

Studijní opory k předmětu Mineralogie I

Všeobecná mineralogie, část V.

podzimní semestr, rozsah výuky 3/0

vypracoval: Václav Vávra

Základní orientace v textu:

červeně jsou označeny důležité základní definice

modře jsou značené doplňující informace

zeleně jsou značeny základní anglické termíny

obrázky a doplňující informace najdete na: <http://mineralogie.sci.muni.cz>

5 Metody výzkumu minerálů

Jak bylo uvedeno dříve, minerál je definován svým složením a vnitřním uspořádáním stavebních částic (strukturou). Při výzkumu minerálů a jejich vlastností se proto nejvíce využívá metod, které zkoumají:

- chemické složení minerálů
- struktury minerálů
- fyzikální vlastnosti minerálů.

5.1 Metody výzkumu chemického složení minerálů

K získání informací o chemickém složení minerálů je možné využít celou řadu nejrůznějších metodik a postupů, založených na nejrůznějších principech a nabývající různé složitosti. Většina dnes v mineralogii běžně používaných metodik stanovení byla původně určena pro jiné obory, ale jejich význam pro geologické vědy je dnes nenahraditelný (např. mikroanalýza, RTG fluorescence a další).

5.1.1 Klasická chemická analýza

Klasická chemická analýza „na mokré“ cestě je nejstarší klasický postup, kdy jemně napráškovaný vzorek minerálu nebo horniny rozpustíme pomocí různých kyselin a převedeme tak do roztoku. Procentuelní zastoupení jednotlivých prvků (resp. jejich oxidů) se provádí různými titračními nebo vážkovými metodami, které využívají různých chemických reakcí. Pro běžné prvky (silikátová analýza) je přesnost stanovení těmito metodami (chyba stanovení kolem 0,1 hm. %) zpravidla postačující.

5.1.2 Atomová absorpční spektroskopie

Atomová absorpční spektrometrie (AAS) je optická metoda, která využívá měření absorpce elektromagnetického záření volnými atomy prvků. Atomy stanovovaného prvku jsou z kapalného stavu převedeny do plynného atomárního stavu, přičemž volné atomy jsou v základním energetickém stavu. Atomizace se provádí v plameni (2000-3000 K) nebo elektrotermicky v grafitové kyvetě.

Princip analýzy je založen na emisi primárního záření (zdroj výbojky nebo laser), které má definované emisní čáry stanovovaného prvku. Toto záření prochází absorpčním prostředím, kde volné atomy prvku absorbují určité vlnové délky. Monochromátor pak izoluje vybranou rezonanční čáru a detekční systém zaznamená zeslabení toku původního záření v jednotkách absorpce. Zeslabení primárního svazku je úměrné koncentraci stanovovaného prvku v roztoku. Před měřením neznámého vzorku je třeba provést kalibrační měření vzorků se známým obsahem sledovaného prvku a sestavit kalibrační křivku. Citlivost měření může být pro některé prvky až v ppm (g/t).

5.1.3 Rentgenová fluorescenční spektrometrie

Metoda je založena na měření a vyhodnocování sekundárního (fluorescenčního) rentgenového záření emitovaného vzorkem. Analyzovaný vzorek je ve formě prášku vlisován do držáku a je ozářen vysokoenergetickým rentgenovým spektrem, nejčastěji wolframové nebo molybdenové záření. Dopadající rentgenové záření vybudí elektrony z vnitřních elektronových hladin a při zaplnění vakantních pozic jsou vyzářeny kvanta, která svojí energií odpovídají přítomným prvkům. Vznikne tak RTG emisní spektrum, ve kterém jsou obsaženy charakteristické čáry každého prvku obsaženého ve vzorku. Každý prvek je charakterizován souborem K, L, M emisních čar, které mají definovanou energii a intenzitu. Na základě poloh (energií) jednotlivých čar ve vyzářeném spektru můžeme určit prvky obsažené ve studovaném materiálu a analýzou intenzit charakteristických čar jsme schopni stanovit kvantitativní zastoupení jednotlivých prvků. Citlivost metody umožňuje stanovení většiny prvků s přesností v ppb (mg/t). Výhodou je také možnost analyzovat velké série vzorků plně automaticky.

5.1.3 Elektronová mikroskopie a mikroanalýza

Pro studium minerálů a hornin mají metody elektronové mikroskopie velký význam, zvláště ve spojení s energiově disperzní (ED) a vlnově disperzní (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 kvantitativním prvkovém složení materiálu. Analýza těchto informací je prováděna energiově disperzní analýzou, kdy polovodičový detektor snímá energii RTG fotonů v celém spektru a mění ji na elektrické pulsy. Amplituda pulsů odpovídá energii rentgenova záření a počet pulsů dává informaci o jeho intenzitě. Z těchto informací lze stanovit přítomné prvky ve vzorku a jejich kvantitativní zastoupení. Analyticky přesnější a dnes častěji používanou metodou je vlnově disperzní analýza, kdy spektrometrem analyzujeme vybranou vlnovou délku rentgenova záření (ta odpovídá emisi určitého prvku). Intenzita spektrálních čar pak slouží ke stanovení kvantitativního zastoupení jednotlivých prvků.

Výhodou této metody je možnost provedení chemické analýzy z bodu o velikosti řádově 1-5 μm s citlivostí srovnatelnou s jinými analytickými metodami.

5.1.5 Termická analýza

Jedná se o soubor analytických metod, které sledují změny minerálů při měnící se teplotě. Rozpráškový vzorek o definované hmotnosti je v platinovém kelímku zvolna ohříván až na teploty kolem 1200°- 1400° C a všechny endotermické a exotermické reakce ve vzorku jsou zaznamenávány pomocí změny hmotnosti vzorku. Jednoduchým příkladem je přeměna sádrovce, který postupně ztrácí 1,5 H₂O a mění se na bassanit a při dalším ohřevu odchází zbytek molekulové vody a vzniká anhydrit.

5.2 Metody výzkumu struktur minerálů

Výzkum struktur minerálů je postaven na principu analýzy interakce elektromagnetického záření s jednotlivými atomy ve struktuře minerálu. Objekty velikost atomů (jednotky 10^{-10} m) budou interagovat s elektromagnetickým spektrem přiměřené vlnové délky. Odpovídající vlnové délky nalezneme u rentgenového záření (0,1-100 . 10^{-10} m), které je pro tyto účely nejčastěji používané. Některé vysoce specializované metody používají místo RTG záření proud elektronů nebo neutronů (synchrotronové záření).

5.2.1 Vznik a vlastnosti 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 jako $E = hc/\lambda$, 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.

Rentgenové spektrum je reprezentováno širokým pásem vlnových délek o různých intenzitách. Tento pás se označuje jako spojitě (nebo též bílé či brzděné) záření a je výsledkem brždění dopadajících elektronů na elektronech cílového atomu. Druhou složku rentgenového spektra tvoří charakteristické záření, které se skládá z několika spektrálních linií s přesně definovanými vlnovými délkami. Vlnová délka charakteristických maxim odpovídá materiálu, z něhož je zhotovena anoda RTG lampy.

Rentgenové záření vzniká při dopadu fotonu s dostatečnou energií na atomy určitého prvku. Na vnitřních elektronových 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 ve formě rentgenova záření. Nejintenzivnější v charakteristickém spektru jsou α čáry (vznikají při přeskoku elektronu z hladiny L do K), méně intenzivní jsou pak β čáry. K „výrobě“ RTG záření se na přístrojích používá RTG lampa s antikatodami zhotovenými nejčastěji z Cu, Co, Fe a W.

5.2.2 Difrakce záření

Interakce rentgenova záření s hmotou je mnohostranný děj, jehož výsledkem může být primární procházející RTG svazek, difraktovaný RTG svazek, modifikované RTG záření (přeměna na jiné formy energie) nebo rozptýlené záření. Při studiu krystalových struktur je středem zájmu difraktované rentgenovo záření. K difrakci (ohybu) dochází na elektronech, které jsou obsaženy v atomových obalech jednotlivých prvků struktury. Difrakce rentgenova záření je fyzikální jev, který si můžeme představit jako konstruktivní interferenci rentgenových vln po ohybu primárního rentgenova záření na elektronech difraktujícího atomu a dochází k němu pouze při splnění přesně definovaných podmínek.

5.2.2.1 Laueho rovnice

Předpokládejme krystalovou strukturu sestavenou z řad atomů ve třech směrech. Řada atomů s periodou identity **a** ve směru osy *x*, atomy s periodou identity **b** podél osy *y* a řada atomů s periodou identity **c** podél osy *z*.

Stanovme první podmínku pro konstruktivní interferenci RTG vln rozptýlených na řadě atomů podél osy *x*. Aby došlo ke konstruktivní interferenci musí být dráhový rozdíl sousedních vln (AB-CD) celočíselným násobkem vlnové délky použitého rentgenova záření:

$$(AB-CD) = a(\cos\alpha_n - \cos\alpha_0) = n_x \lambda, \text{ kde } \alpha_n, \alpha_0 \text{ jsou úhly mezi difraktovaným resp. dopadajícím}$$

RTG svazkem a osou *x* a n_x je celé číslo označované jako **řád difrakce**. Vztah se označuje jako první Laueho rovnice.

Podobnou analýzu můžeme opakovat pro atomy uspořádané ve směru osy *y* a dostaneme druhou Laueho rovnici: $b(\cos\beta_n - \cos\beta_0) = n_y \lambda$.

Pro atomy ve směru osy *z* platí třetí Laueho rovnice: $c(\cos\gamma_n - \cos\gamma_0) = n_z \lambda$.

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

Pokud má tedy nastat konstruktivní interference při difrakci rentgenova záření, musí být zároveň splněny všechny tři Laueho podmínky:

$$a(\cos\alpha_n - \cos\alpha_0) = n_x \lambda, b(\cos\beta_n - \cos\beta_0) = n_y \lambda, c(\cos\gamma_n - \cos\gamma_0) = n_z \lambda. \text{ Difraktované záření pro}$$

každou řadu atomů ve směru os *x*, *y*, *z* leží na povrchu difrakčního kuželu, takže směr výsledného difraktovaného záření odpovídá průsečíku těchto kuželů, a je při daném úhlu dopadu a dané vlnové délce přesně definován.

5.2.2.2 Braggova rovnice

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 periody identity **a**, **b**, **c** a tři celá čísla n_x, n_y, n_z . W.L. Bragg pojal difrakci jako odraz na strukturální rovině a vyjádřil vše v rovnici $n\lambda = 2d \sin\Theta$. Je jasné, 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. Dráhový rozdíl mezi vlnami rozptýlených atomy sousedních mřížkových rovin (*hkl*) s mezivouštinou vzdáleností d_{hkl} je dán: $(AB+BC) = (d_{hkl} \sin\Theta + d_{hkl} \sin\Theta) = 2 d_{hkl} \sin\Theta$. Aby nastala konstruktivní interference musí být uvedený dráhový rozdíl roven celočíselnému násobku vlnové délky použitého rentgenové záření, platí tedy vztah:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\Theta,$$

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

5.2.3 Difrakce RTG záření – monokrystalové metody

Při těchto metodách se pro studium krystalových struktur používá monokrystalu, který je ozařován rentgenovým svazkem. Tento svazek může být monochromatický nebo se může jednat o spojité záření v závislosti na typu experimentu. V současnosti je nejpoužívanější metodou ozařování monokrystalu monochromatickým rentgenovým zářením na čtyřkruhovém goniometru a detekce difraktovaného svazku plošnými detektory. Z takových analytických dat lze kompletně stanovit strukturu zkoumaného krystalu.

5.2.4 Prášková RTG difrakce

Metod práškové RTG difrakce je celá řada a jejich společným rysem je použití vzorku, který je napráškován, takže je složen z obrovského množství náhodně orientovaných krystalků. Při ozařování rentgenovým svazkem je pak větší pravděpodobnost, že část krystalků bude v příznivé orientaci, kdy některá ze strukturních rovin splní Braggovu rovnici a dojde k zesílení difraktovaného záření a jeho detekci.

5.2.4.1 Uspořádání experimentů

Při měření strukturních dat v práškové difrakci existuje řada možností, jak experiment uspořádat. Každý způsob sestavení experimentů má některé výhody (např. vyšší intenzity difraktovaného paprsku) nebo některé nevýhody (např. zvýraznění přednostního uspořádání strukturních rovin). Při měření musíme vědět, co od výsledků očekáváme a jaké uspořádání je tedy nejlépe zvolit. V dnešní době je vyráběna řada typů rentgenových přístrojů, které jsou označovány jako RTG práškové difraktometry a můžeme se na nich setkat s různými typy uspořádání.

Obecně může být uspořádání experimentů následující. Zdrojem rentgenova záření je RTG lampa, ze které vychází primární paprsek, který může ale nemusí být upraven na monochromátoru. Toto záření dopadá na práškový vzorek umístěný ve středu goniometru a tento vzorek se otáčí konstantní úhlovou rychlostí. Rentgenový svazek dopadá pod určitým úhlem Θ a má definovanou vlnovou délku λ – takže nejde-li se ve struktuře strukturní rovina s takovou mezivzdáleností d , která splní Braggovu rovnici, dojde ke konstruktivní interferenci difraktovaného záření, které je zaznamenáno detektorem. Detektor

se pohybuje kolem vzorku dvojnásobnou úhlovou rychlostí a zaznamenává úhel 2Θ difraktovaného záření. Poloha detektoru a detekovaná intenzita difraktovaného záření se zaznamenává, vyneseme-li tuto závislost graficky dostaneme tzv. difraktogram.

5.2.4.2 Difrakční záznam a jeho vyhodnocení

Difrakční záznam (difraktogram) znázorňuje závislost intenzit difraktovaného záření na orientaci vzorku, resp. poloze detektoru. Na ose x je obvykle vynesena poloha detektoru ve stupních 2Θ (úhel vzorku je tedy poloviční – Θ) a na ose y je intenzita difraktovaného svazku, jak ji zaznamenal detektor. Intenzita se obvykle vyjadřuje v počtu pulsů za sekundu nebo absolutním počtem pulsů.

Jednotlivá difrakční maxima na záznamu odpovídají difrakci na určitých strukturních rovinách. Jelikož známe úhel Θ , víme vlnovou délku rentgenového záření λ , můžeme pro dané difrakční maximum spočítat hodnotu mezivinné vzdálenosti d , která odpovídá difrakujícímu systému strukturních rovin při daném úhlu. Soubor difrakčních maxim v celém záznamu představuje soubor d hodnot a jim odpovídajících intenzit (odečteme na ose y). Tato data jsou pro každou fázi jedinečná a proto na jejich základě můžeme fáze identifikovat porovnáním s kartami standardů.

Při analýze difrakčního záznamu zjistíme, že poloha difrakčních maxim závisí na celkové symetrii struktury a jejich periodách identity. Intenzita difrakčních maxim pak závisí na typech prvků, které obsazují jednotlivé strukturní pozice, protože každý prvek rozptyluje rentgenové záření jiným způsobem. Dále můžeme ze získaného souboru dat získat např. tyto informace:

- parametry základní buňky
- číslo Z (počet vzorcových jednotek na základní buňku)
- prostorovou grupu struktury

Z práškového difrakčního záznamu lze pomocí tzv. Rietveldovy metody zpřesňovat krystalovou strukturu na základě zvoleného modelu.

chemická analýza – chemical analysis	vlnová délka – wavelengths
rtg fluorescence – X-ray fluorescence	Braggův zákon – Bragg law
mikrosondová analýza – microprobe analysis	prášková difrakce – powder diffraction
charakteristické záření – characteristic radiation	spojité záření – continuous radiation