

# Ispitivanje elastičnih svojstava tinjaca

---

**Bermanec, Marko**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2021**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:318169>

*Rights / Prava:* [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-27**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Geološki odsjek

Marko Bermanec

# **ELASTIČNOST TINJACA**

Seminar III  
Preddiplomski studij geologije

Mentor:  
izv. prof. dr. sc. Marijana Đaković  
prof. dr. sc. Nenad Tomašić

Zagreb, 2021. godina.

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Geološki odsjek

Seminar III

### ELASTIČNOST TINJACA

**Marko Bermanec**

**Rad je izrađen:** Prirodoslovno – matematički fakultet, Geološki odsjek, Horvátovac 102a i  
Prirodoslovno – matematički fakultet, Kemijski odsjek, Horvátovac 102a

#### **Sažetak:**

Elastičnost tri minerala iz grupe pravih tinjaca ispitivana je metodom čistog savijanja. Kako bi se eliminirao utjecaj dimenzije ispitivanih listića na rezultate, rezultati elastičnosti izraženi su u bezdimenzijskoj veličini stupnja savitljivosti ( $\epsilon$ ). Najveći utjecaj na mehanička svojstva pravih tinjaca ima međuslojni kation, koji je u svim ispitivanim uzorcima bio  $K^+$  pa su ostale kristalokemijske razlike između muskovita, biotita i lepidolita rezultirale i različitom elastičnosti. Muskovit se kao dioktaedrijski tinjac pokazao najmanje elastičnim što se može objasniti većim naprežanjima tetraedrijskog sloja zbog prisutnih vakancija u oktaedrijskom sloju. Kod lepidolita i biotita glavni parametar zbog kojeg je lepidolit elastičniji mogao bi biti anionski sastav. U lepidolitu je prisutno znatno više fluora koji tvori jače vodikove veze u apikalnoj ravnini tetraedrijskih slojeva te tako bolje stabilizira kristalnu strukturu.

**Ključne riječi:** Elastičnost, pravi tinjci, čisto savijanje, kristalna struktura

**Rad sadrži:** 33+VII stranica, 26 slika, 3 tablice i 32 literaturna navoda

**Jezik izvornika:** Hrvatski

**Rad je pohranjen u:** Središnja geološka knjižnica, Geološki odsjek, PMF

**Mentor:** izv. prof. dr. sc. Marijana Đaković, prof. dr. sc. Nenad Tomašić

**Ocjenjivači:** izv. Prof. dr. sc. Marijana Đaković  
prof. dr. sc. Nenad Tomašić  
prof. dr. sc. Jasenka Sremac

**Datum završnog ispita:** 28. rujna, 2021.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb  
Faculty of Science  
Department of Geology

### Seminar III

### ELASTICITY OF MICA

**Marko Bermanec**

**Thesis completed in:** Faculty of Science, Department of Geology, Horvatovac 102a and  
Faculty of Science, Department of Chemistry, Horvatovac 102a

#### **Abstract:**

The elasticity of three minerals from the group of true mica was investigated by the method of pure bending. In order to eliminate the influence of the dimension of the examined mica crystals on the results, the elasticity results are expressed in the dimensionless form of the degree of flexibility ( $\epsilon$ ). The interlayer cation has the greatest influence on the mechanical properties of true mica. The dominant interlayer cation in all tested samples was  $K^+$ , so other crystal-chemical differences between muscovite, biotite and lepidolite resulted in different elasticity. Muscovite as a dioctahedral mica proved to be the least elastic which can be explained by higher strain of the tetrahedral layer due to the present vacancies in the octahedral layer. In lepidolite and biotite, the main parameter that makes lepidolite more elastic could be the anionic composition. Significantly more fluorine is present in lepidolite, which forms stronger hydrogen bonds in the apical plane of the tetrahedral layers and thus better stabilizes the crystal structure.

**Keywords:** Elasticity, true mica, pure bending crystal structure

**Seminar contains:** 33+VII pages, 26 figures, 3 tables and 32 references

**Original in:** Croatian

**Thesis deposited in:** Central Geological Library, Department of Geology, Faculty of Science

**Supervisor:** izv. prof. dr. sc. Marijana Đaković, prof. dr. sc. Nenad Tomašić

**Reviewers:** izv. Prof. dr. sc. Marijana Đaković  
prof. dr. sc. Nenad Tomašić  
prof. dr. sc. Jasenka Sremac

**Date of the final exam:** September 28, 2021.

## Sadržaj

|      |                                                   |    |
|------|---------------------------------------------------|----|
| 1.   | Uvod.....                                         | 1  |
| 2.   | Pregled dosadašnjih istraživanja .....            | 2  |
| 2.1. | Osnovna strukturna svojstva tinjaca .....         | 2  |
| 2.2. | Osnovna fizička i kemijska svojstva tinjaca ..... | 7  |
| 2.3. | Elastičnost tinjaca .....                         | 7  |
| 3.   | Materijali i metode istraživanja .....            | 9  |
| 3.1. | Muskovit .....                                    | 9  |
| 3.2. | Lepidolit .....                                   | 10 |
| 3.3. | Biotit.....                                       | 11 |
| 3.4. | Opis metode .....                                 | 12 |
| 4.   | Rezultati .....                                   | 20 |
| 5.   | Rasprava.....                                     | 26 |
| 6.   | Zaključak .....                                   | 32 |
| 7.   | Literatura .....                                  | 33 |

## 1. Uvod

Ovaj rad bavi se problematikom savitljivosti i elastičnosti tankih listićavih kristala minerala iz grupe pravih tinjaca. Materijali obrađeni u ovom radu prikupljeni su na terenu u Namibiji, Kanadi i Hrvatskoj.

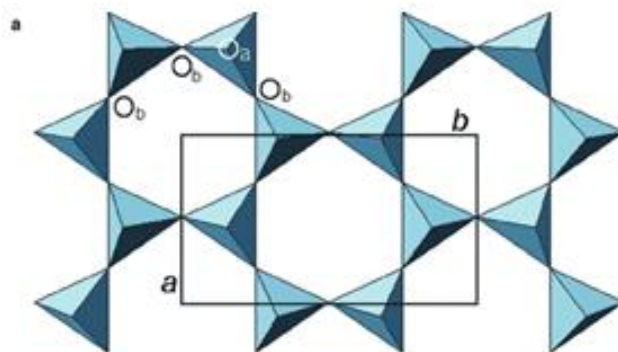
Tinjci su vrlo česti i rasprostranjeni minerali u Zemljinoj kori pa su na njima provedena brojna istraživanja. Vrlo rano je uočeno i kako su pojedinačni listići tih minerala vrlo savitljivi. Posebno su zanimljivi u nekim područjima geologije kao što su strukturna geologija, geomehanika i geofizika gdje su stijene s tinjcima vrlo često bile ispitivane i analizirane. Međutim, u geologiji je interes najčešće bio usmjeren na ispitivanje mehaničkih svojstava same stijene koja je bila sačinjena od tinjaca kao što je na primjer tinjčev škrljavac. Folijacija listića tinjaca u nekoj stijeni te njihova elastičnost imaju posebnu ulogu u najčešće ispitivanim svojstvima kao što su tlačna, vlačna i posmična čvrstoća stijene. Nažalost, u takvom načinu proučavanja koje više naginje proučavanju i primjeni tih svojstava u strukturnoj i inženjerskoj geologiji te gradnji, znatno su podređena bila i ona istraživanja usmjerena k elastičnim i mehaničkim svojstvima, ali na puno manjoj, fundamentalnijoj razini samog kristala.

Zato je i cilj ovog rada detaljnije istražiti elastičnost tri minerala iz grupe pravih tinjaca te njihova elastična svojstva pokušati povezati s njihovim kristalokemijskim svojstvima. Od proučavanih minerala, muskovit pripada grupi dioktaedrijskih tinjaca, a lepidolit i biotit pripadaju grupi trioktaedrijskih tinjaca. Modificirana metoda savijanja u tri točke korištena je u ovom radu da bi se ispitala savitljivost kristala te odredila maksimalna savitljivost ispitivanih kristala.

## 2. Pregled dosadašnjih istraživanja

### 2.1. Osnovna strukturna svojstva tinjaca

Pravi tinjci su minerali iz razreda silikata, skupine filosilikata. U filosilikatima,  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  tetraedri međusobno su povezani preko tri od četiri vrha u beskonačnu mrežu koja je najčešće heksagonskog tipa, sastavljena od heksagonskih prstenova koji se pružaju u ravni definiranoj kristalografskim osima  $a$  i  $b$  (Slika 1) (Slovenec i Bermanec, 2006).



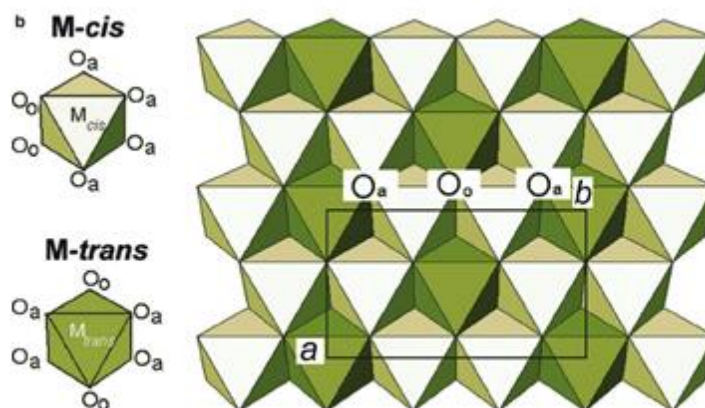
Slika 1: Shematski prikaz kristalne strukture tetraedrijskog sloja filosilikata (Preuzeto iz Brigatti i Mottana, 2011).

Takva mreža u strukturi filosilikata naziva se tetraedrijski sloj. U takvoj heksagonskoj mreži svi vrhovi  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  tetraedara usmjereni su na istu stranu, a baze tetraedara nalaze se u jednoj ravni. Jedinični anion takve mreže je  $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}_n$ . Silicij može djelomično biti zamijenjen i s  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{B}^{3+}$  ili  $\text{Be}^{2+}$  pa se zato anioni najčešće označavaju sa  $[\text{T}_2\text{O}_5]^{2-}_n$  gdje slovo  $T$  označava tetraedrijski položaj u strukturi. Atomi kisika koji su povezani u ravni nazivaju se bazalnim kisicima, dok se četvrti atom kisika u svakom tetraedru naziva vršni ili apikalni kisik.

U centrima heksagonskih prstenova nalaze se  $(\text{OH})^-$  grupe na jednakoj visini kao i apikalni kisici pa tako nastaje gusta  $(\text{O}, \text{OH})$  slagalina. Sastav tetraedrijskog sloja dopunjen s  $\text{OH}^-$  dan je sa  $[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})]^{3-}_n$  i takav paket čini polovicu anionskog dvodimenzionalnog paketa u strukturi nekih filosilikata kao što su na primjer pirofilit ili talk.

U  $[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})]^{3-}_n$  paketima po 2 apikalna kisika i jedna  $\text{OH}^-$  skupina iz svakog od tetraedrijskih slojeva omeđuju takozvanu oktaedrijsku šupljinu. Na svaki  $(\text{O}, \text{OH})$  heksagon postoje tri oktaedrijske šupljine u koje su smješteni  $\text{R}^{2+}$  ili  $\text{R}^{3+}$  kationi koji kompenziraju negativan naboj tetraedrijskih slojeva (Slika 2). Ukoliko su oktaedrijske šupljine ispunjene  $\text{R}^{2+}$  kationima, oni zauzimaju sve tri šupljine u formulskoj jedinki pa se stoga minerali s

takvom strukturom nazivaju trioktaedrijskim filosilikatima. Ako oktaedrijske šupljine ispunjavaju  $R^{3+}$  kationi, zbog kompenzacije naboja, oni ispunjavaju samo 2 od 3 oktaedrijske šupljine po formulskoj jedinki pa se takvi minerali zovu i dioktaedrijskim filosilikatima. U dioktaedrijskim filosilikatima oktaedrijski sloj naziva se još i gibbsitni, a u trioktaedrijskim brucitni sloj.



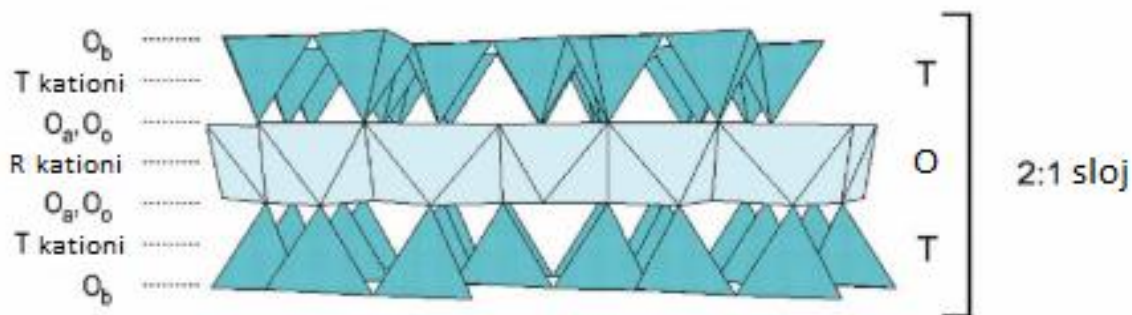
Slika 2: Shematski prikaz kristalne strukture oktaedrijskog sloja filosilikata (Preuzeto iz Brigatti i Mottana, 2011).

Osim po ispunjenosti, oktaedrijske šupljine u oktaedrijskom sloju mogu se razlikovati i prema međusobnom odnosu dva  $OH^-$  položaja u koordinacijskom poliedru. Ukoliko se dva  $OH^-$  položaja nalaze jedan nasuprot drugog, kažemo da je ta oktaedarska šupljina trans šupljina, a ukoliko su  $OH^-$  položaji u oktaedru jedan kraj drugog, kažemo da se radi o cis šupljini (Slika 2). Osim  $OH^-$  na ovaj položaj mogu još doći i  $O^{2-}$ ,  $F^-$  i  $Cl^-$  (Brigatti i Guggenheim, 2002). Svakoformulskoj jedinki pravog tinjca pripadaju 4 cis i 2 trans oktaedrijska položaja.

U slučaju nekih filosilikata cijeli paket sastavljen je od dva  $[Si_2O_5(OH)]^{3-}_n$  sloja čije su baze okrenute jedna od druge, ali sami slojevi nisu zrcalno simetrični već se svaki atom kisika i  $OH^-$  anion iz ravnine apikalnih kisika gornje tetraedrijske mreže nalazi u udubljenju između dvaju atoma kisika i jednog  $OH^-$  iz ravnine apikalnih kisika donjeg tetraedrijskog sloja. Sastav takvog cijelog paketa može se izraziti formulom  $[Si_4O_{10}(OH)_2]^{6-}_n$  i ona zajedno s međuslojnim kationima tvori osnovnu gradbenu jedinicu pravih tinjaca.

Takvim paketom opisuje se troslojna 2:1 jedinica strukture nađena u nekim filosilikatima građena od dvaju vanjskih tetraedrijskih slojeva i jednog oktaedrijskog sloja između njih (Slika 3). Takav T – O – T paket neutralnog je naboja prema van i tvori jedan

sloj u strukturi minerala grupe talka – pirofilita. U tim mineralima između slojeva postoje samo slabe van der Waalsove sile koje vrlo lako pucaju i razlog su vrlo maloj tvrdoći tih minerala (talk je standard za tvrdoću 1 na Mohsovoj skali) i savršenoj kalavosti. Minerali ove grupe vrlo su mekani i ponašaju se izrazito plastično.



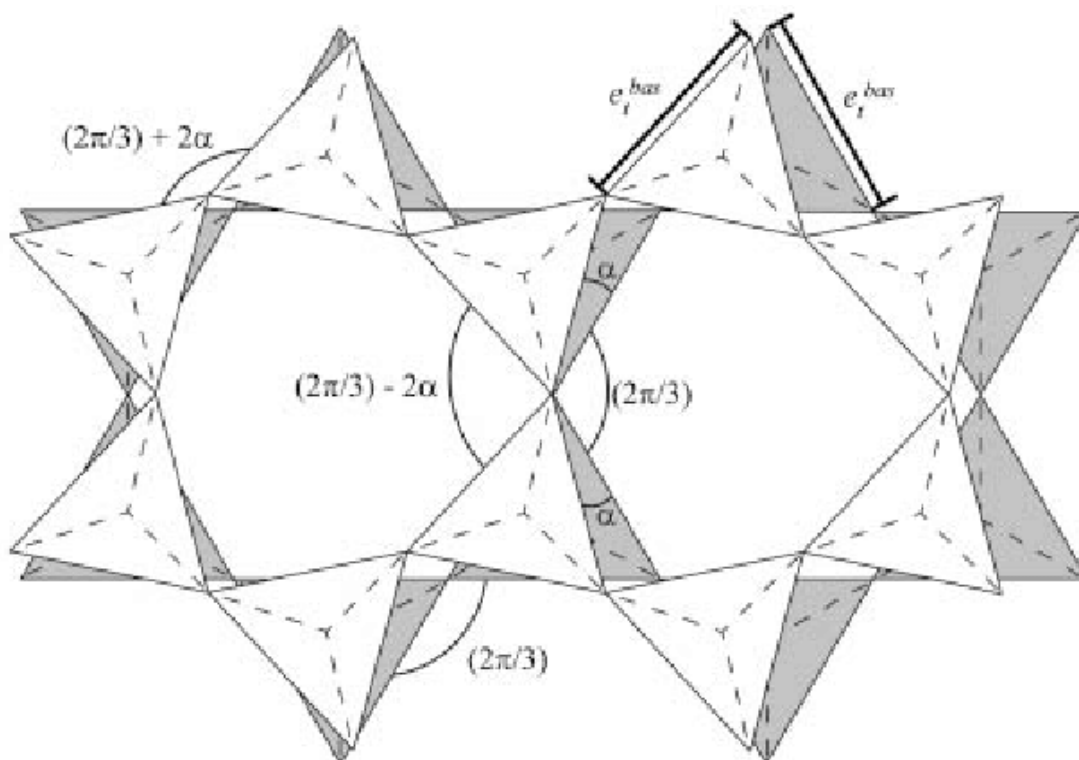
Slika 3: Shematski prikaz T – O – T sloja filossilikatne strukture (Prilagođeno iz Brigatti i Mottana, 2011).  $O_b$  predstavlja ravninu bazalnih kiska, a  $O_a$  i  $O_0$  ravninu apikalnih kiska i  $OH^-$  skupina.

U brojnim filossilikatima T – O – T paketi ipak nisu neutralni prema van. Naboj slojeva u filossilikatima može se postići na četiri glavna načina: zamjenom  $Si^{4+}$  u strukturi s  $Al^{3+}$  ili rjeđe s  $B^{3+}$ ,  $Be^{2+}$  ili  $Fe^{3+}$ , zamjenom dvovalentnih i trovalentnih kationa na oktaedrijskim položajima, vakancijama u oktaedrijskim položajima ili dehidroksilacijom tj. zamjenom  $OH^-$  s  $O^{2-}$  (Slovenec i Bermanec, 2006).

U strukturama pravih tinjaca, u idealnom slučaju, naboj T – O – T sloja po formulskoj jedinici iznosi  $x = -1$ . Taj negativni naboj kompenziran je velikim kationom  $R^+$  koji se nalazi između dva paketa u velikoj šupljini u koordinaciji 12 bazalnih atoma kiska, 6 iz svakog sloja (Martin i dr., 1991). Debljina T – O – T paketa u pravim tinjcima iznosi oko 7 Å, dok je ukupna debljina jedinične ćelije duž kristalografske osi  $c$  s T – O – T paketom i međuslojnim kationom oko 10 Å (Bailey, 1987). Međuslojni kation najčešće je  $K^+$ , a rjeđe  $Na^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Rb^+$  i  $(NH_4)^+$ . Međuslojni kationi jače povezuju slojeve u strukturama pravih tinjaca nego što to van der Waalsove sile čine u strukturi talka i pirofilita što rezultira većom gustoćom, čvrstoćom, tvrdoćom i povećanjem elastičnog kataktera slojeva. Čvrstoća i elastičnost najjača je u bazalnoj ravnini, okomitoj na kristalografsku os  $c$  (Caslavsky i Vedam, 1970). Baker i dr. (2002) primijetili su kako je rastezanje, preslagivanje i pucanje tih međuslojnih veza najutjecajnije na deformaciju kristala tinjaca prilikom ciklusa opterećenja i rasterećenja. Nažalost, pravi tinjci s međuslojnim kationima osim  $K^+$  izrazito su rijetki, a još rjeđi u pravilnim makroskopskim kristalima koji bi se mogli koristiti u ovom

istraživanju tako da svi uzorci korišteni u ovom istraživanju sadrže kalijski međusloj i ovaj faktor ne bi trebao utjecati na ishod istraživanja.

Kako bi se u kristalnoj strukturi pravih tinjaca postiglo potpuno slaganje unutar T – O – T slojeva, lateralne dimenzije tetraedrijskih slojeva trebale bi biti približno jednake dimenzijama oktaedrijskog sloja. To nije uvijek slučaj pa stoga struktura kompenzira i dolazi do usklađivanja dimenzija slojeva. Neslaganja slojeva obično ne premašuju 5% (Bailey, 1987). Najčešće razlike u dimenzijama tetraedrijskog i oktaedrijskog sloja nastaju zbog izomorfne zamjene  $\text{Si}^{4+}$  s  $\text{Al}^{3+}$  u tetraedrijskom sloju zbog čega lateralne dimenzije tetraedrijskog sloja rastu u odnosu na oktaedrijski sloj. To se kompenzira rotacijom tetraedara u heksagonskim prstenovima tako da se svaki susjedni tetraedar rotira u suprotnu stranu u ravnini (001) (Slika 4). Takvim zakretanjem narušava se heksagonska simetrija tetraedrijskog sloja jer se tri bazalna kisika kreću prema središtu heksagonskog prstena, a tri udaljavaju. Tako se dobiva niža ditrigonska simetrija tetraedrijskih slojeva, ali se tako smanjuje i raspoloživi prostor za međuslojne katione i broj najbližih bazalnih kisika međuslojnom kationu se smanjuje na 6 s maksimalnih 12.



Slika 4: Ilustracija utjecaja rotacije tetraedara u tetraedrijskom sloju na lateralne dimenzije jedinične ćelije u ravnini kristalografskih osi  $a$  i  $b$ . Sivi tetraedri predstavljaju dva pravilna heksagonska prstena dok bijeli predstavljaju heksagonske prstenove nakon rotacije za  $\alpha=15^\circ$

(Preuzeto iz Mercier i dr., 2005).

Ukoliko se u takvo deformirano međuslojno područje ugrađuje kalij, zbog svojeg velikog radijusa rotacije tetraedara su u sloju manje dok su prilikom ugradnje manjih kationa poput natrija u međusloj rotacije tetraedara u tetraedrijskom sloju veće. Osim toga, ugradnjom manjih kationa u međuslojni prostor smanjuje se i širina međuslojnog razmaka i dužina brida  $b$ . Zanimljivo je napomenuti i različit utjecaj ugradnje aluminija u strukturu na tetraedrijski i oktaedrijski položaj. S povećanjem sadržaja  $Al^{3+}$  u tetraedrijskoj koordinaciji, lateralne dimenzije tetraedrijskog sloja se povećavaju. S druge strane, povećanjem sadržaja  $Al^{3+}$  na oktaedrijskom položaju smanjuju se lateralne dimenzije oktaedrijskog sloja. Zbog toga, usklađivanje dimenzija oktaedrijskog i tetraedrijskog sloja u tinjcima bogatim aluminijem ograničeno je maksimalnim kutem rotacije tetraedara. Maksimalni kut rotacije tetraedara u sloju jednak je  $30^\circ$  pri čemu dolazi do kontakta bazalnih kisika unutar heksagonskih prstena. Pri kutu od  $30^\circ$  redukcija lateralne dimenzije tetraedrijskog sloja iznosi 13,4% iznad koje vrijednosti nije moguće postići kompenzaciju dimenzije oktaedrijskog i tetraedrijskog sloja u strukturi filosilikata (Bailey, 1987).

Iako im je debljina slojeva jednaka, ovakve deformacije tetraedrijskog sloja znatno su izraženije kod dioktaedrijskih tinjaca zbog dodatne asimetrije u oktaedrijskom sloju koja također treba biti kompenzirana. Stoga je pretpostavka ovog rada kako bi trioktaedrijski tinjci prilikom mjerenja trebali pokazati veću elastičnost od dioktaedrijskih tinjaca čija je struktura znatnije deformirana.

Još je opaženo kako zamjene u oktaedrijskom sloju s kationima različitih radijusa mijenjaju brid  $b$  jedinične ćelije, dok ugradnja kationa većeg naboja mijenja parametar  $c \cdot \sin\beta$  (Kudrnovski, 1997).

Osim kristalne strukture same jedinične ćelije, važno je kod pravih tinjaca imati na umu i prisutnost različitih politipova. Politipija je posebna vrsta polimorfizma gdje tvar kristalizira u različitim modifikacijama kojima su svima dvije dimenzije jedinične ćelije jednake, dok je treća dimenzija cjelobrojni višekratnik periode jediničnog paketa. Kod pravih tinjaca dolazi do politipije zbog različitih načina slaganja jediničnih T – O – T paketa jedan na drugi duž kristalografske osi  $c$  (Takeda i Ross, 1995). Iako su kemijski jednaki, različiti politipovi mogu imati male razlike u fizičkim svojstvima pa tako i gustoći, električnoj vodljivosti, optičkim svojstvima i elastičnosti. Nažalost, utjecaj politipije na elastična svojstva tinjaca još nije proučen i o njemu nema podataka.

## 2.2. Osnovna fizička i kemijska svojstva tinjaca

Svi minerali iz grupe pravih tinjaca karakterizirani su pločastim ili listićavim i vrlo često pseudoheksagonskim habitusom. Imaju savršenu kalavost duž smjera paralelnog sa slojevitošću strukture. Taj smjer je u pravim tinjcima paralelan baznom pinakoidu tj. {001}. Svi pravi tinjci su relativno mekani, male gustoće i više ili manje elastični.

Sastav tinjaca može se prikazati općom formulom (Rieder i dr., 1998):

$IM_{2-3}\square_{1-0}T_4O_{10}X_2$  gdje:

$I$  predstavlja međuslojni kation, najčešće  $K^+$ , a rjeđe  $Na^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Rb^+$ ,  $NH_4^+$ ;

$M$  predstavlja oktaedrijske katione, najčešće  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Li^+$ ;

$\square$  predstavlja vakanciju na oktaedrijskom mjestu koja se javlja kod dioktaedrijskih tinjaca;

$T$  predstavlja tetraedrijske katione, najčešće  $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$  i  $Fe^{3+}$ , ali mogući su i  $B^{3+}$  i  $Be^{2+}$ ;

$X$  predstavlja anionski položaj najčešće okupiran  $OH^-$  skupinom ili  $F^-$ , a moguće je još naći i  $Cl^-$  i  $O^{2-}$ .

U ovom radu korištena su tri minerala iz grupe pravih tinjaca, svaki s nekim varijacijama u kemijskom sastavu te posljedično i različitim fizičkim svojstvima.

## 2.3. Elastičnost tinjaca

Zbog svoje visoke ujednačenosti mineralnog sastava i kristalne strukture, tinjci su jedan od najprikladnijih analognih materijala za proučavanje nanomehanike sintetiziranih ili proizvedenih višeslojnih nanostrukturnih spojeva (Tang i dr. 2003, Li i dr. 2004, Chen i dr. 2010). Sa sve većom potražnjom za elastičnim tj. fleksibilnim nanomaterijalima, potreba za razumijevanjem njihovih mehaničkih svojstava nikada nije bila veća.

Desetljećima se mjerilo krutosti i elastičnosti muskovita i drugih pravih tinjaca pomicala s makro skale prema mikro ili čak nano skali. Prvo su uvedene ultrazvučne tehnike

za mjerenje modula elastičnosti muskovita u pet smjerova (Aleksandrov i Ryzhova, 1961) od trinaest neovisnih modula elastičnosti proizvedenih monoklinskom simetrijom kristala. Rezultati su varirali od 12,2 GPa do 178 GPa, a maksimalni otpor savijanju dobiven na  $C_{11}$  prvenstveno je ovisio o jakoj kovalentnoj vezi unutar slojeva. Manji iznosi otpora savijanju dobiveni su uglavnom zbog slabijih međuslojnih veza. Isti autori također koriste ovu tehniku za mjerenje modula elastičnosti ostalih stjenotvornih minerala kao što su pirit i pirokseni.

Prethodni su istraživači također koristili klasične eksperimente savijanja (čisto savijanje) za određivanje Youngovog modula muskovita u makroskali (Caslavsky i Vedam 1970). Na temelju brojnih pažljivo pripremljenih pokusa izvedenih u bazalnoj ravni, ali s različitim orijentacijama pritiska (npr. [100], [010], [310] i [001]), shvatili su da rezultati dobiveni na brojnim uzorcima pokazuju značajnu raspršenost oko srednje vrijednosti. Također su pokazali korelaciju između valovite topologije slojeva i Young-ovog modula prema kojoj povećanje valovitosti slojeva spušta vrijednost Youngovog modula. U ovom slučaju, orijentacija (010) pokazala je najniži otpor na savijanje oko 88 GPa s ukupnom prosječnom vrijednošću od oko 159 GPa.

Mjerenje Brillouinovog raspršenja druga je metoda koja se koristi za procjenu modula elastičnosti muskovita (Mcneil i Grimsditch 1993, Vaughan i Guggenheim 1986). Vacher i Boyer (1972) napravili su sustavnu analizu teorije o transportu Brillouinovih linija koje imaju pomake frekvencije tijekom putovanja kroz medije i pokušali su odabrati uvjete koji bi omogućili najtočnije određivanje elastičnih i fotoelastičnih konstanti svih kristalnih sustava. Vaughan i Guggenheim (1986) prvi su put ovom metodom izmjerili svih trinaest vrijednosti modula elastičnosti i krutosti prirodnog muskovita. Zaključili su kako je značajna akustična anizotropija očekivana te uzrokovana slabim međuslojnim vezama. Maksimalna vrijednost za tenzor elastičnosti ponovno je dobivena na  $C_{11}$  i iznosila je 181 GPa. Mcneil i Grimsditch (1993) proveli su niz testova temeljenih na Brillouinovoj tehnici raspršivanja, a koristili su dvije različite geometrije rasipanja (povratno rasipanje i pločasto rasipanje) za određivanje prirodne elastičnosti muskovita. Njihovi rezultati pokazali su da je maksimalni tenzor krutosti  $C_{22}$  oko 179,5 GPa dok  $C_{11}$  je bio približno isti 176,5 GPa.

### 3. Materijali i metode istraživanja

#### 3.1. Muskovit

Muskovit je dioktaedrijski pravi tinjac s idealnom formulom  $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ . Lističavog je i često pseudoheksagonskog habitusa i ima savršenu kalavost po  $\{001\}$  kao i svi ostali pravi tinjci. Srebrnobijele boje je i tvrdoće 2 do  $2\frac{1}{2}$  po Mohsovoj skali i pojedinačni listići su elastični. Najstabilniji politip muskovita je  $2M_1$  monoklinski politip iako postoje i brojni drugi. Muskovit je moguće naći i u sedimentnim i metamorfnim stijenama jer je prilično rezistentan, ali primarno se najčešće javlja u kiselim magmatskim stijenama. U sedimentnim i metamorfnim stijenama najčešće se javlja u obliku vrlo sitnih listića i ljuskica, a u magmatskim stijenama može biti i u obliku debljih paketa listića. U pegmatitima je moguće naći i anhedralne kristale muskovita i preko nekoliko metara u promjeru. Uzorci listića muskovita obrađeni u ovom radu odvojeni su s takvih debljih paketa većih kristala muskovita prikupljenih na terenu u kamenolomu Srednja Rijeka na Moslavačkoj gori. Tamo se muskoviti nalaze u granitima kao sitni listići, ali moguće je naći i krupnije listiće u pegmatitskim žilama u kamenolomu (Slika 5). Upravo ti muskoviti poslužili su i prilikom Ar/Ar datiranja Moslavačke gore (Palinkaš i dr., 2000).



Slika 5: Listići muskovita iz pegmatitskih žila kamenoloma Srednja Rijeka na Moslavačkoj gori.

Danas je muskovit posebno zanimljiv mineral iz grupe pravih tinjaca jer dobiva sve više primjena u industriji. U prošlosti se uvelike upotrebljavao u elektroindustriji i radioindustriji kao izolator i dielektrik zbog svoje jako slabe električne provodljivosti

(Slovenec i Bermanec, 2006). Danas se muskovit upotrebljava zbog svoje relativno jeftine cijene, fleksibilnosti, prozirnosti, jake dielektrične snage i kemijske i termalne stabilnosti (Castellanos – Gomez i dr., 2012). Zbog mogućnosti vrlo lakog odvajanja slojeva iz paketa muskovita, sve više se upotrebljava i u nanotehnologijama (npr. Castellanos – Gomez i dr., 2011; Gao i dr., 2012 i Low i Zhang, 2012).

### 3.2. Lepidolit

Lepidolit je ime serije čvrstih otopina između polilitionita i trilitionita. Polilitionit ima formulu  $\text{KLi}_2\text{Al}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$ , a trilitionit  $\text{KLi}_{1,5}\text{Al}_{1,5}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]\text{F}_2$ . Serija lepidolita pripada trioktaedrijskim pravim tinjcima. Imaju savršenu kalavost po  $\{001\}$  te su tvrdoće  $2\frac{1}{2}$  do  $3\frac{1}{2}$  na Mohsovoj skali. Poznato je više politipova iako su najčešće monoklinski. Najčešće dolaze u sitnolistićavim agregatima, ali moguće je naći i veće pločaste kristale u pegmatitima, a rijetko su zabilježeni i gusti kuglasti agregati (Slika 6). Takvi pločasti kristali i dalje su građeni od vrlo tankih listića koji u pegmatitskoj sredini mogu nesmetano i pravilno rasti. Upravo su listići iz jednog takvog pegmatitskog kristala korišteni u ovom istraživanju. Lokalitet s kojeg su istraživani uzorci lepidolita prikupljeni je pegmatit Arandis u Namibiji i u njemu dominira trilitionitna komponenta.



Slika 6: Listićavi kristali lepidolita iz Arandis pegmatita u Namibiji veličine nekoliko centimetara (lijevo) i kuglasti agregat listića lepidolita karakteristične roze boje veličine oko 3cm (desno) iz pegmatita Aracuai u Brazilu.

Zanimljivo je kako lepidolit u strukturu često uključuje i male količine rubidija i cezija zbog toga što je pegmatitska sredina obogaćena alkalijskim metalima. Tako su 1861. godine R. Bunsen i G. Kirchhoff iz velike količine lepidolita uspjeli izolirati par grama

rubidijevih soli te tako otkrili element rubidij (Kirchhoff, 1961). Danas je lepidolit zbog svoje rasprostranjenosti među glavnim izvorima rubidija i cezija u svijetu (Kunasz, 2013).

### 3.3. Biotit

Biotit je ime serije čvrstih otopina između annita i flogopita te siderofilita i eastonita kao krajnjih članova. Formula annita je  $\text{KFe}^{2+}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ , flogopita  $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ , siderofilita  $\text{KFe}^{2+}_2\text{Al}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10})(\text{OH})_2$  i eastonita  $\text{KMg}_2\text{Al}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ . Većina prirodnih biotita nalazi se negdje između krajnjih članova koji su izrazito rijetki u prirodi. Serija biotita također pripada trioktaedrijskim pravim tinjcima, ali su uglavnom tamnih, crnih boja. U transmisijском svjetlu mogu biti smeđi, žuti pa čak i zeleni. Imaju savršenu kalavost po  $\{001\}$  te su tvrdoće od 2 do 3 na Mohsovoj skali. Poznato je više politipova od kojih su monoklinski najčešći, ali je važno napomenuti i kako je vrlo česta pojava kompleksnih politipova. Slovenec (1983) na Papuku opisuje složene politipove s čak 20 paketa u jediničnoj ćeliji. Najčešće dolaze u sitnolisticavim agregatima i podložniji su kemijskom trošenju od muskovita te najčešće dolazi do procesa vermikulitizacije gdje se uz prisutnost vode alterira u vermikulit. U pegmatitima je moguće naći i veće kristale koji su slično kao i muskovit i lepidolit u takvim sredinama mogli rasti nesmetano. Uzorak analiziran u ovom radu prikupljen je iz pegmatita u blizini Čaništa u Sjevernoj Makedoniji. Važno je naglasiti kako su listići korišteni za ispitivanje elastičnosti pripremljeni tek iz trećeg sloj skinutog s kristala (Slika 7) zbog očitih mehaničkih oštećenja na samoj površini kristala.



Slika 7: Preko 1cm debeli paket listića biotita s lokaliteta Čanište u Sjevernoj Makedoniji.

### 3.4. Opis metode

Ispitivanje mehaničke savitljivosti kristala provedeno je prilagođenom metodom savijanja u tri točke opisanoj u Timoshenko (1930). Na taj način pokušala se utvrditi priroda i stupanj mehaničkog odziva priređenih kristala tinjaca.

Korištenjem svjetlosnog mikroskopa Olympus CX21 pod povećanjem od 40 puta iglicom za akupunkturu (Slika 8) od većeg paketa listića odvojeni su što tanji slojevi, tj. listići kristala tinjaca. Listići su skalpelom oblikovani u pravokutni oblik dimenzija otprilike  $40 \times 10 \mu\text{m}$  i spremljeni u plastične petrijeve zdjelice.



Slika 8: Iglica za akupunkturu korištena prilikom pripreme listića tinjaca.

Prije postavljanja svakog listića na aparaturu, listić je po potrebi bio stavljen na predmetno stakalce i uronjem u malu količinu paratonskog ulja kako bi se zaštitio od dodatnih mehaničkih oštećenja mogućih prilikom uporabe metalnog pribora.

Sama aparatura, inače namijenjena za proučavanje igličastih kristalića, modificirana je kako bi se njome mogli proučavati kristalići listićavog oblika. U originalnoj izvedbi aparature, jednom 26 pincetom pridržavaju se krajevi kristala, dok se drugom pincetom primjenjuje mehanička sila na sredinu kristala u smjeru okomitom na pružanje listića i suprotnom od prve pincete. Međutim, ovom izvedbom aparature nije bilo moguće analizirati listiće jer bi samo klizili duž zaobljenog vrha pincete i ne bi se svijali. Stoga je napravljena izvedba gdje je statična strana aparature sastavljena od dvije zavarene staklene kapilare zalijepljene na predmetno stakalce s komadom plastelina (Slika 9). Plastelin se pokazao vrlo

pogodnim jer su se kapilare mogle pomicati i time proširivati ili sužavati procjep u kojem se kristal savija u skladu s njegovim dimenzijama.

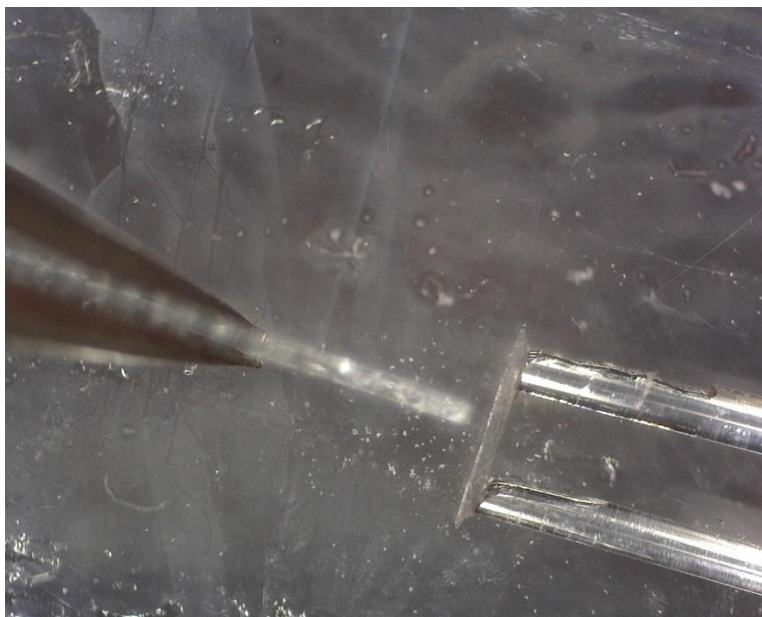


Slika 9: Dvije zavarene kapilare pričvršćene komadom plastelina na predmetno stakalce i mali listić lepidolita postavljen u položaj za izvođenje eksperimenta.

Drugi dio aparature pomičan je te se sastoji od 26 pincete pričvršćene za elektromotor (Slika 10) koji kontrolira njezin pomak duž jedne dimenzije u odabranim koracima. Međutim i ovaj dio aparature nije bio povoljan za ispitivanje listićavih kristala pa je aparatura prilagođena tako da je polovica pokrovnog stakalca bila učvršćena na mjestu s pincetom te je jedan ravan brid pokrovnog stakalca bio taj koji je imao kontakt s ispitivanim kristalom i na njemu vršio/primjenjivao silu (Slika 11). Na taj način je sila primijenjena na kristal tako da se njegovo savijanje moglo aproksimirati na onaj kakav bi pinceta vršila na igličasti kristal.

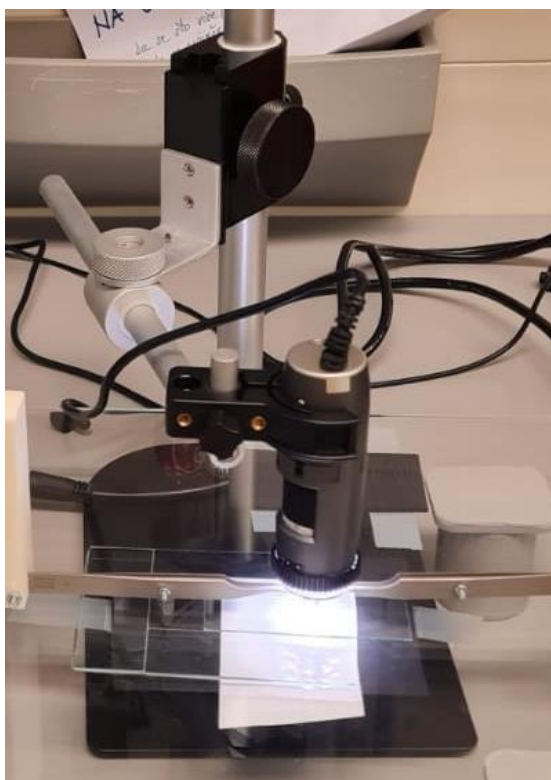


Slika 10: Elektromotor kojim se kontrolira pomak 26 pincete prema uzorku s korakom od 20  $\mu\text{m}$ .



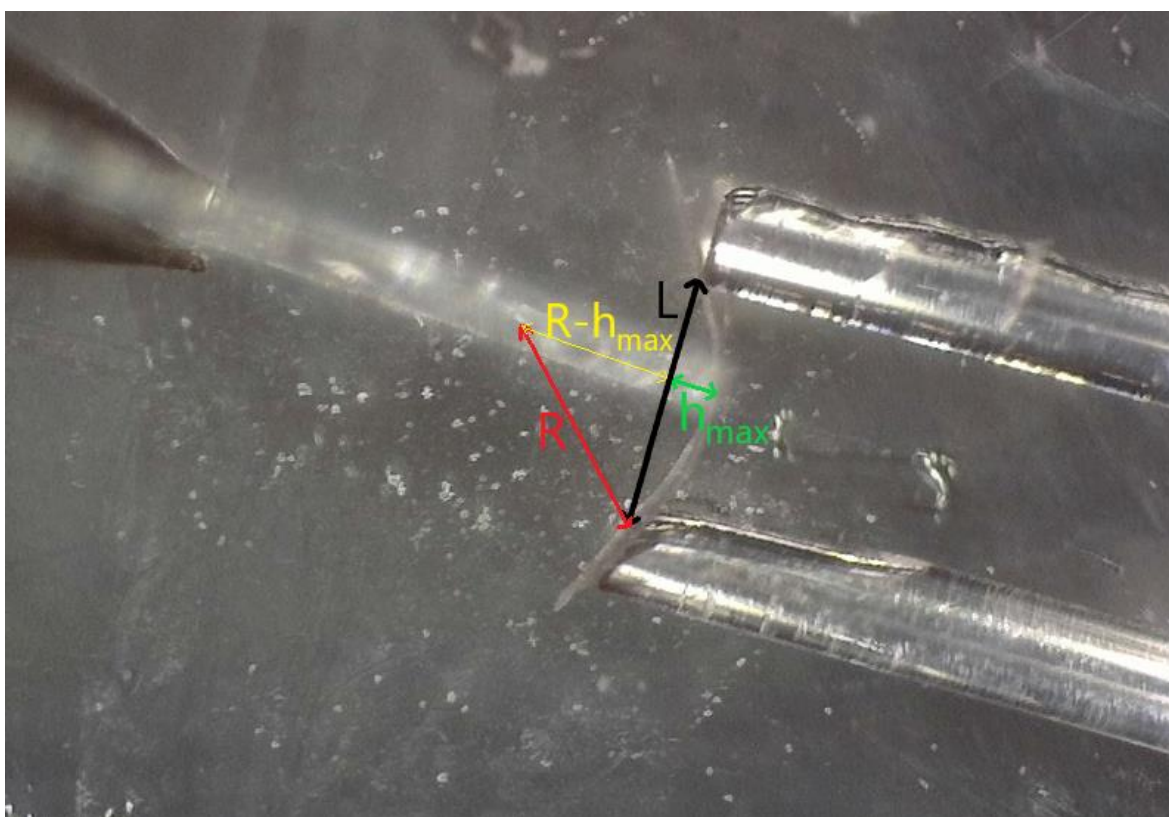
Slika 11: Polovica pokrovnog stakalca pričvršćena pincetom i blizu ispitivanog listića lepidolita.

Kristal se polagano savija sve dok ne dođe do točke pucanja. Cijeli postupak snima se korištenjem Dino-Lite digitalne kamere (modelAM413ZT) (Slika 12), a obrada provedenih mjerenja izvodi se u programu DinoCapture 2.0. (verzija 1.5.25.D).



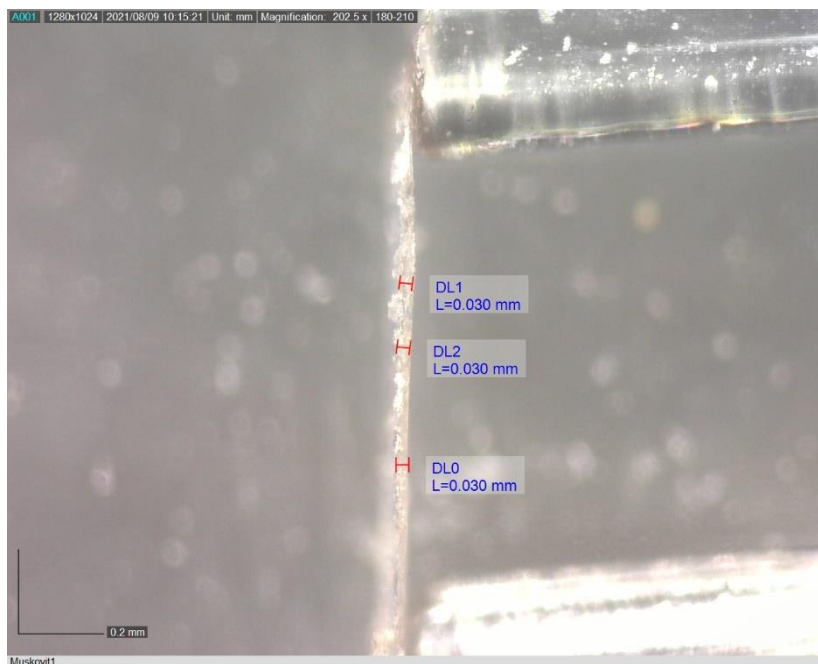
Slika 12: Korištena Dino-Lite digitalna kamera.

Ispitivanje mehaničkog odziva kristala izvedeno je metodom savijanja u tri točke (Timoshenko, 1930). Kristalima koji su dali elastičan odziv na primjenu mehaničke sile kvantificiran je stupanj savitljivosti (engleski: bending strain). U tu svrhu izmjereni su geometrijski parametri, prikazani na slici 13, u trenutku maksimalne savijenosti kristala koji je definiran kao trenutak u kojem je kristal maksimalno savinut, a netom prije njegovog pucanja. Udaljenost između vrhova pincete kojima se pridržava kristal ( $L$ ) i maksimalni odmak kristala od linije  $L$  ( $h_{\max}$ ) izmjereni su u točki maksimalne zakrivljenosti, neposredno prije nego što kristal pukne, pri povećanju mikroskopa od 50 puta.



Slika 13: Geometrijski parametri za računanje stupnja savitljivosti kristala.

Debljina kristala ( $t$ ) određuje se prije savijanja kristala pri povećanju mikroskopa od 200 puta (Slika 14). Kristalima je debljina mjerena na tri različita mjesta i zatim uzeta aritmetička sredina tih triju mjerenja.



Slika 14: Debljina kristala mjerena je na tri mjesta na svakom kristalu.

Polumjer zakrivljenosti, odnosno kružnice kojom se aproksimira savijeni kristal, računa se prema sljedećim formulama:

$$R^2 = (R - h_{\max})^2 + \left(\frac{L}{2}\right)^2 \quad [1]$$

$$R = \frac{2+L^2/4}{2h_{\max}} \quad [2]$$

Stres i naprezanje materijala unutar kontinuiranog elastičnog tijela (na primjer gumenog bloka) povezani su linearnim odnosom koji je matematički sličan Hookeovom zakonu opruge ( $F=kX$ ) i često se s njime poistovjećuje.

Međutim, stanje naprezanja u krutom mediju oko neke točke ne može se opisati samo jednim vektorom kao što je to slučaj u Hookeovom zakonu opruge gdje elastična sila opruge ovisi samo o položaju opruge. Jedna se čestica materijala, bez obzira na svoju veličinu, može istodobno stisnuti, rastegnuti i posmaknuti u različitim smjerovima. Isto tako, naprezanja u toj čestici mogu biti istovremeno biti tlačnog, vlačnog i posmičnog karaktera, samo u različitim smjerovima.

Kako bi se matematički izrazilo ovakvo složeno ponašanje materijala, relevantno stanje medija oko promatrane točke prikazuje se dvama tenzorima drugog reda. Tenzorom deformacija  $\varepsilon$  (umjesto pomaka  $X$  u Hookeovom zakonu) i tenzorom naprezanja  $\sigma$  (umjesto

elastične sile opruge  $F$  u Hookeovom zakonu). Tako izraz za Hookeov zakon opruge poprima sljedeći oblik:

$$\sigma = c\varepsilon \quad [3]$$

gdje je  $c$  tenzor četvrtog reda (odnosno linearna mapa između tenzora drugog reda tj.  $\sigma$  i  $\varepsilon$ ) koji se obično naziva tenzor krutosti ili tenzor elastičnosti. Upravo taj parametar koristi se prilikom analize podataka dobivenih Brillouinovom spektroskopijom.

U Kartezijevom koordinatnom sustavu tenzori naprezanja i deformacija mogu biti predstavljeni matricama  $3 \times 3$ :

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \text{ i } \varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \quad [4, 5]$$

Budući da je linearna mapa između devet brojeva  $\sigma_{ij}$  i devet brojeva  $\varepsilon_{kl}$ , tenzor krutosti  $c$  predstavljen je matricom  $3 \times 3 \times 3 \times 3$  od 81 realnih brojeva  $c_{ijkl}$ . Na taj način, Hookeov zakon poprima oblik:

$$\sigma_{ij} = \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 c_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad [6].$$

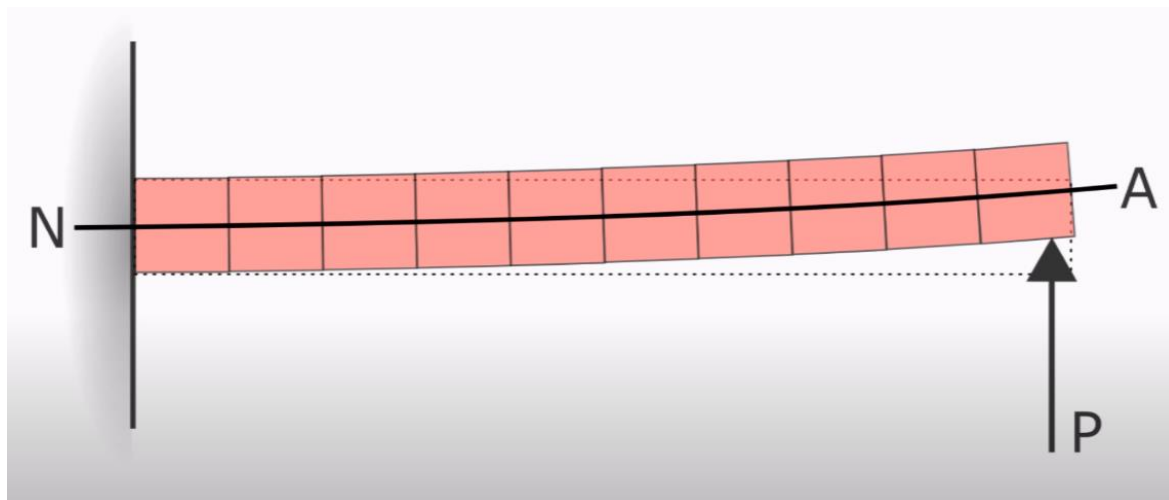
Uvrštavanjem vrijednosti tenzora naprezanja  $\sigma$  i deformacije  $\varepsilon$  u ovu formulu, dobivaju se vrijednosti tenzora elastičnosti za neki materijal u točki u kojoj se tijelo napreže okomito na  $k$  os u  $l$  smjeru zbog sile koja djeluje na to tijelo okomito na  $i$  os iz smjera  $j$ .

Sva tri tenzora općenito variraju od točke do točke unutar materijala, a mogu varirati i s vremenom. Tenzor deformacija  $\varepsilon$  samo specificira pomak čestica medija u blizini točke, dok tenzor naprezanja  $\sigma$  specificira silu kojom susjedne čestice medija djeluju jedna na drugu. Stoga su ova dva tenzora neovisni o sastavu i fizikalnom stanju materijala. Tenzor krutosti  $c$ , s druge strane, svojstvo je materijala i njegova vrijednost ovisi o varijablama fizičkog stanja kao što su temperatura, tlak i kristalna struktura tvari.

Zbog simetrija tenzorskih matrica  $\sigma$ ,  $\varepsilon$  i  $c$  i njihovih preslika, samo 21 tenzor elastičnosti je neovisan o ostalima (Belen'kiy i dr., 1988). To vrijedi za materijale koji imaju triklinsku simetriju i ti iznosi se zapisuju u  $6 \times 6$  matricu koja ima samo gornju polovicu. Taj se broj može dodatno smanjiti simetrijom materijala pa tako za monoklinski sustav broj nezavisnih tenzora krutosti iznosi 13, a za kubične materijale samo 3.

Stupanj savitljivosti ( $\varepsilon$ ) završni je cilj provođenja ispitivanja savitljivosti čistim smicanjem. U proučavanju čistog savijanja najviše su zastupljene dvije teorije ponašanja materijala. Prva je Euler-Bernoullijeva teorija koja opisuje kako će se ponašati tijelo prilikom vrlo malih savijanja ili za tijela u kojima ne dolazi do posmičnog naprezanja. Upravo tu teoriju koristimo za izvod računa stupnja savitljivosti u ovom radu.

Kako bismo savitljivost nekog tijela mogli izraziti Euler-Bernoullijevom teorijom potrebno je zadovoljiti nekoliko pretpostavki. Prva pretpostavka je da je to tijelo, kristal, znatno duže nego što im je debljina. Zbog toga je pritisak koji se stvara okomito na izduženje kristala zanemariv u odnosu na onaj pritisak koji se stvara uzduž kristala. Druga pretpostavka je da je poprečni presjek tijela jednak ili približno jednak cijelom njegovom dužinom. Kako bismo zadovoljili to pravilo, morali smo oblikovati listiće tinjaca u pravokutni oblik. Osim toga, smjer pritiska mora biti okomit na pružanje kristala i materijal se mora ponašati u skladu s Hookeovim zakonom. Zadnji uvjet zadan Euler-Bernoullijevom teorijom je da prilikom savijanja tijela, u tom tijelu nema posmične sile i ne dolazi do posmične deformacije (Slika 15).



Slika 15: Savijanje tijela prilikom djelovanja sile  $P$  na tijelo prema Euler-Bernoullijevoj teoriji (Preuzeto iz Boresi i dr., 1993). Čak i na samom rubu tijela, svaka kockica je postavljena okomito na neutralnu os savijanja NA.

Ako podijelimo tijelo na beskonačno mnogo malih kockica, svaka kockica će i dalje biti okomita na neutralnu os savijanja NA. U ovakvom prikazu, nije moguće zadržati oblik kocki unutar tijela osim ako na njih ne djeluje nekakva dodatna sila. Stoga, na područje iznad neutralne osi djeluje sila koja pokušava razmaknuti kocke jer su bliže jedna drugoj nego u stanju ravnoteže. Isto tako, u području ispod neutralne osi djeluje privlačna sila koja kocke

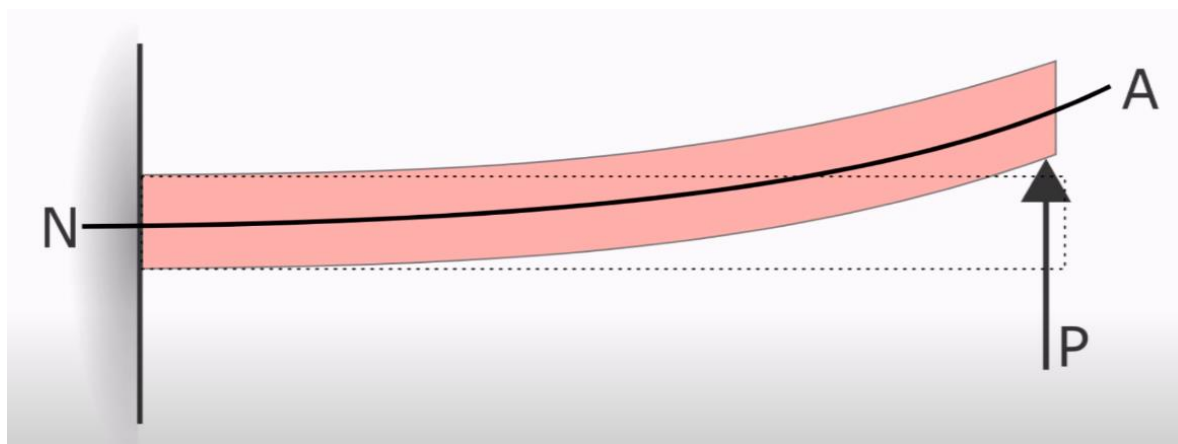
pokušava privući jednu drugoj jer su više razmaknute nego u stanju ravnoteže. To znači kako je na promatrano tijelo ipak vršena neka posmična sila. Međutim, iznos te sile u tankim kristalima i prilikom malih savijanja može se zanemariti (Boresi i dr., 1993).

Korištenjem Euler-Bernoullijeve jednadžbe, uzimajući u obzir samo komponentu čistog savijanja, odnosno ne uzimajući u obzir komponentu smicanja susjednih domena u kristalu tako dobivamo izraz za tenzor deformacije u nekom materijalu:

$$\varepsilon_{E-B} (\%) = t/2 R \cdot 100\% [7]$$

gdje su  $t$  debljina kristala i  $R$  polumjer zakrivljenosti kristala u trenutku prije njegova pucanja.

Ukoliko je iznos posmične sile prevelik i dolazi do posmične deformacije tijela, Euler-Bernoullijeva teorija više se ne može primijeniti. Takav sustav opisan je Timoshenkovom teorijom (Timoshenko i Woinowsky-Krieger, 1959). Očito je kako je u takvom sustavu prisutno i posmično naprezanje jer se i sam oblik tijela mijenja (Slika 16).



Slika 16: Savijanje tijela prilikom djelovanja sile  $P$  na tijelo prema Timoshenkovoj teoriji (Preuzeto iz Boresi i dr., 1993). Važno je opaziti na rubu tijelo više nije postavljeno okomito na neutralnu os savijanja NA.

Iako bi Timoshenkova teorija možda bila preciznija, Euler-Bernoullijeva teorija i dalje je dovoljno precizna ukoliko se radi o vrlo tankom kristalu. Zbog toga je ipak u razradi ove metode zadržana primjena Euler-Bernoullijeve teorije.

## 4. Rezultati

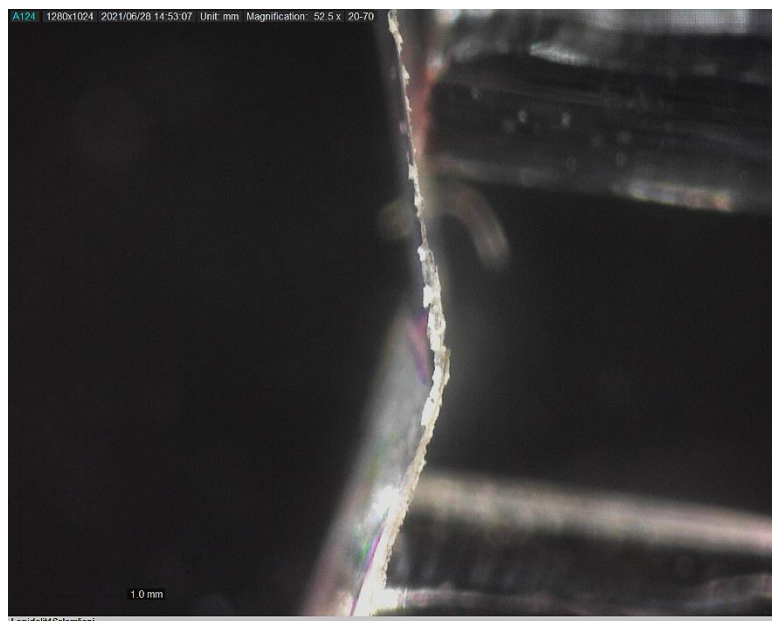
U ovom radu ispitana je i kvantificirana elastičnost kristala tri vrste tinjca njihovim odazivom na primjenu vanjske mehaničke sile okomito na kristalografsku os *c* ili *okomito na bazni pinakoid (po plohi kalavosti)*? Molim Vas provjerite, pa stavite što je ispravno. Svi kristali tinjaca bili su približno jednakih dimenzija, koliko je to bilo moguće osigurati, ali su odstupanja u debljini ispitivanih listića i dalje ponekad značajna. Stoga je za kvantifikaciju elastičnosti odabran stupanj savitljivosti ( $\epsilon$ ) jer predstavlja bezdimenzijsku veličinu koja ne ovisi o dimenzijskim parametrima ispitivanog kristala. Osim stupnja elastičnosti kristala, proučena je i opisana priroda mehaničkog odgovora kristala na savijanje te sami lom kristala.

Svi rezultati uspoređeni su i proveden je izračun aritmetičke sredine i standardne devijacije za sva tri tinjca pojedinačno. Osim za sva mjerenja zajedno, izdvojena su i najbolja mjerenja te je također izračunata njihova aritmetička sredina te standardna devijacija. To je učinjeno kako bi se zaobišao utjecaj oštećenja i drugih onečišćenja koja su uvijek prisutna u prirodnim uzorcima. Rezultati svih pojedinačnih mjerenja nalaze se u Tablicama 1, 2 i 3 gdje boja svakog mjerenja predstavlja njihovu kvalitetu od zelene koja je najbolja, do crvene koja je najgora.

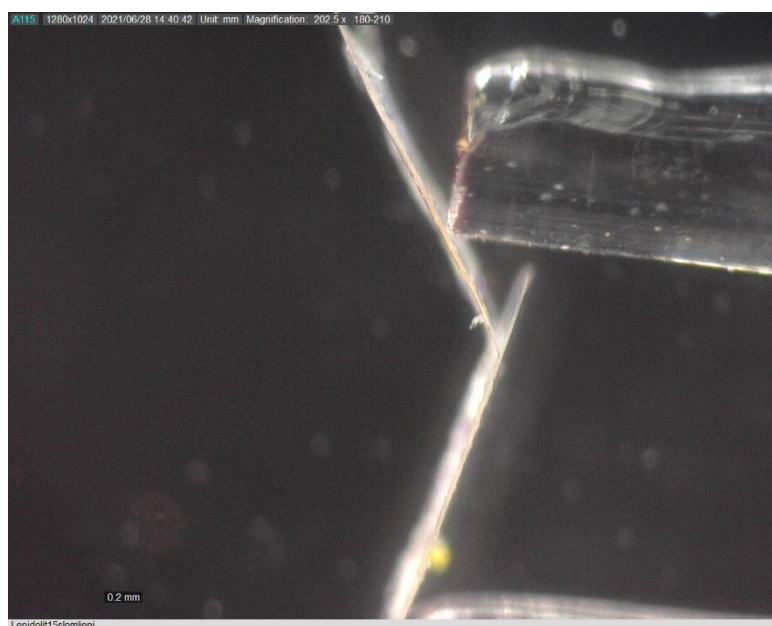
Od 15 uspješno ispitanih listića lepidolita, kod većine njih došlo je do loma prilikom kojeg se naglo otpustila energija tako da su se lijeva i desna strana slomljenog kristala odmah izravnale tj. opustile te kristal više nije bio elastično savijan. Prilikom toga, mjesto loma je uglavnom bilo potpuno ravno, točno na mjestu djelovanja pritiska (Slika 17), dok je u nekoliko slučajeva došlo do listanja kristala gdje je dio listića stršao van na mjestu loma (Slika 18). Lepidolit11 je prilikom maksimalnog svijanja nekoliko puta iskočio sa držača i odletio i preko 15 cm od početne točke.

Tablica 1: Geometrijski parametri za računanje stupnja savitljivosti ( $\varepsilon$ ) lepidolita. Mjerenja stupnja savitljivosti napravljena su na temelju eksperimenta savijanja u tri točke na 17 kristala. Od toga, na dva kristala nije bilo moguće izmjeriti geometrijske parametre potrebne za izračun stupnja savitljivosti. Lepidolit11 nije bilo moguće savinuti do pucanja već je nakon višestrukog savijanja do maksimalne mogućnosti aparature i dalje bio elastičan, a Lepidolit13 je već bio prelomljen i prije eksperimenta.

| Datum filma | Kristal     | $t_1 / \text{mm}$ | $t_2 / \text{mm}$ | $t_3 / \text{mm}$ | $t_{\text{srednje}} / \text{mm}$ | $L / \text{mm}$ | $h_{\text{max}} / \text{mm}$ | $R / \text{mm}$ | $\varepsilon_{E-B} / \%$ |
|-------------|-------------|-------------------|-------------------|-------------------|----------------------------------|-----------------|------------------------------|-----------------|--------------------------|
| 23.6.2021   | Lepidolit2  | 0,024             | 0,028             | 0,031             | 0,028                            | 1,122           | 0,156                        | 1,086721        | 1,272942                 |
| 23.6.2021   | Lepidolit3  | 0,012             | 0,012             | 0,012             | 0,012                            | 1,25            | 0,134                        | 1,524556        | 0,393557                 |
| 23.6.2021   | Lepidolit4  | 0,016             | 0,016             | 0,019             | 0,017                            | 1,246           | 0,094                        | 2,111516        | 0,402554                 |
| 23.6.2021   | Lepidolit5  | 0,034             | 0,034             | 0,032             | 0,033                            | 1,319           | 0,178                        | 1,310742        | 1,271544                 |
| 23.6.2021   | Lepidolit6  | 0,026             | 0,029             | 0,026             | 0,027                            | 1,241           | 0,215                        | 1,002896        | 1,346102                 |
| 23.6.2021   | Lepidolit7  | 0,027             | 0,023             | 0,03              | 0,027                            | 1,187           | 0,102                        | 1,777678        | 0,750042                 |
| 28.6.2021   | Lepidolit8  | 0,018             | 0,018             | 0,012             | 0,016                            | 1,084           | 0,53                         | 0,542136        | 1,475645                 |
| 28.6.2021   | Lepidolit9  | 0,021             | 0,021             | 0,024             | 0,022                            | 1,056           | 0,098                        | 1,471367        | 0,747604                 |
| 28.6.2021   | Lepidolit10 | 0,009             | 0,01              | 0,012             | 0,010                            | 1,422           | 0,323                        | 0,94404         | 0,547293                 |
| 28.6.2021   | Lepidolit11 | 0,003             | 0,003             | 0,003             | 0,003                            |                 |                              | #DIV/0!         | #DIV/0!                  |
| 28.6.2021   | Lepidolit12 | 0,015             | 0,012             | 0,018             | 0,015                            | 1,197           | 0,097                        | 1,894903        | 0,395799                 |
| 28.6.2021   | Lepidolit13 |                   |                   |                   | 0,000                            |                 |                              | #DIV/0!         | #DIV/0!                  |
| 28.6.2021   | Lepidolit14 | 0,021             | 0,021             | 0,021             | 0,021                            | 1,256           | 0,19                         | 1,132853        | 0,926864                 |
| 28.6.2021   | Lepidolit15 | 0,01              | 0,012             | 0,012             | 0,011                            | 1,151           | 0,116                        | 1,485587        | 0,381443                 |
| 28.6.2021   | Lepidolit16 | 0,012             | 0,018             | 0,021             | 0,017                            | 1,153           | 0,176                        | 1,032183        | 0,823498                 |
| 28.6.2021   | Lepidolit17 | 0,018             | 0,018             | 0,021             | 0,019                            | 1,101           | 0,134                        | 1,197785        | 0,793131                 |
| 28.6.2021   | Lepidolit18 | 0,018             | 0,021             | 0,024             | 0,021                            | 1,536           | 0,216                        | 1,473333        | 0,71                     |



Slika 17: Čisti lom kristala Lepidolit16.



Slika 18: Lom kristala Lepidolit15 prilikom kojeg je došlo do listanja kristala i odvajanja jednog paketa listića od drugog na dijelu kristala iznad mjesta loma.

Za ukupan set podataka o kristalima lepidolita, prosječna vrijednost stupnja savitljivosti ( $\varepsilon$ ) i standardna devijacija iznose:

$$\overline{\varepsilon_{LEPIDOLIT}} = \frac{\sum \varepsilon_n}{n} = 0,816 \pm 0,296 \text{ i } \sigma = \sqrt{\frac{\sum (\varepsilon_i - \mu)^2}{n}} = 0,373.$$

U formuli za prosječnu vrijednost stupnja savitljivosti  $n$  označava broj mjerenja, a u formuli za standardnu devijaciju ( $\sigma$ )  $\mu$  predstavlja srednju vrijednost.

Vrijednost standardne devijacije relativno je velika i iznosi čak 46% prosječne vrijednosti što je očiti odraz rada na prirodnim uzorcima koji nisu u savršenom stanju. Stoga je izdvojeno nekoliko najboljih mjerenja koja se sva kreću oko relativno sličnih vrijednosti te je račun ponavljen samo s tim vrijednostima (to su kristali 2, 5, 6, 8 i 14):

$$\overline{\varepsilon_{LEPIDOLIT}} = \frac{\sum \varepsilon_n}{n} = 1,259 \pm 0,133 \text{ i } \sigma = \sqrt{\frac{\sum (\varepsilon_i - \mu)^2}{n}} = 0,203.$$

Dok je standardna devijacija i u ovom setu podataka relativno velika i iznosi čak 16% prosječne vrijednosti, ovaj set podataka više je vjerodostojan kao prava vrijednost stupnja elastičnosti lepidolita jer su iz prvog seta izbačeni djelomično oštećeni ili onečišćeni kristali.

Tablica 2: Geometrijski parametri za računanje stupnja savitljivosti ( $\varepsilon$ ) muskovita. Mjerenja stupnja savitljivosti napravljena su na temelju eksperimenta savijanja u tri točke na 19 kristala. Od toga, na jednom kristalu Muskovit17 nije bilo moguće izmjeriti geometrijske parametre potrebne za izračun stupnja savitljivosti jer je kristal već bio slomljen prije izvođenja eksperimenta.

| Datum filma | Kristal    | $t_1$ / mm | $t_2$ / mm | $t_3$ / mm | $t_{srednje}$ / mm | $L$ / mm | $h_{max}$ / mm | $R$ / mm | $\varepsilon_{E-B}$ / % |
|-------------|------------|------------|------------|------------|--------------------|----------|----------------|----------|-------------------------|
| 9.8.2021.   | Muskovit1  | 0,03       | 0,03       | 0,03       | 0,030              | 1,157    | 0,115          | 1,512553 | 0,991701                |
| 9.8.2021.   | Muskovit2  | 0,018      | 0,024      | 0,027      | 0,023              | 1,294    | 0,133          | 1,640218 | 0,701126                |
| 9.8.2021.   | Muskovit3  | 0,015      | 0,015      | 0,021      | 0,017              | 1,202    | 0,304          | 0,746081 | 1,139287                |
| 9.8.2021.   | Muskovit4  | 0,018      | 0,018      | 0,021      | 0,019              | 0,897    | 0,128          | 0,849751 | 1,117975                |
| 9.8.2021.   | Muskovit5  | 0,024      | 0,024      | 0,027      | 0,025              | 0,968    | 0,103          | 1,188665 | 1,0516                  |
| 9.8.2021.   | Muskovit6  | 0,027      | 0,021      | 0,021      | 0,023              | 1,33     | 0,239          | 1,044657 | 1,10084                 |
| 9.8.2021.   | Muskovit7  | 0,021      | 0,021      | 0,021      | 0,021              | 1,341    | 0,184          | 1,313658 | 0,799295                |
| 9.8.2021.   | Muskovit8  | 0,018      | 0,021      | 0,024      | 0,021              | 1,087    | 0,174          | 0,935828 | 1,122001                |
| 9.8.2021.   | Muskovit9  | 0,024      | 0,021      | 0,039      | 0,028              | 1,458    | 0,224          | 1,298252 | 1,078373                |
| 9.8.2021.   | Muskovit10 | 0,018      | 0,021      | 0,024      | 0,021              | 1,004    | 0,415          | 0,511119 | 2,054315                |
| 9.8.2021.   | Muskovit11 | 0,015      | 0,012      | 0,015      | 0,014              | 1,283    | 0,065          | 3,198056 | 0,218883                |
| 9.8.2021.   | Muskovit12 | 0,018      | 0,014      | 0,016      | 0,016              | 1,08     | 0,275          | 0,667682 | 1,198176                |
| 9.8.2021.   | Muskovit13 | 0,034      | 0,028      | 0,031      | 0,031              | 1,204    | 0,125          | 1,512116 | 1,025054                |
| 9.8.2021.   | Muskovit14 | 0,018      | 0,021      | 0,018      | 0,019              | 1,073    | 0,181          | 0,885617 | 1,072699                |
| 10.8.2021   | Muskovit15 | 0,015      | 0,015      | 0,015      | 0,015              | 1,002    | 0,281          | 0,587121 | 1,27742                 |
| 10.8.2021   | Muskovit16 | 0,018      | 0,018      | 0,018      | 0,018              | 1,022    | 0,207          | 0,734227 | 1,225779                |
| 10.8.2021   | Muskovit17 |            |            |            | 0,000              |          |                | #DIV/0!  | #DIV/0!                 |
| 10.8.2021   | Muskovit18 | 0,022      | 0,016      | 0,018      | 0,019              | 1,159    | 0,144          | 1,238043 | 0,753878                |
| 10.8.2021   | Muskovit19 | 0,016      | 0,016      | 0,019      | 0,017              | 1,158    | 0,118          | 1,479513 | 0,574513                |

Od 18 uspješno ispitanih listića muskovita, podjednak broj listića pukao je potpuno ravno ili je došlo do njihova listanja. U nekoliko slučajeva prije oštećenih listića, došlo je do vrlo naglog pucanja kristala gdje se pod pritiskom kristal u potpunosti raspao na dva ili više dijelova.

Za ukupan set podataka o kristalima muskovita, vrijednost stupnja savitljivosti ( $\epsilon$ ) i standardna devijacija iznose:

$$\overline{\epsilon_{MUSKOVIT}} = \frac{\sum \epsilon_n}{n} = 1,050 \pm 0,237 \text{ i } \sigma = \sqrt{\frac{\sum (\epsilon_i - \mu)^2}{n}} = 0,392.$$

Vrijednost standardne devijacije i u ovom je setu relativno velika i iznosi 37% prosječne vrijednosti što je nešto manje nego u setu lepidolita, ali i dalje preveliko. Stoga je izdvojeno nekoliko najboljih mjerenja koja se sva kreću oko relativno sličnih vrijednosti te je račun ponovljen samo s tim vrijednostima (to su kristali 1, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 12, 13, 14, 15 i 16):

$$\overline{\epsilon_{MUSKOVIT}} = \frac{\sum \epsilon_n}{n} = 1,117 \pm 0,06 \text{ i } \sigma = \sqrt{\frac{\sum (\epsilon_i - \mu)^2}{n}} = 0,272.$$

Dok je standardna devijacija i u ovom nizu podataka relativno velika i iznosi čak 27% prosječne vrijednosti, ovaj set podataka više je vjerodostojan kao prava vrijednost stupnja elastičnosti muskovita jer su iz prvog seta izbačeni djelomično oštećeni ili onečišćeni kristali što se očituje i u znatno manjoj prosječnoj pogreški. Osim toga, izbačeno je i jedno mjerenje koje jako odstupa od ostalih vrijednosti (Muskovit10).

Tablica 3: Geometrijski parametri za računanje stupnja savitljivosti ( $\epsilon$ ) biotita. Mjerenja stupnja savitljivosti napravljena su na temelju eksperimenta savijanja u tri točke na 19 kristala. Od toga, na jednom kristalu Biotit12 nije bilo moguće izmjeriti geometrijske parametre potrebne za izračun stupnja savitljivosti jer je kristal već bio slomljen prije izvođenja eksperimenta.

| Datum filma | Kristal u folderu | $t_1$ / mm | $t_2$ / mm | $t_3$ / mm | $t_{srednje}$ / mm | $L$ / mm | $h_{max}$ / mm | $R$ / mm | $\epsilon_{E-B}$ / % |
|-------------|-------------------|------------|------------|------------|--------------------|----------|----------------|----------|----------------------|
| 10.8.2021   | Biotit1           | 0,021      | 0,022      | 0,025      | 0,023              | 1,492    | 0,209          | 1,435878 | 0,789296             |
| 10.8.2021   | Biotit2           | 0,018      | 0,022      | 0,02       | 0,020              | 1,448    | 0,433          | 0,821784 | 1,216865             |
| 10.8.2021   | Biotit3           | 0,015      | 0,015      | 0,021      | 0,017              | 1,567    | 0,161          | 1,986936 | 0,427794             |
| 10.8.2021   | Biotit4           | 0,026      | 0,024      | 0,023      | 0,024              | 1,373    | 0,141          | 1,741714 | 0,698546             |
| 10.8.2021   | Biotit5           | 0,018      | 0,018      | 0,012      | 0,016              | 1,082    | 0,128          | 1,207285 | 0,662644             |

|           |          |       |       |       |       |       |       |          |          |
|-----------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|----------|
| 11.8.2021 | Biotit6  | 0,03  | 0,033 | 0,042 | 0,035 | 1,319 | 0,159 | 1,447237 | 1,209201 |
| 11.8.2021 | Biotit7  | 0,021 | 0,021 | 0,027 | 0,023 | 1,007 | 0,092 | 1,423784 | 0,807707 |
| 11.8.2021 | Biotit8  | 0,022 | 0,024 | 0,027 | 0,024 | 1,287 | 0,129 | 1,669509 | 0,728757 |
| 11.8.2021 | Biotit9  | 0,024 | 0,021 | 0,022 | 0,022 | 1,41  | 0,145 | 1,786379 | 0,625101 |
| 11.8.2021 | Biotit10 | 0,029 | 0,03  | 0,032 | 0,030 | 1,206 | 0,126 | 1,505893 | 1,007154 |
| 11.8.2021 | Biotit11 | 0,027 | 0,028 | 0,029 | 0,028 | 1,068 | 0,137 | 1,109215 | 1,262153 |
| 11.8.2021 | Biotit12 | 0,021 | 0,017 | 0,019 | 0,019 |       |       | #DIV/0!  | #DIV/0!  |
| 11.8.2021 | Biotit13 | 0,048 | 0,045 | 0,048 | 0,047 | 1,232 | 0,105 | 1,859433 | 1,263826 |
| 11.8.2021 | Biotit14 | 0,022 | 0,027 | 0,032 | 0,027 | 1,097 | 0,113 | 1,387705 | 0,972829 |
| 11.8.2021 | Biotit15 | 0,012 | 0,014 | 0,016 | 0,014 | 1,295 | 0,118 | 1,83551  | 0,381365 |
| 11.8.2021 | Biotit16 | 0,009 | 0,013 | 0,013 | 0,012 | 1,422 | 0,103 | 2,505485 | 0,232822 |
| 11.8.2021 | Biotit17 | 0,03  | 0,036 | 0,037 | 0,034 | 1,42  | 0,218 | 1,265193 | 1,36     |
| 11.8.2021 | Biotit18 | 0,029 | 0,033 | 0,035 | 0,032 | 1,012 | 0,105 | 1,271719 | 1,271245 |
| 10.8.2021 | Biotit19 | 0,028 | 0,033 | 0,038 | 0,033 | 1,036 | 0,089 | 1,551938 | 1,063187 |

Od 18 uspješno ispitanih listića biotita, veći broj listića pukao je potpuno ravno dok je kod nekoliko njih došlo do listanja. Uzorak Biotit4 popuno se raspolovio prilikom djelovanja sile.

Za ukupan set podataka o kristalima muskovita, prosječna vrijednost stupnja savitljivosti ( $\epsilon$ ) i standardna devijacija iznose:

$$\overline{\epsilon_{BIOTIT}} = \frac{\sum \epsilon_n}{n} = 0,888 \pm 0,293 \text{ i } \sigma = \sqrt{\frac{\sum (\epsilon_i - \mu)^2}{n}} = 0,344.$$

Vrijednost standardne devijacije i u ovom je setu relativno velika i iznosi 39% prosječne vrijednosti što je nešto manje nego u setu lepidolita, ali i dalje pre veliko. Stoga je izdvojeno nekoliko najboljih mjerenja koja se sva kreću oko relativno sličnih vrijednosti te je račun ponovljen samo s tim vrijednostima (to su kristali 2, 6, 10, 11, 13, 14, 17, 18 i 19):

$$\overline{\epsilon_{BIOTIT}} = \frac{\sum \epsilon_n}{n} = 1,210 \pm 0,086 \text{ i } \sigma = \sqrt{\frac{\sum (\epsilon_i - \mu)^2}{n}} = 0,122.$$

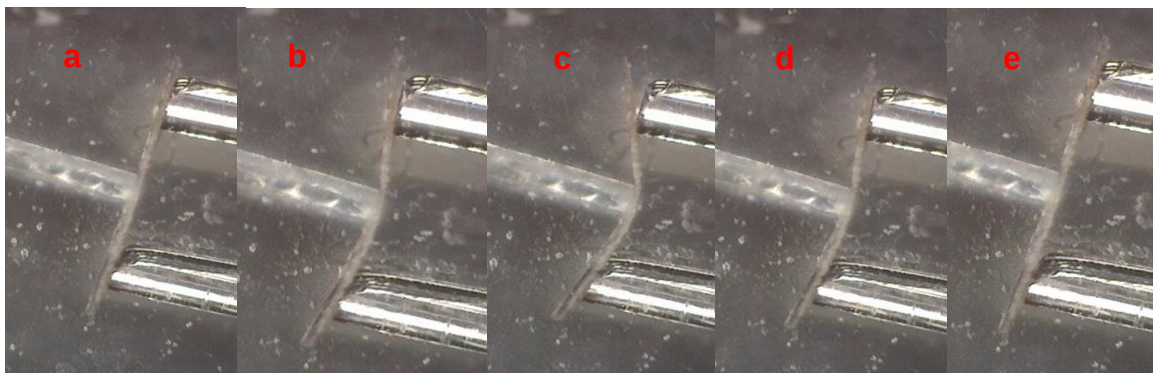
Standardna devijacija najmanja je u ovom setu podataka i iznosi 12% prosječne vrijednosti. Ovaj set podataka više je vjerodostojan kao prava vrijednost stupnja elastičnosti biotita jer su iz prvog seta izbačeni djelomično oštećeni ili onečišćeni kristali.

## 5. Rasprava

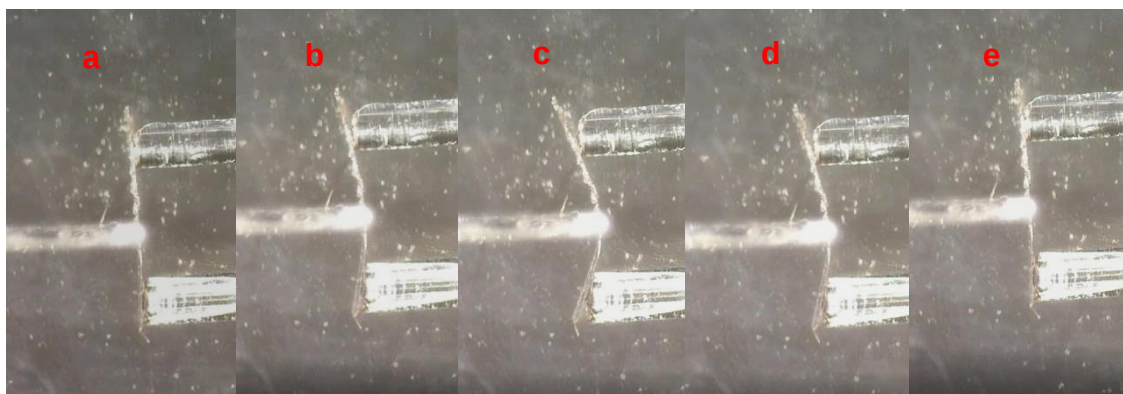
Iako elastični karakter minerala grupe tinjaca nije novost znanstvenom svijetu, posljednjih nekoliko godina posebna pažnja posvećena je proučavanju spojeva koji pokazuju fleksibilan odziv uslijed primjene mehaničke sile. Razvijeni su načini ispitivanja stupnja elastičnosti pojedinačnih kristala koja do sada za tinjce nije bila direktno ispitivana.

Provedeni su eksperimenti savijanja u tri točke kojima se proučio mehanički odziv (krutost ili fleksibilnost) kristala tri minerala iz grupe tinjaca, priroda njihova fleksibilnog odziva (plastična ili elastična savitljivost), te je elastičan odziv kristala i kvantificiran izračunom stupnja savitljivosti.

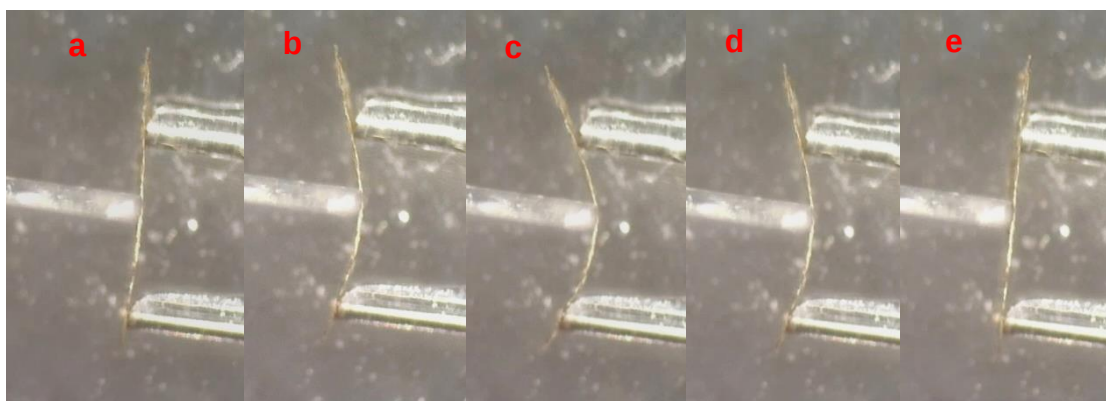
Sve tri ispitane mineralne vrste (lepidolit, muskovit i biotit) pokazale su, prilikom primjene mehaničke sile, fleksibilnost svojih kristala i to elastičnog karaktera. To znači da kada se na kristale primjeni mehanička sila, oni reagiraju savijajući se dok se prestankom djelovanja sile vraćaju u izvorni, nedeformirani položaj (Slika 19, 20, 21). Ovaj proces je reverzibilan i može se više puta ponoviti, sve dok se ne prijeđe kritični radijus, tj. stupanj maksimalne savijenosti koju je moguće postići u kristalu, a da pritom ne dođe do pucanja. Ukoliko se kristal savije preko kritičnog radijusa, on puca. Koliko se svaki kristal može saviti ovisi o njegovom stanju i očuvanosti, ali je također svojstveno za svaki pojedinačni spoj. Stoga je cilj ovog završnog rada bio i kvantificirati savitljivost lepidolita, muskovita i biotita što je uspješno provedeno. Budući da kritični radijus, osim o kemijskom sastavu ovisi i o dimenzijama svakog kristala, on sam nije bio pogodan za kvantifikaciju elastičnosti pa je to učinjeno korištenjem stupnja savitljivosti ( $\epsilon$ ) koji ne ovisi o širini i dužini pojedinog kristala.



Slika 19: Elastični odziv kristala Lepidolit5. Fotografije od a do c predstavljaju savijanje, nakon koje slijedi relaksacija prikazana na fotografijama d i e.



Slika 20: Elastični odziv kristala Muskovit16. Fotografije od *a* do *c* predstavljaju savijanje, nakon koje slijedi relaksacija prikazana na fotografijama *d* i *e*.



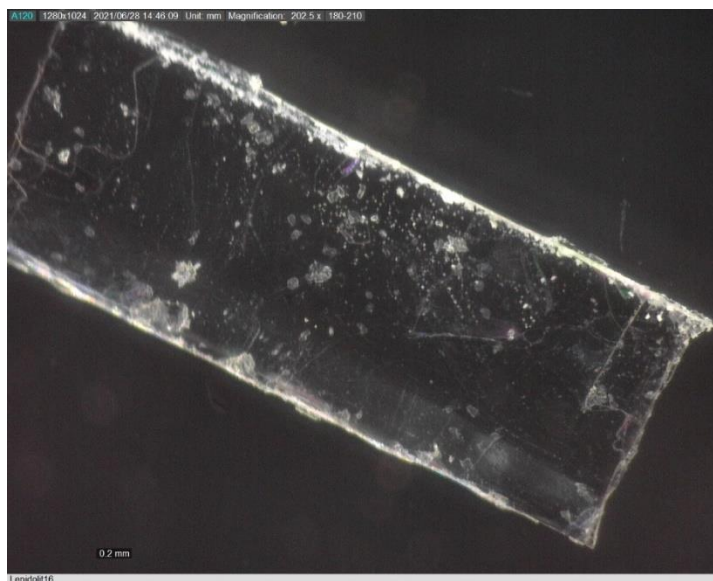
Slika 21: Elastični odziv kristala Biotit11. Fotografije od *a* do *c* predstavljaju savijanje, nakon koje slijedi relaksacija prikazana na fotografijama *d* i *e*.

Uzrok elastičnosti minerala iz grupe pravih tinjaca možemo pronaći u njihovoj kristalnoj strukturi. Ovi minerali imaju međusobno istu kristalnu strukturu, samo što različite položaje u strukturi okupiraju drugačiji kationi i anioni. Početna pretpostavka ovog rada bila je kako će muskovit kao dioktaedrijski tinjac pokazati manju elastičnost od lepidolita i biotita koji su trioktaedrijski tinjci. Ta pretpostavka postavljena je zato što bi potpuno popunjavanje položaja u oktaedrijskom sloju u teoriji trebalo prouzročiti manje naprezanje tetraedrijskih slojeva pa tako dati kristalu i veću stabilnost i elastičnost. Ta pretpostavka pokazala se točnom, međutim tijekom pripreme materijala za izradu ovog rada opaženo je još nekoliko karakteristika i razlika između pojedinačnih uzoraka koje vrijedi uzeti u obzir prilikom izvođenja zaključaka o elastičnosti tinjaca. Svi ti parametri trebaju biti uzeti u obzir kao ukupno stanje uzorka te bi se daljnjim analizama svaki od tih parametara trebao pojedinačno

ispitati. Dimenzija uzorka ne bi trebala utjecati na stupanj savitljivosti uzoraka jer se radi o bezdimenzijskoj veličini.

Prvi od parametara koji svakako treba uzeti u obzir prilikom obrade prikupljenih podataka je stanje i očuvanost svakog pojedinačnog listića. To uključuje sve po čemu se taj listić razlikuje od idealnog listića tinjca. Kako bi se maksimalno smanjio utjecaj takvih deformacija i oštećenja na uzorcima, izbjegavani su listići s vidljivim ogrebotinama na površini te oni na kojima je bilo moguće opaziti već postojeće pukotine. Međutim, i unatoč toj početnoj selekciji listića, prilikom izvođenja mjerenja pokazalo se kako su ipak neki imali već postojeće pukotine te se listić od početka mjerenja nije ponašao elastično. Takvi listići eliminirani su iz završnog izračuna stupnja savitljivosti u koji su uključeni samo oni listići koji su se od početka do očitog trenutka pucanja ponašali elastično. Ti listići u tablicama mjerenja označeni su crvenom bojom, dok su mjerenja korištena u završnom izračunu stupnja savitljivosti označeni zeleno.

Nažalost, zbog velikog broja drugih nepravilnosti listića, među kojima je najzastupljenija i najočitija prisutnost uklopaka (Slika 22), većina rezultata nalazi se negdje između prethodno spomenute crvene i zelene skupine. U gotovo svakom od korištenih uzoraka prisutna je barem mala količina uklopaka što je i očekivano u prirodnom sustavu. Stoga su uzorci s velikim brojem uklopaka ili drugih deformacija također eliminirani iz završnih mjerenja i odvojeni u zasebnu kategoriju u tablicama mjerenja označenu narančastom i žutom bojom.



Slika 22: Uzorak Lepidolit16 sa jasno vidljivim idiomorfnim blijedo bijelim uklopcima nekog drugog minerala.

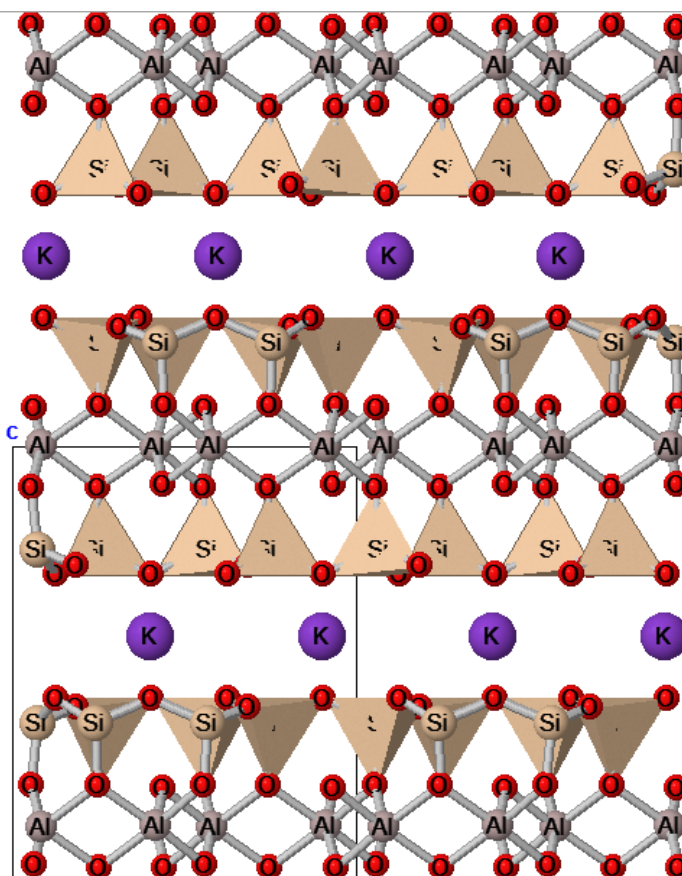
Utjecaj svih mehaničkih oštećenja i prirodnih nepravilnosti uzoraka na rezultate mjerenja razlog je velikog broja mjerenja. Tako je iz svakog seta podataka odabran podskup rezultata koji su najreprezentativniji za tu mineralnu vrstu. Na taj način, na rezultate je najveći utjecaj imao sastav svakog minerala i male razlike u njihovim kristalokemijskim svojstvima.

Najveći utjecaj na sva mehanička svojstva pravih tinjaca ima dominantni međuslojni kation (Baker i dr., 2002). U svim ispitivanim uzorcima dominantni međuslojni kation je  $K^+$  pa je taj parametar izostavljen iz diskusije i smatran konstantnim. Naravno, moguće su mnoge supstitucije u strukturi tinjaca pa je tako za očekivati da I položaj u strukturi prirodnih tinjaca neće biti u potpunosti ispunjen  $K^+$  kationima. Poznato je kako prilikom kristalizacije magme, pravi tinjci u svoju strukturu privlače sve alkalijske, a do neke mjere i zemnoalkalijske elemente (Bailey, 1987).

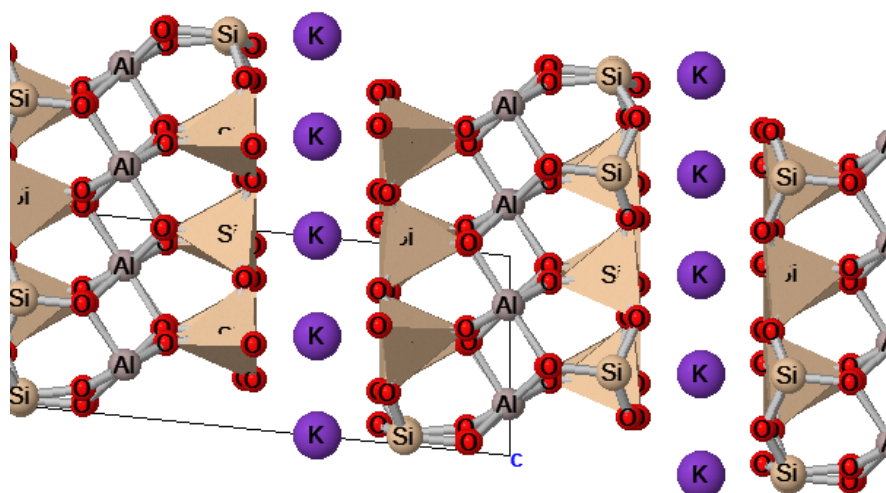
Osim međuslojnog kationa, najveće razlike moguće je opaziti u području između oktaedrijskog sloja i njih je nekoliko. Najvažnije je na početku napraviti razliku između dioktaedrijskih i trioktaedrijskih tinjaca. U muskovitu je 2/3 oktaedrijskih položaja okupirano atomima aluminija, dok je preostala 1/3 vakantna (Slika 23 i 24). U trioktaedrijskim tinjcima, oktaedrijski sloj u potpunosti je popunjen na primjer litijem i aluminijem u lepidolitu (Slika 25 i 26) ili magnezijem i željezom u biotitu. Potpuna popunjenost oktaedrijskog sloja rezultira u nešto većoj duljini jedinične ćelije trioktaedrijskih tinjaca duž c osi. Duljina c osi kod muskovita je 20,106 Å, dok je kod lepidolita 20,282 Å i biotita 20,536 Å. Dok rastezanje jedinične ćelije svakako ima određeni utjecaj na stupanj savitljivosti pravih tinjaca, na taj način moguće je objasniti jedino zašto je biotit savitljiviji od muskovita jer tu razlike u njihovim strukturama prestaju. Međutim, biotit ima dužu jediničnu ćeliju i od lepidolita, ali lepidolit se u rezultatima pokazao kao savitljiviji od biotita. Stoga, mora postojati još neka razlika u kristalnoj strukturi ovih tinjaca koja dodatno pospješuje savitljivost lepidolita.

U kristalnoj strukturi pravih tinjaca posebno je čvrsta apikalna ravnina u kojoj su inače prisutne  $O-H\cdots O$  vodikove veze u kojima kisikov atom iz  $OH^-$  skupine služi kao donor, a jedan od apikalnih kisika akceptor vodikove veze. U svakoj bazi oktaedra prisutna je jedna takva vodikova veza (Slika 2). Međutim, u lepidolitu je dominantan anion na X položaju  $F^-$ . Fluor sa preostalim  $OH^-$  anionima tvori još snažnije  $O-H\cdots F$  vodikove veze te tako još više stabilizira ravninu apikalnih kisika koja je također okomita na smjer djelovanja sile u izvođenim analizama. To je vjerojatno zašto je lepidolit pokazao najveću elastičnost.

HM: C 1 2/c 1 #15  
 $a=5.199\text{\AA}$   
 $b=9.027\text{\AA}$   
 $c=20.106\text{\AA}$   
 $\alpha=90.000^\circ$   
 $\beta=95.782^\circ$   
 $\gamma=90.000^\circ$

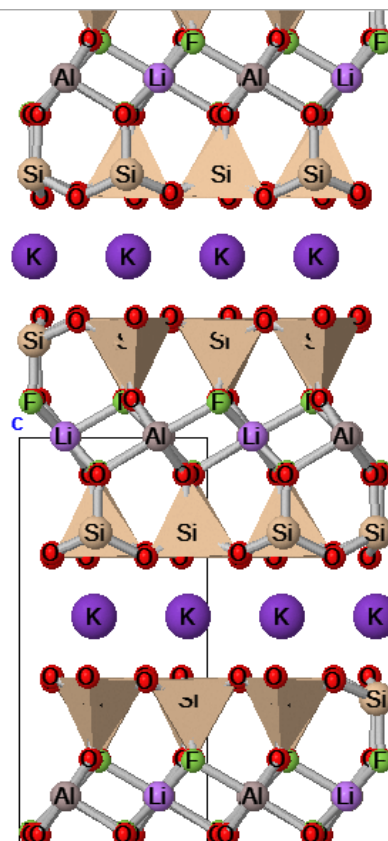


Slika 23: Kristalna struktura muskovita duž kristalografske osi  $a$  i okomito na ravninu omeđenu drugim dvjema kristalografskim osima. Parametri jedinične ćelije prikazani su u gornjem lijevom kutu.

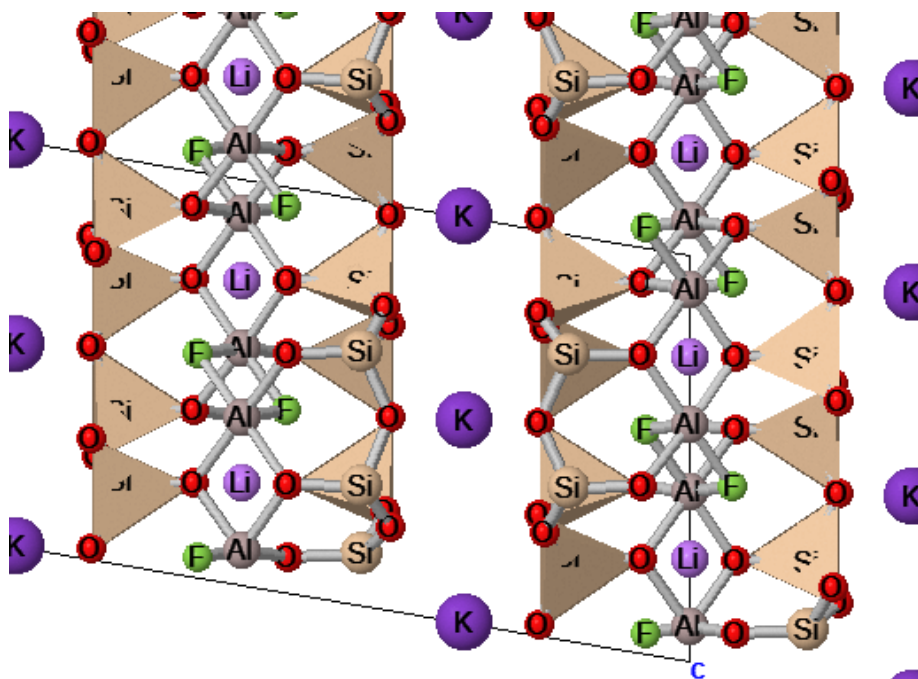


Slika 24: Kristalna struktura muskovita duž kristalografske osi  $b$  i okomito na ravninu omeđenu drugim dvjema kristalografskim osima.

HM:C 1 2/c 1 #15  
 $a=9.056\text{\AA}$   
 $b=5.216\text{\AA}$   
 $c=20.282\text{\AA}$   
 $\alpha=90.000^\circ$   
 $\beta=99.640^\circ$   
 $\gamma=90.000^\circ$



Slika 25: Kristalna struktura lepidolita duž kristalografske osi  $a$  i okomito na ravninu omeđenu drugim dvijema kristalografskim osima. Parametri jedinične ćelije prikazani su u gornjem lijevom kutu.



Slika 26: Kristalna struktura lepidolita duž kristalografske osi  $b$  i okomito na ravninu omeđenu drugim dvijema kristalografskim osima.

## 6. Zaključak

Elastičnost tri minerala iz grupe pravih tinjaca ispitivana je metodom čistog savijanja. Kako bi se eliminirao utjecaj dimenzije ispitivanih listića na rezultate, rezultati elastičnosti izraženi su u bezdimenzijskoj veličini stupnja savitljivosti ( $\epsilon$ ). Prilikom računanja stupnja savitljivosti iz mjerenih rezultata, korištena je Euler-Bernoullijeva teorija koja zanemaruje smicanje slojeva unutar savijane jedinice. To je moguće primijeniti ili kada je savijanje dovoljno maleno, ili kada je savijano tijelo dovoljno tanko. Zbog toga, bilo je važno prilikom pripreme uzoraka odvojiti što tanje listiće kristala tinjaca.

Također je bilo izrazito važno napraviti što je bilo više moguće mjerenja kako bi se od tih mjerenja mogla izabrati ona reprezentativna. Svi ispitivani uzorci su prirodni pa je tako na većinu mjerenja utjecala prisutnost raznih prijašnjih mehaničkih oštećenja na površini listića kao i prirodne nepravilnosti kristala kao što su prisutnost uklopaka.

Rezultati stupnja savitljivosti dobiveni za ispitivane prave tinjce su:

$$\overline{\epsilon_{LEPIDOLIT}} = 1,259 \pm 0,133, \overline{\epsilon_{BIOTIT}} = 1,210 \pm 0,086 \text{ i } \overline{\epsilon_{MUSKOVIT}} = 1,117 \pm 0,06.$$

Najveći utjecaj na mehanička svojstva pravih tinjaca ima međuslojni kation, koji je u svim ispitivanim uzorcima bio  $K^+$  pa su ostale kristalokemijske razlike između muskovita, biotita i lepidolita bile glavni uzrok različitoj elastičnosti. Muskovit se kao dioktaedrijski tinjac pokazao najmanje elastičnim što se može objasniti većim naprezanjima tetraedrijskog sloja zbog prisutnih vakancija u oktaedrijskom sloju.

Kod lepidolita i biotita glavni parametar zbog kojeg je lepidolit elastičniji mogao bi biti anionski sastav. U kristalnoj strukturi pravih tinjaca posebno je čvrsta apikalna ravnina u kojoj su inače prisutne  $O-H\cdots O$  vodikove veze u kojima kisikov atom iz  $OH^-$  skupine služi kao donor, a jedan od apikalnih kisika akceptor vodikove veze. U lepidolitu je prisutno znatno više fluora na anionskom položaju koji tvori jače  $O-H\cdots F$  vodikove veze u apikalnoj ravnini tetraedrijskih slojeva te tako bolje stabilizira kristalnu strukturu. To je vjerojatno zašto je lepidolit pokazao najveću elastičnost.

## 7. Literatura

Aleksandrov, K.S. i Ryzhova, T.V. (1961): The elastic properties of crystals. *Soviet Physics/Crystallography*, 6.

Bailey, S. W. (1987): Micas. *Reviews in Mineralogy*, Mineralogical Society of America, 13, 1–584.

Baker, S. P., Vinci, R. P. i Arias, T. (2002): Elastic and anelastic behavior of materials in small dimensions. *Mrs Bulletin*. 27 (1), 26–29.

Belen'kiy, G.L., Salayev, E.YU., Suleymanov, R.A. (1988): Deformatsionnyye yavleniya v sloistykh kristallakh [eng. Deformation effects in layer crystals]. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*. 155 (5): 89–127.

Boresi, A. P., Schmidt, R. J. i Sidebottom, O. M. (1993): Advanced mechanics of materials. John Wiley and Sons, New York.

Brigatti, M. F. i Guggenheim, S. (2002): Mica crystal chemistry and the influence of pressure, temperature, and solid solution on atomistic models. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Mineralogical Society of America, 46, 1–97.

Brigatti, M. F. i Mottana, A. (2011): Structure and mineralogy of layer silicates: recent perspectives and new trends. *EMU Notes in Mineralogy*, 11, Poglavlje 1, str. 1 – 71.

Castellanos-Gomez, A., Wojtaszek, M., Tombros, N., Agraït, N., van Wees, B. J. i Rubio-Bollinger, G. (2011): Atomically thin mica flakes and their application as ultrathin insulating substrates for graphene. *Small*, 7, 2491–2497.

Castellanos-Gomez, A., Poot, M., Amor-Amorós, A., Steele, G. A., van der Zant, H. S. J., Agraït, N., i Rubio-Bollinger, G. (2012): Mechanical properties of freely suspended atomically thin dielectric layers of mica. *Nano Research*, 5(8), 550–557.

Caslavsky, J. L. i Vedam, K. (1970): Muscovites with isotropic and anisotropic elasticity in basal plane. *American Mineralogist*, 55 (9-10), 1633–1638.

Chen, H., Zhang, G. P., Wei, Z. X., Cooke, K. M. i Luo, J.A. (2010): Layer-by-layer assembly of sol-gel oxide "Glued" Montmorillonite-zirconia multilayers. *Journal of Materials Chemistry*, 20 (23), 4925–4936.

Gao, J., Guo, W., Geng, H., Hou, X., Shuai, Z. i Jiang, L. (2012): Layer-by-layer removal of insulating few-layer mica flakes for asymmetric ultra-thin nanopore fabrication. *Nano Research*, 5, 99–108.

Kirchhoff, G., Bunsen R. (1861): Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen, *Annalen der Physik und Chemie*, 189 (7), 337–381.

Kudrnovski, D. (1997): Kristalokemija tinjaca iz metamorfnog kompleksa u blizini sela Nežilovo, Makedonija. Magistarski rad, Prirodoslovno – Matematički fakultet i Rudarsko – Geološko – Naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu.

Kunasz, I. A. (2013): Lithium - the Metal of the Future?. *MRS Proceedings*, 1492.

Li, X. D., Chang, W. C., Chao, Y. J., Wang, R. Z. i Chang, M. (2004): Nanoscale structural and mechanical characterization of a natural nanocomposite material: The shell of red abalone. *Nano Letters*, 4 (4), 613–617.

Low, C. G. i Zhang, Q. (2012): Ultra-thin and flat mica as gate dielectric layers. *Small*, 8(14), 2178–2183.

Martin, R. T., Bailey, S. W., Eberl, D. D., Fanning, D. S., Guggenheim, S., Kodama, H., Pevear, D. R., Srodon, J. i Wicks, F. J. (1991): Report of the clay-minerals-society nomenclature committee - revised classification of clay materials. *Clays and Clay Minerals*. 39 (3), 333–335.

Mcneil, L.E. i Grimsditch, M. (1993): Elastic-moduli of muscovite mica. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 5 (11), 1681-1690.

Mercier, P. H. J., Evans, R. J., Rancourt, D. G. (2005): Geometric crystal chemical models for structural analysis of micas and their stacking polytypes. *American Mineralogist*, 90, 382–398.

Palinkaš, L., Kadosa, B., Strmić, S., Pamić, J. i Bermanec, V. (2000): Ar/Ar dating of muscovite and fluid inclusion study of quartz from the pegmatite of Srednja Rijeka, within granitoids of Moslavačka gora Mt., North Croatia. *Geološke vijesti*, PANCARDI skup, Dubrovnik, 1.–3.10.2000. godine.

Rieder, M., Cavazzini, G., D'Yakonov, Y. S., Frank-Kamenetskii, V. A., Gottardi, G., Guggenheim, S., Koval, P. V., Müller, G., Neiva, A. M. R., Radoslovich, E. W., Robert, J.–

- L., Sassi, F. P., Takeda, H., Weiss, Z. i Wones, D. R. (1998): Nomenclature of the micas. *Clays and Clay Minerals*, 46, 586–595.
- Slovenec, D. (1983): The effect of absorption on X-ray diffraction Weissenberg patterns of epitactically overgrown biotite polytypes. *Geološki vijesnik*, 36, 219–222.
- Slovenec, D. i Bermanec, V. (2006): Sistematska mineralogija – mineralogija silikata. Drugo izdanje. Denona, Zagreb, str. 183–215.
- Takeda, H., Ross, M. (1995): Mica polytypism: Identification and origin. *American Mineralogist*, 80, 715–724.
- Tang, Z. Y., Kotov, N. A., Magonov, S. i Ozturk, B. (2003): Nanostructured artificial nacre. *Nature Materials*, 2 (6), 413–418.
- Timoshenko, S. (1930): Strength of Materials, Part 1, Elementary theory and Problems. D. van Nostrand Company, Inc., Toronto, New York, London, 359.
- Timoshenko, S. i Woinowsky-Krieger, S. (1959): Theory of plates and shells. McGraw-Hill.
- Vacher, R. i Boyer, L. (1972): Brillouin-scattering - a tool for measurement of elastic and photoelastic constants. *Physical Review B*, 6 (2), 639–673.
- Vaughan, M.T. i Guggenheim, S. (1986): Elasticity of muscovite and its relationship to crystal-structure. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets*, 91 (B5), 4657-4664.
- Yin, H. (2010): Nanomechanics of muscovite subjected to nanoindentation and the pertinent indentation size effect. *LSU Master's Thesis*, 3857.