

Univerzita Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta

Katedra experimentální fyziky



Bakalářská práce

Teplotní a mechanické transformace přírodních FeS₂ struktur (mössbauerovská studie)

Autor	Karolína Kalusová
Vedoucí práce	doc. RNDr. Jiří Pechoušek, Ph.D.
Studijní obor	Nanotechnologie
Forma studia	Prezenční
Rok	2020

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora	Karolína Kalusová
Název práce	Teplotní a mechanické transformace přírodních FeS ₂ struktur (mössbauerovská studie)
Typ práce	bakalářská
Pracoviště	Katedra experimentální fyziky
Vedoucí práce	doc. RNDr. Jiří Pechoušek, Ph.D.
Rok obhajoby práce	2020
Počet stran	49
Počet příloh	1
Jazyk	český
Abstrakt	Bakalářská práce pojednává o studiu přírodních FeS ₂ struktur a jejich teplotních a mechanických transformacích. Účelem této práce je odlišení dvou minerálů pyritu a markazitu pro následné využití v dalších mineralogických aplikacích, např. rozeznávání jednotlivých minerálů v horninových klastrech. Jako hlavní vyhodnocovací metoda byla použita Mössbauerova spektroskopie. Díky této metodě jsme oba minerály dostatečně odlišili. Výsledky transformací ukázali, že průběh transformací u obou minerálů je téměř totožný.
Klíčová slova	Mössbauerova spektroskopie, FeS ₂ , disulfid železnatý, pyrit, markazit, zahřívání, mletí

Bibliographical identification

Author's firstname and surname	Karolína Kalusová
Title	Thermal and mechanical transformation of natural FeS ₂ structures (Mössbauer study)
Type of thesis	bachelor
Department	Department of Experimental Physics
Supervisor	Doc. RNDr. Jiří Pechoušek, Ph.D.
Year of presentation	2020
Number of pages	49
Number of appendices	1
Language	czech
Abstract	The bachelor thesis deals with the study of natural FeS ₂ structures and their thermal and mechanical transformations. The purpose of this work is to distinguish two minerals pyrite and marcasite for subsequent use in other mineralogical applications, such as the recognition of individual minerals in rock clusters. Mössbauer spectroscopy was used as the main evaluation method. Thanks to this method, we have sufficiently distinguished both minerals. The results of the transformations showed that the transformations for both minerals is almost identical.
Key words	Mössbauer spectroscopy, FeS ₂ , ferrous disulfide, pyrite, marcasite, heating, grinding

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem předloženou bakalářskou práci vypracovala samostatně pod vedením doc. RNDr. Jiřího Pechouška, Ph.D., a že jsem použila zdrojů, které cituji a uvádím v seznamu použitých zdrojů.

V Olomouci dne

.....

podpis

Poděkování

Chtěla bych poděkovat vedoucímu práce doc. RNDr. Jiřímu Pechouškovi, Ph.D., za ochotnou pomoc, cenné rady a především za jeho čas. Dále bych chtěla poděkovat doc. Mgr. Vítovi Procházkovi Ph.D., za provedená XRD měření a Mgr. Vlastimilovi Vrbovi Ph. D., za jejich následné zpracování. V neposlední řadě bych chtěla poděkovat Mgr. Petrovi Novákovi Ph.D., za měření Mössbauerových spekter a Mgr. Tomášovi Ingrovi za provedené a upravené snímky ze SEM.

Obsah

Úvod.....	7
1. Teoretická část	8
1.1 Mössbauerova spektroskopie	8
1.1.1 Absorpce a emise	8
1.1.2 Mössbauerův jev	9
1.1.3 Geometrie měření.....	10
1.1.4 Hyperjemné interakce jádra	11
1.2. Disulfid železnatý (FeS ₂)	13
1.2.1 Pyrit.....	13
1.2.2 Markazit	15
1.3 Rešerše studia FeS ₂ pomocí Mössbauerovy spektroskopie.....	16
2. Experimentální část.....	19
2.1 Příprava vzorků	19
2.2 Použité vybavení	19
2.3 Seznam vzorků a jejich příprava	22
2.4 Měření vzorků	24
3. Výsledky a diskuze	26
3.1 Celé minerály	26
3.2 Drcené a mleté vzorky	27
3.3 Zahřívání vzorky	34
Závěr	43
Seznam použitých zdrojů.....	44
Seznam použitých zkratk a symbolů	47
Příloha 1	49

Úvod

Disulfid železnatý (FeS_2) je jeden z nejrozšířenějších sulfidů na planetě a můžeme ho najít téměř ve všech typech hornin. Tento minerál má také potenciál jako materiál pro výrobu nanočástic nebo nanotrubiček. [1] V přírodě se vyskytuje ve formě pyritu nebo markazitu. Pro další aplikace je tedy potřeba nějakým způsobem rozlišit o jakou formu se jedná a zda jsou nějaké rozdíly v jejich fyzikálním chování. Jelikož se jedná o přírodní materiál, tak je vhodné zkoumat chování za různých podmínek, kterým může být tento minerál v přírodě vystaven (vysoká teplota, mechanické opotřebení, atd.).

Hlavním cílem této bakalářské práce je efektivně odlišit pyrit a markazit. Zároveň také studium mechanických a teplotních transformací těchto minerálů. Samotné vzorky jsme připravovali z přírodního pyritu a přírodního markazitu. V rámci tohoto experimentu jsme použili zejména Mössbauerovu spektroskopie, kuličkový mlýn a laboratorní pec.

Cílem této práce je tedy současné studium Mössbauerovy spektroskopie (MS). V rámci tohoto cíle jsme studovali fyzikální základ MS, hlavní parametry typických spekter a nakonec také fitování (analýza) naměřených spekter.

První kapitola této práce se věnuje teoretické části, která slouží k uvedení do tématu. Obsahuje kapitolu o MS, dále obsahuje pojednání o disulfidu železnatém a jeho formách. Poslední část této kapitoly je rešerše dostupných článků a materiálů k tomuto tématu.

Druhá kapitola se věnuje experimentální části, kde představujeme použité techniky a vybavení. Zároveň tato kapitola obsahuje přesný postup experimentu, představení prekurzorů a jejich přípravu.

Poslední kapitola obsahuje dosažené výsledky a jejich diskuzi.

Hlavní technikou pro charakterizaci vzorků byla již zmíněná Mössbauerova spektroskopie z toho důvodu, že disulfid železnatý obsahuje poměrně velké množství atomů železa a jde tedy o velmi výhodnou a přesnou metodu pro naše měření. Jako doplňkovou techniku jsme použili XRD.

1. Teoretická část

1.1 Mössbauerova spektroskopie

Tato technika byla představena německým vědcem Rudolfem Mössbauerem v roce 1958, který za ni později obdržel Nobelovu cenu. Základem této spektroskopie je tzv. Mössbauerův jev.

1.1.1 Absorpce a emise

Pro pochopení Mössbauerova jevu je potřeba základních znalostí absorpce a emise gama-záření. Proces emise nastává při přechodu jádra z excitovaného stavu o energii E_1 do základního stavu s energií E_0 . Při tomto procesu z jádra odchází foton gama-záření s energií E_γ a hybností p_γ . Musí platit zákon zachování hybnosti a tím pádem určitou hybnost p získává i samotné jádro. Tuto hybnost můžeme vyjádřit následující rovnicí

$$p = mv = \frac{E_\gamma}{c}, \quad (1)$$

kde m je hmotnost jádra, v je rychlost jádra a c je rychlost světla. V případě emise má tato hybnost opačný směr než emitovaný foton. Získáním hybnosti zároveň jádro získá i energii E_r , která popisuje jeho zpětný ráz,

$$E_r = \frac{mv^2}{2}. \quad (2)$$

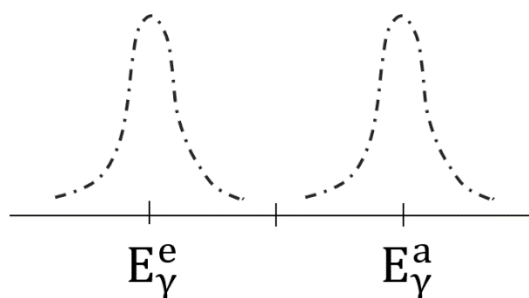
Ve skutečnosti tedy energie emitovaného fotonu E_γ není přímo rovna energii atomového přechodu, ale musíme ještě odečíst energii zpětného rázu E_r . Skutečnou energii emitovaného fotonu tedy vyjádříme vztahem

$$E_\gamma^e = E_1 - E_0 - E_r. \quad (3)$$

Totožná úvaha platí i v případě absorpce s tím rozdílem, že energii zpětného rázu připisujeme absorbuujícímu jádru, jeho energii můžeme zapsat vzorcem [2,3]

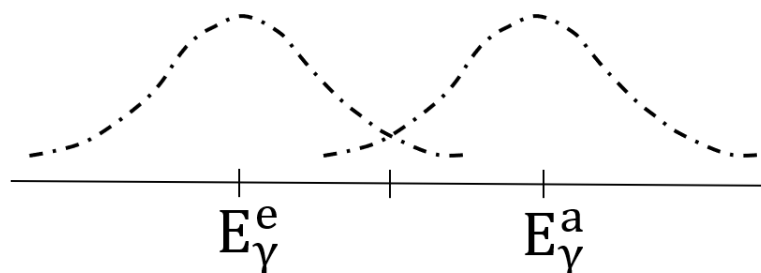
$$E_\gamma^a = E_1 - E_0 + E_r. \quad (4)$$

Pro to, aby proběhla rezonanční absorpce, se musí emisní i absorpční čára překrývat, ale ze vzorců (3) a (4) je jasné, že v případě volného nepohybujícího se jádra je to velmi málo pravděpodobné. Znázornění vzájemného posunutí emisní a absorpční čáry je na obrázku č. 1.



Obrázek č. 1 – Emisní a absorpční čára pro volné jádro. Upraveno z [2].

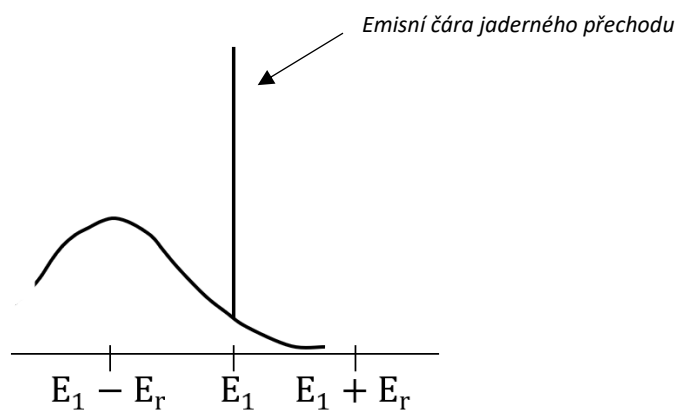
V reálném případě ale můžeme menší počet rezonanční absorpce gama-záření pozorovat, a to díky tomu, že jádra jsou v neustálém pohybu. Díky rychlosti pohybu jader dochází k tzv. Dopplerovu rozšíření emisní i absorpční čáry a tím pádem dochází k částečnému překryvu čar (Obrázek č. 2). [2,3]



Obrázek č. 2 – Emisní a absorpční čára pro pohybující se jádro. Upraveno z [2].

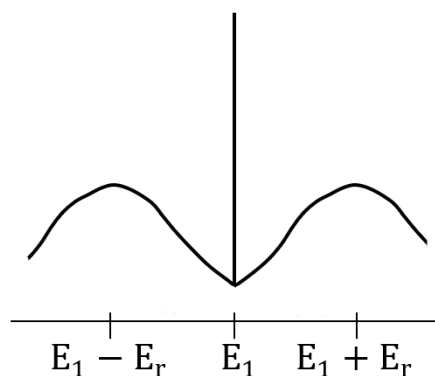
1.1.2 Mössbauerův jev

V případě Mössbauerova jevu se jedná o tzv. bezodrazovou absorpci a emisi gama-záření. Experiment fyzika Rudolfa Mössbauera ukázal, že hraje roli, zda je atom součástí krystalické mřížky či nikoliv. V předchozí kapitole se pokaždé jednalo pouze o jeden samostatný atom, pokud ale vezmeme v úvahu, že atom je součástí krystalické struktury, tak při výpočtu energie zpětného rázu musíme počítat hmotnost celé krystalické struktury a ne hmotnost samostatného atomu. Energie zpětného rázu je tedy minimální vzhledem k tomu, že hmotnost celého krystalu je mnohonásobně větší než hmotnost atomu. Ve spektru se objeví úzké čáry, odpovídající jadernému přechodu E_1 (Obrázek č. 3). Na tyto spektrální čáry se neuplatňuje Dopplerovo rozšíření a šířka čáry závisí pouze na vlastnostech jaderného přechodu. [2,3]



Obrázek č. 3 – Emisní čára pro bezdrazové jaderné přechody v krystalech. Upraveno z [2].

Obdobně funguje absorpce gama-záření v krystalech a při spojení emisního i absorpčního spektra se úzké čáry jaderného přechodu překrývají. Překryv emisního a absorpčního spektra je zobrazený na obrázku č. 4. [2,3]



Obrázek č. 4 – Spojení emisní a absorpční čáry. Upraveno z [2].

1.1.3 Geometrie měření

Transmisní Mössbauerova spektroskopie (TMS)

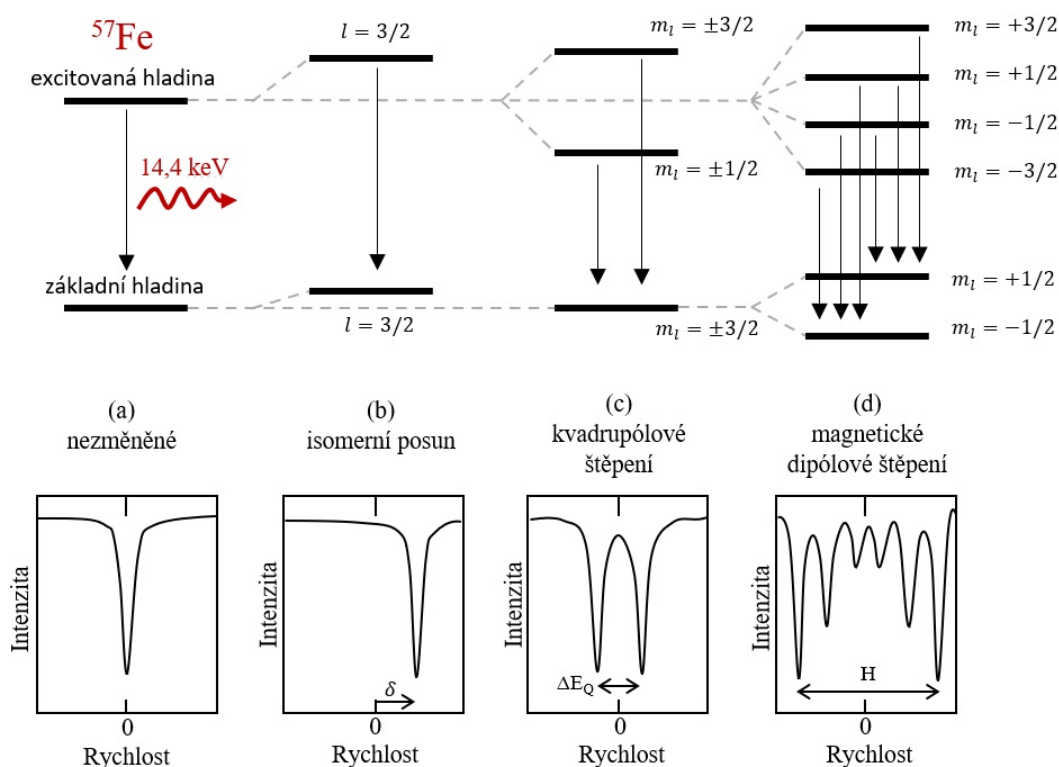
Toto uspořádání se používá k analýze celého vzorku. Jedná se o uspořádání v přímé geometrii, kde jsou zářič, vzorek a detektor v jedné rovině. Záření prochází skrz vzorek a dopadá na detektor, kde dostáváme informaci o intenzitě prošlého záření. Jako vzorek se používá tenká vrstva prášku nebo tenký plíšek. [4]

Mössbauerova spektroskopie ve zpětném rozptylu (BMS)

Tato geometrie se používá k analýze povrchu vzorku. Tato spektroskopie se dělí na více druhů, dle částic které detekujeme. Může se jednat o konverzní elektrony, rentgenové paprsky, případně o gama záření. V našem případě jsme použili CXMS (conversion X-rays Mössbauer spectroscopy), tedy variantu s rentgenovými paprsky. [4]

1.1.4 Hyperjemné interakce jádra

Výsledné Mössbauerovo spektrum (jako experimentální výstup z MS) je ovlivněno několika fyzikálními parametry. Tzv. hyperjemné parametry ovlivňují konečný vzhled spektra, tedy počet čar, jejich tvar i intenzitu. Jedná se o elektromagnetické interakce jádra atomu s okolními elektrony a ionty a jejich důsledkem jsou změny poloh atomových a jaderných hladin. V rámci této kapitoly si představíme tři nejdůležitější parametry. Jejich grafické znázornění je na obrázku č. 5 [2,3,5]



Obrázek č. 5 - Schéma Mössbauerových spekter a energetických hladin ovlivněných a) žádnými interakcemi, b) isomerním posunem, c) kvadrupólovým štěpením a d) magnetickým štěpením. Upraveno z [6].

Isomerní posun δ

Isomerní posun je závislý na coulombovských interakcích mezi jádrem a „s“ elektrony v atomovém obalu. Tento parametr v sobě nese informace o valenčním stavu, spinovém stavu, kovalenci a elektronegativitě. Isomerní posun můžeme vyjádřit vzorcem

$$\delta = \frac{2}{3} \frac{1}{4\epsilon_0} Z e^2 (|\psi_A(0)|^2 - |\psi_B(0)|^2) (\langle r^2 \rangle_1 - \langle r^2 \rangle_0), \quad (5)$$

kde ϵ_0 je permitivita vakua, Z je atomové číslo, e je náboj elektronu, $(\langle r^2 \rangle_1 - \langle r^2 \rangle_0)$ je rozdíl poloměrů jádra v excitovaném a základním stavu (isomerní posun), $|\psi_A(0)|^2 - |\psi_B(0)|^2$ je rozdíl hustot pravděpodobnosti výskytu elektronů v místě jádra a tedy udává chemický rozdíl mezi zářičem a absorbérem (někdy je tedy tento posun označován jako chemický). [2,3]

Dle charakterizace isomerního posunu můžeme vidět, že pokud je zářič i absorbér stejného chemického složení, tak isomerní posun zaniká (Obrázek č. 5a). V jiném případě můžeme pozorovat posun středu spektra (Obrázek č. 5b). [2,5]

Kvadrupólové štěpení ΔE_Q

Kvadrupólové štěpení je příčinou rozštěpení spektrálních čar. Udává informaci o elektronech v orbitalech, oxidačním a spinovém stavu. Pro projev tohoto parametru je potřeba nenulový kvadrupólový moment jádra Q . Kvadrupólový moment jádra udává míru odchylky od sférického rozložení náboje, to znamená, že jádra s nesyfickým rozložením náboje mají nenulové Q (kvantové číslo $I > \frac{1}{2}$). K rozštěpení jaderných hladin dojde působením nehomogenního elektrického pole na kvadrupólový moment daného jádra. Vyjádření hodnoty kvadrupólového štěpení je pro každý jaderný izotop různé, ale v našem případě jsme zvolili izotop ^{57}Fe , kde ΔE_Q můžeme popsat vzorcem

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2} e Q V_{ZZ} \sqrt{1 + \frac{\eta^3}{3}}, \quad (6)$$

kde e je elektronový náboj, η je parametr asymetrie a V_{ZZ} je složka tenzoru gradientu elektrického pole. [3,5]

V Mössbauerově spektru se tento parametr projevuje ve formě dubletu (Obrázek č. 5c).

Magnetické dipólové štěpení

Tento parametr nese informaci o valenci a magnetických vlastnostech atomu. K magnetickému štěpení dochází v případě, že na jádro atomu s nenulovým magnetickým momentem μ působí vnější magnetické pole s magnetickou indukcí B . Vlastní hodnotu energií hladin lze zapsat jako

$$E_M = -\mu \frac{m_I}{I} B, \quad (7)$$

kde I je spin a m_I je magnetické kvantové číslo. Počet spektrálních čar udává nejen počet energetických stavů, ale i výběrová pravidla (povoleny jsou přechody pouze s $\Delta m = 0, \pm 1$). [2,5]

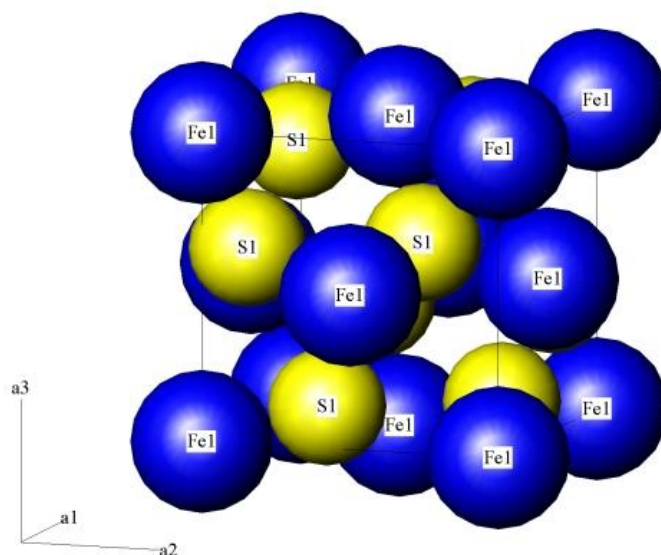
V případě jádra ^{57}Fe dochází k rozštěpení na šest spektrálních čar (základní hladina se rozštěpí na dvě a excitovaná hladina na čtyři) a ve spektru se to projeví sextetem (Obrázek č. 5d). Jedná se tzv. jaderný Zeemanův efekt. [2,5]

1.2. Disulfid železnatý (FeS_2)

Jedná se o jeden z nejrozšířenějších sulfidů na planetě a můžeme ho najít téměř ve všech typech hornin. Disulfid železnatý je polymorfní sloučenina a v přírodě se vyskytuje ve formě dvou minerálů, pyritu a markazitu.

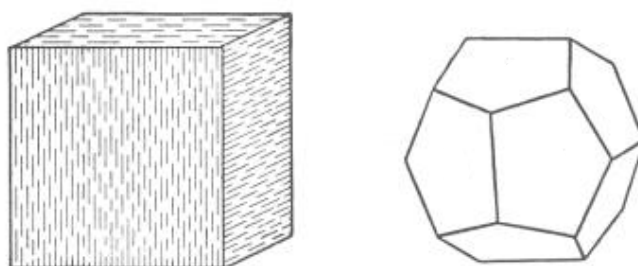
1.2.1 Pyrit

Disulfid železa se častěji vyskytuje ve formě pyritu. Krystaly pyritu mají kubickou symetrii, což znamená, že všechny tři krystalografické osy jsou si navzájem kolmé a stejně dlouhé. Pyrit má strukturu plošně centrované kubické mřížky, kde atomy železa obsazují uzlové body mřížky a atomy síry střed mřížky (Obrázek č. 6). [7]



Obrázek č. 6 – Krystalografická struktura pyritu, kde atomy železa obsazují uzlové body mřížky a atomy síry střed mřížky. Převzato z [7].

Stupeň tvrdosti má 6,0–6,5 a na Mohsově stupnici tvrdosti se nachází mezi živcem a křemenem. Pyrit je také známý pod pojmem kočičí zlato a to hlavně díky jeho světlé mosazně žluté barvě. Neštěpí se a má tedy i nerovný lom. V přírodě se nejčastěji vyskytuje ve formě zrníček, méně často pak ve formě paprskových či ledvinitých agregátů. V případě velkých dobře omezených krystalů má pyrit nejčastěji tvar krychle, případně dvanáctistěnu pětiúhelníkového (Obrázek č. 7). Celkově má až 60 různých krystalových tvarů a jeho vzácnější podoba je například osmistěn. [7,8]



Obrázek č. 7 – Nejčastější tvary krystalů pyritu, vlevo krychle a vpravo dvanáctistěn pětiúhelníkový. Převzato z [7].

Různé podoby pyritu jsou v malém množství obsaženy ve všech typech hornin, tedy ve vyvřelých, usazených i přeměněných horninách. Pyrit se velmi často také nachází v blízkosti uhelných slojí nebo také přímo v uhlí, kde vzniká díky bakteriím v usazených horninách. Značná část také vznikla na hydrotermálních žilách. Zvětráváním vzniká limonit a sírany. Pyrit podléhá rozkladu velmi snadno již při povrchových podmínkách za působení vody a kyslíku. Jakmile se pyrit začne rozkládat, proces zvětrávání je velmi rychlý a je téměř nemožné jej zastavit. [8–10]

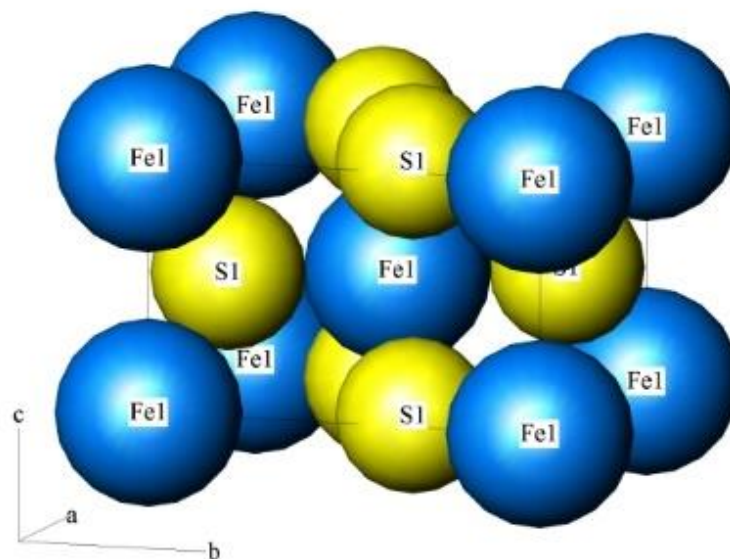
V pyritu se můžou nacházet příměsi různých prvků, jak v krystalové mřížce, tak i mimo ni (mikroskopické vtoušení minerálů). Jedná se zejména o kobalt a nikl, ale i arsen, měď, zinek, zlato, stříbro a selen. Díky těmto vtoušeným minerálům slouží pyrit i jako zdroj zlata, stříbra, selenu a kobaltu. Přestože FeS_2 obsahuje 46,5 % železa, neslouží jako železná ruda. Železo vyrobené z pyritu totiž obsahuje vysoké množství síry a tím pádem je nekvalitní a téměř nevyužitelné. Největší využití má jako zdroj oxidu siřičitého (SO_2) a kyseliny sírové (H_2SO_4). Ve formě prášku má také využití v bateriích a také při jejich následné recyklaci. Existují studie o použití ve formě hnojiva pro vápenaté půdy, kdy dodávaná síra a železo ovlivňuje sorpci a rozpouštění fosforu. Zajímavé vlastnosti také vykazují pyritové nanokrystaly a nanotyčinky, které by mohli být využité ve výzkumu co se týče solární energie a fotovoltaických článků. [8, 9, 11]

Vzhled a vlastnosti pyritu se mohou lišit dle místa jeho naleziště. Velké čisté krystaly pyritu se nachází na ostrově Elba, ve Španělsku v oblasti Rio Tinto. V dnešní době jsou častá ložiska i v Peru. V České republice je můžeme najít například u Kutné Hory, u uhelného dolu v Otvovicích a ve vápencích v lomu Kosov. [8, 10]

Pyrit se od markazitu liší svojí krystalovou strukturou a tím pádem také svým celkovým vzhledem.

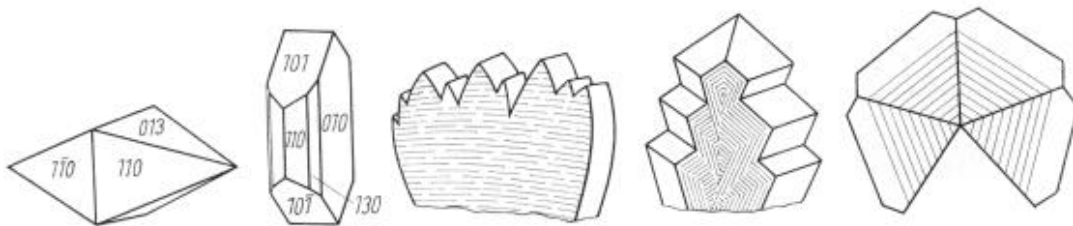
1.2.2 Markazit

Na rozdíl od pyritu nemají krystaly markazitu kubickou krystalovou strukturu, ale mají strukturu rombickou. Tato struktura má různě dlouhé krystalografické osy, které spolu svírají pravý úhel. Struktura je tvořena atomy Fe v šestičetné koordinaci a nejtěsněji uspořádané dvouatomové komplexy síry. Toto uspořádání je znázorněno na obrázku č. 8. [7]



Obrázek č. 8 - Krystalografická struktura markazitu. Převzato z [7].

Markazit má mosazně žlutou barvu se zeleným nádechem a v některých případech lze pouze podle barvy těžko odlišit od pyritu. Co se týče tvrdosti, tak ta je totožná s pyritem (6,0-6,5 stupně). Typický je kovový lesk. V přírodě se často vyskytuje ve formě agregátů s paprscitou strukturou a na rozdíl od pyritu nejsou výjimkou ani velké dobře omezené krystaly. U markazitu existuje mnoho krystalických podob a jejich modifikací. Velmi časté je dvojčatění pyramidálních struktur a také kopinaté nebo hřebenovité srůstání. [7, 8]



Obrázek č. 9 – Typické tvary krystalů markazitu. Kde první dva zleva jsou ideální tvary, následný tvar je hřebenovitý srůst, potom kopinatý srůst a poslední vpravo je typické dvojčatění. Převzato z [7].

Markazit se nejčastěji nachází v sedimentech a stejně jako pyrit je častý zejména v uhelných slojích a v přímo v uhlí. Jedná se o jeden z nejčastějších fosilizačních materiálů. Vzniká také hydrotermálně a můžeme ho tedy najít i u hydrotermální žíly. Vzniká velmi snadno i na povrchu, ale je nestabilní a tedy snadno podléhá zvětrávání působením kyslíku a vody. Při vyšších teplotách dochází k jednosměrné transformaci na pyrit. Jde o teplotu kolem 450 °C, ale ta závisí zejména na velikosti a původu daného markazitu. [7, 8, 10]

Využití markazitu je v dnešní době velmi minimální a mnohem častěji je využíván pyrit, který je o něco stabilnější a dostupnější. Markazit je nejčastěji využíván jako zdroj oxidu siřičitého nebo kyseliny sírové. V malém množství jako zdroj antimonu nebo arsenu, jelikož se jedná o nejčastější příměsi markazitu. [7]

Můžeme ho nalézt například na povrchových těžbách jílu např. u obce Brník, také v uhelných pánvích na Sokolovsku a nebo celkem častý je i v prekambriických břidlicích ve Chvaleticích. [7, 8]

1.3 Rešerše studia FeS_2 pomocí Mössbauerovy spektroskopie

V této kapitole si shrneme výsledky článků, které se o téma transformace FeS_2 struktur z části nebo plně zajímají a využívají zejména Mössbauerovy spektroskopie.

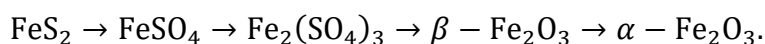
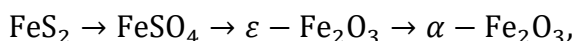
V článku *Decomposition and oxidation of pyrite* [12] autoři zmiňují, že oxidace pyritu v atmosféře obsahující kyslík probíhá dvěma způsoby. Při teplotách nad 800 K a nižších koncentracích kyslíku vzniká při oxidaci jako mezikrok pyrhotit. Naopak při teplotách pod 800 K a vyšších koncentracích kyslíku v atmosféře probíhá oxidace pyritu

bez vzniku pyrotinu. Produktem oxidace při nižších teplotách (méně jak 1173 K) je zejména oxid železitý (hematit, α - Fe_2O_3) a při vyšších teplotách magnetit (Fe_3O_4). Dále zmiňují, že v průběhu oxidace může vznikat síran železnatý (FeSO_4) a síran železitý ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$). [12]

Článek *The ^{57}Fe Mössbauer parameters of pyrite and marcasite with different provenances* [13] se zabývá Mössbauerovou spektroskopií (MS) pyritu a markazitu různého původu. Mössbauerova spektra autoři měřili při teplotě 298 K a 77 K. K dispozici měli 18 vzorků různých pyritů, kdy průměrný isomerní posun byl $(0,313 \pm 0,008)$ mm/s a průměrné kvadrupólové štěpení bylo $(0,611 \pm 0,003)$ mm/s. Pro 12 vzorků různých markazitů byl průměrný isomerní posun $(0,277 \pm 0,002)$ mm/s a průměrné kvadrupólové štěpení $(0,503 \pm 0,007)$ mm/s. Při nižší teplotě (77 K) bylo kvadrupólové štěpení pyritu 0,624 mm/s pro pyrit a 0,508 mm/s. Závěrem autoři shrnuli, že na spektra nemá vliv původ vzorku, ale spíše nečistoty jak v pyritu tak v markazitu. [13]

O pyritu se také zmiňuje článek *Mössbauerova spektroskopie sulfidických minerálů* [14]. Pomocí MS byl změřen vzorek pyritu, následně byl mletý po dobu 30 minut v planetárním mlýnu a následně byl opět změřen MS. Před mletím mělo spektrum pouze jeden dublet s isomerním posunem 0,40 mm/s a kvadrupólovým štěpením 0,69 mm/s, ale po mechanické transformaci ve spektru zůstal původní dublet a zároveň se objevil druhý dublet s isomerním posunem 1,5 mm/s a kvadrupólovým štěpením 2,49 mm/s. Autoři článku tento dublet interpretoval, jako přechod Fe_6^{2+} z nízkospinového do vysokospinového stavu. [14]

V článku *Oxidation of Pyrite Grains* [9] vzorky milimetrových pyritových zrn zahřívají po dobu 10 hodin na teploty mezi 450°C a 650°C. Pomocí MS zjistili, že oxidace pyritu na výsledný hematit probíhá dvěma cestami:



Průběh oxidace ovlivňuje zejména difúze kyslíku a také okolní prostředí. Autoři každou fázi oxidace proměřili pomocí MS a parametry jednotlivých produktů zaznamenali do tabulky, která je do této práce zařazena jako Přílohu 1. [9]

Měřením pyritu a markazitu využitím MS se částečně zabývá článek *The Mössbauer effect in marcasite structures iron compounds* [15]. Vzorke pyritu i markazitu byly měřeny při teplotách 300 K a 77 K. Co se týče pyritu, tak při teplotě 300 K byl isomerní posun ($0,088 \pm 0,002$) mm/s a kvadrupólové štěpení ($0,614 \pm 0,006$) mm/s. Při teplotě 77 K byly výrazné změny jen v isomerním posunu, kde měl hodnotu ($0,181 \pm 0,003$) mm/s. Stejné měření proběhlo i pro vzorky markazitu. Při teplotě 300 K byl isomerní posun ($0,051 \pm 0,002$) mm/s a kvadrupólové štěpení ($0,506 \pm 0,007$) mm/s. Při teplotě 77 K byly výrazné změny opět pouze v isomerním posunu, kde měl hodnotu ($0,147 \pm 0,002$) mm/s. Hodnoty IS byly pravděpodobně vztaženy k jinému referenčnímu vzorku než k α -Fe. Dle autorů je změna v isomerním posunu nejpravděpodobněji způsobena sekundárním Dopplerovým jevem. [15]

Existuje několik dalších článků, kde jsou pro nás důležité pouze zmínky o hyperjemných parametrech pyritu a markazitu.

Jako první příklad uvedeme studii [16], která se zabývá zejména analýzou uhlí, kde pomocí MS autoři změřili pyrit. Hodnota isomerního posunu byla 0,315 mm/s a hodnota kvadrupólového štěpení byla 0,615 mm/s. [16]

Další článek *Mössbauer studies of iron sulphides* [17] uvádí, že kvadrupólové štěpení pyritu je ($0,61 \pm 0,01$) mm/s a markazitu ($0,50 \pm 0,01$) mm/s. Hodnota isomerního posunu byla vztažena k pentakyanonitrosylželezitanu sodnému a v případě pyritu byla jeho hodnota ($0,59 \pm 0,01$) mm/s a v případě markazitu ($0,55 \pm 0,01$) mm/s. [17]

2. Experimentální část

2.1 Příprava vzorků

Pro účely práce bylo připraveno několik vzorků. Všechny vzorky jsme připravovali z čistého přírodního pyritu (původ Peru) a markazitu (původ neznámý). Výchozí vzorky jsou na obrázku č. 10. Abychom mohli porovnat případné rozdíly mezi pyritem a markazitem, připravili jsme vždy vzorky stejným postupem s tím rozdílem, že u jednoho byl výchozí minerál pyrit a u druhého markazit.

Pro výzkum mechanické transformace jsme využili kuličkový mlýn, případně třecí misku a pro výzkum teplotní transformace jsme vzorky připravili zahříváním v laboratorní peci.

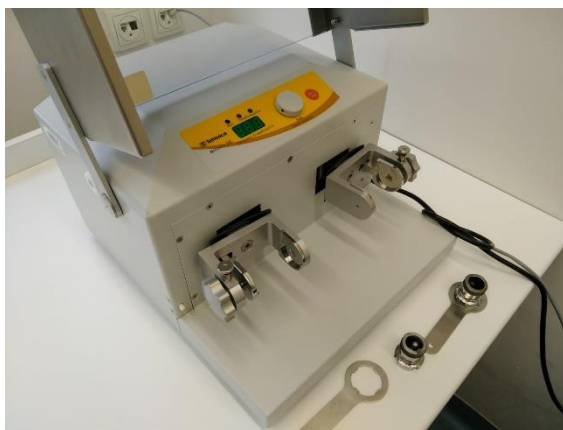


Obrázek č. 10 – Původní čisté minerály, kde vlevo je pyrit a vpravo je markazit.

2.2 Použité vybavení

Kuličkový mlýn MillMix 20

Pro přípravu mletých vzorků jsme použili kuličkový mlýn MillMix 20 od společnosti DOMEL, který je na obrázku č. 11. Mlýn se skládá ze dvou válcových komor, do kterých se vloží materiál spolu s ocelovými kuličkami. Komory a kuličky, co jsme používali, jsou na obrázku č. 12. Po spuštění mlýnu začnou komory horizontálně kmitat a pohybující se kuličky postupně drtí daný materiál. Maximální frekvence kmitů je 40 Hz. Výhodou tohoto mlýnku je možnost zpracovávat dva vzorky současně za stejných podmínek. [18]



Obrázek č. 11 – Kuličkový mlýn MillMix 20.



Obrázek č. 12 – Komory a kuličky pro kuličkový mlýn MillMix 20.

Laboratorní pec

Pro zahřívání vzorků jsme použili laboratorní pec s jednosmyčkovým programovým PID regulátorem od firmy LAC. Pomocí regulátoru jsme si nastavili požadovaný růst teploty a dobu zahřívání. Transformace probíhaly na vzduchu. [18]

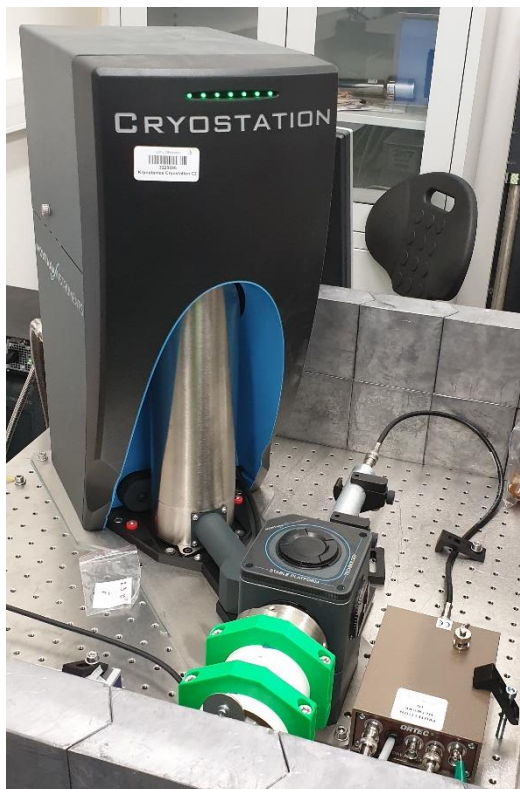
Transmisní mössbauerův spektrometr

Pro měření transmisních spekter jsme použili spektrometr tzv. OLTWIN systém. Jako hlavní výhoda tohoto spektrometru je to, že umožňuje měřit dva vzorky současně za stejných podmínek. Tento spektrometr byl vyvinut a sestaven na katedře experimentální fyziky Univerzity Palackého v Olomouci. [20]

^{57}Fe transmisní Mössbauerova spektroskopie při nízkých teplotách

Pro Mössbauerovu spektroskopii za nízké teploty jsme použili spektrometr vybavený speciálním kryostatem s uzavřeným adiabatickým cyklem. Jedná se o

spektrometr od společnosti Montana Instruments. Rozsah teplot tohoto spektrometru s kryostatem je od 5 do 300 K. Spektrometr s kryostatem je na obrázku č. 13. [21]



Obrázek č. 13 – Spektrometr se speciálním kryostatem.

MS ve zpětném rozptylu

Měření v odrazové geometrii bylo provedeno spektrometrem v provedení tzv. austenitometru. [22]

SEM (skenovací elektronový mikroskop)

Pro určení velikosti a vzhledu částic pomletých vzorků jsme použili skenovací elektronový mikroskop Tescan VEGA3. Tento typ mikroskopu skenuje pomocí elektronového svazku. Slouží zejména k pozorování povrchu malých vzorků a detailů, které nelze rozlišit pomocí optického mikroskopu. [23]

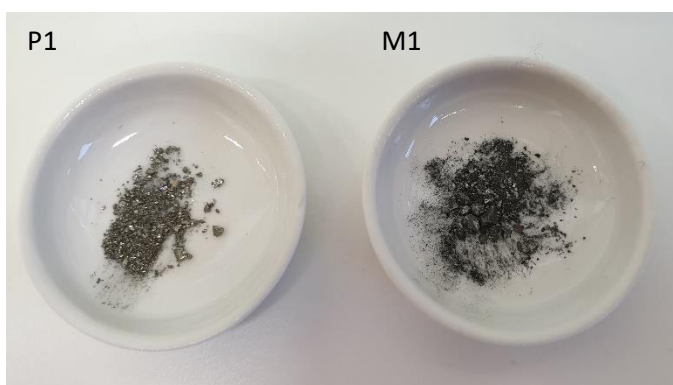
XRD (rentgenový difraktometr)

Pro naše měření jsme použili rentgenový difraktometr BRUKER D8 ADVANCE. Pomocí tohoto difraktometru jsme měřili práškovou difrakci, jak pro kvantitativní, tak pro kvalitativní analýzu. Přístroj umožňuje měření pomocí tříosé kolíbkky, platformy pohybující se ve třech osách, automatického výměníku vzorků nebo reakční komory pro

měření za různých podmínek. Všechna měření byla prováděna v Bragg-Brentanově uspořádání a jako zdroj záření sloužila kobaltová rentgenová lampa. [24]

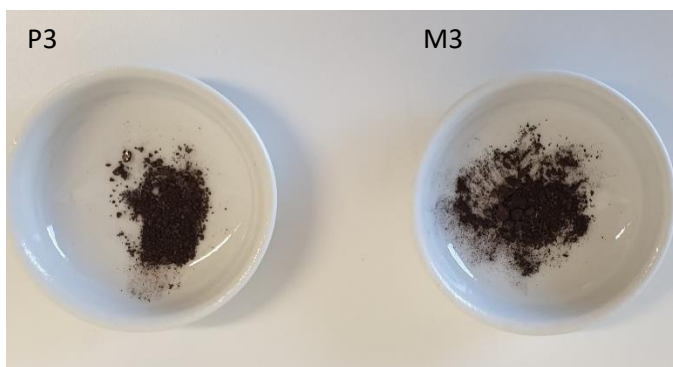
2.3 Seznam vzorků a jejich příprava

- Vzorky P1 a M1
 - V případě vzorků číslo 1, jde pouze o čistý minerál ručně drcený ve třecí misce na hrubý prášek.
 - Vzorky jsou zobrazeny na obrázku č. 14.



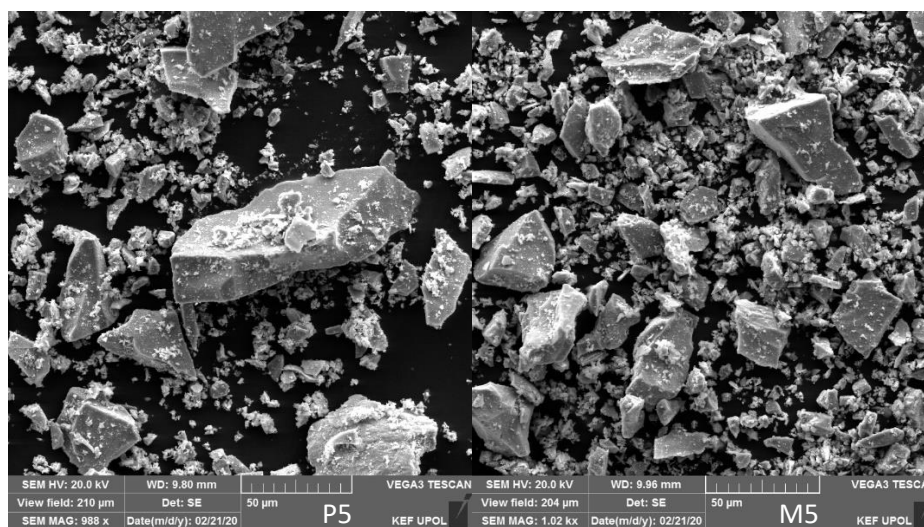
Obrázek č. 14 – Vzorky P1 a M1, kde vlevo se nachází vzorek vyrobený z pyritu (P1) a vpravo je vzorek vyrobený z markazitu (M1).

- Vzorky P2 a M2
 - Tyto vzorky jsme připravili mletím v kuličkovém mlýnu.
 - Frekvenci jsme nastavili na 30 Hz a nechali jsme mlýn běžet po dobu 5 minut.
- Vzorky P3 a M3
 - Pro přípravu těchto vzorků jsme ručně rozdrtily minerály ve třecí misce na menší krystalky.
 - Na analytických vahách jsme odvážili 0,114 g a navážené krystalky jsme vložili v keramických mističkách do laboratorní pece.
 - Pec jsme rozežřáli na 500°C a nechali ji běžet 30 minut. Vzorek jsme vložili do vychladlé pece a nahřívali rychlostí 50°C za minutu.
 - Po vypnutí pece jsme vzorky nechali vychladnout na vzduchu.
 - Vzorky jsou zobrazeny na obrázku č. 15.



Obrázek č. 15 – Vzorky P3 a M3, kde vlevo se nachází vzorek vyrobený z pyritu (P3) a vpravo je vzorek vyrobený z markazitu (M3).

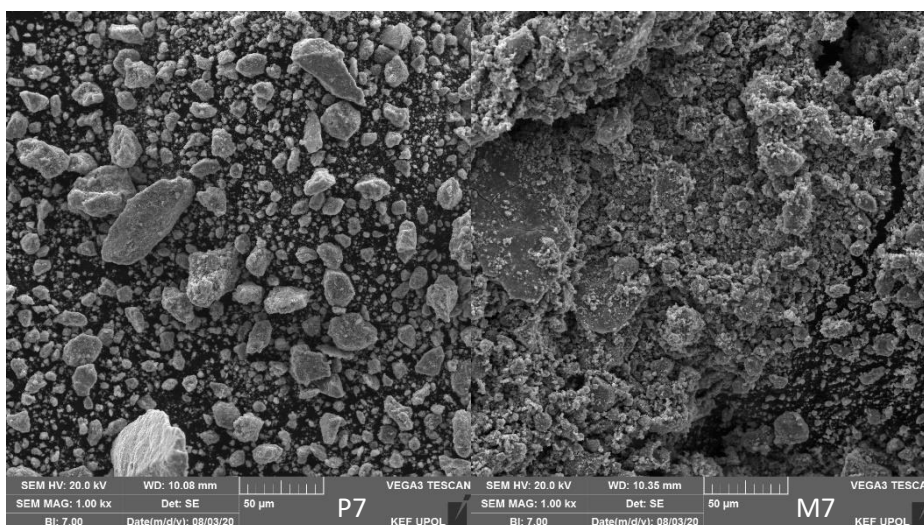
- Vzorky P4 a M4
 - Při přípravě těchto vzorků jsme postupovali stejně jako u vzorků číslo 3 s tím rozdílem, že jsme vzorky v peci zahřívali po dobu 3 hodin místo 30 minut.
- Vzorky P5 a M5
 - Tyto vzorky jsme připravili drcením v kuličkovém mlýnu.
 - Mleli jsme po dobu 1 minuty s frekvencí 30 Hz.
 - Abychom porovnali velikost vzniklých částic zobrazili jsme si vzorky pomocí SEM a výsledné obrázky jsou na obrázku č. 16.



Obrázek č. 16 – Obrázky vzorků P5 (vlevo) a M5 (vpravo) pomocí SEM.

- Vzorky P6 a M6
 - Při přípravě těchto vzorků jsme postupovali téměř stejně jako u vzorků číslo 3 a 4.

- Teplotu pece jsme tentokrát nahřivali na 600°C a po dosažení požadované teploty jsme pec nechali běžet 6 hodin.
- Vzorky P7 a M7
 - Poslední vzorky jsme připravili mletím v kuličkovém mlýnu.
 - Frekvenci jsme opět nastavili na 30 Hz a mleli jsme po dobu 99 minut.
 - Vzorky jsme opět zobrazili pomocí SEM (Obrázek č.17). Zjistili jsme, že částice jsou opět různých velikostí a tvarů. Jediný rozdíl oproti předchozím vzorkům je, že zde je víc jemnějších částíček.



Obrázek č. 17 - Obrázky vzorků P7 (vlevo) a M7 (vpravo) pomocí SEM.

2.4 Měření vzorků

- Nejprve jsme oba nezpracované minerály změřili pomocí Mössbauerovy spektroskopie (MS) v tzv. odrazové geometrii, jejíž výsledky jsme následně porovnali s výsledky transmisní Mössbauerovy spektroskopie.
- Následně jsme si připravili všechny vzorky dle kapitoly 2.3 Seznam vzorků a jejich příprava.
- Vzorky P5, M5, P7 a M7 jsme také zobrazili pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM), abychom měli informaci o velikosti částic a zda jsme schopni pomocí kulového mlýnu dosáhnout částic stejné velikosti.
- Pro měření pomocí MS jsme z každého práškového vzorku rozprostřeli tenkou vrstvu na lepicí pásku, kterou jsme následně vložili do spektrometru.
- Všechny vzorky jsme proměřili pomocí transmisní MS za pokojové teploty a získaná data jsme zpracovali v programu MossWin 4.0. [25] Veškeré hyperjemné parametry Mössbauerových spekter jsou vztaženy ke kalibračnímu vzorku α -Fe.

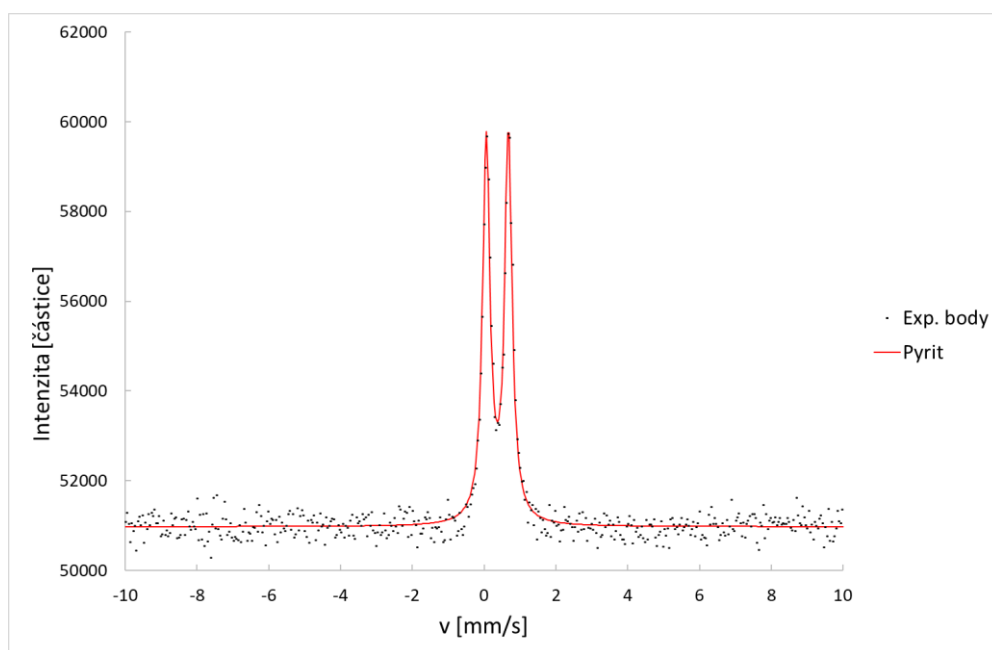
- Vzorke s číslem 4 a 5 jsme následně proměřili pomocí transmisní MS při teplotě 5 K a získaná data jsme opět zpracovali pomocí programu MossWin 4.0.
- Pro přesnější určení složek ve spektrech a komplexnější určení fázového složení, jsme vzorky číslo 4 – 6 proměřili pomocí XRD (rentgenové práškové difrakce).

3. Výsledky a diskuze

Tato část bakalářské práce zahrnuje výsledky experimentů a jejich diskuzi.

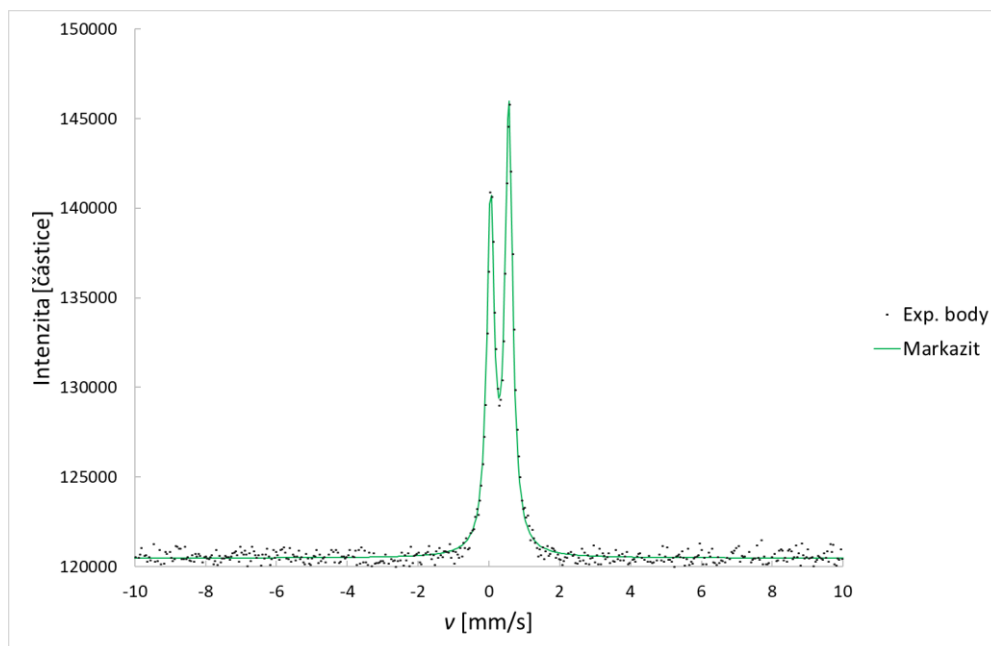
3.1 Celé minerály

Na obrázku č. 18 je Mössbauerovo spektrum celého vzorku přírodního pyritu. Spektrum je reprezentováno pouze jedním symetrickým dubletem, který poukazuje na přítomnost nízkospinového dvojmocného železa. Isomerní posun dubletu je roven $(0,37 \pm 0,01)$ mm/s a kvadrupólové štěpení je rovno $(0,62 \pm 0,02)$ mm/s.



Obrázek č. 18 – Mössbauerovo spektrum celého pyritu.

Na obrázku č. 19 je Mössbauerovo spektrum celého přírodního markazitu. Spektrum je tvořeno také pouze jedním dubletem, který opět značí přítomnost nízkospinového dvojmocného železa. Isomerní posun dubletu je roven $(0,30 \pm 0,01)$ mm/s a kvadrupólové štěpení je rovno $(0,52 \pm 0,01)$ mm/s. V případě tohoto spektra si můžeme všimnout výrazné nesymetrie dubletu. Tato nesymetrie může být způsobena krystalickými plochami přírodního minerálu s přednostní orientací krystalu, tzv. textura.



Obrázek č. 19 – Mössbauerovo spektrum celého markazitu.

Vidíme, že vzorek markazitu má menší jak isomerní posun, tak i kvadrupólové štěpení. Tyto rozdíly jsou způsobeny hlavně rozložením S a Fe atomů v mřížce jednotlivých minerálů. Markazit má obvykle menší vzdálenost Fe – S než pyrit, což nám naznačuje, že markazit má vyšší stupeň kovalence. Má tedy menší isomerní posun a tedy větší hustotu 4s elektronů jak pyrit. Nižší hodnota kvadrupólového štěpení by mohla být zapříčiněna vyšší kovalentností markazitu. Vyšší kovalentnost by mohla znamenat, že markazit je méně iontový, tedy, že náboj na S iontech je nižší a tím pádem je hodnota kvadrupólového štěpení markazitu nižší než u pyritu. Hyperjenné parametry obou spekter jsou uvedené v tabulce č. 1. [17]

3.2 Drcené a mleté vzorky

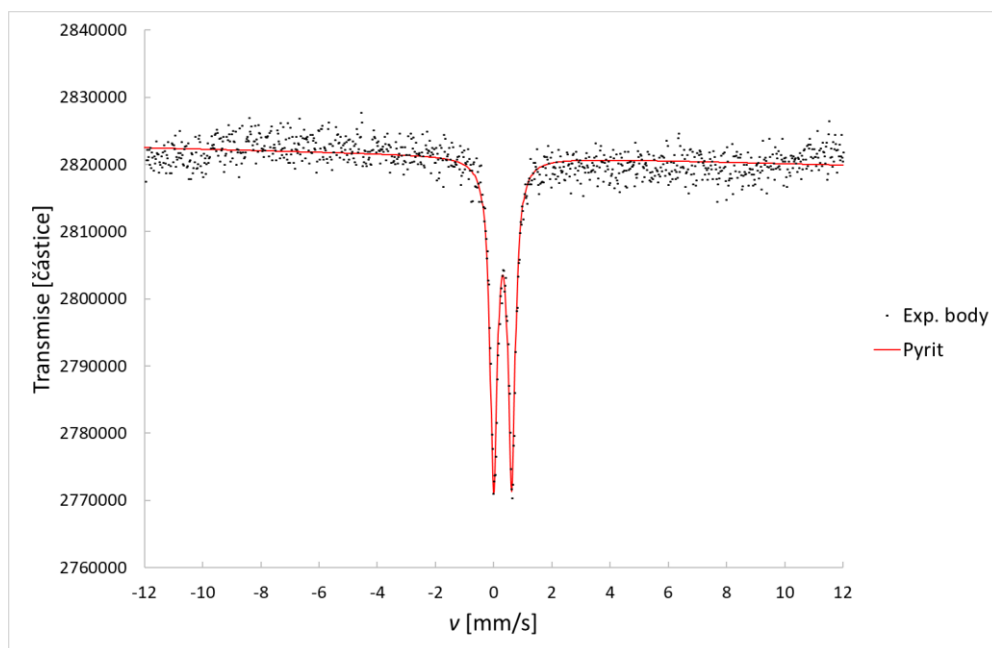
Mössbauerova spektra vzorků P1 a M1 v transmisní geometrii mají podobný průběh jako v odrazové geometrii. Jedná se pouze o ručně drcené vzorky a výsledné spektrum v případě vzorku P1 obsahuje pouze jeden dublet FeS_2 (pyrit) s isomerním posunem $(0,31 \pm 0,01)$ mm/s a kvadrupólovým štěpením $(0,63 \pm 0,01)$ mm/s a v případě vzorku M1 obsahuje jeden dublet FeS_2 (markazit) s isomerním posunem $(0,27 \pm 0,01)$ mm/s a kvadrupólovým štěpením $(0,51 \pm 0,01)$ mm/s. Hyperjenné parametry obou spekter jsou uvedené v tabulce č. 1.

Tabulka č. 1 - Hyperjemné parametry Mössbauerových spekter všech měření, kde δ je isomerní posun a ΔE_Q je kvadrupólové štěpení.

	Vzorek	Fáze	δ [mm/s] $\pm 0,01$	ΔE_Q [mm/s] $\pm 0,02$
Odras	P	FeS ₂ (P)	0,37	0,62
	M	FeS ₂ (M)	0,30	0,52
TMS	P1	FeS ₂ (P)	0,31	0,63
	M1	FeS ₂ (M)	0,27	0,51
	P2	FeS ₂ (P)	0,30	0,62
	M2	FeS ₂ (M)	0,27	0,51
	P5	FeS ₂ (P)	0,30	0,61
	M5	FeS ₂ (M)	0,28	0,51
	P7	FeS ₂ (P)	0,31	0,62
Teplota 5 K	P5	FeS ₂ (P)	0,40	0,63
	M5	FeS ₂ (M)	0,37	0,51

Na obrázcích č. 20–23 jsou spektra mletých vzorků. Některá spektra mají mírně zvlňené pozadí, což je pravděpodobně způsobeno neideální přípravou kapsle se vzorkem či aktuálním vyladěním kvality pohybu zářiče vůči vzorku. Jejich hyperjemné parametry jsou uvedeny v tabulce č. 1.

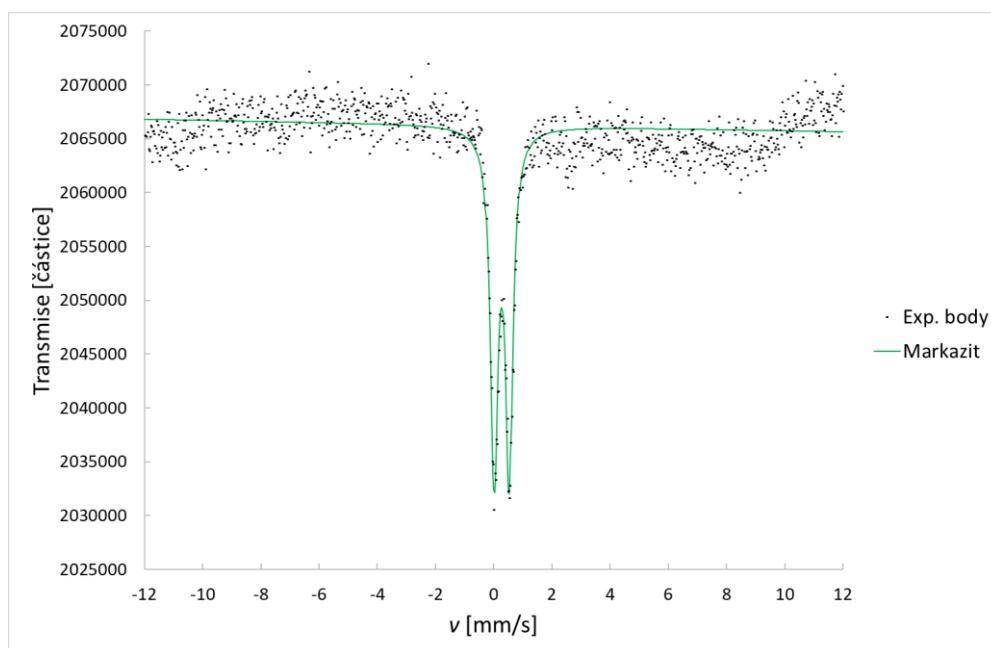
Na obrázku č. 19 je Mössbauerovo spektrum vzorku P2.



Obrázek č. 20 – Mössbauerovo spektrum vzorku P2. Jedná se o pyrit mletý po dobu 5 minut s frekvencí 30 Hz.

Isomerní posun spektra vzorku P2 je $(0,30 \pm 0,01)$ mm/s a kvadrupólové štěpení je rovno $(0,62 \pm 0,01)$ mm/s.

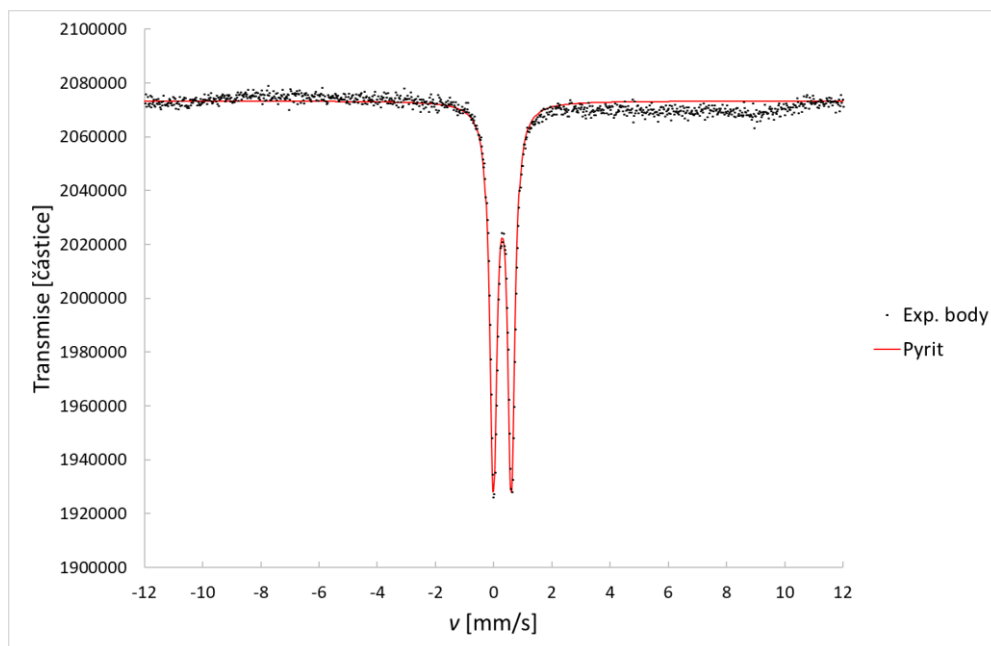
Na obrázku č. 21 je Mössbauerovo spektrum vzorku M2.



Obrázek č. 21 – Mössbauerovo spektrum vzorku M2. Jedná se o markazit mletý po dobu 5 minut s frekvencí 30 Hz.

Isomerní posun spektra vzorku M2 je $(0,27 \pm 0,01)$ mm/s a kvadrupólové štěpení je rovno $(0,51 \pm 0,01)$ mm/s.

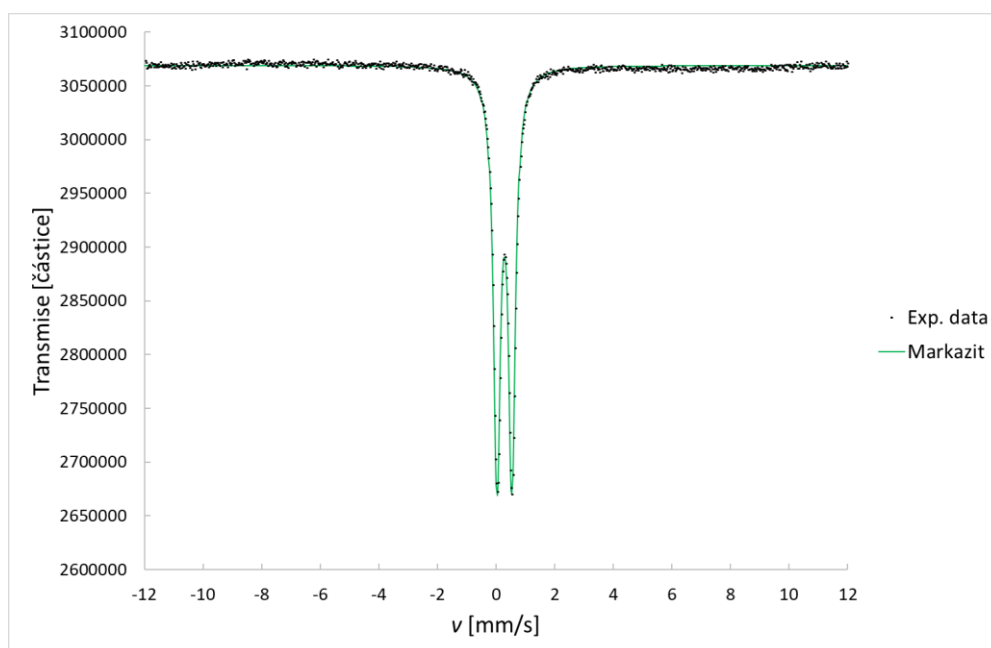
Na obrázku č. 22 je Mössbauerovo spektrum vzorku P5.



Obrázek č. 22 – Mössbauerovo spektrum vzorku P5. Jedná se o pyrit mletý po dobu 1 minuty s frekvencí 30 Hz.

Isomerní posun spektra vzorku P5 je $(0,30 \pm 0,01)$ mm/s a kvadrupólové štěpení je rovno $(0,61 \pm 0,01)$ mm/s.

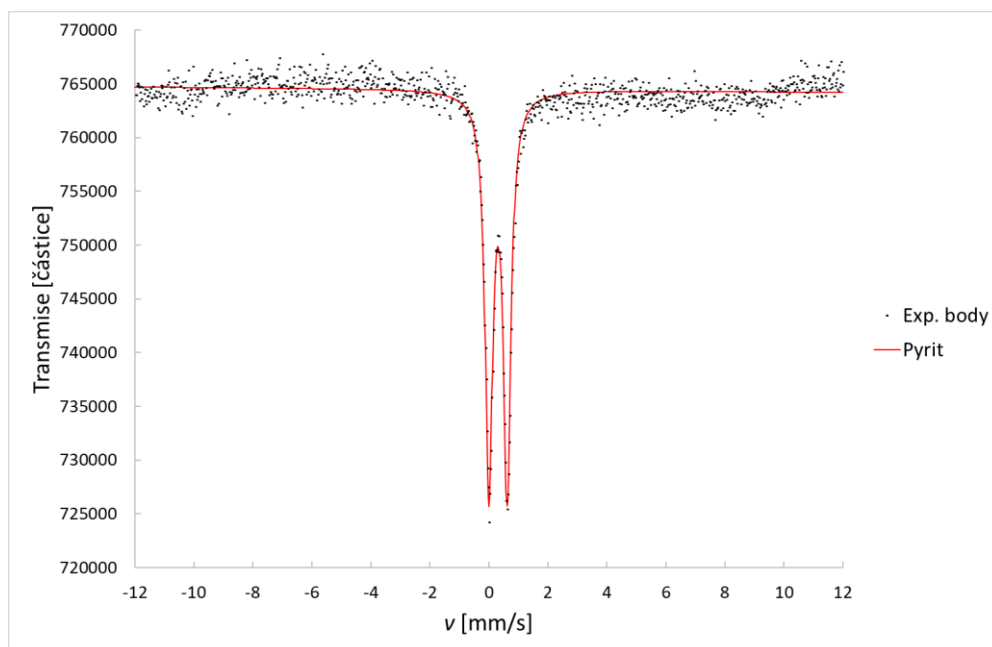
Na obrázku č. 23 je Mössbauerovo spektrum vzorku M5.



Obrázek č. 23 – Mössbauerovo spektrum vzorku M5. Jedná se o markazit mletý po dobu 1 minuty s frekvencí 30 Hz.

Isomerní posun spektra vzorku M5 je $(0,28 \pm 0,01)$ mm/s a kvadrupólové štěpení je rovno $(0,51 \pm 0,01)$ mm/s.

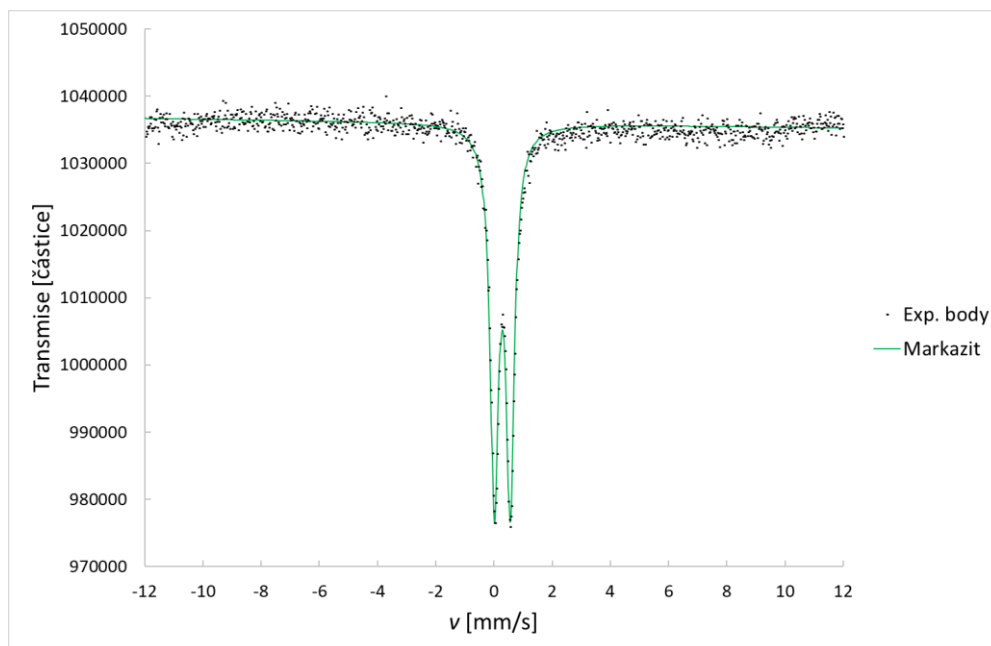
Na obrázku č. 24 je Mössbauerovo spektrum vzorku P7.



Obrázek č. 24 – Mössbauerovo spektrum vzorku P7. Jedná se o pyrit mletý po dobu 99 minut s frekvencí 30 Hz.

Isomerní posun spektra vzorku P7 je $(0,31 \pm 0,01)$ mm/s a kvadrupólové štěpení je rovno $(0,62 \pm 0,01)$ mm/s.

Na obrázku č. 25 je Mössbauerovo spektrum vzorku M7.

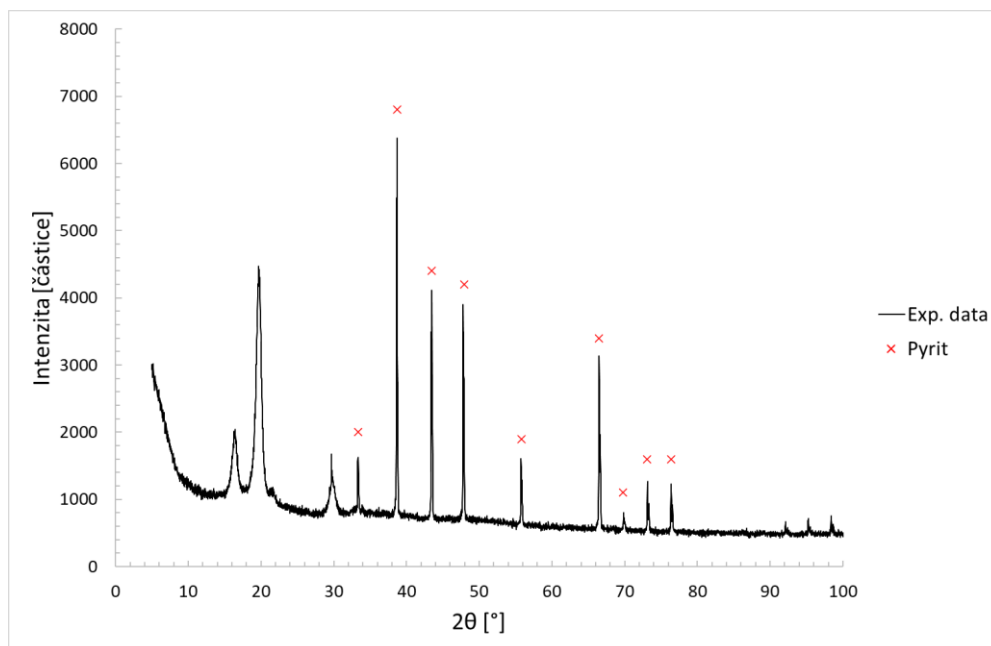


Obrázek č. 25 – Mössbauerovo spektrum vzorku M7. Jedná se o markazit mletý po dobu 99 minut s frekvencí 30 Hz.

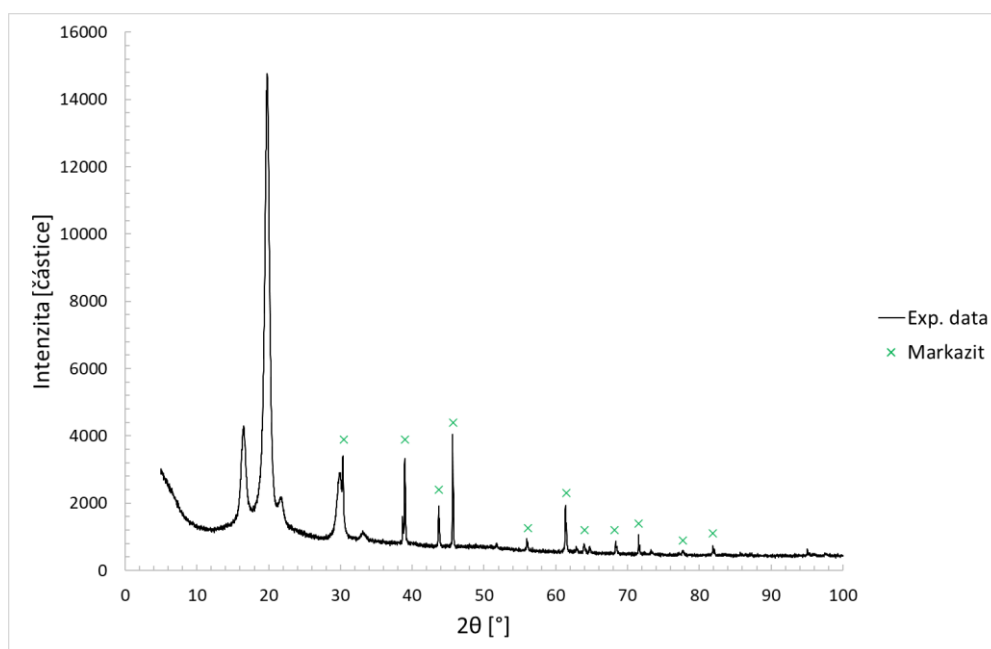
Isomerní posun spektra vzorku M7 je $(0,29 \pm 0,01)$ mm/s a kvadrupólové štěpení je rovno $(0,55 \pm 0,01)$ mm/s.

Dle parametrů v tabulce č. 1 a dle vzhledu spekter můžeme soudit, že mechanickou transformací (v našem případě mletím) nedošlo k žádné větší změně v hyperjemných parametrech, tedy nedošlo k transformaci pyritu ani markazitu. Rozmezí hodnoty isomerního posunu pyritu je $(0,30\text{--}0,31)$ mm/s a rozmezí kvadrupólového štěpení je $(0,61\text{--}0,63)$ mm/s. V případě markazitu je hodnota isomerního posunu v rozmezí $(0,27\text{--}0,29)$ mm/s a hodnota kvadrupólového štěpení je v rozmezí $(0,51\text{--}0,55)$ mm/s. Při porovnání našich hodnot s hodnotami z rešerše, tak můžeme vidět, že jsou velmi podobné a můžeme říct, že se jedná pouze o pyrit a markazit. Rozdíly v parametrech jsou minimální a mohly být způsobeny například přírodní strukturou vzorků. Zároveň také u mletých vzorků není pozorována nesymetrie dubletu u markazitu.

Pro potvrzení, že nedošlo k žádné transformaci, jsme u vzorků číslo 5 provedli měření pomocí XRD, jehož výsledky jsou znázorněny na obrázku č. 26 a č. 27.



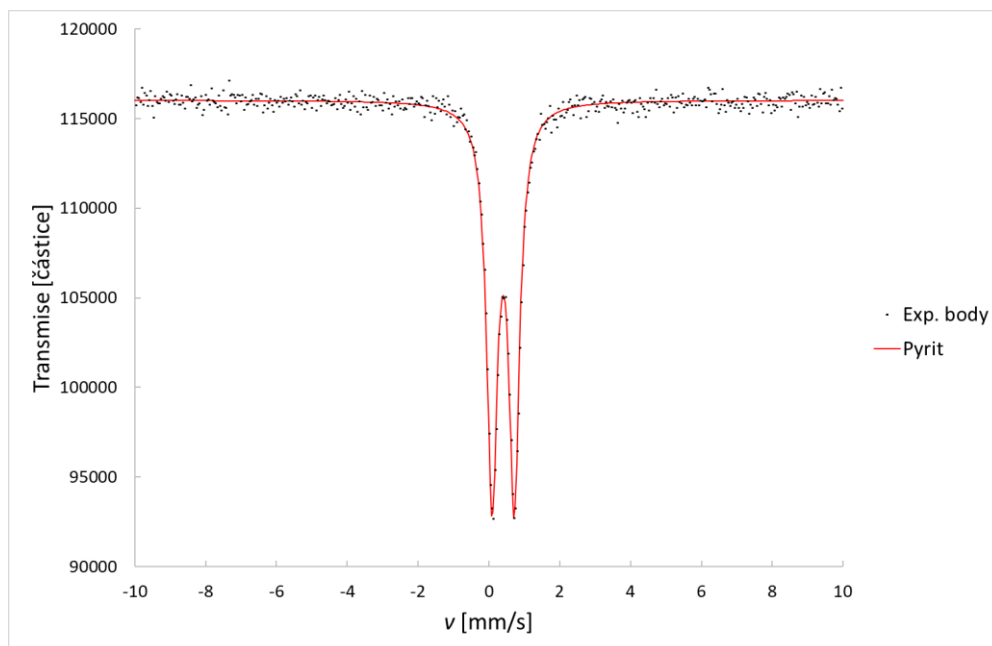
Obrázek č. 26 – XRD vzorku P5. Jedná se o pyrit mletý po dobu 1 minuty s frekvencí 30 Hz.



Obrázek č. 27 – XRD vzorku M5. Jedná se o markazit mletý po dobu 1 minuty s frekvencí 30 Hz.

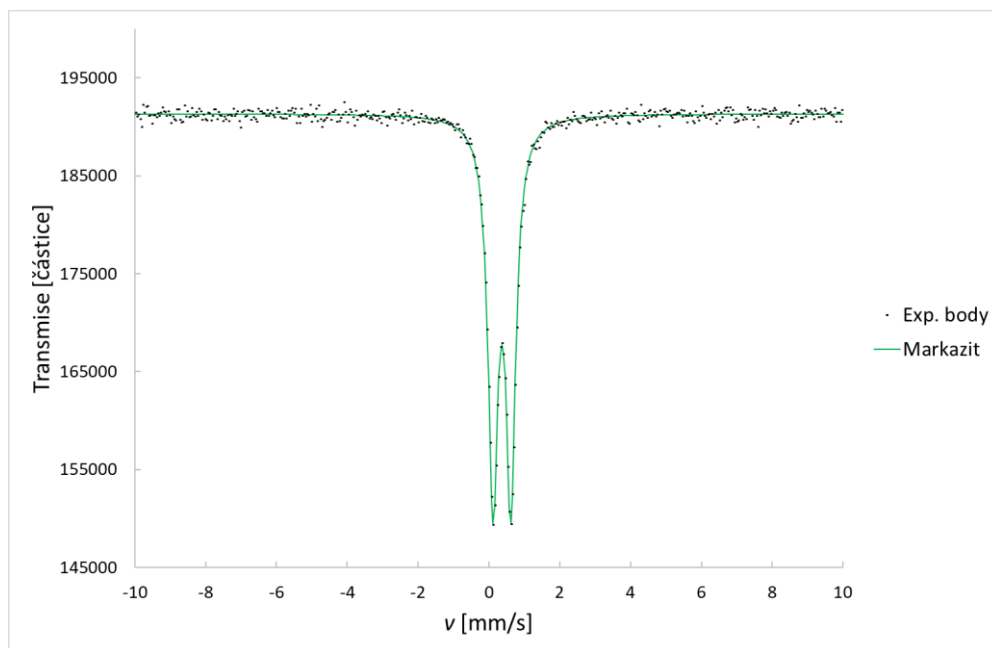
Pomocí XRD se nám potvrdily výsledky z Mössbauerovy spektroskopie a vidíme, že se jedná o čistý pyrit a markazit. Kolem hodnoty 20° úhlu 2θ můžeme v obou grafech vidět čáry, které odpovídají lepící pásce, která byla použita při tvorbě kapsle se vzorkem pro předchozí měření vzorků na MS.

Stejně vzorky (P5 a M5) jsme proměřili i pomocí Mössbauerovy spektroskopie při teplotě 5 K. Spektra jsou znázorněna na obrázcích č. 28 a č. 29.



Obrázek č. 28 – Mössbauerovo spektrum vzorku P5 měřeného při teplotě 5 K. Jedná se o pyrit mletý po dobu 1 minuty s frekvencí 30 Hz.

Isomerní posun spektra vzorku P5 měřeného při 5 K je $(0,40 \pm 0,01)$ mm/s a kvadrupólové štěpení je rovno $(0,63 \pm 0,01)$ mm/s.



Obrázek č. 29 – Mössbauerovo spektrum vzorku M5 měřeného při teplotě 5K. Jedná se o markazit mletý po dobu 1 minuty s frekvencí 30 Hz.

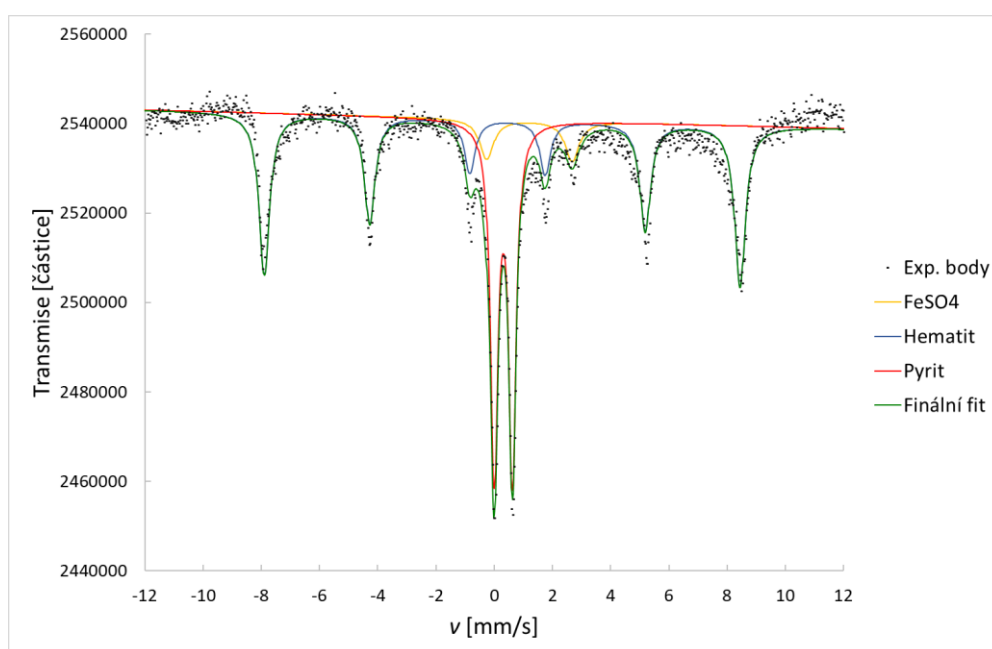
Isomerní posun spektra vzorku M5 měřeného při 5 K je $(0,37 \pm 0,01)$ mm/s a kvadrupólové štěpení je rovno $(0,51 \pm 0,01)$ mm/s.

Výsledky těchto měření jsme zapsali do tabulky č. 1.

Dle parametrů z tabulky č. 1 lze vidět, že nedošlo ke změně magnetických vlastností vzorků. Rozdíl můžeme vidět v isomerním posunu u obou vzorků a to přibližně zvýšením o 0,1 mm/s. Tato změna je pravděpodobně způsobena tzv. teplotním posunem (sekundárním Dopplerovým jevem). Nicméně nemůžeme úplně vyloučit ani změny v mřížkových parametrech látky. [15]

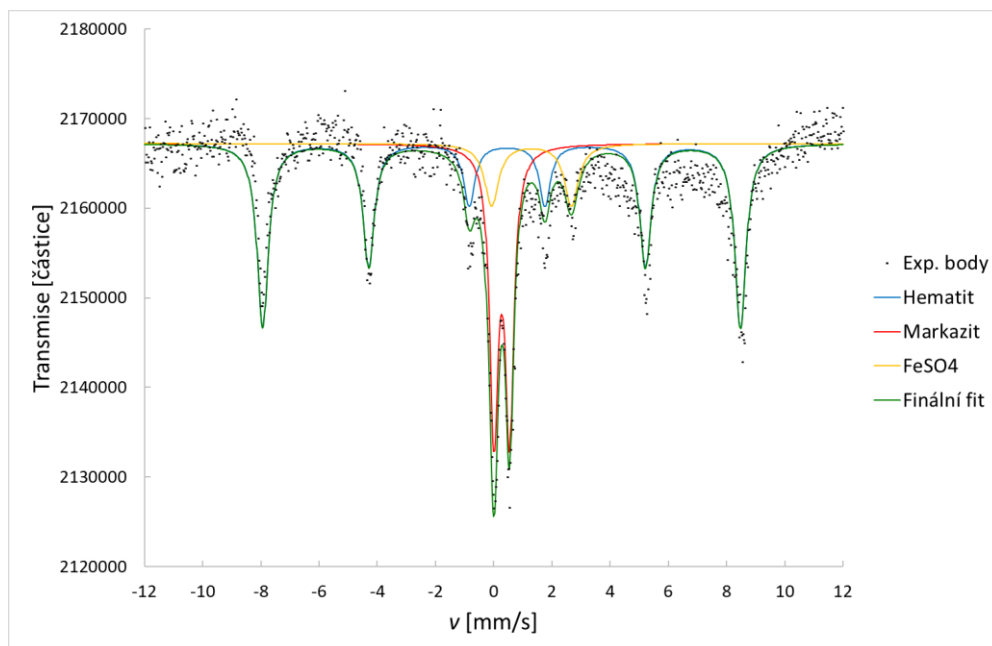
3.3 Zahřívání vzorky

Na obrázku č. 30 je Mössbauerovo spektrum vzorku P3. Spektrum jsme proložili dvěma dublety a jedním sextetem, jejichž parametry jsou v tabulce č. 2.



Obrázek č. 30 - Mössbauerovo spektrum vzorku P3. Jedná se o pyrit zahříváný při 500°C po dobu 30 minut.

Na obrázku č. 31 je spektrum vzorku M3. Spektrum jsme opět proložili dvěma dublety a jedním sextetem, jejichž parametry jsou v tabulce č. 2.



Obrázek č. 31 - Mössbauerovo spektrum vzorku M3. Jedná se o markazit zahříváný při 500°C po dobu 30 minut.

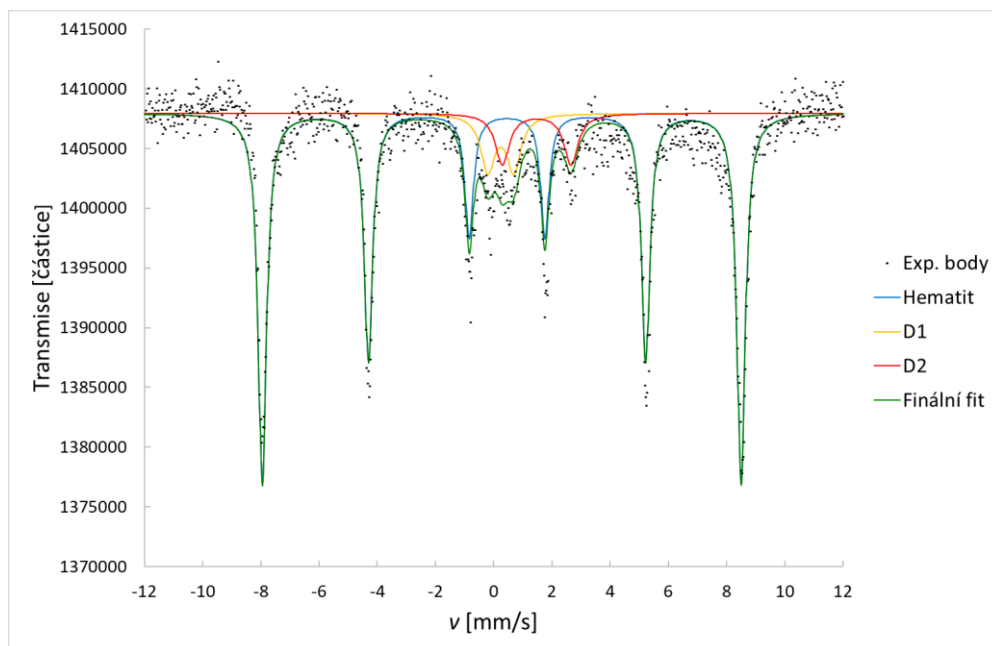
Dle parametrů v tabulce č. 2 můžeme určit, že dublety s nižším isomerním posunem ve vzorcích P3 a M3 odpovídají původnímu netransformovanému vzorku. Tedy v případě vzorku P3 pyritu a v případě vzorku M3 markazitu.

Sextety v obou spektrech mají téměř totožné parametry a odpovídají hematitu ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Sextety se ale u obou spekter u první a šesté čáry rozšiřují směrem do středu a nalezený fit plně nekopíruje experimentální body. Toto rozšíření může být způsobeno nepatrnou přítomností magnetitu nebo maghemitu, kterou nelze jednoznačně potvrdit. Dále toto rozšíření může být způsobeno defekty zrn (atomy na hranicích zrn, ionty obsahující síru), viz. diskuze v [26].

Druhý dublet dle parametrů odpovídá síranu železnatému (FeSO_4) jak ve spektru zahříváného pyritu (P3), tak ve spektru zahříváného markazitu (M3). [9]

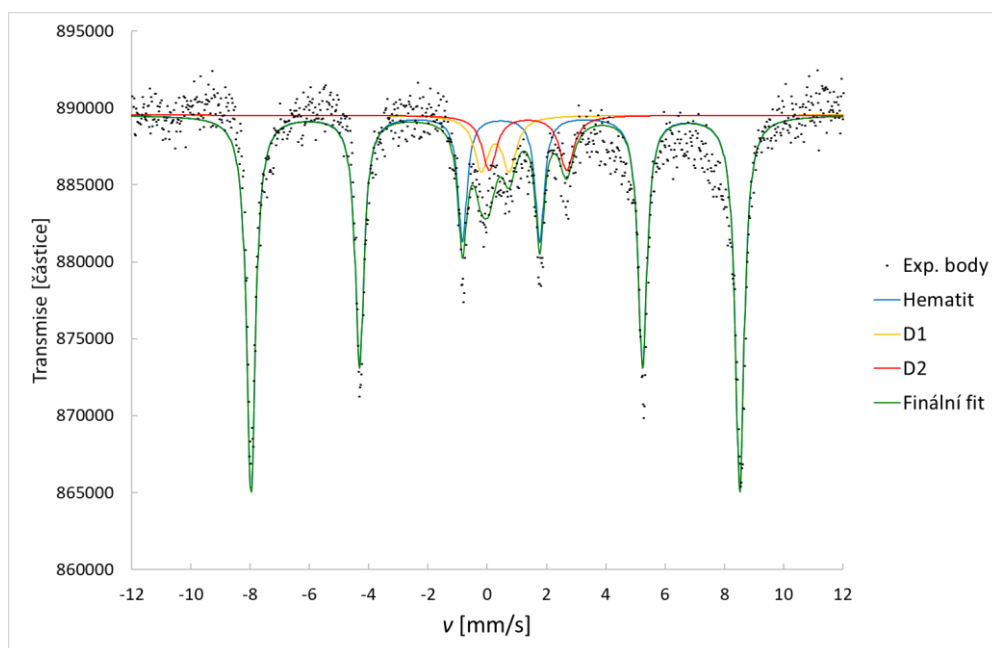
Můžeme si také všimnout, že v případě pyritu ve spektru zůstalo větší množství netransformovaného vzorku a to odpovídá naší znalosti, že markazit je méně stálý oproti pyritu. [10]

Na obrázku č. 32 je spektrum vzorku P4. Spektrum jsme proložili dvěma dublety a jedním sextetem, jejichž parametry jsou v tabulce č. 2.



Obrázek č. 32 - Mössbauerovo spektrum vzorku P4. Jedná se o pyrit zahříváný při 500°C po dobu 3 hodin.

Na obrázku č. 33 je spektrum vzorku M4. Spektrum jsme opět proložili dvěma dublety a jedním sextetem, jejichž parametry jsou v tabulce č. 2.



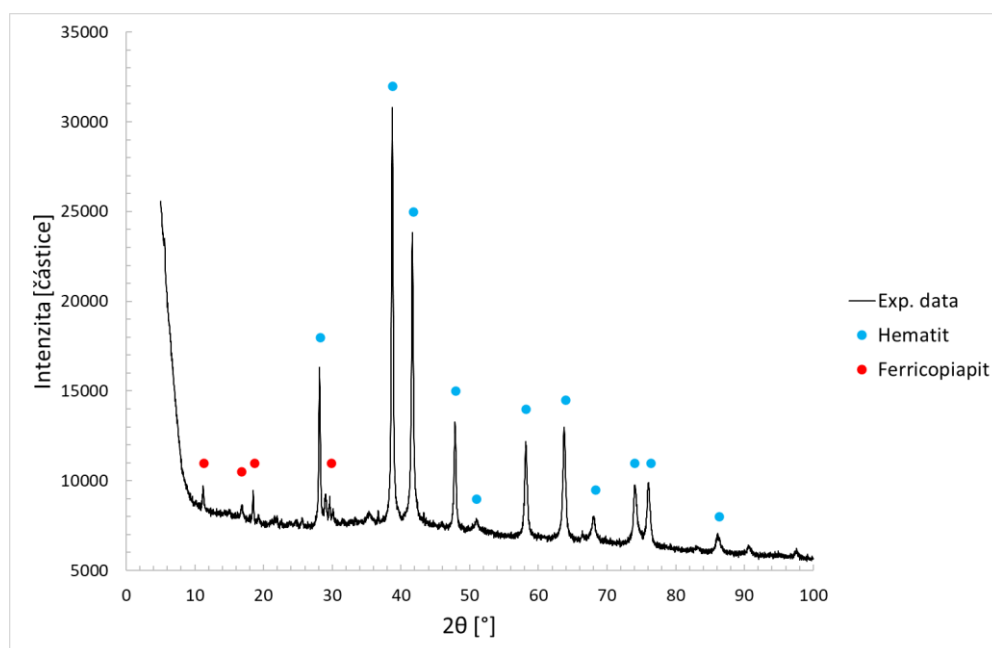
Obrázek č. 33 - Mössbauerovo spektrum vzorku M4. Jedná se o markazit zahříváný při 500°C po dobu 3 hodin.

Dle parametrů v tabulce č. 2, sextet u pyritu i u markazitu odpovídá opět hematitu. První a šestá čára se opět rozšiřuje jako u předchozích vzorků, což poukazuje na možnou přítomnost malého množství magnetitu nebo maghemitu.

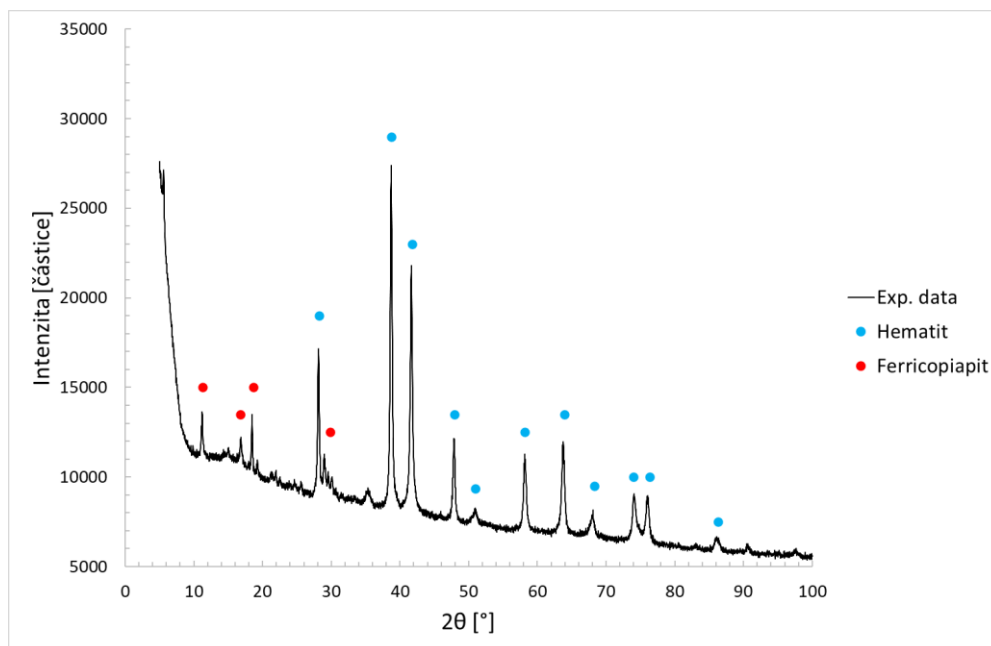
Dublet s nízkým isomerním posunem s největší pravděpodobností odpovídá ferricopiapitu ($\text{Fe}^{3+}_{0,67}\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$), jak u zahřívání pyritu, tak markazitu. Jedná se o minerál, který se nachází ve zoxidovaných částech pyritových nalezišť. Mössbauerovo spektrum ferricopiapitu se skládá ze dvou případně tří dubletů. [27] Bohužel z důvodu nízkého rozlišení spektra a nízkému obsahu ferricopiapitu ve vzorcích se nám nepodařilo spektrum naitovat všemi dublety.

V případě druhého dubletu nejsme schopni pomocí MS stoprocentně určit o jakou sloučeninu se jedná. Dle parametrů z tabulky č. 2, by mohl dublet opět představovat síran železnatý (FeSO_4), ale dle dostupných materiálů by mohlo jít o další formu ferricopiapitu. [9, 28]

U obou vzorků (P4 a M4) jsme provedli i měření pomocí XRD. Výsledky tohoto měření jsou na obrázku č. 34 a č. 35.



Obrázek č. 34 - XRD vzorku P4. Jedná se o pyrit zahříváný při 500°C po dobu 3 hodin.

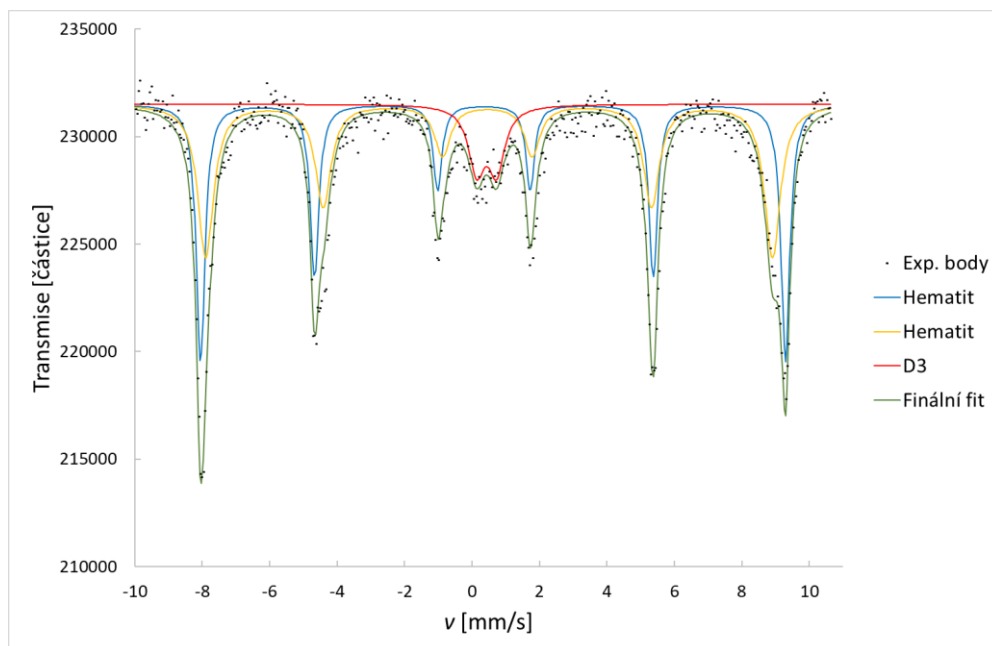


Obrázek č. 35 - XRD vzorku M4. Jedná se o markazit zahříváný při 500°C po dobu 3 hodin.

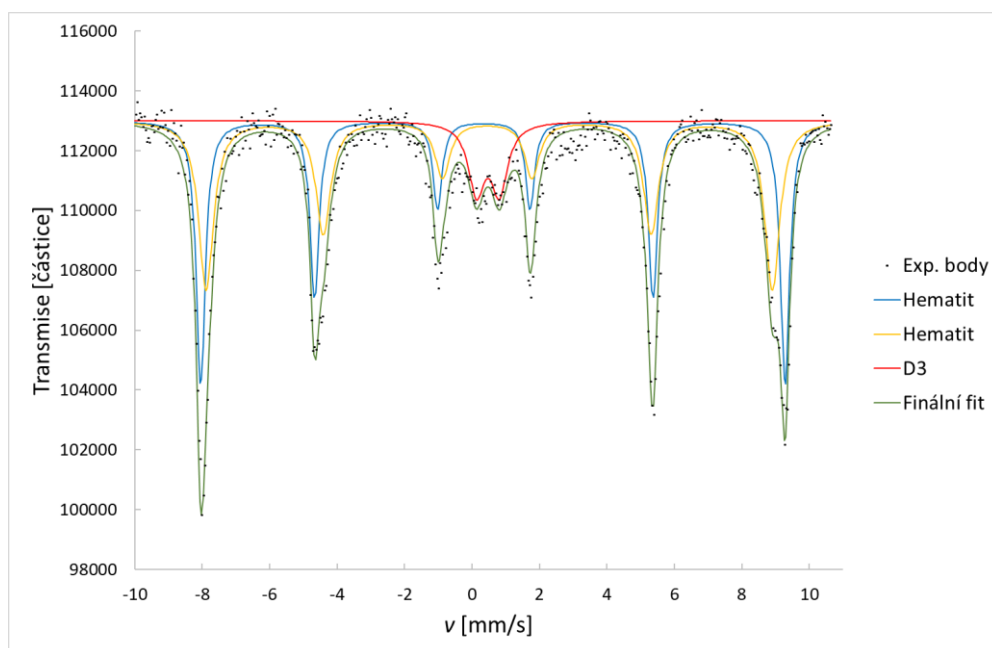
Výsledky XRD nám potvrdily teorii, že v případě dubletu s velkým isomerním posunem se jedná pravděpodobně o ferricopiapit, jak u pyritu (P4), tak u markazitu (M4). Měření ukázalo, že měřené vzorky obsahují zejména hematit a ferricopiapit. Výsledky z XRD taktéž podporují naši úvahu o přítomnosti malého množství magnetitu nebo maghemitu, ale vzhledem k tomu, že se téměř všechny jeho čáry překrývají s čarami převažujícího hematitu, tak jsme nebyli schopni jeho čáry v XRD záznamu zvýraznit.

Stejně vzorky (P4 a M4) jsme proměřili i pomocí Mössbauerovy spektroskopie při teplotě 5 K. Obě spektra jsme nafitovali pomocí jednoho dubletu a dvou sextetů. První sextet lze přiřadit antiferomagnetické složce hematitu a druhý sextet slabě feromagnetické složce. [29, 30]

Spektra jsou znázorněna na obrázcích č. 36 a č. 37.



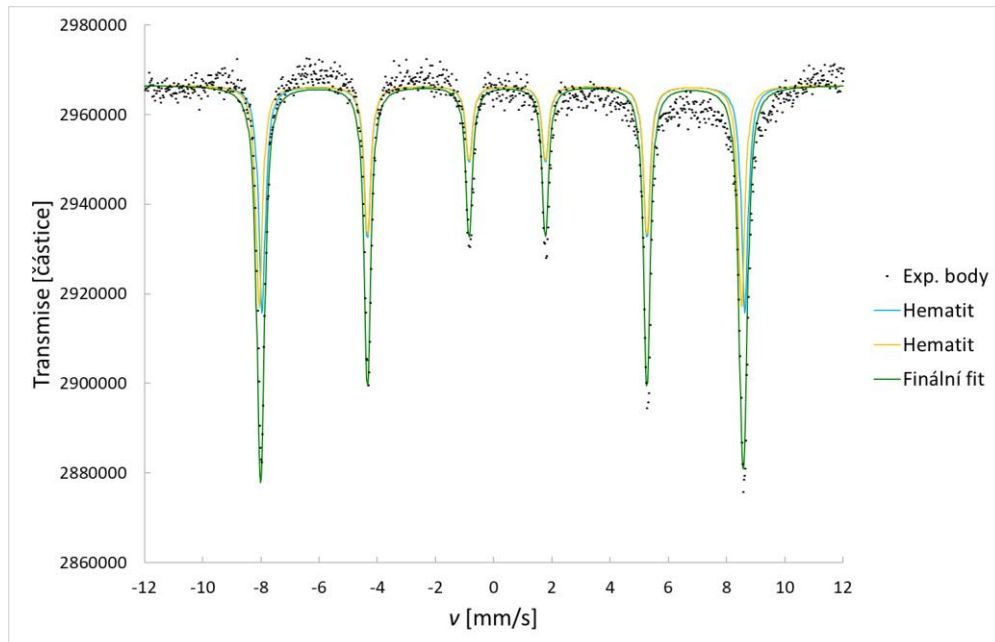
Obrázek č. 36 - Mössbauerovo spektrum vzorku P4 měřeného při teplotě 5 K. Jedná se o pyrit zahříváný při 500°C po dobu 3 hodin.



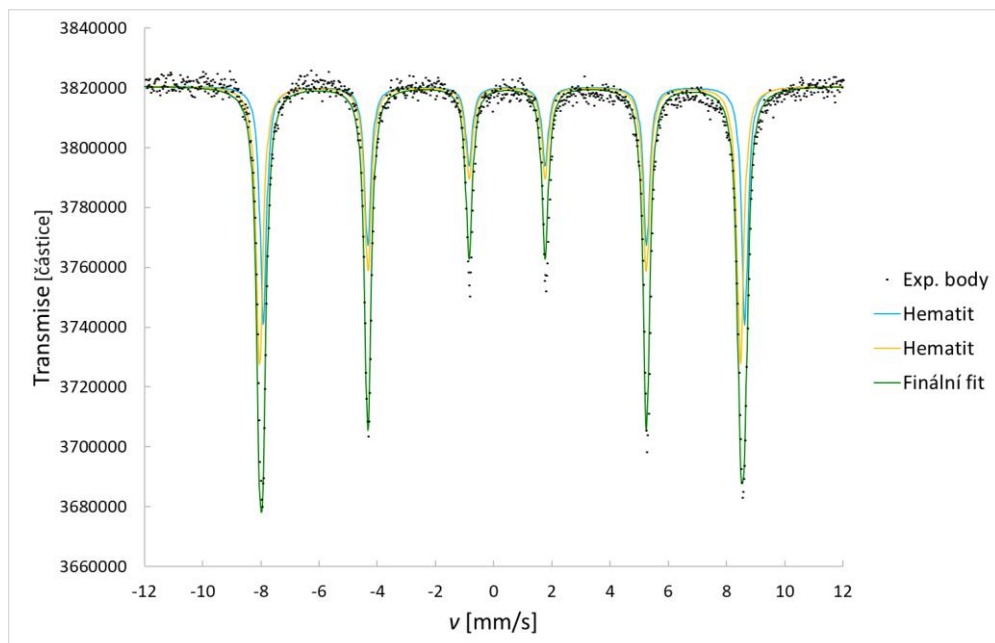
Obrázek č. 37 - Mössbauerovo spektrum vzorku M4 měřeného při teplotě 5 K. Jedná se o markazit zahříváný při 500°C po dobu 3 hodin.

Dle [27] dublet ve spektrech (D3) odpovídá ferricopiapitu měřeného MS za nízké teploty, což opět podporuje tvrzení, že ve vzorcích P4 a M4 se nenachází síran železnatý, ale, že jde o ferricopiapit. Při nízké teplotě se i u ferricopiapitu může objevit sextet, ale ve změřeném spektru převažují dva sextety hematitu a proto jsme nebyly schopni dofitovat sextet ferricopiapitu. [27]

Výsledky z měření úplně transformovaných zahříváných vzorků (P6 a M6) jsou zobrazeny na obrázcích č. 38 a č. 39. Spektra lze proložit dvěma sextetami odpovídající hematitu ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).



Obrázek č. 38 - Mössbauerovo spektrum vzorku P6. Jedná se o pyrit zahříváný při 600°C po dobu 6 hodin.



Obrázek č. 39 - Mössbauerovo spektrum vzorku M6. Jedná se o markazit zahříváný při 600°C po dobu 6 hodin.

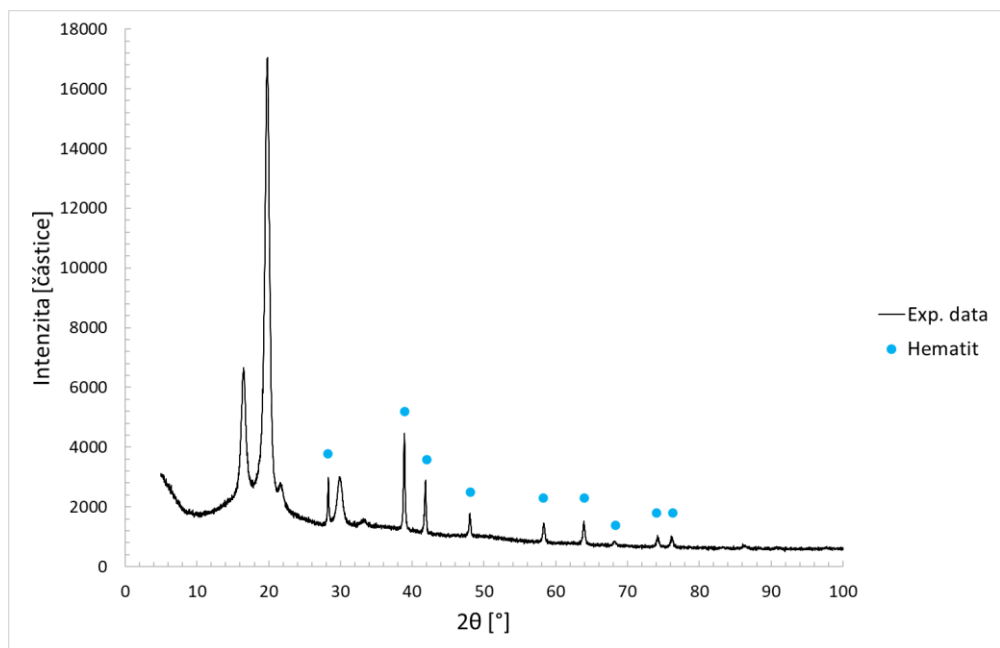
Hyperjemné parametry těchto měření jsme zapsali do tabulky č. 2.

Tabulka č. 2 - Hyperjemné parametry Mössbauerových spekter všech zahříváných vzorků, kde δ je isomerní posun, ΔE_Q je kvadrupólové štěpení, H je magnetická intenzita, $D1$ je dublet odpovídající pravděpodobně ferricopiapitu, $D2$ dublet odpovídající ferricopiapitu nebo $FeSO_4$ a $D3$ je dublet odpovídající pravděpodobně ferricopiapitu při nízké teplotě.

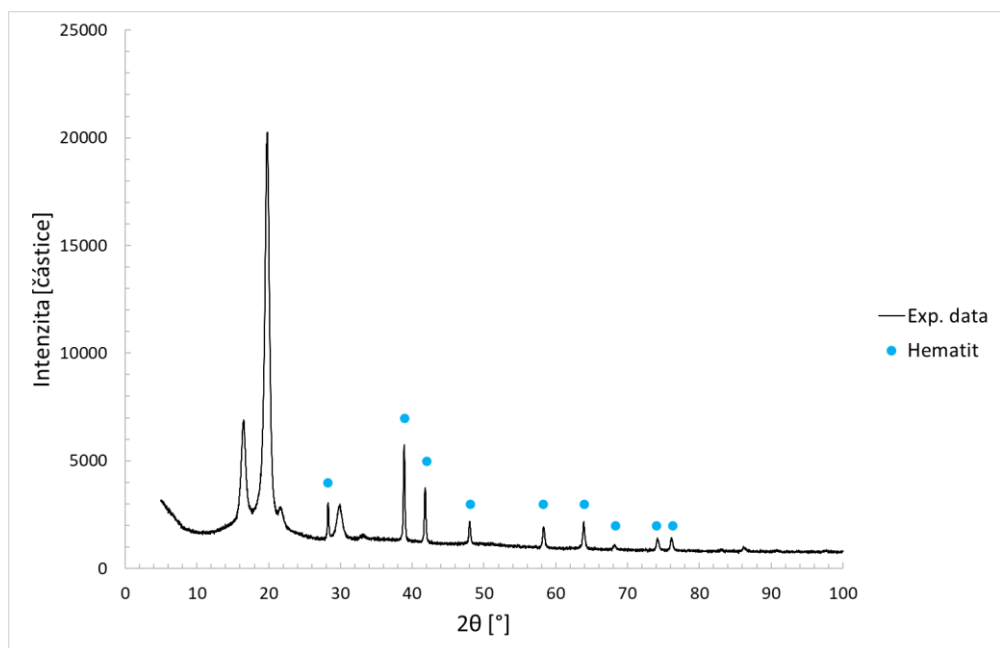
	Vzorek	Fáze	δ [mm/s] $\pm 0,01$	ΔE_Q [mm/s] $\pm 0,03$	H [T] $\pm 0,2$	Subspektrum	Procento zastoupení [%]
TMS	P3	$FeSO_4$	1,21	2,94	-	dublet	9
		FeS_2 (P)	0,31	0,63	-	dublet	39
		Fe_2O_3	0,36	-0,18	50,78	sextet	52
	M3	$FeSO_4$	1,29	2,74	-	dublet	12
		FeS_2 (M)	0,27	0,53	-	dublet	32
		Fe_2O_3	0,36	-0,19	51,01	sextet	56
	P4	D_1	0,24	0,89	-	dublet	9
		D_2	1,47	2,36	-	dublet	10
		Fe_2O_3	0,37	-0,18	51,12	sextet	81
	M4	D_1	0,27	0,94	-	dublet	9
		D_2	1,37	2,61	-	dublet	9
		Fe_2O_3	0,37	-0,19	51,23	sextet	82
	P6	Fe_2O_3	0,41	-0,11	51,42	sextet	44
			0,34	-0,24	51,34	sextet	56
	M6	Fe_2O_3	0,35	-0,24	51,50	sextet	49
0,40			-0,13	51,54	sextet	51	
Teplota 5K	P4	D_3	0,43	0,59	-	dublet	9,90
		Fe_2O_3	0,49	0,27	53,91	sextet	43,38
			0,48	0,05	52,24	sextet	46,72
	M4	D_3	0,47	0,68	-	dublet	10,15
		Fe_2O_3	0,49	0,27	53,85	sextet	43,87
			0,48	0,06	52,21	sextet	45,98

Dle vzhledu Mössbauerových spekter a hyperjemných parametrů zapsaných v tabulce č. 4 je jasné, že oba vzorky mají stejné složení a to znamená, že jak pyrit, tak i markazit se při teplotě 600°C plně transformovali do hematitu (α - Fe_2O_3).

Pro potvrzení výsledků jsme oba vzorky proměřili i pomocí XRD. Výsledky tohoto měření jsou na obrázku č. 40 a č. 41.



Obrázek č. 40 - XRD vzorku P6. Jedná se o pyrit zahříváný při 600°C po dobu 6 hodin.



Obrázek č. 41 - XRD vzorku M6. Jedná se o markazit zahříváný při 600°C po dobu 6 hodin.

Výsledky měření XRD jsme si potvrdili, že se v obou případech jedná o hematit. V oblasti 20° opět můžeme vidět píky, patřící lepící pásce, která byla použita pro předchozí měření kapsle s práškem z důvodu malého množství vzorku už před MS měřením.

Závěr

Bakalářská práce se zabývala tématem mechanických a teplotních transformací přírodních struktur FeS_2 . V teoretické části jsme definovali co je to Mössbauerova spektroskopie a představili jsme si její parametry měření. Dále jsme charakterizovali disulfid železnatý (FeS_2). Zmínili jsme jeho vlastnosti, jak ve formě markazitu, tak ve formě pyritu. Do teorie jsme také zařadili rešerši dostupných článků.

V experimentální části jsme charakterizovali použité vybavení včetně fotografií a zároveň jsme podrobně popsali postup měření a přípravu vzorků.

Výsledkovou část jsme rozdělili na tři podkapitoly, dle proběhlé transformace. Tedy na vzorky nezměněné, na vzorky s mechanickou transformací a na vzorky s teplotní transformací.

Podářilo se nám splnit všechny cíle. Podářilo se nám pomocí MS rozlišit zda se jedná o pyrit nebo markazit a to jak za pokojové teploty, tak při měření za nízkých teplot. Došli jsme k závěru, že nedochází k mechanické transformaci ani u jednoho z minerálů. Pozorovali jsme tři teplotní transformace. Při zahřívání na 600°C po dobu 6 hodin, došlo k úplné transformaci disulfidu železnatého na hematit, čímž jsme si potvrdily teoretické znalosti, že produktem oxidace FeS_2 je právě hematit. Co se týče dalších dvou částečných transformací, při teplotě 500°C , tak se nám stoprocentně nepodařilo určit meziprodukty oxidace z důvodu méně kvalitních spekter.

Na základě této práce a na základě rešerše můžeme soudit, že výsledky těchto měření nesouvisí s původem daného materiálu, ale měření je závislé zejména na okolních podmínkách při oxidaci, na velikosti částic a také na čistotě minerálu (různé nečistoty nebo chyby mřížky). Pokud bychom chtěli přesnější měření, tak by bylo vhodné sjednotit velikost jednotlivých částic a také sjednotit podmínky všech měření.

Výsledky této bakalářské práce mohou být použity v dalších experimentech, jako například při rozpoznávání složení horninových klustrů, případně můžeme práci doplnit o další charakterizační metody a určit další parametry markazitu nebo pyritu.

Seznam použitých zdrojů

1. CABÁN-ACEVEDO, Miguel, Dong LIANG, Kit S. CHEW, John P. DEGRAVE, Nicholas S. KAISER a Song JIN. Synthesis, Characterization, and Variable Range Hopping Transport of Pyrite (FeS₂) Nanorods, Nanobelts, and Nanoplates. *ACS NANO*. 2013, **7**(2), 1731 - 1739. DOI: 10.1021/nn305833u.
2. MAŠLÁŇ, Miroslav. *Mössbauerova spektroskopie*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 1993.
3. PROCHÁZKA, Vít. *Neobvyklá Mössbauerova spektroskopie*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2014.
4. KOUŘIL, Lukáš. *Design and optimization of proportional gas flow counters for Mössbauer spectroscopy*. Olomouc, 2018. Disertace. Univerzita Palackého v Olomouci.
5. PETR, Martin. *Laserem indukované přeměny nanočástic Fe⁰ - Fe₂O₃*. Olomouc, 2013. Diplomová práce. Univerzita Palackého v Olomouci.
6. Katedra fyziky nízkých teplot, Univerzita Karlova. Katedra fyziky nízkých teplot. *Mössbauerova spektroskopie*. [Online] [Citace: 25. Duben 2020.] https://physics.mff.cuni.cz/kfnt/PDF/pec_mossbauer.pdf.
7. VÁVRA, Václav a Zdeněk LOSOS. Sulfidy. *Multimediální studijní texty z mineralogie pro bakalářské studium* [online]. Brno: Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, 2009 [cit. 2020-08-04]. Dostupné z: <https://is.muni.cz/do/1499/el/estud/prif/ps09/9045979/web/kapitola7/4.html>
8. VELEBIL, Dalibor. *Minerály pod nohama, v průmyslu a ve sbírkách: hlavní minerály, jejich vznik, výskyt a použití*. Praha: Academia, 2012. Atlas (Academia). ISBN 978-80-200-2093-2.
9. FERROW, E. A. a B. A. SJÖBERG. Oxidation of Pyrite Grains: A Mössbauer Spectroscopy and Mineral Magnetism Study. *Hyperfine Interactions*. 2005, **163**, 95-108. DOI: 10.1007/s10751-005-9199-8
10. SLAVÍK, František, NOVÁK, Jiří a KOKTA, Jaroslav. *Mineralogie*. Praha : Československá akademie věd, 1974.
11. MUSSEL, Wagner N., Enver MURAD, Natalie C. MAGALHAES, Walter A. P. ABRAHAO, Jaime W. V. MELLO a José D. FABRIS. Properties of iron sulphides from a copper mine in southern Brazil. *Journal of Physics: Conference Series*. 2010, **217**. DOI: 10.1088/1742-6596/217/1/012054.

12. HU, Guilin, Kim DAM-JOHANES, Stig WEDEL, Jens Peter HANSEN a José D. FABRIS. Decomposition and oxidation of pyrite. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2006, **32**, 295-314. DOI: 10.1016/j.peccs.2005.11.004.
13. EVANS, B. J., R. G. JOHNSON, F. E. SENFTLE, C. Blaine CECIL a F. DULONG. The ^{57}Fe Mössbauer parameters of pyrite and marcasite with different provenances. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1981, **46**, 761 - 773.
14. BALÁŽ, Peter a Jozef LIPKA. Mössbauerova spektroskopie sulfidických minerálů. *Acta Montanistica Slovaca*. 2000, **5**(2), 105 - 112.
15. TEMPERLEY, A. A. a H. W. LEFEVRE. The Mössbauer effect in marcasite structure iron compounds. *J. Phys. Chem. Solids*. 1965, **27**, 85 - 92.
16. EVANS, B. J., Hobart M. KING, John J. RENTON a A. STILLER. The quantitative determination of FeS_2 phases in coal by means of ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy. *Hyperfine Interactions*. 1990, **57**, 2187 - 2194.
17. MORICE, J. A., L. V. C. REES a D. T. RICKARD. Mössbauer studies of iron sulphides. *J. inorg. nucl. Chem.* 1969, **31**, 3797 - 3802.
18. DOMEL. BEAD BEATER MillMix 20. *User's manual*. Slovenia : Tehnica, 2017.
19. LAC. Ht40P. LAC, ART OF HEATING. [Online] [Citace: 26. Červen 2020.] <https://www.lac.cz/cs/pece-a-susarny/servis/regulatory-a-navody-k-regulatorum/ht40p>.
20. OLTWINS [online]. Univerzita Palackého v Olomouci [cit. 2020-08-04]. Dostupné z: <http://oltwins.upol.cz/en/home>
21. Laboratoř jaderných analytických metod. *Katedra experimentální fyziky: Univerzita Palackého v Olomouci* [online]. [cit. 2020-08-04]. Dostupné z: <http://afnet.upol.cz/kef/cs/laborator%20jadernych%20analytickych%20metod>
22. *Austenitemeter: detector of austenite* [online]. Univerzita Palackého v Olomouci [cit. 2020-08-04]. Dostupné z: <https://www.austenitemeter.com/>
23. Vybavení. *Katedra experimentální fyziky* [online]. Univerzita Palackého v Olomouci [cit. 2020-08-04]. Dostupné z: <http://afnet.upol.cz/kef/cs/vybaveni>
24. Laboratoř analytických metod 4.006. *Katedra experimentální fyziky* [online]. Univerzita Palackého v Olomouci [cit. 2020-08-04]. Dostupné z: <http://afnet.upol.cz/kef/cs/node/87>
25. KLENCŠÁR, Zoltán. MossWinn 4.0 series. *MossWin* [online]. [cit. 2020-08-04]. Dostupné z: <http://www.mosswinn.com/english/index.html>

26. ENEROTH, E. a C. BENDER KOCH. Crystallite size of haematite from thermal oxidation of pyrite and marcasite - effects of grain size and iron disulphide polymorph. *Minerals Engineering*. 2003, **16**, 1257 - 1267. DOI: 10.1016/j.mineng.2003.07.004.
27. *Mineral Spectroscopy Database* [online]. Mount Holyoke College [cit. 2020-08-04]. Dostupné z: <https://www.mtholyoke.edu/courses/mdyar/database/index.shtml?group=sulf&species=c125>
28. DYAR, M. Darby, Elly BREVES, Erica JAWIN, et al. Mössbauer parameters of iron in sulfate minerals. *American Mineralogist*. 2013.
29. VONDRÁŠEK, René. *Strukturní změny železo obsahujících materiálů indukované ozářením rychlými těžkými ionty*. Olomouc, 2020. Diplomová práce. Univerzita Palackého v Olomouci.
30. SHARMA, Virender K., Göstar KLINGELHÖFER a Tetsuaki NISHIDA, ed. *Mössbauer Spectroscopy* [online]. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2013 [cit. 2020-08-04]. DOI: 10.1002/9781118714614.

Seznam použitých zkratek a symbolů

B	magnetická indukce
BMS	Mössbauerova spektroskopie ve zpětném rozptylu
c	rychlost světla
CXMS	conversion X-rays Mössbauer spectroscopy
δ	isomerní posun
e	náboj elektronu
ϵ_0	permitivita vakua
E_0	energie základního stavu jádra
E_1	energie excitovaného stavu jádra
E_r	energie zpětného rázu jádra
E_γ	energie fotonu gama-záření
E_γ^a	energie absorbovaného fotonu
E_γ^e	energie emitovaného fotonu
ΔE_Q	kvadrupólové štěpení
I	spin
m	hmotnost jádra
m_l	magnetické kvantové číslo
M	markazit
MS	Mössbauerova spektroskopie
η	parametr asymetrie
μ	magnetický moment
P	pyrit
p_γ	hybnost fotonu gama-záření
Q	kvadrupólový moment jádra
r	poloměr jádra
SEM	skenovací elektronový mikroskop
TMS	transmisní Mössbauerova spektroskopie
v	rychlost jádra

V_{zz}	složka tenzoru gradientu
XRD	rentgenový difraktometr
Z	atomové číslo

Příloha 1

Tabulka MS parametrů oxidačních produktů pyritu dostupná z (9).

T (°C)	Phases	CS (mm/s)	Δ/ε (mm/s)	H (Tesla)	w (mm/s)
RT	FeS ₂	0.306	0.616		0.14
440	FeS ₂	0.309	0.631		0.15
450	FeS ₂	0.297	0.676		0.16
	Fe ₂ SO ₄	1.288	2.653		0.15
	ε -Fe ₂ O ₃	0.317	-0.028	47.98	0.24
500	α -Fe ₂ O ₃	0.366	-0.096	51.39	0.21
	FeS ₂	0.390	0.588		0.15
	Fe ₂ SO ₄	1.265	2.761	0.18	
	ε -Fe ₂ O ₃	0.321	0.016	47.73	0.22
545	α -Fe ₂ O ₃	0.371	-0.096	51.36	0.15
	FeS ₂	0.282	0.676		0.20
	Fe ₂ SO ₄	1.306	2.601		0.24
	ε -Fe ₂ O ₃	0.323	-0.032	48.04	0.22
550	α -Fe ₂ O ₃	0.368	-0.098	51.53	0.15
	FeS ₂	0.253	0.700		0.14
	Fe ₂ SO ₄	1.200	2.600		0.24
	Fe ₂ (SO ₄) ₃	0.464			0.19
555	ε -Fe ₂ O ₃	0.260	0.020	47.2	0.32
	α -Fe ₂ O ₃	0.370	-0.097	51.27	0.17
	FeS ₂	0.250	0.667		0.16
	Fe ₂ SO ₄	1.245	2.904		0.22
	Fe ₂ (SO ₄) ₃	0.484			0.25
570	ε -Fe ₂ O ₃	0.368	0.004	47.98	0.25
	α -Fe ₂ O ₃	0.372	-0.096	51.49	0.16
	Fe ₂ (SO ₄) ₃	0.459			0.16
	ε -Fe ₂ O ₃	0.460	-0.251	47.14	0.21
575	α -Fe ₂ O ₃	0.373	-0.099	51.59	0.18
	β -Fe ₂ O ₃	0.295	0.640		0.27
	Fe ₂ (SO ₄) ₃	0.482			0.19
	ε -Fe ₂ O ₃	0.376	-0.019	47.16	0.21
610	α -Fe ₂ O ₃	0.372	-0.096	51.38	0.16
	β -Fe ₂ O ₃	0.362	0.617		0.26
	α -Fe ₂ O ₃	0.369	-0.100	51.16	0.16
650	α -Fe ₂ O ₃	0.371	-0.102	51.42	0.15

(CS = center shift, Δ = quadrupole splitting for the paramagnetic state, ε = the quadrupole shift of the magnetic hyperfine sextet, H = hyperfine parameter in Tesla, w = half-width at half maximum of the high velocity peak for a doublet or width of peaks 3 or 4 for a sextet. The reduced χ^2 is near the expected value of 1.000 ± 0.126 for all runs.