

# Studijní opory k předmětu Mineralogie I

## Všeobecná mineralogie, část IV.

podzimní semestr, rozsah výuky 3/0

vypracoval: Václav Vávra

Základní orientace v textu:

**červeně** jsou označeny důležité základní definice

**modře** jsou značené doplňující informace

**zeleně** jsou značeny základní anglické termíny

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

## 4 Fyzikální vlastnosti minerálů

Fyzikální vlastnosti minerálů jsou přímým důsledkem jejich chemického složení a krystalové struktury. Část fyzikálních vlastností můžeme určit pouhým okem nebo pomocí velmi jednoduchých metod a zkoušek. Takové vlastnosti jsou velmi důležité při poznávání minerálů v terénu nebo při předběžném určování v laboratoři. Některé fyzikální vlastnosti minerálů lze stanovit pomocí složitějších zkoušek nebo je zapotřebí speciálních přístrojů. Takové vlastnosti se určují ve specializovaných laboratořích.

### 4.1 Agregace a vývin minerálů

Minerály se v přírodě vyskytují ve formě jednotlivých krystalů nebo krystalových agregátů. S krystaly minerálů se setkáváme mnohem vzácněji a charakterizujeme je pomocí krystalového *habitu* a *typu*.

Na základě dokonalosti omezení krystalového tělesa minerálu rozlišujeme krystaly:

- automorfni (idiomorfni) se všemi krystalovými plochami dokonale vyvinutými
- hypautomorfni (hypidiomorfni) s částečně vyvinutými krystalovými plochami
- xenomorfni (alotriomorfni) nepravidelné omezení bez vyvinutých krystalových ploch.

Nejčastější formou výskytu minerálů jsou **krystalické agregáty**. Jedná se o náhodné srůsty velkého množství xenomorfne omezených krystalů, které obvykle beze zbytku vyplňují prostor. Označování a popis agregátů nemusí být zcela jednoznačné, používají se různé názvy a typy charakteristik. Mezi nejčastěji používané pojmy patří následující:

- agregáty zrnité – označení hrubě, středně a jemně zrnitý závisí na velikosti jednotlivých krystalových zrn v agregátu

- agregáty celistvé (masivní) – jednotlivá zrna (krystalky) nejsou viditelná pouhým okem
- agregáty stébelnaté – zpravidla soubor sloupcovitých jedinců
- agregáty jehlicovité nebo vláknité – jsou tvořeny tenkými jehličkami nebo vlákny minerálu, např. azbesty
- agregáty radiálně paprscité – vlákna mají koncentrickou stavbu
- agregáty ledvinité
- agregáty sferolitické
- agregáty oolitické – složené z drobných kuliček
- agregáty lupenité – typické především pro fylosilikáty
- agregáty snopkovité
- agregáty krápníkovité
- agregáty dendritické
- agregáty drátkovité nebo plíškovité – jsou typické především pro ryzí kovy
- a další.

Pro určování minerálů mohou mít velký význam další znaky, spojené s vývinem krystalů nebo jejich agregátů. Mezi důležité patří morfologie krystalových ploch. Pro některé minerály, resp. pro jejich krystalové plochy, je charakteristická skulptace nebo rýhování. Příkladem může být vodorovné rýhování na prizmatických plochách křemene, podélné rýhování na plochách vertikálního pásma turmalínu nebo typická skulptace na plíšcích zlata. Pro určování může být významný typický tvar dvojčatění, tedy srostlic nebo prorostlic, např. křížové srostlice staurolitu nebo karlovarské dvojčatění K-živce.

automorfní – euhedral	stébelnatý agregát – columnar aggregate
hypautomorfní – subhedral	vláknitý agregát – fibrous aggregate
xenomorfní – anhedral	ledvinitý agregát – colloform aggregate
krystalický agregát – crystalline aggregate	sferolitický agregát – radiating aggregate
zrnitý agregát – granular aggregate	lupenitý agregát – bladed aggregate
celistvý agregát – massive aggregate	dendritický agregát – dendritic aggregate

## 4.2 Mechanické vlastnosti minerálů

Vlastnosti jako je štěpnost, dělitelnost a lom jsou odezvou minerálů na působení vnějších sil. Největší podíl na těchto silách má tlak, který může způsobit smykovou deformaci. Míra této deformace je definována nejen velikostí tlaku, ale závisí i na teplotě a mechanických vlastnostech minerálu. Pokud krystalická látka změní svoji strukturu působením vnějších

faktorů, označujeme ji jako tlakově deformovanou. Míra postižení krystalické látky je různá – od elastické deformace, přes plastickou deformaci až ke vzniku lomové linie.

Pevnost krystalického materiálu přímo závisí na vazebných mechanismech a přítomnosti (resp. nepřítomnosti) defektů ve struktuře. Rozhodující pro výslednou reakci krystalické látky na působení vnějších sil je typ chemických vazeb. Pokud minerál obsahuje strukturní defekty podél určité roviny nebo v určitém směru, bude mít tendenci se v těchto směrech snadněji deformovat. Totéž platí i pro směr kolmý na nejslabší vazby ve struktuře. Příkladem mohou být vrstevnaté minerály, ve kterých jsou vrstvy mezi sebou vázány mnohem slaběji a je tím jasně dán směr snadné deformace (např. grafit, slídy).

### 4.2.1 Štěpnost

Štěpnost je vlastnost minerálu lámat se paralelně s určitou rovinou atomů, kterou lze charakterizovat Millerovými indexy.

Štěpnost je úzce svázána s anizotropií vazebných sil, směr štěpnosti je závislý na nejslabších vazbách ve struktuře minerálu. Tyto vazby mají zároveň největší vazebnou délku a umožňují tak vzniku systému štěpnosti kolmo na toto oslabení. Minerály s výrazně heterodesmickými strukturami mají štěpnost paralelní se strukturními rovinami, které jsou hustě obsazeny atomy a mezi sebou jsou vázány slabými van der Waalsovými silami nebo vodíkovou vazbou.

Příkladem jsou vrstevnaté struktury grafitu nebo slíd. Štěpnost najdeme i u homodesmických struktur, kde jsou pevnosti vazeb v různých směrech prakticky stejné. Např. štěpnost diamantu (111) je podmíněna směrovým charakterem kovalentní vazby a faktem, že v uvedeném směru je mezi sousedními vrstvami poloviční počet vazeb. Stejným typem struktury je sfalerit, kde je štěpnost (110) podmíněna vyšším podílem iontového charakteru ve vazbě Zn-S.

Pokud chceme štěpnost definovat, musíme udat její kvalitu a krystalografický směr. Směr udáváme buď Millerovým indexem, např. (100), (111), (110), (001) nebo opisem např. kubická, oktaedrická, prizmatická nebo pinakoidální štěpnost. Kvalitu štěpnosti určujeme subjektivně a posuzujeme množství, délku a zřetelnost štěpných trhlin na povrchu minerálu. Nejčastěji se vyjadřuje těmito termíny:

- velmi dokonalá
- dokonalá
- dobrá
- nedokonalá
- velmi nedokonalá
- chybějící

### 4.2.2 Dělitelnost

Pokud se minerál láme podél jiných strukturních oslabení, jedná se o dělitelnost. Tato oslabení vznikají zejména v důsledku tlaku, dvojčatění nebo procesů exsoluce. Jelikož jsou směry dělitelnosti paralelní s krystalografickými rovinami, velmi se podobají štěpnosti a těžko se odlišují.

### 4.2.3 Lom

V některých krystalech je pevnost vazeb ve všech směrech přibližně stejná – neexistuje zde směr méně pevných vazeb (homodesmické struktury). Působíme-li na takové krystaly dostatečně velkou silou tak, abychom překročili mez plastické deformace, vzniknou lomné plochy, které nesledují žádný krystalografický směr. Podle vzhledu lomné plochy můžeme rozlišit např. následující typy:

- lom lasturnatý - hladký, zahnutý lom ve tvaru lastury
- lom vláknitý nebo třískovitý
- lom hákovitý - rozeklaný lom s ostrými hranami
- lom nerovný nebo nepravidelný - tvořen je drsnými a nepravidelnými plochami

### 4.2.4 Tvrdost

**Tvrdost vyjadřuje míru odolnosti povrchu minerálu vůči pronikání cizího předmětu (značí se H nebo T).**

Při vyhodnocování tvrdosti sledujeme reakci krystalové struktury na působící tlak bez vzniku poruch. V kovových krystalech je výsledkem (vzhledem k jejich plasticitě) rýha. Křehké materiály s kovalentní a iontovou vazbou mohou na test tvrdosti reagovat vznikem mikroporuch.

Hodnoty tvrdosti se odvíjí především od způsobu strukturního uspořádání stavebních částic v krystalové mřížce a na typech chemických vazeb. Obecně lze říci, že hodnoty tvrdosti stoupají, jsou-li ve struktuře zastoupeny ionty s vyššími valencemi, vyššími koordinačními čísly a struktura vykazuje vysokou hustotou směstnání stavebních částic. Vyšší tvrdost také zpravidla vykazují minerály s převahou kovalentních vazeb ve struktuře. Hodnoty tvrdosti snižuje především přítomnost hydroxylových skupin a molekul vody ve struktuře a také přítomnost „mikroinkluzí“ a mikroporuch.

Je třeba rozlišovat mezi pojmy pevnost struktury a tvrdost minerálu. Příkladem mohou být silikáty, jejichž společnou základní stavební jednotkou je tetraedr  $\text{SiO}_4^{4-}$  a přitom se mezi nimi vyskytují minerály s diametrálně odlišnou relativní tvrdostí (od masku až po topaz). V tomto případě tvrdost není závislá na pevnosti vazby Si-O, ale na nejslabší vazbě ve struktuře minerálu.

#### 4.2.4.1 Relativní tvrdost

Relativní stupeň tvrdosti je založen na srovnávání, zda minerál rýpe do jiného, nebo zda odolává rypání např. nožem nebo drátem. Rakouský mineralog F. Mohs v roce 1824 sestavil relativní stupnici tvrdosti a jako etalony použil některé minerály. Minerály jsou seřazeny se stoupající tvrdostí:

1. mastek	6. ortoklas
2. sádrovec	7. křemen
3. kalcit	8. topaz
4. fluorit	9. korund
5. apatit	10. diamant

Při určování relativní tvrdosti, kdy zkusíme rýpat do minerálu, musíme být velmi obezřetní, abychom k této zkoušce použili čerstvý lom. Někdy se může stát, že starší plocha je již částečně postižena přeměnami a produkty přeměn mají zpravidla menší tvrdost. Obdržené výsledky pak zkreslují skutečné hodnoty relativní tvrdosti. Při každé zkoušce rypání minerálem A do minerálu B zkusíme tento postup obrátit. Ostré hrany minerálu jsou zpravidla o málo tvrdší než jeho plochy, takže každý minerál zpravidla rýpe svojí hranou do své plochy. Při určování relativní tvrdosti můžeme použít některé pomůcky:

- rýpeme-li do minerálu nehtem má tvrdost nižší než 2
- měděná mince rýpe do minerálů o tvrdosti max. 3
- nožem lze rýpat do minerálů s tvrdostí max. 5
- tvrdost běžného okenního skla je asi 5,5
- ocelovým drátem rýpneme do minerálu s max. tvrdostí 6,5.

Tvrdost je veličina s vektorovými vlastnostmi. Některé krystaly vykazují hodnoty tvrdosti, která závisí na směru zkoušky. Klasickým příkladem je kyanit, který má v ploše (100) ve směru [001] tvrdost 4,5, ve směru [010] tvrdost 6,5 a v ploše (010) ve směru [100] tvrdost 7.

#### 4.2.4.2 Absolutní tvrdost (mikrotvrdost)

Tvrdost minerálů lze měřit i kvantitativními technikami, takže lze sestavit i absolutní škálu tvrdosti. Nejčastěji se měří absolutní tvrdost metodou vtlačování, kdy tvrdost vyjadřuje odpor minerálu k plastické deformaci způsobené **indentorem** určité velikosti, působícího určitým tlakem. Častěji se v této souvislosti používá termínu mikrotvrdost, protože se určuje na malém objemu hmoty za použití malých tlaků.

### 4.2.5 Soudržnost

Soudržnost je fyzikální vlastnost, vyjadřující odolnost minerálu vůči lámání, trhání, ohýbání a drcení. Pro její vyjádření používáme následující termíny:

- Křehký – minerál se velmi snadno poruší a rozpráskuje. Tato soudržnost je charakteristická pro krystaly s převážně iontovou vazbou.
- Kujný – minerál lze kovat do tenkých lístečků.
- Řezatelný – minerál lze krájet nožem.
- Tažný – minerál lze vytáhnout do formy drátu. Kujnost, řezatelnost a tažnost jsou typické pro minerály s kovovou vazbou.
- Ohebný – pokud minerál ohýbáme a nevrátí se do původního stavu ani po odeznění působících sil. Např. vrstvy chloritu a mastku mají tuto vlastnost díky skluzu ve strukturních vrstvách hydroxylových skupin.
- Pružný – minerál se po deformaci opět vrátí do své původní pozice. Příkladem mohou být slídy, kde je pružnost (elasticita) způsobena iontovými vazbami mezi  $K^+$  iontem a Si-Al tetraedrickými vrstvami.

### 4.3. Rozdělení minerálů podle optických vlastností

Podle povahy chování světelného paprsku v minerálu (obecně v jakékoliv krystalické látce) rozlišujeme:

- minerály izotropní – při průchodu světelného paprsku těmito látkami směrem nedochází k dvojlomu (např. kubické minerály, amorfní látky)
- minerály anizotropní – ve kterých při průchodu světelného svazku dochází k dvojlomu a dále se dělí na jednoosé a dvojosé (viz níže).

#### 4.3.1 Minerály anizotropní – jednoosé.

Mezi jednoosé anizotropní látky patří všechny minerály s krystalografickou symetrií tetragonální, hexagonální a trigonální. V těchto minerálech existuje jediný směr podél optické osy, ve kterém nedochází k dvojlomu světelného paprsku. Směr optické osy je totožný s krystalografickou osou  $z$ . Pokud světelný paprsek vstupuje do jednoosého minerálu v libovolném jiném směru, dochází k dvojlomu a vznikají dva na sebe kolmo polarizované paprsky. Tyto mají nejen různou rychlosti, ale pro danou látku i různé indexy světelného lomu. Největší rozdíly v rychlostech a indexech světelného lomu obou paprsků jsou ve směru kolmém na optickou osu. Vzájemně kolmo polarizované paprsky se označují jako řádný – ordinární (označení jeho rychlosti je  $o$ ) a mimořádný – extraordinární (označení jeho rychlosti

je  $e$ ). Paprsek řádný se pohybuje minerálem ve všech směrech stejnou rychlostí (chová se jako v izotropním prostředí), u paprsku mimořádného záleží jeho rychlost na směru, ve kterém původní paprsek do krystalu vstoupil.

Podle vzájemné rychlosti obou paprsků rozlišujeme jednoosé minerály jako:

- **minerály opticky negativní** – rychlost paprsku mimořádného je větší než řádného ( $e > o$ )
- **minerály opticky pozitivní** – rychlost paprsku mimořádného je menší než řádného ( $e < o$ ).

Praktičtější vyjádřením vztahů mezi oběma paprsky jsou hodnoty indexů světelného lomu. Pro index světelného lomu paprsku řádného se používá označení  $\omega$ , pro index světelného lomu paprsku mimořádného označení  $\varepsilon$ . Rychlost paprsku a jeho index světelného lomu jsou v nepřímém poměru a proto platí:

- **látky opticky negativní** mají  $e > o$  a  $\varepsilon < \omega$
- **látky opticky pozitivní** mají  $e < o$  a  $\varepsilon > \omega$

Větší index světelného lomu znamená větší lomivost paprsku. Označení opticky pozitivní a negativní souvisí s hodnotou **dvojlomu (D)**.

Pro označování indexů lomu se často používá označení  $\alpha$  a  $\gamma$ . Větší index lomu je vždy  $\gamma$ , menší je  $\alpha$ . Jednoosé minerály je pak možno charakterizovat:

- **látky opticky negativní** -  $\omega = \gamma$ ,  $\varepsilon = \alpha$ , ve směru optické osy je  $\alpha$
- **látky opticky pozitivní** -  $\omega = \alpha$ ,  $\varepsilon = \gamma$ , ve směru optické osy je  $\gamma$

Toto značení odpovídá symbolům používaných u minerálů dvojosých (viz dále).

Pro grafické vyjádření vztahů mezi rychlostmi jednotlivých paprsků v krystalu se používá tzv. Fresnelova elipsoidu. Podobně lze charakterizovat i vztahy mezi indexy světelného lomu jednotlivých paprsků pomocí tzv. indikatrix.

### 4.3.2 Minerály anizotropní – dvojosé

Do této skupiny patří minerály se symetrií rombickou, monoklinickou a triklinickou. Existují zde dva směry, ve kterých se světelný paprsek šíří, aniž by docházelo k jeho dvojlomu. Tyto směry odpovídají dvěma optickým osám, značeným  $O_1$  a  $O_2$ . Optické osy spolu svírají úhel, který se označuje jako **úhel optických os (2V)**.

Rovina proložená optickými osami se označuje jako rovina optických os. Tři hlavní indexy světelného lomu se označují  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , index  $\beta$  (optická normála) je vždy kolmý k rovině optických os. Indexy světelného lomu  $\alpha$  a  $\gamma$  leží vždy v rovině optických os – jeden z nich pólí ostrý úhel optických os a označuje se jako ostrá středná, druhý z nich pólí tupý úhel optických os a označuje se jako tupá středná. Pokud ostrou střednou tvoří index  $\alpha$ , označuje

se minerál jako **opticky negativní**. Je-li ostrá středná tvořena indexem  $\gamma$ , je minerál **opticky pozitivní**. V optickém charakteru je možné najít logickou spojitost s minerály jednoosými. Vyjdeme-li z dvojosého minerálu opticky pozitivního, je jeho ostrá středná tvořena indexem  $\gamma$ . Bude-li se úhel optických os zmenšovat tak, že obě osy splynou v jednu, dostaneme jednoosý minerál s indexem  $\gamma$  ve směru optické osy – tzn. opticky pozitivní.

Důležitou charakteristikou dvojosých minerálů údajem je tzv. **maximální dvojlom D**.

U anizotropních dvojosých minerálů je důležitá optická orientace, tj. vztah optických směrů ke krystalografickým osám. U minerálů s rombickou symetrií souhlasí směry  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  se směry krystalových os  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Ve směru každé krystalografické osy může být kterýkoliv optický směr, je tedy celkem šest možných kombinací. V monoklinické soustavě souhlasí jeden z optických směrů s krystalografickou osou  $y$ , ostatní optické směry se od krystalografických os  $x$  a  $z$  více či méně odchyľují. V triklinické soustavě se zpravidla optické směry mĳí s krystalografickými osami.

## 4.4 Barva a lesk

Barva minerálu je jedním z prvních určovacích znaků, které vidíme. Její vnímání může být za určitých okolností problematické, takže exaktní reprodukovatelné posouzení barvy pouhým okem pozorovatele je velice obtížné. Průměrný člověk je schopen rozlišit kolem jednoho milionu barev, které vznikají aditivní nebo subtraktivní kombinací.

### 4.4.1 Příčiny vzniku barvy minerálů

Barva jako taková je výsledek skládání elektromagnetického vlnění v oblasti přibližně mezi 380 a 700 nm. Při kontaktu bílého světla (viditelná oblast) s povrchem průhledného nebo průsvitného minerálu může docházet k řadě jevů. Dopadající světlo může být zčásti odraženo a částečně vstupuje do minerálu. Světlo procházející dále minerálem může být rozptýleno nebo absorbováno, absorbované světlo může být vyzářeno ve formě fluorescenčního záření. Světlo, které prochází minerálem, označujeme jako procházející nebo prošlé světlo. Ve většině případů je dominující složkou světlo odražené. K rozptylu světla v minerálu dochází na **rozptylových centrech**. Množství absorbovaného světla je závislé na intenzitě dopadajícího světla a absorpčním koeficientu daného minerálu.

Výsledná barva minerálů je zpravidla kombinací jevů popsaných v následujících kapitolách, které se u jednotlivých minerálů uplatňují různou měrou.



#### 4.4.1.1 Vznik barvy při odrazu světla

Světlo, které dopadá na povrch minerál, je odraženo různou měrou v závislosti na úhlu dopadajícího světla, míře polarizace a indexu lomu minerálu. Pro hodnocení změn intenzity odraženého světla se používá veličena odrazivost.

Při dopadu monochromatického světla na povrch minerálu se část světla odrazí přímo na povrchu a část se odráží na strukturních rovinách těsně pod povrchem. Tyto paprsky musí část své dráhy projít minerálem s indexem světelného lomu  $n$  a tím dojde ke změně jejich rychlosti a následnému zpoždění vůči paprskům odrážejících se přímo na povrchu minerálu. Odražené a vzájemně zpožděné paprsky spolu interferují a tato interference může mít za následek zeslabení nebo zesílení odrazivosti (záleží na hodnotě fázového posunu paprsků). Míra zeslabení nebo zesílení je rovněž závislá na úhlu dopadu původního světla.

Ve skutečnosti dopadá na povrch minerálu bílé světlo, které obsahuje nejrůznější vlnové délky. Pro světla různých vlnových délek (tj. různých barev) vznikají v minerálu s určitým indexem světelného lomu různá zpoždění. Výsledkem je, že intenzity některých vlnových délek jsou zesíleny a jiné zeslabeny. Výsledná barva odraženého světla, kterou bude vnímat i pozorovatel, je určena vzájemnou interferencí všech těchto zúčastněných složek. Podobně jako pro intenzitu i pro barvu platí, že je závislá na úhlu dopadu primárního svazku na povrch minerálu.

#### 4.4.1.2 Vznik barvy při rozptylu světla

K rozptylu světla dochází, když látkou, která obsahuje rozptylová centra, prochází světelný paprsek a jeho části jsou rozptylovány do různých směrů a tím klesá jeho intenzita. Typickým příkladem může být rozptyl světla částicemi prachu a kouře v atmosféře.

Je zřejmé, že míra rozptylu dopadajícího světla závisí především na počtu rozptylových center, na poměru velikosti rozptylujících částic a vlnové délky světla, poměru indexů světelného lomu rozptylující částice a okolního prostředí a konečně i tvaru rozptylujících částic.

Vznik barev při rozptylu světla je opět spjat s interferencí rozptýlených paprsků. Významnou roli zde hraje i polarizace světla, kdy světelný paprsek rozptýlený kolmo ke směru dopadu původního svazku je polarizován až z 85 %. U minerálů nemají barvy vzniklé v souvislosti s rozptylem světla příliš velký význam.

#### 4.4.1.3 Přejechy v krystalovém poli

Na úrovni atomů a iontů dochází k neustálé výměně energie. Tato energie může být definována jako  $E = h\nu$ , tedy součin Planckovy konstanty a frekvence fotonu, který ji přenáší. Atom nebo iont, který absorbuje určitou energii se posunuje ze svého základního

energetického stavu na vyšší úroveň a naopak atom nebo iont, který emituje energii, se dostává na nižší energetickou úroveň. V případě energií, které odpovídají vlnovým délkám viditelného světla, probíhá tato interakce mezi fotonem a elektrony atomu nebo iontu. K interakci mezi světelným fotonem a elektronem může dojít jen za určitých podmínek. Nejdůležitější podmínkou je, aby foton měl takovou energii, která posune elektron v rámci jeho definovaných (kvantovaných) energetických hladin.

Přechody elektronů v rámci dovolených energetických hladin v atomovém obalu nemohou obecně způsobit vyzáření fotonu ve viditelné oblasti. Výjimku tvoří prvky, které mají částečně zaplněné 3d orbitály (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni a Cu), nebo při jejichž excitaci elektrony do d-orbitalů vstupují. Elektronová konfigurace d-prvků prvků je  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10-n} 4s^{1-2}$ . Je-li takový atom nebo iont izolován, je energie na d-orbitalech stejná. V okamžiku, kdy je atom nebo iont vázán ve struktuře, energie některých d-orbitalů vzroste, díky odpudivým silám k elektronům okolních atomů a iontů. Energie elektronů v sousedním vázaném iontu je odlišná a vznikne „rozpolcení“ krystalového pole. Elektrony s vyšší energií přecházejí na nižší hladiny a emitují fotony v oblasti viditelného světla. Vliv na výslednou barvu má oxidační stupeň daného prvku (určuje počet valenčních elektronů v 3d orbitalu) a také jeho geometrie ve struktuře (typ koordinace).

Jako příklad můžeme uvést rubín, který je varietou korundu s malým obsahem  $Cr^{+3}$ . Absorbovaná energie z dopadajícího světla způsobí excitaci iontů z hladiny  $E_0$  na hladiny  $E_2$  a  $E_3$ . Tento přechod absorbuje převážně zelené a fialové barvy a výsledně emitovaná barva pak mají převážně červený odstín. Příkladem závislosti výsledné barvy na koordinaci iontu a celkové geometrii jsou malachit a azurit. V obou minerálech je „barevným“ prvkem měď, která je ale v různých strukturních pozicích, proto je výsledná barva malachitu zelená a azuritu modrá.

Také lantanoidy s částečně zaplněnými f-orbitály vykazují obdobné vlastnosti díky přechodům elektronů v rámci f orbitalů. Orbitály f nejsou ale ve vnějších sférách elektronových obalů a proto nejsou významně ovlivněny okolní strukturou. Např.  $Ce^{+2}$  s konfigurací  $4f^1$  způsobuje žlutou barvu,  $Eu^{+3}$  s konfigurací  $4f^6$  vykazuje růžovou barvu.

#### 4.4.1.4 Přechody v molekulových orbitalech

Při vzniku chemických vazeb mezi atomy dochází k překrytí atomových orbitalů a vzniku molekulových orbitalů. Elektrony v molekulových orbitalech mohou přecházet mezi energetickými hladinami při jejich redistribuci, ke které dochází např. při změně valence atomu. Podmínkou je stejná geometrie pro oba zúčastněné atomy, což je případ, kdy se ve struktuře minerálu zastupuje  $Fe^{+2}$  a  $Fe^{+3}$ . Výsledný energetický stav po elektronové redistribuci musí být odlišný od původního – potom může dojít k emisi fotonu ve viditelné oblasti. Změna náboje nemusí probíhat pouze mezi dvěma ionty stejného prvku. Podobný

princip je při výměně např.  $\text{Fe}^{+2} + \text{Ti}^{+4} = \text{Fe}^{+3} + \text{Ti}^{+3}$  a dokonce může jít o výměnu mezi kationtem a aniontem. Příkladem aplikace tohoto principu může být modrá barva akvamarínu a cordieritu (změna valence Fe) nebo safíru a kyanitu (změna  $\text{Fe}^{+2}$  a  $\text{Ti}^{+4}$ ).

#### 4.4.1.5 Barevná centra

Barva minerálů může být způsobena strukturními defekty. Přebytný elektron se může ve struktuře dostat do meziatomových poloh jako intersticiální „nečistota“, která vytváří tzv. barevné centrum. Stejný efekt vyvolá i vakantní pozice po chybějícím elektronu. Příkladem barevného minerálu, kde lze barvu vysvětlit tímto principem, je fluorit. V jeho struktuře chybí v regulérní pozici anion fluoru, který je nahrazen intersticiálním elektronem. Ten zde funguje jako barevné centrum. Elektron není vázán na atomové jádro, ale elektrickým polem okolních iontů. Pohyb elektronů po takových pozicích způsobuje barevnost a optickou fluorescenci.

Kouřová barva křemene (záhnědy) je způsobena vakantními barevnými centry. Dojde-li k částečné substituci  $\text{Al}^{+3}$  za  $\text{Si}^{+4}$  musí být tento proces kompenzován vstupem  $\text{Na}^{+}$  nebo  $\text{H}^{+}$  iontů. Při ozáření gama spektrem (stačí malé množství během miliónů let) je vypuzen jeden elektron z elektronového páru mezi kyslíkem a hliníkem a v orbitalu zůstane nepárový elektron, který tvoří barevné centrum.

#### 4.4.1.6 Další příčiny zbarvení minerálů

Původní barva minerálu způsobená kombinací výše uvedených jevů je často překryta barvou pigmentu. Pigment tvoří heterogenní inkluze v minerálu, nejčastěji jsou to velmi jemné částice hematitu nebo chloritu. V závislosti na množství pigmentu jsou minerály zbarveny hematitem zpravidla do žlutých, okrových, červených, nebo hnědých odstínů. Chlorit způsobuje zbarvení převážně zelených odstínů.

#### 4.4.1.7 Exaktní měření barvy minerálů

Kvantitativní měření absorbovaných vlnových délek lze provádět pomocí spektrometru. Získané absorpční spektrum je složeno z maxim, které odpovídají určitým vlnovým délkám světla. Vznik těchto maxim vyplývá z interakce světla dané vlnové délky s atomy a molekulami ve struktuře minerálu. Měření se provádí v široké oblasti vlnových délek a viditelné spektrum je jen malou část.

### 4.4.2 Barva vrypu

Jako barva vrypu se posuzuje barva jemného prášku minerálu, který za sebou zanechá otíráním (rýpáním) na neglazurované porcelánové destičce. Barva vrypu může být důležitou pomůckou při určování minerálu. Barva minerálu a barva jeho vrypu se nemusí shodovat. Např. barva vrypu hematitu je vždy červenohnědá, ačkoliv je hematit makroskopicky často černý.

### 4.4.3 Lesk

Lesk je vlastnost povrchu minerálu, která vyjadřuje jeho chování v odraženém světle.

Rozhodujícím kritériem je převažující typ vazby v minerálu. V minerálech s převahou kovové vazby je rozdíl v energii mezi základním a excitovaným stavem elektronu malý, vzhledem k energii v iontových nebo kovalentních sloučeninách. Dopadající světlo je zpravidla zcela pohlceno (opakní minerály), ale jeho podstatná část je reemitována ve viditelné oblasti.

Výsledkem je lesk povrchu minerál, který označujeme jako **kovový**. U minerálů průhledných nebo průsvitných převažují vazby iontové nebo kovalentní, část světla minerálem prochází a pouze určitá část je pohlcena a ještě menší část reemitována ve viditelné oblasti. Obecně se lesk ploch takových minerálů označuje jako **nekovový**. Množství reemitovaného světla může být u různých minerálů rozdílné a tak se nekovový lesk dále dělí na:

- diamantový – silný lesk minerálů zpravidla s indexem světelného lomu větším než 1,9
- skelný – odpovídá lesku skla, je typický pro většinu minerálů
- mastný – připomíná lesk mastného papíru
- perleťový – zpravidla se objevuje na plochách dokonalé štěpnosti
- hedvábný – je typický pro vláknité agregáty

Stanovení kvality lesku minerálu je subjektivní záležitost, zpravidla se používají výše uvedené termíny. Pro některé minerály, které leží na hranici kovového a nekovového lesku, se používá termín **polokovový lesk**.

## 4.5 Luminiscence

Luminiscence je schopnost minerálu emitovat světlo ve viditelné oblasti po předchozím obdržení určitého kvanta energie. Tento jev je podmíněn obsahem cizích iontů ve struktuře, které působí jako tzv. aktivátory.

### 4.5.1 Fluorescence a fosforescence

Minerály, které vykazují luminiscenci během ozařování UV, RTG nebo katodovým zářením, se označují jako fluorescentní. Pokud luminiscenční jevy pokračují i po ukončení ozařování, označujeme jev jako fosforescenci. Mezi oběma jevy neexistuje ostrá hranice.

Původ těchto jevů je založen na podobném principu, který byl zmíněn u barvy minerálů. Roli aktivátorů zde hrají přechodné prvky, jejichž elektrony se excitací dostávají do vyšších energetických hladin a při návratu do normálního stavu emitují záření ve viditelné oblasti. V případě fosforescence je mezi excitací a zpětným návratem elektronů časová prodleva. Barva emitované fluorescence (popřípadě její viditelnost) je závislá na energii (vlnové délce)

budícího záření a chemickém složení minerálu. Fluoreskující záření má vždy nižší energii (delší vlnovou délku) než záření budící.

Fluorescence může být důležitým diagnostickým znakem nejen pro určování minerálů, ale i pro indikaci chemického složení. Např. modrá fluorescence fluoritu indikuje přítomnost organických substancí nebo vzácných zemin, jasně modrá fluorescence scheelitu je přičítána substituci Mo za W.

#### 4.5.2 Termoluminiscence

Jde o analogický jev předchozímu, ale k aktivaci dochází ohřevem minerálu. Vykazují ji např. kalcit, apatit nebo skapolit.

#### 4.5.3 Triboluminiscence

K luminiscenci dochází při mechanickém rozrušování minerálu. Příkladem takových minerálů jsou fluorit, sfalerit nebo lepidolit.

### 4.6 Hustota

Hustota, zpravidla značená v mineralogii jako  $G$  (z angličtiny specific gravity) a ve fyzice  $\rho$  udává, kolikrát je určitý objem minerálu těžší, než stejný objem čisté vody při 4° C.

Podle fyzikální definice je hustota rovna poměru hmotnosti minerálu a jeho objemu (jednotky  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ).

Tato veličina je v některých případech velmi důležitým identifikačním znakem.

Hustota krystalické látky závisí na dvou faktorech:

- na typu atomů, které se uplatňují ve struktuře
- na typu uspořádání těchto atomů

Máme-li izostrukturální látky, ve kterých je uspořádání částic totožné, má vyšší hustotu látka obsahující atomy s vyšší atomovou hmotností. Při plynulé změně chemického složení v rámci izomorfní řady dochází i k plynulé změně hustoty. Z polymorfních modifikací (např. grafit a diamant) má vyšší hustotu ta, jejíž struktura je v prostoru směstnána těsněji.

Při určování hustoty někdy vystačíme pouze s relativním srovnáním. Máme-li např. křemen (s hustotou  $2,65 \text{ g/cm}^3$ ) a baryt ( $4,5 \text{ g/cm}^3$ ) je jejich vzájemné rozlišení snadné, aniž bychom přibližně stejně objemné vzorky museli vidět. Průměrná hustota běžných minerálů se pohybuje mezi  $2,6 - 2,8 \text{ g/cm}^3$ .

Pro přesné stanovení hustoty minerálů se používají speciální metody, z nichž k nejstarším patří **piknometrická metoda**. Pro stanovení hustoty se používá hrubého prášku nebo drobných

zrn minerálu. Nutnou pomůckou je piknometr, což je vlastně speciálně upravená skleněná baňka s uzávěrem. Celý postup měření je následující:

1. zvážíme prázdný a dobře vysušený piknometr (hmotnost označíme P)
2. fragmenty minerálu vložíme do piknomtru a zvážíme dohromady (hmotnost označíme jako M); hmotnost fragmentů je  $M - P$
3. piknometr se vzorkem naplníme destilovanou vodou a povaříme, abychom se zbavili vzduchových bublin a po ochlazení zvážíme (hmotnost označíme S)
4. poslední vážení provedeme pouze s piknometrem naplněným vodou bez vzorku (hmotnost označíme W)
5. výslednou hustotu spočteme jako  $G = (M - P) / W + (M - P) - S$

Výpočet hustoty můžeme provést na základě známé struktury zkoumaného minerálu. Potřebujeme znát obsazení atomů v základní buňce, objem základní buňky (V), počet vzorcových jednotek na základní buňku (Z) a chemické složení pro stanovení molekulové hmotnosti (M). Objemu základní buňky získáme výpočtem spolu s mřížkovými parametry a provedeme konverzi z  $\text{\AA}^3$  na  $\text{cm}^3$  a to vynásobením hodnotou  $10^{-24}$ . Konečný výpočet se pak provede podle schématu:  $G = Z \times M / N \times V$ ,

kde N je Avogadrova konstanta ( $6,023 \cdot 10^{23}$ ).

V případě minerálů, u kterých neznáme číslo Z, lze použít metodu pokus - omyl, protože Z je vždy celé a zpravidla malé číslo v rozsahu 1-10.

#### **4.7 Elektrické vlastnosti minerálů**

Elektrické vlastnosti minerálů se odvíjí od jejich elektrické vodivosti, kterou v krystalech mohou způsobovat pohybující se elektrony, ionty nebo místa s chybějícími elektrony. Podle hodnoty elektrické vodivosti obvykle dělíme krystaly na vodiče, polovodiče a izolanty (dielektrika).

Elektrické vlastnosti minerálů závisí především na typu vazeb ve struktuře, ale v některých případech hraje významnou roli i teplota a tlak. Minerály s převahou kovové vazby jsou dobrými vodiči, minerály s převahou iontových nebo kovalentních vazeb jsou nevodiče. Některé izolanty a polovodiče mohou za vysokých teplot a tlaků získat vodivost kovů. Kromě kubických minerálů je elektrická vodivost vektorovou veličinou a závisí na krystalografickém směru.

Elektrická vodivost krystalů se vysvětluje tzv. pásovou teorií. Elektrické vlastnosti látky se odvíjí od způsobu distribuce elektronů ve valenčním a vodivostním pásu a jsou ovlivněny šířkou tzv. zakázaného pásu. U izolantů je valenční pás zcela zaplněn a od vodivostního pásu je oddělen širokým zakázaným pásem. Elektron tak může přeskočit do vodivostního pásu pouze při dodání značné energie. U vodičů je valenční pás zaplněn neúplně a šířka zakázaného pásu je velmi malá, takže stačí minimální urychlení elektronů pro překonání

energetické bariéry, nebo je valenční pás zaplněn úplně a částečně se překrývá s pásem vodivostním.

U krystalových oddělení s polární osou se setkáváme s **piezoelektrickými** vlastnostmi minerálů. Takové minerály jsou schopny hromadit elektrony na jednom konci polární osy, takže na opačných koncích krystalu vzniká negativní a pozitivní náboj. K tomuto jevu dochází při působení tlaku ve směru polární osy. Jev je běžně využíván v obráceném sledu – na konce krystalu je vkládáno napětí a krystal mechanicky vibruje. Velmi často se takto využívá křemene (např. oscilátor v hodinkách) nebo turmalínu.

Podobným jevem jsou pyroelektrické vlastnosti, kdy hromadění náboje na opačných koncích polární osy krystalu je vyvoláno změnou teploty krystalu.

#### **4.8 Magnetické vlastnosti minerálů**

Magnetické vlastnosti závisí na uspořádání elektronů ve struktuře atomového obalu a to především na čtvrtém kvantovém čísle, které se označuje jako spinové. Spinové kvantové číslo definuje směr rotace elektronu, spin se označuje hodnotami  $+1/2$  nebo  $-1/2$ . V jednom orbitalu se nemohou vyskytovat elektrony se stejným spinem. Elektron může svojí rotací na energetické dráze vyvolat magnetické pole, jehož orientace je dána směrem rotace spinu.

Ve stejném orbitalu mohou existovat dva elektrony pouze s opačným spinem, takže jejich magnetické momenty se navzájem ruší. Minerály, v jejichž atomech jsou všechny orbitály takto párově obsazeny, označujeme jako diamagnetické.

Důležitou skupinou jsou minerály s obsahem d-prvků. V těchto prvcích (především 3d se  $Z = 22 - 29$ ) se zaplňují d-orbitály podle Hundova pravidla tak, že nejdříve jsou zaplňovány elektrony s jedním směrem spinu a poté jsou párovány s elektrony s opačným směrem spinu.

V důsledku přítomnosti nepárových elektronů může vzniknout magnetický moment. Nejvíce nespárovaných elektronů v d-orbitalech mají Cr, Mn, Fe a Co. Pokud při vstupu těchto prvků do struktur minerálů dojde k náhodnému uspořádání magnetických dipólů, vznikne látka paramagnetická. Takový minerál má tendenci se uspořádat vzhledem k vnějšímu magnetickému poli a vzniká magnetický dipól, který ale zmizí po odstranění tohoto pole. Příkladem takových minerálů je olivín nebo augit.

Minerály **ferromagnetické** mají magnetický dipól uspořádaný, což je dosaženo překrýváním orbitalů sousedních atomů. Ve struktuře existují paramagnetické domény s jednotným magnetickým dipólem, ale tyto domény jsou vůči sobě orientovány náhodně. Při vložení do magnetického pole se domény uspořádají a minerál se stává magnetickým, ale po odstranění magnetického pole si svoje uspořádání zachovávají a chovají se jako permanentní magnet.

U **ferrimagnetických** minerálů jsou momenty iontových spinů antiparalelní, ale jejich velikost je různá, takže některé domény fungují jako permanentní magnet. Takové chování vykazuje např. magnetit, ilmenit nebo pyrrhotin.

štěpnost – cleavage	vryp – streak
dělitelnost – parting	lesk – luster
tvrdost – hardness	jednoosý krystal – uniaxial crystal
lom – fracture	dvojosý krystal – biaxial crystal
soudržnost – tenacity	izotropní krystal – isotropic crystal
hustota – specific gravity	optická osa – optic axes