

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI

PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA

KATEDRA EXPERIMENTÁLNÍ FYZIKY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Studium tepelných rozkladů glaukonitu pomocí

Mössbauerovy spektroskopie, RTG práškové difrakce a TGA

Vypracoval: Josef Kašlík

Studijní obor: Aplikovaná fyzika


Vedoucí práce: Prof. RNDr. Miroslav Mašláň, CSc.

Děkuji vedoucímu práce, Prof. RNDr. Miroslavu Mašláňovi, CSc., za vedení, ochotnou pomoc, cenné rady a odborné diskuse v průběhu vzniku této práce. Děkuji také RNDr. Liboru Machalovi, Ph.D. za pomoc při výpočtech a zpracování Mössbauerových spekter a Mgr. Evě Kovářové za pomoc při měření a interpretaci výsledků RTG práškové difrakce.


Prohlašuji, že pod vedením Prof. RNDr. Miroslava Mašláně, CSc. jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně, za použití literatury uvedené na konci práce.

V Olomouci dne

Abstrakt: Tato práce je zaměřena na popis, tepelnou přeměnu a rozklad minerálu glaukonitu. V teoretické části jsou představeny základní fyzikální a chemické vlastnosti minerálu, literární náhled na danou problematiku a teoretický úvod k použitým metodám. V experimentální části termická analýza upozornila na výraznou změnu hmotnosti v rozmezí teplot 400 – 600°C. Interpretovány jsou výsledky Mössbauerovy spektroskopie a RTG práškové difrakce dvě a čtyři hodiny tepelně upravených vzorků při teplotách 400, 450 a 500°C. Tyto výsledky jsou doplněny Mössbauerovou spektroskopií a RTG práškovou difrakcí tepelně neupraveného vzorku.

Klíčová slova: glaukonit, Mössbauerova spektroskopie, RTG prášková difrakce, termogravimetrie, α 

Abstract: This paper is concentrated on characterization, thermal transformation and decomposition of the mineral glauconite. There are brought out main physical and chemical qualities, the literature view on the problem and the theoretical introduction to used methods in the theoretical part of the paper. The thermal analysis showed radical fall of the weight in the temperature between 400 and 600°C in experimental part. There are the results of Mössbauer spectroscopy and X-Ray powder diffraction two and four hours thermally processed samples in temperature 400, 450 and 500°C interpreted. The result are supplemented with Mössbauer spectroscopy and X-Ray powder diffraction of the original sample.

Key words: glauconite, Mössbauer spectroscopy, X-Ray powder diffraction, thermal analysis, α 

Obsah

Obsah	5
1 Úvod a cíle práce	6
1.1 Symbolika k Mössbauerově spektroskopii	7
1.2 Použité metody	7
1.2.1 RTG prášková difrakce	7
1.2.2 ⁵⁷ Fe Mössbauerova spektroskopie	7
1.2.3 Termická analýza (TGA)	7
1.3 Charakteristika vstupního materiálu	8
1.3.1 Příprava vzorků	8
2 Mineralogie glaukonitu, fyzikální a chemické vlastnosti	9
3 Literární náhled na studium Mössbauerovy spektroskopie glaukonitů	10
4. Použité metody zpracování	11
4.1 Mössbauerova spektroskopie	11
4.1.1 Podstata jevu	11
4.1.2 Experimentální pozorování	12
4.1.3 Parametry Mössbauerových spekter	14
4.2 RTG prášková difrakce	15
4.2.1 Vznik RTG záření	15
4.2.2 Vlastnosti RTG záření	16
4.2.3 Měření	16
4.3 Termogravimetrická analýza (TGA)	16
5 Výsledky a diskuse	18
5.1 Termogravimetrická analýza	18
5.2 RTG prášková difrakce	19
5.2.1 Tepelně neupravený glaukonit	19
5.2.2 Tepelně upravené vzorky	19
5.3 Mössbauerova spektroskopie	22
5.3.1 Mössbauerova spektroskopie JK prekurzor	22
5.3.2 Mössbauerova spektroskopie vzorků JK1 a JK2	24
5.3.3 Mössbauerova spektroskopie vzorků JK3 a JK4	25
5.3.4 Mössbauerova spektroskopie vzorků JK5 a JK6	26
6 Závěr	29
Použitá literatura	30

1 Úvod a cíle práce

Již v antické době sloužily pískovce k mnoha účelům. V období Řecka a Říma měly dominantní postavení v oblasti sochařství. Také mnoho antických budov a staveb mělo ve svých základech zabudováno pískovcové bloky, které v sobě obsahovaly malá zrnka glaukonitu.

Pískovce od nepaměti tvoří základ pro stavbu světských i náboženských budov. Zvláště potom ty náboženské se v nemalém počtu případů stávaly kořistí lapků. V antickém období ničily chrámy a oltáře barbarské kmeny, které uctívaly své vlastní bohy. V pozdějším období, když se již křesťanství rozšířilo po Evropě a církve se díky svému postavení stala jednou z nejbohatších institucí, se kostely a chrámy staly díky nashromážděnému bohatství cílem nájezdů zlodějů. Také někteří králové, kterým se zdálo jejich vlastní bohatství malé ve srovnání s bohatstvím církve, vyplenili spoustu kostelů. Při nájezdech byly stavby nejen vykrádány, ale i bourány a podpalovány.

V současnosti, kdy žijeme již v 21. století, nevznikají požáry z úmyslu něco poplenit. I když určité náznaky uškodit někomu tím, že mu zapálíme dům, lze vidět v naší společnosti stále. Většina současných požárů vzniká jako nehody způsobené nepozorností a nedbalostí.

Hlavním cílem práce bylo popsat tepelnou přeměnu minerálu glaukonitu v oxidační atmosféře, který, jak již bylo zmíněno, se nachází v drobných zrníčkách v sedimentovaných horninách (pískovcích). Tento popis by mohl v praxi pomoci např. rekonstruovat teplotu, vývoj a další vlastnosti požáru. Při tepelné přeměně glaukonitu mohou vznikat různé modifikace oxidu železitého, který se vyskytuje v daném materiálu ve formě nanočástic. Další studium těchto přeměn by se mohlo zabývat transformací jednotlivých modifikací Fe_2O_3 a jejich následné separaci.

Základní metodou zkoumání tepelných přeměn v této práci je Mössbauerova spektroskopie, která je citlivá na železo obsahující fáze materiálu. Jako podpůrné metody byly použity RTG prášková difrakce, umožňující identifikovat i neželezné fáze materiálu, a termická analýza.

Po úvodním změření termické analýzy byla vytyčena oblast teplot, která by se mohla jevit jako zajímavá pro následné tepelné zpracování vzorků a vlastní zkoumání přeměn.

Práce je rozdělena do 5 kapitol. V první kapitole je popsána příprava vzorků a použité metody zpracování. Ve druhé kapitole je představena mineralogie glaukonitu (chemické a fyzikální vlastnosti). V další kapitole je zpracován literární náhled na

problematiku studia glaukonitů a jejich tepelných rozkladů. Čtvrtá kapitola obsahuje fyzikální principy a teorii jednotlivých metod zpracování. Výsledky a diskuse k měření jsou obsaženy v páté kapitole.

1.1 Symbolika k Mössbauerově spektroskopii

MS	Mössbauerova spektroskopie
RT MS	Mössbauerova spektroskopie za pokojové teploty (Room Temperature)
IS	Izomérní posun
QS	Kvadrupólové štěpení
A	zastoupení jednotlivých částí spektra
B	vnitřní magnetické pole

1.2 Použité metody

1.2.1 RTG prášková difrakce

Všechny vzorky byly proměřeny na práškovém difraktometru X'Pert PRO MPD se zářičem Co K α a vysokorychlostním X'Celerátorem použitým jako detektor v rozmezí úhlu 2 θ 0° až 90° při pokojové teplotě. Pro zpracování difrakčních záznamů byl použit software X'Pert Data Collector and High Score Plus [1] spolu s databází PDF-2.

1.2.2 ⁵⁷Fe Mössbauerova spektroskopie

a) Nízkoteplotní Mössbauerova spektroskopie:

Pro měření byl použit Mössbauerův spektrometr MS96 napojený na kryostat CCS-850, od firmy Janis (USA), s uzavřeným heliovým cyklem s možností měřit vzorky schlazené v rozmezí 20 až 300K.

b) RT Mössbauerova spektroskopie:

Všechna měření byla provedena na spektrometru MS96 v intervalu rychlostí ± 10 mm/s. Naměřená spektra byla zpracována softwarem MossWinn [2].

1.2.3 Termická analýza (TGA)

Termická analýza byla provedena na přístroji XP-10 umožňujícím současný záznam TGA a DSC. Pro TGA umožňuje přístroj teplotní rozsah RT až 1000°C. Teplotní nárůst 10°C/min. Měření probíhalo v oxidační atmosféře.

1.3 Charakteristika vstupního materiálu

1.3.1 Příprava vzorků

Při všech měřeních byl použit práškový glaukonit (číslo vzorku 11123) získaný ze zeleného cenomanského pískovce pocházejícího z naleziště Záměl nedaleko Vamberka. Jednotlivé vzorky o navážce 200 mg byly po určitou dobu tepelně upravovány (viz *Tab.1*) v peci LM 112 od firmy Linn umožňující tepelné zpracování vzorků až do teploty 1100°C. Vypalování vzorků probíhalo v porcelánových kelímcích.

Tab.1: Tepelná příprava vzorků

Název vzorku	Teplota zpracování	Doba zpracování
JK prekurzor	RT	---
JK1	400°C	2 hod
JK2	400°C	4 hod
JK3	450°C	2 hod
JK4	450°C	4 hod
JK5	500°C	2 hod
JK6	500°C	4 hod

2 Mineralogie glaukonitu, fyzikální a chemické vlastnosti

Slída glaukonit patří do skupiny fylosilikátů. Pojmenování minerálu vzniklo z řečtiny, kde slovo glaukos znamená „modrozelený“ [3,4]. V přírodě je hojně rozšířený, vyskytuje se v drobných zrníčkách v sedimentovaných mořských horninách (pískovce). Jedná se o minerál průsvitný až opakní, převážně zelené, ale také žlutozelené až modrozelené barvy. Patří mezi měkké minerály, podle Mohsovy stupnice tvrdosti přísluší glaukonitu stupeň 2. Krystalizuje v soustavě monoklinické, hustota se pohybuje v rozmezí $2,4 - 2,8 \text{ g cm}^{-3}$. Štěpnost je dokonalá podle báze, lom nerovný. Vryp se jeví světle zelený až bílý. Lesk matný až zemitý.

Struktura chemického složení je dána vzorcem $XY_2Z_4O_{10}(OH)_2$, přičemž železo se v materiálu může vyskytovat v pozicích X, Y a Z. V tetraedrické pozici se vyskytuje v Z (F_4^2), v oktaedrických pozicích se nachází v X (F_6^2) a Y (F_6^2). Umístění atomů železa v oktaedrické struktuře lze ještě rozlišit polohou vůči skupině OH (rozlišují se *cis*-OH a *trans*-OH) [5].

Každá pozice X, Y a Z může být obsazena různými prvky. V pozici X se nacházejí převážně prvky K a Na, v pozici Y jsou to Fe, Al a Mg a v pozici Z se nachází nejvíce Si a Al.

3 Literární náhled na studium Mössbauerovy spektroskopie glaukonitů

V minulosti již bylo provedeno mnoho studií zaměřených na identifikaci Mössbauerovských spekter různých vzorků glaukonitů. Všechna měření ale byla provedena za účelem stanovení spektra tepelně neupraveného vzorku. Studium tepelných rozkladů glaukonitů, měřením jejich Mössbauerovských a RTG práškových spekter se dosud nikdo hlouběji nezabýval. Měření spekter glaukonitů [6] a porovnávání s jinými horninami při pokojových teplotách můžeme najít například v [7].

Podrobný popis Mössbauerovských spekter a RTG práškové difrakce šesti vzorků glaukonitů je sepsán ve studii autorů C. M. Cardile a I. W. M. Brown (1988) [5]. U všech spekter se zaznamenány 2 dublety pro oktaedrické železo F_{O}^{Fe} v pozici *cis*-OH, jeden dublet pro oktaedrické železo F_{O}^{Fe} v pozici *trans*-OH a také dublet pro tetraedrické F_{T}^{Fe} . Objevily se také 2 dublety pro oktaedrické F_{O}^{Fe} , jeden pro pozici *cis*- a druhý pro *trans*-OH. U některých vzorků se ještě navíc objevil druhý dublet pro oktaedrické F_{O}^{Fe} v pozici *cis*-OH. U oktaedrického F_{O}^{Fe} v pozici *cis*-OH se izomerní posun pohyboval v rozmezí $0,7\% \sim 7\text{mm}^{-1}$, pro pozici *trans*-OH byl izomerní posun větší ($1,0\% \sim 4\text{mm}^{-1}$). Procentuální zastoupení těchto dubletů bylo poměrně malé (pro *cis*-OH pouze v rozmezí 2 – 4 %, pro *trans*-OH v rozmezí 4 – 11 %). Izomerní posuny pro oktaedrické F_{O}^{Fe} jsou výrazně větší než pro všechny dublety oktaedrické F_{O}^{Fe} . Pro *cis*-OH se izomerní posun pohyboval ve velmi úzkém rozmezí ($0,2\% \sim 3\text{mm}^{-1}$), pro pozici *trans*-OH byl posun ve větším intervalu ($0,3\% \sim 6\text{mm}^{-1}$). Zastoupení těchto dubletů záleželo výrazně na vzorku (14 - 42 %). Pro dublet tetraedrického F_{T}^{Fe} se izomerní posun pohyboval přibližně kolem $0,1\text{mm}^{-1}$. Lze také říci, že dublety pro pozici *trans*-OH ($0,4\% \sim 7\text{mm}^{-1}$) měly větší šířku spektrálních čar než pro pozici *cis*-OH ($0,2\% \sim 4\text{mm}^{-1}$).

V další studii z Polska [8] bylo provedeno nízkoteplotní měření Mössbauerovy spektroskopie několika vzorků glaukonitů. Pomocí počítačového fittování byly získány pro všechny vzorky dublety pro *cis*-OH F_{O}^{Fe} a *trans*-OH F_{O}^{Fe} . Pro některé další vzorky se objevily ještě dublety *cis*-OH F_{O}^{Fe} a *trans*-OH F_{O}^{Fe} . U měření při teplotě 80K byl izomerní posun všech vzorků o setiny mm^{-1} větší než při pokojové teplotě.

4. Použité metody zpracování

4.1 Mössbauerova spektroskopie

Za již více než 40 let od doby, kdy byl jev poprvé pozorován, se Mössbauerova spektroskopie zařadila mezi velice důležité metody experimentální fyziky. Od prvotních užších aplikací v chemii a fyzice se v stále více uplatňuje i v jiných vědách jako medicína, geologie nebo biologie. Široké spektrum aplikací můžeme vidět např. v [9].

Z praktického hlediska se měření provádí s izotopy ^{57}Fe a ^{119}Sn , ale je známo více než 80 izotopů přibližně 40 prvků (s více než 100 jadernými přechody), u kterých jev nastává [10].

Jednou z vlastností, která staví Mössbauerovu spektroskopii do popředí výzkumných metod, je rekordní energetické rozlišení.

4.1.1 Podstata jevu

Jev bezodrazové rezonanční emise a absorpce gama záření jádru byl objeven v roce 1958 německým fyzikem Rudolfem Mössbauerem [11]. Na téma daného problému bylo sepsáno mnoho monografií. Některé publikace uvádějí stručnější výklad [10,12]. V jiných můžeme najít velice podrobný popis daného problému [13,14].

Nyní provedeme analýzu problému. Volnému jádru přiřadíme hmotnost M a hybnost p . Nechť jádro emituje nebo absorbuje foton záření gama s energií E a hybností $h\vec{k}$ (h - Planckova konstanta, \vec{k} - vlnový vektor). Jádro v důsledku zachování zákona hybnosti získá hybnost \vec{p}' . Změna kinetické energie jádra Δ určuje změnu energie fotonu Δ :

$$\Delta = \frac{1}{2} \frac{h^2 k^2}{M} - 2 \vec{p} \cdot \vec{k} + \frac{1}{2} \frac{h^2 k^2}{M} \quad (1)$$

První člen vztahu (1) $R = \frac{1}{2} \frac{h^2 k^2}{M} = \frac{E^2}{4Mc^2}$ se nazývá „odrazovou energií“.

V charakteristickém intervalu energií záření gama obvykle platí, že $R \ll \Gamma$, kde Γ představuje přirozenou šířku jaderného přechodu. Tento fakt velmi znesnadňuje pozorování jaderné rezonanční fluorescence na volných jádrech. Emisní a absorpční čáry jsou vzájemně posunuty o $2R$. Druhý člen ve výrazu (1) popisuje Dopplerův posun při tepelném pohybu jádra. Pro Maxwelllovo rozdělení rychlostí atomů mají

emisní a absorpční čáry formu Maxwellova rozdělení s šířkou $\Delta E = \sqrt{RkT}$, kde k_0 je Boltzmanova konstanta a T je absolutní teplota. Díky tomuto rozšíření spektrálních čar je možné omezené pozorování jaderné rezonanční fluorescence.

Jiná situace ale nastane, pokud je jádro vázáno v krystalové struktuře. Energie krystalu může nabývat řady diskrétních hodnot v souladu s kvantovou teorií a excitační energie nemůže být menší než některá hodnota Λ . Pokud je splněno $Rk < \Lambda$ je možná emise (absorpce) záření bez změny vnitřní energie krystalu (bezodrazová rezonanční emise). Hybnost zpětného rázu je v tomto případě předána celému krystalu (M_{krystal}). Odtud vyplývá, že $Rk > \Lambda$ a $\Delta E < \Lambda$. Emisní a spektrální čáry nejsou posunuty a jejich šířka se blíží přirozené šířce jaderného přechodu.

Pravděpodobnost Mössbauerova jevu pro Debyeův model krystalu je $f = \frac{1}{1 + \frac{6R}{k_0\theta} \left[\frac{1}{4} + \frac{T^2}{\theta^2} \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{x dx}{e^x - 1} \right]}$, kde

$$f = \frac{1}{1 + \frac{6R}{k_0\theta} \left[\frac{1}{4} + \frac{T^2}{\theta^2} \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{x dx}{e^x - 1} \right]} \quad (2)$$

θ je Debeyova teplota. Pravděpodobnost f nabývá hodnot blízkých 1 v oblasti nízkých teplot ($T \ll \theta$). Z výrazu (2) vyplývá, že pravděpodobnost emise (absorpce) záření gama je pravděpodobnější pro krystaly s vyšší Debeyovou teplotou a že pravděpodobnost klesá s rostoucí energií jaderného přechodu.

Při aplikaci Mössbauerovy spektroskopie se používají jaderné přechody s energií gama záření do 200 keV a dobou života $\tau > 10^{-12}$ s. Energetická šířka přechodu je dána principem neurčitosti $\Gamma = \frac{h}{\tau}$. Při použití úzkých spektrálních čar je proto možné

dosáhnout unikátního energetického rozlišení ($\frac{\Delta E}{E} \ll \frac{\Gamma}{E}$).

Nejčastější izotopy používané při Mössbauerově spektroskopii:

$${}^{57}\text{Fe} (E_{\gamma} = 14.4 \text{ keV}, \tau = 1.5 \times 10^{-7} \text{ s}, \Gamma = 4.7 \times 10^{-5} \text{ eV})$$

$${}^{119}\text{Sn} (E_{\gamma} = 23.9 \text{ keV}, \tau = 4.7 \times 10^{-8} \text{ s}, \Gamma = 1.4 \times 10^{-4} \text{ eV})$$

4.1.2 Experimentální pozorování

K experimentálnímu pozorování Mössbauerova jevu jsou nutné dvě podmínky. První z nich je nenulová pravděpodobnost jevu a druhá je totožnost energetických stavů mössbauerovských jader v zářiči a absorberu. Totožnost je porušena, pokud jsou stavy různé (např.: různé magnetické poli, různá teplota). Splnění rezonančních podmínek se

v Mössbauerově spektroskopii dosahuje změnou energie fotonu gama záření pomocí relativního pohybu zářiče vůči absorberu rychlostí V . Energie gama záření je v souladu s Dopplerovým jevem dána vztahem:

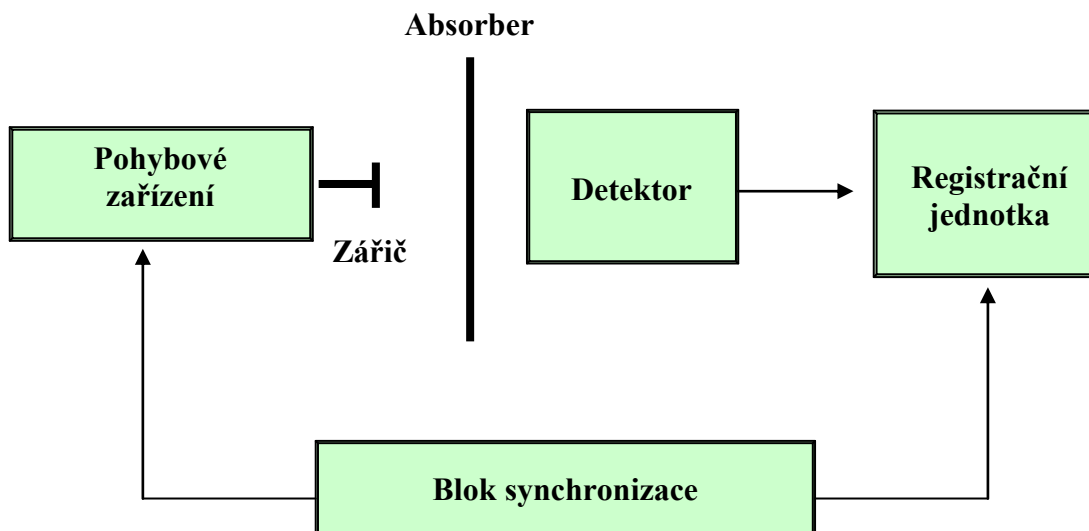
$$\Delta E = \frac{v E_0}{c} \cos \alpha \quad (3)$$

kde C je rychlost světla, α je úhel svírající směr rychlosti pohybu a směr emise fotonu. Změnou rychlosti se dosáhne změn překrytí emisního absorpčního spektra a tudíž se mění velikost bezdrazové rezonanční absorpce záření vzorkem. Šířka jaderného přechodu pro izotop ^{57}Fe je $\Gamma \approx 10^{-8} \text{ eV}$ a potřebné rychlosti pohybu leží v dostatečně velkém intervalu rychlostí (setiny až desítky milimetrů za sekundu).

Na Obr.1 [15] je uvedeno nejjednodušší experimentální zařízení pro měření Mössbauerova spektra. Detektor měří intenzitu gama záření v závislosti na relativní rychlosti pohybu zářiče vůči absorberu. Rezonanční absorpce gama záření se projevuje minimem v Mössbauerově spektru, které nastává při určité rychlosti V_{re} relativního pohybu zářiče vůči absorberu. Rezonanční absorpce se charakterizuje vztahem:

$$I(v) = I_0 \frac{I(v)}{I_\infty} \quad (4)$$

kde $I(v)$ je intenzita záření procházejícího absorberem při rychlosti v , I_∞ je intenzita záření procházejícího absorberem mimo rezonanci (velká rychlost pohybu zářiče).



Obr.1: Schéma Mössbauerova spektrometru

4.1.3 Parametry Mössbauerových spekter

Parametry lze rozdělit do tří skupin [12]:

- **Parametry závislé na dynamice pohybu jader emitujících a absorbujících gama záření.** Patří mezi ně pravděpodobnost Mössbauerova jevu, její teplotní závislost, teplotní posun spektrálních čar.
- **Hyperjemné parametry.** Ty jsou určovány interakcemi elektrického náboje jádra, elektrického kvadrupólového Q a magnetického dipólového μ momentu jádra s vnitřním krystalickým a vnitřním molekulárním elektrickým a magnetickým polem.
- **Parametry závislé na dynamice pohybu jader a elektromagnetických interakcích.** Patří sem relativní intenzita komponent hyperjemné struktury spektra a deformace spektrálních čar.

Hyperjemné interakce

Jedná se o interakce jádra s okolními elektrony a ionty. Tyto interakce jsou příčinou změn jaderných i atomových energetických hladin. Experimentální pozorování hyperjemných interakcí se stalo možné teprve díky objevení Mössbauerova jevu, protože pro jejich studium je nutné energetické rozlišení dosahující nejméně $\frac{E_H}{E} = 10^{-8}$ ($E_H = 10^{-8} E$ je typická hodnota energie hyperjemných interakcí, $E = \hbar \omega$ energie gama záření).

Izomérní posun

Izomérní posun je způsobován rozložením elektronů v atomovém obalu. Na velikost a směr posunu mají přímo vliv pouze elektrony ze slupky s. Ale nepřímý vliv mají také elektrony ze slupky p a d, které způsobují změnu hustoty elektronů kolem jádra atomu. Zvyšující se počet p a d elektronů má za následek snižování hustoty elektronů kolem jádra. Izomérní posun je tedy citlivý na jevy související s počtem valenčních elektronů (oxidační stav, koordinační číslo, kovalentnost).

Kvadrupólové štěpení

Jestliže buď absorber nebo zářič má rozštěpeny energetické hladiny jader, Mössbauerovo spektrum charakteristický tvar dubletu. Pro ^{57}Fe byla experimentálně určena veličina kvadrupólového štěpení v jednotkách energie a rychlosti:

$$\Delta = \frac{Q_2}{\Sigma}, \quad \Delta = \frac{Q_2}{\Sigma} \quad (5)$$

Využití sledování kvadrupólového štěpení je vhodné pokud chceme zkoumat chemickou strukturu. Existence štěpení ukazuje na narušení kubické symetrie.

Magnetické dipólové štěpení

Interakce mezi magnetickým momentem krystalu a magnetickým momentem jádra vyvolá tzv. Jaderný Zeemanův jev. Jestliže se jádro v energetickém stavu E nachází v konstantním magnetickém poli H a má nenulový magnetický moment μ_N dochází v důsledku hyperjemné interakce ke změně energie jaderného stavu E o hodnotu:

$$W_{\mu} = (\bullet \vec{I}) = \mu_N H, \quad (6)$$

kde I je spin v energetickém stavu E , m je magnetické kvantové číslo, které nabývá $2I + 1$ hodnot. V případě ^{57}Fe se spektrum štěpí na šest spektrálních čar. Pomocí parametrů tohoto štěpení jsme schopni identifikovat magnetické struktury a určovat jejich Curiovu a Néelovu teplotu.

4.2 RTG prášková difrakce

Základem RTG práškové difrakce je ionizující záření. RTG záření je elektromagnetické záření s vlnovou délkou v intervalu $10^{-10} - 10^{-8}$ m, což odpovídá vzdálenostem mezi jednotlivými atomy ve struktuře látky. Díky této vlastnosti je možné pozorovat difrakci a interferenci. Výklad a aplikaci metody nejen ve fyzice, ale také v chemii lze najít v [16].

4.2.1 Vznik RTG záření

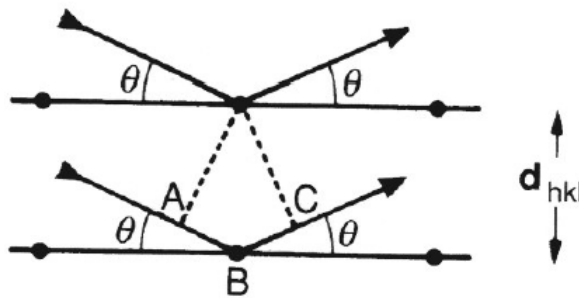
Jestliže dopadne na vhodný atom vysoce energetický svazek fotonů, může dojít k interakci elektronů s fotony. Při vhodných podmínkách může nastat situace, že elektron bude vyražen a dojde k ionizaci atomu. Kinetická energie elektronu bude rovná energii dopadajícího svazku fotonů. Po opuštění pozice elektronem vzniká vakance, která je zaplněna elektronem z některých vyšších energetických hladin. Při přechodu elektronu je vyzářena energie, jejíž hodnota je rovna rozdílu energií původní a výsledné polohy elektronu.

4.2.2 Vlastnosti RTG záření

Při dopadu záření na materiál dochází k difrakci. Obecně je tento jev destruktivní, ale za určitých podmínek může docházet také ke konstruktivní interferenci. Tyto podmínky určuje Braggův zákon (Obr. 2):

$$n\lambda = d_{hkl} \sin \varphi \quad (7)$$

Kde n je řád difrakce, λ je vlnová délka RTG záření, d_{hkl} je vzdálenost strukturních rovin systému, φ je úhel dopadajícího RTG záření.



Obr. 2: Odvození Braggova zákona

4.2.3 Měření

Při měření je se vzorkem otáčeno o úhel φ a detektorem o úhel 2φ . Pokud dojde ke splnění Braggovy rovnice, dojde k zaznamenání zvýšené intenzity difraktovaného svazku. Výsledkem měření je graf, který udává závislost intenzity difraktovaného svazku na úhlu 2φ .

4.3 Termogravimetrická analýza (TGA)

Metoda termogravimetrické analýzy nachází široké uplatnění nejen ve fyzice, ale také v chemii a dalších přírodních vědách [17,18].

Termogravimetrie je děj, kdy při statickém uspořádání sledujeme kvantitativní změnu hmotnosti vzorku v čase při konstantní teplotě. V tomto měření se ale vyskytují problémy, protože nevíme, co se děje se vzorkem v průběhu ohřívání. Proto pod pojmem termogravimetrie většinou rozumíme dynamický proces, při kterém je zaznamenáván kvantitativní vývoj hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě. Nárůst teploty je pro většinu komerčních přístrojů lineární funkcí času (rychlost ohřevu je nastavitelná). Pro TGA jsou velice důležité velmi přesné váhy. V současnosti jsou založené na kompenzačním principu.

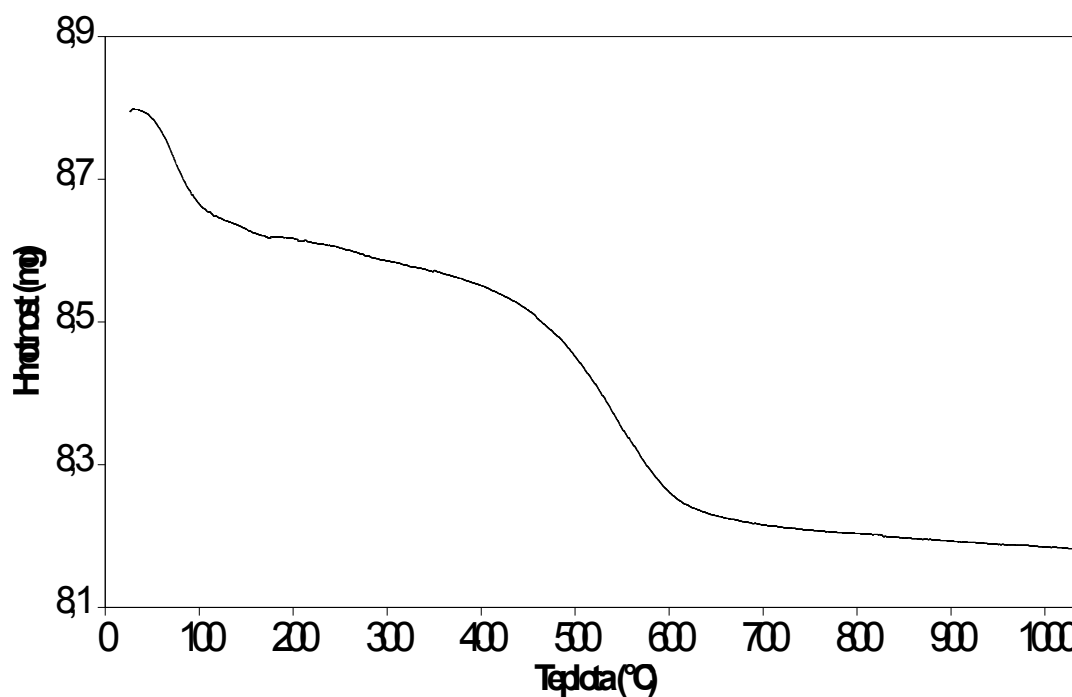
Výsledná termogravimetrická křivka je ovlivněna několika faktory:

1. **Fyzikální podmínky ohřevu** (např.: rychlost ohřevu, okolní atmosféra, přenos tepla)
2. **Fyzikální a chemické vlastnosti vzorku** (množství, velikost a tvar částic, způsob úpravy)
3. **Vlastnosti přístroje a materiál použitý k výrobě přístroje**

5 Výsledky a diskuse

5.1 Termogravimetrická analýza

Termogravimetrická analýza byla změřena v rozmezí teplot přibližně 25 - 1000°C. Naměřený záznam je zaznamenán na *Obr. 3*. Po celou dobu ohřevu je patrné, že se hmotnost vzorku zmenšuje. Křivku lze rozdělit do několika částí. Zpočátku, do teploty přibližně 100°C, klesá hmotnost vzorku výrazně (úbytek 2 % hmotnosti). Pokles je způsoben odpařením vzdušné vlhkosti. V dalším úseku, který se nachází v rozmezí teplot 100 – 400°C klesá hmotnost vzorku pozvolna, téměř lineárně. Přibližně jednoprocenní úbytek je způsoben únikem vody vázané v krystalové mřížce.



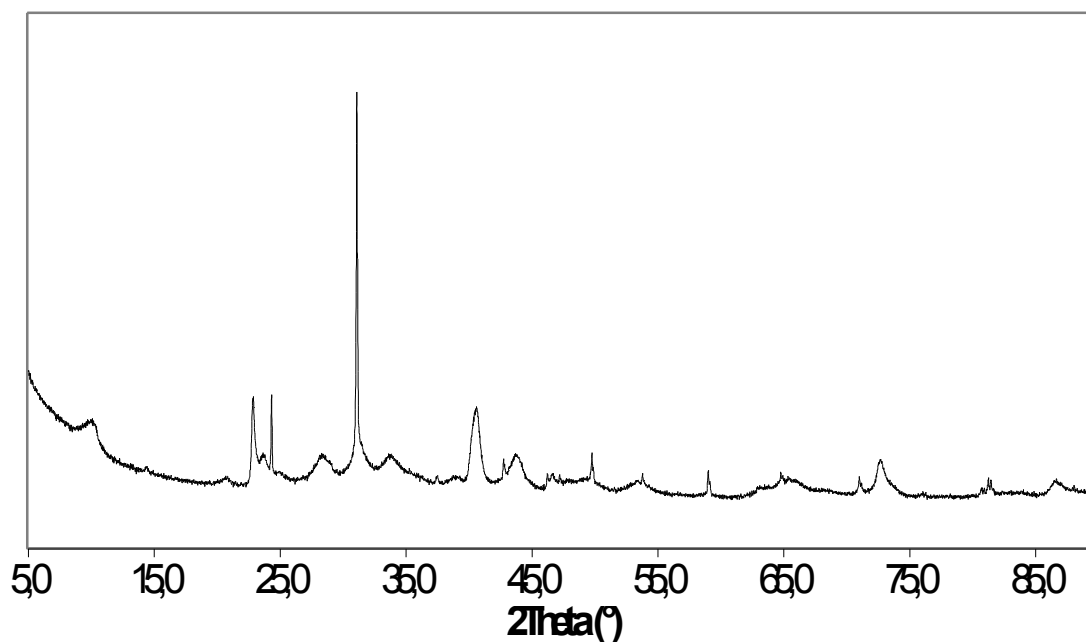
Obr. 3: TGA glaukonitu

Od teploty 400°C začíná docházet k nejrazantnější změně hmotnosti. Prudký pokles je ukončen kolem 600°C. Hmotnostní úbytek v tomto intervalu činí více jak 4,5 %. Pokles je pravděpodobně způsoben změnou vnitřní struktury, rekrystalizací a rozkladem materiálu. Úsek tvoří nejzajímavější část termické křivky. Rozmezí teplot 400 – 500°C, kdy jsou změny materiálu ještě v počáteční fázi, se proto stalo námětem pro další studium minerálu Mössbauerovou spektroskopií a RTG práškovou difrakcí.

5.2 RTG prášková difrakce

5.2.1 Tepelně neupravený glaukonit

Záznamy RTG práškové difrakce byly provedeny u vzorků JK1 až JK6 a také JK prekurzor. Původní vzorek JK prekurzor (*Obr. 4*) se v databázi PDF2 (rok vydání 2002) podobá nejvíce vzorku 00-085-0798. Jde o oxid křemičitý, což potvrzuje složení minerálu glaukonitu, ve kterém je SiO_2 obsažen ve velké míře.

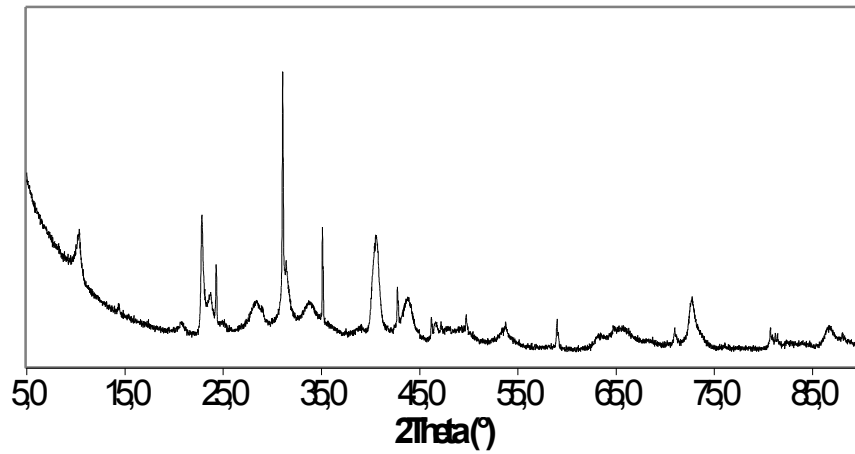


Obr. 4: RTG spektrum JK prekurzor

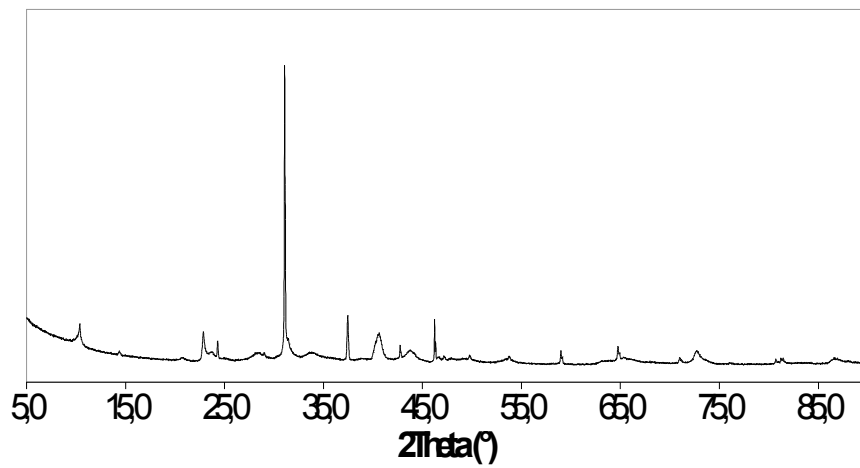
5.2.2 Tepelně upravené vzorky

Všechny tepelně upravené vzorky glaukonitu se ztotožňují s původním materiálem. V průběhu tepelné úpravy došlo rekrystalizací pravděpodobně k odstranění defektů v krystalové struktuře, což mělo za následek změnu intenzity a zúžení píků. Jednotlivé záznamy jsou na *Obr.5* až *Obr.10*.

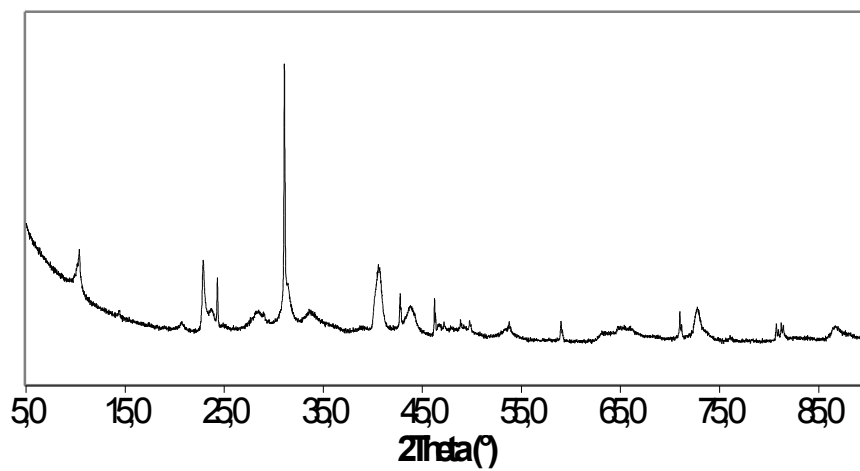
Pomocí RTG práškové analýzy se nepodařilo identifikovat žádné nově vzniklé produkty.



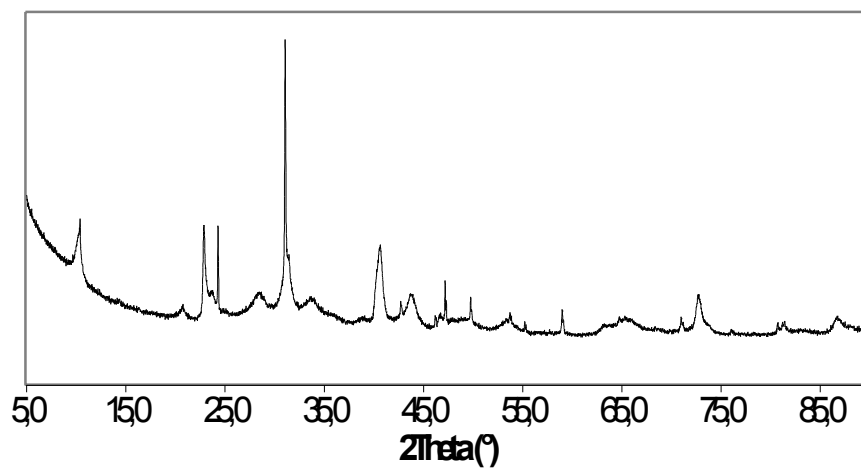
Obr. 5: RTG spektrum vzorku JK1



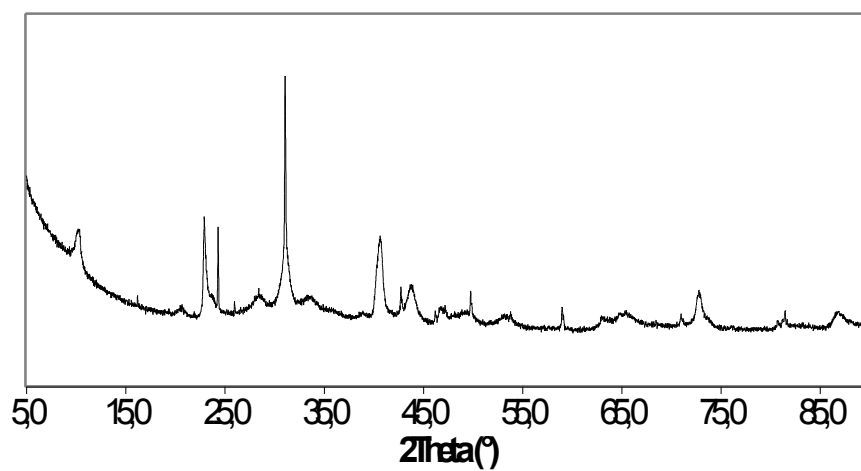
Obr. 6: RTG spektrum vzorku JK2



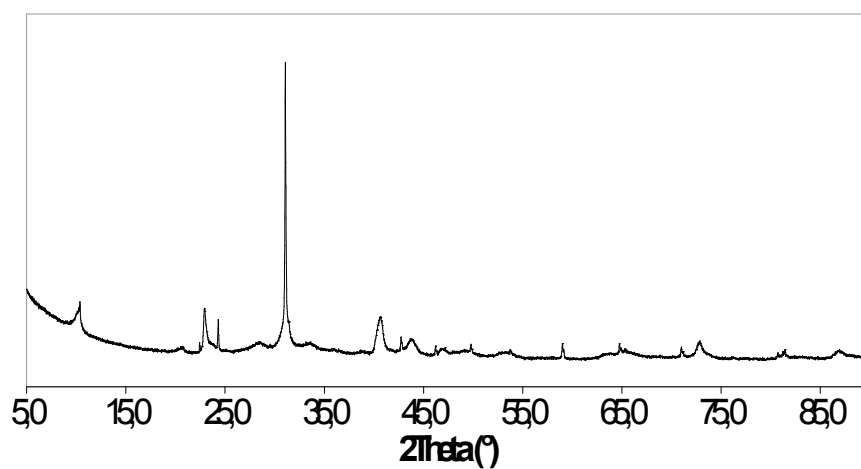
Obr. 7: RTG spektrum vzorku JK3



Obr. 8: RTG spektrum vzorku JK4



Obr. 9: RTG spektrum vzorku JK5

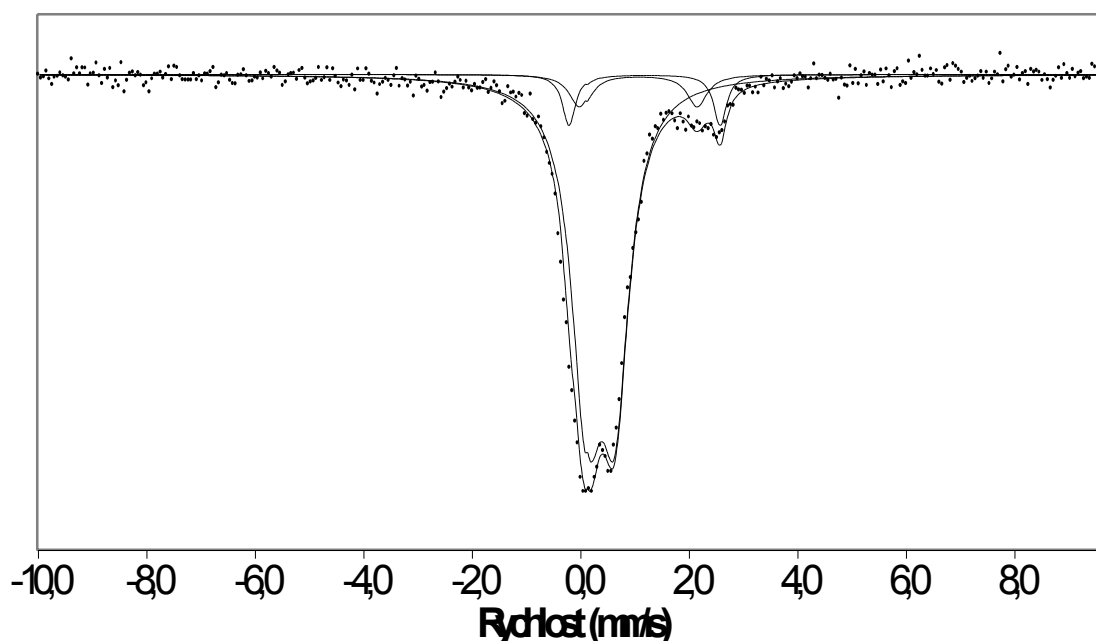


Obr. 10: RTG spektrum vzorku JK6

5.3 Mössbauerova spektroskopie

5.3.1 Mössbauerova spektroskopie JK prekurzor

Spektrum tepelně neupraveného materiálu měřené při pokojové teplotě můžeme vidět na *Obr. 11*. Největší zastoupení má dublet patřící podle parametrů Fe^{2+} v oktaedrické pozici (hyperjemné parametry Mössbauerových spekter tepelně neupravených vzorků jsou zaznamenány v *Tab. 2*). Pro Fe^{2+} v oktaedrické pozici se objevil také dublet. Výskyt třetího dubletu s parametry odpovídajícími mezi Fe^{2+} a Fe^{3+} je způsoben efektem elektronového přeskočení (pohyb elektronů mezi Fe^{2+} a Fe^{3+} v čase kratším, než-li je charakteristická doba měření určená dobou života v excitovaném stavu). Z tohoto důvodu bylo doměřeno nízkoteplotní spektrum při teplotě 1 K , které způsobí odstranění vlivu tohoto efektu.



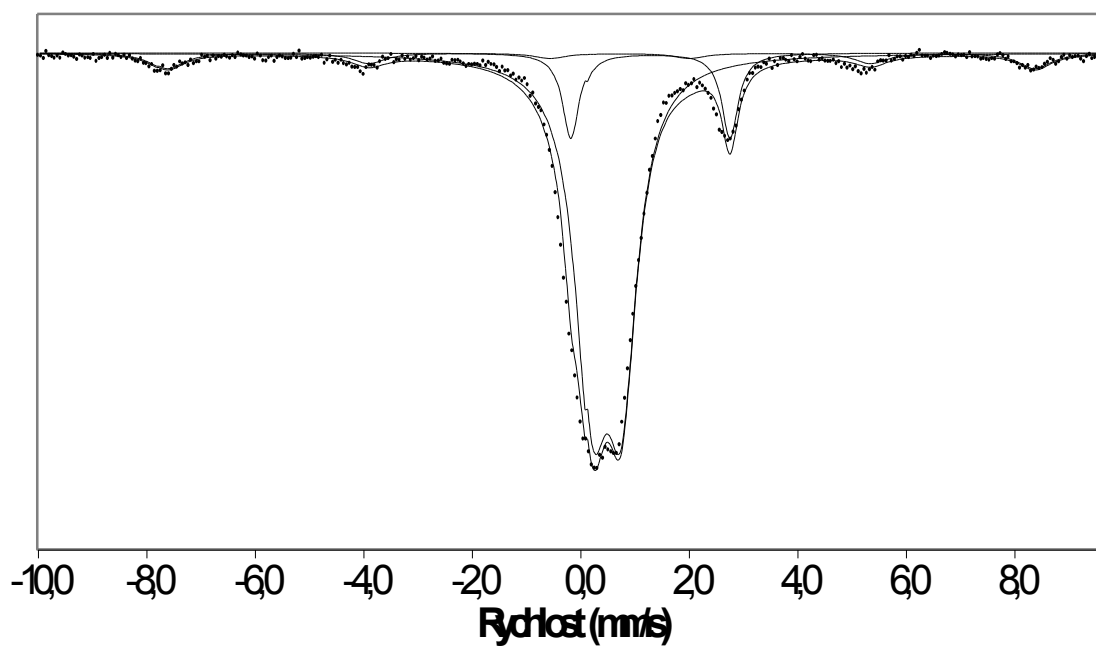
Obr. 11: RT Mössbauerovo spektrum JK prekurzor

U spektra naměřeného při 25K (*Obr. 12*) jsme již třetí dublet neidentifikovali. Vlivem nízké teploty, a tím odstranění efektu elektronového přeskočení, tento dublet prakticky zkolaboval do dubletu Fe^{2+} . Jak je vidět z *Tab. 2*, zaznamenali jsme jeho téměř dvojnásobné zastoupení. Zůstal přítomný dublet pro Fe^{3+} . Vyskytl se ještě sextet odpovídající Fe^{2+} (ve formě α U). Částice oxidu železitého bylo možné identifikovat díky nízké teplotě. V materiálu se nacházejí ve formě velmi malých částic

v superparamagnetickém stavu, které při pokojové teplotě nedokáží udržet orientaci svého magnetického momentu a proto nemohou být v záznamu rozpoznány. Při nízké teplotě se magnetický stav stabilizuje a částice je možné identifikovat.

Tab. 2: Hyperjemné parametry Mössbauerových spekter JK prekurzor

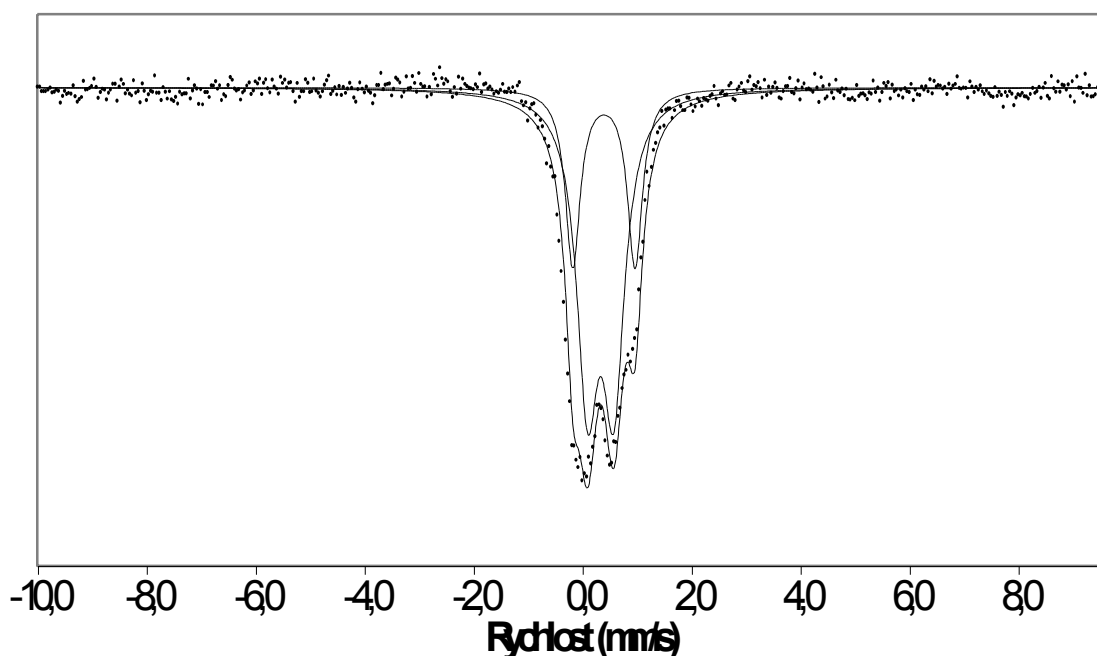
	RT MS			MS 25K		
	Dublet 1 Fe^2+	Dublet 2 Fe^2+	Dublet 3 Fe^{2+}	Dublet 1 Fe^2+	Dublet 2 Fe^2+	α Fe^2+
IS (mm _s)	0,36±0,03	1,18±0,03	1,06±0,03	0,46±0,03	1,29±0,03	0,54±0,03
QS (mm _s)	0,49±0,03	2,75±0,03	2,14±0,03	0,53±0,03	2,91±0,03	-0,37±0,03
A (%)	86,6±2,0	6,8±2,0	6,6±2,0	79,4±2,0	11,9±2,0	8,7±2,0
B (T)	---	---	---	---	---	49,7±0,08



Obr. 12: Mössbauerovo spektrum JK prekurzor při teplotě 1 K

5.3.2 Mössbauerova spektroskopie vzorků JK1 a JK2

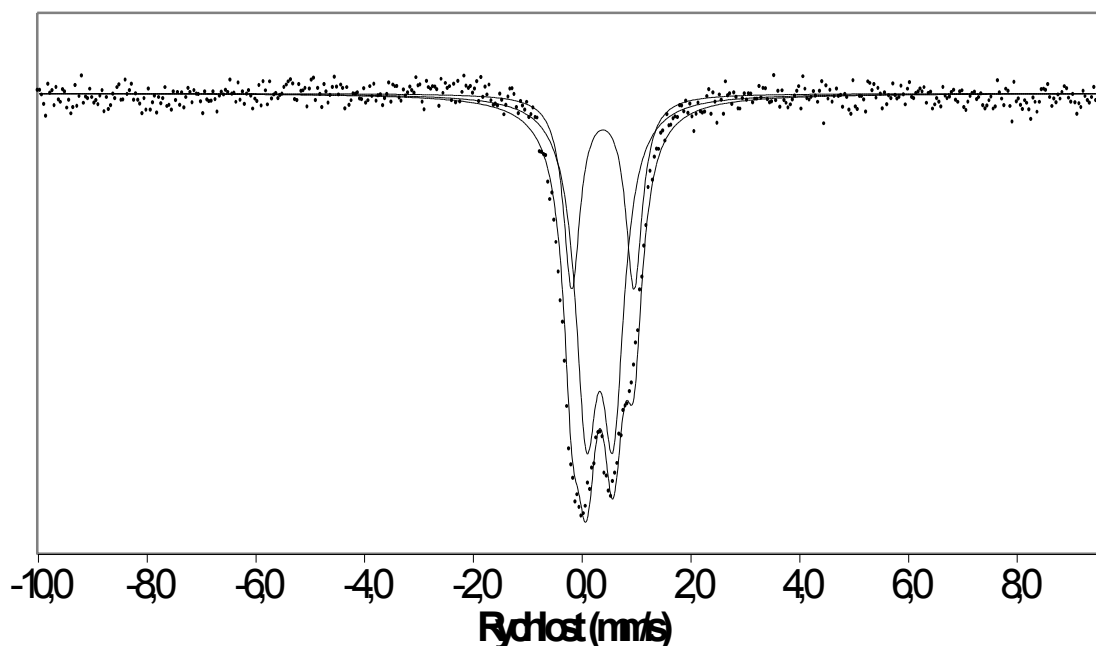
Mössbauerova spektra vzorků JK1 a JK2 jsou na *Obr. 13* a *Obr. 14*. Hyperjemné parametry jsou zaznamenány v *Tab. 3*. Spektra a jejich hyperjemné parametry obou vzorků jsou si velice podobná. Svými hodnotami ukazují na přítomnost Fe^{2+} pro oba zaznamenané dublety. Identifikován již nebyl žádný dublet pro Fe^{3+} . Z toho lze usuzovat, že v průběhu tepelné úpravy vzorků došlo ve struktuře materiálu k oxidaci kationtů Fe^{2+} na Fe^{3+} . Sextet patřící Fe^{3+} ve formě α U nebyl při teplotě měření $1 - 0K$ identifikován.



Obr. 13: Mössbauerovo spektrum vzorku JK1 při pokojové teplotě

Tab. 3: Hyperjemné parametry Mössbauerových spekter vzorků JK1 a JK2

	MS JK1		MS JK2	
	Dublet 1 Fe^{2+}	Dublet 2 Fe^{2+}	Dublet 1 Fe^{2+}	Dublet 2 Fe^{2+}
IS (mm ²)	0,40±0,03	0,34±0,03	0,40±0,03	0,34±0,03
QS (mm ²)	1,15±0,03	0,48±0,03	1,15±0,03	0,49±0,03
A (%)	29,8±2,0	70,2±2,0	32,7±2,0	67,3±2,0



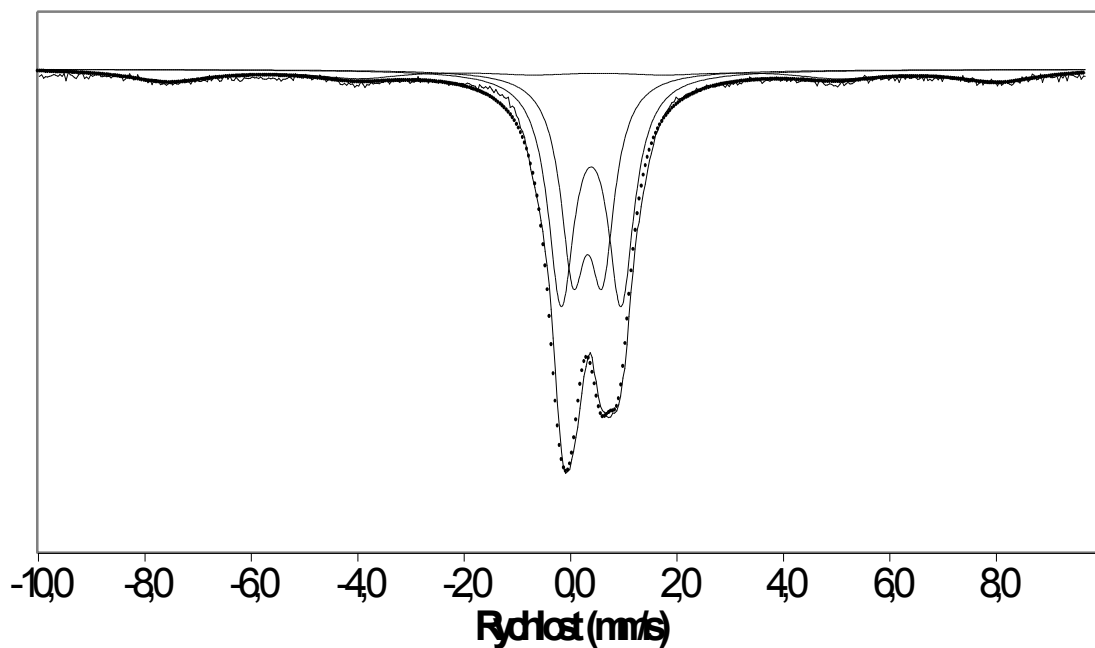
Obr. 14: Mössbauerovo spektrum vzorku JK2 při pokojové teplotě

5.3.3 Mössbauerova spektroskopie vzorků JK3 a JK4

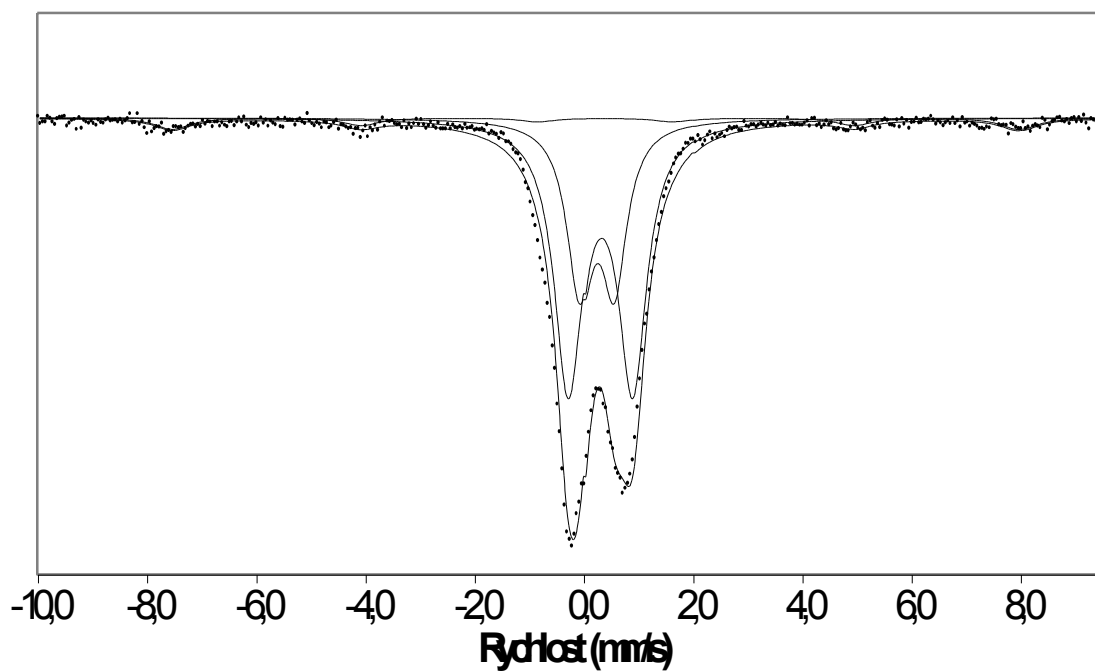
Spektra zpracovaných vzorků jsou si, stejně jako u JK1 a JK2, velice podobná. V obou případech, jak můžeme vidět na Obr. 15 a Obr. 16 se objevily dva dublety, které podle hodnot izomerního posunu odpovídají kationtům Fe^{2+} . V materiálu nebyla, podle očekávání z předchozích výsledků u JK1 a JK2, zaznamenána přítomnost Fe^{3+} . V důsledku teplotního zpracování došlo k transformaci na Fe^{2+} . Stejně jako u nízkoteplotního měření tepelně neupraveného vzorku je v materiálu identifikován sextet patřící svými parametry α a Q . Kolem 450°C již začíná docházet k rekrytalizaci, změně struktury a k rozkladu materiálu. Hodnoty hyperjemných parametrů jsou uvedeny v Tab. 4.

Tab. 4: Hyperjemné parametry Mössbauerových spekter vzorků JK3 a JK4

	MS JK3			MS JK4		
	Dublet 1 Fe^{2+}	Dublet 2 Fe^{2+}	α Q Fe^{2+}	Dublet 1 Fe^{2+}	Dublet 2 Fe^{2+}	α Q Fe^{2+}
IS (mm/s)	0,39±0,03	0,32±0,03	0,41±0,03	0,39±0,03	0,32±0,03	0,36±0,03
QS (mm/s)	1,13±0,03	0,55±0,03	-0,26±0,03	1,15±0,03	0,61±0,03	-0,23±0,03
A (%)	47,3±2,0	36,2±2,0	16,5±2,0	60,7±2,0	32,6±2,0	6,7±2,0
B (T)	---	---	48,45±0,08	---	---	48,13±0,08



Obr. 15: Mössbauerovo spektrum vzorku JK3 při pokojové teplotě

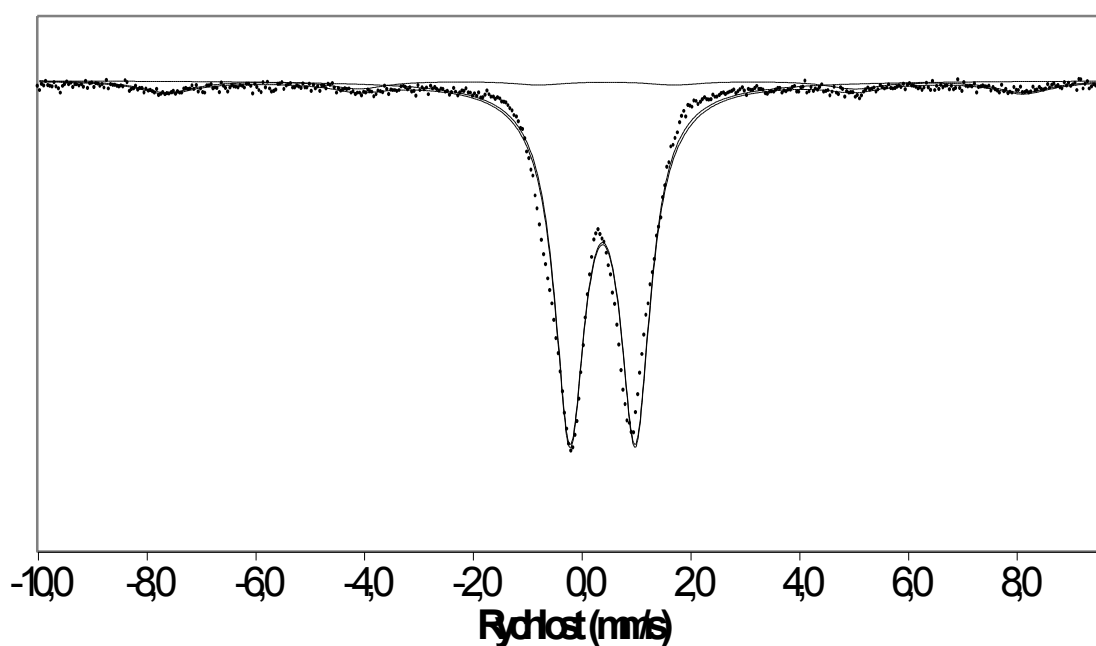


Obr. 16: Mössbauerovo spektrum vzorku JK4 při pokojové teplotě

5.3.4 Mössbauerova spektroskopie vzorků JK5 a JK6

V těchto dvou spektrech jsou již vidět oproti původnímu i tepelně upravenému materiálu výrazné změny (Obr. 17, Obr. 18). Dva dublety Fe^{2+} , které se vyskytly ve všech tepelně upravených vzorcích, kolabují při teplotě 500°C do jednoho. Příčinou je

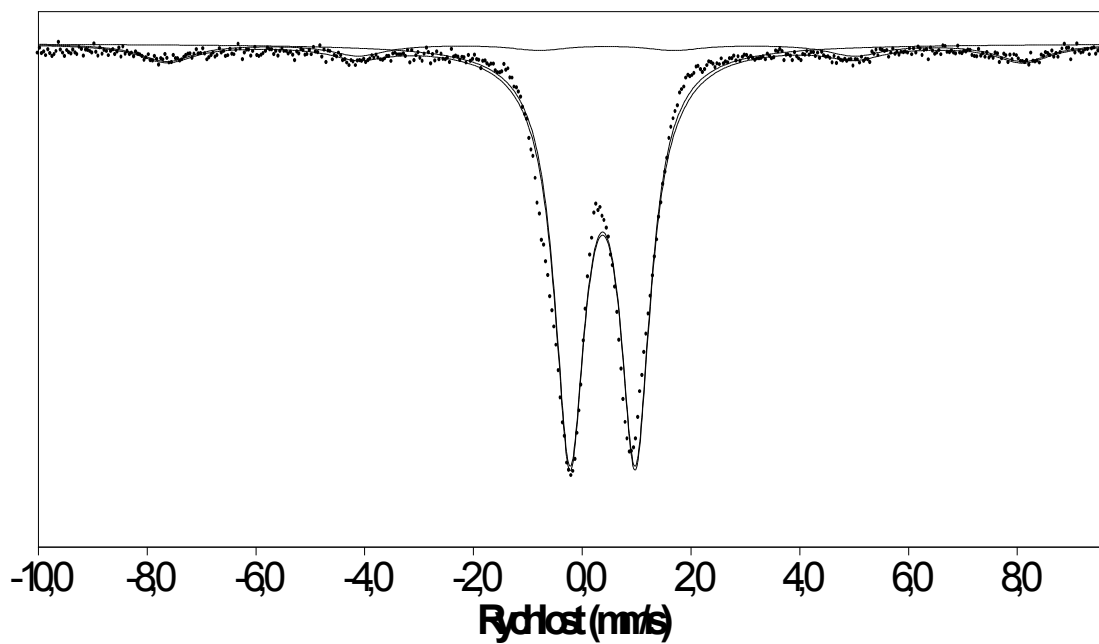
vnitřní restrukturalizace materiálu. Tento nový dublet má podobné hodnoty hyperjemných interakcí (Tab. 5) jako *Dublet 1* z vzorků JK1 – JK4. Jako další byl ze spekter JK5 a JK6 identifikován sextet patřící α Fe_2O_3 . Zastoupení sextetu s rostoucí dobou tepelné úpravy materiálu stoupá a je tedy zřejmé, že se původní materiál rozkládá za vzniku α Fe_2O_3 .



Obr. 17: Mössbauerovo spektrum vzorku JK5 při pokojové teplotě

Tab. 5: Hyperjemné parametry Mössbauerových spekter vzorků JK5 a JK6

	MS JK5		MS JK6	
	<i>Dublet 1</i> Fe^{2+}	α Fe_2O_3 Fe^{3+}	<i>Dublet 1</i> Fe^{2+}	α Fe_2O_3 Fe^{3+}
IS (mm _s)	0,38±0,03	0,34±0,03	0,38±0,03	0,34±0,03
QS (mm _s)	1,21±0,03	-0,21±0,03	1,21±0,03	-0,21±0,03
A (%)	88,4±2,0	11,6±2,0	86,0±2,0	14,0±2,0
B (T)	---	48,96±0,08	---	48,96±0,08



Obr. 18: Mössbauerovo spektrum vzorku JK6 při pokojové teplotě

6 Závěr

Cílem práce bylo popsat tepelnou přeměnu a rozklad minerálu glaukonitu. Vhodné rozmezí teplotního zpracování ke studiu materiálu poskytla termogravimetrická analýza. Hmotnost vzorku s rostoucí teplotou stále klesala, nejrazantněji v rozmezí 400 – 600°C. Díky prudké změně hmotnosti byl pro další studium zvolen počátek tohoto intervalu. Materiál byl před zpracováním tepelně upraven při 400, 450 a 500°C. Hlavní metoda (Mössbauerova spektroskopie) se ukázala jako velice vhodná díky své citlivosti vůči železo obsahujícím fázím. Jako podpůrná metoda byla použita RTG prášková difrakce.

Záznam RTG práškové analýzy původního materiálu se nejvíce pobodal SiO_2 , čímž bylo potvrzeno složení minerálu (Si a O_2 tvoří jeho hlavní složku). U tepelně upravených vzorků se nepodařilo identifikovat jiný než původní materiál. Pokud rozkladem vznikly nové látky, RTG analýza byla vůči nim necitlivá. Podařilo se zaznamenat restrukturalizaci materiálu, díky které byly odstraněny defekty v krystalech, což se na RTG difrakčním záznamu projevilo zúžením píků a změnou intenzity.

RT Mössbauerova spektroskopie tepelně nezpracovaného materiálu ukázala na přítomnost iontů Fe^{2+} a Fe^{3+} , nízkoteplotní spektrum (2K) rozšířilo železné fáze ještě o přítomnost malého množství Fe^{2+} v α Fe_2O_3 . Při tepelné úpravě materiálu nebyl ve spektrech identifikován záznam pro Fe^{2+} , z toho lze usuzovat, že došlo k oxidaci kationtů Fe^{2+} na Fe^{3+} . Při teplotách zpracování 450 a 500°C byl za pokojové teploty měření identifikován α Fe_2O_3 . S rostoucí teplotou v rostoucím množství. Můžeme tedy vyvodit závěr, že při těchto teplotách dochází k rozkladu glaukonitu na α Fe_2O_3 .

Použitá literatura

- [1] Software vyvinutý Nizozemskou firmou PANalytical
- [2] Software na zpracování Mössbauerových spekter vyvinutý v Maďarsku
- [3] P. Frečerová: Kameny a drahokamy, Slovart, s.r.o., 2007
- [4] O. Pašková, J. Rubín: Horniny a minerály, Euromedia Group, k. s. – Knižní klub, 2005
- [5] C. M. Cardile, I. W. M. Brown: An ^{57}Fe Mössbauer Spectroscopic and X-Ray Diffraction Study of New Zealand Glauconites, *Clay Minerals* 23, 13 – 25, 1988
- [6] T. S. Zaitseva, I. M. Gorokhov, T. A. Ivanovskaya, B. B. Zvyagina, N. N. Mel'nikov, O. V. Yakovleva: Mineralogy, Mössbauer Characteristics, and K-Ar Isotopic Age of Glauconite from the Lower Cambrian Sediments, Western Lithuania, *Lithology and Mineral Resources* 4, 353 – 363, 2005
- [7] L. G. Daynyak, V. A. Drits: Interpretation of Mössbauer Spectra of Nontronite, Celadonite, and Glauconite, *Clays and Clay Minerals* 5, 363 – 372, 1987
- [8] A. Kotlicki, J. Szczyrba, A. Wiewióra: Mössbauer Study of Glauconites from Poland, *Clay Minerals* 16, 221 – 230, 1981
- [9] Proceedings of the Conference on the Application of the Mössbauer Effect, Akadémiai Kiadó, Budapest 1971
- [10] K. Raclavský: Mössbauerova spektroskopie v mineralogii a geochemii, Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, 2002
- [11] M. Mašláň: Mössbauerova spektroskopie a její aplikace v chemii, UP Olomouc, 1996
- [12] M. Mašláň: Mössbauerova spektroskopie, UP Olomouc, 1992
- [13] A. Vértes, L. Korecz, K. Burger: Mössbauer Spectroscopy, Akadémiai Kiadó, Budapest 1979
- [14] A. Vértes, D. L. Nagy: Mössbauer Spectroscopy of Frozen Solutions, Akadémiai Kiadó, Budapest 1990
- [15] K. Barčová: Studium teplotních transformací kationtů Fe^{2+} ve vybraných silikátech metodou Mössbauerovy spektroskopie, UP Olomouc, 2001
- [16] V. Vávra: Úloha 10. Identifikace materiálů pomocí metod RTG práškové difrakce, MU Brno
- [17] J. Vaníček: Metody termické analýzy, TU Liberec

[18] J. Brožek, J. Kredatusová, L. Malinová, J. Roda: Využití HiRes-TGA a MDSC při charakterizaci polymerů, kopolymerů a polymerních směsí, VŠCHT Praha, 2008