

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Природно-математички факултет
Радна збирка испитних послова
Н.Ф. 1996/97

Промовио: 27. aprila 1996			
Орг. јед.	Број	Мјесто	Документ
0603	9/82		

Biljana Tomić

**IDENTIFIKACIJA KRISTALNIH UZORAKA
SA LOKALITETA BORSKOG BASENA**

DIPLOMSKI RAD

Novi Sad, 1996

Posebno se zahvaljujem svojim roditeljima i Miloradu Budimiroviću na pruženoj pomoći i prijateljskim savetima, koji su mi mnogo pomogli u kriznim situacijama tokom izrade rada i omogućili da istrajam i završim započeti posao.

Ovim putem želim da se zahvalim

dr Svetlani Lukić, docentu Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, koja je bila mentor ovog rada, na svesrdnoj pomoći i veoma korisnim sugestijama, koje su doprinele uspešnoj realizaciji diplomskega rada.

dr Dragoslavu Petroviću, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, na veoma korisnim uputstvima i savetima pri izradi ovog rada.

Fedoru i Sonji Skuban, asistentima Instituta za fiziku u Novom Sadu, na korisnim savetima.

Branislavu Šešumu, koji je omogućio da ovaj rad ugleda svetlost dana.

S A D R Ž A J

1.	UVOD	1
2.	MINERALI I KRISTALI	3
2.1.	Osnovni tipovi minerala	4
2.2.	Karakteristike kristalne grade	6
2.2.1.	Pojam kristala	6
2.2.2.	Kristalna rešetka	7
2.2.3.	Simetrija kristala	8
2.2.4.	Uticaj simetrije na fizičke osobine kristala	9
3.	KORIŠĆENE FIZIČKE METODE ZA ISPITIVANJE KRISTALNIH UZORAKA	11
3.1.	Mehanička merenja	11
3.1.1.	Određivanje zapreminske mase	11
3.1.2.	Određivanje tvrdoće	12
3.2.	Difrakcija x-zraka na kristalima	14
3.2.1.	Eksperimentalne metode difrakcije x-zraka na polikristalnim uzorcima	16
3.2.2.	Difraktometar	17
3.3.	Termoanalitička merenja	18
3.3.1.	Diferencijalna termička analiza	18
3.3.2.	Termogravimetrija (TG) i derivaciona termogravimetrija (DTG)	19
4.	KARAKTERIZACIJA KRISTALNIH UZORAKA SA LOKALITETA BORSKOG BASENA	21
4.1.	Opšte karakteristike uzoraka	21
4.2.	Diskusija rezultata ispitivanja difrakcijom x-zraka	25
4.3.	Komparacija eksperimentalnih rezultata sa literaturnim podacima	42
5.	ZAKLJUČAK	44
	LITERATURA	45

1. U V O D

Ovaj rad je imao za osnovni cilj da se izvrši identifikacija nekih mineralnih uzoraka prikupljenih u toku istraživačkih akcija na području Borskog basena. Naime, u okviru višegodišnjeg projekta koji se bavi ekološkim istraživanjima stanja oko velikog industrijskog centra Bora, deluje i sekcija "Mladih istraživača Vojvodine" koja vrši neka elementarna mineraloška ispitivanja. Članovi te grupe su sa pomenutog terena odabrali neke tipične polikristalne forme čiji je identitet trebalo utvrditi. U svrhu identifikacije uzorci su na analizu dati Institutu za fiziku Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu.

U ovom radu su prikazani rezultati identifikacije šest uzoraka koji potiču iz okoline Bora, odnosno Borskog basena. U cilju bolje preglednosti teksta koji sledi, uzorci su označeni kao A, B, C, D, E i F.

Dva uzorka (A i F) se nalaze u privatnoj zbirci. Uzorak A je nađen u Borskem rudniku.

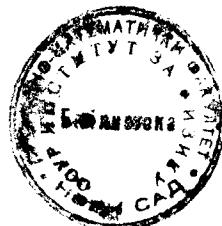
Uzorci B i C su nađeni jugozapadno od Bora, u Zlotu. Lomljeni su sa stenja i to dublje jer su površinski slojevi trošni.

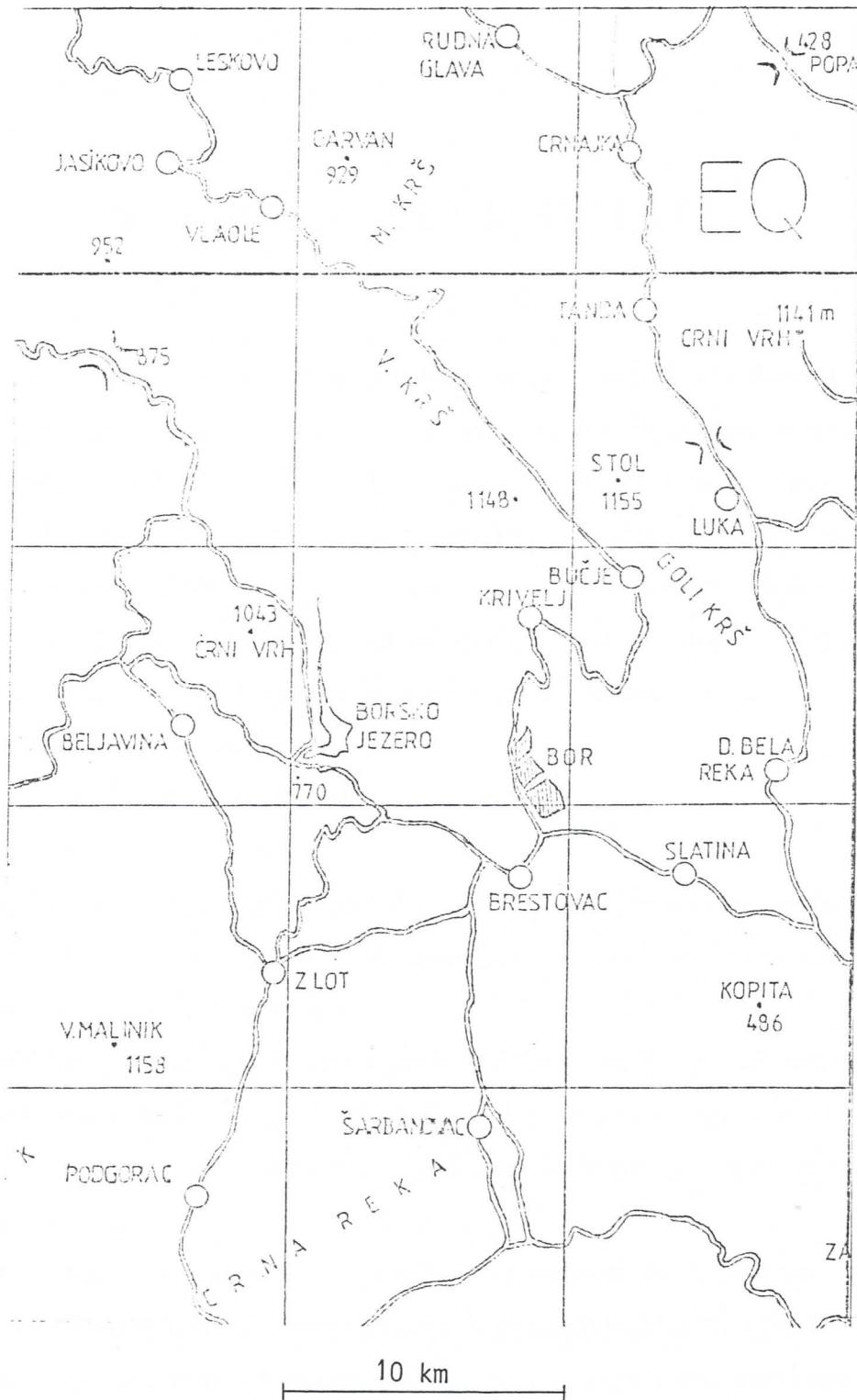
Četvrti uzorak (D) je iz rečnog nanosa. Nalazište mu je Zlotska klisura.

Uzorak E je vulanskog porekla. Nađen je u komadima kao površinski polikristal. Nalazište je Savača kod Borskog jezera koje je udaljeno 17 km od Bora.

Uzorak sa oznakom F predstavlja stenje koje dominira južno od veštačkog Borskog jezera. Stenje je rasprostrato po površini brda i pri hodanju tone po 1 cm.

Geografska mapa područja koje je bilo nalazište ispitivanih minerala, prikazana je na slici 1.





Slika 1.1.

2. MINERALI I KRISTALI

Prema ranijim shvatanjima, kada prirodne nauke nisu postojale kao samostalne grane, već su se proučavale kao jedna celina, živi i neživi svet koji nas okružuje delio se na tri dela: životinjski (fauna), biljni (flora) i mineralni koji je obuhvatao ceo neživi svet. Prema tadašnjem shvatanju, mineralom se smatrao svaki deo tog neživog sveta koji se mogao identifikovati po izgledu, obliku ili sastavu. Kasnije dolazi do sužavanja ovakvog shvatanja pojma minerala u pravcu materija sa pravilnom kristalnom građom. Takva materija mora ispunjavati sledeće uslove:

1. da se može naći u prirodi,
2. da se javlja u čvrstom agregatnom stanju i
3. da je homogenog sastava.

Prihvatljiva definicija pojma mineral je: "Mineral je jednorodno tvrdo telo, sa određenim, ali obično nepostojanim hemijskim sastavom i uređenim rasporedom atoma, koji se susreću u prirodi" [6].

Glavna prirodna nalazišta minerala predstavljaju mesta gde postoji uska povezanost između nastanka minerala i fizičko-hemijskih uslova pod kojima su isti nastali. Vrlo retko se susreću u tzv. sekundarnim ležištima gde dospevaju dejstvom prirodnih sila (vetar, voda...).

Najčešće nastajanje minerala u prirodi je iz rastvora ili iz rastopa i pri tom procesu se formiraju manje ili više u pravilnim geometrijskim oblicima.

Pravilnim ponavljanjem elemenata građe, koji se grupišu u strukturni motiv, nastaju idealni kristali. U zavisnosti od vrste kristala, strukturni motiv čine molekuli, atomi i joni.

Postoje neke supstance koje ispoljavaju bitne osobine kristala (simetrija, homogenost, anizotropija...), a ne svrstavaju se u kristale. Takve supstance su tečni kristali, biostrukture itd.

2.1. Osnovni tipovi minerala

Sredinom XIX veka pojavljuje se osnovna klasifikacija minerala zasnovana na hemijskom sastavu. U skladu sa tim, minerali se dele na klase u zavisnosti od dominirajućeg anjona ili anjonske grupe (npr. oksidi, halogenidi, sulfidi, silikati itd.). Pre svega minerali kod kojih u sastavu dominira isti anjon ili anjoska grupa pokazuju rodbinske crte koje su daleko jasnije i oštije, za razliku od minerala sa sadržajem istih dominirajućih katjona, gde se takva sličnost uvek ne iskazuje [6]. Na primer, karbonati liče jedan na drugoga daleko više nego minerali bakra.

Okarakterisati potpunu prirodu minerala, odnosno odrediti njegov unutrašnji sastav postalo je moguće pojavom rendgenostrukturne analize.

U današnje vreme neosporno je da je klasifikacija minerala zasnovana na istovremenom određivanju hemijskog sastava i unutrašnje strukture, tako da oni zajedno određuju samu suštinu minerala i njegova fizicka svojstva. Kristalohemijski princip prvi su upotrebili Brag i Goldšmit za klasifikaciju silikata [6]. Izdvajanje u okviru klase urađeno je na osnovu strukturnog rasporeda SiO_4 - tetraedara.

Udruživanje strukturnog i hemijskog principa osnova je dosledne klasifikacije. U tabeli 2.1. data je osnovna klasifikacija minerala.

Svaka od ovih klasa minerala može biti podeljena na familije, na osnovu hemijskog tipa, a familije na grupe, na osnovu strukturne sličnosti. Grupe se sastoje od vrsta i na kraju svaka vrsta može imati nekoliko podvrsta.

Tabela 2.1.[6]

tipovi minerala	primeri
samorodni elementi	Au, Ag, Pt, Fe, As, Bi, S, dijamant, grafit...
sulfidi	pirit (FeS_2), sfalerit (ZnS)...
sulfosoli	pirargirit (Ag_3SbS_3), prustit (Ag_3AsS_3)...
oksidi: prosti i složeni	kuprit (Cu_2O), hematit (Fe_2O_3), korund (Al_2O_3), spinel (MgAl_2O_4), magnetit (FeFe_2O_4)...
hidrooksi	brucit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), diaspor ($\alpha\text{-AlO}\cdot\text{OH}$), getit ($\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$)...
halogenidi	halit (NaCl), silvin (KCl), karnalit ($\text{MgCl}_2\cdot\text{KCl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), fluorit (CaF_2)...
karbonati	kalcit (CaCO_3), magnezit (MgCO_3), siderit (FeCO_3), viterit (BaCO_3), dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), ankerit ($\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$)...
nitrati	natrijum nitrat (NaNO_3), kalijum nitrat (KNO_3)...
borati	boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$), kernit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$)...
fosfati	apatit ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl})$), piromorfitt ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$)...
sulfati	barit (BaSO_4), celestin (SrSO_4), anhidrit (CaSO_4), gips ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)...
volframati i molibdati, arsenati, vanadati	vulfenit (PbMoO_4), šelit (CaWO_4), skorodit ($\text{FeAsO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), vanadinit ($\text{ClPb}_5(\text{VO}_4)_3$)...
silikati	kvarc (SiO_2) grupa feldspata (sanidin, ortoklas, albit,...) grupa zeolita (habazit, hojlandit,...) grupa liskuna (muskovit, biotit, paragonit,...) minerali glina (kaolinit, monmorionit, ilit,...) grupa olivina (topaz, fajalit, monticelit,...) grupa talka i pirofilita

2.2. Karakteristike kristalne građe

2.2.1. Pojam kristala

Više od 90% čvrstog tela koja su nastala u prirodi su u kristalnom stanju, a manje od 10% u amorfnom.

Postoji više kriterijuma za definisanje kristala (čvrstog tela).

1. Po morfološkom kriterijumu pravilan spoljni oblik je indikator unutrašnje uređenosti.
2. Mehanički kriterijum definiše čvrsto telo kao telo koje elatično reaguje na mala smicanja.
3. Po termodinamičkom kriterijumu kristal je supstanca koja ima jasno definisanu tačkutopljenja.
4. Strukturni prilaz - Klasična definicija bi se mogla iskazati sledećim iskazom: kristal je pravilna poliedarska forma. Ovu definiciju je dopunio Antonov, po kome je kristal homogeno, anizotropno telo koje ima pravilan oblik poliedra.

Definicija Dana - kristal je pravilna poliedarska forma ograničena glatkim površinama, koja nastaje od hemijskih jedinjenja pod dejstvom međumolekularnih sila, onda kada pod pogodnim okolnostima prelazi iz tečnog u čvrsto stanje.

Po Huku čvrsto telo je ona supstanca u kojoj su joni, atomi ili molekuli raspoređeni u vidu prostorne rešetke u kristalu.

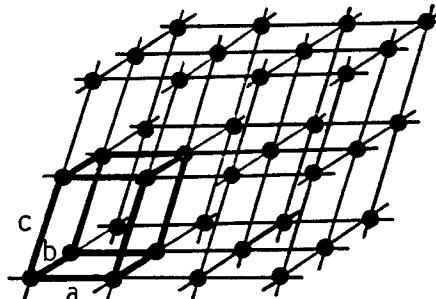
5. Difrakcioni kriterijum - difrakcija elektromagnetsnog zračenja odgovarajuće talasne dužine na objektu je najuniverzalniji kriterijum za identifikaciju uređenosti.

Kristal predstavlja zatvoreni polieder ograničen elementima: pljosnima, ivicama i rogljevima. Pljosan je element građe. Ivica nastaje kao posledica dodira dve pljosni duž neke linije, a tačka dodira najmanje tri, a može biti i više, je rogalj.

2.2.2. Kristalna rešetka

Ako se pretpostavi da su čestice, kao elementi građe kristala (atomi, molekuli ili joni) pravilno, periodično i diskontinualno poređane, moguće je zamisliti paralelne ravni koje prolaze kroz njih i koje se međusobno sekut. Preseci ovih zamišljenih ravnih čine prostornu rešetku koja je dobila naziv prostorna kristalna rešetka [2]. Preseci čine čvorove kristalne rešetke kojima odgovaraju položaji atoma, molekula ili jona (slika 2.1.)

Svaka kristalna rešetka ima jednu najmanju zapreminu, koja u celini poseduje sve osobine kristala, a to je elementarna čelija. Ređanjem elementarne čelije u tri pravca u prostoru moguće je izgraditi ceo kristal.



Slika 2.1.

Spoljna simetrija kristala posledica je simetričnog rasporeda čestica, koje izgrađuju kristal. Oblik elementarne čelije je paralelopiped. Postoji sedam različitih paralelopipeda, koji kada se pomeraju u tri pravca mogu reprodukovati ceo kristal. Na osnovu takvih elementarnih čelija izvršena je klasifikacija kristala u sedam kristalnih sistema (tabela 2.2.).

Tabela 2.2.

sistem	odnos perioda	uglovi između perioda
kubni	$a=b=c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
tetragonalni	$a=b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
ortorombični	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
monoklinični	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$
triklinični	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
heksagonalni	$a=b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
trigonalni	$a=b=c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ < 120^\circ$

2.2.3. Simetrija kristala

Simetrija je invarijantnost neke konfiguracije u odnosu na neku grupu preobražaja. Ovi preobražaji se zovu simetrijski preobražaji.

Elementi simetrije u odnosu na koje se izvode simetrijski preobražaji su linije, ravnini i tačke. Rotacija je simetrijska operacija vezana za liniju, za ravan refleksija, a za tačku inverzija [5,6].

Ravan simetrije je zamišljena površ u odnosu na koju se izvodi simetrijski preobražaj refleksije ili ogledanja.

Zamišljena osa oko koje se posle rotacije za određeni ugao figura dovodi u identičan položaj je linija ili osa rotacije (osa simetrije).

Pod stepenom rotacije podrazumeva se broj identičnih položaja pri obrtanju za 360° .

Tačka unutar figure za koju je karakteristično da na svakoj pravoj provučenoj kroz nju, nalazimo sa obe strane identične elemente na jednakim rastojanjima, je centar inverzije.

Kombinovana operacija inverzije i ose obrtanja n-tog reda predstavlja rotaciono inverzionu osu.

Kombinujući osnovne elemente simetrije izvedene su 32 *tačkaste grupe simetrije*. Tačkasta grupa simetrije je skup svih operacija simetrije primenjenih na uočenu tačku (naročitu tačku), koje konfiguraciju ostavljaju invarijantnom.

Pored navedenih elemenata simetrije postoje i dopunski elementi simetrije.

Zavrtanska osa je prava linija sa kojom se povezuje simetrijski preobražaj obrtanja oko ose za ugao $2\pi/n$ i pomeranje duž te ose za period određen redom ose.

Neki pravac čija je osobina da se figura posle konačnog premeštaja duž tog pravca poklapa ponovo sa samom sobom je osa translacije.

Simetrijska operacija reflektovanja figure na ogledalskoj ravni i potom pomeranja figure duž same ravni je klizeća ravan, odnosno ravan klizećeg reflektovanja.

Kombinovanjem osnovnih (centar inverzije, osa rotacije n-tog reda, ogledalska

ravan, rotaciono inverziona osa) sa dopunskim elementima simetrije (zavrtanska osa n-tog reda, osa translacije, ravan klizećeg reflektovanja), izvodi se 230 različitih mogućnosti koje predstavljaju tzv. *prostorne grupe simetrije*. Ma koji kristal je moguće svrstati u jednu od 230 prostornih grupa.

2.2.4. Uticaj simetrije na fizičke osobine kristala

Veza simetrije kristala i simetrije njihovih fizičkih svojstava određena je sa dva vrlo važna principa, koji imaju sasvim opšti karakter. Kao opšti, za sve fizičke pojave, je Kirijev princip.

Kada određeni uzroci izazivaju određene posledice, tade se elementi simetrije uzroka moraju javiti i kod posledica koje su oni izazvali. Kada se u ma kakvim pojavama nađe asimetrija, ta se ista asimetrija mora pojaviti i kod uzroka koji su ih "izrodili". S druge strane posledice mogu imati mnogo višu simetriju nego uzroci [5].

Fundamentalni princip, posebno u kristalografskoj teoriji je princip Nojmana: "Grupa simetrije svakog fizičkog svojstva mora uključiti u sebe sve elemente tačkaste grupe kristala" [5].

Drugim rečima, tačkasta grupa se ili poklapa sa grupom simetrije svojstava ili se javlja kao njena podgrupa. Pri tome Nojmanov princip utvrđuje samo mogućnost postojanja u kristalu odgovarajućih svojstava, ali ne insistira i na njihovom obveznom postojanju (nalaženju). Na taj način on određuje neophodne, ali ne i dovoljne uslove. Istovremeno, ako se dati uslovi ne poklapaju, tada Nojmanov princip zabranjuje pojavu odgovarajućeg svojstva.

Tako, na primer, centrosimetrični kristali ne mogu biti piro- i piezoelektrični, pošto je za nastajanje piro- i piezoefekta potrebno da pravci u kristalu moraju biti polarni, što znači da u kristalu ne sme biti centra simetrije. I stvarno, piezo- i piroefekti se sreću samo kod polarnih kristala baš duž polarnih osa. Na primer, jedan od piezoelektrika - kvarc, pripada heksagonalnom sistemu, kod koga su ose trećeg reda nepolarne, a ose drugog reda polarne. Piezoefekat se kod kvarca javlja duž ose drugog, a ne duž ose trećeg reda.

Nađena je veza između simetrije kristala i drugih fizičkih osobina: elastičnih, toplotnih, električnih, optičkih... Tako, na primer, simetrija modula elastičnosti, koeficijenta termičkog širenja, toplotne i elektroprovodnosti, indeksa prelamanja, je određena simetrijom kristala.

3. KORIŠĆENE FIZIČKE METODE ZA ISPITIVANJE KRISTALNIH UZORAKA

Za ispitivanje kristalnih uzoraka u ovom radu korišćene su metode za određivanje opštih fizičkih osobina materijala (gustina, tvrdoća), difrakcija x-zraka na kristalima i termoanalitička merenja.

3.1. Mehanička merenja

3.1.1. Određivanje zapreminske mase

Metode određivanja zapreminske mase kristala u principu se ne razlikuju od standardnih metoda određivanja zapreminske mase čvrstih tela. Međutim, postoje okolnosti koje dovode do pojave manje tačnih ili pogrešnih rezultata. Najčešći uzroci su:

- 1) stepeničasti lomovi - na kojima se hvataju mehurići vazduha i koji dovode do smanjenja merene zapreminske mase, odnosno povećanja mase istisnute tečnosti,
- 2) pukotine ili naprsline - koje dovode do zadržavanja vazduha,
- 3) temperatura - da bi merenje bilo tačnije, uzorak i tečnost moraju biti stabilizovane temperaturom koja odgovara sobnoj temperaturi.

Zapreminska masa je masa jedinice zapremine:

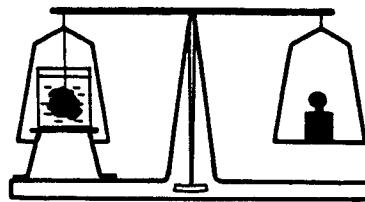
$$\rho = \frac{m}{V} \left[\frac{kg}{m^3} \right] \quad (1)$$

Najčešće se za određivanje zapreminske mase čvrstih tela dovoljno velikih dimenzija koriste dve metode:

- piknometarska;
- metoda hidrostatičkih terazija.

Merenje zapreminske mase pomoću piknometra koristi se ukoliko su uzorci relativno sitni, ili se usitnjavanjem odgovarajućeg tela ne prave greške koje bi uticale na kvalitet i rezultat merenja.

Za određivanje zapreminske mase dovoljno velikih uzoraka koristi se metoda hidrostatičkih terazija koja se zasniva na primeni Arhimedovog zakona. Na slici 3.1. prikazan je postupak određivanja mase uzorka pomoću hidrostatičkih terazija sa ciljem da se izračuna zapreminska masa.



Slika 3.1.

Masa uzorka se meri u dva različita fluida (to su obično vazduh i voda), a razlika u dobijenim vrednostima omogućuje da se sledećim postupkom odredi gustina kristala.

Neka je m_1 - masa uzorka u vazduhu, a m_2 masa uzorka u vodi (gustina vode na sobnoj temperaturi je $\rho = 10^3 \frac{kg}{m^3}$), tada je razlika masa $m_1 - m_2$ jednaka masi istisnute tečnosti. Zapremina uzorka jednaka je:

$$V = \frac{m_1 - m_2}{\rho_0},$$

a zapreminska masa uzorka data je izrazom:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \rho_0$$

Svakako da je za primenu ovih metoda neophodno da uzorak bude nerastvoran u fluidu koji se koristi pri eksperimentu.

3.1.2. Određivanje tvrdoće

Tvrdoća je fizički parametar koji predstavlja stepen otpora materijala spoljašnjem mehaničkom dejstvu. Prema tipu mehaničkog dejstva metode za određivanje tvrdoće mogu se podeliti u tri grupe:

1) Prva iz ove tri grupe metoda je metoda zasnovana na određivanju tvrdoće utiskivanjem kuglice ili piramide od dijamanta ili specijalnog čelika u materijal koji se ispituje (metode po Brinell-u i Rockwell-u). Ove metode se najčešće koriste za određivanje tvrdoće metala.

2) Metoda brušenja (po Rosival-u) se zasniva na brušenju kristala određenom količinom abrazivnog sredstva do njegove potpune istrošenosti. Gubitak mase koji je posledica brušenja je mera tvrdoće.

3) Metoda paranja se zasniva na pojavi da tvrdi kristal para meksi, a da meksi kristal ne može parati tvrdi. U skladu sa ovom pojmom, Mos (Mohs) uvodi skalu za određivanje tvrdoće koja se sastoji od 10 po tvrdoći poređanih prirodnih minerala, koji čine stepene Mosove skale (tabela 3.1.).

Tabela 3.1.

mineral	sastav	tvrdoća po Mosu	tvrdoća po Rosivalu
talk	$Mg_3(OH)_2 \cdot (Si_4O_{10})$	1	0.03
gips	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	2	1.25
halit	NaCl	2	1.25
kalcit	$CaCO_3$	3	4 - 5
fluorit	CaF_2	4	5.0
apatit	$Ca_5F(PO_4)_3$	5	6.5
ortoklas	$KAlO_2(SiO_2)_3$	6	37.0
kvarc	SiO_2	7	120.0
topaz	$Al_2(FOH)_2 \cdot (SiO_4)$	8	175.0
korund	Al_2O_3	9	1000.0
dijamant	C	10	140000.0

Mosova skala ima svoje nedostatke. Prvi nedostatak se ogleda u nelinearnosti stepena skale, a drugi se sastoji u tome što kristali kao anizotropna tela nemaju istu tvrdoću po svim pljosnima i pravcima.

I pored prisutnih nedostataka, metoda paranja je jedna od najčešće primenjivanih metoda.

U cilju određivanja tvrdoće kristala po Mosu izrađuje se kolekcija pisaljki (u obliku olovaka) na čijim vrhovima se nalaze izbrušeni kristali koji su orijentisani

tako da paraju onim pravcem koji ima najveću tvrdoću. Postupak određivanja tvrdoće ovom metodom se vrši na sledeći način: najpre se para pisaljkom čija se tvrdoća nalazi u sredini Mosove skale. Ako data olovka zapara kristal koriste se mekše olovke. U suprotnom prelazi se na olovku veće tvrdoće. Naime, ako jedan kristal u Mosovoj skali ne para, a sledeći koji je tvrdi para mineral, tvrdoća datog uzorka se nalazi između ove dve vrednosti.

3.2. Difrakcija x-zraka na kristalima

Zraci elektromagnetne prirode čija je talasna dužina od 0.01 nm do nekoliko desetina nm, izuzetno velike prodorne moći, poznati su pod imenom rendgenski ili x-zraci.

Rendgenski zraci pri prolasku kroz materiju interaguju sa njom. Ako je ispitivani materijal u kristalnom stanju dolazi do difrakcije na kristalnoj rešetki. Naime, bitna osobina unutrašnje strukture kristala je periodično ponavljanje motiva, pri čemu je tipično rastojanje između motiva upravo reda veličine nm. S obzirom na talasnu dužinu x-zračenja, logično je očekivati difrakciju na periodično raspoređenom prostranstvu kristalne rešetke.

Postoje dva analitička pristupa difrakciji x-zraka koji nose imena poznatih naučnika i autora istih. Radi se o Lauevom uslovu i uslovu koji su definisali otac i sin Brag.

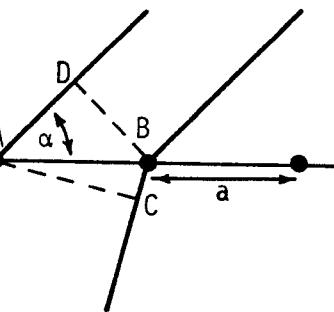
Za dobijanje Laueovog uslova posmatrajmo rešetku u jednoj dimenziji, odnosno niz. Prepostavimo da se atomi nalaze u stanju mirovanja i pri tom dimenzije atoma zanemarimo. Neka na niz atoma sa određenim rastojanjem a između dva motiva u rešetki pada snop monohromatskog x-zračenja talasne dužine λ pod uglom α_0 (slika 3.2.).

Na nizu se javlja difrakcija, a difraktovani zrak zaklapa ugao α sa nizom.

Za nastajanje pozitivne interferencije mora biti zadovoljen uslov da je putna razlika jednaka:

$$\Delta S = \overline{AD} - \overline{CB}$$

odnosno



Slika 3.2.

$$\Delta S = a(\cos \alpha - \cos \alpha_0) = n\lambda, \quad n = 1, 2, 3\dots \quad (2)$$

Relacija (2) predstavlja Laueov uslov difrakcije na nizu.

Laueovi uslovi za difrakciju na trodimenzionalnoj kristalnoj rešetki su:

$$a(\cos \alpha_1 - \cos \alpha_{01}) = n\lambda$$

$$b(\cos \alpha_2 - \cos \alpha_{02}) = m\lambda$$

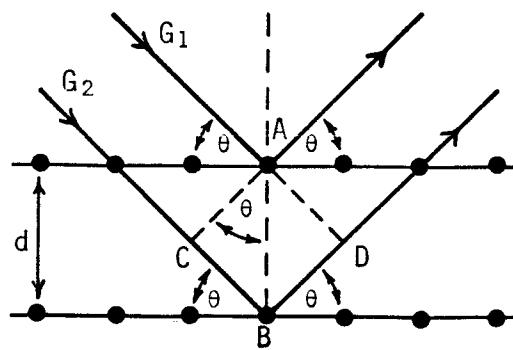
$$c(\cos \alpha_3 - \cos \alpha_{03}) = p\lambda$$

gde su n, m i p celi brojevi ($n, m, p = 0, 1, 2, \dots$) a α_1, α_2 i α_3 određuju pravce difraktovanih zraka.

Da bi bila zadovoljena pozitivna interferencija na trodimenzionalnoj kristalnoj rešetki moraju biti ispunjena sva tri uslova.

Analogan uslov za pozitivnu interferenciju Bragovi su dobili svodeći posmatrani problem na refleksiju.

Neka na dve međusobno paralelne atomske ravni pada snop paralelnih x-zraka, pri čemu upadni ugao ima vrednost θ (slika 3.3.). Difrakciju koja se javlja možemo formalno posmatrati kao refleksiju sa ekvivalentne ravni. Da bi zraci G_1 i G_2 bili u fazi posle difrakcije (tj. refleksije), mora biti ispunjen uslov da je putna razlika $\Delta S = \overline{CB} - \overline{BD}$



Slika 3.3.

jednaka celobrojnom umnošku talasne dužine λ zraka. Prema tome, da bi došlo do pojačanja refleksije (pozitivne interferencije) mora biti ispunjen uslov:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3)$$

gde je d međuravansko rastojanje.

Jednačina (3) predstavlja Bragov zakon.

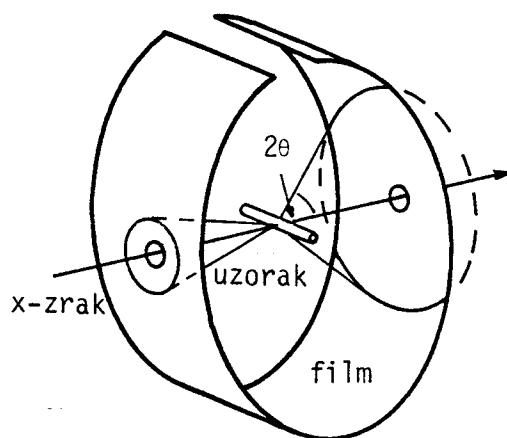
3.2.1. Eksperimentalne metode difrakcije x-zraka na polikristalnim uzorcima

Metode difrakcije x-zraka na polikristalnim uzorcima se najčešće primenjuju u cilju identifikacije materijala, a kada se radi o složenoj smeši i u cilju kvantitativne procene pojedinih minerala u ispitivanom uzorku.

Opšta podela metoda difrakcije x-zraka na polikristalnim i uzorcima u formi kristalnog praha mogla bi se napraviti prema tipu detektora difraktovanog snopa rendgenskih zraka. Tako se mogu izdvojiti metode koje koriste film i metode koje za registrovanje difraktovanih zraka koriste brojač (scintilacioni ili Gajgerov proporcionalni brojač).

Kod ovih metoda upadno zračenje je monoenergetsko i pada na uzorak u formi finog kristalnog praha ili sitnozrnastog polikristala. Reflektovani zraci se prostiru duž konusa čiji je ugao otvora 4θ , pošto pomenuti zraci skreću od prvobitnog pravca za ugao 2θ .

Ako se na put reflektovanih zraka postavi film, dobiće se niz koncentričnih krugova. Svaki krug odgovara nizu paralelnih atomskih ravnih sa jednakim međuravanskim rastojanjima u kristalu (slika 3.4.).



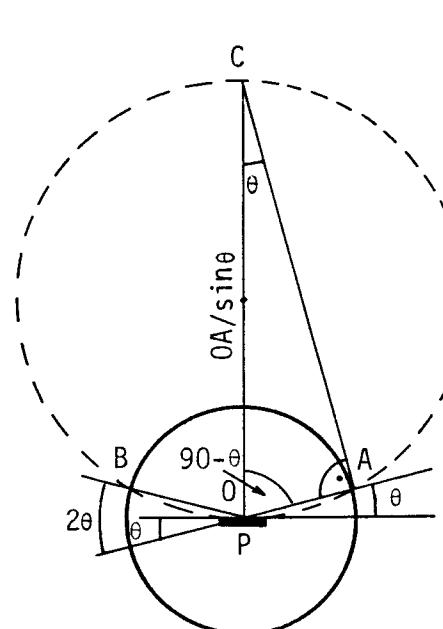
Slika 3.4.

Umesto filma, za registrovanje difraktovanih x-zraka može se koristiti brojač, povezan sa pisačem koji beleži intenzitete difrakcije u funkciji ugla (2θ).

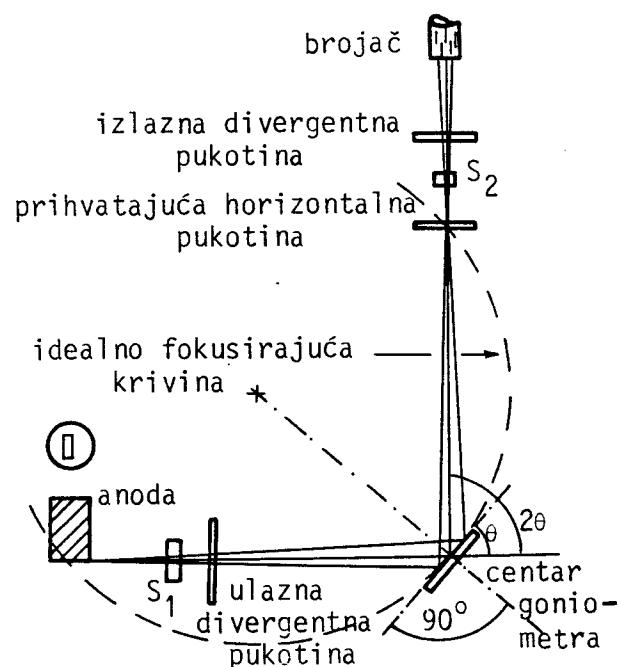
Rezultati dobijeni ovim metodama najefikasnije se obrađuju u saglasnosti sa postavkama koje proizilaze iz Bragovog modela difrakcije.

3.2.2. Difraktometar

Uredaj kojim se postiže direktno merenje relativnih intenziteta difraktovanog x-zračenja preko ionizacije koju izazivaju fotoni rasejanog snopa, a detektuje brojač, naziva se difraktometar. Najčešća postavka uređaja je takva da se detektorski krug skaniranja nalazi u vertikalnoj ravni (slika 3.5.).



Slika 3.5.



Slika 3.6.

U tački A se nalazi rendgenska cev iz koje zraci padaju na kristalografsku ravan. Normalno kroz tačku O prolazi zajednička osa obrtanja uzorka i brojača. Tačka O je centar ispitivanog uzorka (P), a rastojanje AO odnosno OB je poluprečnik detektorskog kruga skaniranja.

U saglasnosti sa osnovnim postavkama Bragovog modela difrakcije proizilazi da ako je uzorak postavljen pod upadnim uglom θ , merenje je na dvostruko većem uglu

2θ , u odnosu na upadni zrak. Zato je neophodno prilikom skaniranja obezbediti da pri pomeranju uzorka za ugao θ , brojač sinhrono uvek bude u položaju 2θ .

Fokusiranje difraktovanog zračenja u tački B, gde se u datom momentu nalazi brojač obezbeđuje se odgovarajućim zakrivljenjem uzorka po isprekidanom krugu sa slike 3.6. Poluprečnik te krivine treba da bude OC/2. U cilju smanjenja divergencije zračenja iz linijskog fokusa izvora u vertikalnim ravnima postavljen je sistem paralelenih pukotina Sollera (S_1 i S_2).

Ukoliko se eksperiment vrši na polikristalnom uzorku isti se obrađuje na optimalno predviđene dimenzije, a uzorak kristalnog praha presuje u poseban nosač čija je podloga neki amorfni materijal (na primer lepljiva traka).

3.3. Termoanalitička merenja

Zagrevanjem većine supstanci dolazi do hemijskih i fizičkih promena koje se u najvećem broju slučajeva ogledaju u promeni mase ispitivanog uzorka. Kao posledica fazne transformacije u uzorku može doći ili do apsorpcije toplote što predstavlja endotermnu promenu ili do oslobađanja toplote što definiše egzotermnu promenu.

3.3.1. Diferencijalna termička analiza (DTA)

Diferencijalna termička analiza je pogodna za proučavanje strukturalnih promena u nekoj supstanci na povišenim temperaturama. Ovom metodom kontinualno se beleži temperaturna razlika između uzorka i termički inertne referentne supstance u funkciji od temperature peći.

Pomenuta funkcionalna zavisnost uspešno se može registrovati pomoću uređaja koji sadrži tri termopara. Prvi termopar smešten je ili u inertnu supstancu i on tada pokazuje temperaturu peći, ili se može nalaziti u ispitivanom uzorku kada detektuje tačnu temperaturu eventualne reakcije. Druga dva termopara, uključena međusobno suprotno, izazvaće protok struje kroz galvanometar tek pri odigravanju neke reakcije u uzorku, odnosno pri razlici temperature u peći (inertnoj supstanci)

i uzorku. Kao posledica odigravanja reakcije u uzorku može doći ili do egzoternog ili endoternog efekta, a sistemom pisača omogućuje se registrovanje funkcionalne zavisnosti ovih efekata od temperature.

3.3.2. Termogravimetrija (TG) i derivaciona termogravimetrija (DTG)

Termogravimetrijska (TG) metoda se vrlo često koristi pri proučavanju procesa termičke dekompozicije kristala. Pri zagrevanju kristala može doći do dekompozicije kristala, što dovodi do promene njegove mase.

Uredaj za TG merenja se sastoji od precizne termovage sa automatskim pisačem. Uzorak se stavlja u peć na jedan kraj vase i počinje sa zagrevanjem. Vaga je povezana sa pisačem koji registruje svaku promenu mase u funkciji od temperature:

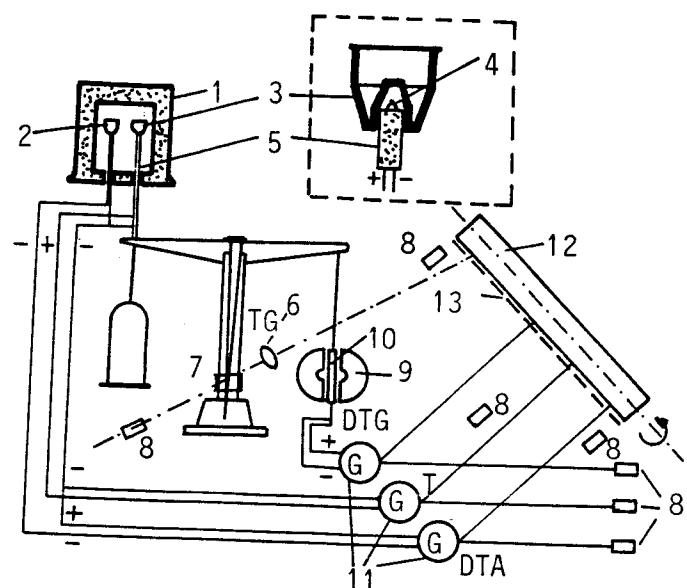
$$\Delta m = f(T).$$

Kriva (TG) dobro pokazuje promenu mase na velikim temperaturskim intervalima. Međutim, sam početak reakcije, njen kraj i promene koje nastaju na užim temperaturskim intervalima slabo se zapažaju na pomenutoj krivoj. Ovi nedostaci se uspešno otklanjaju primenom uređaja koji omogućuje direktnu registraciju prvog izvoda termogravimetrijskih promena od temperature.

Prema tome, derivaciona termogravimetrijska merenja dopunjavaju TG merenja, jer određuju brzinu promene mase:

$$\frac{dm}{dt} = f(T).$$

Aparatura pomoću koje je moguće sa jednim uzorkom snimiti krive koje karakterišu DTA, TG i DTG je derivatograf, koji omogućuje da se na fotopapiru ili pisaču automatski dobiju odgovarajuće krive. Na slici 3.7. dat je šematski prikaz derivatografa, po sistemu Paulik-Paulik-Erdey proizvođača MOM iz Budimpešte.



- | | |
|-----------------------|--|
| 1 - peć | 8 - lampa |
| 2 - tigl sa inertnom | 9 - magnet |
| supstanciom | 10 - kalem |
| 3 - tigl sa uzorkom | 11 - galvanometar |
| 4 - termopar | 12 - doboš |
| 5 - porcelanska šipka | 13 - uređaj za špartanje skala na papiru |
| 6 - sočivo | |
| 7 - pukotina | |

Slika 3.7.

4. KARAKTERIZACIJA KRISTALNIH UZORAKA SA LOKALITETA BORSKOG BASENA

4.1. Opšte karakteristike uzoraka

Osnovne karakteristike ispitivanih uzoraka određene su pobrojanim eksperimentalnim metodama. Tvrdoća je određena metodom paranja pri čemu su vrednosti iskazane prema stepenima Mosove skale, dok je gustina određena za većinu metodom hidrostatičkih terazija, a za jedan uzorak korišćena je piknometarska metoda.

Uzorak sa oznakom A

Uzorak nađen u Borskem rudniku je crne boje, neprovidan, sjajan. Na slici 4.1. prikazana je fotografija ovog polikristala.



Slika 4.1.

Uzorku je metodom hidrostatičkih terazija određena gustina i ona iznosi $\rho = (4,006 \pm 0,065) \text{ g/cm}^3$.

Tvrdoća uzorka je određena metodom paranja. U ovom slučaju tvrdoća je manja od 5 jer se jasno zapaža paranje, a veća od 4 jer data olovka ne ostavlja tragove paranja na kristalu, te možemo smatrati da je njegova tvrdoća 4 - 5.

Uzorak sa oznakom B

Uzorak koji potiče sa Zlota je bele boje sa sivkastim prelivima. Površina uzorka je mestimično obogaćena crvenim prahom. Na slici 4.2.a. je fotografija uzorka bez crvenog praha, a slika 4.2.b. prikazuje delove obojenih površi istog. Gustina uzorka je $\rho = (2,719 \pm 0,054) \text{ g/cm}^3$, a tvrdoća ispod 4.



Slika 4.2.a.



Slika 4.2.b.

Uzorak sa oznakom C

Uzorak je smeđe boje, sadrži belu komponentu sa sivkastim prelivima. Nalazište je Zlot. Na slici 4.3. je fotografija ovog uzorka. Eksperimentalno određena gustina uzorka je $\rho = (2,674 \pm 0,035) \text{ g/cm}^3$, a tvrdoća je ispod 4.



Slika 4.3.

Uzorak sa oznakom D

Uzorak nađen u Zlotskoj klisuri je bele boje. Kada površinski sloj uzorka, koji je bez sjaja, mehanički odstranimo zapaža se staklasti sjaj. Slika 4.4. prikazuje fotografiju polikristala D. Određena gustina uzorka iznosi $\rho = (2,636 \pm 0,084) \text{ g/cm}^3$, a tvrdoća 7 - 8.



Slika 4.4.

Uzorak sa oznakom E

Uzorak vulkanskog porekla sa nalazištem u Savači je tamno - mrke boje, na pojedinim mestima crvenkasto obojen, šupljikav. Na slici 4.5. je njegova fotografija. Gustina uzorka je $\rho = (3,277 \pm 0,035) \text{ g/cm}^3$, a tvrdoća 5 - 6.



Slika 4.5.

Uzorak sa oznakom F

Uzorak sa nalazištem južno od Borskog jezera je crno-smeđe boje sa žutim, smeđe-žutim i narandžastim prelivima, bez sjaja. Slika 4.6. prikazuje fotografiju polikristala sa oznakom F.

Eksperimentalno određena gustina uzorka piknometarskom metodom iznosi $\rho = (3,523 \pm 0,010) \text{ g/cm}^3$. Tvrdoća nije određena jer je uzorak iz privatne zbirke, a habitus nije omogućavao da se metodom paranja odredi ova vrednost bez dopunske obrade bar nekog dela površine uzorka.



Slika 4.6.

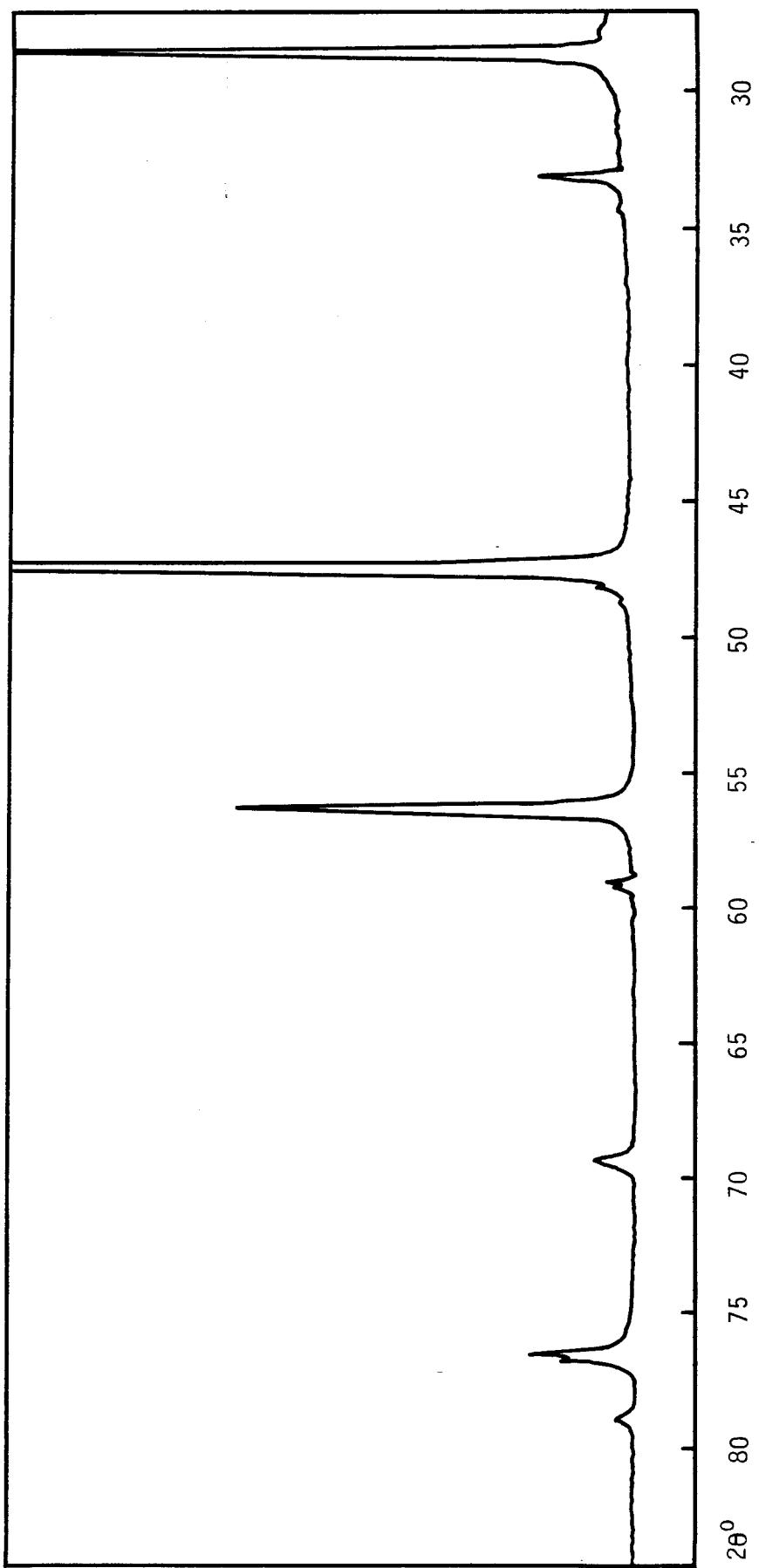
4.2. Diskusija rezultata ispitivanja difrakcijom x-zraka

Na osnovu difraktometarskih snimaka (difraktograma) koji su priloženi u radu, merenjem uglova 2θ , a korišćenjem Bragovog uslova za difrakciju (relacija (3), odjeljak 3.2.), određena su međuravanska rastojanja (d [\AA]) koja odgovaraju detektoranim maksimumima. Najpre je na osnovu tri najintenzivnija pika izvršena lokализacija na nekoliko jedinjenja. Konačna identifikacija uzorka izvršena je pregledom ASTM kartica.

Za rendgensko ispitivanje kristalnog praha korišćen je generator sa bakarnom antikatodom. Talasna dužina $\lambda_{K\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$ monoenergetskog zračenja dobijena je filtriranjem pomoću filtera od nikla.

Uzorak A

Na slici 4.7. prikazan je difraktogram uzorka, a u tabeli 4.1. date su vrednosti međuravanskih rastojanja (d) na koje ukazuju maksimumi difrakcije na uglovima 2θ . U trećoj koloni tabele 4.1. je dat rezultat interpretacije datog difraktograma.



Stika 4.7.

Tabela 4.1.

2θ [°]	d [\AA]	komponente
28.6	3.12	β -ZnS
33.1	2.71	β -ZnS
47.45	1.92	β -ZnS
56.3	1.63	β -ZnS
59.0	1.56	β -ZnS
69.3	1.36	β -ZnS
76.65	1.24	β -ZnS
88.375	1.11	β -ZnS
95.1	1.04	β -ZnS
107.15	0.96	β -ZnS
114.5	0.92	β -ZnS

Zbog prisustva udvojenih pikova vršeno je usrednjavanje istih.

Poređenjem dobijenih vrednosti za međuravanska rastojanja sa vrednostima datim u tablicama utvrđeno je da je ispitivani uzorak β -ZnS (SFALERIT).

Uzorak B

Na slici 4.8.a. je difraktogram sprašenog belog minerala, a u tabeli 4.2.a. relevantni rezultati eksperimenta.

Tabela 4.2.a.

2θ [°]	d [\AA]	komponente
14.0	6.32	γ -FeO(OH)
22.95	3.87	CaCO ₃
29.4	3.04	CaCO ₃
31.4	2.85	CaCO ₃
35.9	2.50	CaCO ₃ , γ -FeO(OH)
39.35	2.29	CaCO ₃
43.1	2.09	CaCO ₃
47.1	1.93	CaCO ₃ , γ -FeO(OH)
47.5	1.91	CaCO ₃
48.45	1.88	CaCO ₃
56.6	1.63	CaCO ₃
57.4	1.60	CaCO ₃

Tabela 4.2.a. (nastavak)

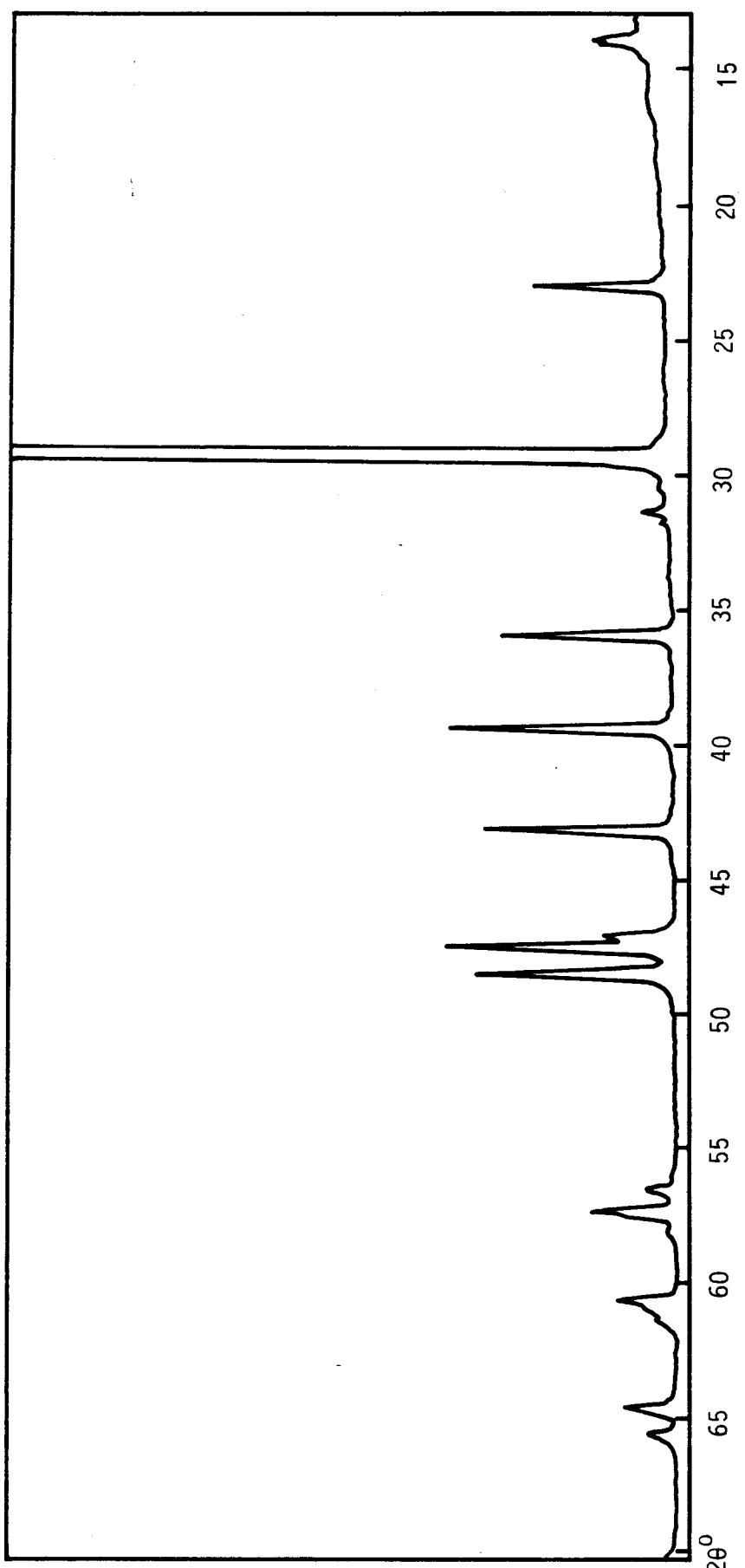
$2\theta [^\circ]$	d [\AA]	komponente
60.65	1.53	CaCO_3
63.2	1.47	CaCO_3
64.6	1.44	CaCO_3
65.55	1.42	CaCO_3
70.3	1.34	CaCO_3
72.85	1.30	CaCO_3
77.1	1.24	CaCO_3
81.55	1.18	CaCO_3
83.8	1.15	CaCO_3
84.8	1.14	CaCO_3

Zbog prisustva crvenog praha na površini minerala, pretpostavili smo da se radi o komponenti koja je različitog sastava od osnovne komponente samog uzorka. To je bio povod da se napravi analiza kako osnovnog, nosećeg minerala bele boje, tako i crvenkaste komponente zastupljene na površini.

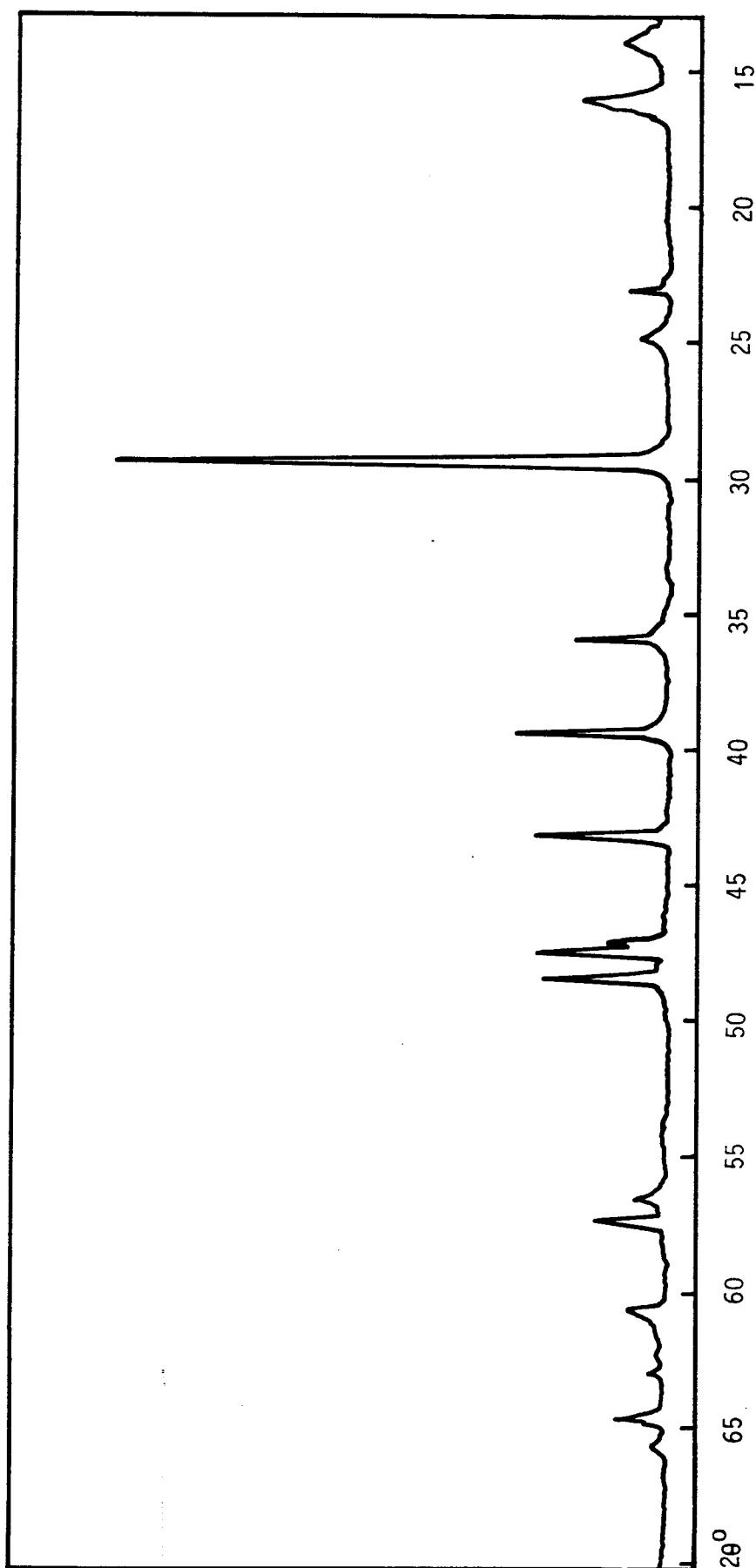
Odstranjivanje crvenkastog praha je vršeno mehaničkim putem. Na slici 4.8.b. je prikazan difraktogram obogaćenog crvenog praha, a u tabeli 4.2.b. su vrednosti Bragovih uglova i njima odgovarajućih međuravanskih rastojanja.

Tabela 4.2.b.

$2\theta [^\circ]$	d [\AA]	komponente
14.0	6.32	$\gamma\text{-FeO(OH)}$
16.1	5.50	-
23.0	3.87	CaCO_3
24.9	3.58	-
29.35	3.04	CaCO_3
35.9	2.50	$\text{CaCO}_3, \gamma\text{-FeO(OH)}$
39.4	2.29	CaCO_3
43.15	2.09	CaCO_3
47.15	1.93	$\text{CaCO}_3, \gamma\text{-FeO(OH)}$
47.5	1.91	CaCO_3
48.45	1.88	CaCO_3
56.5	1.63	CaCO_3
57.4	1.60	CaCO_3
60.6	1.53	CaCO_3
64.65	1.44	CaCO_3



Slika 4.8.a.



Slika 4.8.b.

Izačunavanjem međuravanskih rastojanja i pregledom ASTM kartica ustanovljeno je da se radi o jednoj istoj supstanci. Neidentifikovani pikovi ukazivali su da je u uzorku prisutna bar još jedna komponenta, kao primesa.

Identifikacija je pokazala da se radi o kalcitu sa primesama. Jedna od njih je identifikovana kao hidroksid gvožđa.

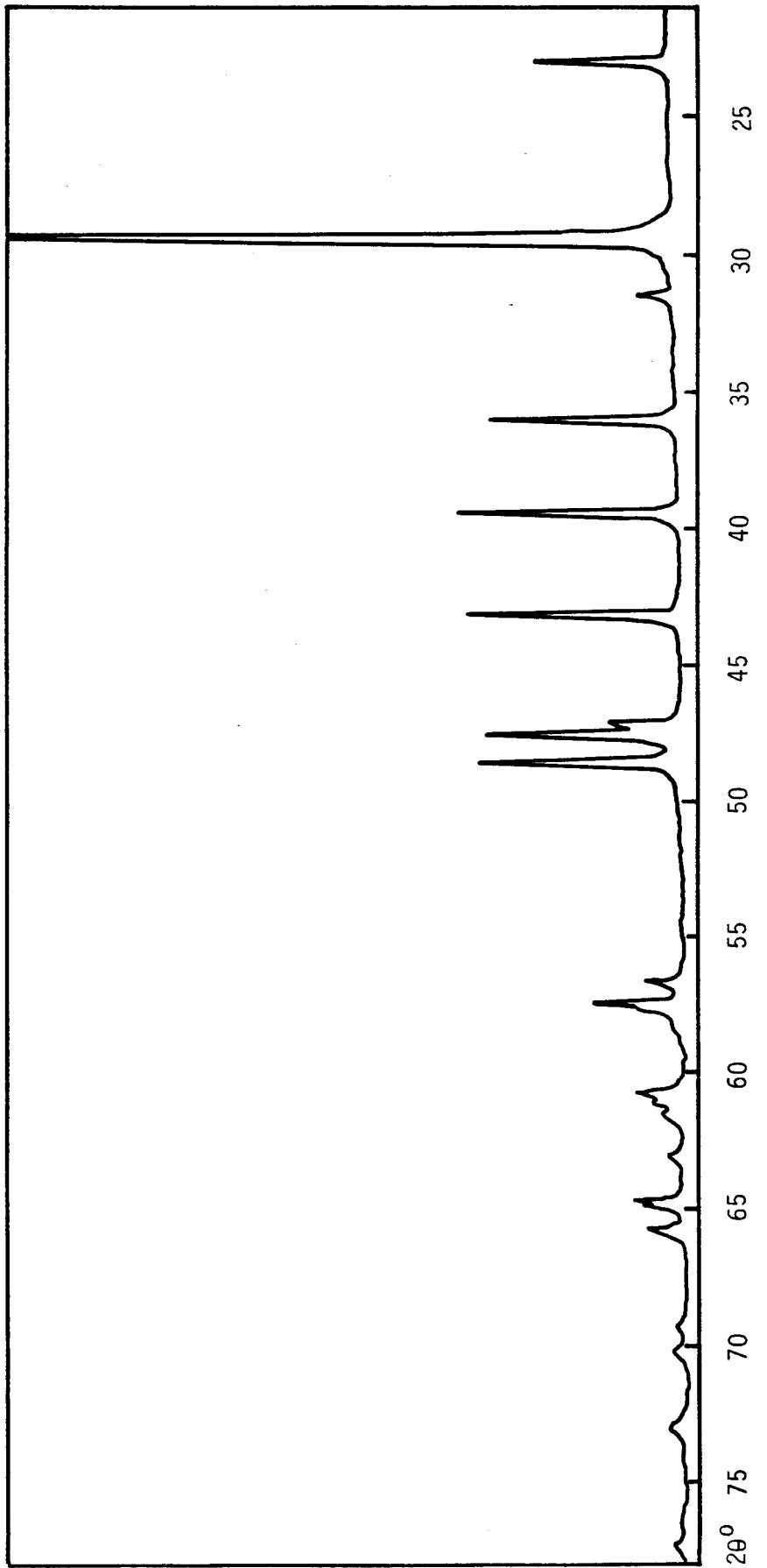
U spektru obogaćenog crvenog praha jasno se izdvajaju maksimumi na Bragovim uglovima 16.1° i 24.9° kojima odgovaraju međuravanska rastojanja 5.50 \AA i 3.58 \AA , respektivno. S obzirom da se i u osnovnom, nosećem mineralu (slika 4.8.a) mogu u tragovima takođe uočiti ovi maksimumi, smatramo da su oni posledica upravo one komponente koja se jasno karakteriše baš crvenkastom bojom. Nažalost, na osnovu nama dostupnih metoda nisimo bili u mogućnosti da jednoznačno utvrdimo poreklo, ovih maksimuma.

Polazeći od vrednosti međuravanskih rastojanja neidentifikovanih maksimuma postojala je mogućnost da se radi o $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Kako je u ovom mineralu prisutan radioaktivni element, u cilju identifikacije istog izvršeno je ispitivanje niskofonskom γ -spektroskopskom analizom, ali se nije moglo jednoznačno utvrditi njegovo prisustvo, ni sigurno odbaciti takva mogućnost.

Kao što se iz tabele može videti, osnovni identifikovani uzorak bio je CaCO_3 (KALCIT). Kao primesa identifikovan je $\gamma\text{-FeO(OH)}$ (LEPIDOKROKIT).

Uzorak C

Sa snimljenog difraktograma (slika 4.9.), korišćenjem Bragovog uslova za difraciju (relacija (3), odeljak 3.2.), a na osnovu izmerenih uglova (2θ), određena su međuravanska rastojanja. Vrednosti izmerenih uglova, međuravanska rastojanja i rezultati interpretacije priloženi su u tabeli 4.3., respektivno.



Slíka 4.9.

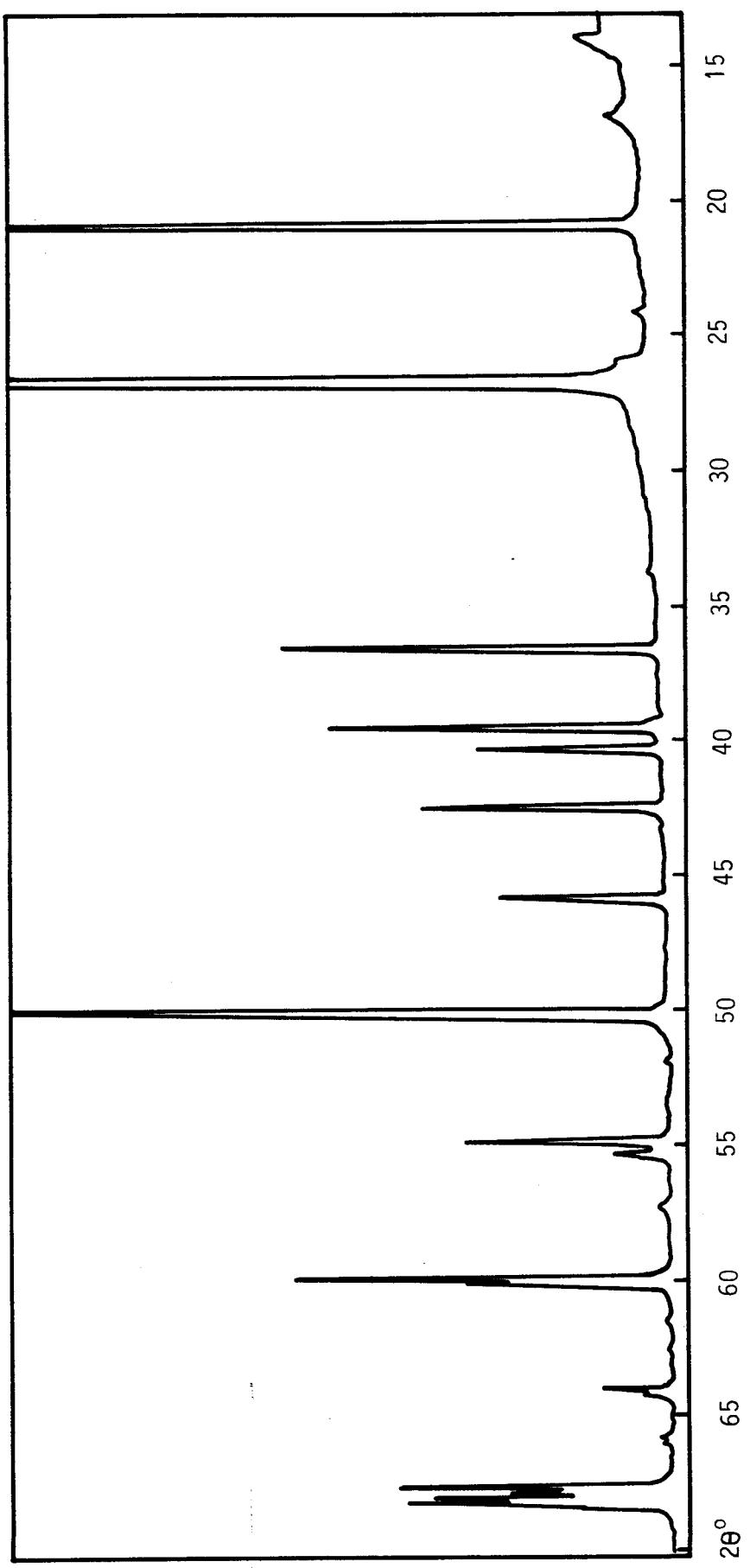
Tabela 4.3.

2θ [°]	d [\AA]	komponente
23.03	3.86	CaCO_3
29.4	3.04	CaCO_3
31.5	2.84	CaCO_3
36.0	2.49	CaCO_3
39.45	2.28	CaCO_3
43.2	2.09	CaCO_3
47.15	1.93	CaCO_3
47.55	1.91	CaCO_3
48.55	1.87	CaCO_3
56.6	1.63	CaCO_3
57.45	1.60	CaCO_3
60.925	1.52	CaCO_3
61.5	1.51	CaCO_3
63.1	1.47	CaCO_3
64.8	1.44	CaCO_3
65.7	1.42	CaCO_3
70.3	1.34	CaCO_3
72.9	1.30	CaCO_3
77.3	1.23	CaCO_3
83.9	1.15	CaCO_3
85.0	1.14	CaCO_3
95.15	1.04	CaCO_3

Jednoznačno je utvrđeno da mineral u celini odgovara KALCITU (CaCO_3).

Uzorak D

Slika 4.10. prikazuje difraktogram uzorka D, a tabela 4.4. rezultate dobijene eksperimentom.

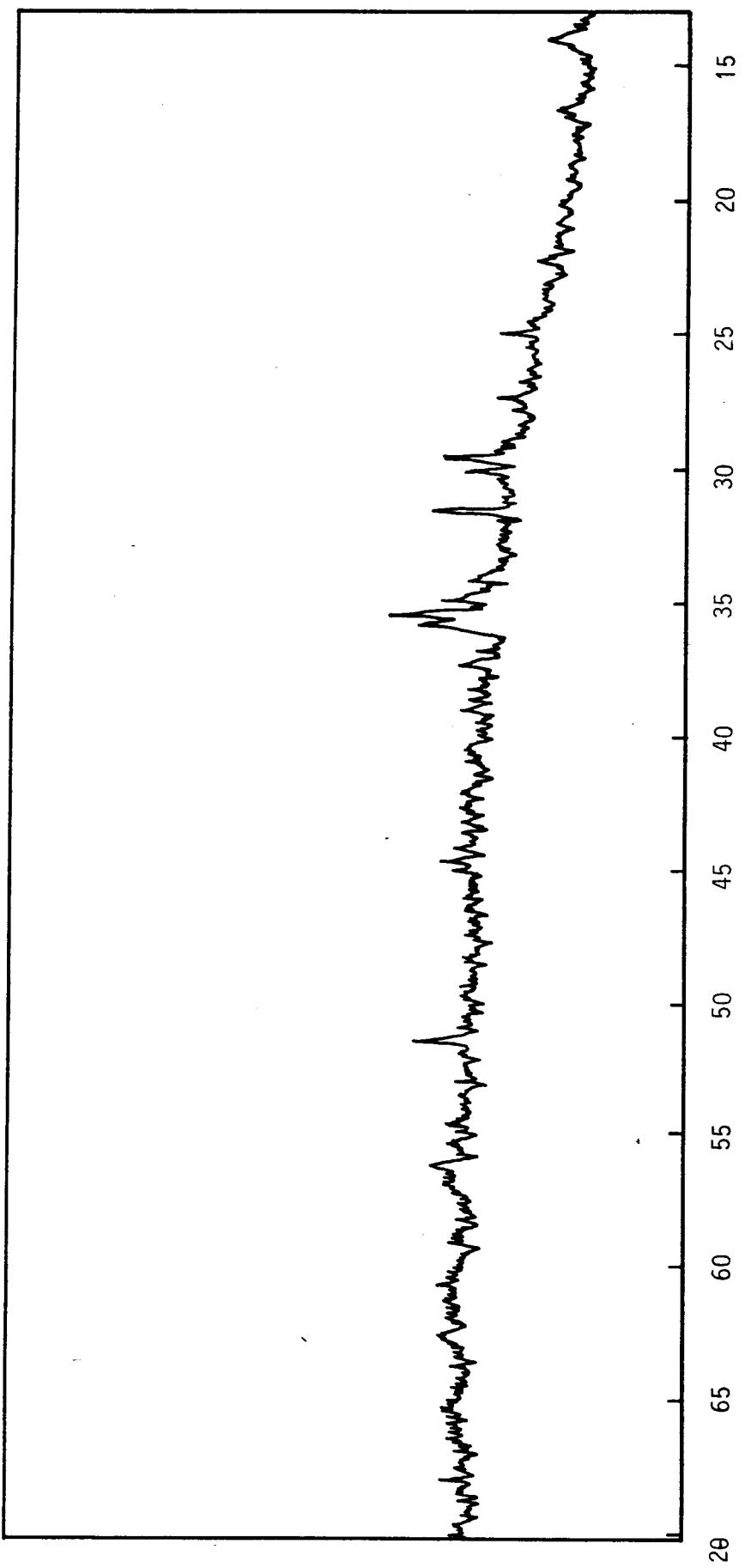


Sluka 4.10.

Tabela 4.4.

2θ [°]	d [\AA]	komponente
14.0	6.32	$\gamma\text{-FeO(OH)}$
16.9	5.25	-
20.8	4.27	SiO_2
26.65	3.34	SiO_2
36.5	2.46	$\text{SiO}_2, \gamma\text{-FeO(OH)}$
39.45	2.28	SiO_2
40.3	2.24	SiO_2
42.5	2.13	SiO_2
45.7	1.98	SiO_2
50.1	1.82	SiO_2
55.125	1.66	SiO_2
60.025	1.54	SiO_2
64.05	1.45	SiO_2
67.875	1.38	SiO_2
68.275	1.37	SiO_2
73.575	1.29	SiO_2
75.8	1.25	SiO_2
77.8	1.23	SiO_2
80.0	1.20	SiO_2
81.325	1.18	SiO_2
81.75	1.18	SiO_2
83.975	1.15	SiO_2
91.0	1.08	SiO_2
94.7	1.05	SiO_2

Interpretacija dobijenog spektra jednoznačno je ukazivala da se kao dominantna komponenta u ovom uzorku javlja mineral SiO_2 (α -KVARC). Međutim, i u ovom slučaju nađeni su maksimumi koji bi eventualno ukazivali na već pomenuti $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Kao i u slučaju uzorka sa oznakom B izvršeno je dopunsko ispitivanje u Laboratoriji za nuklearnu fiziku. Detektovani nivo radioaktivnosti nije dao jednoznačni odgovor da li je ovaj mineral prisutan u tragovima ili ne. Svakako treba napomenuti da bi na ovom području mogli očekivati i minerale koji sadrže radioaktivne elemente, jer je rudnik Kalna južno od Bora (danас neaktivni) bio jedino nalazište urana na Balkanu.



Slika 4.11.

Uzorak E

Difraktogram uzorka **E** je prikazan na slici 4.11., a rezultati datog snimka u tabeli 4.5.

Tabela 4.5.

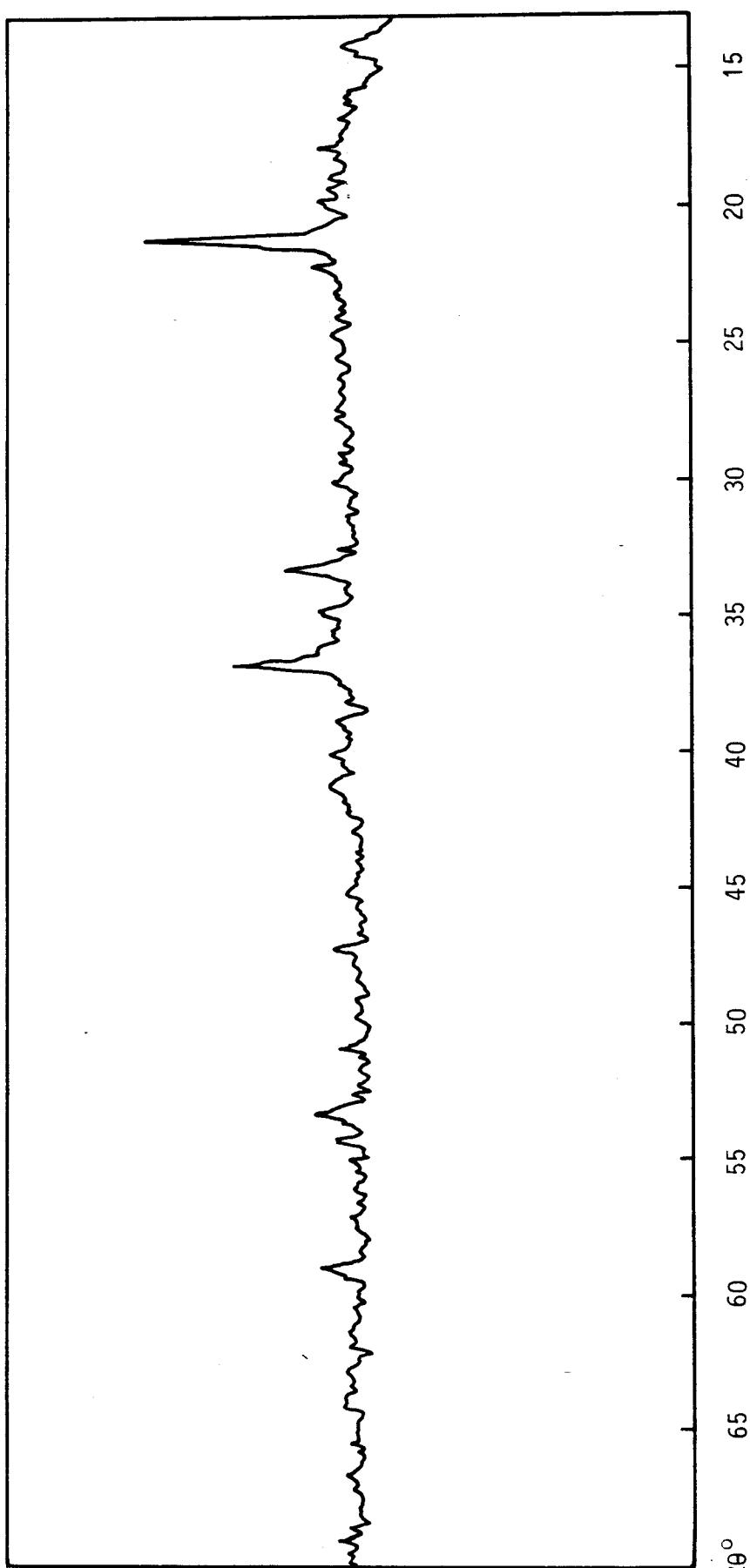
$2\theta [^\circ]$	d [\AA]	komponente
14.0	6.32	$\gamma\text{-FeO(OH)}$
22.3	3.99	Fe_2SiO_4
24.95	3.57	Fe_2SiO_4
27.4	3.25	$\gamma\text{-FeO(OH)}$
29.6	3.02	Fe_2SiO_4
30.15	2.96	-
31.55	2.84	Fe_2SiO_4
34.1	2.63	Fe_2SiO_4
34.9	2.57	Fe_2SiO_4
35.5	2.53	-
35.85	2.50	$\text{Fe}_2\text{SiO}_4, \gamma\text{-FeO(OH)}$
37.3	2.41	Fe_2SiO_4
44.1	2.05	Fe_2SiO_4
44.7	2.03	-
51.425	1.78	$\text{Fe}_2\text{SiO}_4, \gamma\text{-FeO(OH)}$
56.25	1.63	Fe_2SiO_4
60.7	1.53	$\text{Fe}_2\text{SiO}_4, \gamma\text{-FeO(OH)}$
67.95	1.38	$\text{Fe}_2\text{SiO}_4, \gamma\text{-FeO(OH)}$

Identifikacija uzorka **E** ukazala je da je osnovna komponenta istog Fe_2SiO_4 (FAJALIT). Kao primesa identifikovan je $\gamma\text{-FeO(OH)}$ (LEPIDOKROKIT).

U spektru se mogu uočiti i neki maksimumi čije poreklo nije utvrđeno. Međutim, oblik i karakteristike samog difraktograma sa vrlo izraženim fonom nisu pružile jednoznačno definisanje odgovarajućih maksimuma, zbog čega nije ni bilo jasno da li je nešto posledica eksperimentalne greške (senzacija) ili stvarne refleksije sa neke ravni eventualno prisutne mineralne komponente.

Uzorak F

Slika 4.12. predstavlja snimak difrakcionih maksimuma uzorka sa oznakom **F**, a u tabeli 4.6. su odgovarajuće veličine.



Slika 4.12.

Tabela 4.6.

$2\theta [^\circ]$	d [\AA]	komponente
17.9	4.95	$\alpha\text{-FeO(OH)}$
21.2	4.19	$\alpha\text{-FeO(OH)}$
26.9	3.31	$\alpha\text{-FeO(OH)}$
33.2	2.70	$\alpha\text{-FeO(OH)}$
34.75	2.58	$\alpha\text{-FeO(OH)}$
36.1	2.49	$\alpha\text{-FeO(OH)}$
36.7	2.45	$\alpha\text{-FeO(OH)}$
39.3	2.30	$\alpha\text{-FeO(OH)}$
40.1	2.25	$\alpha\text{-FeO(OH)}$
41.3	2.18	$\alpha\text{-FeO(OH)}$
42.4	2.14	$\alpha\text{-FeO(OH)}$
43.2	2.09	$\alpha\text{-FeO(OH)}$
44.6	2.03	$\alpha\text{-FeO(OH)}$
47.3	1.92	$\alpha\text{-FeO(OH)}$
51.1	1.79	$\alpha\text{-FeO(OH)}$
51.8	1.76	$\alpha\text{-FeO(OH)}$
53.25	1.72	$\alpha\text{-FeO(OH)}$
54.3	1.69	$\alpha\text{-FeO(OH)}$
55.15	1.66	$\alpha\text{-FeO(OH)}$
56.35	1.63	$\alpha\text{-FeO(OH)}$
57.7	1.60	$\alpha\text{-FeO(OH)}$
59.2	1.56	$\alpha\text{-FeO(OH)}$
61.45	1.51	$\alpha\text{-FeO(OH)}$
63.4	1.47	$\alpha\text{-FeO(OH)}$
64.1	1.45	$\alpha\text{-FeO(OH)}$
65.9	1.42	$\alpha\text{-FeO(OH)}$
66.2	1.41	$\alpha\text{-FeO(OH)}$
68.3	1.37	$\alpha\text{-FeO(OH)}$
69.0	1.36	$\alpha\text{-FeO(OH)}$
70.0	1.34	$\alpha\text{-FeO(OH)}$

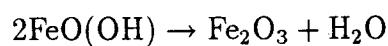
Raspored i intenziteti difrakcionih maksimuma na dobijenom snimku ukazivali su da se uzorak može identifikovati kao mineral $\alpha\text{-FeO(OH)}$ (GETIT). Međutim, eksperimentalno određena gustina u ovom slučaju odstupa od tabličnih vrednosti više nego što se to očekuje kod primenjene metode za određivanje ovog fizičkog parametra. S druge strane, tvrdoća uzorka nije određena iz već pomenutog razloga

vezanog za habitus kristala. Ovo su bili razlozi koji su nas naveli da u cilju kompleksnije identifikacije uzorka **F** izvršimo termičku analizu derivatografskom metodom. Na slici 4.13. prikazan je snimak ove analize.

Praćenjem krive DTA, na snimku se zapaža egzotermni efekat koji počinje oko 20°C a završava se na 280°C kada istovremeno počinje endotermni efekat, a koji se završava na 360°C . Ovi efekti praćeni su gubitkom mase uzorka.

Na intervalu od 230°C pa do 350°C zapaža se najveći gubitak mase uzorka (od oko 12 %) što se lako izdvaja na TG i DTG krivama.

Ako prepostavimo da je polazni mineral zaista getit, a da ovaj gubitak mase odgovara izdvajanju vode, tada se ovaj proces može prikazati hemijskom jednačinom:

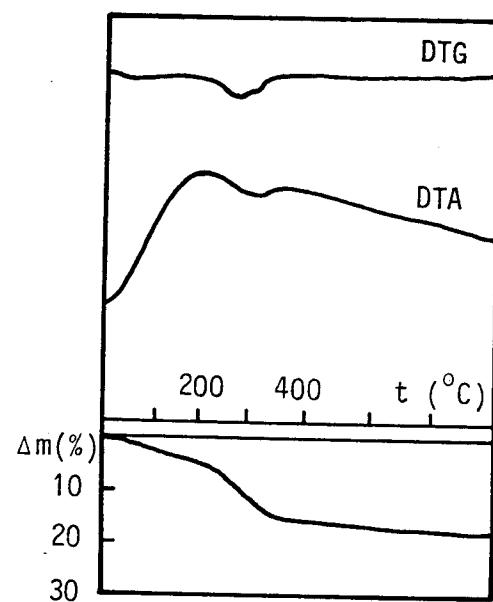


Očito je da bi produkt ovog termičkog tretmana bio oksid gvožđa (hematit). U cilju potvrde ove prepostavke izvršena je rendgenska analiza produkta termičke dekompozicije.

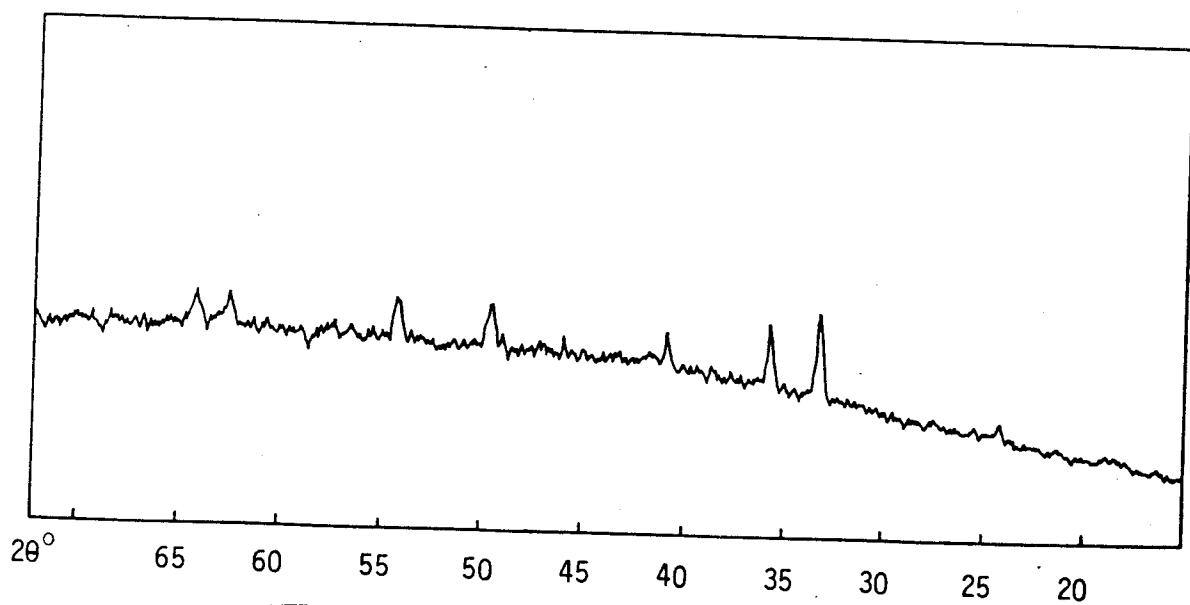
Rezultati snimanja spektra difrakcije x-zraka prikazani su grafički na slici 4.14. i tabelarno u tabeli 4.7. Jednoznačno je utvrđeno da se radi o hematitu.

Tabela 4.7.

$2\theta [{}^{\circ}]$	d [\AA]	komponente
24.2	3,68	Fe_2O_3
33.15	2.70	Fe_2O_3
35.7	2.51	Fe_2O_3
40.85	2.21	Fe_2O_3
49.5	1.84	Fe_2O_3
54.25	1.69	Fe_2O_3
57.3	1.61	Fe_2O_3
62.5	1.49	Fe_2O_3
64.1	1.45	Fe_2O_3



Slika 4.13.



Slika 4.14.

4.3. Komparacija eksperimentalnih rezultata sa literaturnim podacima

Identifikacija polikristala koji su bili objekat istraživanja u ovom radu je pokazala da se radi o vrlo rasprostranjenim mineralima: kvarcu, kalcitu, sfaleritu, fajalitu i getitu. U literaturi se može naći relativno mnogo podataka o svakom od njih. Na ovom mestu izdvojene su neke relevantne karakteristike nabrojanih minerala sa ciljem da se napravi komparacija sa dobijenim eksperimentalnim rezultatima.

Uzorak sa oznakom **A**, crne boje, neprovidan i sjajan identifikovan je kao sfalerit, a u literaturi se može naći sledeće:

- kristali sfalerita izgledaju većinom tetraedarski ili kuboktaedarski, ređe dodekaedarski. Tvrdoće 3,5 do 4, a relativne gustine 3,9 do 4,1 g/cm³. Najčešće je mrk do crn, a može biti i žućkast, zelenkast, crvenkast, retko svetlosiv ili skoro bezbojan. Neprovidan je do prozračan, a ponekad i potpuno providan.

Uzorci sa oznakama **B** i **C**, identifikovani kao kalcit, su bele boje sa sivkastim prelivima. Literatura daje:

- po hemijskom sastavu kalcit je CaCO₃. Spada među minerale koji se veoma često javljaju u obliku lepih i velikih kristala koji su bogati različitim formama i kristalnim kombinacijama. Često sadrži male količine izomorfno primešanog magnezijuma i gvožđa (oko 5 - 8 %).

Kristališe heksagonalno. Tvrdoća kalcita je 3, dok mu gustina iznosi 2.771 g/cm³. Obično je beo ili različito obojen, plavičast, sivkast, žut, zelenkast itd. Providan je do mutan.

Uzorak sa oznakom **D**, bele boje, identifikovan je kao α -kvarc. U literaturi o α -kvarcu postoje sledeći podaci:

- anhidrid silicijumske kiseline (SiO₂) pojavljuje se u raznim prirodnim oblicima. Od tehničkog značaja su tri modifikacije različite po svojim fizičkim i kristalografskim osobinama: kvarc, trimidit i kristobalit. α -kvarc kristališe heksagonalno. Tvrdoća mu je 7 po Mosu, gustina 2,5 - 2,8 g/cm³. Obično je veoma čist, bezbojan i providan.

Uzorak sa oznakom **E**, tamno mrke boje, na pojedinim mestima crvenkasto obo-

jen, identifikovan je kao fajalit. Literatura daje:

- minerali olivinske grupe imaju opštu hemijsku formulu X_2SiO_4 , u kojoj X označava magnezijum i dvovalentno gvožđe. Svi olivini kristališu rombično. Tvrdoća Fe_2SiO_4 je 6 - 7, a gustina raste sa povećanjem sadržaja Fe i iznosi od 3,27 do 4,37 g/cm³. Boje bele, svetlo do tamno zelene i crne. Providni, prozračni ili najčešće mutni.

Uzorak sa oznakom **F**, identifikovan kao getit je crno - smeđe boje sa žutim, smeđe - žutim i narandžastim prelivima, bez sjaja. U literaturi se mogu naći sledeći podaci:

- rendgenska istraživanja ustanovila su da postoje dve modifikacije gvožđe - monohidroksida. Jedan je getit (α -FeO(OH)), a drugi lepidokrokit (γ -FeO(OH)).

Hidroksid gvožđa (α -FeO(OH)) krisališe rombično. Tvrdoća mu je 5 - 5,5, a relativna gustina 3,8 - 4,3 g/cm³. Boje je žućkasto - smeđe, crveno - smeđe, tamno - smeđe i gotovo crne. Sjajnosti polumetalne, ponekad dijamantske, često svilaste, mada može biti tamna i zemljasta.

U tabeli 4.8. dat je pregled dobijenih rezultata, kao i podataka koje daje literatura.

Tabela 4.8.

ime uzorka	formula	primesa	sistem	gustina		tvrdoća	
				exp.	tabl.	exp.	tabl.
uzorak A sfalerit	β -ZnS	-	kubni	4.006	4.096	4-5	3.5-4
uzorak B kalcit	CaCO ₃	γ -FeO(OH)	heksagonalni	2.719	2.711	< 4	3
uzorak C kacit	CaCO ₃	-	heksagonalni	2.674	2.711	<4	3
uzorak D α -kvarc	SiO ₂	γ -FeO(OH)	heksagonalni	2.636	2.647	7-8	7
uzorak E fajalit	Fe ₂ SiO ₄	γ -FeO(OH)	ortorombični	3.227	3.27-4.37	5-6	6 - 7
uzorak F getit	α -FeO(OH)	-	ortorombični	3.523	3.8-4.3	-	5-5.5

Kao što se može zapaziti dobijeni rezultati na mineralima koje smo ispitivali su u saglasnosti sa veličinama koje se mogu naći u literaturi.

5. Z A K LJ U Č A K

U radu je izvršena identifikacija nekih mineralnih uzoraka prikupljenih u toku istraživačkih akcija na području Borskog basena. Na osnovu određivanja makroskopskih osobina kristala (zapreminske mase i tvrdoće) i interpretacijom spektara difracije x-zračenja na kristalnom prahu, izvršena je identifikacija šest minerala.

Dva uzorka sa lokaliteta jugozapadno od Bora (u radu označeni kao **B** i **C**) su identifikovani kao mineral kalcit, dok je uzorak uzet iz rečnog nanosa (**D**) na području Zlotske klisure α -kvarc. U njima se kao primesa nalazi i lepidokrokit.

Identifikacija uzorka iz Borskog rudnika (označen sa **A**) pokazala je da se radi o mineralu sfaleritu.

Uzorak vulkanskog porekla (**E**) je fajalit sa primesama lepidokrokita, dok je stenje (**F**) rasprostrtro po površini brda na bliskom lokalitetu (područje veštačkog Borskog jezera) getit.

Rezultati dobijeni na osnovu izvršenih eksperimentalnih merenja pokazuju izuzetno dobru saglasnost sa literaturnim podacima za odgovarajuće minerale, kako je to iz tabele 4.8. i uočljivo.

L I T E R A T U R A

1. Lj. Barić, F. Trubelj - Minerali Bosne i Hercegovine, Svjetlost, Sarajevo, 1984.
2. S. Đorđević, V. Dražić - Fizička hemija, Tehnološko - metalurški fakultet, Beograd, 1990.
3. M. Ilić, S. Karamata - Specijalna mineralogija, prvi deo, Izdavačko - informativni centar studenata, Beograd, 1978.
4. M. Ilić, S. Karamata - Specijalna mineralogija, drugi deo, Izdavačko - informativni centar studenata, Beograd, 1978.
5. А.А. Канцельсон - Введение в физику твердого тела, из-во Московского унив., Москва, 1984.
6. К. Херлбат, К. Клейн - Минералогия по системе Дэна, Недра, Москва, 1982.
7. S. Carić, D. Petrović, S. Lukić - Fizika čvrstog stanja (eksperimentalne vežbe), Naučna knjiga, Beograd, 1990.

