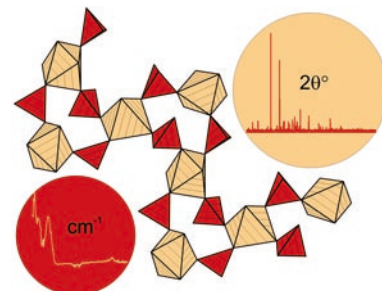


## VEDECKO-VZDELÁVACIE CENTRUM EXCELENTNOSTI PRE VÝSKUM PEVNEJ FÁZY

SCIENTIFIC-EDUCATIONAL CENTER OF EXCELLENCE  
FOR RESEARCH ON SOLID PHASE

### VVCE-0033-07 SOLIPHA

Seminár *Rtg. prášková difraktometria a IČ spektroskopia*  
(Seminar *X-ray powder diffraction and IR spectroscopy*)



MARTIN CHOVAN a PETER BAČÍK

Prírodovedecká fakulta UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

**Abstract.** The seminar *X-ray powder diffraction and IR spectroscopy*, organized by the Educational centre of excellence for investigation of solid phase VVCE-0033-07 SOLIPHA in collaboration with Slovak Geological Society, was held in Faculty of Natural Sciences, Comenius University in Bratislava, on 24. 11. 2009. During the seminar the main achievements obtained during more than one year lasting existence of the centre were summarized. The article reports the program of the seminar as well as the main presentations.

**Key words:** mineralogy, X-ray powder diffraction, IR spectroscopy, seminar

Dňa 24. 11. 2009 v priestoroch Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave sa uskutočnil pracovný seminár *Rtg. prášková difraktometria a IČ spektroskopia*, ktorý usporiadalo výskumno-vzdelávacie centrum excelentnosti pre výskum pevnej fázy VVCE-0033-07 SOLIPHA v spolupráci s mineralogicko-geochemickou skupinou Slovenskej geologickej spoločnosti. Témou seminára bolo využitie metód rtg. práškovej difraktometrie a infračervenej spektroskopie v mineralogickej a chemickej praxi.

Seminár otvoril zodpovedný riešiteľ projektu prof. Martin Chovan (obr. 1) a informoval o doterajšom priebehu prác. Konštatoval, že úlohy zadané v projekte sa plnia. V úvode seminára o činnosti laboratória rtg. difrakcie SOLIPHA informoval jeho vedúci Dr. P. Bačík. Laboratórium rtg. difrakcie SOLIPHA sa člení na mineralogické a rtg. laboratórium. Mineralogické laboratórium sa orientuje na separačné a optické mineralogické metódy. Súčasťou mineralogického laboratória je aj optický mikroskop Leica DM2500 P umožňujúci pozorovanie a dokumentáciu vzoriek v prechádzajúcom aj odrazenom polarizovanom svetle. Digitálne statické snímky sa snímajú farebnou CCD kamerou. Hlavnou súčasťou laboratória rtg. difrakcie SOLIPHA je rtg. laboratórium, ktoré sa venuje príprave a rtg. difrakčnej analýze práškových preparátov na difraktometri Bruker D8 Advance. Získané difrakčné záznamy je možné v podmienkach laboratória aj vyhodnotiť na dostupnom licencovanom softvérovom vybavení. Počas necelých 9 mesiacov plnej prevádzky rtg. difraktometra bolo

analyzovaných takmer 1 000 vzoriek minerálov vrátane ílov, sekundárnych a amorfných fáz, syntetických anorganických, ale aj organických látok. Rozvíjala sa najmä kvalitatívna analýza minerálnych a anorganických fáz umožňujúca identifikáciu prítomných fáz, semikvantitatívnu analýzu, vyhodnotenie mriežkových parametrov, výpočet veľkosti častíc a pomer amorfnej a kryštalickej fázy.

Martin Pentrák, pracovník ÚACH SAV, informoval o činnosti laboratória IČ spektroskopie. IČ spektrometer NICOLET 6700 je vhodný na širokú škálu analytických aplikácií a používa sa napríklad na identifikáciu látok, štruktúrnú analýzu a sledovanie kinetiky niektorých reakcií. Počas doterajšej činnosti sa analyzovali vzorky najmä vrstevitých silikátových fáz či hydratovaných sekundárnych minerálnych fáz.

Pred účastníkmi seminára (obr. 2), medzi ktorými boli aj všetci garanti projektu – prof. G. Plesch, Dr. P. Komadel, DrSc., prof. J. Majzlan, doc. V. Hurai a doc. P. Uher, ako aj ďalší riešitelia (doc. P. Fejdi, Dr. J. Madejová, DrSc., doc. M. Huraiová, doc. P. Uhlík, Dr. I. Broska a ďalší) – a študenti, odznelo 12 prednášok. Abstrakty z nich sú uvedené ďalej. Poukázalo sa v nich na získané výsledky, a najmä na problémy, predovšetkým metodické, ktoré sa riešili v diskusii a ktoré bude potrebné v najbližšom období vyriešiť.

Všetky prednesené a uvedené príspevky vznikli s pomocou Agentúry na podporu výskumu a vývoja APVV podľa zmluvy VVCE-0033-07 SOLIPHA.



**Obr. 1.** Účastníci seminára na Prírodovedeckej fakulte Univerzity Komenského v Bratislave.

**Fig. 1.** Participants of the seminar in Faculty of Natural Sciences, Comenius University in Bratislava.

**P. FEJDI<sup>1</sup>, M. ČAPLOVIČOVÁ<sup>2</sup> a P. BAČÍK<sup>3</sup>: Troska spôsobujúca trosky**

<sup>1</sup>Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie a petrológie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava; <sup>2</sup>Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Katedra ložiskovej geológie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava; <sup>3</sup>Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Laboratórium rtg. difrakcie SOLIPHA, Katedra mineralógie a petrológie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

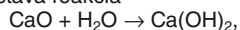
Troska ako podkladový a mimoriadne húževnatý materiál pod stavby sa bežne a úspešne používa napr. vo Švédsku a Japonsku.

Pri výstavbe obchodného strediska OMNIA na južnom okraji Košíc sa ako podkladový materiál použila vysokopecná troska zo železiarni US Steel. Po pomerne krátkom čase sa začal podklad deformovať. V dôsledku toho začali na ľahkej montovanej stavbe praskať steny, vypadávať okná a dvere, priľahlé veľké parkovisko sa zmenilo na zvlínenú plochu. Požiadali nás, aby sme zistili príčinu tohto stavu.

Vysokopecnú trosku, ktorá vzniká výpalom železnej rudy a vápenca slúžiaceho ako tavidlo, tvoria najmä tieto fázy: ákermanit  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ , gehlenit  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ , prechodný člen medzi nimi mellilit  $(\text{Ca},\text{Na})_2(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe}^{2+})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_7$ , dikalcium silikát  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  a vápno vypálené z vápenca, ktoré vplyvom vzdušnej a pôdnej vlhkosti prechádza do portlanditu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Menej časté sú fayalit, merwinit a monticellit. Prechod páleného vápna do portlanditu sprevádza až 14-percentné zväčšenie objemu.

Štúdiom pomocou SEM (spolu so semikvantitatívnymi EDS mikroanalýzami a morfológickou interpretáciou) a rtg. práškových difrakčných záznamov (separovaná feromagnetická frakcia, použité referenčné údaje z databázy PDF-4) sme okrem silikátových fáz ákermanitu a mellilitu, kremeňa, kalcitu a magnetitu identifikovali prítomnosť kubických kryštálov páleného vápna a hexagonálnych tabuliek portlanditu.

Na základe toho sme dospeli k záveru, že použitá troska nie je vhodný podkladový materiál, pretože vplyvom pôdnej vlhkosti v nej nastáva reakcia



sprevádzaná objemovými zmenami. Preto ju treba pred použitím nechať zreagovať vo vodnom prostredí. Trvá to približne rok. Reakciu možno urýchliť vodnou parou.

**M. GREGOR<sup>1</sup>, P. KODĚRA<sup>2</sup> a J. LEXA<sup>3</sup>: Nové poznatky o mineralógii limnosilicítov zo Žiarskej kotliny**

<sup>1</sup>Geologický ústav, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, 842 15 Bratislava; <sup>2</sup>Katedra ložiskovej geológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, 842 15 Bratislava; <sup>3</sup>Geologický ústav, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 840 05 Bratislava



**Obr. 2.** Zodpovedný riešiteľ projektu Solipha prof. Martin Chovan otvára pracovný seminár.

**Fig. 2.** Responsible researcher of the project Solipha prof. Martin Chovan opening the seminar.

Limnosilicity sú v staršej literatúre opísané ako špecifické kremité horniny, pričom hlavnými minerálmi sú kremeň, chalcedón, cristobalit a opál (Bárta a Špičák, 1955; Hruškovič, 1971). Podrobnejším mineralogickým opisom sa práce nezaoberajú. Nie je presne definovaný opál a rovnako otázná je aj prítomnosť cristobalitu vzhľadom na jeho špecifické genetické podmienky vzniku a vzhľadom na to, že sa môže veľmi ľahko zamieňať s opálom-CT alebo opálom-C. Preto sa mineralogické zloženie vybraných vzoriek limnosilicítov podrobilo detailnému štúdiu pomocou rtg. difrakčnej práškovej analýzy a IČ spektroskopie. Po makroskopickej stránke sa vyčlenili dva okrajové členy limnosilicítov, ktoré sú buď čierne až tmavosivé, alebo svetlosivé až biele. Medzi týmito dvoma koncovými členmi existuje veľké množstvo farebných variet. Mineralogické zloženie svetlých variet limnosilicítov pozostáva výhradne z kremeňa. V prípade čiernych až tmavosivých variet boli okrem difrakčných maxim príslúchajúcim kremeňu identifikované difrakčné maximá s hodnotami 0,411 a 0,250 nm. V staršej literatúre sa tieto maximá pripisovali práve cristobalitu. Difrakčné maximá 0,411 a 0,250 nm sú však oveľa širšie a difúznejšie ako v prípade difrakčného záznamu  $\alpha$ -cristobalitu. To už môže vypovedať o tom, že nejde o cristobalit, ale identifikované difrakčné maximá môžu zodpovedať prítomnosti opálu. Rozlíšiť opál od cristobalitu pomocou rtg. difrakčnej práškovej analýzy je značne obťažné. Po vyžihnutí vzorky (Herdianita et al., 2000; Ōnal a Sarikaya, 2007) a po chemickej úprave (Kahram et al., 2005) je identifikácia opálu výrazne jednoduchšia. Vzorky tmavých limnosilicítov s jasne preukázateľnou prítomnosťou difrakčného maxima 0,411 a 0,250 nm boli na 8 hodín vystavené teplote 1 050 °C. Difrakčný záznam upravenej vzorky sa porovnal so záznamom vzorky v pôvodnom stave. V prípade, ak by vzorka obsahovala cristobalit, nenastala by žiadna zmena príslúchajúcich difrakčných maxim. Upravená vzorka sa ale líši viditeľným nárastom intenzity spomínaných difrakčných maxim 0,411 a 0,250, pričom maximá sa zužujú, teda mení sa ich FWHM faktor. Tieto pozorované zmeny odrážajú prítomnosť opálu vo vzorke (Herdianita et al., 2000; Ōnal a Sarikaya, 2007). Po úprave vzorky horúcou kyselinou fosforečnou je možné pozorovať výrazné zníženie intenzity difrakčného maxima 0,411 nm, čo rovnako zodpovedá prítomnosti opálu vo vzorke (Kahram et al., 2005). Kremeň, tridymit a cristobalit patria medzi kryštalické modifikácie  $\text{SiO}_2$ , ktoré nie sú v horúcej kyseline fosforečnej rozpustné, ale amorfné typy  $\text{SiO}_2$  a silikáty

sa rozpúšťajú za vzniku polymérnych komplexov (Kahram et al., 2005). Prítomnosť amorfnej fázy – opálu – v mineralogickom zložení tmavých limnosilicítov sa potvrdila aj pomocou IČ spektroskopie. Pri nej sa porovnali vibračné spektrá svetlých a tmavých limnosilicítov. Výsledky z IČ spektroskopie, rovnako ako výsledky z rtg. difrakčných záznamov, preukázali prítomnosť kremeňa vo svetlých limnosilicítoch. Kremeň bol spoľahlivo identifikovaný na základe charakteristického dubletu 800 a 781  $\text{cm}^{-1}$  (Russel a Fraser, 1994). Vibračné spektrá tmavých limnosilicítov odrážajú prítomnosť amorfnej fázy. Je to konzistentné s výsledkami z rtg. difrakčnej práškovej analýzy prírodných a upravených vzoriek. Otvorenou otázkou ostáva ešte presné definovanie typu opálu. Na základe zistených údajov a platnej klasifikácie navrhutej Jonesom a Segnitom (1971) a upravenej podľa Graetscha (1994) tmavé limnosilicity obsahujú opál-C.

### M. HURAIOVÁ<sup>1</sup> a V. HURAI<sup>2</sup>: Chemické zloženie a štruktúrny stav živcových megakryštálov v alkalických bazaltoch južného Slovenska

<sup>1</sup>Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie a petrológie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava; <sup>2</sup>Geologický ústav, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 840 05 Bratislava

V bazaltoch Lučenskej kotliny a Cerovej vrchoviny na južnom Slovensku boli identifikované megakryštály živcov. Vyskytujú sa v asociácii s xenolitmi vrchného pláštia, ale aj s magmatickými kumulátovými xenolitmi. Dosahujú veľkosť do 3 cm, sú zaoblené a na kontakte s okolitým bazaltom vykazujú znaky natavovania. Makroskopicky sú číre, transparentné, so skleným leskom a sivými odtieňmi. Chemicky a opticky sú homogénne, nevykazujú žiadnu rastovú zonálnosť, neobsahujú odmiešaniны.

Analýzy chemického zloženia živcov sa vyhotovili na prístroji CAMECA SX 100 v Štátnom geologickom ústave D. Štúra v Bratislave (P. Konečný) a rtg. práškové záznamy na prístroji Bruker D8 Advance na Prírodovedeckej fakulte UK v Bratislave (P. Bačík). Röntgenové práškové záznamy sa vyhodnotili pomocou programov WinPLOTR (Roissnell a Rodriguez-Carvajal, <http://www.cdifx.univ-rennes1.fr/winplotr/winplotr.htm>), McMaille (Le Baile, 2004) a CheckCell (Laugier a Bochu, <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp/>).

Megakryštál z maarovej štruktúry Gemerské Dechtáre je sanidín  $\text{Or}_{53}\text{Ab}_{44}\text{An}_3$  s obsahom  $\text{CaO}$  0,5,  $\text{Na}_2\text{O}$  4,8 a  $\text{K}_2\text{O}$  9,2 hm. %. Megakryštál z diatrémy nad obcou Hajnáčka v Lučenskej kotline je oligoklas ( $\text{Ab}_{71}\text{An}_{23}\text{Or}_6$ ) so zložením  $\text{CaO}$  4,7,  $\text{Na}_2\text{O}$  7,8 a  $\text{K}_2\text{O}$  1,0 hm. % a megakryštál z bazaltového lávového prúdu pri Maškovej je andezín ( $\text{Ab}_{60}\text{An}_{37}\text{Or}_3$ ) s obsahom  $\text{CaO}$  7,6,  $\text{Na}_2\text{O}$  6,7 a  $\text{K}_2\text{O}$  0,5 hm. %. Pozoruhodný je zvýšený obsah Ba (3 400 ppm) a Sr (8 600 ppm) v oligoklase z Hajnáčky.

Röntgenové difrakčné záznamy živcov potvrdzujú ich štruktúrnu homogenitu. Megakryštál sanidínu je monoklinický, s nasledujúcimi mriežkovými parametrami:  $a = 8,390 \text{ \AA}$ ;  $b = 13,001 \text{ \AA}$ ;  $c = 7,166 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 90^\circ$ ;  $\beta = 116,18^\circ$ ;  $\gamma = 90^\circ$ ;  $V = 703,20 \text{ \AA}^3$ , priestorová grupa  $C2/m$ . Svojimi štruktúrnymi parametrami je blízky vysokému sanidínu s vysokým stupňom neusporiadania. Hustota vypočítaná zo štruktúrnych parametrov je  $2,57 \text{ g/cm}^3$ . Mriežkové parametre oligoklasu ( $a = 8,194 \text{ \AA}$ ;  $b = 12,899 \text{ \AA}$ ;  $c = 7,123 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 93,12^\circ$ ;  $\beta = 116,28^\circ$ ;  $\gamma = 90,27^\circ$ ;  $V = 673,69 \text{ \AA}^3$ ) a andezínu ( $a = 8,174 \text{ \AA}$ ;  $b = 12,874 \text{ \AA}$ ;  $c = 7,114 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 93,42^\circ$ ;  $\beta = 116,26^\circ$ ;  $\gamma = 90,10^\circ$ ;  $V = 669,767 \text{ \AA}^3$ ) zodpovedajú triklinickej súmernosti základnej bunky. Štruktúrne parametre poukazujú na vysoký plagioklas s nízkym stupňom usporiadania. Hodnoty triklinity ( $\Delta tr = [110] - [1 - 10] = -0,012$  v andezine a  $-0,033$  v oligoklase) sú blízke vysokému albitu ( $\Delta tr = -0,031$ ). Hustota oligoklasu vypočítaná z mriežkových parametrov je  $2,62 \text{ g/cm}^3$  a andezínu  $2,66 \text{ g/cm}^3$ . Predbežné údaje získané z chemického zloženia a zo štruktúrnych parametrov živcov potvrdili ich vysokú teplotu kryštalizácie. Je to v súlade s ich predpokladaným vznikom z frakcionovanej bazaltovej taveniny pri relatívne nízkom tlaku. Na povrch však boli megakryštály vynesené až následnou vulkanickou aktivitou a nie sú v rovnováhe s okolitým bazaltom.

### B. LALINSKÁ, T. KLIMKO a M. CHOVAN: Využitie práškovej rtg. difrakcie na štúdiu sekundárnych minerálnych fáz ako produktov oxidácie sulfidov v prostredí banského odpadu

Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie a petrológie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

Slovensko je historicky známe ťažbou Sb rúd a početné opustené ložiská sú často zdrojom kontaminácie okolitého životného prostredia potenciálne toxickými kovmi. Kvôli pochopeniu princípov a kinetiky procesov prebiehajúcich v prostredí opustených štôlní, odkalísk a hald je potrebný aj detailný mineralogický výskum sekundárnych minerálnych fáz, ktoré tu vznikajú. Röntgenová difrakčná analýza sa použila na identifikáciu minerálov Fe okrov a sekundárnych minerálov odkalísk a hald zo šiestich opustených Sb ložísk Slovenska: Pezinok, Pernek (Malé Karpaty), Medzibrod, Dúbrava (Nízke Tatry), Poproč, Čučma (Spišsko-gemerské rudohorie). IR spektroskopía sa použila pri štúdiu minerálneho zloženia, chemického zloženia a štruktúry Fe okrov.

Vody, z ktorých precipitujú Fe okre, majú na väčšine študovaných lokalít pH blízke neutrálnemu. Dominantnou minerálnou fázou je preto ferrihydrit v zmesi s goethitom, a to vzhľadom na proces starnutia týchto sedimentov. V prípade vzoriek precipitujúcich z výtokov štôlnie Antimonitová (Pezinok) a Zubau (Pernek), kde sú hodnoty pH nižšie (3,5 – 3,75), bol ako hlavná minerálna fáza identifikovaný schwertmannit. Ten v procese starnutia prechádza do stabilnejšieho goethitu. Častá je prítomnosť sadrovca.

IR spektrá potvrdili vo vzorkách dominantnú prítomnosť ferrihydritu a častú prítomnosť organických zlúčenín. Prejavom toho v spektre sú absorpčné pásy 1 400  $\text{cm}^{-1}$ , ktoré patria väzbe COO. Vo vzorkách sa prejavila prítomnosť skupiny ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), ktorej zodpovedajú absorpcie v oblastiach vlnovej dĺžky 1 034, 1 045 a 1 056  $\text{cm}^{-1}$  a 605, 608 a 609  $\text{cm}^{-1}$ . Táto skutočnosť dobre korešponduje s prítomnosťou schwertmannitu a sadrovca. Vo vzorkách s vyšším obsahom As boli identifikované vibračné pásy v oblasti 800 – 900  $\text{cm}^{-1}$ , zodpovedajúce vibráciám v arzeničnanovom anióne ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) (Myneni et al., 1998). Neštípenie tohto vibračného pásu napovedá, že si arzeničnanové anióny takmer zachovávajú svoju tetraedrickú koordináciu, čiže všetky štyri kyslíky, ktoré koordinujú As, vytvárajú so svojím okolím väzby podobného charakteru.

V separovaných vzorkách z odkaliskového materiálu sme ako dominantnú fázou oxidov Fe s variabilným obsahom Sb a nízkym obsahom As identifikovali goethit. Oxidy Sb vznikajúce priamou oxidáciou antimonitu tvoril prevažne stibikonit.

### M. MESIARKINOVÁ<sup>1</sup>, D. OZDÍN<sup>2</sup> a P. BAČÍK<sup>1</sup>: Röntgenové štúdiu opálov z Poľany

<sup>1</sup>Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Laboratórium rtg. difrakcie SOLIPHA, Katedra mineralógie a petrológie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava; <sup>2</sup>Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie a petrológie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

Slovensko disponuje mnohými lokalitami bohatými na výskyt opálových mineralizácií a rozličných variet kremítych foriem, a to najmä na strednom a východnom Slovensku. Jednou z nich je aj širšia oblasť Poľany na strednom Slovensku, na ktorú sa viažu výskyt silicifikovaných a opalizovaných drev, obyčajných a drevných opálov a hyalitov, vyskytujú sa tu aj rozličné variety kremeňa a hornín  $\text{SiO}_2$ . Na Poľane sa výskyt  $\text{SiO}_2$  mineralizácie viaže na neovulkanity, horniny andezitov a ryodacitov, ktoré majú spodnosarmatský vek (spodný bádén – spodný panón). Cieľom bolo identifikovať variety opálov a pomocou práškovej rtg. analýzy zistiť, ktoré minerálne fázy sa v opáloch vyskytujú najčastejšie.

Práškové rtg. difrakčné analýzy sa vyhotovili na difraktometri Bruker D8 Advance (laboratórium rtg. difrakcie SOLIPHA, Katedra mineralógie a petrológie PriF UK Bratislava). K čiastkovým výsledkom doterajšieho výskumu patria:

– oranžový nátekovitý opál z puklín Fe silicitov z lokality Lubietová (Jamešná) predstavuje opál-CT;

– makroskopicky bielosivú celistvú minerálnu hmotu SiO<sub>2</sub> z lokality Lubietová (Jamešná) tvorí opál-CT, kremeň a svetlé sludy; okolie hmoty tvoria hnedé obtekuje Fe silicity;

– hnedooranžové obyčajné opály s vysokým obsahom Fe z lokality Povrazník (Pod Stráničkou) predstavujú opál-CT;

– hnedokrémový drevný opál z lokality Povrazník (Povrazník) má najvyššie difrakčné maximum tvorené opálom-CT, pričom sa vyskytli aj dve difrakcie kremeňa;

– makroskopicky bielooranžový drevný opál s vysokým obsahom Fe z Ponickéj Huty (Veľká Zolná) tvorí opál-CT; difrakcie makroskopicky svetlejšej časti opálu sú ostrejšie ako tmavšie časti zo vzorky opálu;

– zelený drevný opál z lokality Ponická Huta (Panské lazy) má v práškovom rtg. zázname neostre široké difrakcie opálu-CT, v ktorom je potlačené minimálne zvýšenie pozadia opálu-A; v zázname vystupujú aj difrakcie nontronitu;

– oranžový drevný opál z lokality Detva (Skliarovo) má v práškovom rtg. zázname len zvýšené difrakčné pozadie v rozmedzí 19 – 25° 2θ, ktoré patrí k opálu-A; zo zatiaľ nezistených príčin sa tu vyskytla aj difrakcia kremeňa;

– pre priehľadný hyalit z lokality Detva (Skliarovo) je charakteristické len zvýšené pozadie v práškovom rtg. zázname, ktoré patrí k opálu-A.

## M. ORVOŠOVÁ: Mineralogický výskum špecifických foriem speleotém v jaskyniach Slovenska (predbežné výsledky)

Slovenské múzeum ochrany prírody a jaskyniarstva, Školská 4, 031 01 Liptovský Mikuláš

V rokoch 2006 – 2008 v rámci projektu VEGA 1/3057/06 sa uskutočnil mineralogický výskum jaskýň Slovenska zameraný na identifikáciu, kryštalochémiu a genézu minerálov a komplexné spracovanie výskytov netradičných minerálnych druhov v slovenských jaskyniach. Naša inštitúcia ako spoluriešiteľ spolupracovala na projekte a podieľala sa na riešení jeho problematiky. Pozornosť sa venovala fosfátovým a asociujúcim minerálom derivovaným z guána a Mn-Fe oxyhydroxidom. Výsledky prispeli k poznaniu nových minerálnych druhov a nových mechanizmov vzniku minerálov, na Slovensku doteraz neznámych v takom špecifickom prostredí, akým je kras.

V spolupráci s výskumno-vzdelávacím centrom excelentnosti (SOLIPHA) a Katedrou mineralógie a petrológie PriF UK s využitím laboratória rtg. difrakcie sme nadviazali na predchádzajúce výsledky. Pokračujeme vo výskume, ktorý je v súčasnosti zameraný na špecifické formy speleotém, ako je mäkký sinter, práškový sinter, kryogénny karbonát a jaskynné perly. Všetky tvoria vzácne, niektoré raritné (práškový sinter a kryogénny karbonát) formy výskytu v krase s nedostatočne objasnenou genézou. Na základe predbežných výsledkov z rtg. difrakčných záznamov práškových sintrov z jaskyne Skalísty potok (Jasovská planina) a ílových frakcií jaskynných sedimentov aktívneho toku jaskyne (predpokladaný zdroj častíc v práškovom sintri) môžeme potvrdiť zdroj klastických častíc kremeňa a ílových minerálov z alochtónneho materiálu prineseného vodným tokom do jaskyne z nekrasového územia. Podobne aj asociácia ťažkých minerálov z nánosov piesku v jaskyni svedčí o bývalom paleogeografickom komunikovaní paleotokov krasu Jasovskej planiny s kryštalínikom veporika. Röntgenová difrakčná analýza práškového sintra identifikovala prítomnosť predovšetkým kalcitu (95 %), zvyšnú, nekarbonátovú časť predstavuje kaolinit, illit, illit/smektit a kremeň (vzácne muskovit, chlorit, oxidy Fe, jedinečne aj chromit, magnetit, spinel, zirkón, epidot a rutil). Morfológia a zloženie agregátov jemných prachových častíc (10 – 100 μm) poukazujú na vznik kondenzačnými procesmi. Predpokladáme prítomnosť spoločného vystupovania hydroaerosólov s rozpustenými iónmi (Ca<sup>2+</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) autochtónneho zdroja s hydroaerosólmi obsahujúcimi klastické častice alochtónneho zdroja unášané vodou ako suspenzie. Pravdepodobne

pôjde o dva mechanizmy generovania aerosolov v jaskyni: bežnejší je mechanizmus rozprašovania vody, v našom prípade prudkého toku (v blízkosti je mohutný podzemný vodopád), a kondenzácie jaskynnej vlhkosti. Genézu spresnia výsledky izotopových analýz O<sup>18</sup> a C<sup>13</sup>.

Ďalšou rozpracovanou problematikou za spolupráce SOLIPHA je štúdium jaskynných „perál“ sféroidických foriem karbonátu, ktoré vznikajú netypickým spôsobom a nachádzajú sa v ľadových jaskyniach v nezaľadnených priestoroch na sutinoviskách, vždy v blízkosti výskytu ľadovej výplne. Ich genéza súvisí s kryogénnymi procesmi, kolísaním teploty až pod bod mrazu. Röntgenové difrakčné analýzy neidentifikovali iný minerál karbonátu, ako je kalcit. Kryogénne jaskynné karbonáty sú špecifický typ sekundárnych speleotém, ktoré vznikajú precipitáciou rozpusteného obsahu krasových vôd pri ich mrznutí.

## D. OZDÍN<sup>1</sup> a P. BAČÍK<sup>2</sup>: Röntgenové štúdium karbonátov Slovenska

<sup>1</sup>Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie a petrológie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava; <sup>2</sup>Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Laboratórium rtg. difrakcie SOLIPHA, Katedra mineralógie a petrológie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

Na Slovensku existuje niekoľko stoviek lokalít s výskytom rôznych fáz CaCO<sub>3</sub>, ktoré sa často opisovali len na základe elementárnych metód (vizuálne zhodnotenie) a skúšok (rozpúšťanie v kyselinách a čínišliach). Karbonáty z viacerých lokalít boli pomenované viac podľa tradícií ako podľa výsledkov analýz. Povrchné štúdium karbonátov zapríčinilo, že okrem kalcitu a aragonitu neboli z nášho územia opísané ďalšie Ca karbonáty (monohydrokalcit, ikait a vaterit). Cieľom zatiaľ len začínajúceho sa výskumu bolo zistiť skutočný stav, ktoré Ca karbonátové fázy sa vyskytujú a kde a ako sú zastúpené, ako aj zistiť, či príprava vzorky nemá vplyv na premenu aragonitu na kalcit, a ak áno, čo to spôsobuje.

Hlavnou identifikačnou metódou bola prášková rtg. difrakcia. Analýzy sa vyhotovili na difraktometri Bruker D8 Advance (laboratórium rtg. difrakcie SOLIPHA, Katedra mineralógie a petrológie PriF UK Bratislava). Výsledky tohto štúdia: 1. Biele kopijovité piesvitné kryštály puklín vyplnených oranžovým okom z magnezitového ložiska Podrečany tvorí len aragonit (doteraz bol analyzovaný aj kalcit). Podobnú fázu CaCO<sub>3</sub> z limonitov sideritového ložiska Železník pri Sirku tvorí, naopak, len kalcit. 2. Makroskopicky prizmatické bieložlté, až 20 cm veľké „kryštály“ pseudohehexagonálneho tvaru z Banskej Štiavnice tvorí len kalcit (pravdepodobne ide o pseudomorfózu po kremeni). 3. Pri porovnávaní ónyxov, hnedého zo Spišského Podhradia, žltého, tzv. Levického zlatého ónyxu a sivozeleného z Pakistanu, kde sa podľa doterajších poznatkov mali strieďať vrstvičky kalcitu a aragonitu, sme zistili, že všetky 3 ónyxy tvorí len kalcit. 4. Na lokalitách Špania Dolina a Staré Hory bol zastúpený aj kalcit (biely, v dutinách s celestínom), ako aj aragonit (analyzovaných 5 vzoriek: 1. pseudohehexagonálne biele prizmatické kryštály, známe najmä z 19. storočia; 2. biele (a), tyrkysové (b) a sivozelené (c) nátekovité agregáty; 3. vzácne ihlicovité bielo-zelené agregáty). 5. Prizmatické kryštály z bazaltov z Konrádoviec boli aragonity, podobne ako karbonát, pravdepodobne z vulkanitov z Hronskej Breznice. 6. Prizmatické žltohnedé karbonáty, ako aj hnedočervené karbonáty s koncentrickou stavbou z krasových puklín vápencov (obe Žirany) boli identifikované ako kalcity. 7. Pri počiatočnom výskume vplyvu technológie prípravy vzoriek na práškovú difrakciu sme zároveň zistili čiastočnú rekryštalizáciu aragonitu na kalcit, pravdepodobne vplyvom teploty vznikajúcej pri trení.

## H. PÁLKOVÁ, M. PENTRÁK, J. MADEJOVÁ a P. KOMADEL: Modifikácia ílových minerálov organickými surfaktantmi

Ústav anorganickej chémie, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 845 36 Bratislava

Bentonity patria k prírodným materiálom, ktoré majú veľmi široké využitie v priemysle a pri ochrane životného prostredia. Hlavnou zložkou bentonitu je ílový minerál montmorillonit. Hľadanie nových spôsobov využitia ílových minerálov viedlo k rôznym spôsobom ich modifikácií. V súčasnosti sa najviac študuje modifikácia ílových minerálov organickými surfaktantmi, pričom sa menia povrchové vlastnosti ílového minerálu. To následne ovplyvňuje jeho sorpčné vlastnosti, ako aj mechanickú a chemickú stabilitu. Najčastejšie využívanými metódami pri charakterizácii zmien, ktoré nastali po modifikácii montmorillonitu, je rtg. difrakčná analýza a infračervená spektroskopia.

Prítomnosť organických molekúl v medzivrství montmorillonitu mení medzirovinnú vzdialenosť. Je rozdielna v porovnaní s anorganickými vymeniteľnými kationmi, ktoré sa pôvodne nachádzajú v nemodifikovaných vzorkách. V tomto prípade veľmi hodnotné informácie o zmenách poskytuje rtg. difrakčná analýza. V montmorillonite, modifikovanom neiónovým surfaktantom zo skupiny alkyléterov polyetylenglykolu, sa pozorovala hodnota prvej bazálnej difrakcie  $d_{001}$  18,1 Å, kým v nemodifikovanej Na-forme vzdialenosť  $d_{001}$  bola 12,8 Å. Pozorovali sme vplyv dĺžky surfaktantu na  $d_{001}$ , keď väčšia medzirovinná vzdialenosť sa namerala vo vzorkách s dlhším surfaktantom. Trend nárastu hodnoty  $d_{001}$  sa pozoroval aj v sérii s postupne narastajúcim množstvom organického surfaktantu zavedeného na vzorku.

Prítomnosť organického surfaktantu spôsobuje zmeny aj v infračervených spektrách, v ktorých okrem vibrácií ílového minerálu je možné pozorovať aj valenčné a deformačné C-H vibrácie organického surfaktantu. Tvar spektra a intenzita pásov sa mení v závislosti od typu surfaktantu. Pre sériu vzoriek montmorillonitov s postupne narastajúcim množstvom organickej látky sa vypočítala plocha absorpčných pásov valenčných aj deformačných C-H vibrácií. Najvyššie hodnoty plôch pásov mala vzorka s najväčším množstvom organického surfaktantu. To potvrdilo vhodnosť IČ spektroskopie na semikvantitatívne stanovenie obsahu organickej fázy vo vzorke. Infračervená spektroskopia sa využila aj pri sledovaní stability organicky modifikovaných montmorillonitov v HCl. Pri tomto procese nastáva rozklad štruktúry ílových minerálov, vylúhovanie centrálnych atómov a tvorba amorfného  $\text{SiO}_2$ . Pri rozpúšťaní nemodifikovaného montmorillonitu sa pozoroval posun Si-O pásu k vyšším vibračným frekvenciám a postupný pokles intenzity pásov patriacich k centrálnym atómom. Na druhej strane, vo vzorke modifikovanej s organickým hexadecyltrimetylamóniovým kationom nenastali výrazné zmeny v IČ spektrách ani pri najdlhšom sledovanom čase pôsobenia kyseliny. To znamená, že prítomnosť organického surfaktantu s dlhým alkylovým reťazcom výrazne zvyšuje stabilitu vzoriek v kyslom prostredí.

## E. RAKOVSKÝ, M. VARGOVÁ a G. PLESCH: Oxidy a nanokompozity pre farmaceutické a fotokatalytické aplikácie

Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Katedra anorganickej chémie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

Metóda širokouhlovej rtg. difrakčnej analýzy (*Wide Angle X-Ray Scattering* – WAXS) bola použitá pri formulácii fluktikazónpropionátu (FP – liečivo zo skupiny kortikosteroidov) v nanoštruktúrnych lipidových nosičoch s obsahom polyetylenglykolu (PEG-NLC; *polyethylene glycol containing nanostructured lipid carriers*). Úlohou bolo vyvinúť novú formuláciu fluktikazónu v NLC na zlepšenie miestneho príjmu liečiva a tým zníženie vedľajších efektov, typických pre terapiu kortikoidmi. FP sa inkorporoval do PEG-NLC pripravených mikroemulznou metódou zo zmesi kvapalného a tuhého lipidu a sójového lecitínu pri 70 °C. Zo záznamu sa zistilo, že pripravený NLC neobsahuje detegovateľnú kryštalickú fázu FP; priemerná veľkosť pripravených nanočastíc bola medzi 380 – 408 nm. Častice boli dlhodobu stabilné, ani po 60 dňoch nenastala kryštalizácia FP (Doktorová et al., 2010).

Metódami koprecipitácie a sólovo-gélovej syntézy sa pripravila séria práškových vzoriek oxidu titaničitého žihaná pri rôznej teplote. Zistila sa výrazná korelácia medzi veľkosťou primárnych kryštálov anatasu vypočítaných na základe Schererovej rovnice z FWHM difrakcie (101)

anatasu a rýchlosťou fotokatalyzovanej mineralizácie fenolu meranej metódou stanovenia TOC (*total organic carbon*) pod vplyvom UVA žiarenia. Najvyššiu katalytickú aktivitu z našich vzoriek mali prášky  $\text{TiO}_2$  pripravené koprecipitáciou, ktorých povrch bol upravený sulfátáciou v roztoku  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a ktoré sa žihali pri teplote 700 °C. Tieto prášky obsahovali anatas s veľkosťou primárnych kryštálov  $d = 38$  nm. Fotokatalyzovaná reakcia mineralizácie fenolu sa správala mechanizmom nultého poriadku s rýchlostnou konštantou  $3,128 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ .

*Podakovanie.* Autori ďakujú za podporu Vedeckej grantovej agentúre SR (grant VEGA č. 1/0162/10).

## M. ŠTEVKO<sup>1</sup>, P. BAČÍK<sup>2</sup> a D. OZDÍN<sup>1</sup>: Nové výsledky štúdia sekundárnych minerálov na hydrotermálnych ložiskách v Slovenskej republike pomocou práškovej rtg. difrakcie

<sup>1</sup>Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie a petrológie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava; <sup>2</sup>Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Laboratórium rtg. difrakcie SOLIPHA, Katedra mineralógie a petrológie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

Primárnym minerálom hydrotermálnych ložísk Slovenska sa venuje celé desaťročia zvýšená pozornosť. Sekundárne minerály, aj pre znížený ekonomický potenciál, však stáli na periférii vedeckého záujmu, hoci môžu poskytnúť množstvo zaujímavých vedeckých údajov. Práve prášková difrakčná metóda je veľmi vhodnou metódou najmä na identifikáciu sekundárnych minerálnych fáz s nízkym stupňom izomorfie. Nový práškový difraktometer Bruker na výskum pevnej fázy vo výskumno-vzdelávacom centre excelentnosti SOLIPHA na Prírodovedeckej fakulte UK v Bratislave poskytuje široké možnosti využitia najmä pri štúdiu týchto minerálnych fáz.

Sekundárne minerály boli predmetom štúdia na polymetalickom ložisku Mária-Margita pri Ochtinej, na epitermálnom Au-Ag ložisku Kremnica-Šturec a na výskyte polymetalickej mineralizácie pri Valaskej Belej. Röntgenové práškové údaje sa získali pomocou difraktometra Bruker D8 Advance za týchto podmienok: anóda/ filter Cu/Ni, detektor LynxEye, urýchľovacie napätie 40 kV, prúd 40 mA, krok 0,02° 2 $\theta$ , čas 2 s/krok, rozsah merania 4 – 65° 2 $\theta$ . Pre zníženie pozadia záznamu bol práškový preparát nanosený na nosič zhotovený z monokryštálu Si. Získané údaje sa vyhodnotili pomocou softvéru DIFFRAC<sup>plus</sup> EVA. Mriežkové parametre jednotlivých fáz sa vypočítali pomocou programu UnitCell.

Na ložisku Mária-Margita bol okrem už publikovaných sekundárnych minerálov (aurichalcit, beaverit, ceruzit, hemimorfít, hydrozinkit, linarit, malachit a smithsonit) identifikovaný aj rosasit ( $\text{Cu}^{2+}, \text{Zn})_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ . Vyskytuje sa v podobe modrozelených guľôčkovitých a nátekovitých agregátov s radiálnou vnútornou stavbou, ktoré sa vyskytujú jednotlivo alebo vytvárajú súvislé kôry na plochách s veľkosťou až 6 cm<sup>2</sup>. Najčastejšie sa vyskytuje v asociácii spolu s aurichalcitom, smithsonitom a ceruzitom v dutinách a puklinách zrudnených vápencov. Vypočítané mriežkové parametre rosasitu z Ochtinej sú:  $a = 12,880$  0(3),  $b = 9,346$  1(1),  $c = 3,156$  0(1) Å a  $V = 356,16$ (5) Å<sup>3</sup>. Na Au-Ag ložisku Kremnica-Šturec bol ako nový minerál identifikovaný vzácny sulfát klebelsbergit  $\text{Sb}^{3+}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{SO}_4)$ . Vytvára biele alebo sivovo žlté radiálne a guľôčkovité agregáty zložené z jednotlivých ihlicovitých kryštálov, ktoré narastajú na antimonit. Maximálna veľkosť agregátov klebelsbergitu je 3 mm, pričom vytvárajú súvislé povlaky a kôry na plochách s veľkosťou až 30 cm<sup>2</sup>. Vypočítané mriežkové parametre klebelsbergitu z Kremnice sú:  $a = 5,759$  6(6),  $b = 11,267$  8(11),  $c = 14,857$  6(9) Å a  $V = 964,24$ (12) Å<sup>3</sup>. V asociácii spolu s ceruzitom, hemimorfitom a pyromorfitom bol na výskyte polymetalických rúd pri Valaskej Belej identifikovaný wulfenit  $\text{PbMoO}_4$ . Tvorí oranžové, maximálne 2 mm veľké dipyramidálne kryštály, najčastejšie narastené na pyromorfite. Vypočítané mriežkové parametre wulfenitu z Valaskej Belej sú:  $a = 5,423$ (1),  $c = 12,110$ (3) Å a  $V = 357,4$ (2) Å<sup>3</sup>.

V prípade rosasitu aj klebelsbergitu ide o prvé známe výskyty týchto vzácných sekundárnych minerálov v Slovenskej republike.