

Mineralogie I

Pro 1. ročník odborné geologie

Přednáší Václav Vávra

Metody výzkumu minerálů
Stabilita minerálů

Metody výzkumu v mineralogii

Pro výzkum minerálů je možné použít celou řadu nerůznějších metodik a postupů. Jak bylo uvedeno dříve, minerál je definován svým složením a vnitřním uspořádáním stavebních částic (strukturou) a proto jsou nejvíce využívány metody, které mohou stanovit nebo alespoň přiblížit chemické složení a strukturu minerálu.

Jednotlivé metody jsou postaveny na nejrůznějších principech a nabývají různé složitosti. Řada dnes běžně v mineralogii používaných metod byla původně určena pro jiné obory a naopak.

Nejčastějšími metodami jsou v mineralogii:

- metody zkoumající strukturu minerálů
- metody zkoumající chemické složení minerálů
- metody zkoumající fyzikální vlastnosti minerálů

Charakter RTG záření

Rentgenové záření (RTG, X-ray) je krátkovlnný, vysoce energetický svazek elektromagnetického spektra. RTG svazek si lze představit jako proud energetických částic – fotonů s energií E , nebo jako elektromagnetické pole definované vlnovou délkou λ a frekvencí ν .

Vztah mezi energií a vlnovou délkou RTG záření je definován: $E = hc/\lambda$

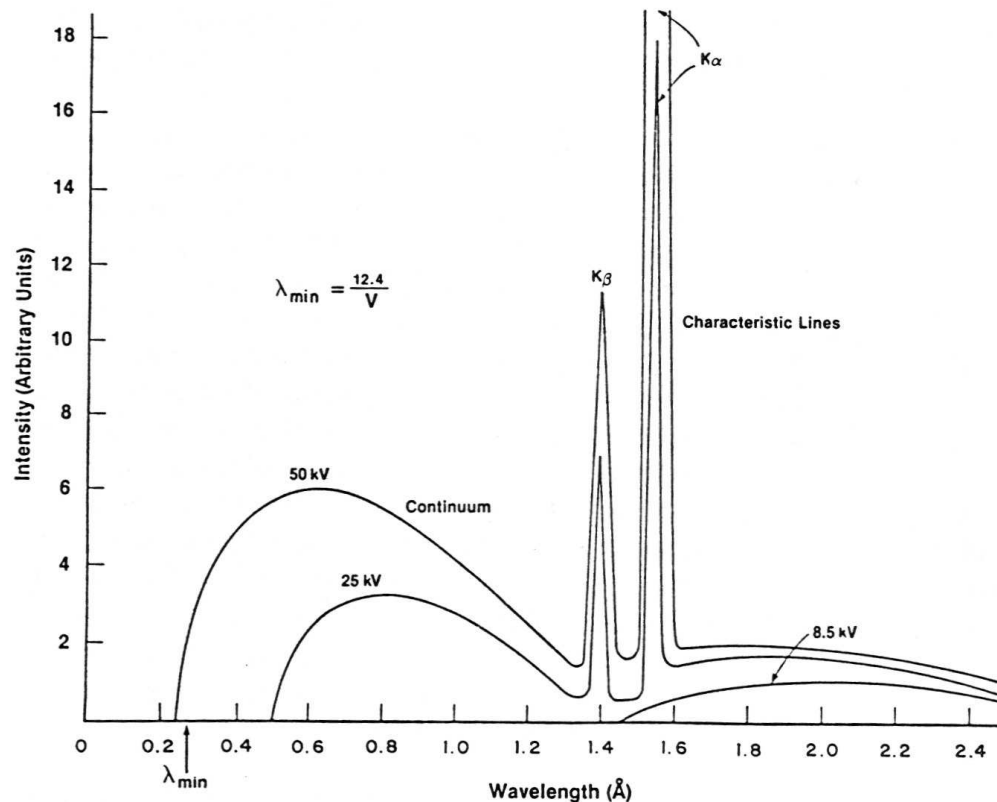
Po vložení odpovídajících hodnot dostaneme: $E = 12\,398/\lambda$,
kdy energie E je v keV a vlnová délka λ v Å.

Za RTG oblast v elektromagnetickém spektru se považuje ta část, která leží mezi vlnovými délkami 0,1 a 100 Å ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$). V krátkých vlnových délkách sousedí s oblastí γ záření a v dlouhých vlnových délkách s oblastí ultrafialového záření. Z energetického hlediska se jedná o oblast řádově v jednotkách až stovkách keV.

Složky RTG záření

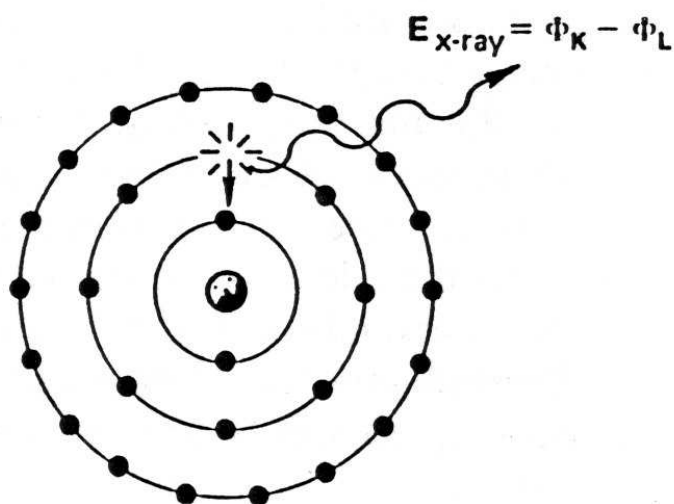
RTG spektrum je představováno širokým pásem nejrůznějších vlnových délek o různých intenzitách. Tento pás se označuje jako spojitě (bílě, brzděné) RTG záření a je výsledkem brždění dopadajících elektronů na elektronech cílového atomu.

Charakteristické záření se skládá z několika spektrálních linií s přesně definovanými vlnovými délkami, které odpovídají materiálu, z něhož je zhotovena anoda RTG lampy.



Vznik RTG záření

RTG záření vzniká při dopadu elektronu s vysokou rychlostí na atomy určitého prvku. Na vnitřních energetických hladinách (zpravidla K a L) dojde k vyražení elektronu a k okamžitému zaplnění této vakance elektronem z vyšší energetické hladiny, což je nutně provázeno vyzářením energetického kvanta (RTG). Vzniklé elektromagnetické spektrum lze rozdělit na spojité a charakteristické. Nejintenzivnější v charakteristickém spektru jsou α čáry (vznikají při přeskoku elektronu z hladiny L do K), méně intenzivní jsou pak β čáry (zpravidla komplikují difrakční experimenty). K „výrobě“ RTG záření se na přístrojích používá RTG lampa s antikatodami zhotovenými nejčastěji z Cu, Co, Fe a W.

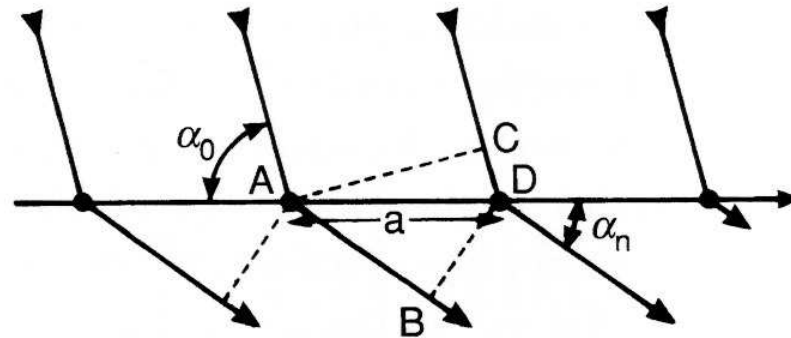


Laueho podmínky RTG difrakce (Laueho analýza)

Předpokládejme krystal sestavený z řad atomů ve třech směrech: řada atomů s periodou identity **a** ve směru osy x , periodu identity **b** podél osy y a periodu identity **c** podél osy z .

Stanovme první podmínku pro konstruktivní interferenci RTG vln rozptýlených na řadě atomů podél osy x , což můžeme zjednodušit předpokladem, že se jedná o dráhový rozdíl mezi vlnami rozptýlenými na jednotlivých atomech v řadě.

Laueho podmínky rtg difrakce



Pro konstruktivní interferenci musí být dráhový rozdíl (AB-CD) celočíselným násobkem vlnové délky:

$$(AB-CD) = a(\cos\alpha_n - \cos\alpha_0) = n_x \lambda,$$

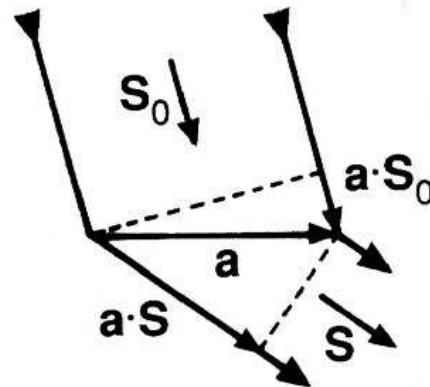
kde α_n , α_0 jsou úhly mezi difraktovaným resp. dopadajícím RTG svazkem a osou x a n_x je celé číslo, resp. řád difrakce.

Vztah se označuje jako první Laueho rovnice.

Laueho podmínky RTG difrakce

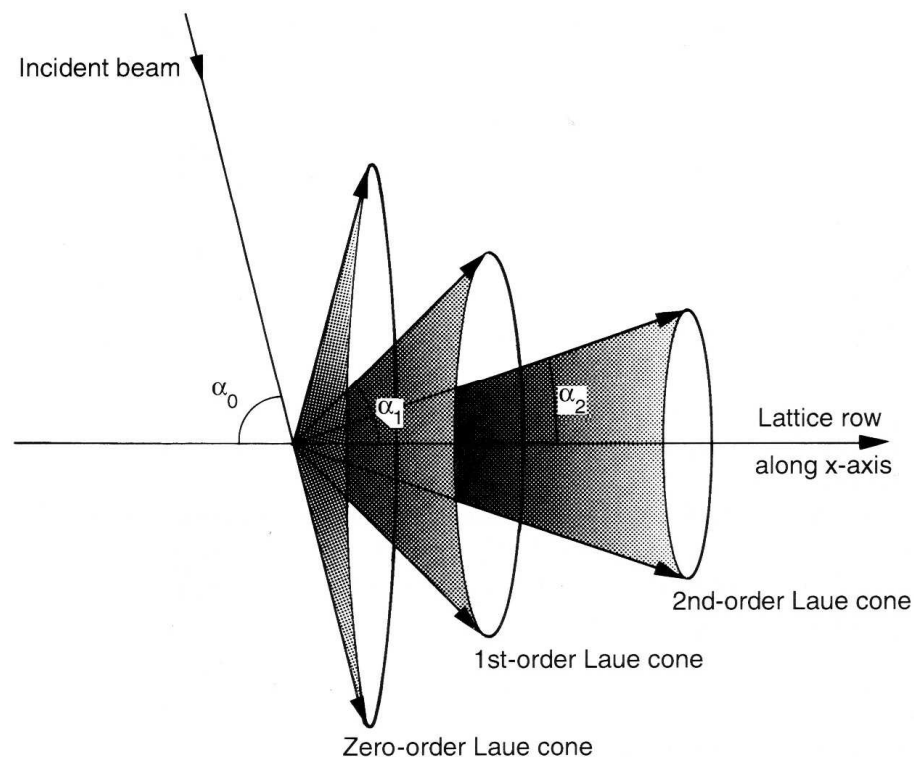
První Laueho rovnici můžeme vyjádřit i vektorově. Necht' \mathbf{s} a \mathbf{s}_0 jsou jednotkové vektory ve směru difraktovaného a dopadajícího RTG svazku a vektor \mathbf{a} je translační vektor mezi následnými mřížkovými body. Dráhový rozdíl $a(\cos\alpha_n - \cos\alpha_0)$ může být reprezentován rozdílem skalárních součinů $\mathbf{a}\cdot\mathbf{s} - \mathbf{a}\cdot\mathbf{s}_0 = \mathbf{a}\cdot(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)$. První Laueho podmínku (rovnici) vyjádříme jako:

$$\mathbf{a}(\cos\alpha_n - \cos\alpha_0) = \mathbf{a}\cdot(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = n_x\lambda.$$



Laueho podmínky RTG difrakce

Difraktovaný RTG svazek neleží jen v rovině atomů, ale difraktovaný svazek stejného řádu od daného atomu leží na povrchu kužele (tzv. Laueho kužel), jehož vrchol leží v difraktujícím atomu a vrcholový úhel je α_n . Na obrázku jsou kužely s vrcholovými úhly α_0 (nultý řád, $n_x=0$), α_1 (první řád, $n_x=1$) a α_2 (druhý řád, $n_x=2$). Je zřejmé, že existuje celý soubor takových kuželů s vrcholovým úhlem α_n v intervalu $0^\circ - 180^\circ$.



Laueho podmínky RTG difrakce

Podobnou analýzu můžeme opakovat pro atomy uspořádané ve směru osy y a dostaneme druhou Laueho rovnici:

$$\mathbf{b}(\cos\beta_n - \cos\beta_0) = \mathbf{b} \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = n_y \lambda,$$

a pro atomy ve směru osy z pak třetí Laueho rovnici:

$$\mathbf{c}(\cos\gamma_n - \cos\gamma_0) = \mathbf{c} \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = n_z \lambda,$$

kde úhly $\beta_n, \beta_0, \gamma_n, \gamma_0$ a celočíselné hodnoty n_y a n_z jsou definovány jako u první rovnice.

Tři Laueho difrakční podmínky zní:

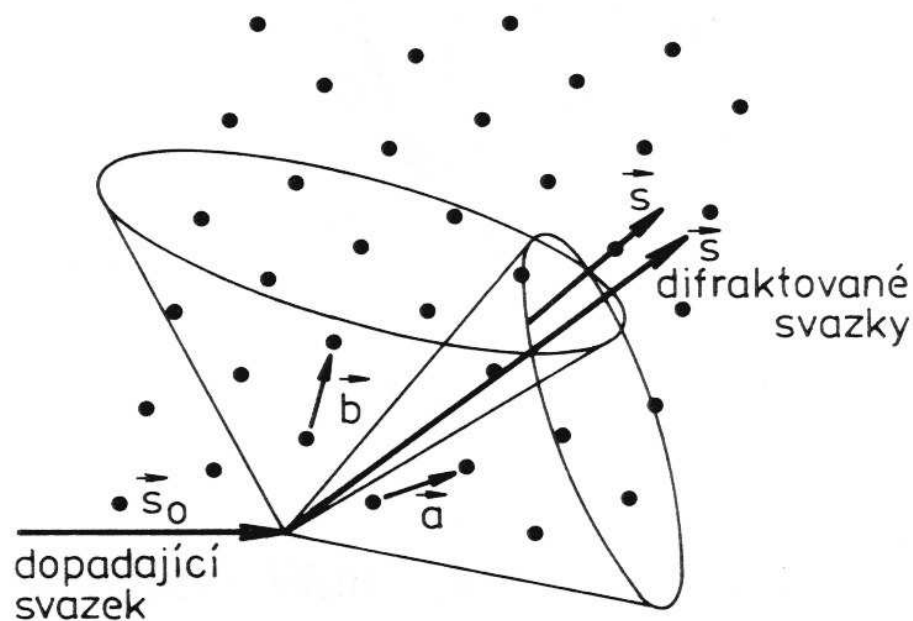
$$\mathbf{a}(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = h\lambda$$

$$\mathbf{b}(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = k\lambda$$

$$\mathbf{c}(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = l\lambda$$

Laueho podmínky RTG difrakce

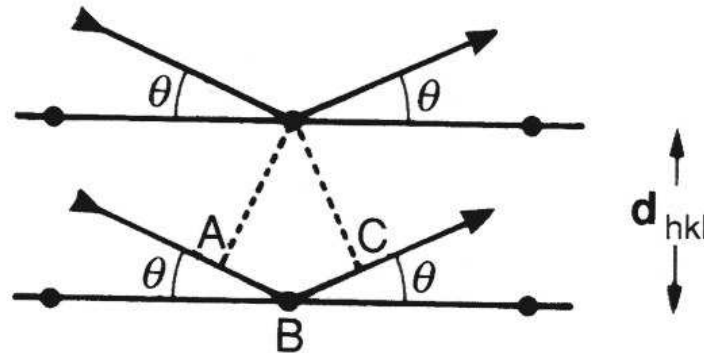
Aby konstruktivní interference ze tří atomárních řad byla skutečností, musí být splněny zároveň tři Laueho rovnice. Lze to vyjádřit i geometrickou konstrukcí, kdy difraktující svazek existuje ve směrech tří Laueho kuželů, centrovaných podle os x , y , z . Každý difraktovaný svazek může být definován třemi celými čísly n_x , n_y , n_z , která reprezentují řád difrakce na každé řadě atomů. Tato čísla odpovídají Laueho indexům h , k , l reflektující roviny krystalu.



Braggova analýza RTG difrakce - Braggův zákon

Laueho analýza chování difraktovaného RTG paprsku má velkou nevýhodu v tom, že pokud chceme stanovit směr difraktovaného svazku, musíme určit šest úhlů $\alpha_n, \alpha_0, \beta_n, \beta_0, \gamma_n, \gamma_0$, tři mřížkové parametry a, b, c a tři celá čísla n_x, n_y, n_z . W.L. Bragg pojal difrakci jako odraz na krystalové ploše a vyjádřil vše v rovnici $n\lambda = 2d_{hkl} \sin\Theta$. Je zřetelné, že počet proměnných potřebných k určení směru difraktovaného svazku se snížil. Při odvození Braggova zákona vycházíme z jednoduché struktury s jedním atomem v každém mřížkovém uzlu.

Braggův zákon



Dráhový rozdíl mezi vlnami rozptýlených atomy sousedních (hkl) mřížkových rovin s mezirovinnou vzdáleností d_{hkl} je dán:

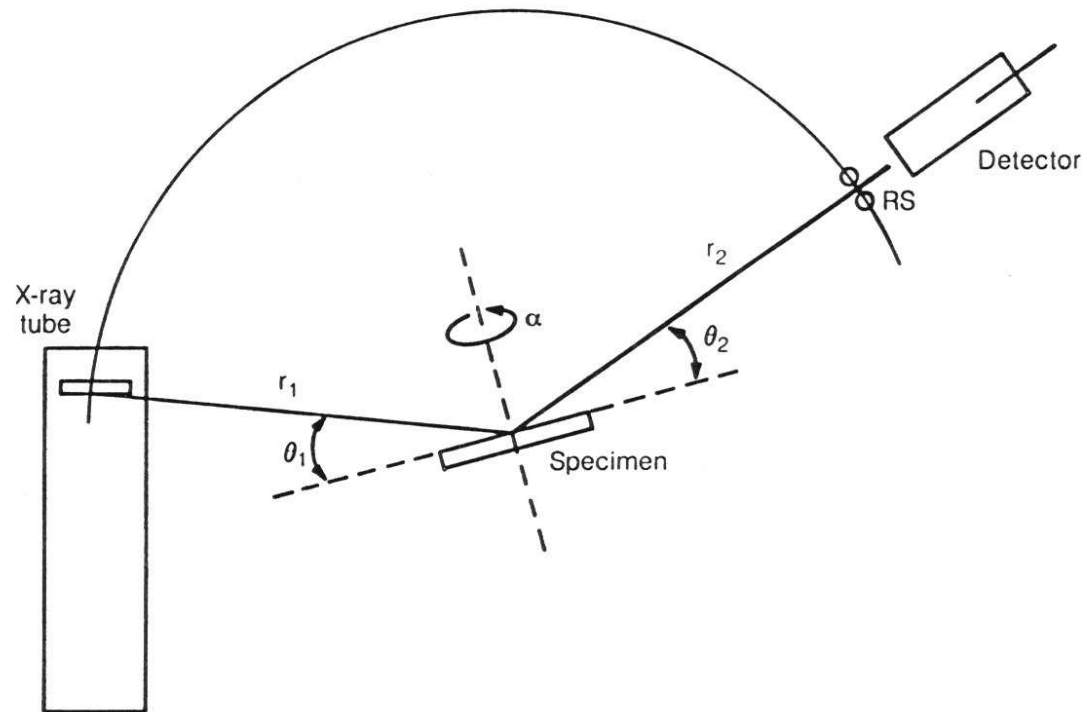
$$(AB+BC) = (d_{hkl} \sin\Theta + d_{hkl} \sin\Theta) = 2 d_{hkl} \sin\Theta.$$

Odtud pro konstruktivní interferenci: $n\lambda = 2d_{hkl} \sin\Theta$,

kde n je celé číslo (řád reflexe nebo difrakce). Aby mohla vzniknout difrakce 1. řádu musí být $\lambda < 2d$ ($\sin \Theta$ nemůže být větší než 1). Na určité osnově mřížkových rovin hkl může vzniknout jen tolik řádů difrakcí, kolik celých čísel n vyhovuje vztahu $n\lambda < 2d$.

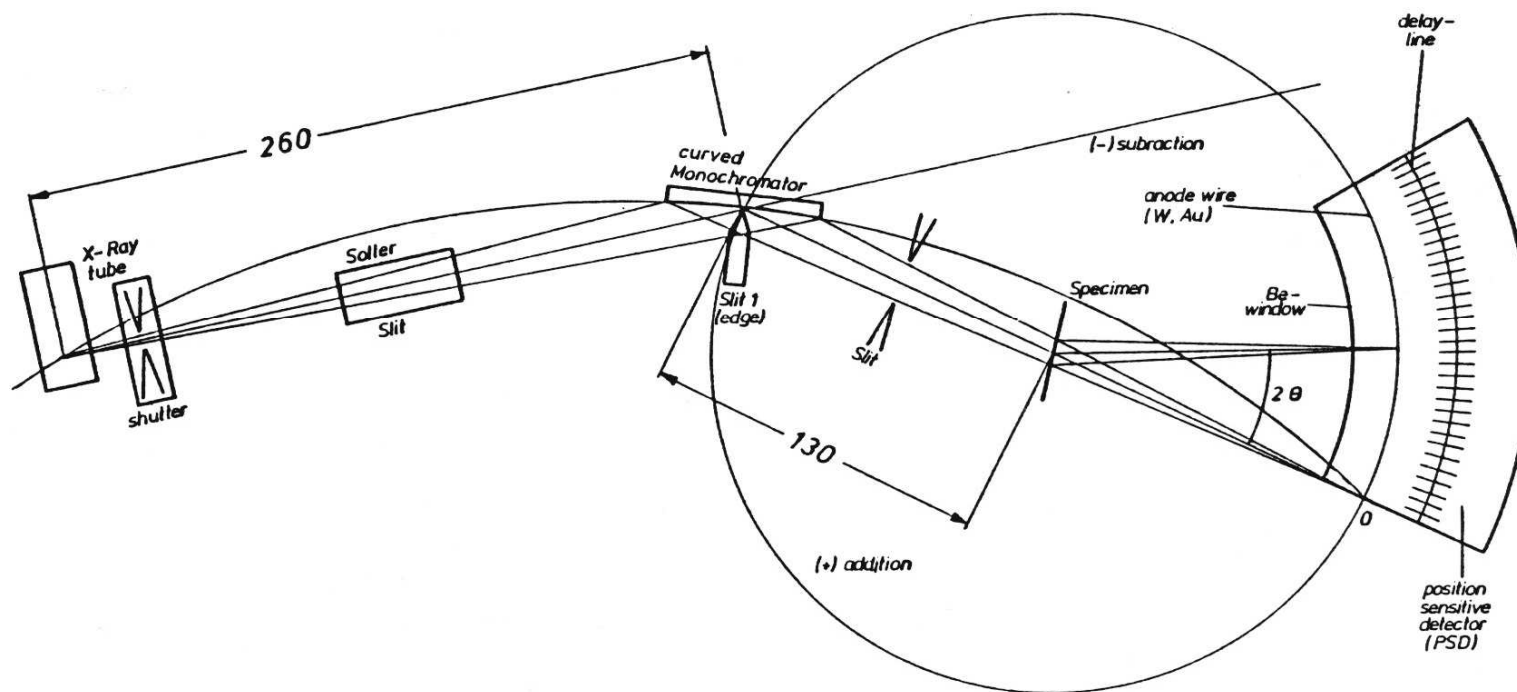
Princip RTG práškového difraktometru

Základní uspořádání RTG difraktometru podle Bragg-Brentana.

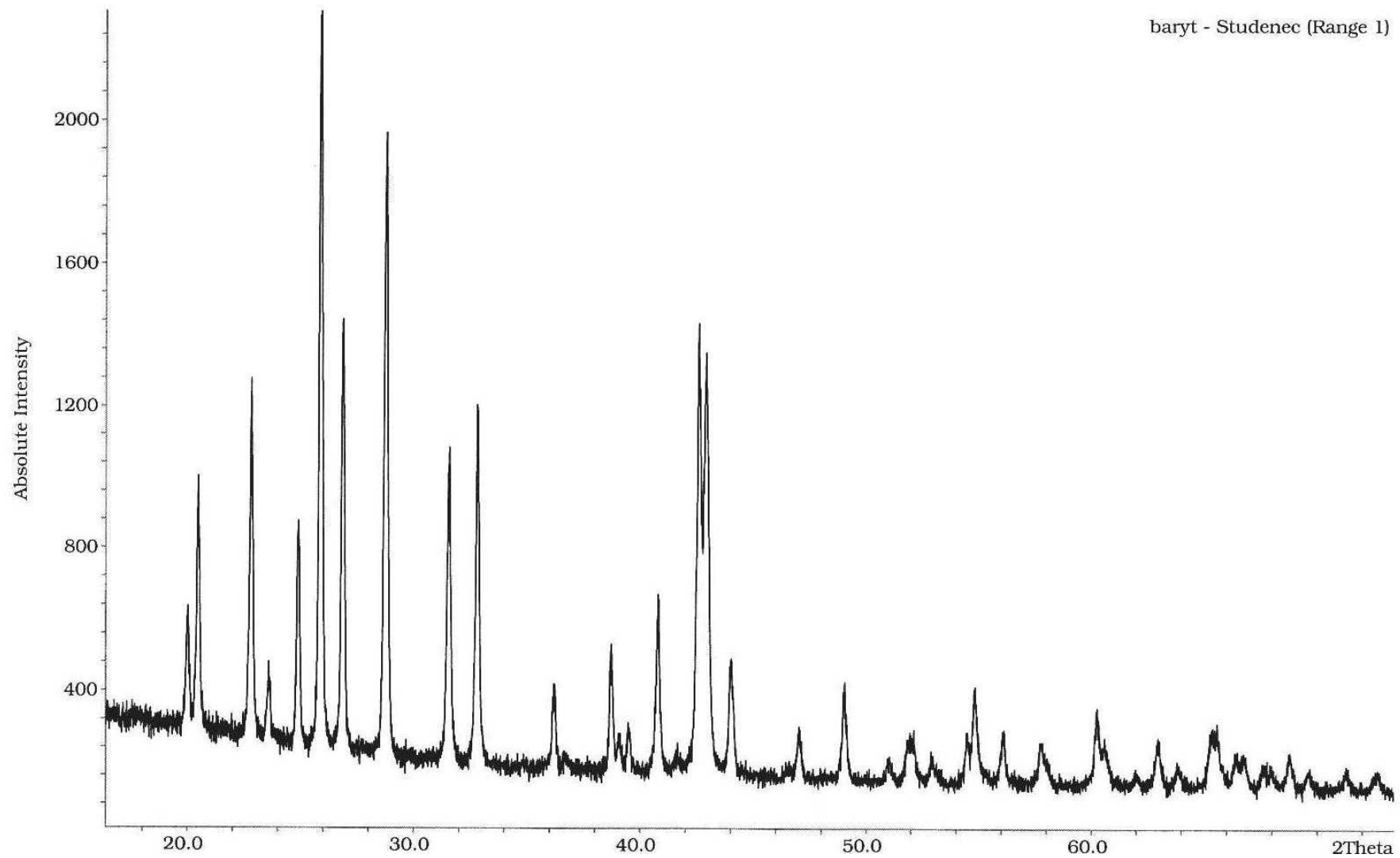


Princip RTG práškového difraktometru

Transmisní uspořádání difraktometru s primárním monochromátorem.



Difrakční záznam



27.4.2006

16

Databáze difrakčních záznamů

[46-1045] PDF-2 Sets 1-46 Quality: * Wavelength: 1.788965

Silicon Oxide
Quartz, syn
Si O2

Rad.: CuK α 1 (1.5405981) Filter: Mono. Ge d-sp: Diffractometer
I/Icor.:3.41 Cutoff: Int.: Diffractometer
Ref.: Kern, A., Eysel, W., Mineralogisch-Petrograph. Inst., Univ. Heidelberg,
Germany., ICDD Grant-in-Aid, (1993)

Sys.: Hexagonal S.G.: P3221 (154) V(redu): 113.0
a: 4.91344(4) b: c: 5.40524(8) C: 1.1001
A: B: C: Z: 3 mp:
Dx: 2.650 Dm: 2.660 SS/FOM: F30= 538.7 (.0018, 31)
Ref.: Z. Kristallogr., 198, (1992), 177

ea: nwB: 1.544 ey: 1.553 Sign: + 2V:
Color: White
Ref.: Swanson, Fuyat., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 3, (1954), 24

Pattern taken at 23(1) C. // Low temperature quartz. // 2theta determination
based on profile fit method. // To replace 33-1161.

Hanawalt: 3.34/X 4.26/2 1.82/1 2.46/1 1.54/1 2.28/1 1.38/1 2.13/1 1.38/1 2.24/1
Max-d: 4.26/2 3.34/X 2.46/1 2.28/1 2.24/1 2.13/1 1.98/1 1.82/1 1.80/1 1.67/1

d[A]	2Theta	Int.	h	k	l	d[A]	2Theta	Int.	h	k	l
4.2550	24.270	16	1	0	0	1.0477	117.242	1	1	0	5
3.3435	31.035	100	1	0	1	1.0438	117.951	< 1	4	0	1
2.4569	42.701	9	1	1	0	1.0346	119.665	1	2	1	4
2.2815	46.166	8	1	0	2	1.0149	123.611	1	2	2	3
2.2361	47.158	4	1	1	1	0.9896	129.352	< 1	1	1	5
2.1277	49.719	6	2	0	0	0.9872	129.927	< 1	3	1	3
1.9799	53.717	4	2	0	1	0.9783	132.208	< 1	3	0	4
1.8180	58.948	13	1	1	2	0.9762	132.786	< 1	3	2	0
1.8017	59.531	< 1	0	0	3	0.9608	137.180	< 1	3	2	1
1.6717	64.696	4	2	0	2	0.9285	148.874	< 1	4	1	0
1.6592	65.246	2	1	0	3	0.9182	153.920	< 1	3	2	2
1.6083	67.584	< 1	2	1	0	0.9161	155.079	2	4	0	3
1.5415	70.937	9	2	1	1	0.9152	155.585	2	4	1	1

Základní postupy při strukturní analýze

Každou difrakci hkl můžeme charakterizovat Braggovým úhlem Θ , který svírá difraktovaný svazek s osnovou difraktujících rovin hkl a intenzitou I_{hkl} dané difrakce. Úhly difrakcí různých krystalů závisí při dané vlnové délce na rozměrech základní buňky, aniž musíme brát zřetel na polohy jednotlivých atomů v buňce. Analýzou difrakčních veličin difrakčního obrazu můžeme stanovit mřížkové parametry a řády (symboly) difrakčních maxim. Nepřítomnost určitých difrakcí umožňuje stanovit translační prvky symetrie a prostorovou grupu krystalu.

Kroky strukturní analýzy

Postupné kroky strukturní analýzy:

1. měření difrakčního záznamu
2. indexování difrakcí
3. parametry základní buňky
4. určení Z
5. vyhasínání difrakcí v centrovaných mřížkách
6. vyhasínání díky skluzovým rovinám a šroubovým osám
7. stanovení prostorové grupy

Chemická analýza minerálů

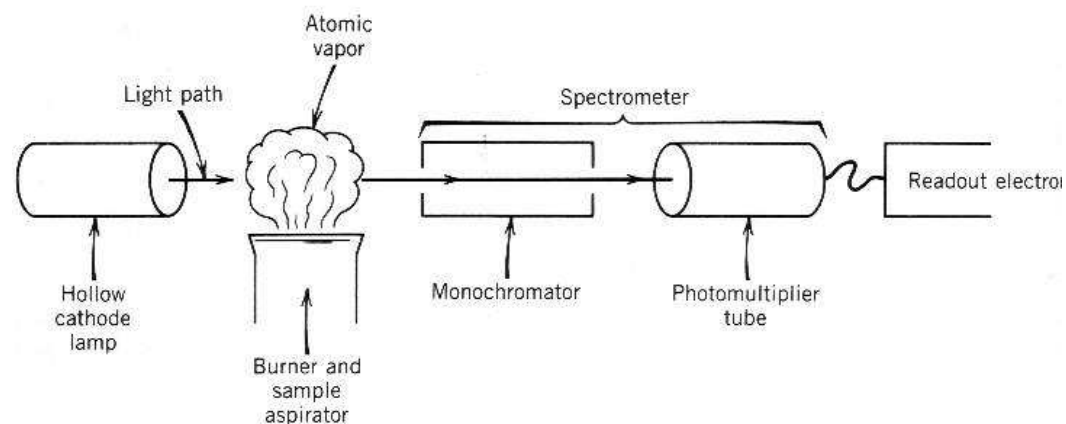
Tyto metody umožňují stanovení chemického složení minerálů. Je jich celá řada a mají různou citlivost stanovení.

Klasická chemická analýza na „mokrě“ cestě

Jedná se o nejstarší klasický postup, kdy jemně napráškový vzorek je pomocí kyselin rozpuštěn a převeden do roztoku. Procentuelní zastoupení jednotlivých prvků (resp. jejich oxidů) je pak stanovováno různými metodami např. titračně nebo vážkově. Pro běžné prvky (silikátová analýza) je přesnost stanovení těmito metodami zpravidla postačující.

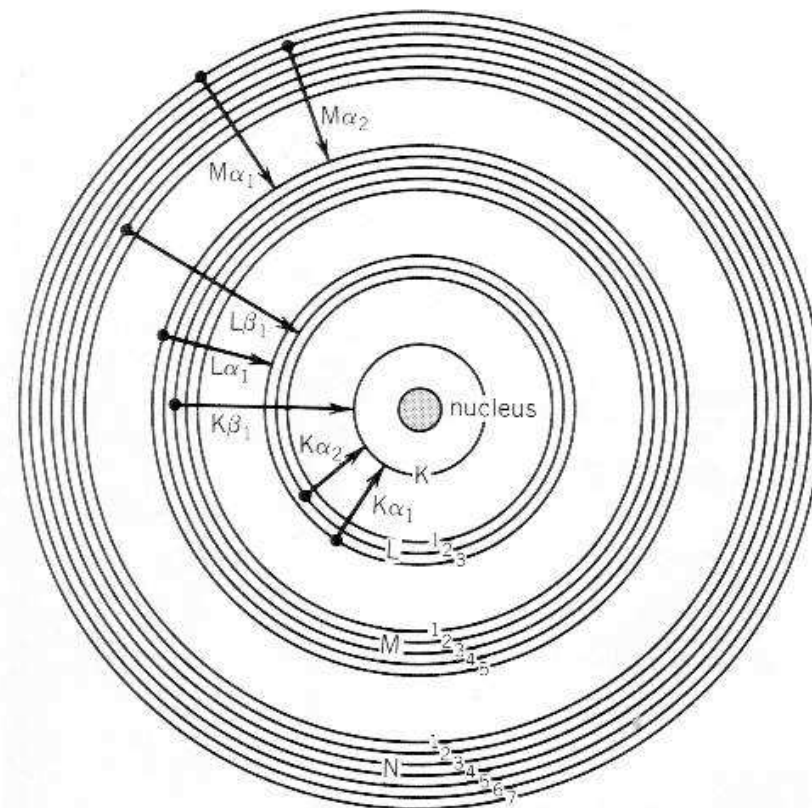
Atomová absorpční spektroskopie (AAS)

Zdrojem u této přístrojové metody je světlo z katodové lampy, jehož energie je ve viditelné až ultrafialové oblasti. Toto světlo vstupuje do plamene, do kterého je přiváděn kapalný vzorek, který působením plamene přechází do plynného stavu. V tomto prostředí dochází k excitaci některých atomů a tím absorpci části energie světla, což ovšem vyžaduje aby se atomy pohybovaly prostorem volně. V posledním kroku je světelný signál detekován a sleduje se zeslabení primárního svazku, které je úměrné koncentraci stanovovaného prvku v roztoku. Před měřením je proto třeba provést kalibrační měření vzorků s různým obsahem sledovaného prvku a sestavit kalibrační přímku, která se využívá při běžném měření. Citlivost měření může být pro některé prvky až v ppm (g/t).



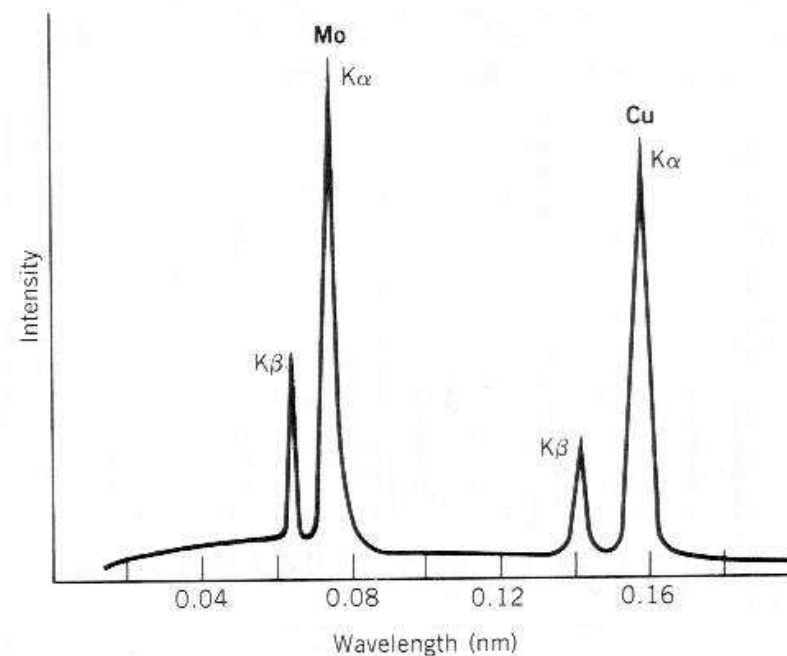
RTG fluorescenční analýza

Je to velmi rozšířená technika (někdy se označuje jako RTG emisní spektrografie) v mnoha oborech. Na rozdíl od předchozích metod je zde vzorek pouze napráškován a slisován do tablety. Tento vzorek je ozářen vysokoenergetickým RTG spektrem (zpravidla W nebo Mo lampy) a to má za následek vznik RTG emisního spektra, ve kterém jsou obsaženy charakteristické čáry každého prvku obsaženého ve vzorku. Dopadající RTG energie totiž vypudí elektrony z vnitřních hladin a při zaplnění vakantních pozic jsou vyzářeny kvanta s odpovídající energií. Celý jev se označuje jako RTG fluorescence.



RTG fluorescenční analýza

Pro každý prvek je charakteristický soubor K, L, M čar, které mají definovanou energii a intenzitu. Řečeno jinak, na základě poloh (energií) jednotlivých čar ve vyzářeném spektru můžeme určit prvky obsažené ve studovaném materiálu. Kvantitativní zastoupení jednotlivých prvků pak provádíme na základě intenzit charakteristických čar, které se srovnávají s intenzitami standardů. Tato metoda umožňuje stanovení převážné většiny prvků a to až s citlivostí v ppb (mg/t). Výhodou je také možnost analyzovat velké série vzorků plně automaticky.



Elektronová mikroskopie a mikroanalýza

Při studiu minerálů mají elektronové mikroskopy velký význam, zvláště ve spojení ED a WD analýzou. Běžný rastrovací elektronový mikroskop umožňuje sledování objektů při zvětšení až několik desítek tisíc, speciální transmisní mikroskopy s vysokým rozlišením umožňují sledovat objekty velikosti atomů.

Wolframové vlákno 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 řádově 1 μm s citlivostí srovnatelnou s jinými metodami jako je RTG fluorescence.

Stabilita minerálů

Minerály se svým periodickým uspořádáním stavebních jednotek mají zcela odlišné chování od plynných nebo kapalných substancí. Chování krystalů, kapalin a plynů v různých teplotních a tlakových podmínkách lze vyjádřit pomocí fázových diagramů (diagramů stability).

Jako *fázi* označujeme substanci s definovatelnými fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Minerály se stabilním složením a strukturou můžeme označit jako fázi, příkladem může být nízkoteplotní křemen se složením SiO_2 nebo andalusit se složením Al_2SiO_5 . Fáze také může nabývat všech skupenství – například H_2O může být pára, voda nebo led.

V případě minerálů, které se vyskytují jako pevné roztoky, můžeme mluvit o fázové oblasti. Příkladem je řada olivínu s koncovými členy forsteritem Mg_2SiO_4 a fayalitem Fe_2SiO_4 .

Každá fáze může být v systému popsána nezávislými chemickými jednotkami, které označujeme jako *komponenty*.

Stabilita minerálů

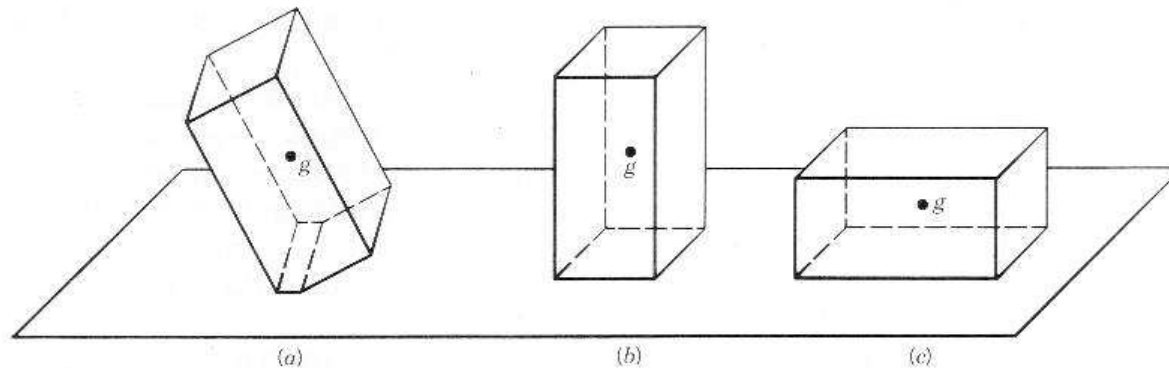
Pojem rovnováha je třeba chápat vzhledem k času. Pokud za určitých specifických podmínek vedle sebe existují voda a led v konstantním množství, hovoříme o tom, že voda a led jsou v rovnováze. Stejně tak mohou být v rovnováze minerály v hornině po dobu desítek miliónů let. V momentě, kdy můžeme pozorovat vznik reakčních forem nebo jiné přeměny původních minerálů na novotvořené (druhotné) minerály, můžeme usuzovat, že byla původní rovnováha porušena. Důvody porušení rovnováhy mohou být různé – změna tlaku, teploty, přínos jiných chemických látek apod. Ustavení nové rovnováhy v chemickém systému může být z časového hlediska různé – od vteřin po miliony let.

Stabilita minerálů

Fázové diagramy nám umožňují grafické zobrazení stability minerálů nebo celých skupin s ohledem na okolní podmínky.

Pojem stability v chemických systémech je spjat s energií systému (viz dále Gibbsova volná energie).

Na obrázku můžeme vidět hranol ve třech pozicích – a) je poloha *nestabilní*, těžiště g je nejvýše nad podložkou. V poloze b) hovoříme o poloze *metastabilní* a v poloze c) jde o polohu *stabilní*. Poloha tělesa záleží na aktivační energii (zde mechanická síla). V chemických systémech je aktivační energie taková, která je nutná k tomu, aby proběhla reakce.



Termodynamika

Termodynamika je obor, který se zabývá popisem stability a dějů v systémech. Systém se zpravidla definuje jako část prostoru (prostor kádinky, horninové prostředí, těleso krystalu), která různým způsobem komunikuje se svým okolím:

- otevřený systém je schopen vyměňovat se svým okolím hmotu i energii
- uzavřený systém nemůže se svým okolím vyměňovat hmotu, ale může vyměňovat energii
- izolovaný systém je vůči svému okolí zcela uzavřený

Výměna energie mezi systémem a okolím probíhá zpravidla jako výměna vnitřní energie. Tato je definována jako rozdíl mezi teplem dodaným do systému (teplo je forma energie) a prací vykonanou systémem.

$$dE = dQ - dW$$

Veličina dW je vlastně objemovou prací – změna objemu za konstantního tlaku. Změna objemové práce se vyjádří jako

$$dW = P dV$$

Zákony termodynamiky

- ❑ Nultý zákon. Systémy v termické rovnováze mají stejnou teplotu.
- ❑ První zákon. Vnitřní energie (E) izolovaného systému je konstantní.
Změnu vnitřní energie můžeme zapsat jako

$$dE = dQ - PdV$$

Prakticky to znamená, že dodáme-li krystalu energii ve formě tepla, vzroste jeho vnitřní energie o tolik, kolik se nespotřebuje na práci spojenou s růstem jeho objemu (expanzi).

- ❑ Druhý zákon pojednává o změně energie systému při konstantním tlaku a teplotě vzhledem k neuspořádanosti systému. Neuspořádanost systému je definována entropií (S). Změna entropie je definována

$$dS = dQ/T$$

- ❑ Třetí zákon. Entropie látky je nulová při teplotě absolutní nuly.

Gibbsova volná energie

Z hlediska geologických procesů je významnou termodynamickou veličinou Gibbsova volná energie (G). Její změna je vázána na změny teploty a tlaku:

$$dG = VdP - SdT$$

Absolutní hodnota není stanovena, vychází se z dohody, že za standardních podmínek je hodnota Gibbsovy energie pro každý prvek nulová. Gibbsova energie má minimální hodnotu, pokud je systém v rovnováze, tj. P a T jsou konstantní.

Pro libovolnou reakci platí, že její celková Gibbsova energie je rovna rozdílu Gibbsovy energie produktů a reaktantů:

$$G_{\text{celk.}} = G_{\text{prod.}} - G_{\text{reakt.}}$$

Pro průběh reakce pak platí:

- celková Gibbsova energie reakce je menší než 0 – stabilní jsou produkty
- celková Gibbsova energie reakce je rovna 0 – reakce je v rovnováze
- celková Gibbsova energie reakce je větší než 0 – stabilní jsou reagující látky

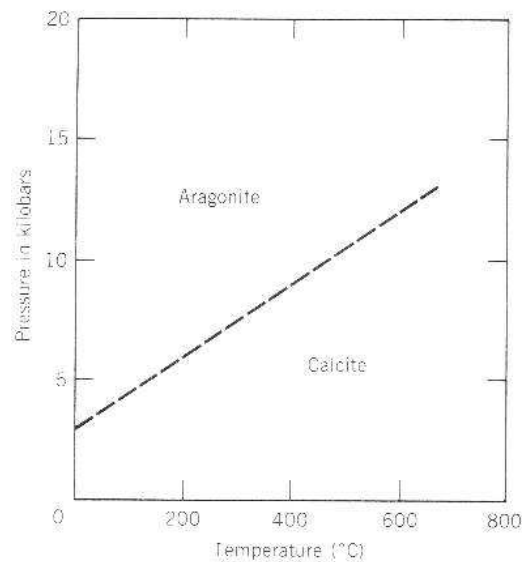
Gibbsova energie ve fázových diagramech

Stabilita fází ve fázových diagramech se řídí termodynamickými veličinami. Je-li reakce mezi dvěma fázemi v rovnováze, jsou si rovny Gibbsovy energie reaktantů a produktů (index p a r značí produkty a reaktanty, V je molární objem):

$$V_r dP - S_r dT = V_p dP - S_p dP \text{ nebo } (V_p - V_r) dP = (S_p - S_r) dT$$

pro celou reakci také $dP / dT = \mathbf{dS} / \mathbf{dV}$

Máme-li dvě fáze, pak výraz dP/dT je směrnice křivky jejich fázového rozhraní a výraz dS/dV získáme výpočtem z tabulek.



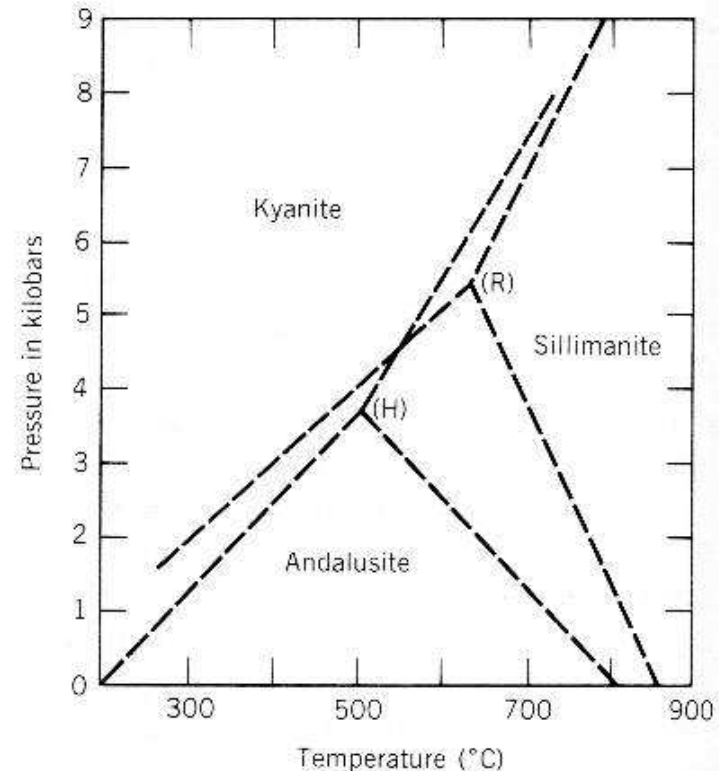
Gibbsovo fázové pravidlo

Počet fází (minerálů), které mohou za rovnováhy existovat v jedné asociaci je dán Gibbsovým fázovým pravidlem:

$$P + F = C + 2,$$

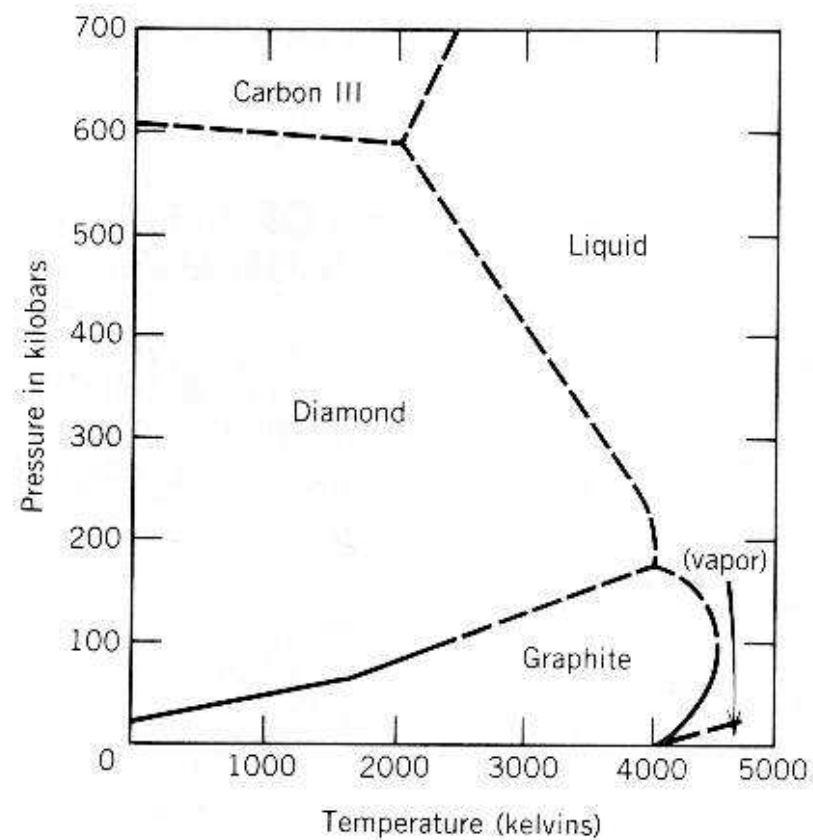
kde P je počet fází, F je počet stupňů volnosti a C je počet komponent.

Stupeň volnosti je číslo, označující počet intenzivních vlastností (teplota, tlak, složení), které můžeme libovolně měnit pro daný systém.



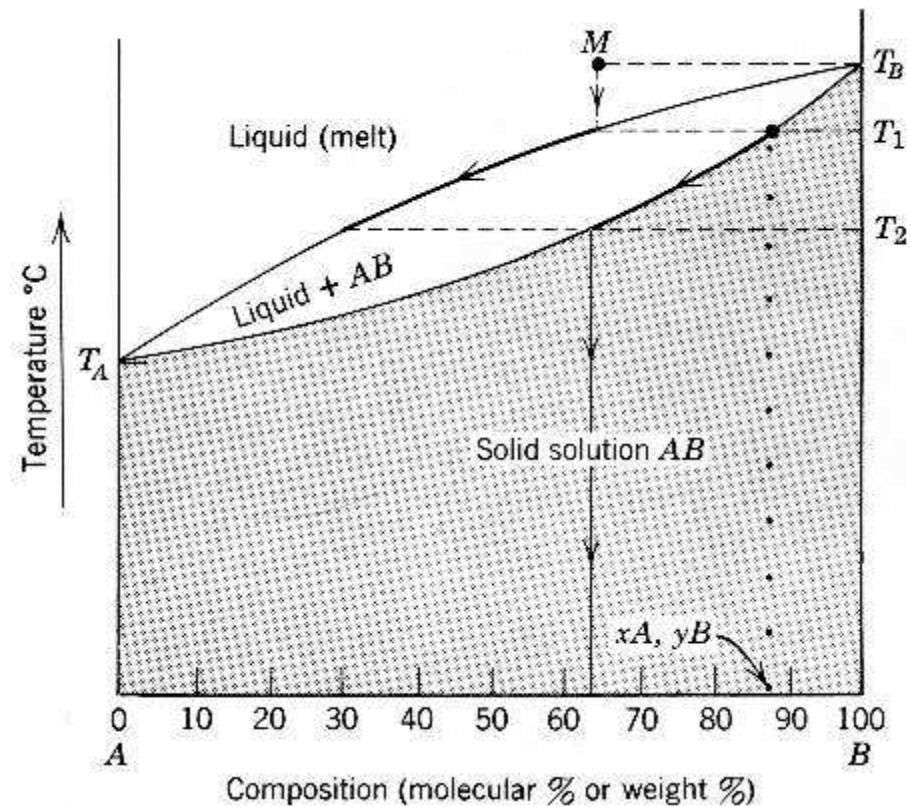
Jednokomponentní fázové diagramy

Jedná se o diagramy polymorfních přeměn, kdy komponenta zůstává jediná a mění se pouze teplota a tlak. Příkladem je grafit-diamant, kalcit – aragonit nebo andalusit – sillimanit- kyanit.



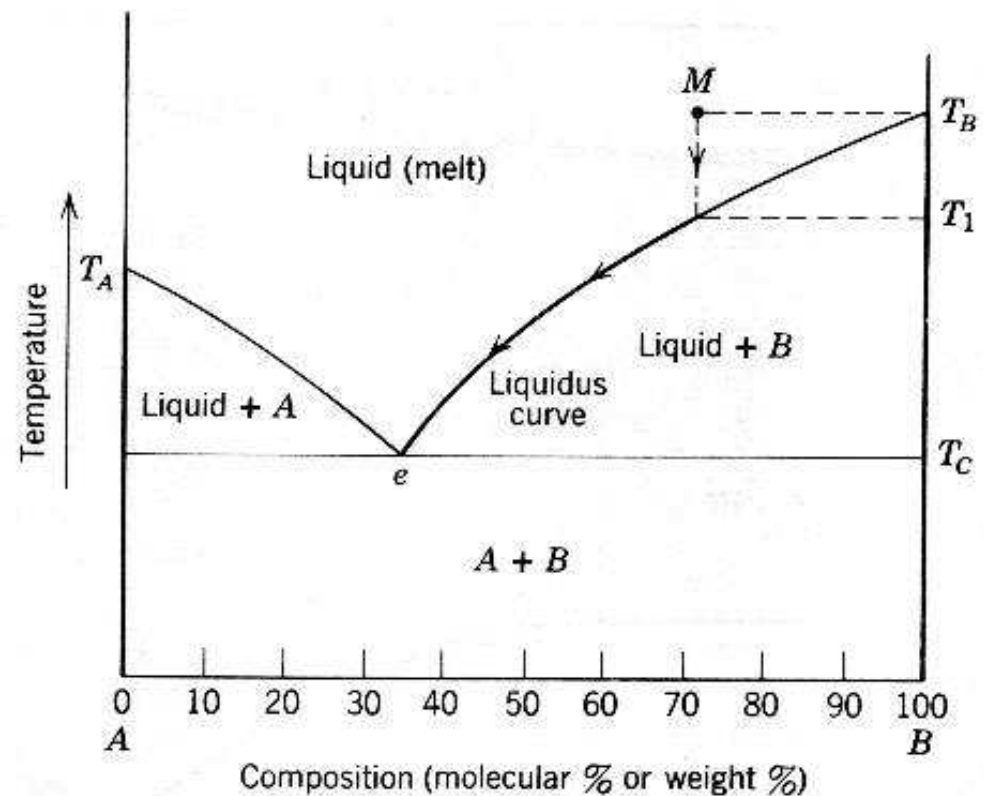
Dvoukomponentní fázové diagramy

Složení těchto systémů lze vyjádřit pomocí dvou komponent, které se vynášejí na osu x. Na vertikální ose se pak vynášejí teplota. Obrázek je modelovým typem diagramu pro neomezeně mísitelné komponenty, např. forsterit – fayalit nebo albit – anortit.



Dvoukomponentní fázové diagramy

Tento typ fázových diagramů je platný pro dvě komponenty, které nejsou vzájemně izomorfně mísitelné. Příkladem mohou být albit – křemen.



Vícekomponentní fázové diagramy

V reálném horninovém prostředí pracujeme zpravidla s vícekomponentním systémem, jehož znázornění do diagramu bývá velmi komplikované. Používají se nejrůznější prostorové diagramy nebo výřezy složitějších diagramů.

