

Mineralogie I

Pro 1. ročník odborné geologie
přednáší Václav Vávra

Fyzikální vlastnosti
minerálů

Fyzikální vlastnosti minerálů

Fyzikální vlastnosti minerálů jsou přímým důsledkem jejich chemického složení a krystalové struktury. Značnou část fyzikálních vlastností můžeme určit pouhým okem nebo velmi jednoduchými metodami a zkouškami, proto jsou tyto vlastnosti velmi důležité při předběžném určování minerálů.

Krystalový habitus a typus, agregace minerálů

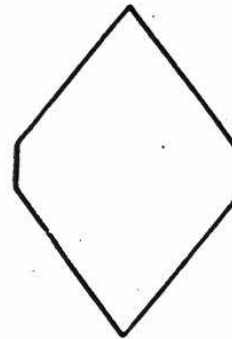
Krystalový *habitus* (vzhled) je dán převládajícím rozměrem a tvarem krystalu (např. habitus jehlicovitý, sloupcovitý). *Typus* krystalu se někdy uvádí jako charakteristika převládajícího krystalového tvaru (např. typus prizmatický, dipyramidální). Zpravidla se používá pro charakterizaci celkového vzhledu minerálu označení jeho krystalového habitu:

- habitus izometrický (stejnorozměrný)
- habitus s převládajícím jedním rozměrem: tlustě či krátce sloupcovitý, sloupcovitý, tenké sloupcovitý, stébelnatý, jehlicovitý, vláknitý nebo vláskovitý
- habitus s převládajícími dvěma směry: tlustě či tenké tabulkovitý, deskovitý, lupenitý nebo lístkovitý

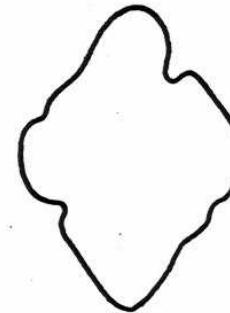
Omezení krystalů

Na základě dokonalosti omezení krystalových tvarů minerálu rozlišujeme krystaly:

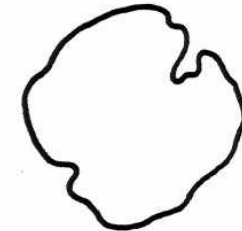
- *automorfní* (idiomorfní) s dokonale vyvinutými plochami
- *hypautomorfní* (hypidiomorfní) s částečně vyvinutými krystalovými plochami
- *xenomorfní* (allotromorfní) bez vyvinutých krystalových ploch



idiomorfní
(automorfní)



hypidiomorfní
(hypautomorfní)



allotriomorfní
(xenomorfní)

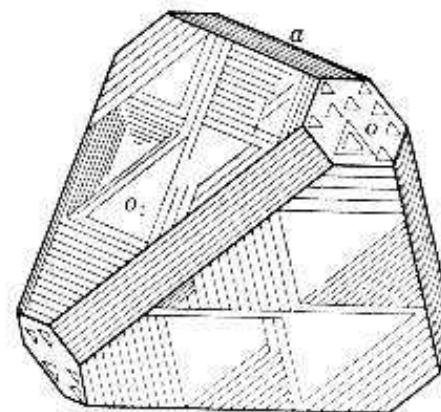
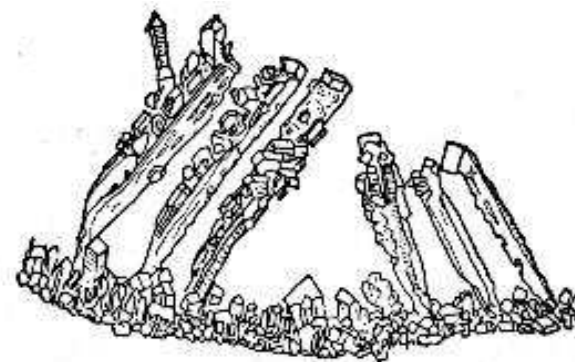
Krystalické agregáty

Minerály se vyskytují ve formě krystalů jen zřídka, častěji je to ve formě krystalických agregátů, tj. zcela nahodilých srůstů velkého množství zpravidla xenomorfně omezených krystalů, které beze zbytku vyplňují prostor. Označování a popis agregátů není zcela jednoznačný, používají se nejrůznější pojmy; z nejběžnějších uveďme tyto:

- agregáty hrubě až jemně zrnité - označení závisí na velikosti jednotlivých krystalových zrn v agregátu
- agregáty celistvé - jednotlivá zrna (krystalky) nejsou viditelná pouhým okem
- agregáty stébelnaté - zpravidla soubor sloupcovitých jedinců
- agregáty vláknité - jsou tvořena vlákna minerálu, např. azbesty
- agregáty radiálně paprscité - vlákna mají koncentrickou stavbu
- agregáty ledvinité
- agregáty sferolitické
- agregáty lupenité - typické především pro slídové minerály
- agregáty snopkovité
- a další

Typický vývin minerálů

Pro určování minerálů mají velký význam některé další znaky, spojené s vývinem krystalů. Mezi důležité znaky patří morfologie krystalových ploch. Pro některé minerály, resp. pro určité plochy jejich krystalů je charakteristická určitá skulptace nebo rýhování. Příkladem může být vodorovné rýhování na prizmatických plochách křemene, podélné rýhování na plochách vertikálního pásma turmalínu nebo typická skulptace na plíšcích zlata. Pro určování může být významný např. i typický tvar srostlic (např. křížové srostlice staurolitu) nebo nezvyklý vývin krystalů popř. agregátů (např. drátkovité stříbro).



Štěpnost, dělitelnost a lom

Vlastnosti jako je štěpnost, dělitelnost a lom jsou odezvou krystalických minerálů na působení vnějších sil. Pokud na krystalickou látku působí vnější síly a změní-li se její struktura říkáme, že je tlakově deformovaná. Pevnost krystalického materiálu přímo závisí na vazebných mechanismech a přítomnosti (resp. nepřítomnosti) defektů ve struktuře. Pro výslednou reakci krystalické látky na působení vnějších sil je rozhodující typ chemických vazeb ve struktuře látky. Pokud minerál obsahuje strukturní defekty podél určité roviny nebo v určitém směru, bude mít tendenci se v těchto směrech snáze deformovat. Příkladem mohou být vrstevnaté minerály, ve kterých jsou vrstvy mezi sebou vázány mnohem slaběji a tím je jasně dán směr snadné deformace.

Štěpnost

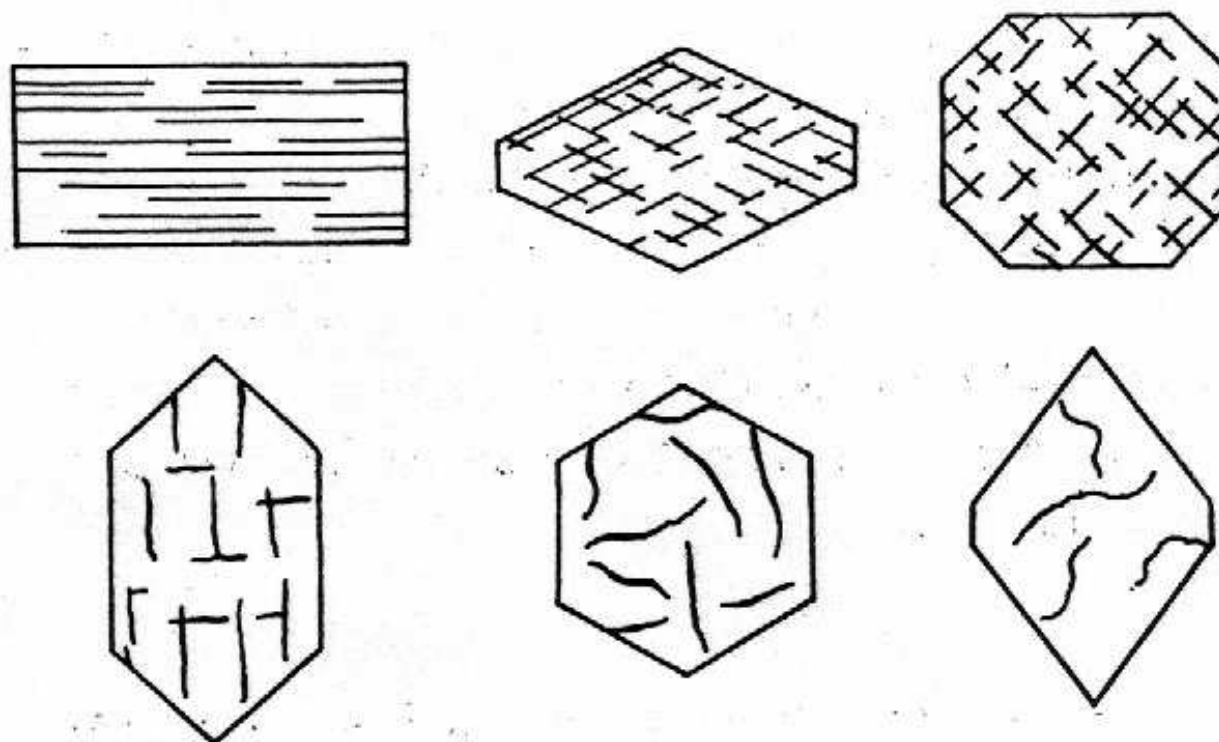
Štěpnost je tendence minerálu lámat se paralelně s určitou rovinou atomů, kterou lze charakterizovat Millerovými symboly (podobně jako krystalovou plochu). Štěpnost může být vyvinuta v různé kvalitě. Na jedné straně může být zcela dokonalá (např. bazální štěpnost slíd), na druhé straně může zcela chybět (křemen).

Pokud chceme štěpnost určitým způsobem definovat, musíme udat *její kvalitu a její krystalografický směr*. Směr udáváme buď Millerovým symbolem nebo opisem jako např. kubická (100), oktaedrická (111), prizmatická (110) nebo pinakoidální (001) štěpnost. Kvalita štěpnosti se vyjadřuje nejčastěji v této škále:

- velmi dokonalá
- dokonalá
- dobrá
- nedokonalá
- velmi nedokonalá (chybějící)

Štěpnost

Schematické znázornění různé kvality a směrů štěpnosti



Dělitelnost

Pokud se minerál láme podél strukturních oslabení, která vznikají v důsledku tlaku, dvojčatění nebo procesů exsoluce, jedná se o *dělitelnost*. Jelikož jsou tyto směry paralelní s krystalografickými rovinami, velmi se podobají štěpnosti.

Lom

V některých krystalech je pevnost vazeb ve všech směrech přibližně stejná - neexistuje zde směr oslabení. Dezintegrace takových minerálů nesleduje žádný krystalografický směr.

Podle vzhledu rozlišujeme různé typy lomu:

- lasturnatý - hladký, zahnutý lom ve tvaru lastury
- vláknitý nebo třískovitý
- hákovitý - rozeklaný lom s ostrými hranami
- nerovný nebo nepravidelný - tvořen je drsnými a nepravidelnými plochami

Tvrдость

Tvrдость vyjadřuje míru odolnosti povrchu minerálu vůči pronikání cizího předmětu (značí se obvykle H nebo T). Relativní stupeň tvrlosti je určován na základě srovnávání, kdy sledujeme zda jeden minerál rýpe do druhého, nebo zda odolává rýpaní např. nožem nebo drátem.

Při vyhodnocování tvrlosti sledujeme vlastně reakci krystalové struktury na tlak bez vzniku poruch. V kovových krystalech je výsledkem (vzhledem k jejich plasticitě) rýha. Křehké materiály s kovalentní a ionovou vazbou budou na test tvrlosti reagovat vznikem mikroporuch.

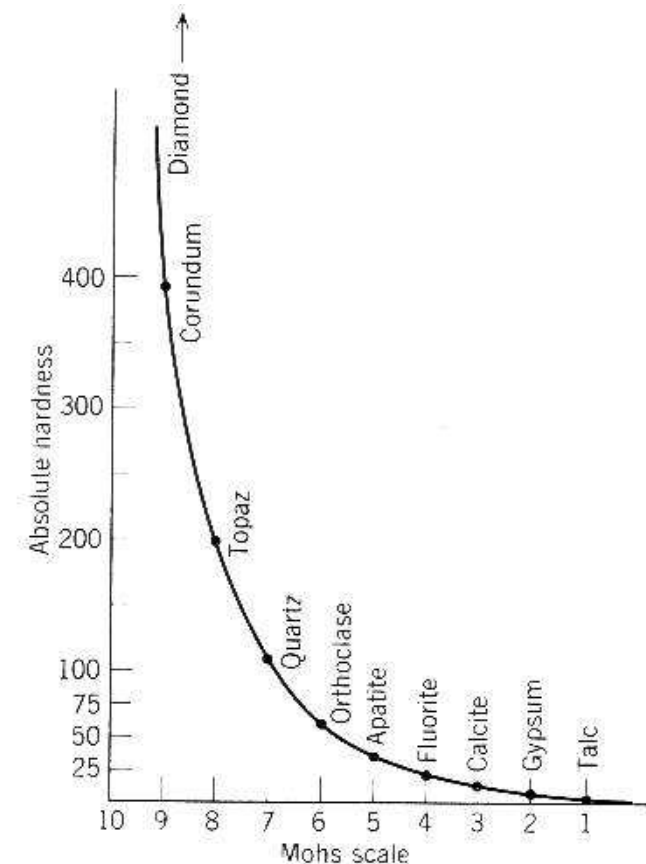
Je třeba dobře rozlišovat mezi pevností struktury a tvrlostí minerálu. Příkladem mohou být silikáty, jejichž společnou základní stavební jednotkou jsou tetraedry $(\text{SiO}_4)^{-4}$ a vyskytují se mezi nimi minerály s tvrlostí velmi nízkou (masek) ale i vysokou (topaz). Z toho je vidět, že tvrдость nezávisí na převažující vazbě (u silikátů Si-O), ale na nejslabší vazbě ve struktuře.

Tvrдость

Rakouský mineralog F. Mohs v roce 1824 sestavil relativní stupnici tvrdosti a jako standardů použil některé minerály. Minerály jsou seřazeny se stoupající tvrdostí:

- | | |
|-------------|-------------|
| 1. mastek | 6. ortoklas |
| 2. sádrovec | 7. křemen |
| 3. kalcit | 8. topaz |
| 4. fluorit | 9. korund |
| 5. apatit | 10. diamant |

Tvrдость minerálů lze však měřit i kvantitativními technikami, takže lze sestavit i absolutní škálu tvrdosti.



Tvrдость

Při určování relativní tvrdosti, kdy zkoušíme rýpat do minerálu, musíme být velmi obezřetní, abychom k této zkoušce použili čerstvý lom. Někdy se může stát, že starší plocha je již částečně postižena přeměnami a tyto produkty přeměn mají zpravidla menší tvrdost - takže dostaneme zkreslené představy o relativní hodnotě.

Při každé zkoušce rýpání minerálem A do minerálu B zkusíme tento postup obrátit. Ostré hrany minerálu jsou zpravidla o něco málo tvrdší než jeho plochy, takže tentýž minerál zpravidla rýpe hranou do své plochy.

Při určování relativní tvrdosti můžeme použít některé pomůcky:

- rýpeme-li do minerálu nehtem má tvrdost nižší než 2
- měděná mince (drát) rýpe do minerálů o tvrdosti max. 3
- nožem lze rýpat do minerálů s tvrdostí max. 5
- tvrdost okenního skla je asi 5,5
- ocelovým drátem rýpneme do minerálu s max. tvrdostí 6,5

Tvrдость je veličina s vektorovými vlastnostmi. Některé krystaly proto vykazují tvrdost, která závisí na směru zkoušky. Klasickým příkladem je kyanit, který má v ploše (100) podél vertikály tvrdost $H = 5$ a napříč $H = 7$.

Souhrn

Je to odolnost minerálu vůči lámání, trhání, ohýbání a drcení. Pro vyjádření používáme následující termíny:

1. Křehký - minerál se velmi snadno poruší a rozpráskuje. Je to charakteristické pro krystaly s převážně ionovou vazbou.
2. Kujný - minerál lze kovat do tenkých lístečků
3. Řezatelný - minerál lze krájet nožem
4. Tažný - minerál lze vytahovat do formy drátu. Vlastnosti v bodech 2 - 4 jsou typické pro materiály s kovovou vazbou.
5. Ohebný - pokud minerál ohýbáme, nevrátí se do původního stavu ani po odeznění působících sil. Např. vrstvy chloritu a mastku mají tuto vlastnost a ta je výsledkem skluzu ve strukturních vrstvách hydroxylových skupin.
6. Pružný - minerál se po ohnutí opět vrátí do své původní pozice. Příkladem mohou být slídy, kde je pružnost (elasticita) způsobena iontovými vazbami mezi K^+ ionem a Si-Al tetraedrickými vrstvami.

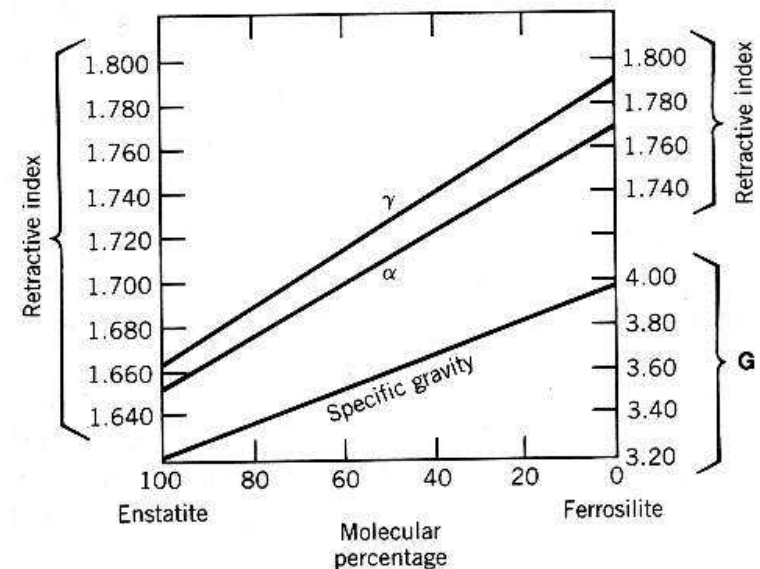
Hustota

Hustota (v mineralogii G - gravity) udává, kolikrát je určitý objem minerálu těžší, než stejný objem čisté vody při 4°C. Tato veličina je v některých případech velmi důležitým identifikačním znakem.

Hustota krystalické látky závisí na dvou důležitých faktorech:

- na typu atomů, které se uplatňují ve struktuře
- na typu uspořádání těchto atomů.

Máme-li izostrukturální látky, ve kterých je uspořádání částic totožné, má látka obsahující atomy s vyšším atomovým číslem vyšší hustotu. Při plynulé změně chemického složení v rámci izomorfní řady dochází i k plynulé změně hustoty.



Stanovení hustoty

Při určování hustoty někdy vystačíme pouze s relativním srovnáním. Máme-li např. křemen (s hustotou $2,65 \text{ g/cm}^3$) a baryt ($4,5 \text{ g/cm}^3$) je jejich vzájemné rozlišení snadné, aniž bychom přibližně stejně objemné vzorky museli vidět. Průměrná hustota nejběžnějších minerálů se pohybuje mezi $2,6 - 2,8 \text{ g/cm}^3$.

Často je třeba zcela přesné stanovení hustoty daného minerálu. K tomu se používá řada metod.

Pyknometrická metoda

U této metody se používá hrubého prášku nebo drobných zrněk zkoumaného minerálu. Další nutnou pomůckou je pyknometr, což je vlastně speciálně upravená skleněná baňka s uzávěrem. Celý postup měření je následující:

- zvážíme prázdný a dobře vysušený pyknometr (hmotnost označíme P)
- fragmenty minerálu vložíme do pyknometru a zvážíme dohromady (hmotnost označíme jako M); hmotnost fragmentů je $M - P$
- pyknometr se vzorkem naplníme destilovanou vodou a povaříme, abychom se zbavili vzduchových bublin a po ochlazení zvážíme (hmotnost označíme S)
- poslední vážení provedeme pouze s pyknometrem naplněným vodou bez vzorku (hmotnost označíme W)
- výslednou hustotu spočteme jako $G = (M - P) / W + (M - P) - S$

Výpočet hustoty

Výpočet hustoty můžeme provést na základě známé struktury zkoumaného vzorku. Potřebujeme znát obsazení atomů v základní buňce, objem základní buňky (V), počet vzorcových jednotek na základní buňku (Z) a chemické složení pro stanovení molekulové hmotnosti (M). U objemu základní buňky musíme provést konverzi z \AA^3 na cm^3 a to vynásobením hodnotou 10^{-24} . Konečný výpočet se pak provede podle schématu:

$$G = Z \times M / N \times V,$$

kde N je Avogadrova konstanta ($6,023 \cdot 10^{23}$).

V případě minerálů, kde neznáme číslo Z , lze použít metodu pokus - omyl, protože číslo Z je vždy celé a zpravidla malé číslo.

Barva minerálů

Barva minerálu je jedním z prvních určovacích znaků, které vidíme. Barva jako taková je výsledek skládání elektromagnetického vlnění v oblasti mezi 350 a 750 nm. Při kontaktu bílého světla (viditelná oblast) s povrchem minerálu může docházet k jeho odrazu, rozptylu, lomu nebo absorpci. Pokud povrch minerálu neabsorbuje dopadající světlo, je minerál označován jako *bezbarvý*. Minerál, který absorbuje některé vlnové délky ve viditelné oblasti je v konečném důsledku *barevný* - výsledná barva je složena z neabsorbovaných vlnových délek.

Kvantitativní měření absorbovaných vlnových délek lze provádět pomocí spektrometru. Získané absorpční spektrum je složeno z maxim, které odpovídají určitým vlnovým délkám světla. Vznik těchto maxim vyplývá z interakce světla dané vlnové délky s atomy a molekulami ve struktuře minerálu. Z fyzikálního hlediska jsou za barvu minerálů zodpovědné tři jevy: přechody v krystalovém poli, přechody v molekulových orbitalech a barevná centra.

Přechody krystalového pole

Tento jev je způsoben přechody elektronů v částečně zaplněných 3d orbitalech přechodných d-prvků. Týká se to tedy minerálů, které obsahují např. Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu. Elektronová konfigurace těchto prvků je $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10-n} 4s^{1-2}$, mají tedy jen částečně zaplněný 3d orbital. Elektrony v takto zaplněných orbitalech mohou být excitovány kvantem z oblasti viditelného světla a jejich přechodem v rámci energetických d hladin vzniká barevný efekt, který vnímáme jako barvu minerálu. Velký vliv na výslednou barvu má i oxidační stupeň daného prvku (určuje počet valenčních elektronů v 3d orbitalu) a také jeho pozice ve struktuře (typ koordinace).

Absorbing Ion	Mineral	Formula	Color
Cr ³⁺	Beryl (emerald)	Be ₃ Al ₂ Si ₆ O ₁₈	Green
	Corundum (ruby)	Al ₂ O ₃	Red
Mn ³⁺	Tourmaline (rubellite)	Na(Li,Al) ₃ Al ₆ (BO ₃) ₃ (Si ₆ O ₁₈)OH ₄	Pink
Mn ²⁺	Beryl (morganite)	Be ₃ Al ₂ Si ₆ O ₁₈	Pink
	Spessartine garnet	Mn ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	Yellow-orange
Fe ³⁺	Andradite garnet	Ca ₃ Fe ₂ (SiO ₄) ₃	Green
	Chrysoberyl	BeAl ₂ O ₄	Yellow
Fe ²⁺	Olivine (peridot)	(Mg,Fe) ₂ SiO ₄	Yellow-green
	Almandine garnet	Fe ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	Dark red
Cu ²⁺	Turquoise	CuAl ₆ (PO ₄) ₄ (OH) ₈ ·5H ₂ O	Light blue

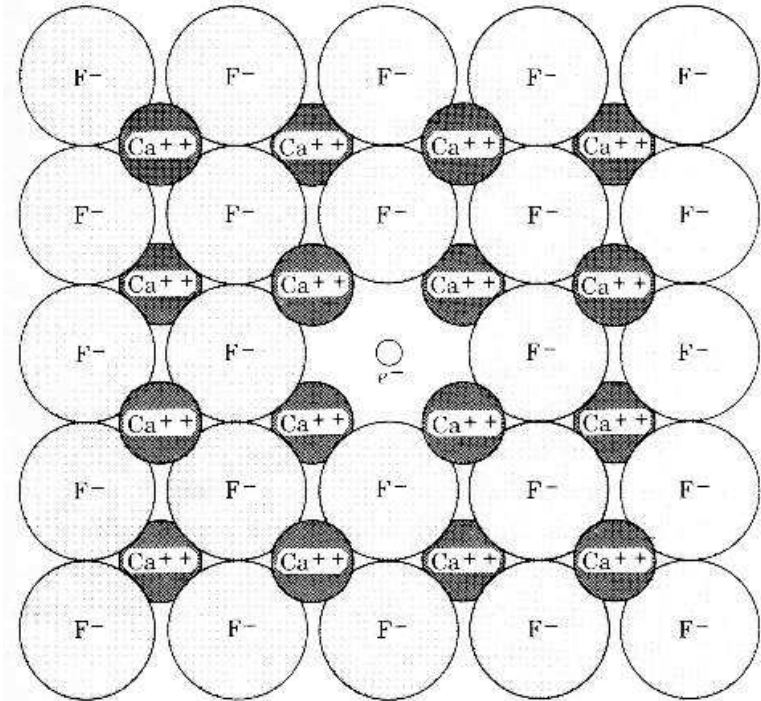
Přechody v molekulových orbitalech

Tento jev se vyskytuje u minerálů, kde se střídavě mění valence elektronů mezi sousedními iony. Elektrony jsou delokalizované a podílejí se na sdílených molekulových orbitalech. Nejběžnějším příkladem je přechod mezi Fe^{2+} a Fe^{3+} . Energetická změna tohoto procesu odpovídá energetickému kvantu ve viditelné oblasti a je vnímána jako barevný odstín.

Ion Pair	Mineral	Formula	Color
$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$	Beryl (aquamarine)	$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$	Blue-yellow
$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$	Cordierite	$(\text{Mg,Fe})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Blue
$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$	Corundum (sapphire)	Al_2O_3	Blue
$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$	Kyanite	Al_2SiO_5	Blue
$\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$	Crocoite	PbCrO_4	Orange
$\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$	Beryl (heliodore)	$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$	Yellow

Barevná centra

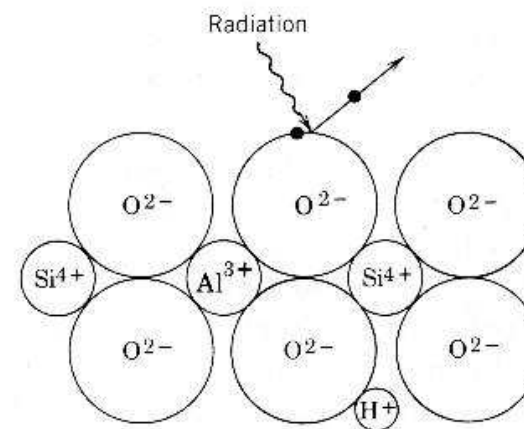
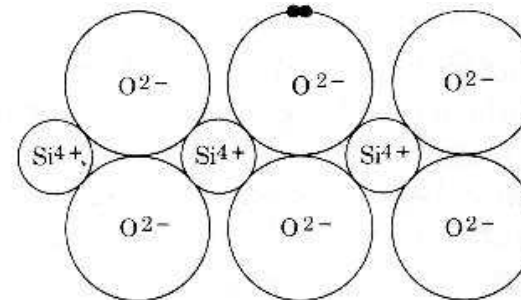
Zbarvení minerálů může být způsobeno defekty ve struktuře, jako např. přebytek elektronů, které se dostávají do meziatomových poloh (intersticiální "nečistoty"), kde mohou vytvářet tzv. barevná centra. Stejný efekt může vyvolat i jev opačný, tedy nedostatek elektronů. Příkladem barevného minerálu, kde lze jeho barvu vysvětlit tímto principem, je fluorit. V jeho struktuře chybí anion fluoru ve své pozici a je nahrazen intersticiálním elektronem, který zde funguje jako barevné centrum. Tento elektron není vázán na atomové jádro, ale je zde vázán elektrickým polem okolních ionů. Pohyb elektronů po takových pozicích způsobuje barevnost a optickou fluorescenci.



Barevná centra

Kouřová barva křemene je způsobena vakancemi v pozici barevných center. Dojde-li k částečné substituci Al^{3+} za Si^{4+} musí být tento proces kompenzován vstupem Na^+ nebo H^+ ionů. Při ozáření gama spektrem (stačí malé množství během miliónů let) je vypuzen jeden elektron z elektronového páru mezi kyslíkem a hliníkem a v orbitalu zůstane nepárový elektron, který tvoří barevné centrum.

Kromě výše uvedených principů je zbarvení minerálu často způsobeno přítomností nejrůznějších nečistot, např. jemně rozptýlený chlorit nebo hematit.



Barva vrypu

Barva vrypu je barva jemného prášku minerálu a často bývá důležitým diagnostickým znakem. Zkouší se otěrem o neglazurovanou porcelánovou destičku.

Lesk

Lesk označuje schopnost povrchu minerálu odrážet světlo. U minerálů se rozlišují dvě základní kvality lesku: *kovový* a *nekovový*. Mezi nimi však není ostrá hranice a proto se často setkáváme např. s pojmem *polokovový lesk*.

Kovový lesk mají většinou minerály zcela opakní a obsahující kovovou vazbu. Podstata této vazby způsobuje pohlcení procházejícího světla, kdy část pohlceného kvanta je reemitována.

Nekovový lesk je běžný u minerálů s kovalentními a ionovými vazbami. Rozlišují se tyto typy nekovového lesku:

- *diamantový* - velmi silný lesk průsvitných minerálů zpravidla s indexem lomu větším než 1,9
- *skelný* - odpovídá lesku skla, je typický pro většinu minerálů
- *mastný* - připomíná lesk mastného papíru
- *perleťový* - zpravidla se objevuje na plochách dokonalé štěpnosti
- *hedvábný* - je typický pro vláknité agregáty

Luminiscence

Luminiscence je schopnost minerálu emitovat světlo po předchozím obdržení určitého kvanta energie. Tento jev je podmíněn obsahem cizích ionů ve struktuře, které působí jako tzv. aktivátory.

Fluorescence a fosforescence

Minerály, které vykazují luminiscenci během ozařování UV, RTG nebo katodovým zářením, se označují jako fluorescentní. Pokud luminiscenční jevy pokračují i po ukončení ozařování, označujeme jev jako fosforescenci. Mezi oběma jevy neexistuje ostrá hranice.

Principy těchto jevů je založen na podobném principu jaký je u barvy minerálů. Roli aktivátorů zde hrají prvky přechodné, jejichž elektrony se excitací dostávají do vyšších energetických hladin a při návratu do normálního stavu emitují záření ve viditelné oblasti. V případě fosforescence je mezi excitací a zpětným návratem elektronů časová prodleva. Barva emitované fluorescence (popřípadě její viditelnost) je závislá na energii (vlnové délce) budícího záření.

Luminiscence

Fluorescence může být důležitým diagnostickým znakem nejen pro určování minerálů, ale i pro indikaci chemického složení. Např. modrá fluorescence fluoritu indikuje přítomnost organických substancí nebo vzácných zemin, jasně modrá fluorescence scheelitu je přičítána substituci Mo za W.

Termoluminiscence

Jde o jev analogický předchozímu, ale k aktivaci dochází ohříváním minerálu.

Elektrické vlastnosti minerálů

Elektrické vlastnosti minerálů jsou v přímé závislosti na typu vazeb ve struktuře. Minerály s převahou kovové vazby jsou dobrými vodiči, minerály s převahou ionových nebo kovalentních vazeb jsou nevodiče. Kromě kubických minerálů je elektrická vodivost vektorovou veličinou a závisí na krystalografickém směru.

Kromě vodivosti se u krystalových oddělení s polární osou setkáváme s piezoelektrickými vlastnostmi. Je to jev, kdy se elektrony hromadí na jednom konci polární osy, takže na protilehlých koncích vzniká negativní a pozitivní náboj. Příkladem takových minerálů může být křemen nebo turmalín.

Magnetické vlastnosti minerálů

Magnetické vlastnosti opět souvisí s uspořádáním atomů ve struktuře a velký vliv má v konfiguraci elektronů čtvrté kvantové číslo, které se označuje jako spinové a udává směr spinu (+1/2 nebo -1/2). V jednom orbitalu se nemohou vyskytovat elektrony se stejným spinem. Elektronový spin se může ve speciálních případech chovat jako malý magnet.

Pokud jsou v orbitalu elektrony s opačným spinem, nevzniká žádný magnetický moment a materiál označujeme jako *diamagnetický*. Pokud minerál obsahuje přechodné prvky se zaplněným 3d orbitalem, může v důsledku přítomnosti nepárových elektronů vzniknout magnetický moment. Pokud při vstupu těchto prvků do struktur minerálů dojde k náhodnému uspořádání magnetických dipólů, vznikne látka *paramagnetická*. Tato látka se při vložení do magnetického pole má tendenci uspořádat a vzniká dipól. Látky *ferromagnetické* mají stejnou vlastnost, ale po odstranění magnetického pole si svoje uspořádání zachovávají a chovají se jako permanentní magnet. U *ferrimagnetických* látek jsou momenty ionových spinů antiparalelní, ale jejich velikost je různá, takže některé části (domény) fungují jako permanentní magnet.

Radioaktivita

Jádra některých prvků jsou nestabilní a mají tendenci se rozpadat. Rychlost tohoto procesu je charakterizována poločasem rozpadu, který je různý pro jednotlivé izotopy prvků. V závislosti na typu rozpadu se uvolňuje alfa, beta, nebo gama záření. Pokud jsou takové prvky přítomny ve struktuře minerálu, vede to zpravidla k postupné destrukci jeho struktury, viz metamiktní minerály.