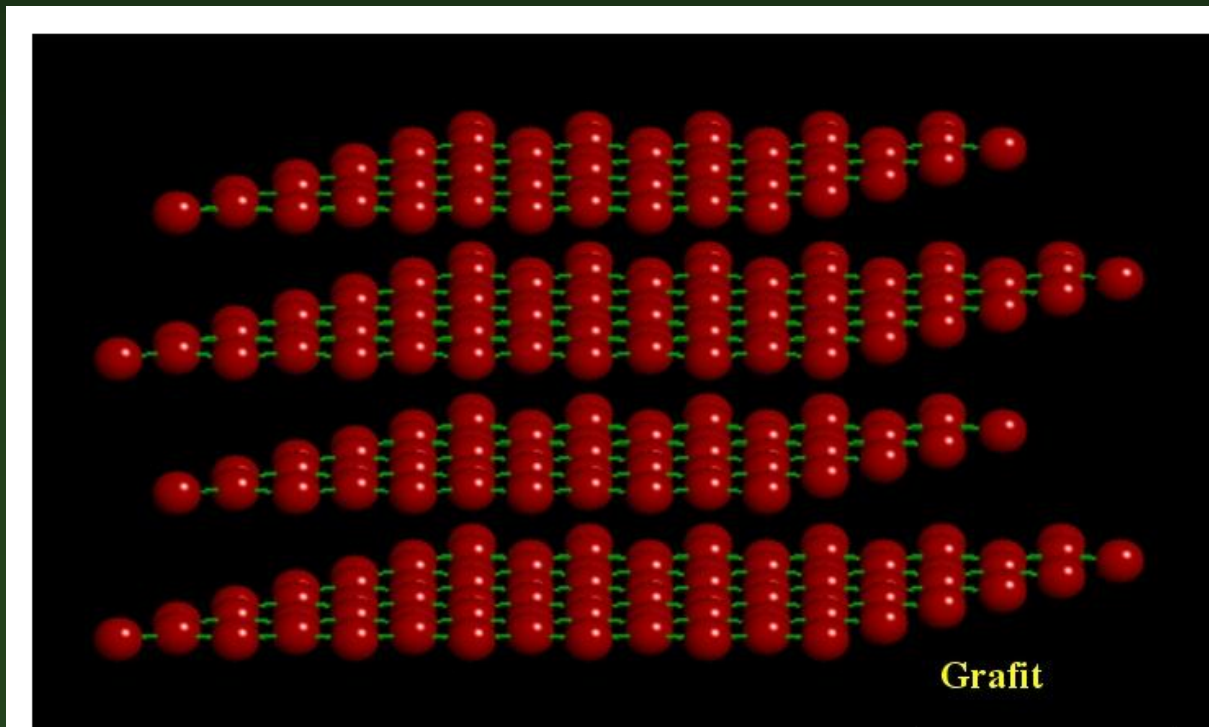
## Chemické vazby v krystalech

Rozlišujeme 4 typy krystalů:

Molekulové krystaly, iontové krystaly, atomové (kovalentní) krystaly, kovové krystaly

**1. Molekulové krystaly** = jsou tvořeny molekulami, které jsou navzájem soudržné působením slabých van der Waalsových sil.

- V minerálech se vyskytují ojediněle
- Vyskytují se hlavně u organických sloučenin
- Snadno se rozkládají



## Chemické vazby v krystalech

Rozlišujeme 4 typy krystalů:

Molekulové krystaly, iontové krystaly, atomové (kovalentní) krystaly, kovové krystaly

### 2. Iontové krystaly

Základní buňka iontových krystalů je složena z pravidelně uspořádaných iontů.

Každý ion v krystalu je obklopen co největším počtem iontů opačně nabitých.

Každý ion v krystalu přitahuje všechny okolní kationy a naopak. Při iontové vazbě dochází k předání elektronů jedním atomem atomu druhému, takže vzniká pár

**kation** (dárce elektronů) – **anion** (příjemce elektronů). Příkladem může být NaCl halit s kationty  $\text{Na}^{1+}$  a anionty  $\text{Cl}^{1-}$ . Iontové struktury jsou tvořeny dotýkajícími se

zhruba kulovitými útvary iontů. V krystalu chloridu sodného proto neexistují jednotlivé molekuly. Uspořádání iontů v základní buňce závisí na poměru velikosti anionu a kationu, a je možné je odvodit ze zjednodušeného předpokladu, že se ionty chovají jako koule, které se navzájem dotýkají.

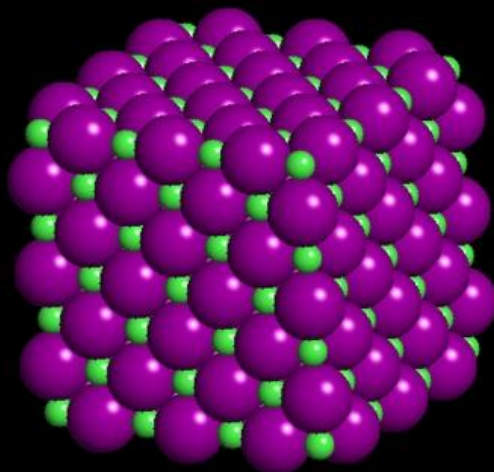
## Chemické vazby v krystalech

Rozlišujeme 4 typy krystalů:

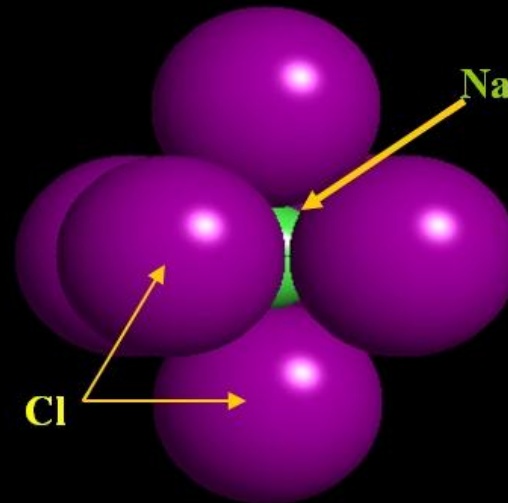
Molekulové krystaly, iontové krystaly, atomové (kovalentní) krystaly, kovové krystaly

### 2. Iontové krystaly

V pevném skupenství jsou tyto látky elektricky nevodivé, ale jejich roztoky a taveniny elektrický proud vedou. Elektrickou vodivost umožňují volně pohyblivé ionty. Dalším důsledkem vnitřní stavby iontových látek je jejich křehkost. Jakmile dojde k takovému posunu iontových vrstev, že se k sobě přiblíží stejně nabitě ionty, uplatní se mezi nimi odpuzování. Iontové látky se většinou rozpouštějí v rozpouštědlech složených z polárních molekul (tj. v polárních rozpouštědlech, např. ve vodě).



**Halit**



## Chemické vazby v krystalech

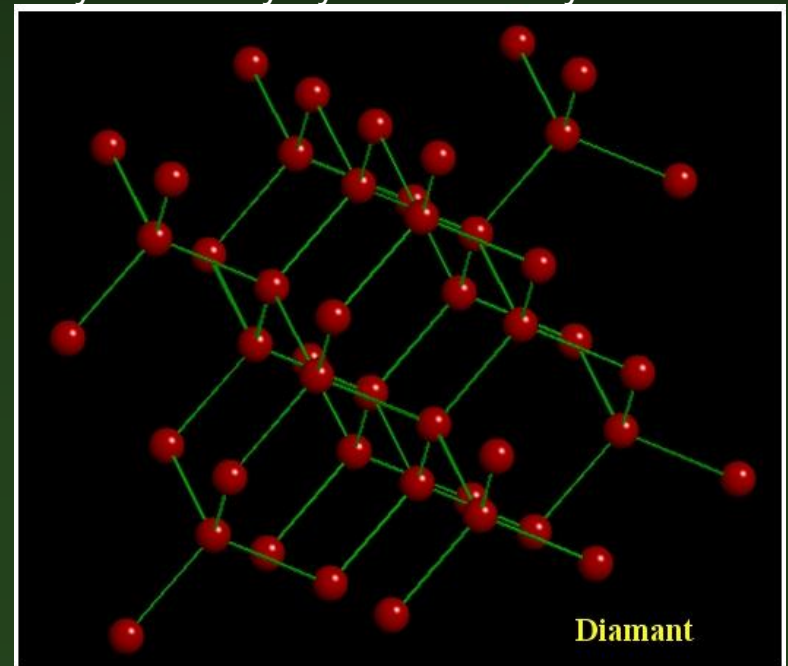
Rozlišujeme 4 typy krystalů:

Molekulové krystaly, iontové krystaly, atomové (kovalentní) krystaly, kovové krystaly

### 3. Kovalentní krystaly

Krystalové struktury jsou v tomto případě tvořeny kovalentně vázanými atomy. U kovalentní vazby jde u nerostů o sdílení dvou valenčních elektronů sousedními atomy ve struktuře. Elektrony jsou společné oběma atomům. Příkladem takové struktury je diamant. Každý atom uhlíku je spojen kovalentní vazbou se čtyřmi dalšími uhlíkovými atomy. Na stavbě atomových krystalů se může podílet i několik prvků. V krystalu křemene je např. každý atom křemíku spojen se čtyřmi atomy kyslíku a každý atom kyslíku se dvěma atomy křemíku.

Tyto látky mají velmi vysokou teplotu tání (většinou nad 1000°C) a v pevném skupenství jsou velmi tvrdé. Atomové krystaly jsou v obvykle používaných rozpouštědlech nerozpustné a nevedou elektrický proud.



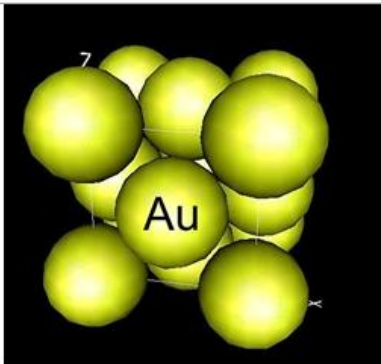
## Chemické vazby v krystalech

Rozlišujeme 4 typy krystalů:

Molekulové krystaly, iontové krystaly, atomové (kovalentní) krystaly, kovové krystaly

### 4 . Kovové krystaly

Ve vazbě kovové se kolem kationtů kovu volně pohybují valenční elektrony, které jsou společné všem stavebním jednotkám struktury a tvoří tzv. elektronový plyn. Pohyblivé elektrony jsou příčinou výborné elektrické a tepelné vodivosti kovů. Se vzrůstající teplotou se důsledkem tepelných kmitů atomů tato pohyblivost zmenšuje a obráceně s poklesem teploty zvyšuje. Příkladem jsou struktury kovů.



Kubická struktura zlata s nejtěsnějším uspořádáním kulových stavebních částic – atomů.

## Izomorfie

Termín izomorfie byl poprvé použit v roce 1819 pro označení jevu, kdy různé látky vytvářejí krystaly stejného tvaru.

Dnes tímto termínem označujeme **zastupování iontů ve struktuře**.

Zastupovat se mohou chemicky příbuzné ionty, které mají blízkou velikost iontových poloměrů. Při nahrazování iontů se stejným oxidačním číslem je zachována rovnováha, při zastupování iontů s různým oxidačním číslem musí být náboje vykompenzovány jinými ionty ve struktuře.

Zastupovat ve struktuře se mohou **hlavní složky**.

Ty se zastupují ve vzorci v závorce, odděleny čárkou. Jako příklad je uvedena izomorfní řada (série) olivínu:

**Olivín** -  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$

**Krajní členy** (složky) izomorfní řady:  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  – Forsterit a  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  - Fayalit

Olivín při krystalizaci z magmatu tvoří krystaly s určitým zastoupením forsteritové a fayalitové složky podle složení magmatu a teploty krystalizace.

## Polymorfie

Polymorfie je jevem, kdy chemická sloučenina vytváří dvě nebo více minerálních fází s rozdílnou strukturou, které se označují jako polymorfní modifikace.

Při vzniku polymorfních modifikací sehrává důležitou úlohu **teplota a tlak**. Z termodynamického hlediska se polymorfní modifikace vyznačují různým obsahem volné energie. Modifikace s nejmenším obsahem volné energie označujeme jako **stálé, stabilní**, ostatní jsou za podmínek existujících na zemském povrchu nestálé, nestabilní. Nestabilní modifikace se mění samovolně nebo po dodání určité energie na modifikace stabilní. Doba trvání přeměny může být u samovolných přeměn velmi dlouhá a u těže sloučeniny různě dlouhá.



## Polymorfie

Vzorec	Minerál	Symetrie	Specifická hmotnost (g/cm <sup>3</sup> )	Koordinace
C	Diamant	Kubická	3,51	C <sup>IV</sup>
	Grafit	Hexagonální	2,25	C <sup>III</sup>
ZnS	Sfalerit	Kubická	4,09	Zn <sup>IV</sup>
	Wurtzit	Hexagonální	4,00	Zn <sup>IV</sup>
FeS <sub>2</sub>	Pyrit	Kubická	4,90-5,20	Fe <sup>VI</sup>
	Markazit	Rombická	4,85-4,90	Fe <sup>VI</sup>
SiO <sub>2</sub>	Stišovit	Tetragonální	4,28	Si <sup>VI</sup>
	Coesit	Monoklinická	3,01	Si <sup>IV</sup>
	Křemen	Trigonální	2,65	Si <sup>IV</sup>
	Cristobalitt	Kubická	2,35	Si <sup>IV</sup>
	Tridymit	Hexagonální	2,25	Si <sup>IV</sup>
TiO <sub>2</sub>	Rutil	Tetragonální	4,23	Ti <sup>VI</sup>
	Brookit	Rombická	4,14	Ti <sup>VI</sup>
	Anatas	Tetragonální	3,8-4,00	Ti <sup>VI</sup>
CaCO <sub>3</sub>	Aragonit	Rombická	2,94	C <sup>III</sup> , Ca <sup>IX</sup>
	Kalcit	Trigonální	2,72	C <sup>III</sup> , Ca <sup>VI</sup>
Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	Kyanit	Triklinická	3,60	Al <sup>VI</sup> , Al <sup>VI</sup> , Si <sup>IV</sup>
	Sillimanit	Rombická	3,25	Al <sup>VI</sup> , Al <sup>IV</sup> , Si <sup>IV</sup>
	Andaluzit	Rombická	3,15	Al <sup>VI</sup> , Al <sup>V</sup> , Si <sup>IV</sup>



# Polymorfie

## Polymorfní modifikace SiO<sub>2</sub>

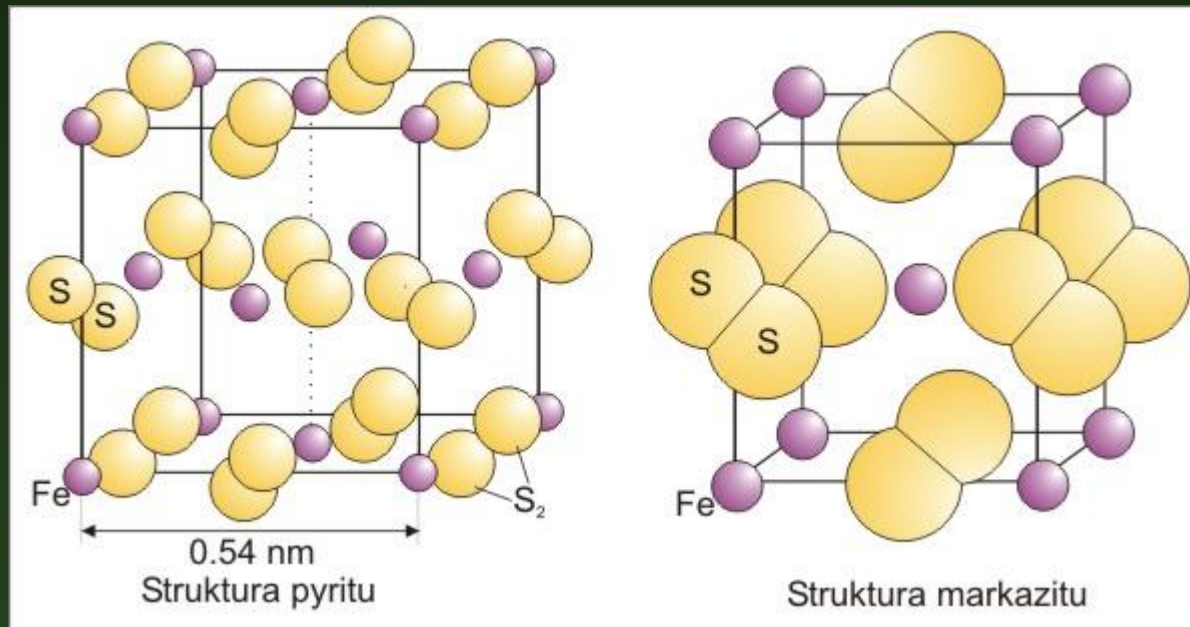
Významná je polymorfie SiO<sub>2</sub>, který vytváří jako hlavní polymorfní modifikace nízkoteplotní křemen (do 573°C) a vysokoteplotní křemen, ale i řadu dalších polymorfních modifikací vznikajících za vysokých teplot (tridymit a cristobalit) a za vysokých tlaků. Každá z hlavních modifikací SiO<sub>2</sub> má ještě dvě polymorfní formy:  $\alpha$  nižší (stabilní za obyčejných teplot) a  $\beta$  vyšší (stabilní za vyšších teplot). Charakter struktury polymorfních modifikací  $\alpha$ ,  $\beta$  je uveden v tabulce:

Modifikace $\alpha$	Modifikace $\beta$	
Křemen	trigonální	hexagonální
Tridymit	monoklinický	hexagonální
Cristobalit	tetragonální	kubický

# Polymorfie

## Pyrit - markazit

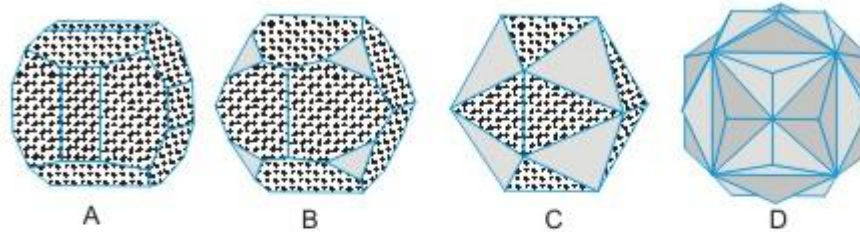
Struktury polymorfních modifikací  $\text{FeS}_2$  – kubického pyritu a rombického markazitu jsou na dalším obrázku.



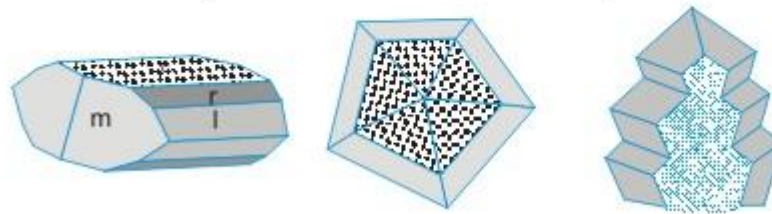
# Polymorfie

## Pyrit - markazit

Struktury polymorfních modifikací  $\text{FeS}_2$  – kubického pyritu a rombického markazitu jsou na dalším obrázku.



Pyrit, spojky s typickým rýhováním podle kombinací hrany krychle (100) a pentagondodekaedru (210), A - (210), (111), C - táž spojka obou tvarů v rovnováze se poněkud blíží krystalograficky nemožnému pravidelnému dvacetistěnu, D - proroštlice + a - (210) podle (110)



Markazit, c (001), m (110), l (011) r(014). Cyklická a kopinatá srostlice podle (110)

## Polymorfie

V případě **polytypie** jde v podstatě o polymorfii vrstevnatých struktur, která spočívá v různých způsobech změny pozice jedné nebo i více stejnocenných vrstev stavebních jednotek nad sebou. Opakování pozice první vrstvy nastává po dvou, třech, čtyřech, ale také až po několika stech vrstvách. Tím se odpovídajícím způsobem **zvyšuje i periodita identity** ve směru kolmém na vrstvy.

Polytypy se zpravidla označují jedním názvem nerostu. Číslicí se udává počet vrstev v periodě a následným velkým písmenem symbol soustavy (T-triklinická, M-monoklinická, R-rombická, H-hexagonální, C-kubická apod.). Polytypie je velmi rozšířeným jevem u nerostů s vrstevnatými strukturami. Tak např. jsou známy polytypy  $\text{MoS}_2$  (molybdenitu), ZnS (sfalerit, wurtzit), jílových minerálů a slíd (muskovit 1M, 2M, 3T apod.).

Děkuji za pozornost.