

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

# ANORGANSKI NEMETALNI MATERIJALI

SKRIPTA ZA PREDAVANJA

2024

Izv. prof. dr. sc. Vilko Mandić

**STAKLO****POČEĆI STAKLA**

Staklo proizvedeno ljudskom rukom nastalo je prije > 5000 g.pr.K. u Egiptu - u vatri u kojoj su se pekli lončarski predmeti. Prirodno skrtnjivanje talina efuzivnih stijena ili talina bogatih sa SiO<sub>2</sub> (smolincem, perlitom ili opsidijanom, npr. plovuđac).

**MODERNA POVIJEST**

1851. Engleski arhitekt Joseph Paxton projektirao paviljon izrađen od stakla i čelika pod imenom Crystal Palace.

1867. Friedrich Siemens dao kamen temeljac industrijalizaciji proizvodnje stakla i staklene ambalaže (kadna peć za kontinuirano taljenje).

1903. Michael J. Owens automatizirao stroj za puhanje stakla postupkom usisano-puhano (2500 boca/h).

20 st. Moderna optika: Laboratorij za tehnologiju stakla, Borosilikatno staklo, Optički mikroskop, teleskop (E. Abbe; C. Zeiss, O. Schott)

**DEFINICIJA STAKLA**

**ASTM** - Staklo je anorganski produkt taljenja koji se hlađenjem skrtnjava bez kristalizacije.

**Morey** - Anorganska supstanca koja se nalazi u stanju koje odgovara tekućini, a koja zbog reverznih promjena pri hlađenju postiže takvu viskoznost da se može smatrati krutinom.

**Mazurin** - Staklom se naziva amorfna, termodinamički nestabilna, ali kinetički stabilna materija, koja se stvara kao rezultat smrzanja strukture taline pri snižavanju njene temperature ili povećanju tlaka.

Staklo je tipična amorfna tvar za koju je znakovito nesređeno čvrsto stanje; sređenost atoma opažamo samo na malim udaljenostima (reda veličine srednjih međuatomskih razmaka), a položaj atoma na većim udaljenostima je potpuno slučajan. Primjer - Kristalni SiO<sub>2</sub> (Kvarc) -> Amorfni SiO<sub>2</sub> (Staklasto stanje).

**KRISTALNO VS. STAKLASTO STANJE**

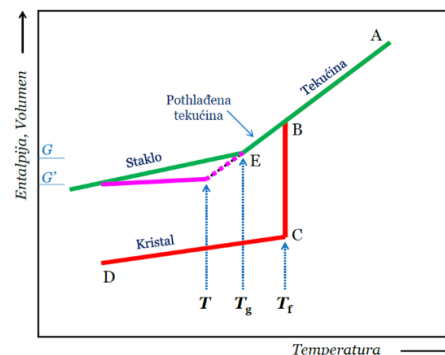
**Kristalno**: Uređenost u svim smjerovima (trodimenzijska pravilno periodički poredana struktura). **Anizotropnost** (Različita fizikalna svojstva ovisno o smjeru). Taljenje se odvija u određenoj točki.

**Staklasto**: Ne posjeduje periodičnost osim lokalne uređenosti oko bliskih točaka. **Izotropnost** (Fizikalna svojstva ne ovise o smjeru). Reverzni proces omekšavanja-skrtnjivanja koje se odvija u određenom području (pogodno za preradu stakla).

Kristalno vs. Staklasto stanje

Sporo hlađenje A-B: Nukleacija + Kristalizacija B-C pri T<sub>f</sub> Nakon skrtnjivanja (C-D): manja kontrakcija V Naglo hlađenje: Pothlađenje (B-E) do T<sub>g</sub> (temp. staklastog prijelaza ovisna o brzini hlađenja). Održavanje T: stabilizacija stakla koja utječe na svojstva

*Slika 1. Nastajanje stakla (promjene entalpije i volumena ovisno o promjeni temperature).*

**STAKLASTO STANJE**

**Tammann** - stakleno stanje se treba shvatiti kao zamrznuto stanje pothlađene tekućine pri čemu je tvorba stakla kinetički proces.

**Hueckel** - stakleno stanje je karakteristično amorfno-izotropno ponašanje s visokim unutrašnjim trenjem i visokom elastičnošću smicanja.

Termodinamički stakleno stanje je stanje znatne metastabilne defektne uređenosti. Stakla (organska, anorganska) su prema tome tvari koje pokazuju karakteristike staklenog stanja.

Čimbenici koji utječu na stvaranje staklaste faze (iznimno bitno pri proizvodnji stakla):

**Viskoznost taline** (viskoznost taline silikatnog stakla raste hlađenjem uslijed stvaranja trodimenzijskih mreža kao građevnih jedinica).

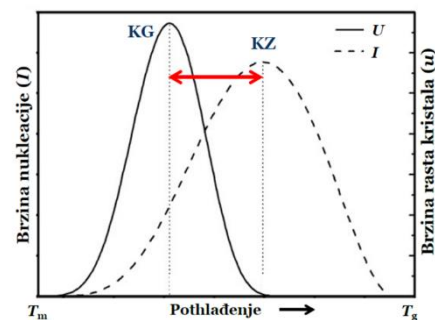
**Brzina hlađenja** (kako bi se izbjegla kristalizacija).

**Tammann - Vitifikacija**

Broj nukleusa za stvaranje kristala u jedinici vremena (I) (KZ).

Linearni rast kristala (u) (KG).

*Slika 2. Stvaranje staklaste faze.*

**STRUKTURA STAKLA**

S obzirom na lakoću stvaranja stakla određenih talina, dominiraju dvije teorije strukture:

1) **Goldschmidtova teorija omjera radijusa iona** npr. A<sub>m</sub>O<sub>n</sub> oksidna stakla: 0,2 < R<sub>A</sub>/R<sub>O</sub> < 0,4

Uvjet za stvaranje stakla: tetraedarska koordinacija iona (**anion-kation veza nije uvijek ionskog karaktera**).

2) **Zachariasenova hipoteza kontinuirane nasumične mreže**

Atomi u staklu tvore nasumičnu trodimenzijsku mrežu koja se od kristala razlikuje po svojoj neuređenosti i manjku periodičnosti.

**PRAVILA ZA OKSIDNE STAKLOTVORCE:**

Jedan O ne može biti vezan za više od dva A.

Broj O koji okružuje A mora biti 3 ili 4.

O-poliedri imaju ne više od dva zajednička ugla.

U slučaju 3D strukture - O-poliedri dijele 3 ugla.

Broj uglova poliedra < 6

**ZACHARIASENOVA PODJELA KATIONA KOJI SUDJELUJU U IZGRADNJI STAKLA**

Mrežotvorci (Si, B, P, Ge, As, Be)

Modifikatori (Na, K, Ca, Ba)

Intermedijeri (Al, Mg, Zn, Pb, Be)

Modifikatori su inkorporirani u  $\text{SiO}_4^{4-}$  mrežu. Intermedijarni kationi zauzimaju srednji položaj između mrežotvoraca i modifikatora te ovisno o sastavu mogu utjecati na samu strukturu stakla, ali sami za sebe ne mogu tvoriti stakla.**PROIZVODNJA STAKLA**

1) OSNOVNE sirovine

Kvarcni pijesak (većinski udio)

Alkalijske i zemnoalkalijske komponente (Ca, Na, K)

Oksidi Pb, Al, Zn

 $\text{H}_3\text{BO}_3$ , stakleni krš

2) POMOĆNE sirovine

Sredstva za bistrenje, obezbojavanje,

bojenje, zamućivanje, matiranje ; Sredstva za doradu stakla

ravnanje rubova, valovitih/hrapavih površina, brušenje i graviranje

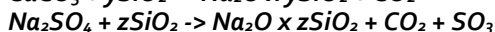
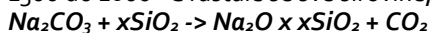
Sirovina	Oksid	Funkcija	Utjecaj na staklo
Kvarcni pijesak	$\text{SiO}_2$	Staklotvorac	sjaj, fiz. i kem. otpornost
Boraks	$\text{B}_2\text{O}_3$	Ubrzava topljenje	meh. svojstva, sjaj, kem. i temp. postojanost
Kaolin	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Širi T područje oblikovanja	kem. i meh. postojanost, smanjuje kristalizaciju
Soda	$\text{Na}_2\text{O}$	Topitelj, obradivost	smanjuje kem. postojanost
Vapnenac	$\text{CaO}$	Stabilizira strukturu	netopljivost, fiz. osobine
Cinkit	$\text{ZnO}$	Smanjuje topljivost	kem. postojanost i meh. osobine

**PROIZVODNJA STAKLA - TALJENJE**

Proces taljenja

600 do 800 °C kada se tale sve komponente osim  $\text{SiO}_2$ .1000 °C odvija se reakcija između rastaljene mase i  $\text{SiO}_2$ .

1300 do 1600 °C rastale se sve sirovine, završetak kemijskih reakcija - žitka i viskozna masa.

30% staklenog krša (povećava brzinu staljivanja jer bolje provodi toplinu i ima nižu T taljenja nego osnovne sirovine u praškastom stanju). Staklu se obavezno dodaju sredstva za bistrenje kao što su  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  i  $\text{NaNO}_3$  koja povlače sa sobom mjehure plinova zaostalih nakon taljenja, pa talina postaje homogena i bistra.**Materijali za izradu peći za taljenje:** silika,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , i mulitna opeka.**Osnovni zahtjevi koje peći moraju ispunjavati:**

Postizanje visokih temperatura (~1600°C) u kontinuiranom dugotrajnom radu. Minimalan utjecaj vatrostalnog materijala i atmosfere peći na staklenu talinu. Tehnički povoljni uvjeti za unošenje smjese sirovina i vađenje rastaljenog stakla u svrhu njegove daljnje prerade.

**PROIZVODNJA STAKLA – OBLIKOVANJE-HLAĐENJE-KONTROLA:**

Iz kontinuirano tekuće staklene taline režu se užarene staklene kapi, koje se preko žlijeba usmjeravaju u predkalup. Predoblik pomoću komprimiranog zraka u kalupu dobiva svoj konačni oblik.

**Hlađenje** - ravnomjerno radi izbjegavanja kristalizacije i unutarnjih naprezanja tzv popuštanje uz kontroliranu brzinu (500 °C - RT). Nakon hlađenja vrše se vizualne, mehaničke i elektronske provjere proizvoda.**VRSTE STAKLA**1) **Šuplje** - Prešanje, puhanje ili kombinacija: staklena masa u obliku kapi pada u kalup (matricu) u kojem se tlači (jezgra) - Masivni proizvodi debljih stijenki.2) **Ravno** - *Float glass* - Ulijevanje kontinuiranog toka staklene taline u kadu ispunjenu kositrom. Bez izbočenja i neravnina. Debljine 2-25 mm.3) **Prozorsko** - Natrijsko staklo - Propušta oko 90% vidljive svjetlosti4) **Ambalažno** - Natrijsko staklo - Visoka kemijska postojanost. Prešanje (izrada kalupa)5) **Optičko** - Leće i prizme za mikroskope i kamere (npr. krunsko i flint staklo). Na bazi oksida, fluorida i fosfata prijelaznih elemenata (širok raspon indeksa loma).6) **Laboratorijsko** - Kemijska i toplinska otpornost - Niska električna vodljivost. **Borosilikatna i alumosilikatna stakla**. Niži udio oksida alkalijskih metala7) **Sigurnosno** – Vozila, zaštitne naočale, plinske maske. Jednoslojno (Sekurit: naglim hlađenjem vrućih staklenih ploča); Višeslojno (Triplex: spajanje dviju staklenih ploča ljepljivom plastikom).8) **Staklena vlakna** - Toplinski i zvučni izolator (u obliku vune, vate ili komprimirana u ploče).**Vuna** - naglim izvlačenjem omekšanog stakla preko vitla / **Cijevi** - razvlačenjem šupljeg stakla / **Štapići** - naglim izvlačenjem punog stakla**OBOJENA STAKLA**Čisto alkalijsko staklo je bezbojno i prozirno. **Obojenje** se javlja kao posljedica dodatka različitih oksida u sirovinu prije taljenja, oksida teških metala čiji kationi apsorbiraju svjetlost u određenom dijelu vidljivog spektra (posljedica prelaska elektrona između energijskih vrpci).

### Stakla obojena ionima

Nastaju ugradnjom 3d-elemenata (Fe, Co, Cr, Cu)

Obojenost stakla ovisi o: 1) Staklotvorcu (mrežotvorcu):  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{SiO}_2$  (plavo);  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{P}_2\text{O}_5$  (ljubičasto).

2) Valenciji kromofora:  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{SiO}_2$  (plavo) vs.  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{SiO}_2$  (žuto).

3) Ionima modifikatora mreže  $[\text{PbO-SiO}_2\text{-NiO}]-\text{Li}_2\text{O}$  (žuto);  $-\text{Na}_2\text{O}$  (ružičasto);  $-\text{K}_2\text{O}$  (ljubičasto)

### Stakla s naknadno razvijenom bojom

U osnovnu sirovinu ( $\text{K}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ ) se dodaju Cd-spojevi (1-3 mas.% CdS, CdSe, CdTe). Nakon taljenja, stakla su i dalje bezbojna tek uz naknadnu termičku obradu (550 - 700 °C) postaju obojena.

### Stakla obojena metalnim koloidima

Osnovna stakla ( $\text{K}_2\text{O}-\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ) dopirana s soli Cu, Ag, Au (0,003 - 0,1 mas.%) zajedno s redukcijskim sredstvom daju nakon taljenja bezbojno ili slabo obojeno staklo. Naknadnim zagrijavanjem postaju intenzivno obojena (tzv. rubinska stakla)

## SOJSTVA STAKLA

Sastav staklene smjese, tehnologija proizvodnje, oblikovanje i obrada utječu na:

Tekuće stanje: Viskoznost, površinsku napetost i toplinsku obradu taline.

Čvrsto stanje: Mehanička svojstva (vlačna, tlačna i savojna čvrstoća, tvrdoća) te kemijska svojstva.

Staklo može biti: Čvrsto, ali krto (defekti uzrokuju napredovanje pukotina do loma). Kemijski inertno (osim s HF te dugotrajno djelovanje lužina kao što je vapno). Paro nepropusno. Plemeniti ambalažni materijal koji je u potpunosti reciklirajući materijal neovisno o broju ciklusa recikliranja.

### Bioaktivna stakla - BIOMEDICINA

Bioglass® (45S5) – primjer skupine silikatnih stakla koja imaju sposobnost stvaranja veze s prirodnim koštanim tkivom. Za to je ključan kemijski sastav: niski udio  $\text{SiO}_2$  (u odnosu na stabilna stakla) i veći udio  $\text{Na}_2\text{O}$  i  $\text{CaO}$  (modifikatora) te visoki omjer  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ .

Bioaktivnost proizlazi iz kemijskih reakcija na površini stakla:

Brza reakcija  $\text{Na}^+$  i  $\text{Ca}^{2+}$  s  $\text{H}^+$  iz fiziološke tekućine: rezultat hidroliza  $\text{SiO}_2$  i stvaranje silanolnih skupina. Povišenjem pH stvara se silicijeva kiselina i  $\text{SiO}_2$  hidrolizira dalje te dolazi do difuzije  $\text{PO}_4^{3-}$  i  $\text{Ca}^{2+}$ . S vremenom dolazi do stvaranja amorfnog kalcijeva fosfata na površini stakla koji djeluje kao intermedijarni sloj između stakla i novog tkiva

## KERAMIKA

Lat. *keramos* - lončarenje, zemljani proizvodi dobiveni pečenjem

### DEFINICIJA

**Dietzel:** nemetalni anorganski materijali, kristalni sustavi ili sustavi s >30% vode, proizvodi dobiveni žarenjem pri visokim temperaturama.

**Kingery:** znanost i umijeće pripreme i upotrebe čvrstih proizvoda čija je većinska izvorna komponenta anorganski nemetalni materijal.

### PODJELA

Vrste keramike: glina, porculan, vatrostalni materijali, abrazivi, strukturni glineni proizvodi, glazure, cement, nemetalni magnetski materijali, feroelektrika, sintetski monokristali, staklokeramika..

**Tradicionalna** keramika - na temelju silikata, porozne nehomogene i višefazne mikrostrukture. Nastaje miješanjem gline i feldspata uz žarenje i glaziranje.

**Moderna** tehnička keramika - na temelju oksida, karbida i perovskita, homogena i manje porozne mikrostrukture.

### Podjela keramičkih proizvoda

Prema tehničkim svojstvima: GRUBA (>0,1-0,2 mm): Obična opeka, Drenažne cijevi, Crijep, Cijevi i posuđe od kamenine, Vatrostalni materijali

FINA (<0,1-0,2 mm): Glazirane i neglazirane pločice, Sanitarije, Porculan, Elektroporculan, Vatrostalno posuđe.

Prema fizikalnim svojstvima: POROZNA (> 2%): Vatrostalni materijali, Terakota, Majolika, Kamenina

NEPOROZNA (<2 %): Kamenina, Meki porculan, Porculan, Sinterirani tehnički proizvodi (oksidna keramika, taljeni mulit, taljeni korund)

Nova keramika: FUNKCIONALNA: Magnetna, Elektronička, Elektrooptička, Piezoelektrična, Piroelektrična, Poluvodiči Nuklearno gorivo ( $\text{UO}_2$ ).

INŽENJERSKA: Oksidna ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , mulit), Neoksidna ( $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , BN, AlN).

**Osnovne keramičke sirovine** dijele se najčešće prema plastičnosti.

**Plastične sirovine:** Svojstvo plastičnosti - elastičnost prilikom oblikovanja mase; GLINA, Kaolin ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ ), Kaolinit, Kaolinske gline, Montmorilonit

**Nepastične sirovine:** Smanjenje plastičnosti mase, MRŠAVILA, TOPITELJI, Feldspati, Kalcijev karbonat, Kvarcni pijesak, Kremen, Šamot

### Plastične sirovine

Gline - nastaju raspadanjem (mehaničko, kemijsko ili organogeno) eruptivnih stijena koje sadrže feldspate pod djelovanjem  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , mikroorganizama (kaolinizacija).

Nalazišta glina: 1) primarna (prema mjestu postanka, koriste se za ukrasnu keramiku - kaolini)

2) sekundarna (pretaloživanje glina, kaolini, gline bogate ugljikom i oksidima)

Prema namjeni, gline se dijele na:

Kaolin

kaolinske gline  
gline za kameninu (primjese  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ )

vatrostalne gline (6% alkalijskih/zemnoalkalijskih oksida)  
opekarske gline (primjese  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ )

### Neplastične sirovine

Feldspati: topitelji, petrogeni minerali koji čine oko 60% zemljine kore, dijele se na 1) alkalne feldspate ( $(\text{K}, \text{Na})\{\text{Si}_3\text{O}_8\}$ ,  $\text{K}\{\text{AlSi}_3\text{O}_8\}$ , 2) plagioklase ( $\text{Na}\{\text{AlSi}_3\text{O}_8\}$ )

Kvarcni pijesak: najvažnija sirovina u proizvodnji keramike, konačna svojstva ovise o kristalnoj formi  $\text{SiO}_2$  (kvarc, kristobalit, kremen) te udjelu  $\text{Fe}_x\text{O}_y$

Karbonati: izvori zemnoalkalijskih oksida, najvažniji za proizvodnju: calcit ( $\text{CaCO}_3$ ), dolomit ( $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ ), magnezit ( $\text{MgCO}_3$ )

### Struktura keramike

Kristalne tvari mogu biti u obliku monokristala (savršen raspored atoma koji se proteže kroz cijeli materijal) ili polikristala (puno malih kristala ili kristalnih zrna odijeljenih granicama zrna, bez pravilnih strukturnih jedinica).

Kada govorimo o mikrostrukturi keramike obuhvaćamo: kristalna zrna, granice zrna, sekundarne faze, pore i mikropukotine koje utječu na fizikalna, električna, toplinska i mehanička svojstva, a koja su posljedica postupka pripreme.

### Proizvodnja keramike

#### Proizvodnja keramike - PRIPREMA

Mljevenje:

**suho** - mlinovima, valjcima, **mokro** - kamenim kuglama

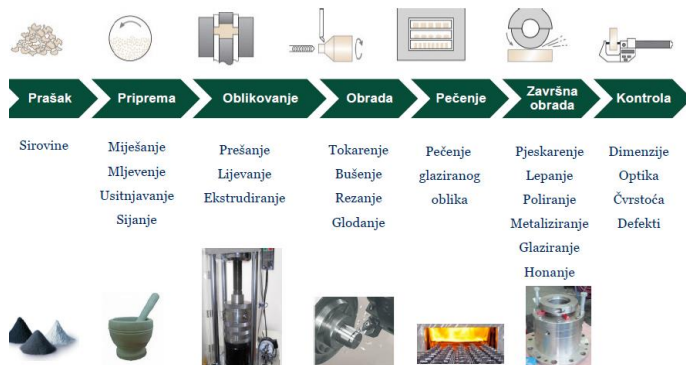
Razmuljivanje: kod pripreme glina sa finim česticama

Sijanje: u sitima

Filtriranje: za proizvodnju posuđa (u filter-prešama)

Prešanje: suho, mokro, izostatsko, injekcijsko

Lijevanje: folija, tlačno, suspenzija



Slika 3. Shematski prikaz koraka u proizvodnji keramike

#### Proizvodnja keramike - OBLIKOVANJE

Postupak	Prednosti	Nedostatci
Injekcijsko prešanje	Kompleksne simetrije Ponovljivost Kvaliteta površine Veliki broj komada	Troškovi alata Trošenje alata Ograničena veličina izratka
Ekstrudiranje	Kontinuirana proizvodnja Veliki proizvodni kapacitet Jeftina proizvodnja	Izražene teksture Nužno sušenje
Suho prešanje	Automatizacija Ponovljivost Dimenzijska stabilnost Jeftina izrada velikog broja komada	Ograničena geometrija Gradijent gustoće Skupi alati za oblikovanje Skupa priprema praha
Mokro prešanje	Dijelovi kompliciranih geometrija Raspodjela gustoće	Nužno sušenje Slabo zgušnjavanje
Lijevanje suspenzije	Kompleksni dijelovi Niski troškovi materijala	Komplicirana reologija Hrapave površine
Tlačno lijevanje	Brza proizvodnja Mali gubitci tijekom sušenja Dimenzijska stabilnost	Skupi alati Velike serije Organske otopine
Lijevanje folija	Kontinuirana proizvodnja Tanki slojevi Dimenzijska stabilnost	Ograničena geometrija Investicijski troškovi Nužno sušenje

#### Proizvodnja keramike - PEČENJE

Prije samog pečenja, sirovi proizvod se suši do  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  (prilagođenom brzinom) te potom glazira procesom umakanja, nanošenja ili prskanja.

Glazirani sirovi oblik se sinterira pri temperaturama od  $1100 - 1400\text{ }^\circ\text{C}$  (ovisno o vrsti proizvoda u tunelskim ili prstenastim pećima).

Pečenje keramike je **najznačajnija faza** proizvodnje keramike.

Tijekom termičke obrade dolazi do niza procesa (ne taljenja): Pojave na graničnim površinama i međupovršinama keramičkog sustava. Difuzije. Kemijske reakcije u čvrstom stanju. Polimorfne transformacije. Rekrystalizacije. Rasta zrna. Uzajamnog otapanja faza i proces zgušnjavanja

**SINTERIRANJE** - spajanje čestica pri visokoj T ili p pri čemu dolazi do smanjenja poroznosti i volumena ishodnog materijala (stezanja/skupljanje), pri čemu gustoća, čvrstoća i tvrdoća rastu. Pokretačka sila reakcija tijekom sinteriranja je razlika u kemijskom potencijalu između atoma. o završetku faze zgušnjavanja dolazi do rekrystalizacije.

#### MOKRO SINTERIRANJE

Očvršćivanje materijala sljepljivanjem ili zgušnjavanjem uz pomoć rastaljene faze; rastaljena faza može nastati omeđavanjem staklene faze koja se dodaje ili koja nastaje tijekom pečenja.

#### SUHO SINTERIRANJE

Redukcija površinske energije okrupnjavanjem ili zgušnjavanjem uz stvaranje granica zrna nakon kojeg slijedi njihov rast.

#### Svojstva tehničke keramike

##### Prednosti:

Visoka tvrdoća  
Visoka čvrstoća  
Visoke temperature primjene  
Stabilnost oblika  
Korozijska postojanost  
Otpornost na atmosferilije  
Otpornost na trošenje  
Izolacijska svojstva  
Dielektrična svojstva

##### Nedostatci:

Niska žilavost  
Niska otpornost toplinskom umoru (šoku)  
Niska vlačna čvrstoća  
Velika rasipanja vrijednosti svojstva  
Visoki troškovi sirovina i postupka oblikovanja

#### Biokeramika - biomedicina

Bioresorpcija, sposobnost vezanja prirodnog tkiva.

Imitacija sastava prirodnog koštanog tkiva (bioloških apatita):  $\text{Ca}_{10-x/2}[\text{PO}_4]_{6-x}(\text{CO}_3)_x[(\text{OH})_{2-2y}(\text{CO}_3)_y]$

Apatitna biokeramika  $10\text{Ca}^{2+} + 6\text{PO}_4^{3-} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

Ionska supstitucija ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{HPO}_4^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SiO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ )

Pored dobivanja iz sintetskih prekursora, apatitna keramika može se dobiti iz biogenih izvora: ljuske jaja, kosti sipe, koralji, i sl.

#### STAKLOKERAMIKA

**Staklokeramika je polikristalni materijal koji nastaje kontroliranom kristalizacijom (devitrifikacija) stakla pri čemu nastaje dvofazni materijal (kristali i amorfna staklena matrica)**

Nakon oblikovanja taline predmet je u stanju običnog stakla. Kako bi se provela kontrolirana devitrifikacija potrebno je u staklu stvoriti velik broj centara kristalizacije,  $10^{12}$ - $10^{15}$  po  $\text{cm}^3$ , jednolično raspoređenih po cijelom volumenu predmeta, na kojima počinje rast kristala. Sitni kristali (0,1 - 1 mikrometra) ravnomjerno su raspršeni unutar staklene faze koja djeluje kao njihovo vezivo.

Faze nastajanja staklokeramike - Stookey

- I faza - prerada i hlađenje rastaljenog bistrog stakla
- II faza - tijekom naknadnog procesa zagrijavanja na  $T_1$  nastaju kristalne klice (najveća brzina nukleacije)
- III faza - daljnjim povišenjem do  $T_2$  dolazi do potpune kristalizacije (najveća brzina rasta kristala)
- IV faza - hlađenje konačnog proizvoda

Komercijalno najvažniji staklokeramički sustavi:  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{SiO}_2$ . Kao glavne kristalne faze u takvoj staklokeramici su litijevi silikati,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  i  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . U staklokeramikama koje sadrže  $\text{MgO}$  ili  $\text{ZnO}$  javljaju se faze različitog sustava, npr.  $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$ ,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{MgSiO}_3$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  i dr. Variranjem sastava mogu se dobiti materijali vrlo različitog termičkog koeficijenta rastezanja. Takvi materijali mogu imati sljedeća svojstva: odlična elektroizolacijska svojstva, izvanredna otpornost na toplinske šokove, te imaju važnu primjenu u proizvodnji velikih ogledala za astronomske teleskope, te medicini: apatitnomulitne, fluoroapatitne, litijeve staklokeramike, bioaktivno staklo.

#### MINERALOGIJA

**Mineralogija je znanost o mineralima, proučava njihov oblik (morfologiju), unutarnju građu (strukturu), fizička i kemijska svojstva, način postanka (genezu), karakterizaciju i uporabu.** Područja mineralogije:

Kristalografija proučava vanjski oblik kristala (morfologiju) i njihovu unutarnju građu (kristalnu strukturu)

Kristalokemija - veza kemijskih svojstva i strukture

Deskriptivna - fizička, posebice optička svojstva

Minerogeneza - postanak i izmjenu minerala u prirodi

Determinativna mineralogija - način određivanja

Sistematika minerala - klasifikacija

Minera - lat. Ruda, logos grč. = Znanost o mineralima.

Različite definicije:

Zumberge i Ruthford: Mineral je prirodna, kristalna, anorganska, homogena krutina s kemijskim sastavom koji je ili fiksni ili varirajući unutar određenih granica i ima karakterističnu strukturu koja se manifestira u njegovoj formi i fizikalnim svojstvima.

Plummer i McGeary: Mineral je kristalna čvrsta tvar nastala prirodnim putem, anorganske prirode, određenog kemijskog sastava i karakterističnih fizičkih svojstava.

Povjerenstvo za nove minerale i nazivlje minerala: Mineral je kemijski element ili spoj kristalne strukture nastao geološkim procesima

**Mineral mora biti kristalna tvar** - amorfne tvari nisu minerali (led jest, voda ne). Amorfne čvrste tvari koje, izuzev kristaličnosti, zadovoljavaju definiciju minerala - nazivaju se mineraloidi (npr. opal). Metamiktiniminerali - amorfizirani - ipak minerali. Polimorfne modifikacije - različiti minerali (rutil i anatas). Mora nastati prirodnim putem - sintetski materijali nisu minerali. Ne mora nastati na zemlji (s Mjeseca, iz meteorita). Mora biti anorganske prirode - ali može biti biogenog podrijetla. Mora biti kemijski i fizikalno homogen (polimineralne stijene nisu minerali). U načelu fiksni sastav - kako bi se u definiciju uključile čvrste

otopine dozvoljava se variranje sastava unutar određenih granica (forsterit,  $Mg_2SiO_4$ , fajalit,  $Fe_2SiO_4$ ). Često se svi vrijedni materijali koji se dobivaju rudarstvom (ugljen, nafta, pijesak, voda) nazivaju mineralima što nije ispravno.

### Kristalno vs. amorfno stanje

Kristalno stanje - periodično ponavljanje atoma, iona ili molekula u tri dimenzije, pravilna trodimenzionalna prostorna rešetka. Pravilan geometrijski oblik, vektorska fizikalna svojstva, određena temperatura prijelaza iz rastaljenog u čvrsto stanje i obratno. Amorfno stanje - nema periodičnosti, samo lokalna uređenost.

#### Kristali

Čvrsta tijela pravilne unutarnje građe. Čvrsta tijela omeđena prirodnim plohama nastalim pri rastu. Pravilan raspored čestica u unutrašnjosti odražava se na vanjski oblik kristala -simetrična unutarnja građa uvjetuje i pravilnu vanjsku građu- kristali se razvijaju kao poliedri, geometrijska tijela s ploham, bridovima i vrhovima. Mogu biti veliki i tako mali da se vide tek pod mikroskopom -svaka kruta tvar koja se odlikuje pravilnom unutrašnjom građom je kristal, bez obzira na vanjski izgled.

**Osnovna svojstva kristala:** Homogenost - jednak sastav i građa u svakom segmentu; Anizotropija - različitost svojstava u ovisnosti o smjeru

Simetrija, unutarnja koja se u prikladnim uvjetima odražava i na vanjski oblik.

#### Jedinična ćelija

Osnovna jedinica kristalne rešetke. Najmanja prostorna jedinica oblika paralelopipeda koja se u kristalu koja se u kristalu ponavlja u sva tri pravca u prostoru. Definirana je bridovima i kutovima između bridova. Bridovi tvore koordinatni sustav koji se naziva osni - definiran

kristalografskim osima i kutovima između osi. S obzirom na osni križ svi se kristali mogu svrstati u **sedam kristalnih sustava: kubični, tetragonski, rompski, monoklinski, trikliniski, heksagonski i romboedarski (trigonski)**

#### Zakoni kristalografije

Četiri zakona kristalografije su: **zakon o stalnosti plošnih kutova, zakon racionalnih indeksa, zakon zona i zakon simetrije.**

Kristali su omeđeni ploham koje mogu biti istovrsne i raznovrsne. Dvije plohe sijeku se u bridu a tri plohe sijeku se u vrhu. Plohe, bridovi i vrhovi su geometrijski elementi kristala

**Zakon o stalnosti plošnih kutova** (kutova pod kojima se sijeku plohe) kaže da su kutovi na bilo kom kristalu iste mineralne tvari jednaki (Niels Stensen, 1669.). Kristalne se plohe tijekom rasta pomiču usporedno s prvobitnim položajem - smjerovi rasta ploha i kutovi između njih ostaju nepromijenjeni

**Zakon racionalnih indeksa** (R. J. Haüy, 1771.) - na kristalu su moguće samo one plohe čiji su indeksi racionalni i općenito mali brojevi i čiji je odnos parametara prema osnovnim parametrima ploha racionalan.

Zona je skup ploha usporednih s jednim pravcem koji prolazi kroz središte kristala - ovaj pravac naziva se os. **Zakon zona** (C. S. Weiss, 1804.) kaže da su na kristalu moguće samo plohe koje su međusobno povezane- Ako se tijekom rasta ploha, brid ili vrh počnu mijenjati tada se mijenjaju i sve istovrsne plohe, bridovi i vrhovi jednako

#### Elementi simetrije

Na kristalima se mogu uočiti elementi simetrije: centar simetrije, ravnina simetrije, osi simetrije, te rotorefleksna ili rotoinverzna os simetrije.

1830. J. F. C. Hessel je pokazao da se elementi simetrije mogu kombinirati i daju 32 skupine, kristalne klase, razreda, 32 točkaste grupe.

#### Kristalne forme

Kristalna forma je skup istovrsnih ploha (ploha heksagonska bipiramida). Sve plohe iste forme imaju istovrstan položaj u odnosu na osni križ

Zatvorena forma ima plohe potpuno zatvaraju neki prostor dok plohe otvorene forme ne zatvaraju potpuno prostor. Kristal koji sadrži dvije ili više formi iste klase naziva se kombinacijom. S obzirom na stupanj simetrije forme mogu biti holodri, hemiedri, tetartoedri ili ogdoedri. Holoedar je forma s najvišim stupnjem simetrije i najvećim brojem ploha. Hemiedar ima upola manje ploha u odnosu na holoedar i niži stupanj simetrije.

#### Morfologija minerala

Vanjski izgled kristala, ovisi o njegovoj unutarnjoj građi i o uvjetima kristalizacije. Unutarnja građa ovisi o kemijskim vezama, odnosno o privlačnim silama koje djeluju kovalentni, metalni, molekulski. Kristalna rešetka nastaje ponavljanjem jedinične ćelije u prostoru. Na taj način jedinična ćelija definira raspored atoma u prostoru - u različitim pravcima u prostoru različita je i učestalost atoma.

Najveća vjerojatnost razvoja - plohe paralelne ravninama s najvećim brojem čvorišta rešetke - najveću prost. gustoću atoma. Vjerojatnost pojave plohe proporcionala je prostornoj gustoći atoma. Razlozi termodinamički i kinetički.

Rast plohe - pridodavanje atoma kristalu - uspostavljanje kemijskih veza - smanjenje Gibbsove energije sustava.

Brzi rast - nestanak ploha - razvoj ploha s većom gustoćom atoma.

#### Ostali utjecaji na morfologiju

Pored unutarnje građe za razvoj morfologije ključni su uvjeti kristalizacije - koncentracija, temperatura, tlak i prostor za rast. Idealni kristali – kristali pravilnog poliedarskog oblika koji posjeduju vanjsku simetriju, nastaju samo u vrlo povoljnim uvjetima. Otopina blago prezasićena, talina blago pothlađena – polagana kristalizacija - mineralne tvari rastućem kristalu pritječu ravnomjernom brzinom do svih ploha. Tlak i temperatura imaju dominantan utjecaj na prezasićenje. Rast kristala mora se odvijati slobodno, bez zapreka

**Realni kristali**

Uvjeti u prirodi - malokad idealni.

Realni kristali mogu:

biti razvučeni

posjedovati vicinalne plohe (niz ploha koje zamjenjuju jednu)

imati hrapave, mutne, zavijene i isprutane plohe.

Tijekom rasta mogu se razviti nove plohe. Plohe koje su se razvile u početku mogu nestati. Brz rast i viskozne otopine - otežano pritjecanje - lokalno prezasićenje - brži rast - dendriti. Brzi rast - razvoj kristalnog skeleta - najbrže rastu najistaknutiji dijelovi.

**Habitus**

**Općeniti oblik kristala se naziva habitus.** Grubo se mogu razlikovati kristali izometričnog, izduženog i pločastog habitusa. Izometrični - često posljedica kubične simetrije. Izduženi i pločasti habitus - sustavi s nejednakim osima - brži, odnosno sporiji rast u jednom pravcu. Stupićasta, štapićasta, igličasta i vlasasta morfologija. Ljuskasta ili listićasta morfologija.

**Broj kristala u morfološkoj jedinici**

Prema broju kristala u nekoj morfološkoj jedinici razlikuju se:

Zasebni kristali (vrlo rijetki, mogu biti slobodni (omeđeni ploham a sa svih strana) i prirasli (rastu s podloge u prostor)). Slobodni se razvijaju kada niti s jedne strane nema zapreke za rast, mineralne tvari iz otopine ili taline pritječu polagano i ravnomjerno a do kristalizacije dolazi u uvjetima koji ne pogoduju kristalizaciji drugih minerala. Uz povoljne uvjete kao što su rijetke otopine ili taline, male viskoznosti i spor proces mogu narasti vrlo veliki. U suprotnom slučaju kristali će biti maleni.

Kristali sraslaci (pravilne tvorevine koje se sastoje od dva ili više kristala koji su različito orijentirani ali simetrični).

Aglomerati (skupine nepravilnih kristala s nesimetričnim odnosom - puno učestaliji od zasebnih kristala i sraslaca). Ovisno o tome jesu li na njima razvijene kristalne plohe razlikuju se kristalični - kristali s manje-više pravilnim vanjskim oblikom s razvijenim kristalnim ploham a. Ne mogu rasti na sve strane, rastu s neke podloge a plohe će se razviti samo u pravcima gdje mogu slobodno rasti, prirasli kristali - šupljine ili pukotine. Postoji nekoliko različitih oblika pojavljivanja:

Kristalna druza - bliski rast na zajedničkoj podlozi

**Geoda - kristalima obložena ovalna šupljina**

Kora - sitni kristali koji oblažu slobodnu površinu šupljine, krupnog kristala ili dijela stijene.

**Kristalasti agregati**

Kristalasti agregati - mnoštvo kristala bez pravilnog vanjskog oblika (bez razvijenih vanjskih ploha). Nedovoljno prostora za rast - sraza fronti rasta - kristali se utiskuju jedan oko drugog - ostaju nepravilni. Nastala forma - polikristal - agregat mnoštva sitnih kristalnih individua - svaka individua ima kristalnu rešetku istovjetnu idealnom kristalu svoje vrste ali ne i razvijene vanjske plohe. Polikristalini materijal je oprečan monokristalu.

**Monokristal - kontinuirana periodičnost kroz cijeli materijal****Polikristal - mnogo malih kristala različite orijentacije.****Veličina kristala u agregatu**

Makrokristalasti agregati (fanerokristalni grč. phaneros - jasan) (individue koje sačinjavaju kristalaste agregat takvih su dimenzija da ih se može razabrati okom)

Mikrokristalasti agregati (granice kristala vide se tek svjetlosnim mikroskopom)

Kriptokristalasti agregati (granice se ne vide niti svjetlosnim mikroskopom)

**Oblik kristalastih agregata**

Oblik ovisi o kristalu, brzini i uvjetima kristalizacije.

Kuglasto, pizoliti, bubrežasto, grozdasti, pločasto,...

Slične oblike poprimaju i amorfni (grč. a - bez, morphe-oblik) mineraloidi.

Prizmatski - vlasaste ili igličaste strukture (žadeit)

Pločasti - listićavi i ljuskasti agregati

(liskuni)

Izometrični - zrnati agregati (kalcit)

**Fizička svojstva minerala**

Osim morfologijom minerali se razlikuju i fizičkim svojstvima. Također ovise o unutarnjoj građi i karakteristična su za pojedine minerale te korisna pri identifikaciji i klasifikaciji mogu biti vektorska - različita u različitim smjerovima (u različitim smjerovima različit i raspored atoma), i skalarna - neovisna o smjeru.

Vektorska: mehanička, optička, toplinska, električna i magnetska. Skalarna: gustoća, specifični toplinski kapacitet, fiziološka svojstva i radioaktivnost. Mehanička svojstva su vezana uz djelovanje mehaničke sile na kristalnu rešetku, neka od mehaničkih svojstava su tvrdoća, kalavost, lom, elastičnost i kovnost.

**Tvrdoća je otpor čvrstog tijela prema djelovanju mehaničke sile.** Apsolutna izražena mjernim jedinicama. Relativna - bezdimenzijska - Mohsova skala 10 minerala. Mineral više tvrdoće može parati onaj niže tvrdoće



Slika 4. Mohrova skala



**Kalavost** je sposobnost pravilnog loma po kristalografskim ravninama. Kohezija minerala različita u različitim smjerovima. Slabije kemijske veze u tim pravcima. Najčešće - kalavost duž jedne plohe -jednosmjerna (muskovit 001). Višesmjerna – pirokseni 90°, amfiboli 60 i 120°. Ove plohe nazivaju se plohami kalavosti. Kalavost se ponekad opisuje i kvalitativno kao savršena ili slaba.

### Lom, žilavost, kovnost

Lom - pojava nepravilnog pucanja. Lom se opisuje kao školjkast (duž zakrivljenih glatkih površina), vlaknast (nalik načinu na koje puca drvo), nepravilan, itd.

Žilavost – svojstvo kojim se opisuje ponašanje pri opterećenju. S obzirom na žilavost minerali se opisuju kao kruti (lako pucaju), rastezljivi (lako se savijaju i ne vraćaju se u izvorni oblik) i elastični (lako se savijaju i vraćaju se u izvorni oblik).

Kovnost je sposobnost stanjivanja udaranjem isključivo posljedica metalne veze u kristalima kovina, drugi minerali pucaju.

### Optička svojstva

Optička svojstva ovise o svjetlosti, njenoj transmisiji, apsorpciji ili refleksiji. Dio optičkih svojstava može se zapaziti okom: propuštanje svjetlosti, boja, ogreb ili crt, sjaj i luminiscencija. Dio samo polarizacijskim mikroskopom.

S obzirom na propusnost svjetla mineral može biti transparentan (proziran), translucentan (providan) i opak (neprovidan). Transparentni ne apsorbiraju svjetlost -objekti se kroz njih jasno vide. Translucentni - dio svjetlosti apsorbiraju dio propuštaju - kroz njih se vidi svjetlost ali ne i objekti. Opaki minerali potpuno apsorbiraju svjetlost.

### Boja

Svojstvo koje je najlakše odrediti –posljedica refleksije svjetlosti s površine minerala. Obojeni minerali reflektiraju svjetlost različitih  $\lambda$  različito

Bezbojni reflektiraju sve  $\lambda$  podjednako. Građeni od kromofora - elemenata koji apsorbiraju dio spektra vidljive svjetlosti - idiokromatski. Alokromatski- sadrže kromofore kao onečišćenja. Pseudokromatski- boja zbog teksture površine. Boja nije uvijek korisna prije identifikaciji. Pojedini minerali mogu poprimati različite boje

### Crt i sjaj

Boja na površini može potjecati od oksida ili neke druge prevlake i biti različita od prave boje minerala. Ogreb ili crt je način da se odredi prava boja. Mineralom se "piše" po porculanskoj pločici.

Sjaj - opisuje kako mineral reflektira svijetlo. Može se opisivati kao metalni i nemetalni sjaj. Nemetalni: dijamanti, staklasti, biserni, svilenkasti, voštani, smolasti. Može biti posve bez sjaja

### Luminiscencija

Luminiscencija - pojava emisije vidljive svjetlosti određene boje ako se mineralu dovede energija različitog oblika.

Najčešće zračenje u nekom drugom području spektra (fotoluminiscencija) ali i radioaktivno zračenje, toplinska energija i mehanička energija

Indeks loma - omjer brzine svjetlosti u vakuumu i mineralu.

Dvolom - pojava loma zrake svjetlosti pri prolazu kroz kristal na dvije zrake – posljedica je različitog indeksa loma u različitim pravcima, odnosno anizotropije kristala

### Toplinska, električna, magnetska svojstva

Toplinska: toplinska vodljivost, toplinska rastezljivost i talište. Toplinska vodljivost -procjena opipom, dobri vodiči hladni. Toplinsko rastezanje - ekspanzija krist. Rešetke. Talište -tranzicija čvrsto – kapljevito.

Električna: električna vodljivost, piroelektričnost (proizvodi mali naboj pri zagrijavanju) i piezoelektričnost (mehanički).

Prema magnetičnosti minerali se dijele na feromagnetične, koji se odlikuju trajnom magnetizacijom, ostaju magnetični i nakon prestanka djelovanja vanjskog magnetskog polja (primjerice magnetit) te paramagnetične i dijamagnetične koji ne posjeduju svojstvo trajne magnetizacije.

### Radioaktivna svojstva

Kemijsko svojstvo koje se često koristi pri identifikaciji – pjenjenje:  $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2$

### Ostala svojstva

Skalarna svojstva minerala su gustoća (omjer mase i volumena tijela), specifični toplinski kapacitet (količina topline potrebna da se jedinici mase neke tvari temperatura povisi za jedan stupanj K).

Fiziološka svojstva su okus (imaju ga samo minerali topivi u vodi, primjerice halit), miris (osjeti se pri zagrijavanju, mrvljenju ili vlaženju, primjerice pri mrvljenju piritia osjeti se miris sumporovodika), opip (najčešće se opisuje kao mastan i posljedica je kalavosti, odnosno klizanja slojeva, primjerice milovka i grafit).

### Geokemijski procesi nastajanja minerala

S obzirom na način postanka minerali se dijele na minerale magmatskog, sedimentnog i metamorfnog postanka

#### Minerali magmatskog postanka

Minerali čiji je nastanak vezan za različite stupnjeve hlađenja magme. Magma - prirodna talina kompleksnog silikatnog sastava - potječe iz unutrašnjosti Zemlje. Sadrži lako hlapive sastojke - umanjuju viskoznost i snižavaju tališta minerala. Na mjestu postanka homogena a tijekom puta ka površini gubi homogenost i mijenja joj se sastav, snižavaju joj se temperatura i tlak i oslobađaju lako hlapivi sastojci.

Geokemijski procesi nastanka magmatskih minerala razlikuju se u ovisnosti o temperaturi:

- Magmatsko nastajanje (pirogeni minerali)
- Pegmatitsko nastajanje (pegmatitski minerali)

- Pneumatsko nastajanje (pneumatski minerali)
- Hidrotermalno nastajanje (hidrotermalni minerali)

#### **Magmatsko nastajanje (700-1200 °C)**

Kristalizacija iz magme. U dubljim dijelovima litosfere – kristalizacija. Gornji dijelovi litosfere-lava-kristalizacija. Zbog visokih T i p pri kojima nastaju nazivaju se **pirogenim mineralima**. Primarni minerali, izgrađuju magmatske stijene i polazni su materijal za formiranje drugih stijena.

Broj pirogenih minerala relativno je mali pa je i mineralni sastav litosfere relativno jednostavan -minerali visokog tališta poput silikatnih minerala Bowenova niza. Ostali minerali, kojih je znatno manje u magmatskim stijenama, nazivaju se akcesorni minerali

#### **Pegmatitsko nastajanje (~700-500 °C)**

Nakon kristalizacije pirogenih minerala magma je obogaćena volatilima, vrelim, kiselim plinovima i parama koje prate rastopljenu magmu (pregrijana vodena para, plinovitim HF, H<sub>3</sub>BO<sub>4</sub>, HCl te CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S i CH<sub>4</sub>). Prisutnost volatila snižava talište i viskoznost magme te omogućava kristalizaciju minerala poput turmalina, berila, spojena, rutila, magnetita i halkopirita. Mala viskoznost omogućava veliku pokretljivost mineralnih tvari ka centrima kristalizacije te su zbog toga **pegmatitni minerali** često krupni. Često sadrže i OH grupu

#### **Pneumatsko nastajanje (400-600 °C)**

Kristalizacija sublimacijom plinova i para. Nakon kristalizacije pirogenih i pegmatitskih minerala u magmi je vrlo visoka koncentracija plinova s visokom temperaturom i tlakom. Intruzijom magme u šupljine u stijenama ili izlaskom lave na površinu dolazi do sublimacije plinova i kristalizacije **pneumatolitskih minerala**. Primjerice liskuni, beril, feldspati, korund, hematit, kasiterit. Istovremeno nastaju i metamorfni minerali, agresivni plinovi, slijedeći smjer slabosti stijene, djeluju na minerale u okolnim stijenama i procesom pneumatolize vrše njihov preobražaj.

#### **Hidrotermalno nastajanje (50-400 °C)**

Kad se plinovi i pare koji prate magmu ohlade toliko da dođe do njihove kondenzacije nastaju hidrotermalni uvjeti. Vrele vodene otopine agresivnih plinova prolaze kroz šupljine i pukotine postojećih stijena - sniženjem temperature i tlaka dolazi do kristalizacije minerala iz kondenzata. Kaolinit i drugi glineni minerali uglavnom su nastali hidrotermalnim raspadom glinenca dok su od nesilikatnih minerala karakteristični galenit, sfalerit, halkopirit, cinabarit i sl. I u ovom procesu istovremeno dolazi do nastanka metamorfnih minerala budući da otopine agresivnih plinova mijenjaju minerale u okolnim stijenama

#### **Minerali sedimentnog postanka**

Minerali sedimentnog postanka nastaju na površini kore kristalizacijom iz hladnih vodenih otopina, hidratogeni minerali, i biokemijskim procesima, organogeni minerali.

#### **Hidratogeni minerali**

Nastajanje minerala kristalizacijom iz zasićenih, hladnih ili pravih koloidnih otopina. Vodene otopine na površini ili u porama iznad stalne razine podzemne vode u kojima su koncentrirane različite mineralne tvari. Stabilnost ovisi o koncentraciji, kemijskom sastavu, tlaku i temperaturi. Do kristalizacije može doći evaporacijom, kemijskom reakcijom, sublimacijom i smanjenjem topivosti zbog sniženja temperature. Najčešće evaporacijom vode u suhim kopnenim područjima ili priobalnim dijelovima mora i jezera. Intenzivno isparavanje - povećanje koncentracije – taloženje. Primjeri minerala su: halit, gips, anhidrit te kalcit.

Nastanak hidratogenih minerala kemijskom reakcijom posljedica je miješanja otopina različitog kemijskog sastava ili otapanja plinova u kapljevitijoj otopini. Slijede kemijske reakcije, stvaranja netopivih spojeva i taloženje.

Primjer kristalizacija barita:  $\text{BaCO}_3 + \text{CaSO}_4 \leftrightarrow \text{BaSO}_4 + \text{CaCO}_3$  ili  $\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{BaSO}_4 + 2\text{NaCl}$

Nastanak sublimacijom primjer - nastanak kristala snijega

Nastanak smanjenja topivosti zbog smanjenja temperature - halogenidi

#### **Organogeni minerali**

Mogu nastati djelovanjem životinja - zoogeniminerali, i djelovanjem biljaka - fitogeni minerali. Mogu nastati fiziološkim funkcijama, bitumenizacijom i oksidacijom organske tvari te prekrizacijom skeletnih ostataka uginulih organizama.

#### **Nastali fiziološkim funkcijama**

Taloženjem materijala nastalih djelovanjem živih organizama, npr. koralji i mekušci ekstrahiraju kalcijev karbonat iz morske vode te od kalcita i aragonita izgrađuju ljuštore, oklope, kućice i sl. Spužve i dijatomeje na isti način stvaraju opal SiO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O. Mahovine i alge asimiliraju ugljičnu kiselinu iz vode koja sadrži kalcijev hidrogenkarbonat pri čemu dolazi do izlučivanja kalcijeva karbonata, vapnenačka sedra.

Dušik iz gvana (ptičjeg izmeta) oksidira se O<sub>2</sub> iz zraka pri čemu nastaje HNO<sub>3</sub> - ona dalje reagira s Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> karbonatom koji je prethodno nastao iz NaCl i H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> vulkanskog podrijetla, nastaje čilska salitra, NaNO<sub>3</sub>.

#### **Bitumenizacija i prekrizacija**

Bitumenizacija organske tvari zbiva se pod utjecajem anaerobnih bakterija koje žive u sredinama bez kisika. Ovim procesom nastaju nafta i bitumen (iz ostataka riba i nižih životinjskih organizama) te ugljen (od ostataka biljnog materijala). Primjer nastanka prekrizacijom - transformacija metastabilnog opala (nastalog taloženjem ostataka spužvi) u stabilni kvarc te transformacija aragonita (nastalog taloženjem ostataka puževa ili zelenih algi) u kalcit - smatra se da je gotovo sav kalcit organogenog podrijetla.

#### **Minerali metamorfnog postanka**

Minerali metamorfnog postanka nastaju od ranije stvorenih minerala procesima u čvrstom stanju, pri temperaturama i tlakovima različitim od onih pri kojima su nastali i uz pomoć fluida ispod zone površinskog trošenja. Promjena uvjeta - minerali postaju nestabilni - mijenjaju se.

**Metamorfizam** - procesa fizikalno-kemijske prilagodbe minerala novim ravnotežnim uvjetima različitim od uvjeta njihova postanka. Do metamorfnih promjena dolazi u dubini Zemljine kore. Kemijske, strukturne i mikrostrukturne promjene. Razlikuju se kontaktna i regionalna metamorfoza, pneumatolitska i hidrotermalna metamorfoza te metasomatski procesi.

Kontaktna metamorfoza je lokalnog karaktera. Glavni čimbenik kontaktne metamorfoze – temperatura. Naziva se i termalnom. Magma se utiskuje u ranije nastalu stijenu (intruzija). Pri intruziji magme u hladniji stijenski masiv magma djeluje na minerale u kontaktnim rubnim dijelovima masiva što dovodi do njihovih promjena. Tipične temperature 100-850 °C. Primjer: andaluzit termalnom metamorfozom glinenih stijena.

Razlozi regionalne metamorfoze - povišena temperatura (zbog geotermalnog gradijenta) i tlak (zbog stupa naležećih stijena ili naprezanja). Naziva se i dinamotermalnom - T 300-400 °C i p do 20000 atmosfera. Regionalna - zbiva se na širem području i može dovesti do preobražaja velikih masa. Prekristalizacija - fina zrna kalcita koja tvore stijenu vapnenac prekristaliziraju u krupna zrna kalcita koja tvore stijenu mramor ili nastanak novih minerale veće gustoće. Plići dijelovi litosfere -tlak orijentiran - minerali listićavog ili pločastog habitusa okomito na smjer djelovanja tlaka. Dublji dijelovi litosfere - tlak je neusmjeren - bez orijentacije. Primjer: disten regionalnom metamorfozom glinenih stijena.

Pneumatolitska i hidrotermalna

Pneumatolitska - posljedica djelovanja agresivnih plinova i para magmatskog postanka na minerale stijena unutar kojih prodiru. Kemijskom reakcijom dolazi do stvaranja novih, pneumatolitskih minerala, a proces se naziva pneumatoliza (od grč. pneuma=zrak i lizein=razlaganje).

Hidrotermalna - na sličan način ali pri nešto nižim temperaturama pri kojima je došlo do kondenzacije para u kojima su otopljeni agresivni plinovi

Kemijskom reakcijom otopine sa stijenama s kojima dolazi u kontakt stvaraju se hidrotermalni minerali

Primjer - pretvorba olivina u serpentin.

#### Metasomatski procesi

Zamjena jedne vrste iona u kristalnoj rešetki minerala s drugom. Često se događa u uvjetima pneumatolize i hidrotermalnog nastajanja. Za razliku od pneumatolitskih i hidrotermalnih minerala u ovom se slučaju kristalna rešetka ne mijenja već samo kemijski sastav. Primjer: dolomitizacija karbonata pod utjecajem magnezijem bogatih otopina. Magnezijski ion iz otopine prelazi u dolomit, a kalcijevi ion iz čvrstog kalcita prelazi u otopinu.

#### Trošenje

Procesi mijenjanja minerala do kojih dolazi na površini ili neposredno ispod površine Zemlje pri relativno niskim tlakovima i temperaturama. Procesima mehaničke i kemijske dezintegracije stijena, dolazi do raspadanja primarnih minerala i nastanka novih.

Mehanička dezintegracija: temperaturne razlike, smrzavanja vode i kristalizacije soli.

Kemijska dezintegracija: djelovanjem vode, kisika i ugljičnog dioksida - dolazi hidrolize, oksidacije i karbonatizacije.

Novonastali minerali nazivaju se **mineralima kore trošenja**. Najčešće se radi o hidroksidima, oksidima i karbonatima. Među mineralima nastalim trošenjem mogu se razlikovati:

Otporni na kemijsko trošenje – talože se nepromijenjeni (kvarc i neki silikati)

Minerali nastali trošenjem primarnih silikata (primjerice minerali glina i aluminijevih hidroksida)

Minerali nastali djelovanjem H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> na primarne silikatne minerale (prvo se stvaraju karbonati koji prelaze u okside te hidrokside)

#### Kružni ciklus minerala

##### 1. Magmatski

Pirogeni

Pegmatitski

Pneumatski

Hidrotermalni

##### 2. Sedimentni

Hidratogeni, nastali:

○ Evaporacijom

○ Kemijskom reakcijom

○ Sublimacijom

○ Snižanjem temperature

Organogeni, nastali:

○ Fiziološkim funkcijama

○ Bitumenizacijom i oksidacijom

○ Prekristalizacijom

##### 3. Metamorfni

Kontaktna metamorfoza

Regionalna metamorfoza

Pneumatoliza i hidrotermalna metamorfoza

Metasomatski procesi

#### Klasifikacija minerala

Danas je poznato više od 4000 minerala od toga je oko 200 učestalih u prirodi. 8 kemijskih elemenata (O Si Fe Al Ca Na, Mg i K) čini 99% sastava 'minerala' koji izgrađuju litosferu. Nove minerale nakon detaljnog opisa atomne strukture i kemijskog sastava mora prihvatiti CNMNIMA (*Commission of New Minerals and Mineral Names of the International Mineralogical Association*). U nazivlju nema pravila, tj. imena se daju prema izgledu, kemijskim ili fizikalnim svojstvima, lokaciji pronalaska, pronalazaču, ...

Na temelju kemijskog sastava, posebice aniona, te prema kemijskoj strukturi se najčešće klasificiraju minerali.

**Prema glavnoj anionskoj komponenti postoji ukupno 13 razreda:**

1. samородni elementi
2. sulfidi, selenidi, teluridi
3. oksidi, oksihidroksidi, hidroksidi
4. halogenidi
5. karbonati
6. nitrati

7. jodati
8. borati
9. sulfati, selenati, telurati, kromati
10. fosfati, arsenati, vanadati
11. molibdati, volframati
12. silikati
13. organski minerali

Najčešći i najznačajniji su silikati, oksidi, hidroksidi te karbonati (primjeri: samородni Au, Cu; sulfidi pirit, galenit; halogenidi halit, fluorit; oksidi i hidroksidi hematit, rutil, brucit; karbonati kalcit, dolomit;...)

### Stijene

Stijene su prirodni mineralni agregati, ulaze u sastav zemljine kore kao samostalne i jasno ograničene mase. **Minerali izgrađuju stijene. Stijene izgrađuju Zemljinu koru.**

#### Sastav stijena

Stijena može biti monomineralna ili složena, vezana ili rastresita, polikristalne ili amorfne građe. Većina stijena su polimineralni agregati (primjerice granit se sastoji od kvarca, feldspata i liskuna + akcesorni minerali: cirkon, magnetit, apatit). Međutim, postoje i monomineralne stijene (primjerice vapnenac se sastoji samo od kalcita). Mali broj minerala izgrađuje većinu zemljine kore - najviše: kvarc, feldspati (ortoklasii plagioklasi), tinjci (biotit i muskovit), amfiboli (hornblenda), pirokseni (augit) i olivin.

#### Nastanak stijena

Stijene nastaju kristalizacijom iz magme (magmatske stijene), prekristalizacijom u čvrstom stanju postojećih stijena (metamorfne stijene), te taloženjem materijala nastalog od drugih stijena (sedimentne stijene).

Hlađenjem i skrutnjavanjem magme nastaju magmatske stijene. Trošenjem na površini i mrvljenjem, transportom, depozicijom sedimenta i zbijanjem nastaju sedimentne stijene. Promjenama temperature i tlaka te modifikacijama kemijskog sastava i strukture nastaju metamorfne stijene.

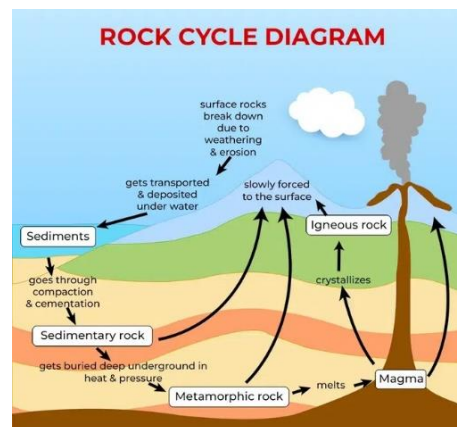
#### Ciklus izmjene stijena

Još 1785. godine James Hutton predložio je hipotezu da se stijene kontinuirano transformiraju jedne u druge. Ciklus izmjene stijena rezultat je izmjene tvari i energije između unutrašnjosti i površine Zemlje, oceana i atmosfere.

#### Tijek ciklusa

Subducirana ploča se tali-magma se uzdiže i prodire u koru. Magma se hladi-u dubini Zemljine kore ili pri izlasku na površinu nastaju magmatske stijene. Planine koje su se uzdigle prisiljavaju zrak zasićen vlagom da se diže i hladi-kondenzira i precipitira voda. Djelovanjem kiše i leda dolazi do erozije i otapanja. Vodotocima se sediment transportira u oceane, deponira se obliku pijeska ili mulja, litificira - stvara se sedimentna stijena

tone sve dublje u zemljinu koru. Povećanjem dubine raste  $t$  i  $p$  - dolazi do metamorfoze, rekristalizacije i nastanka metamornih stijena. Ponovno subdukcija. Danas još i metosomatoza prisutna: proces izmjena kemijskih elemenata između morske vode i stijena na srednjeoceanskim hrptovima.



Slika 5. Ciklus izmjene stijena.

#### Magmatske stijene

Magmatske stijene nastaju kristalizacijom magme, prirodne silikatne taline. Magma nastaje taljenjem stijena za što temperatura mora premašiti temperaturu taljenja stijene

Litosfera - hladna i kruta dok je astenosfera - toplija i mekša (Geotermalni gradijent  $T$  raste približno  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$  po km dubine). Na granici litosfere i astenosfere  $T \sim 1280\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Unutar litosfere geotermalni gradijent ne siječe krivulju taljenja.  $T$  litosfere na svim je dubinama manja od  $T$  pri kojoj bi došlo do parcijalnog taljenja stijena. Sniženje tališta stijena izazvalo bi taljenje.

Čimbenici koji utječu na  $T$  taljenja: 3 čimbenika  $\rightarrow$  tlak, prisutnost vode, te sastav stijena.

Sniženjem tlaka dolazi i do sniženja temp. taljenja. Prisutnost vode pod visokim tlakom izaziva sniženje temp. taljenja. Promjena sastava može izazvati sniženje tališta.

#### Četiri geomagmatska okoliša

Sniženje  $p$ , prisutnost vode i promjene u kemijskom sastavu izazvat će taljenje

Četiri različita geomagmatska okoliša:

Hrptovi - uzdizanje vrućih stijena iz astenosfere do litosfere. Snižava se  $p$  - dekomprisijsko taljenje

Vruće točke

Subdukcijske zone ispod oceanske kore - izlazak vode iz subducirane ploče - taljenje - bazična magma se uzdiže do baze kore -erupcija

Subdukcijske zone ispod kontinentalne kore - parcijalno taljenje kisele kore -erupcija ili kristalizacija

#### Sastav magme

Izvorno bazična. Miješanjem s rastaljenim materijalom kontinentalne kore - veći sadržaj  $\text{SiO}_2$  - magma će postati kiselija. Sastav se može mijenjati i magmatskom diferencijacijom (frakcioniranjem) - kristalizacijom minerala osiromašuje pojedinim komponentama. Do promjene sastava može doći i miješanjem dviju magmi različitog sastava. Osim kapljevite komponente, taline, može se sastojati i od čvrste i plinovite komponente. Kemijski sastav magme, primarno udio  $\text{SiO}_2$  presudno utječe i na mineraloški sastav magmatskih stijena.

#### Bowenov niz $\rightarrow$ Slijed kristalizacije magme $\rightarrow$ redoslijed kristalizacije minerala

Norman L. Bowen - tijekom hlađenja magme - slijed kristalizacije minerala određen talištem

Dvije serije: diskontinuirane i kontinuirane.

Diskontinuirana serija (olivin-piroksen-amfibol-biotit) u određenom području T određeni mineral

Kontinuirana serija (plagioklasi, prvo bogati Ca pa potom sve bogatiji Na) – mijenja se sastav čvrste otopine; na kraju ortoklasi, muskovit i kvarc

**Kristalizacija minerala diskontinuirane i kontinuirane serije zbiva se istodobno.**

#### Diferencijacija magme

Rijetki su kompletni nizovi. Razlozi: različit sastav magme i diferencijacija magme.

Diferencijacija magme:

Bazični sastojci (visoka tališta) kristaliziraju prvi

Kristali imaju veću gustoću od taline – tonu

Sastav magme se mijenja tijekom kristalizacije - postaje siromašnija na bazičnim sastojcima (bogatija na  $\text{SiO}_2$ ). Diferencijacija magme utječe na sastav preostale magme. Kvarc se pojavljuje samo u kiselim stijenama budući da ga samo u tom slučaju može preostati slobodnog.

#### Klasifikacija magmatskih stijena prema kemijskom sastavu

Zbog utjecaja udjela  $\text{SiO}_2$  na mineraloški sastav i velike zastupljenosti  $\text{SiO}_2$  jedna od klasifikacija temelji se na kemijskom sastavu, udjelu  $\text{SiO}_2$  :

**Kisele (>63%  $\text{SiO}_2$ ),**

**Neutralne (52-63%  $\text{SiO}_2$ ),**

**Bazične (45-52%  $\text{SiO}_2$ ),**

**Ultrabazične (<45%  $\text{SiO}_2$ )**

Kisele vs. bazične

Kisele: veći udio Si, K i Na, niže  $T_m$ , manje  $\rho$  (~2,65 gcm<sup>-3</sup>), veća viskoznost, svjetliji boja („felsic“ - „feldspars“ + „silica“)

Bazične: više Ca, Fe i Mg, više  $T_m$ , veće  $\rho$  (3,3 gcm<sup>-3</sup>), manje viskoznost; tamnijih boja („mafic“ - „magnesium“ + „ferric“)

Kemijski sastav ovisi o geološkom okolišu u kojem su nastale. U vrućim točkama - izvorna bazična magma → bazične.

U pojedinom geološkom okolišu izvorno bazične magme asimiliraju stijene bogatije na  $\text{SiO}_2$  te postaju kiselije

Oceanska margina - neutralne do bazične.

Kontinentalna margina – kisele.

#### Klasifikacija magmatskih stijena prema mjestu pojave i mikrostrukturi

Po načinu (mjestu) pojavljivanja:

- Dubinske (intruzivne, plutonske) - nastaju kristalizacijom magme u dubini
- Površinske (ekstruzivne, vulkanske) – nastaju ohlađivanjem magme na površini

Način pojave utječe na brzinu hlađenja - brzina hlađenja utječe na mikrostrukturu (teksturu) stijene. Mikrostruktura - veličinu i međusobni odnos kristala i možebitne amorfne faze koji je izgrađuju. Veličina kristala ovisi o odnosu brzine nukleacije i rasta

#### Odnos brzine hlađenja i mikrostrukture

Hlađenje magme u dubini - vrlo spor proces - malo pothlađenje → Spora nukleacija + brz rast → Malo velikih kristala

Hlađenje magme na površini - znatno brže - veliko pothlađenje → Brza nukleacija + spor rast Puno finih kristala

Još brži proces - jako veliko pothlađenje ( $T_c$ ) → Nema ni nukleacije i kristalizacije - staklasto skrtnjavanje

Iz mikrostrukture se može proniknuti brzina hlađenja te lokacija nastanka.

#### Mikrostruktura

Granularna ili faneritna - okom vidljivi kristali (intruzivne)

Afanitna - fini kristaliti - ekstruzivne stijene

Staklasta

Porfira - kombinacija uvjeta, različite T i brzine kristalizacije - veliki kristali (fenokristali ili utrusci) u osnovi (matriksu) od finih

kristala ili amornog materijala

#### Sedimentne stijene

Sedimentne stijene su zbijene i povezane nakupine sedimenta. Nastaju taloženjem i povezivanjem materijala nastalog fizikalnim, kemijskim i biološkim procesima. Stvaraju se samo na površini. Pločaste mase relativno malih debljina ali se prostiru na velikim površinama. Svega 5% ukupnog volumena Zemljine kore ali prekrivaju približno 75% površine.

#### Nastanak i podjela sedimentnih stijena

3 osnovna načina:

Depozicijom ostataka nastalih trošenjem magmatskih i metamorfnih stijena -klastične sedimentne stijene

Precipitacijom iz otopina - kemijske sedimentne stijene

Depozicijom materijala nastalog biogenom aktivnošću, sedimentne stijene (zoogene i fitogene)

○ + piroklastične stijene (tufovi i vulkanski pepeo)

○ + rezidualne stijene (boksit)

Druga podjela: minerogene (mehanički i kemijski talozi) i organogene (zoogene i fitogene).

#### Klastične

Klastične sedimentne stijene nastaju slijedom procesa fizikalno-kemijskog raspada starijih stijena, transportom, taloženja ili sedimentacije te litifikacije (okamenjivanje) zbijanjem i cementacijom. Trošenje je proces razaranja stijena na Zemljinoj površini koji mijenja fizikalna i kemijska svojstva stijena te može biti mehaničko, kemijsko, biološko. Mehaničko - razaranje stijene bez promjena njena kemijskog i mineraloškog sastava. Posljedica smrzavanja, širenja i skupljanja pri temperaturnim promjenama,

abrazivnog djelovanja vode i vjetra itd. Čestica nastala trošenjem naziva se klast. Kemijsko - djelovanjem kemijskih agensa iz atmosfere i hidrosfere. Mijenja se kemijski i mineraloški sastav stijena. Otapanje, hidroliza, oksidacija, izluživanje, pretvorba. Često se nadovezuje na mehaničko - promjene odnosa površine i volumena čestica. Biološko – posljedica djelovanja raslinja, bakterija, gljivica i lišajeva, huminskih kiselina.

Produkti trošenja transportiraju se najčešće vodom, vjetrom, ledom i gravitacijom. Najvažniji transportni medij voda – veće čestice, suspendirane fine čestice i otopljene tvari. Duljina i način transporta klastičnog sedimenta utječe na zaobljenost i sortiranost.

Prestankom djelovanja sila koje omogućavaju transport ili promjenom kemijskih uvjeta (koncentracija, sastav, pH) dolazi do taloženja. Okoliš taloženja: kontinentalni (rijeke, jezera, nizine, pustine); prijelazni (delte ili estuarij – ljevčasto riječno ušće) marinski okoliš (uz obalu ili duboko)-

### Dijageneza

Prirodno očvršćivanje sedimentnih stijena. Obuhvaća sve mehaničke i kemijske promjene u sedimentu. Najvažniji dijagenetski proces - **litifikacija** (okamenjivanje) - od nevezanog taloga nastaje čvrsta stijena. Litifikacija se sastoji od zbijanja i cementacije. Zbijanje - prekrivanje novim slojem sedimenta, istiskivanje vode, sloj postaje kompaktniji, manja poroznost. Cementacija - u vodi kojom je rastresiti sediment potopljen nalaze se otopljeni ioni - kemijska precipitacija materijala između zrna povezuje sediment u stijenu. Najčešći klasti su kvarc, glinenci, tinjci, dok je najčešće vezivo kalcit.

### Mikrostruktura sedimentnih stijena → Klastične i neklastične

**Klastične** — sastavljene od čestica nastalih razaranjem drugih stijena

Mogu biti vezane i nevezane. Vezane se sastoje se od klasta (grubih čestica) i matriksa (finih čestica) od alotigenih minerala (nastalih fizičkim trošenjem stijena) te cementa od autigenih minerala (nastalih kristalizacijom iz otopine). Vezane klastične stijene dijele se prema vezanosti (vezane i nevezane), obliku zrna (koji može biti angularan ili sferičan) i veličini klasta (>2 mm, 2 mm-63 um, <63 um)

Klastiti mogu biti:

Krupno-zrnati klastiti (ruditi) klasti >2 mm. Šljunak (nevezani zaobljeni klasti), konglomerati (vezana stijena sa zaobljenim klastima), kršje (nevezani angularniklasti), breče (vezana stijena s angularnim klastima). Srednje-zrnati klastiti (areniti) 63 um - 2 mm Pijesak (nevezan), pješčenjak (vezan) Kvarc i glinenci cementirani glinom. Sitno-zrnati klastiti (lutiti) klasti < 63 um. Silt, siltiti - feldspati, kvarc i tinjci vezani amorfnim opalom i kriptokristaliničnim kalcedonom. Glina, šejlovi - glina i kvarc Mulj, muljnjiaci-glina.

### Neklastične

Neklastične - kemogene, nastale kristalizacijom i taloženjem iz otopine i organogene - nastale taloženjem organskih tvari ili anorganskih skeletnih dijelova organizama. Kemogene - precipitacija zbog smanjenja volumena otapala isparavanjem - plitke vodene mase gips, anhidrit, halit, vapnenac, dolomit, čert (kriptokristalinični kvarc). Biogene - od ostataka organizama Vapnenac, dijatomejska zemlja, ugljen i nafta.

### Stratifikacija

Osnovna značajka sedimentnih stijena je slojevitost, stratifikacija. Slojevi se sastoje od ploča - moguće ih razlikovati zbog promjena u boji.

Najčešće su planparalelne ali mogu biti i nepravilne. Iako su slojevi izvorno vodoravni i ravni, djelovanjem geoloških procesa nerijetko postaju kosi i valoviti.

### Metamorfne stijene, postanak

Metamorfoza - promjene koje nastaju povećanjem temperature i tlaka te djelovanjem mineralnih otopina na stijene. Dolazi do mijenjanja strukture stijena, sastava ili oboje. Promjene se zbivaju unutar Zemljine kore.

Glavni čimbenici metamorfoze:

Sastav ishodišne stijene

Temperatura (zbog geotermalnog gradijenta, utiskivanja magme u stijenu i trenja duž rasjednih linija.

Tlak - litostatski(jednako u svim smjerovima), usmjereni (pretežito u određenom smjeru) i smični

Kemijski aktivan fluid (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S) magmatskog podrijetla, vrsta metasomatoze

### Tipovi metamorfoze

Prema prevladavajućem čimbeniku:

Kataklastični (prevladavajući p)

Termalni (prevladavajuća T) Kora

Dinamotermalni (oba čimbenika)

Prema obimu i mjestu metamorfoze:

Regionalni - p & T (20000 atmosfera & 300-400 °C)

Kontakti (termalni, intruzije, lokalnog karaktera 100 - 850 °C)

**Podjela metamorfnih stijena: regionalne** (nastale pokretima u dubini Zemljine kore, veća područja) i **kontaktne** (nastale ubrizgavanjem magme u okolne stijene).

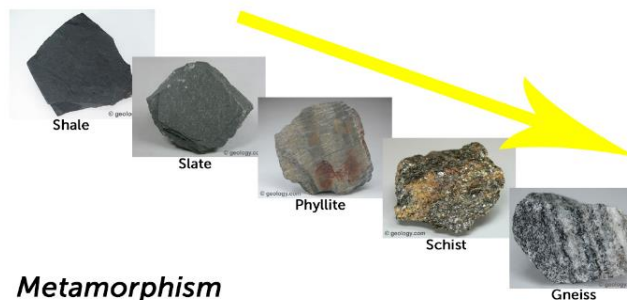
### Mikrostruktura

Tlak se odražava i na mikrostrukturu.

Tlak jednak u svim smjerovima → nasumična orijentacija štapičastih i lističavih minerala

Tlak usmjeren → prekristalizacija pod utjecajem kompresijskog

Kontaktni metamorfizam - nasumična orijentacija  
Regionalni metamorfizam - folijacijska mikrostruktura naprezanja - štapičasti i lističavi minerali rastu u smjeru okomitom na tlak pa su orijentirani jednoliko.



### Stupanj metamorfoze

Osim o izvornoj stijeni vrsta metamorfne stijene ovisi i o stupnju metamorfoze.

Slika 6. Primjer metamorfoze is šejla (shale) do gnajsa (gneiss).

### Metamorphism

### Najvažnije metamorfne stijene

Mramor - stijena niskog stupnja metamorfoze vapnenca (nastaje kontaktnom metamorfozom)

Kvarcit - stijena srednjeg do visokog stupnja metamorfoze pješčenjaka

Gnajs, stijena visokog stupnja metamorfoze granita, andezita ili šejla

### Kemijske i fizikalne metode sinteze nanomaterijala i metode napredne karakterizacije istih

#### Kemijske sinteze

Nekoliko relevantnih:

#### Mehanokemijska

Mehaničkom silom do kemijske reakcije. Ishodi kemijskih reakcija se određuju upotrebom mehaničkih inicijacija za usmjeravanje reaktivnih molekula na određena molekularna mjesta. Prednosti (otapala?, kinetika?, efikasnost?) Mane (onečišćenje? kinetika?, efikasnost?, praćenje?)

**Hidrotermalna** (solvotermalna) Tlakom (i temperaturom) do kemijske reakcije. Heterogena reakcija u otapalu zbog utjecaja povišenog tlaka i temperature tijekom određenog vremena. Prednosti (otapala?, kinetika?, modifikacije?) Mane (reaktori?, onečišćenje? morfologija?, efikasnost?, praćenje?)

#### Sol-gel:

Kemijska priprava krutina uz zadržavanje koloidne homogenosti sustava. Postupak omogućuje ekonomičnu pripravu prašaka (i filmova) iz kojih kristalizira materijal kontrolirane homogenosti i sastava pri nižim temperaturama. Priprava se temelji se na stvaranju homogene trodimenzionalne amorfnе mreže (gela) geliranjem iz koloidne otopine (sola), hidrolize SiO-R veze, polikondenzacije uz izdvajanje vode (vodena kondenzacija) ili polikondenzacije uz izdvajanje alkohola (alkoholna kondenzacija). Prednosti (otapala?, kinetika?, modifikacije?, optimizacija?, morfologija?, nanošenje?) Mane (alkoksidi?, sustavi?, praćenje?) Kontrolirajući faktori: PH, katalizatori (vrsta (kiseli, bazni), koncentracija), molarni odnos H<sub>2</sub>O / Si(R), temperatura, vrijeme reakcije, koncentracije reagensa, vrsta alkoksida / soli, čistoća reaktanata, kompleksatori, uvjeti miješanja, sušenja, starenja.

Način sušenja definira produkt:

Polagano sušenje → prašci

Brzo sušenje → nanoprašci

Dip coating → tanki filmovi

Spin coating → tanki filmovi

Spray coating → tanki filmovi

Polagano/brzo sušenje -> ispućani filmovi ili monolitna tijela

Polagano/brzo sušenje s dodacima -> manje ispućani filmovi ili manje ispućana .monolitna tijela

Liofilizacija ili superkrićno sušenje -> visokoporozni prašci ili NEispućani filmovi ili NEispućana monolitna tijela

#### Fizikalne metode sinteze

Nekoliko relevantnih: CVD, PLD, ALD, MS..

CVD -> ALD

Reakcija „jedno po jedno“

Prednosti: atomska kontrola (debljine), osjetljivost, preciznost

Mane: spora, skupa, zahtjevna, čistoća!

CVD -> EBE -> LTE

**Prednosti:** kontrola (debljine), osjetljivost, preciznost

**Mane:** spora, skupa, zahtjevna

PLD -> SPAD

PLD → koristi laserske impulse velike snage (obićno ~ 10<sup>8</sup> W/cm<sup>2</sup>) za taljenje, isparavanje i ioniziranje materijala s površine mete. Ovaj događaj "ablacije" stvara prolazni, vrlo svijetao oblak plazme (*plasma plume*) koji se širi velikom brzinom od površine mete. Odstranjeni materijal sakuplja se na odgovarajuće postavljenu podlogu na kojoj se kondenzira i raste tanki film.

Magnetronsko rasprašenje (MS, engl. Magnetron Sputtering) je proces fizikalne depozicije para materijala (PVD, Physical Vapor Deposition) u kojem se stvara plazma, te se pozitivno nabijeni ioni iz plazme ubrzavaju elektrićnim poljem prema negativno nabijenoj elektrodi, tj. "meti". Postupak se temelji na rasprašenju materijala, a ukljućuje izbacivanje atoma iz željenog materijala (mete), te kondenzaciju izbaćenih atoma na podlogu, u uvjetima visokog vakuuma. Ova tehnika omogućuje depoziciju tankih filmova na niskim temperaturama s dobrim optićkim i elektrićkim svojstvima. Posebna prednost je primjena na velike površine.

#### Spektroskopija

Definicija - znanost koja proućava djelovanje elektromagnetskog zraćenja i materije, daje informacije o građi i sastavu tvari, njezinoj temperaturi, tlaku, dinamici, itd. a najšire se koristi u analitićke svrhe

Što nam treba: **Izvor zraćenja, uzorak, monokromator i detektor.**

Princip rada:

Elektromagnetsko zračenje se iz izvora usmjerava na uzorak, koji može apsorbirati, raspršiti, ili reflektirati svjetlo. Ako uzorak emitira zračenje, izvor zračenja je sam uzorak. Zračenje sa uzorka se vodi prema monokromatoru, koji propušta samo jednu valnu duljinu prema detektoru. Detektor primljeno zračenje pretvara u signal, koji se može zapisati kao spektar (Fourierove transformacije)

Podjela:

- rotacijska spektroskopija
- vibracijska spektroskopija
- elektronska spektroskopija

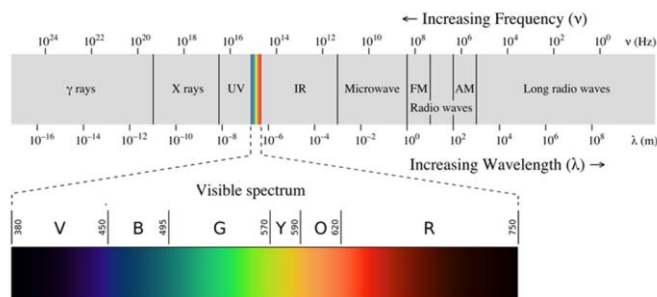
Elektromagnetsko zračenje

**Definicija:** prilikom grijanja nekog tijela, u njega se ulaže energija i atomi počinju titrati jer prelaze u pobuđena stanja (energija im se povećava). Jezgre atoma nose električne naboje, pri titranju atoma dolazi zapravo do titranja električnih naboja, oko električnog naboja uvijek postoji električno polje, a ako se električni naboj giba, onda postoji još i magnetsko polje. EM valovi se mogu širiti vakuumom (Maxwell 1865).

EM valovi → električni naboj koji titra predstavlja izvor elektromagnetskog vala U EM valu, smjerovi E i M polja su međusobno okomiti a smjer širenja je okomit na E i M transverzalni. Promjenljivo magnetsko polje B stvara promjenljivo električno polje E. Promjenljivo električno polje E stvara promjenljivo magnetno polje B.

Što spada u elektromagnetsko zračenje:

- Radiovalovi
- Mikrovalovi
- Infracrveno zračenje
- Vidljivo zračenje
- Ultraljubičasto zračenje
- X- zračenje
- Gama zračenje



Slika 7. Spektar EM zračenja.

EM val nosi ENERGIJU, MOMENT i KUTNI MOMENT

- BRZINA kretanja kroz vakuum je c - brzina svjetlosti 3 10e<sup>8</sup> km/s
- Energija EM zračenja kvantificirana
- Kvant EM zračenja je FOTON (nema masu)
- Planck-Einstein: **E=hν**

Spontana/Stimulirana emisija - sustav u pobuđenom stanju snižava energetske stanje spontanim/stimuliranim emitiranjem fotona (Bohrov uvjet) (emitirani i ulazni fotoni koherentni: jednaku energiju, fazu, smjer i usmjerenje). **Rayleighovo raspršenje** - foton koji odlazi od sustava ima istu energiju kao i ulazni, ali različit smjer. Sustav zadržava energiju. **Ramanovo raspršenje** - foton koji odlazi od sustava nema jednaku energiju kao i ulazni. Sustav dobiva ili gubi energiju: odgovara razlici energija fotona. Raspršenje

- odlazni foton ima nižu energiju od ulaznog – Stokesovo raspršenje
- odlazni foton ima višu energiju od ulaznog - Antistokesovo raspršenje.

**Ionizacija** - foton se apsorbira - emitira se elektron. Energija fotona je jednaka sumi energija vezanja i kinetičke en. elektrona i razlici en. sustava prije i posije ionizacije.

**Augerov efekt**- foton se apsorbira na sustav pobuđivanjem elektrona u neko pobuđeno stanje. Sustav se relaksira emisijom valentnog elektrona. Različito od ionizacije jer emitirani elektroni imaju točno određene kinetičke energije.

**Comptonov efekt** - foton se neelastično sudari s elektronom -pri čemu se dio energije fotona prenese na elektron. Stvaranje parova - interakcijom fotona s materijom stvaraju se parovi čestica-antičestica (elektron-pozitron). Energija fotona troši se na masu para i na njihovu kinetičku energiju. Stvaranje . parova se može dogoditi samo onda kada je energija fotona veća od energije koja je ekvivalentna masi para.

**Spektroskopije - UV-VIS**

Ultra-ljubičasta i vidljiva spektroskopija (UV-VIS) - tehnika analize temeljena na absorpciji i/ili refleksiji u ultraljubičastom i vidljivom dijelu EM spektra. U vidljivom dijelu absorpcija i/ili refleksija opaža se kao boja. Do absorpcije u ovom dijelu spektra dolazi uslijed elektronskih prijelaza. Absorpcija - mjerenje prijelaza iz osnovnog stanje prema pobuđenom .Fluorescencija - mjerenje prijelaza iz pobuđenog stanje prema osnovnom.

Lambert Beerov zakon i absorbcija:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\epsilon c l} \qquad A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon c l$$

**Spektroskopije - FTIR**

Infra-crvena (IR) - Blisko, srednje, daleko IR je absorpcijska i/ili emisijska tehnika - kruto/tekuće/plinovito - transmisija/refleksija koja simultano prikuplja podatke visoke rezolucije u širokom području i valnih duljina. Furieova transformacija -matematički proces za konverziju podataka na razini vremenske-frekvencijske domene. ZRAČENJE SE PRETVARA U GIBANJE (VIBRACIJE) MOLEKULA:STEZANJE (stretching), SAVIJANJE (bending), ROTACIJA (rotation), LJULJANJE (rocking), NJIHANJE (wagging), UVIJANJE (twisting)



**Spektroskopije - NMR**

Nuklearna magnetska rezonanca (NMR) - apsorpcija radiofrekvencijskoga zračenja (RF) pri prijelazu između kvantnih stanja atomskih jezgri neke tvari koja se nalazi u jakom magnetskom polju. Dopuštene su samo neke orijentacije u magnetskom polju (zakoni kvantne mehanike) atomske jezgre sa spinom  $\frac{1}{2}$  (H, C, P, F) -> paralelna i antiparalelna orijentacija. Energija prijelaza ovisi o neposrednom kemijskom okruženju apsorbirajuće jezgre. Atomske jezgre elemenata imaju kutni moment nazvan spin (vrtnja jezgre oko vlastite osi) i sa time povezan magnetski moment jezgre. U homogenom magnetskom polju os vrtnje jezgre otklonit će se pod nekim kutom s obzirom na smjer polja, pa će se jezgra ujedno okretati (precesirati) oko osi magnetskoga polja.

**Spektroskopije – MS**

Masena spektroskopija (MS) - tehnika kojom se analiziraju molekule na temelju odnosa mase i naboja. Prvi korak pri analizi molekula je ionizacija molekula u ionizatoru. Nastali ioni se provode kroz analizator, koji razdvaja ione u prostoru i/ili vremenu. Iz analizatora, ioni idu na detektor gdje proizvode električni signal.

**Kromatografija**

Podjela prema fizičkom stanju faza:

Tekućinska kromatografija: Adsorpcijska (tek./čvr.; TLC, HPLC), lonska, Ekskluzijska, Particijska (tek./tek.)

Plinska kromatografija: plinsko/tekuće, plinsko/čvrsto

Superkritična fluidna kromatografija

Podjela prema obliku sustava:

Kromatografija na stupcu

Planarna kromatografija, npr. TLC

Podjela prema mehanizmu razdvajanja:

Ionoizmjenjivačka (ionska) kromatografija

Ekskluzijska kromatografija

**Spektroskopije općenito**

Pojmovi vezani uz spektroskopije i kromatografije:

Signal. Šum. Točnost. Preciznost. Ponovljivost. Osjetljivost. Rezolucija. Količina i faza uzorka. Uparivanje metoda: GC-MS, GC-FTIR,...

**Uzorkovanje**

Uzorak je dio tvari za koju se traži određena analitička informacija. Uzorak mora biti reprezentativan dio materijala koji se analizira dakle on mora biti homogen. tekući uzorak treba homogenizirati mućkanjem, čvrstu tvar izmrviti i izmiješati, za analizu uzima se samo dio. Prije sustavne analize uzorak vizualno ispitati, tekućina, boja i miris i izmjera pH, talog — boja i izgled (npr. kristaliničan, želatinozan, itd.).

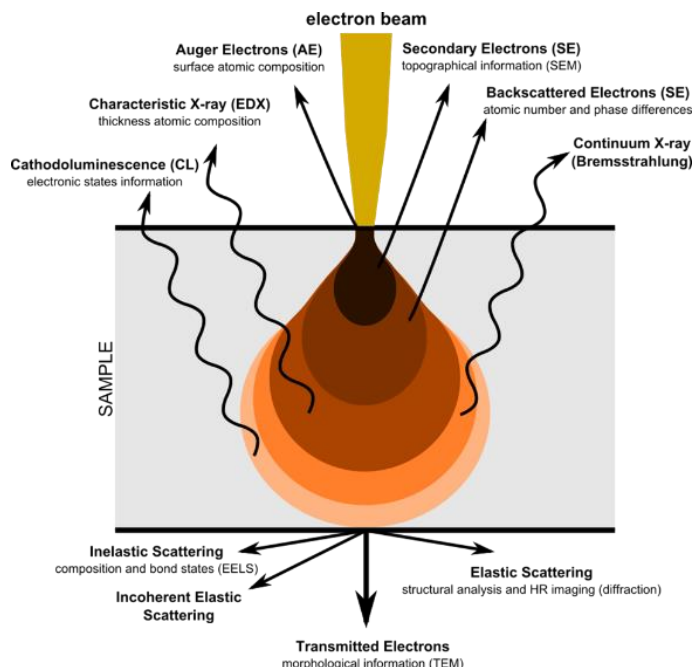
Uzorkovanje je dio analitičkog procesa kojim se izdvaja jedna ili više porcija (aliquota) iz materijala dobivenog na analizu. Adekvatno uzorkovanje treba osigurati da sastav uzorka bude isti kao i prosječni sastav materijala koji se ispituje. Egzaktne metode uzorkovanja su propisane industrijskim standardima za svaki materijal. Realni materijali koji dolaze na analizu su heterogeni pa je potrebno provesti pouzdano uzorkovanje. Jedino u slučaju homogenih uzoraka su manipulacije s uzorcima jednostavne i izravne (npr. tekućine i plinovi).

**SEM**

Skenirajući, pretražni elektronski mikroskop služi za proučavanje reljefa površine uzorka koji mogu biti i za elektrone nepropusni.

Sustavom elektronskih kondenzorskih leća elektroni se fokusiraju u vrlo uzak snop, koji se otklonskim elektronskim lećama usmjerava na površinu uzorka i tako ju pretražuje točku po točku

Djelovanje snopa na površinu uzrokuje emisiju sekundarnih elektrona, koje je u emisijskom načinu rada moguće registrirati kao sliku na zaslonu



**Slika 8.** Interakcija elektronskog snopa s uzorkom.

**Srodne tehnike**

Dinamička difrakcija

Elektronska i neutronska difrakcija

Raspršenje rendgenskog zračenja pri malom kutu (Small-Angle X-ray Scattering, SAXS)

Raspršenje rendgenskog zračenja pri malom kutu uz okružujući upadni kut (Grazing-Incidence Small-Angle X-ray Scattering, GISAXS)

Raspršenje rendgenskog zračenja pri širokom kutu (Wide-Angle X-ray Scattering, WAXS).

### Spektroskopske i spektrometrijske tehnike - emisijske i apsorpcijske

Emisijske: Rendgenska fluorescencijska analiza (X-ray Fluorescence, XRF) - dvije izvedbe, energijski razlučujuća rendgenska fluorescencija (Energy-Dispersive X-ray Fluorescence, EDXRF) i rendgenska fluorescencija razlučivanjem valnih duljina (Wavelength-Dispersive X-Ray Fluorescence, WDXRF). Elektronska mikroanaliza ili mikroanaliza elektronskom probom (Electron Probe Microanalysis, EPMA) - također dvije izvedbe, energijski razlučujuća, EDS, i s razlučivanjem valnih duljina, WDS. Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS).

Apsorpcijske: Spektroskopija rendgenske apsorpcije fine strukture (X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy, XAFS), proširena spektroskopija rendgenskom apsorpcijom fine strukture (Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy, EXAFS), rendgenska apsorpcije strukture blizu praga (X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES, NEXAFS) i spektroskopija rendgenske apsorpcije fine strukture proširena na površinu (Surface-Extended X-ray Absorption Fine Structure, SEXAFS). Rendgenska radiografija

### Vremenski razlučiva, dinamička difrakcija

Postupak pridobivanja serije difraktograma u funkciji vremena, temperature, tlaka, mehaničkog naprezanja i kemijske reakcije do koje dolazi izlaganjem materijala neambijentalnoj atmosferi. In-situ analiza - uvjeti se mijenjaju tijekom analize - uvid u fazne, strukturne i mikrostrukturne promjene tijekom promjene uvjeta. Moguće odrediti tijek procesa tijekom reakcija i transformacija u čvrstom stanju te kinetičke parametre ovih procesa. Konvencionalni izvori zračenja i detektori ali bolje izvori zračenja visokog intenziteta (sinkrotron) i brzi detektori

### Visokotemperaturna difrakcija

Procesi pri visokim temperaturama, odnosno fazne i strukturne promjene koji se pri visokim temperaturama zbivaju, od najveće su tehničke važnosti. Stoga je visokotemperaturna dinamička difrakcija najčešća i najvažnija dinamička metoda. Uzorak se zagrijava pomoću grijače vrpce, najčešće platinske, a difraktometar osim uobičajenih elektroničkih komponenti ima dodatni sklop za kontrolu temperature.

### Difrakcija pri visokim tlakovima

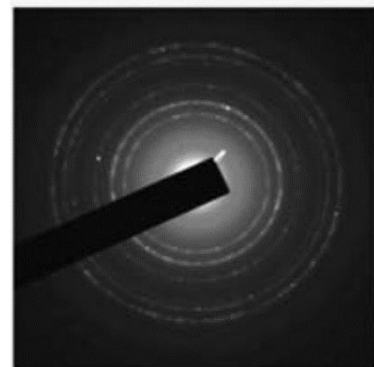
Visoki tlakovi - smanjene međuatomske udaljenosti. Reproduciranje uvjeta nastanka minerala u zemljinom plaštu. Za niže tlakove (do 600 MPa) plinske tlačne ćelije. Za više tlakove (do 1100 GPa) dijamantne ćelije. Mala ćelija - malen uzorak - vrlo fokusirana zraka - sinhrotronski izvor.

### Difrakcija u neambijentalnoj atmosferi

Difrakcija u neambijentalnoj atmosferi omogućava bolje razumijevanje reakcija raspada ili reakcija čvrsto plinovito Stjecanje uvida u međufaze koje se pojavljuju tijekom procesa a koje se na drugi način ne mogu opaziti, u faze koje su u ambijentalnim uvjetima nestabilne ili ograničeno stabilne. Koriste se mikroreaktorske ćelije.

### Elektronska difrakcija

I elektroni podložni difrakciji i u interakciji s kristalnom strukturom mogu stvoriti difraktogram. Drugačiji fizikalni proces ali difraktogrami se mogu interpretirati na temelju teorije rendgenske difrakcije. Difrakcija se zbiva u elektronskom mikroskopu. Elektroni se mogu puno bolje fokusirati - moguća difrakcija s vrlo malog monokristala. Male valne duljine (pm) Mali raspon kutova za zadovoljenje Braggova zakona, ( $\pm 4^\circ$ ). Zbog malog kutnog područja mala točnost i preciznost. Male dubine penetracije elektrona - samo u transmisijskom elektronskom mikroskopu - tanki uzorci

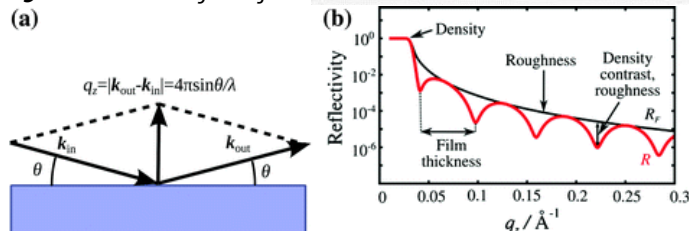


Slika 9. Elektronska difrakcija.

### Rendgenska reflektometrija (XRR)

Moguće modelirati krivulju i prikupiti informaciju o debljini sloja, kao i o hrapavosti.

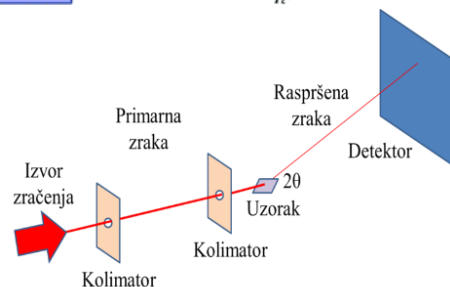
Slika 10. Princip snimanja i obrade XRRa



### Raspršenje rendgenskog zračenja pri malom kutu (SAXS)

Raspršenje pri kutovima, tipično u rasponu od  $0.1$  do  $10^\circ$ . Kutno područje s informacijama o mezostrukтури djelomično uređenih sustava i makromolekulama. Informacija o superstrukтури, defektima u materijalu, uređenosti čvrstih otopina, veličini pora i si. te obliku i veličini makromolekula, proteina, virusa i si. Značajke s dimenzijama znatno većim od valne duljine zračenja odnosno dimenzijama  $\sim 10 - 1000 \text{ \AA}$

Slika 11. SAXS



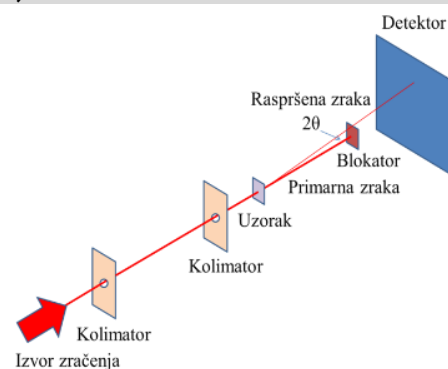
Mjerenje se sastoji od obasjavanja preparata monokromatskom zrakom rendgenskog zračenja pri čemu većina zračenja prolazi kroz uzorak a manji dio biva raspršen. Raspršene zrake detektiraju se na dvodimenzionalnom detektoru

postavljenom iza preparata, okomito na smjer upadne zrake. Nastali obrazac prikazuje se kao ovisnost intenziteta raspršenja,  $I$ , o vektoru raspršenja,  $q$  ( $A^{-1}$ ),  $q=2n/d$

### Raspršenje rendgenskog zračenja pri malom kutu uz okružujući upadni kut (GISAXS)

Tehnika slična s SAXS ali razlika u geometriji SAXS transmisijska, GISAXS je refleksijska metoda. Mala dubina prodiranja zračenja - uglavnom za karakterizaciju tankih filmova.

Slika 12. GISAXS



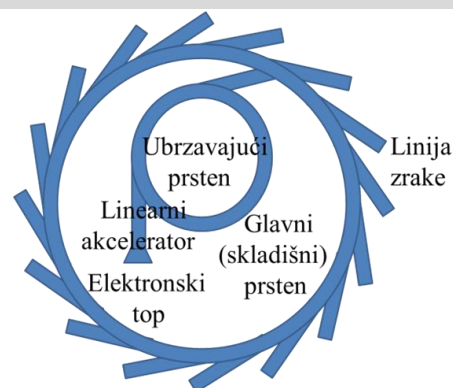
### Raspršenje rendgenskog zračenja pri širokom kutu (WAXS)

Često se navodi kao tehnika komplementarna SAXS S WAXS se registrira raspršenje u širokom rasponu kutova kako bi se pridobile informacije o strukturi. Difrakcijska metoda, uzorak mora biti kristaličan. Nekad se WAXS i PXRD navode kao istoznačni nazivi. Smisleno koristiti naziv WAXS samo za transmisijsku geometriju. Koristi se pri karakterizaciji polimera, posebice stupnja kristaličnosti, pri karakterizaciji tankih filmova, posebice njihove teksture (preferirane orijentacije), debljine i naprezanja.

### Sinkrotron

Kružni akcelerator čestica koji ima izvor visokofokusiranog zračenja visokog intenziteta. Od esencijalne važnosti za pojedine metode. U sinkrotronu se nabijene čestice, najčešće elektroni, pomoću niza magneta ubrzavaju gotovo do brzine svjetlosti i usmjeravaju u kružnu putanju. Pri svakom skretanju čestica (kako bi ostale na kružnoj putanji) dolazi do emisije EM zračenja, uključujući i rendgensko zračenje visokog intenziteta. Energija zračenja ovisi o brzini čestica te je tim veća što su čestice brže.

Slika 13. Sinkrotron (shematski prikaz)



### Rendgensko zračenje nastalo u sinkrotronu

Intenzitet nekoliko redova veći u odnosu na zračenje nastalo u rendgenskoj cijevi. Valna duljina zračenja može se podešavati što omogućava korištenje zračenja valnih duljina u području veličina atoma, molekula i kemijskih veza. Rendgenska zraka je znatno uža a divergencija manja. Izuzetna svojstva - posve nove aplikacije rendgenske difrakcije. Značajna poboljšanja strukturne karakterizacije i povećanje osjetljivosti detekcije komponenti. Brza mjerenja - istraživanje kinetike vrlo brzih procesa u dinamičkim uvjetima. Širok spektar valnih duljina zračenja - proširenje područja istraživanja na biološke molekule.

### Rendgenska fluorescencijska analiza (XRF)

Temelji se na fotoelektričnom efektu → metoda rendgenske fluorescencije (rendgenske spektrometrije sa sekundarnim pobuđivanjem). Neelastični sudar rendgenskog zračenja i elektrona unutarnje ljuske - rendgensko zračenje predaje svu svoju energiju elektronu što izaziva njegovo izbacivanje iz ljuske. Slijedi popunjavanje vakancije elektronom iz više ljuske pri čemu se emitira sekundarno zračenje ili fluorescencija. Ozračen materijal emitira rendgensko zračenje valnih duljina karakterističnih za atome od kojih je građen.

XRF - mjerenje

Ozračivanja preparata kontinuiranim rendgenskim zračenjem koje ima energiju dovoljnu za izbacivanje elektrona iz unutarnjih ljuski atoma koji izgrađuju analizirani materijal. Pri popunjavanju vakancija emitira se rendgensko zračenje valnih duljina karakterističnih za atome u materijalu. Detektor registrira valnu duljinu ili energiju te intenzitet emitiranog zračenja. Kvalitativna analiza - na temelju položaja maksimuma. Kvantitativna analiza - usporedbom površina maksimuma s intenzitetima standarda uz korekcije matričnih efekata.

### Elektronska mikroanaliza, mikroanaliza elektronskom sondom (EPMA)

Slična XRF, osnovna razlika - umjesto rendgenskim zračenjem pobuda se vrši elektronima i u elektronskom mikroskopu. Mogućnost finog fokusiranja zrake elektrona u vrlo mali volumen uzorka (nekoliko desetaka  $\mu\text{m}^3$ ) - zato je mikroanaliza. Nizak prag detekcije, do 10 ppm. Registracija isto u ovisnosti o valnoj duljini zračenja (WDXS) ili o energiji zračenja (EDXS).

### Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS)

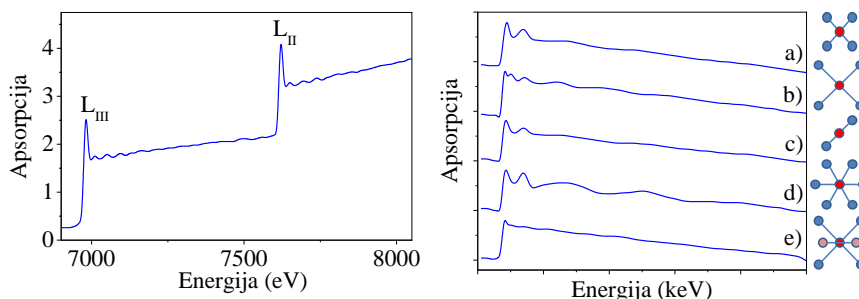
Temelji se na pobuđivanju emisije elektrona rendgenskim zračenjem te detekciji energije i količine ovih elektrona. Kinetička energija ( $E_k$ ), odnosno brzina, elektrona koji napuštaju uzorak ne odgovara energiji ionizacije, već razlici između energije upadnog zračenja i energije ionizacije ( $E_i$ ). Mjeri se kinetička energija elektrona i iz nje računa energiju ionizacije:

### XAFS, EXAFS, XANES (NEXAFS), SEXAFS

Metode rendgenske apsorpcijske spektroskopije baziraju se na mjerenju apsorpcije rendgenskog zračenja u ovisnosti o energiji. Tehnička izvedba: Energija rendgenskog zračenja koje pada na uzorak se kontinuirano mijenja (povećava). Kao izvor zračenja za ovih metoda koristi se sinkrotron (omogućava podešavanje energije zračenja a intenzitet zračenja omogućava zračenje kroz mikrometarski sloj materijala). Mjeri se transmitirano zračenje. Kad upadno rendgensko zračenje dosegne apsorpcijski prag nekog od atoma u materijalu dolazi do izbacivanja elektrona iz ljuske. Pri tome apsorpcija dramatično raste, odnosno dolazi do pada intenziteta transmitiranog zračenja.

### Spektroskopija rendgenske apsorpcije fine strukture (XAFS)

Mjerenje transmitirane energije u rasponu nižem od najniže ionizacijske energije do najviše ionizacijske energije unutarnjih elektrona atoma prisutnih u uzorku. Svaki element ima različit niz apsorpcijskih pragova, odnosno ionizacijskih energija, pa je apsorpcijski spektar svakog elementa jedinstven što omogućava identifikaciju pojedinih elemenata u materijalu. Materijal ne mora biti kristaliničan pa se osim krutina mogu istraživati i kapljevine i plinovi.



Slika 14. XAFS spektar Slika 15. EXAFS spektar

**Proširena spektroskopija rendgenskom apsorpcijom fine strukture (EXAFS)**

Na apsorpcijskom spektru se pri energijama višim od apsorpcijskog praga pojavljuju slabe periodičke oscilacije apsorpcije koje nastaju interferencijom primarnog fotoelektronskog vala (od apsorbirajućeg atoma), i fotoelektronskog vala nastalog povratnim raspršenjem primarnog vala na susjednim atomima (ka apsorbirajućem atomu). Ove oscilacije stoga sadrže informaciju o lokalnoj radijalnoj distribuciji atoma (do približno 5Å oko apsorbirajućeg atoma).

EXAFS spektri imaju amplitudu koja iznosi tek nekoliko postotaka ukupne apsorpcije i prikazuju se kao ovisnost apsorpcije o energiji u području energija oko apsorpcijskog praga. Frekvencija oscilacija ovisi o udaljenosti i vrsti susjednih atoma. Amplituda ovisi o broju, vrsti i rasporedu susjednih atoma. Jednostavno atomno okruženje - može se vrlo precizno odrediti međusobne udaljenosti i koordinacija atoma. Ako je raspored susjednih atoma kompleksan dolazi do superpozicije oscilacija - spektar nije jednostavno interpretirati. Frekvencija EXAFS oscilacija ovisi o udaljenosti između atoma i vrsti atoma. Male udaljenosti - manje frekvencije (šire periode), Veće udaljenosti - veće frekvencije (kraće periode).

Različiti atomi - različite frekvencije. Amplitude na EXAFS spektru ovisi o broju atoma u prvoj koordinacijskoj sferi i simetriji koordinacijske sfere Veća koordinacija - veća amplituda. Simetrično raspoređeni atomi -veća amplituda.

Budući da su EXAFS spektri superponirani na apsorpcijsku krivulju EXAFS krivulje se često dodatno matematički obrađuju kako bi se ekstrahirao signal nastao povratnim raspršenjem. Apsorpcijska funkcija se utočni na polinom i odbije od izmjerene krivulje, spektar se normalizira i transformira Fourierovom transformacijom dobiva se ovisnost  $k^3x$  o  $k$  ( $k$  vektor funkcije fotoelektronskog vala a  $x$  normalizirani signal).

**Rendgenska apsorpcija strukture blizu praga (XANES) i spektroskopija rendgenske apsorpcije fine strukture proširena na površinu (SEXAFS)**

Reflektirano zračenje, mali kut i plitko prodiranje zrake-SEXAFS.

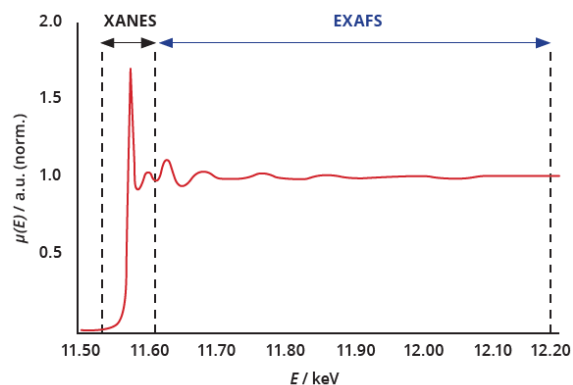
Informacije o uređenosti kratkog doseg na površini.

EXAFS se bazira na visokoenergetskom području apsorpcijskog spektra (počevši od oko 150 eV iznad apsorpc. praga)

XANES koristi niskoenergetsko područje od svega 5-150 eV iznad apsorpcijskog praga.

Energije niže, odnosno valne duljine veće, u ovom području dolazi do višestrukih raspršenja.

Osim koordinacije i geometrijskih distorzija XANES omogućava određivanje oksidacijskog stanja.



Slika 16. Područje XANESa i EXAFSa

**Rendgenska radiografija**

Primarno u medicini ali i u karakterizaciji materijala Dobra strana – nedestruktivnost. Rendgensko ili  $\gamma$  zračenje koristi za penetraciju u čvrste objekte kako bi se procijenila njihova debljina, homogenost ili kvaliteta zavarenog spoja te uočilo pukotine ili druge nesavršenosti. Metoda se temelji se na proporcionalnosti debljine i gustoće materijala i apsorpcije rendgenskog zračenja.

**Literatura**