

Karakterizacija metamiktih minerala kompleksnih kristalokemijskih svojstava primjer allanita

Čobić, Andrea

Doctoral thesis / Disertacija

2015

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:217:876230>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-07**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno – matematički fakultet

Andrea Čobić

**Karakterizacija metamiktnih minerala
kompleksnih kristalokemijskih
svojstava – primjer allanita**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2015.



University of Zagreb

Faculty of Science

Andrea Čobić

**Characterization of metamict minerals
with complex crystal-chemical
properties – allanite example**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2015



Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno – matematički fakultet

Andrea Čobić

**Karakterizacija metamiktnih minerala
kompleksnih kristalokemijskih
svojstava – primjer allanita**

DOKTORSKI RAD

Mentor: Dr. sc. Vladimir Bermanec, redoviti profesor

Zagreb, 2015.



University of Zagreb

Faculty of Science

Andrea Čobić

**Characterization of metamict minerals
with complex crystal-chemical
properties – allanite example**

DOCTORAL THESIS

Supervisor: PhD Vladimir Bermanec, professor

Zagreb, 2015

Ova doktorska disertacija je izrađena pod vodstvom prof. dr. sc. Vladimira Bermanca, u
sklopu Poslijediplomskog studija Geologije na
Prirodoslovno – matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

ZAHVALE

Dugujem veliku zahvalu svima koji su nesebično pomogli prilikom izrade ove disertacije. Posebno se zahvaljujem sljedećim osobama:

Mentoru akademiku Vladimiru Bermancu na prilici, ukazanom povjerenju i slobodi prilikom izrade rada, kao i na temi, te korisnim sugestijama i raspravama.

Članovima komisije za ocjenu i obranu rada:

- izv. prof. dr.sc. Nenadu Tomašiću na neiscrpnom strpljenju, odgovoru na svih milijun pitanja, konstruktivnim i korisnim savjetima, a najviše na prijateljstvu i podršci.
- dr. sc. Andreji Gajović, znanstvenoj savjetnici, na ramanskim analizama, pomoći i korisnim savjetima prilikom njihove interpretacije.
- prof. dr. sc. Goranu Kniewaldu na korisnim savjetima u oblikovanju završne verzije rada.
- akademiku Stanku Popoviću na korisnim savjetima kod dilema prilikom računanja parametara iz rentgenografskih podataka.
- prof. dr. sc. Darku Tibljašu na korisnim komentarima i savjetima.

Dr. sc. Mariani Klementovoj s Češke akademije znanosti u Pragu na nesebično utrošenom vremenu na moje obučavanje prilikom rada na transimijском elektrоnskom mikroskopu. Iznimno sam joj zahvalna na omogućavanju nesmetanog i neograničenog korištenja instrumenta i svih ostalih resursa potrebnih prilikom rada na TEM-u.

Dr. sc. Milanu Drábeku s Geološkog instituta u Pragu sam također iznimno zahvalna za ustupanje opreme na kojoj su provedeni eksperimenti u hidrotermalnim uvjetima.

Dr. sc. Radeku Škodi s Masarykovog sveučilišta u Brnu na mikroanalizama elektrоnskom sondom.

Dr. sc. Catherine McCammon s Geološkog instituta u Bayreuthu na analizama Mössbauerovom spektroskopijom i njihovoj interpretaciji.

Dr. sc. Maši Rajić-Linarić iz Plive na termogravimetrijskim analizama, te pomoći u interpretaciji istih.

Dr. sc. Jiří Ploceku s Češke akademije znanosti u Pragu na ustupanju opreme za potrebe eksperimentalnog tretmana uzoraka u inertnim i reduktivnim uvjetima.

Dr. sc. Tomášu Bílý iz nuklearnog reaktora Vrabac s Češkog tehničkog sveučilišta u Pragu koji je nesebično utrošio 80% energije od ukupne godišnje potrošnje na uništavanje mojih uzoraka.

Naiskrenije se zahvaljujem svim kolegama s Mineraloško – petrografskog zavoda na pomoći i podršci.

Najveća zahvala naravno ide mojoj obitelji i prijateljima, poglavito Ivanu, na nesebičnoj i stalnoj podršci, ljubavi i strpljenju.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
1.1. Cilj istraživanja.....	2
2. OPĆI DIO	3
2.1. Grupa epidota	3
2.2. Nomenklatura podgrupe allanita	4
2.2. Metamiktini minerali	6
2.2.1 Kratki povijesni pregled istraživanja metamiktinih minerala	6
2.2.2. Uzroci metamiktizacije	12
2.2.3. Metode rekristalizacije.....	13
2.2.4. Mehanizmi rekristalizacije.....	13
2.2.5. Amorfizacija kristalne strukture	14
3. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA.....	16
3.1. Istraživani uzorci	16
3.2. Eksperimentalna procedura	16
3.3. Difrakcija rentgenskih zraka (XRD).....	21
3.3.1. Izračun parametara jedinične ćelije	21
3.3.2. Izračun veličine kristalita i naprezanja u strukturi	22
3.3.3. Instrumentalni uvjeti	23
3.4. Vibracijska spektroskopija	24
3.4.1. Infracrvena spektroskopija (IR)	24
3.4.2. Ramanova spektroskopija (RS).....	27
3.5. Mössbauerova spektroskopija (MS)	28
3.5.1. Instrumentalni uvjeti	29
3.6. Mikroanaliza elektronskom sondom (EPMA).....	29
3.6.1. Instrumentalni uvjeti	30
3.7. Transmisijska elektronska mikroskopija (TEM).....	31
3.7.1. Visokorazlučujuća transmisijska elektronska mikroskopija (HRTEM)	31
3.7.2. Elektronska difrakcija u odabranome području (SAED).....	31
3.7.3. Instrumentalni uvjeti	32
3.8. Metode termičke analize.....	34
3.8.1. Instrumentalni uvjeti	34
4. REZULTATI.....	35
4.1. Rezultati analize difrakcijom rentgenskih zraka	35

4.2. Rezultati analize infracrvenom spektroskopijom	59
4.3. Rezultati analize Ramanovom spektroskopijom	75
4.4. Rezultati analize Mössbauerovom spektroskopijom	83
4.5. Rezultati mikroanalize elektronskom sondom	84
4.6. Rezultati analize transmisijskom elektronskom mikroskopijom.....	86
4.7. Rezultati analize termičkim metodama	111
5. RASPRAVA.....	118
5.1. Rekrystalizacija žarenjem na zraku	121
5.2. Rekrystalizacija u uvjetima inertne i reduktivne atmosfere	141
5.3. Rekrystalizacija u hidrotermalnim uvjetima	146
5.4. Amorfizacija kristalne strukture kristaliziranog allanita	164
6. ZAKLJUČAK.....	165
7. PROŠIRENI SAŽETAK	167
8. SUMMARY	173
LITERATURA	178
POPIS SLIKA U TEKSTU.....	183
POPIS TABLICA U TEKSTU	193
PRILOZI	XI
ŽIVOTOPIS	XLIII
POPIS OBJAVLJENIH RADOVA.....	XLIV

KRATICE I KORIŠTENI POJMOVI

a, b, c – kristalografske osi *a, b* i *c*

amorfno – odnosi se na kondenziranu tvar koja nema prostornu periodičnost atoma ili iona

BF (eng. *bright field*) – svijetlo polje

DCS (eng. *differential scanning calorimetry*) – diferencijalna pretražna kalorimetrija

EDS (eng. *energy-dispersive X-ray spectrometry*) – energijski razlučujuća rendgenska spektrometrija

HRTEM (eng. *high resolution transmission electron microscopy*) - visokorazlučujuća transimijaska elektronska mikroskopija

kristalna struktura – prostorni periodični raspored strukturnih motiva u kristalu, sastavljenih od atoma, iona ili molekula, uz definiranje vrste pojedinih atoma i njihovih koordinata, naravi i duljine njihovih međusobnih kemijskih veza, kutova između veza, njihove koordinacije, parametara jedinične ćelije te simetrijskih elemenata koji određuju prostornu grupu kristala

kristalit – jedinični kristal od mikrometarskih do nanometarskih dimenzija

metamiktno – odnosi se na minerale koji su bili kristalizirani, ali je došlo do oštećenja njihove kristalne strukture. Ubrajaju se u amorfne tvari.

p.g. – prostorna grupa

REE (eng. *rare earth elements*) – elementi rijetkih zemalja

SAED (eng. *selected area electron diffraction*) - elektronska difrakcija u odabranome području

TGA (eng. *thermogravimetry analysis*) – termogravimetrijska analiza

Dio definicija preuzet iz:

Popović, S., Tonejc, A., Mihaljević, M. (2014): Rječnik kristalografije, fizike kondenzirane tvari i fizike materijala. Institut za hrvatski jezik i jezikoslovlje, Zagreb, 243. str.

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Doktorska disertacija

KARAKTERIZACIJA METAMIKTNIH MINERALA KOMPLEKSNIH
KRISTALOKEMIJSKIH SVOJSTAVA – PRIMJER ALLANITA

Andrea Čobić

Rad je izrađen u Mineraloško-petrografskom zavodu Geološkog odsjeka, Prirodoslovno –
matematički fakultet, Horvatovac 95, 10 000 Zagreb

Sažetak: Rekristalizacija uzoraka allanita različitog stupnja metamiktности je inducirana žarenjem uzoraka na zraku, te u uvjetima inertne i reduktivne atmosfere na odabranim temperaturama. Do 800°C metamiktни uzorci allanita djelomično rekristaliziraju u kristalnu strukturu allanita, no kod jače metamiktних uzoraka već na ovoj temperaturi dolazi do pojavljivanja novih faza, cerijanita i hematita. Zbog oksidacije Fe^{2+} i Ce^{3+} , te posljedično otpuštanja OH^- aniona, u danim uvjetima, nemoguće je ostvariti potpunu rekristalizaciju, a na višim temperaturama ($> 900^\circ C$) kristalna struktura allanita se u potpunosti raspada na jednostavnije okside (cerijanit, hematit), fosfate (britholit) i silikate (anortit). Iz tog razloga su odabrani uzorci hidrotermalno tretirani na nižim (150 -250°C), te višim (400-800°C) temperaturama na kojima dolazi do potpune rekristalizacije metamiktних uzoraka allanita, neovisno o stupnju metamiktности, bez pojave dodatnih faza. Jedan uzorak allanita je podvrgnut „bombardiranju“ neutronima radi rušenja kristalne strukture, što je djelomično uspješno izvršeno. Svi procesi su praćeni difrakcijom rentgenskih zraka na prahu, visokorazlučujućom transmisijom elektronskom mikroskopijom, te elektronskom difrakcijom, IR, Raman i Mössbauer spektroskopijom te termičkim metodama.

Ključne riječi: allanit, kompleksna kristalokemijska svojstva, metamiktizacija, rekristalizacija

Rad sadrži: 193 + XLVII stranica, 160 slika, 11 tablica, 112 literaturnih navoda, 25 priloga s 40 tablica

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je pohranjen u: Središnjoj geološkoj knjižnici, Horvatovac 102a, Zagreb

Mentor: Dr.sc. Vladimir Bermanec, redoviti profesor, akademik, PMF

Ocjenjivači: Dr.sc. Nenad Tomašić, izvanredni profesor, PMF
Dr.sc. Goran Kniewald, znanstveni savjetnik, naslovni redoviti profesor, Institut Ruđer Bošković
Dr.sc. Andreja Gajović, znanstvena savjetnica, Institut Ruđer Bošković

Rad prihvaćen: 08. svibnja 2015.

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

Doctoral Thesis

CHARACTERIZATION OF METAMICT MINERALS WITH COMPLEX CRYSTAL-
CHEMICAL PROPERTIES – ALLANITE EXAMPLE

Andrea Čobić

Thesis completed in Division of Mineralogy and Petrology, Department of Geology, Faculty of Science, Horvatovac 95, 10 000 Zagreb

Abstract: Recrystallization of allanite with different degrees of metamictization is induced by annealing of samples in air, inert and reductive atmosphere at chosen temperatures. Up to 800°C metamict samples of allanite partially recrystallize to allanite crystal structure, but with heavily metamictized samples, already at these temperatures, new phases such as cerianite and hematite, occur. It is impossible to accomplish complete recrystallization in these conditions due to oxidation of Fe²⁺ and Ce³⁺, and escape of OH⁻ anion from the structure, and at higher temperatures (> 900°C), allanite crystal structure breaks down to a mixture of simple oxides (cerianite and hematite), phosphate (britholite) and silicate (anorthite). Thus, chosen samples were hydrothermally treated at lower (150 -250°C), and higher (400-800°C) temperatures when complete recrystallization, without additional phases and regardless of the degree of metamictization, occurs. One allanite sample was bombarded with neutron flux, in order to destroy its crystal structure, what was partially accomplished. All processes were monitored by X-ray powder diffraction, high-resolution transmission electron microscopy coupled with electron diffraction, IR, Raman and Mössbauer spectroscopy, and thermal methods.

Keywords: allanite, complex crystal-chemical properties, metamictization, recrystallization

Thesis contains: 193 + XLVII pages, 160 images, 11 tables, 112 references, 25 appendixes with 40 tables

Original in: Croatian

Thesis deposited in: Central Geology library, Horvatovac 102a, Zagreb

Supervisor: PhD Vladimir Bermanec, professor, academician, Faculty of Science

Reviewers: PhD Nenad Tomašić, associate professor, Faculty of Science
PhD Goran Kniewald, senior scientist, adjunct professor, Ruđer Bošković Institute
PhD Andreja Gajović, senior scientist, Ruđer Bošković Institute

Thesis accepted: May 8, 2015

1. UVOD

Mineral je element ili kemijski spoj koji je u pravilu kristaliziran. Metamiktini mineral, nasuprot tome, je amorfiziran te već u tom osnovnom uvjetu odstupa od stroge definicije minerala. No, metamiktini minerali za koje se može dokazati da su prije metamiktizacije bili kristalinični se smatraju mineralom (NICKEL, 1995). Stoga su od samog otkrića metamiktini minerali predstavljali zanimljivu pojavu u mineralnom svijetu. Postavljalo se pitanje zašto su ti minerali postali metamiktini, da li je i kako taj proces moguće spriječiti ili ga obrnuti.

U novije vrijeme, metamiktini minerali predstavljaju dobru osnovu u istraživanju materijala za odlaganje nuklearnog otpada jer predstavljaju njihove prirodne analoge. Na taj način je najjednostavnije vidjeti kakav utjecaj ima radioaktivni raspad elemenata na minerale različitih kristalokemijskih svojstava te, analogno tome, na različite ostale umjetne materijale. Također su pogodni za datiranje s obzirom da sadrže radioaktivne elemente, i to Th-Pb i U-Pb metodama.

Veliki broj metamiktinih minerala je od njihovog otkrića do danas dobro istražen, premda uglavnom oni relativno jednostavnih kristalokemijskih svojstava. Problem u istraživanju predstavljaju metamiktini minerali kompleksnih kristalokemijskih svojstava, tj. složenih kristalnih struktura i složenog kemijskog sastava. Dodatni problem predstavljaju metamiktini minerali koji sadrže hidroksilne skupine u kristalnoj strukturi, a koje prilikom klasične rekristalizacije zagrijavanjem na temperaturama znatno većim od 100°C izlaze iz kristalne strukture, te je istu nemoguće obnoviti u potpunosti, već se raspada tj. nastaju nove faze.

Minerali podgrupe allanita su tipični predstavnici metamiktinih minerala kompleksnih kristalokemijskih svojstava. Učestalo se pronalaze u metamiktinom stanju, kristalna struktura im je kompleksna, kao i kemijski sastav – sadrže LREE, radioaktivne elemente (učestalo Th, rijetko U), cijeli niz divalentnih i trovalentnih kationa, te hidroksilne skupine. Zbog navedenih svojstava minerala podgrupe allanita, nemoguće ih je klasičnim zagrijavanjem na zraku rekristalizirati u potpunosti, te se pristup istraživanjima minerala ovakvim i sličnim svojstvima mora izmijeniti da bi istraživanja dala željene rezultate, a to je obnavljanje provibitne kristalne strukture (potpuna rekristalizaciju).

1.1. CILJ ISTRAŽIVANJA

Značaj istraživanja minerala podgrupe allanita leži u nekoliko stavki. Detaljnim i preciznim istraživanjima kristalokemijskih svojstava minerala ove podgrupe, uvodi se red u sistematizaciju i nomenklaturu ove ionako već brojne podgrupe, kao i grupe (epidota). Nadalje, allanit je često u pojedinim stijenama, kao akcesorni mineral, pogodan za određivanje starosti, bilo starosti kristalizacije ili nekog procesa. Također, rezultati istraživanja mogu poslužiti pri određivanjima stabilnosti pojedinih struktura pod utjecajem različitih doza radioaktivnog zračenja što ima direktnu primjenu u pripremi materijala za odlaganje radioaktivnog otpada.

S obzirom da je allanit mineral kompleksnih kristalokemijskih svojstava koji povrh toga sadrži hidroksilne skupine, uobičajene metode rekristalizacije (žarenje pri određenim temperaturama) ne rezultiraju potpunom rekristalizacijom. Pri višim temperaturama dolazi do raspada kristalne strukture koji je rezultat dva procesa: oksidacije pojedinih elemenata u strukturi i gubitka hidroksilnih skupina. Iz tog razloga, uvodi se nova eksperimentalna metoda rekristalizacije u hidrotermalnim uvjetima, ali isto tako uzorci referentno žareni i u uvjetima inertne i blago reduktivne atmosfere. Također, uzorci prirodnog kristaliziranog, nemetamiktinog allanita su podvrgnuti snopu neutronske zračenja. Osnovni cilj rada je stoga primarno vezan uz procjenu uspješnosti eksperimentalnih metoda u rekristalizaciji (poglavito hidrotermalne rekristalizacije), ali i oštećivanju/amorfizaciji kristalne strukture allanita, korištenjem različitih instrumentalnih metoda.

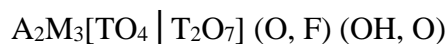
Osnovni parametri proučavani u svezi procjene uspješnosti pojedine eksperimentalne metode su brzina, učinkovitost i tijek (u smislu da li dolazi do potpune rekristalizacije, raspada kristalne strukture na povišenim temperaturama ili pojave novih faza), te dominantni mehanizmi rekristalizacije, odnosno amorfizacije kristalne strukture allanita. Iz danih parametara cilj je utvrditi da li postoje razlike u ponašanju metamiktinog uzoraka allanita tijekom eksperimentalnih procedura s obzirom na stupanj metamiktizacije.

Uz navedeno, cilj je također i procijeniti učinkovitost pojedine kao i sveukupnu učinkovitost instrumentalnih metoda u istraživanju metamiktinog minerala kompleksnih kristalokemijskih svojstava.

2. OPĆI DIO

2.1. GRUPA EPIDOTA

Minerali grupe epidota pripadaju tipu sorosilikata, što znači da su glavne gradbene jedinice $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ grupe, no prisutne su i $[\text{SiO}_4]^{4-}$ grupe. Kristaliziraju u monoklinskom sustava, p.g. $P2_1/m$. Opća formula minerala grupe je:



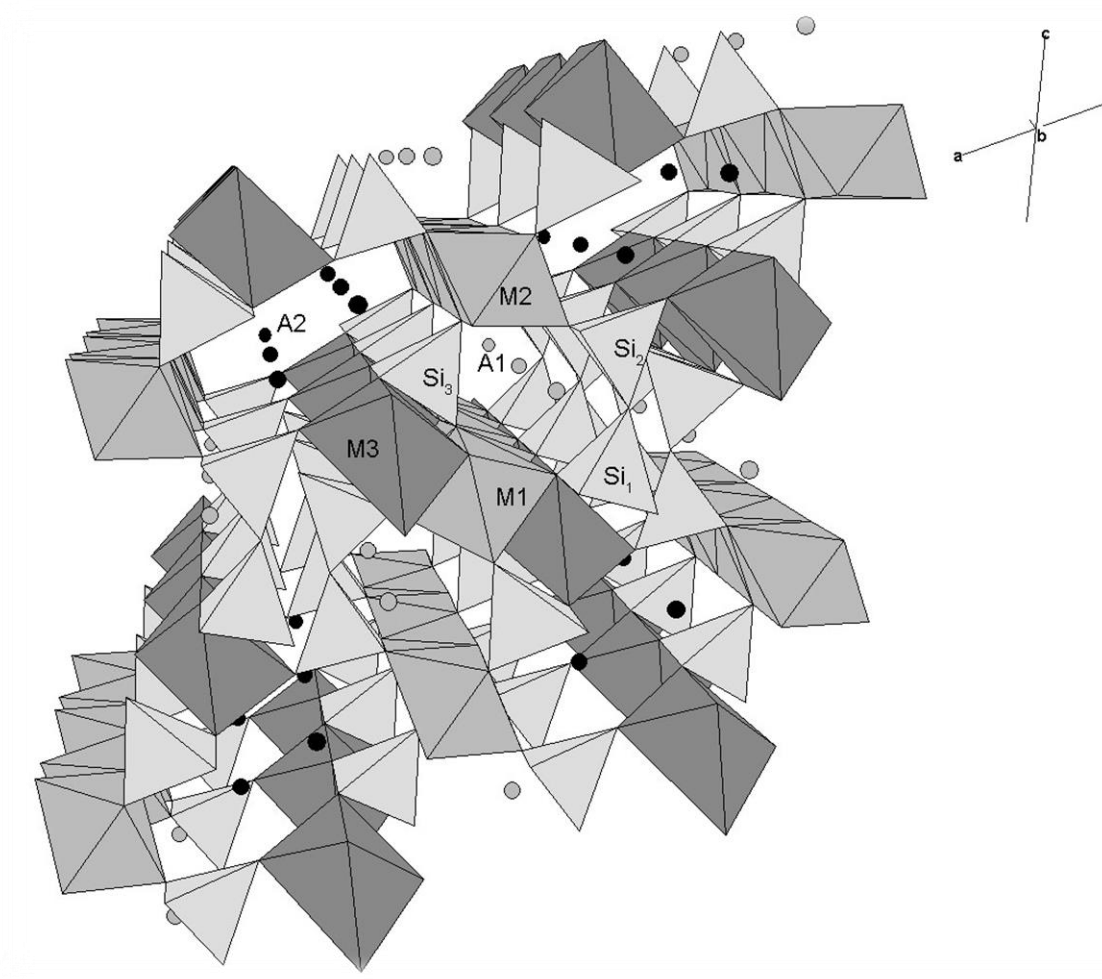
gdje su: **A** = Ca, REE, Th, U, Na, Sr, Pb; **M** = Al, Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg, Mn^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , V^{3+} ; **T** = Si, Al, P (**DOLLASE**, 1971).

Kationski položaji A obuhvaćaju dva različita položaja, A1 i A2, u koje se smještaju veliki kationi. Koordinacija A1 položaja je 9, dok je koordinacija A2 položaja 10, uz iznimku kod allanita gdje je koordinacija tog položaja 11 kao posljedica akomodacije velikih kationa REE (**DOLLASE**, 1971).

Kationski položaji M obuhvaćaju tri različita, oktaedrijski koordinirana položaja – M1, M2 i M3. Položaj M2 najmanje, dok M3 najviše odstupa od pravilne oktaedrijske koordinacije (**DOLLASE**, 1971) što je najizraženije kod članova s velikim kationima, npr. Fe^{2+} (kao npr. allanit).

Kationski položaji T su tetraedrijski koordinirana tri položaja, T1, T2 i T3, koji uglavnom akomodiraju Si pa se još nazivaju Si1, Si2 i Si3 položaji. Si3 može značajno odstupati od idealne tetraedrijske koordinacije (**DOLLASE**, 1971) stoga što dijeli po jedan rub s A1 i A2 položajima.

Kristalnu strukturu grupe epidota (slika 1) čine jednostruki lanci M2 oktaedara međusobno povezanih preko jednog ruba te paralelnih *b*. Također, paralelno s *b* se nalaze i kompleksni lanci M1-M3 oktaedara, međusobno poslaganih slijedeći cik-cak obrazac tako da jedan M3 oktaedar dijeli po jedan brid s dva M1 oktaedra. M2 i M1-M3 oktaedri su međusobno povezani preko $[\text{SiO}_4]^{4-}$ i $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ grupa s kojima dijele samo vrhove, ali ne i bridove. Na taj način nastaju velike šupljine koje tvore A1 i A2 položaje.



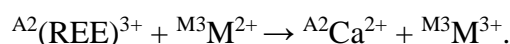
Slika 1. Kristalna struktura minerala grupe epidota (prema **DOLLASE** (1971))

2.2. NOMENKLATURA PODGRUPE ALLANITA

Grupa epidota se dijeli na tri podgrupe: epidota, allanita i dollaseita.

Prvi opisani mineral iz podgrupe allanita, te drugi iz grupe epidota koji je zadržao svoje ime, je **allanit**. Nazvan je u čast škotskog mineraloga Thomasa Allana (1777.-1833.) koji je i otkrio mineral. Isprva je mislio da se radi o gadolinitu (**ALLAN**, 1808), no nekoliko godina kasnije, u nastojanju da ekstrahira itrij iz istih uzoraka, **THOMSON** (1810) zaključuje da se radi o novoj mineralnoj vrsti te mineral naziva allanitom. Razlikovanja zasebnih vrsta allanita je došlo kasnije, nakon spoznaje o postojanju elemenata rijetkih zemalja (REE), te nastojanjem da se uvede red u nomenklaturu velikog broja mineralnih vrsta koje sadrže REE. **LEVINSON** (1966) i **BAYLISS & LEVINSON** (1988) predlažu uvođenje nastavka, koji će označavati dominantni REE u pojedinom mineralu (pr. allanit-(Ce)) što se danas i naziva Levinsonovim nastavkom.

Minerali podgrupe allanita se definiraju kao minerali grupe epidota bogati elementima rijetkih zemalja. Izvode se iz klinozoisita homovalentnim te jednom heterovalentom zamjenom tipa:



Dominantne valencije elemenata na položajima u kristalnoj strukturi allanita su stoga:

A1 = M²⁺, A2 = M³⁺, M1 = M³⁺, M2 = M³⁺, M3 = M²⁺, O4 = O²⁻, O10 = (OH)⁻, a da bi se mineral klasificirao kao član podgrupe allanita, mora zadovoljavati uvjete:

$$[M^{3+} + M^{4+}]_{A2} > 0.50, [M^{2+}]_{M3} > 0.50.$$

Prihvaćeni članovi podgrupe allanita su navedeni u tablici 1 (ARMBRUSTER *et al.*, 2006).

Tablica 1. Prihvaćeni članovi podgrupe allanita (podebljano) s prijedlozima naziva mogućih novih članova podgrupe (ARMBRUSTER *et al.*, 2006)

NAZIV	A1	A2	M1	M2	M3	O4	O10
ALLANIT – (Ce), -(La), -(Y), -(Nd)	Ca	(REE) ³⁺	Al	Al	Fe ²⁺	O	OH
FERRIALLANIT – (Ce)	Ca	Ce ³⁺	Fe ³⁺	Al	Fe ²⁺	O	OH
VANADOALLANIT-(REE)	Ca	(REE) ³⁺	V ³⁺	Al	Fe ²⁺	O	OH
VANADOALLANIT-(La)*	Ca	La	V ³⁺	Al	Fe ²⁺	O	OH
KROMOALLANIT-(REE)	Ca	(REE) ³⁺	Cr ³⁺	Al	Fe ²⁺	O	OH
DISSAKISIT - (Ce), - (La)	Ca	(REE) ³⁺	Al	Al	Mg	O	OH
FERRIDISSAKISIT – (REE)	Ca	(REE) ³⁺	Fe ³⁺	Al	Mg	O	OH
VANADODISSAKISIT – (REE)	Ca	(REE) ³⁺	V ³⁺	Al	Mg	O	OH
MANGANODISSAKISIT – (REE)	Ca	(REE) ³⁺	Mn ³⁺	Al	Mg	O	OH
KROMODISSAKISIT – (REE)	Ca	(REE) ³⁺	Cr ³⁺	Al	Mg	O	OH
ANDROSIT – (REE) (REDEFINIRAN)	Mn ²⁺	(REE) ³⁺	Al	Al	Mn ²⁺	O	OH
MANGANOANDROSIT – (La), - (Ce)	Mn ²⁺	(REE) ³⁺	Mn ³⁺	Al	Mn ²⁺	O	OH
FERRIANDROSIT – (REE)	Mn ²⁺	(REE) ³⁺	Fe ³⁺	Al	Mn ²⁺	O	OH
VANADOANDROSIT – (Ce)	Mn ²⁺	Ce ³⁺	V ³⁺	Al	Mn ²⁺	O	OH
KROMOANDROSIT – (REE)	Mn ²⁺	(REE) ³⁺	Cr ³⁺	Al	Mn ²⁺	O	OH
NOVI KORIJENI IMENA KRAJNJIH ČLANOVA KOJI JOŠ NISU PRONAĐENI U PRIRODI	Ca	(REE) ³⁺	Al	Al	Mn ²⁺	O	OH
	Ca	(REE) ³⁺	Fe ³⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	O	OH
	Mn ²⁺	(REE) ³⁺	Al	Al	Mg ²⁺	O	OH
	Mn ²⁺	(REE) ³⁺	Al	Al	Fe ²⁺	O	OH

*NAGASHIMA *et al.* (2013)

2.2. METAMIKTNI MINERALI

2.2.1 KRATKI POVIJESNI PREGLED ISTRAŽIVANJA METAMIKTNIH MINERALA

Jedan od najznačajnijih znanstvenika svog doba, JÖNS JACOB BERZELIUS je još 1814. godine zamijetio neobično ponašanje minerala koji sadrže radioaktivne elemente Th i U, konkretno gadolinita ($(\text{REE})_2\text{FeBe}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$) (BERZELIUS, 1815). Naime, uočio je da prilikom zagrijavanja takvi minerali sjaje te otpuštaju, ponekad i vrlo burno, velike količine energije te je takvo ponašanje minerala nazvano pirognomskim. Prva definicija pojma METAMIKTNI MINERAL potječe iz 1893. godine, te je ponovljena 1915. godine, a djelomično se temeljila na saznanju da postoji velika skupina minerala koji pokazuju pirognomsko ponašanje. BRØGGER (1915) je, na kraju teksta u kojem objašnjava pojam „amorfan“, definirao metamiktini mineral kao amorfnu tvar koja je prije bila kristalinična. Kao dokaze kristaliničnosti navodi očuvane kristalne plohe, dok su dokazi za amorfno stanje smanjena specifična gustoća u odnosu na nemetamiktne primjerke iste vrste, staklasti sjaj, nepravilni lom i izotropnost materijala u optičkom mikroskopu. Osim navedenog, BRØGGER u svom radu nagađa da su uzroci procesa „vanjski“ te pretpostavlja da bi složenije strukture mogle biti podložnije procesu metamiktizacije što se može smatrati *prvim* literaturnim zapisom o složenosti strukture kao uzroka metamiktizacije.

Preokret u istraživanju metamiktinih minerala dolazi početkom 20. stoljeća (1896. godine) otkrićem radioaktivnosti. Uzimajući u obzir proces radioaktivnosti, HAMBERG (1913) je prvi predložio mogućnost da je metamiktizacija posljedica radioaktivnog raspada elemenata tj. prijelaz iz periodičnog u aperiodično stanje uzrokovano α -česticama (preuzeto iz PABST (1952)).

Drugo značajno otkriće koje pridonosi istraživanjima kako ostalih tako i metamiktinih minerala je otkriće rentgenskih zraka 1895. Istraživanja metamiktinih minerala difrakcijom rentgenskih zraka započinju kad VEGARD (1916) snima uzorak torita (ThSiO_4) te zamjećuje nedostatak difrakcijskih linija. Upravo nedostatak istih naveo ga je na zaključak da je mineral ili metamiktan ili sitno kristaliničan.

MÜGGE (1922) je prvi pokušao narušiti kristalnu strukturu minerala izlažući kristal allanita radijevim emanacijama kroz godinu dana, no nije zamijetio nikakvu promjenu (preuzeto iz PABST (1952)). STACKELBERG & ROTTENBACH (1940a), (1940b) su pokušali povezati amorfizaciju strukture te smanjenje gustoće, indeksa loma i dvoloma s povećanjem doze α -zračenja, bombardiranjem tankih pločica cirkona α -česticama radona kroz četiri mjeseca da bi

dokazali svoje tvrdnje. Pokusi nisu poslužili svrsi jer su pločice puknule, ali je to nedvojbeno bio među prvim pokušajima izmjene kristalne strukture uz pomoć „ionskih zraka“ tj. pokušaj direktnog dokazivanja utjecaja radioaktivnog zračenja na raspad kristalne strukture.

Pedesetih godina 20. – og stoljeća, nakon kratkotrajnog zatišja, ponovno se vrlo aktivno počinje istraživati područje metamiktnih minerala.

Standardna i osnovna metoda u istraživanju metamiktnih minerala je metoda rentgenske difrakcije koja je vrlo rano uvedena u takvim istraživanjima (ARNOTT, 1950, BERMAN, 1955, LIMA-DE-FARIA, 1958, 1962). Da bi se metamiktni mineral mogao definirati, potrebno je obnoviti kristalnu strukturu takvog materijala. Stoga se uvodi metoda rekristalizacije minerala zagrijavanjem u različitim atmosferama (ARNOTT, 1950, PABST, 1952, BERMAN, 1955, LIMA-DE-FARIA, 1958, 1962, ADAMS & SHARP, 1970). BERMAN (1955) je rekristalizirao veći broj metamiktnih minerala (allanit, brannerit, cirkon, davidit, euksenit, fergusonit, samarskit, torit), te je zaključio da je tijekom rekristalizacije moguće da se kod pojedinih minerala javljaju kristalne strukture različite od originalnih (npr. fergusonit) ili se kristalna struktura minerala raspada (npr. allanit iznad 850°C) na nove, uglavnom jednostavnije, faze. Osim toga, definirao je metamiktni mineral kao *nekristalinični pseudomorfn materijala koji je izvorno bio kristaliziran*, te navodi da je uzrok metamiktizacije radiokativni raspad elemenata koje svaki metamiktni mineral sadrži. U tom razdoblju su određene i temperature rekristalizacije brojnih metamiktnih minerala (LIMA-DE-FARIA, 1958, 1962) kao što su allanit, euksenit, perrierit, piroklor, samarskit te drugi.

HOLLAND & KULP (1950) su razmatrali upotrebu metamiktnih minerala u *geokronologiji*. Navode da bi se uz pomoć mjerenja energije oslobođene tijekom rekristalizacije metamiktnog minerala, a koja je izmjerena diferencijalnom termalnom analizom, mogla odrediti starost nekog metamiktnog minerala. Pretpostavljaju da je oslobođena energija ekvivalentna energiji potrebnoj da bi se mineral metamiktizirao, a uz taj podatak, smatraju da bi bilo potrebno još poznavati i prirodenu stabilnost minerala, te α -aktivnost minerala. Isti istraživači nastavljaju svoj rad (KULP *et al.*, 1952) te na istu temu donose nekoliko zaključaka:

- ako su poznati aktivnost α – čestica i stupanj razorenosti kristalne strukture, moguće je izračunati starost,
- DTA metoda se može iskoristiti za određivanje stupnja razorenosti kristalne strukture pod uvjetom da je broj razorenih kemijskih veza po gramu dovoljno velik,

- razorenost strukture uzoraka određene starosti se povećava proporcionalno aktivnosti α – čestica pod uvjetom da starost uzoraka nije prevelika,
- provođenjem detaljnijih i kvantitativnih analiza svih faza u uzorku, veličine kristalita te prirode zamjena u svakoj fazi, starost uzorka bi se mogla odrediti relativno točno (uzorci bi trebali biti svježi, ne izmijenjeni, a analize bi se provodile uz pretpostavku da je utjecaj temperature na uzorke nakon njihove kristalizacije bio zanemariv).

U isto vrijeme, **PABST** (1952) je proveo prvu detaljniju i sistematiziraniju studiju metamiktinih minerala te je iznio u prvi plan pitanja vezana uz *stabilnost pojedinih struktura* izloženih radijaciji. Tako navodi da su dvije polimorfne modifikacije ThSiO_4 različito podložne procesima metamiktizacije ovisno o strukturi: modifikacija sa strukturom tipa cirkona - više (torit – učestalo je djelomično ili potpuno metamiktan), dok ona sa strukturom tipa monacita - manje (huttonit – uvijek je kristaliziran). Utočnjavanje struktura polimorfni modifikacija ThSiO_4 je pokazalo da vjerojatno veliki utjecaj na podložnost kristalne strukture torita metamiktizaciji imaju šupljine koje čine kanale u koje se može smještati adsorbirana voda te ona potom može igrati veliku ulogu u procesu metamiktizacije (**TAYLOR & EWING**, 1978) i/ili spriječiti rekristalizaciju kristalne strukture metamiktinog torita (**EWING**, 1994). Također, **PABST** (1952) navodi da jako ionski spojevi nisu poznati kao metamiktini minerali, te napominje da zračenja iz prirodnog izvora neće uvijek metamiktizirati mineral gdje kao dokaze navodi potpuno kristalni torijanit i pehblendu. Razmatrao je i određivanje vremena koje je potrebno da se određeni mineral metamiktizira za što je uveo dvije pretpostavke: 1) sva energija nastala radioaktivnim raspadom elemenata se troši na razaranje strukture; 2) „energija prijelaza“ iz metamiktinog u kristalno stanje jednaka je energiji potrebnoj za prijelaz iz kristalnog u metamiktin stanje. Na temelju ovih pretpostavki je izračunao da bi za metamiktizaciju gadolinita iz Ytterbyja s težinskim udjelom ThO_2 od 0,41% bilo potrebno 110 000 godina. Na temelju ovog, a i drugih, izračuna zaključio je da je pretpostavka, prema kojoj se sva energija nastala radioaktivnim raspadom troši na metamiktizaciju uzorka, pogrešna te su i procijenjeni vremenski periodi netočni. U ovom detaljnom istraživanju je sumirano nekoliko bitnih faktora za procese metamiktizacije, a koji se još i danas istražuju (ovisnost metamiktizacije o kristalnoj strukturi, utjecaj atmosfere na rekristalizaciju (oboje na primjeru torita i huttonita), hidrataciju metamiktinog materijala te alteracije kemijskog sastava u takvom materijalu kao posljedice hidratacije. Rad je zaključen razmatranjem ideje o amorfizaciji strukture bombardiranjem pomoću α -čestica za koju bi sintetski proizvedeni torit i huttonit bili odlični kandidati.

HOLLAND & GOTTFRIED (1955) su vrlo detaljno istražili povezanost štete izazvane radioaktivnim zračenjem s povećanjem doze α – čestica na primjeru cirkona. Ono što čini ovaj rad značajnim u istraživanju metamiktizacije se može sažeti u nekoliko točaka:

- određen je raspon doza radioaktivnog zračenja u kojem dolazi do prijelaza periodično-aperiodično ($10^{15} - 10^{16}$ α -događaja/mg),
- kvantitativno je određena promjena u gustoći minerala (pad od 17%), određeno je smanjivanje dvoloma dok mineral ne postane izotropan, te anizotropno širenje jedinične ćelije (5%) do stupnja kad se na difrakcijskoj slici više ne uočavaju difrakcijski maksimumi.

Zaključke rada se također može sažeti u nekoliko točaka:

- metamiktizacija je rezultat utjecaja α -povratnih jezgara koje uzrokuju više atomskih dislokacija nego same α -čestice, te visoke temperature nastale prilikom prolaska čestica jezgre,
- raspad strukture se odvija u nekoliko stupnjeva pri čemu: kristalna struktura je zasićena dislokacijama atoma; kristalna struktura se potom raspada u kristalite uređenog cirkona; kristaliti uređenog cirkona se s vremenom raspadaju u staklo.

HOLLAND & GOTTFRIED (1955) su, dakle, prvi razvili model kojim su objasnili na koji način se akumulira šteta nastala u mineralima te u kojem su raspravljali o prirodi prijelaza izazvanog zračenjem.

Tijekom sedamdesetih godina 20. stoljeća pitanje odlaganja nuklearnog otpada postaje sve važnije, a samim time i istraživanja metamiktinih minerala kao prirodnih materijala analognih keramikama za odlaganje nuklearnog radioaktivnog otpada dobivaju dodatno uporište. Tijekom ovog razdoblja uvode se novi načini proučavanja metamiktinih minerala, počevši od umjetnog izazivanja metamiktizacije, a određivanja doza α -zračenja koje pojedini mineral može „podnijeti“ počinju biti bitni dio istraživanja zbog mogućnosti procjene polja stabilnosti različitih materijala.

Trideset godina nakon prijedloga (**PABST**, 1952), **CARTZ et al.** (1981) (preuzeto iz **EWING** (1994)) su ozračili polimorfne modifikacije ThSiO_4 , huttonit i torit, da bi istražili stabilnost njihovih kristalnih struktura. Pokazalo se da su obje kristalne strukture podložne metamiktizaciji, s tim da torit u istim uvjetima trpi skoro dvostruko veću štetu nego huttonit, dok su istraživanja rekristalizacije njihovih kristalnih struktura pri niskim temperaturama

pokazala da huttonit puno brže rekristalizira. Iz ovih rezultata se može zaključiti da je vrlo lako moguće i da se kristalna struktura huttonita u prirodnim uvjetima metamiktizira, ali i da puno brže rekristalizira već u ambijentalnim uvjetima, te se stoga ne pronalazi metamiktan u prirodi. Jedan od najistraživanijih metamiktinih minerala je cirkon pa je tako na ovom mineralu provedena vrlo detaljna studija u kojoj su se odredile doze α -zračenja tijekom prijelaza periodično – aperiodično (CHAKOUMAKOS *et al.*, 1987). Na istom mineralu su se također istraživali prijelazi periodično – aperiodično po prvi put koristeći metodu visoko razlučive transmisijske elektronske mikroskopije (HEADLEY *et al.*, 1981). MURAKAMI *et al.* (1991) su odredili tri stadija metamiktizacije kristalne strukture cirkona u kojima se povećanjem α -zračenja povećava i udio aperiodičnih područja. Također su odredili da se amorfizacija materijala odvija zbog akumulacije defekata, a ne unutar jedne kaskade nastale pod utjecajem α -povratne jezgre.

Sistematske studije su provođene i na drugim mineralima, od čega su neke od najznačajnijih provedene na mineralima super-grupe piroklora koji čine bitne „materijale - domaćine“ za odlaganje raznih aktinida. Tako su LUMPKIN *et al.* (1986) izračunali početnu i kritičnu dozu α -zračenja mikrolita (minerala super grupe piroklora). Osim toga, LUMPKIN & EWING (1988) pokazali također na primjeru piroklora da je, u određivanju doza α -zračenja te konačnog stanja materijala, vrlo bitno poznavati srednje vrijeme poluživota α -povratnih traka, koje pak ovise o vrsti materijala.

Također, studije umjetnog ozračivanja materijala su se nastavile kako na sintetskim materijalima, tako i na prirodnim. WANG *et al.* (1991) su među prvima koji su probali direktno odrediti ovisnost metamiktizacije o kompleksnosti kristalne strukture. Tako su bombardirali pet različitih kristalnih struktura silikatnih minerala (cirkon, olivin, gadolinit, neptunit, titanit) te odredili da je s povećanjem kompleksnosti strukture potrebna manja doza primijenjenog zračenja da bi se kristalna struktura amorfizirala. EBY *et al.* (1992) u sistematskoj studiji 25 različitih kristalnih struktura silikata, su pokazali da gustoća materijala i atomska masa nisu faktori koji određuju kritičnu dozu amorfizacije, dok svojstva materijala koja jesu vezana uz kritičnu dozu amorfizacije su: struktura (tj. stupanj polimerizacije i pakiranje atoma), veze (npr. Si-O) i točka taljenja. Si-O vezu u strukturi silikata navode kao slabu točku tj. s povećanjem stupnja polimerizacije silikata (DOSP – eng. dimensionality of silicate polymerization), doza zračenja potrebna za amorfizaciju se smanjuje.

Na stotu godišnjicu definicije metamiktnog minerala (**BRØGGER**, 1893), **EWING** (1994) objavljuje sažeti popis literature o metamiktnim mineralima u kojima navodi najznačajnije radove i dostignuća na ovom polju objavljenih do tad.

Razvojem novih metoda analize, istraživanja metamiktnih minerala se temelje na direktnom proučavanju struktura takvih materijala tj. prijelaza iz kristalnog u amorfno stanje (eng. crystalline-to-amorphous – c-a). Tri su osnovne eksperimentalne tehnike koje se koriste pri istraživanju ovih procesa (**EWING et al.**, 2000):

➤ prva tehnika se odnosi na proučavanje „prirodnih“ uzoraka - metamiktnih minerala čija je kristalna struktura oštećena radioaktivnim raspadom elemenata sadržanih u samoj strukturi tijekom određenog perioda vremena. U ovoj eksperimentalnoj tehnici se uobičajeno određuje doza radioaktivnog zračenja (jedinica: α - događaj/g) potrebna za amorfizaciju kristalne strukture, a promjene kristalne strukture se evidentiraju koristeći razne metode analize: XRD, Ramanovu i IR spektroskopiju, razne TEM metode (**HOLLAND & GOTTFRIED**, 1955, **HEADLEY et al.**, 1981, **MURAKAMI et al.**, 1991, **ZHANG et al.**, 2000a, **ZHANG et al.**, 2000b). Prednost ovog načina istraživanje je što potencijalni rezultati obuhvaćaju podatke o oštećenjima kristalnih struktura nastalih kroz veoma dugo razdoblje (u stotinama milijunima godina) uz vrlo niske doze radioaktivnog zračenja ($<10^{-17}$ dpa/sec), a niske doze zračenja ih ujedno čine i pogodnima za proučavanje različitim metodama. Negativna strana proučavanja metamiktnih minerala je da je ponekad teško zapaziti da li su bili pod utjecajem termalnih i drugih alteracija koje mogu obnoviti narušenu kristalnu strukturu te tako zamaskirati proces metamiktizacije. Studije niza uzoraka omogućavaju da se takvi procesi otkriju i dokumentiraju te je onda „obnovljene“ uzorke relativno lako otkriti (**LUMPKIN et al.**, 1998, **LUMPKIN et al.**, 1999).

➤ druga eksperimentalna tehnika je dopiranje sintetskih kristala kratkoživućim radioaktivnim izotopima kao npr. ^{238}Pr ($\tau = 87,7$ god) ili ^{244}Cm ($\tau = 18,1$ god). Pri koncentracijama od 10 tež. %, uzorci postaju metamiktni kroz 5 - 10 godina uz dozu od 10^{-10} do 10^{-8} dpa/s (**WEBER**, 1990). Doza se također izražava u jedinicama α - događaj/g. Prednost ove tehnike je što se eksperimentiranjem mogu dobiti metamiktizirani uzorci s različitim stupnjevima štete u relativno kratkom vremenskom razdoblju, te se termalna povijest ovih uzoraka kontrolira i poznaje. Negativna strana je što su uzorci uobičajeno vrlo radioaktivni te su mogućnosti analize takvih uzoraka relativno ograničene.

➤ treća vrlo korištena tehnika je iradijacija uzoraka ionskim zrakama različite jačine u svrhu amorfizacije takvih uzoraka pri čemu su karakteristike zračenja praćenje i kontrolirane (fluks iona, ukupna količina iona, energija, temperatura uzorka). Amorfizacija se može pratiti in-situ (pri čemu je uzorak smješten u TEM-u spojenom s akceleratorom čestica iona) i ex-situ. Prednost in-situ tehnike je što se izazvana šteta može pratiti simultano bez da se uzorak mora pomicati, simultano se može izazivati šteta analogna onoj koju izazivaju i α - čestice i α - povratne jezgre, te se potpuna amorfizacija može izazvati u manje od 30-ak min. Također, može se promatrati utjecaj temperature na obnavljanje strukture tako da ju se kontrolira, te se odrediti *kritična temperatura* – temperatura iznad koje je obnavljanje strukture brže nego akumulacija štete, te se uzorak više ne može amorfizirati.

2.2.2. UZROCI METAMIKTIZACIJE

U literaturi se navode dva uzroka metamiktizacije: radioaktivni raspad elemenata u kristalnoj strukturi minerala te kompleksnost kristalokemijskih svojstava minerala.

BRØGGER (1893) u tekstu u kojem definira metamiktini mineral navodi kako bi minerali složenije kristalne strukture mogli biti podložniji procesima metamiktizacije, te je to ujedno i prvi zabilježeni zapis o raspravi uzroka metamiktizacije. Tek otkrićem radioaktivnosti 1895. počinje se razmišljati o metamiktizaciji kao procesu uzrokovanom radioaktivnim zračenjem. Tako **HAMBERG** (1914) prvi predlaže upravo pojavu radioaktivnosti kao uzrok metamiktizacije. U godinama koje slijede, objavljen je veliki broj radova o mogućim uzrocima metamiktizacije, od kojih slijedi pregled najistaknutijih.

PABST (1952) u studiju torita i huttonita dolazi do zaključka da je u slučaju ove dvije polimorfne modifikacije ThSiO_4 složenost kristalne strukture presudna s obzirom da je torit učestalo metamiktan dok se huttonit puno rjeđe pronalazi u metamiktinom stanju. **GRAHAM & THORNER** (1974) također podupiru teoriju složenosti kristalokemijskih svojstava kao glavnog uzročnika metamiktizacije dok smatraju da radioaktivno zračenje može ubrzati proces, ali nije presudno. **EWING** (1975) se osvrće na njihovu tezu te naglašava da je za metamiktizaciju nužno potrebna prisutnost radioaktivnog zračenja te ističe da pojedini nemetamiktini Nb-Ta oksidi (npr. aeschynit) imaju daleko manje koncentracije Th i U nego metamiktini primjeri istih minerala što služi kao potvrda neophodnosti radioaktivnog zračenja u procesima metamiktizacije. **EWING** u daljnjim istraživanjima (**EWING & WANG**, 1992, **EWING et al.**,

2000) nastavlja podupirati tezu prema kojoj je neophodna prisutnost radioaktivnog zračenja. **WANG et al.** (1991) su bombardiranjem silikatnih struktura različite kompleksnosti kristalokemijskih svojstava došli do zaključka da će faze s najsloženijim kristalokemijskim svojstvima postati amorfne pri najmanjim kritičnim dozama zračenja.

Iz citirane literature se vrlo jednostavno može zaključiti da oba dosad spominjana uzroka metamiktizacije igraju značajnu ulogu. No, ne bi se trebao zanemariti ni faktor vremena koji, (in)direktno, igra veliku ulogu pri ovim procesima.

2.2.3. METODE REKRISTALIZACIJE

Uobičajena metoda obnavljanja kristalne strukture metamiktinih minerala je *žarenje* minerala na određenim temperaturama te u različitim atmosferama (**ARNOTT**, 1950, **PABST**, 1952, **BERMAN**, 1955, **LIMA-DE-FARIA**, 1958, 1962, **ADAMS & SHARP**, 1970). Na taj način se kristalna struktura obnavlja te je moguće odrediti o kojem mineralu je riječ, uobičajeno metodom rentgenske difrakcije na prahu. No, struktura pojedinih minerala se raspada prilikom zagrijavanja na visokim temperaturama, kao npr. kristalna struktura allanita iznad 850°C (**BERMAN**, 1955). Taj problem nastaje ako mineral sadrži kristalnu vodu u vidu hidroksilnih (OH⁻) skupina koje na povišenim temperaturama izlaze iz strukture tj. mineral prolazi proces dehidracije, te dolazi do njenog raspada (**BONAZZI & MENCHETTI**, 1994). Kod allanita se kristalna struktura na povišenim temperaturama raspada iz napomenutog razloga, ali i zbog istovremene oksidacije pojedinih elemenata koja kompenzira otpuštanje hidroksilnih skupina (**BONAZZI & MENCHETTI**, 1994). Da bi se spriječilo urušavanje kristalne strukture zbog gubitka hidroksilnih skupina, uvodi se metoda hidrotermalne rekristalizacije (**ČOBIĆ et al.**, 2010). Osim za sprječavanje urušavanja kristalne strukture, hidrotermalna rekristalizacija pogoduje i direktnoj rekristalizaciji, bez pojave međufaza (**JANECZEK & EBY**, 1993) te služi kao katalizator procesa (**GEISLER et al.**, 2003).

2.2.4. MEHANIZMI REKRISTALIZACIJE

Dva su mehanizma kojim metamiktini minerali rekristaliziraju tijekom zagrijavanja: *nukleacijski i epitaksijalni rast* (**LIAN et al.**, 2001, **TOMAŠIĆ et al.**, 2006).

Epitaksijalni rast je rekristalizacija na granici kristalno/amorfno pri čemu nastaje kristalna struktura koju imaju zaostale kristalne domene, a to je ujedno i originalna predmetamiktina

kristalna struktura minerala. Nasuprot epitaksijalnoj rekristalizaciji, nukleacijski rast je rekristalizacija strukture iz amornog matriksa, kad nedostaju kristalne domene predmetamiktne kristalne strukture. U slučaju nukleacijske rekristalizacije, gotovo je nemoguće odgonetnuti je li novonastala kristalna struktura ujedno i ona originalna predmetamiktna, ili je ipak nova kristalna struktura, različita od predmetamiktne. Do pojave nove kristalne strukture dolazi tako da prije, tijekom ili nakon metamiktizacije uzorka dolazi do izluživanja pojedinih elemenata te samim time i promjene kemijskog sastava minerala čime se remeti stehiometrija te samim time otežava (re)kristalizacija originalne kristalne strukture. Isto tako, uzrokom kristalizacije nove kristalne strukture mogu se smatrati i različiti uvjeti koji su vladali tijekom kristalizacije minerala nasuprot onima koji su vladali tijekom rekristalizacije.

2.2.5. AMORFIZACIJA KRISTALNE STRUKTURE

Pokušaj amorfizacije kristalne strukture ionskim zrakama je započeto još 1940. godine (STACKELBERG & ROTTENBACH, 1940a, b) pokušajem amorfizacije pločice cirkona kako bi se dokazalo da se stupanj amorfizacije povećava s povećanjem α -doze. Ovaj način istraživanja metamiktnih minerala se provodi upravo kako bi se dokazalo da je zračenje neophodno za procese metamiktizacije; da složenost kristalokemijskih svojstava igra bitnu ulogu pri amorfizaciji; te da bi se odredile doze zračenja potrebne za amorfizaciju. Posebno se naglašavaju dvije vrste doza: *inicijalna i kritična*. Inicijalna doza zračenja je ona doza koja uzrokuje prvu štetu na kristalnoj strukturi nekog materijala, a koja se najčešće uočava slabljenjem intenziteta i širenjem difrakcijskih maksimuma na slici rentgenske difrakcije. Kritična doza zračenja je ona doza koja uništava i posljednje relikte kristalne strukture te se na difrakcijskoj slici više ne razabiru difrakcijski maksimumi.

Vrlo precizne rezultate je moguće prikupiti simultanim bombardiranjem uzoraka te promatranjem izazvanih procesa određenom instrumentalnom tehnikom, npr. transmisijskom elektronskom mikroskopijom. Tako su WANG *et al.* (1991) primijenili upravo spomenutu kombinaciju u analizi silikata različite složenosti kristalnih struktura. Na taj način su dokazali da je za amorfizaciju složenijih kristalnih struktura potrebno primijeniti manju dozu zračenju da bi se ona amorfizirala, dok je za jednostavnije kristalne strukture slučaj obrnut. Sličnu studiju su proveli EBY *et al.* (1992) u kojoj iznose pojedine zanimljive zaključke. Zaključuju da ne postoji jednostavna veza između samo jednog kristalokemijskog svojstva i amorfizacije, te navode tri najbitnija faktora povezana s kritičnom dozom amorfizacije: temperaturu taljenja;

Si-O vezu, odnosno SiO₄ polimerizaciju (DOSP – dimensionality of SiO₄ polymerization) kao „slabu točku“ pri amorfizaciji, te pakiranje atoma; ionske veze.

MOTTA (1997) donosi pregled studija amorfizacije izazvane bombardiranjem različitim zrakama (ionskim, elektronskim i neutronske). Nekoliko zaključaka pregleda:

- amorfizacija je uspješnija pri nižim temperaturama zbog nemogućnosti dinamičke rekristalizacije,
- amorfizaciji pogoduje veća gustoća štete bilo u vremenu ili prostoru te veća doza primljenog zračenja,
- prisutnost defekata i odstupanje od idealne stehiometrije pogoduje amorfizaciji,
- amorfizacija nastaje nakon što materijal primi kritičnu dozu zračenja,
- amorfizacija ne ovisi o dugoročnoj difuziji defekata,
- materijali koji su amorfizirani su stabilni u slučaju daljnjeg ozračivanja.

Nadalje, **WANG et al.** (1998) zaključuju da se kritična doza amorfizacije povećava s povišenjem temperature iradijacije što je u skladu sa zaključcima **MOTTA** (1997). **WANG et al.** (1998) su razvili poluempirijski parametar (za Al₂O₃-MgO-SiO₂ sustav) prema kojem se može odrediti koliko su pojedine kristalne strukture (ne)otporne na iradijaciju te povezali kritičnu temperaturu amorfizacije (temperatura iznad koje nije moguće postići potpunu amorfizaciju) s temperaturom prijelaza određenog materijala u staklo.

U detaljnom pregledu amorfizacije različitih struktura pod utjecajem zračenja, **EWING et al.** (2000) kao jedan od tri glavna načina proučavanja metamiktnih minerala navode upravo iradijaciju uzoraka ionskim zrakama različite jačine u svrhu njihove amorfizacije.

U novije vrijeme se nastavljaju istraživanja metamiktnih minerala, vrlo često u smislu procjene doza potrebnih za amorfizaciju kristalne strukture minerala (**LUMPKIN et al.**, 2013).

3. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA

3.1. ISTRAŽIVANI UZORCI

U sklopu istraživanja je obuhvaćeno 12 uzoraka, od kojih 11 pripadaju vrsti allanit-(Ce), dok je jedan uzorak REE-bogat epidot. Svi uzorci (tablica 2) su iz granitnih pegmatita. Odlikuju se ujednačenim fizičkim svojstvima: staklast do voštani sjaj, nepravilan lom, bez vidljive kalavosti, crne boje, dok su pojedini uzorci tamnocrvene do tamnosmeđe boje u sitnim i tankim fragmentima.

Tablica 2. Popis istraživanih uzoraka s naznakom lokaliteta

OZNAKA	UZORAK	REDEFINIRANO	LOKALITET
ALN1	allanit-(Ce)		Fone, Gjerstad, Aust-Agder, Norveška
ALN2	allanit-(Ce)		Gloserheia, Froland, Aust-Agder, Norveška
ALN3	allanit-(Ce)		El Muerto, Oaxaca, Meksiko
ALN4	allanit-(Ce)		Kåbuland, Evje, Norveška
ALN5	allanit-(Ce)		Pike's Peak, AZ, SAD
ALN6	allanit-(Ce)		Shuttle Run pegmatit, South Platte, Jefferson okrug, CO, SAD
ALN7	allanit-(Ce)		Ulan Ur, Olkhon, Bajkalsko jezero, Rusija
ALN 8	allanit-(Ce)		Kragare, Norveška
ALN9	allanit-(Ce)		Hundholmen, Tysfjord, Norveška
ALN10	allanit-(Ce)		Kingman, pegmatit, Mohave, AZ, SAD
ALN11	allanit-(Ce) – ferriallanite-(Ce)		Nya Bästnas, Švedska
EP1	allanit-(Ce)	REE-bogat epidot*	El Muerto, Oaxaca, Meksiko

*(ČOBIĆ *et al.*, 2010)

3.2. EKSPERIMENTALNA PROCEDURA

Kristalna struktura metamiktnih minerala se obnavlja zagrijavanjem na određenim temperaturama (ARNOTT, 1950, BERMAN, 1955), a koja ovisi o kojem mineralu je riječ. Uobičajeno se minerali zagrijavaju na zraku, ali u slučaju da se želi spriječiti oksidacija pojedinih elemenata u kristalnoj strukturi minerala, oni se zagrijavaju u različitim atmosferama, npr. u struji N₂ ili Ar (inertna atmosfera).

Metamiktne uzorci allanita (osim uzorka ALN11) i epidota su žareni na zraku pri temperaturama od 400°C do 1050°C, na svakoj temperaturi 24 h (tablica 3). Osnovna temperatura na kojoj su žareni svi uzorci je 650°C. Odabrana je u skladu s literaturom (BERMAN, 1955, KUMSKOVA & KHVOSTOVA, 1964, MITCHELL, 1966) jer je procijenjeno da je to temperatura na kojoj će se rekristalizacija odvijati, a na kojoj ne bi trebalo doći do raspada kristalne strukture. Ostale temperature (400, 800, 900 i 1050°C) su odabrane da bi se odredile promjene strukturnih parametara s temperaturom (parametri jedinične ćelije, veličina kristalita i naprezanja u strukturi), odredio raspon temperatura raspada kristalne strukture, te uočila pojava novih faza. Ovi eksperimenti su provedeni na Mineraloško-petrografskom zavodu Geološkog odsjeka PMF-a u Zagrebu.

Osim na zraku, uzorci metamiktne allanita su žareni i u inertnoj (N₂) i blago reduktivnoj (95% N₂ + 5% H₂ ili 95% Ar + 5% H₂) atmosferi na 650 i 800°C tijekom 24 h pri tlaku od 0,1 MPa (tablica 3). Uzorak ALN1 je žaren na 650°C i u struji N₂ (ALN1_650_24_N) i Ar (ALN1_650_24_N_Ar) pri istom tlaku i u istom vremenskom periodu da bi se uvidjelo da li postoji razlika u slučaju korištenja različitog inertnog plina na rekristalizaciju (tablica 3). Ovi eksperimenti su provedeni na Institutu za anorgansku kemiju Češke akademije znanosti u Husinec-Řež, Češka Republika.

Tablica 3. Popis eksperimenata žarenja na zraku, u inertnoj (N) i blago reduktivnoj (R) atmosferi po temperaturama (°C) (sivo osjenčani uzorci analizirani TEM-om)

žarenje	nežaren	400	650	650_N	650_N_Ar	650_R	800	800_N	800_R	800_N_50 MPa	900	1050
ALN1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
ALN2	+	+	+	+		+	+	+	+		+	+
ALN3	+	+	+	+		+	+	+	+		+	+
ALN4	+	+	+	+		+	+	+	+		+	+
ALN5	+	+	+	+		+	+	+	+		+	+
ALN6	+	+	+	+		+	+	+	+		+	+
ALN7	+	+	+	+		+	+	+	+		+	+
ALN8	+	+	+	+		+	+	+	+		+	+
ALN9	+	+	+	+		+	+	+	+		+	+
ALN10	+	+	+	+		+	+	+	+		+	+
EP 1	+	+	+	+		+	+	+	+		+	+

U svrhu potpune rekristalizacije kristalne strukture allanita bez raspada kristalne strukture, uvodi se metoda hidrotermalne rekristalizacije. Hidrotermalna rekristalizacija metamiktne allanita je provedena u dva navrata. Prvi dio eksperimenata je proveden na Mineraloško-

petrografskom zavodu Geološkog odsjeka PMF-a u Zagrebu. Ovi eksperimenti su provedeni na temperaturama do 250°C pri atmosferskom tlaku zagrijavanjem u autoklavu. Mala količina uzorka (~200 mg), zajedno s određenom količinom destilirane vode (~ 5 ml) je stavljena u teflonsku posudu, te potom zatvorena u aluminijsko kućište. Zagrijavanja su provedena kroz 2, 5 i 24 sata (tablica 4) u peći.

Tablica 4. Popis eksperimenata hidrotermalnog tretmana na nižim temperaturama (150, 200 i 250 °C) tijekom 2, 5 i 24 h (sivo osjenčani uzorci analizirani su TEM-om)

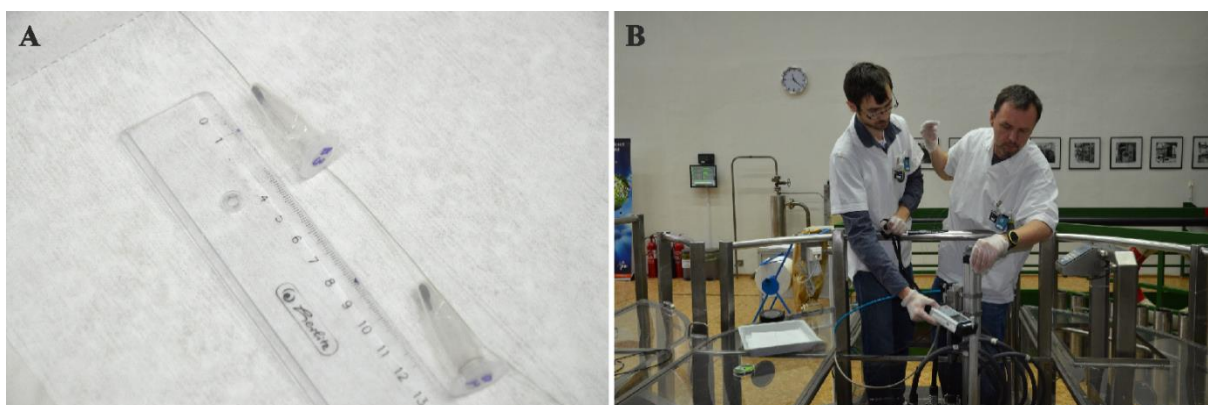
→ u H ₂ O	t (h)	150°C	200°C	250°C
ALN1	2	+	+	+
	5	+	+	+
	24	+		
ALN3	2	+	+	+
	5	+	+	+
	24			+
ALN6	2	+	+	+
	5	+	+	+
	24			
EP 1	2	+	+	+
	5	+	+	+
	24	+		+

Drugi dio eksperimenata u hidrotermalnim uvjetima, na višim temperaturama, je proveden na Geološkom institutu u Pragu prema tehnici „sažimajuće zlatne cijevi“ (eng. *collapsible gold tube technique*), opisanoj u **KULLERUD** (1971). Uzorak se zajedno s vodom smjesti u zlatnu cjevčicu te se cjevčica zatali. Zlatna cijev se smjesti u kvarcu cijev, te potom u autoklav koji se zagrijava i na koji se primjenjuje određeni tlak. S obzirom da se primjenom tlaka na zlatnu cijev ona sama sažima, tlak u cijevi i izvan cijevi je gotovo jednak, a razlikuje se za količinu koja se utroši na sažimanje zlatne cijevi, a ona je vrlo mala i stoga zanemariva. Mjereni tlak je, dakle, vrlo pouzdana procjena stvarnog tlaka primijenjenog na uzorak. Zlatna cjevčica se koristi jer je zlato inertan materijal, ne reagira s allanitom, a lako se sažima pri velikim tlakovima. Također, zbog svojstva inertnosti, može se smatrati da su uvjeti unutar zlatne cjevčice inertni te da ne dolazi do oksidacije ili redukcije pojedinih elemenata. Uzorci su ovom tehnikom zagrijavani na nekoliko temperatura (400, 600 i 800°C) tijekom 4 i 24 h pri tlaku od 50 MPa. Također, jedan dodatni eksperiment žarenja uzorka ALN1 u inertnoj atmosferi (Ar) na 800°C kroz 24 h, ali pri tlaku od 50 MPa je proveden istom tehnikom „sažimajuće zlatne cijevi“, uz značajnu razliku: umjesto u vodenom mediju, uzorak je zagrijavan u atmosferi argona (tablica 3).

Tablica 5. Popis eksperimenata hidrotermalnog tretmana na višim temperaturama (400, 600 i 800 °C) tijekom 4 i 24 h (sivo osjenčani uzorci analizirani su TEM-om)

→ u H ₂ O	t (h)	400°C	600°C	800°C
ALN1	4	+	+	+
	24	+	+	+
ALN3	4			
	24			+
ALN6	4			
	24	+	+	+
EP 1	4			
	24			+

Osim eksperimenata rekristalizacije, proveden je i jedan eksperiment u svrhu razaranja kristalne strukture allanita. Uzorak ALN11 je izložen zračenju neutrona u nuklearnom reaktoru Vrabac u Pragu, Češka Republika, da bi se odredio utjecaj vanjskog zračenja na kristalnu strukturu allanita. Odabir ovog uzorka je temeljen na očuvanoj kristalnoj strukturi uzorka, bez zamjetnih oštećenja uzrokovanih metamiktizacijom (slika 37). Uzorak je smješten u dvije plastične kivete (slika 2a), te spušten u reaktor (slika 2b) gdje je ozračivan 6 h. Ukupna doza zračenja koju je pojedini uzorak primio je naznačena u tablici 6.



Slika 2. Uzorci u kivetama (A), te njihovo spuštanje u kanal reaktora (B) uz istovremeno mjerenje radioaktivnosti

Tablica 6. Oznaka uzoraka te doza neutronskega zračenja primijenjena na uzorke kroz 6 h

OZNAKA	DOZA ZRAČENJA (neutronska/cm ²)
ALN11_MANJI TOK	3,34E+13
ALN11_VEĆI TOK	3,07E+14

Uzorci nakon tretiranja su označeni na sljedeći način:

Osnovna oznaka uzorka - temperatura tretmana (°C) – vrijeme tretmana (u satima) – atmosfera u kojoj je eksperiment proveden (reduktivna atmosfera: R; inertna atmosfera: N; hidrotermalni uvjeti: H₂O; u slučaju žarenja na zraku atmosfera nije naznačena).

Tako npr. uzorak ALN1 koji je hidrotermalno tretiran na 800°C kroz 24 h nosi oznaku: ALN1_800_24_H₂O. Uzorak tretiran na istoj temperaturi podjednako dugo, ali na zraku nosi oznaku: ALN1_800_24.

3.3. DIFRAKCIJA RENTGENSKIH ZRAKA (XRD)

Rendgenska difrakcija je osnovna metoda fazne analize u istraživanju minerala. Osnovna primjena je u istraživanju kristalne strukture minerala, ali i za kvalitativnu i kvantitativnu faznu analizu. Isto tako, njena upotreba u istraživanju metamiktnih materijala je također značajna. Određuje se je li materijal metamiktan te da li su očuvani fragmenti originalne kristalne strukture. Nadalje, metodom rendgenske difrakcije se prati rekristalizacija metamiktnih minerala u različitim uvjetima računanjem nekoliko parametara: veličina kristalita (Å), naprezanja u kristalnoj strukturi (%), te parametara jedinične ćelije. Osim navedenih parametara, metodom rendgenske difrakcije se promatra i potencijalno pojavljivanje novih faza, odnosno raspad originalne kristalne strukture.

Valna duljina rendgenskog zračenja je istog reda veličine kao i udaljenost između atoma u kristalnoj strukturi ($\sim 1 \text{ \AA}$) zbog čega je moguća interakcija rendgenskih zraka i elektronskog omotača atoma kad dolazi do raspršenja primarnog rendgenskog snopa, a pojava koji se promatra je difrakcija rendgenskih zraka s mrežnih ravnina. Kut pod kojim dolazi do difrakcije rendgenskog zračenja (θ) je funkcija međumrežnog razmaka d između istovrsnih mrežnih ravnina, te valne duljine primijenjenog rendgenskog zračenja (λ), što se izražava Bragg-ovim zakonom:

$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

gdje je n cijeli broj koji označava red difrakcije (WHINSTON, 1996). Osnovni podatci dobiveni rendgenskom difrakcijom su kut pri kojem je došlo do difrakcije s određene mrežne ravnine (θ) i intenzitet difraktiranog zračenja koji je ovisan o položaju i vrsti atoma u kristalnoj strukturi.

3.3.1. IZRAČUN PARAMETARA JEDINIČNE ĆELIJE

Parametri jedinične ćelije su računati uz pomoć računalnog programa Unitcell (HOLLAND & REDFERN, 1997) u kojem je temelj izračuna regresijska analiza. Ulazni podatci za izračun su opažene vrijednosti $^{\circ}2\theta$ za reflekske s pojedinih mrežnih ravnina te pripadajući Millerovi indeksi. Položaji difrakcijskih maksimuma, odnosno vrijednosti kutova $^{\circ}2\theta$, su prilagođeni (eng. *fitting*) teorijskim difrakcijskim maksimuma korištenjem pseudo-Voigtove funkcije. Na ovaj način se provodi dekonvolucija preklapajućih difrakcijskih maksimuma, te se pouzdanije određuju parametri vezani uz difrakcijske maksimume: njihovi položaji, d vrijednosti, širina difrakcijskog maksimuma na polovici visine (eng. *Full Width at Half Maximum - FWHM*), te

visina tj. cjelokupni intenzitet pojedinog difrakcijskog maksimuma, a cijeli proces prilagodbe profila difrakcijske slike se izvodi pomoću računalnog programa X'Pert HighScore Plus (PANALYTICAL, 2004).

Millerovi indeksi su pridruženi odgovarajućem refleksu usporedbom s ICDD (eng. *International Center for Diffraction Data*) karticama (PDF2, ICDD (2004)) te s teoretskim vrijednostima svih mogućih refleksa. Teoretske vrijednosti su izračunate pomoću programa ATOMS v. 6.0 (SHAPE, 2000) na osnovu detaljnih strukturnih podataka – simetrije, parametara jedinične ćelije i atomskih položaja dane kristalne strukture.

Izračunati parametri jediničnih ćelija su dodatno utočnjeni uz upotrebu statističkih parametara koji su uklopljeni u Unitcell računalni program. Korišteni statistički parametri su rezultat statističkih testova pouzdanosti podudaranja ulaznih podataka s provedenom regresijskom analizom u izračunu, te omogućuju isključivanje nepouzdanih i sumnjivih ulaznih podataka.

3.3.2. IZRAČUN VELIČINE KRISTALITA I NAPREZANJA U STRUKTURI

Za istraživane uzorke, kod kojih je bilo moguće, izračunati su također i veličina kristalita i naprezanje u kristalnoj strukturi. Navedeni parametri su računati uz pomoć računalnog programa X'Pert High Score Plus (PANALYTICAL, 2004), analize *Size and Strain* u sklopu Rietveld-ovog utočnjavanja kristalne strukture.

Rietveld-ova metoda (RIETVELD, 1969, POST & BISH, 1989) je utočnjavanje cijele difrakcijske slike polikristala, u sklopu čega se prevladava problem preklapajućih difrakcijskih maksimuma. Tijekom utočnjavanja, strukturni parametri, parametri pozadinskog zračenja i difrakcijske slike se variraju u skladu s metodom najmanjih kvadrata sve dok se izračunati model tj. difrakcijska slika, temeljena na strukturnom modelu, ne poklapa u najboljoj mogućoj mjeri s eksperimentalnom difrakcijskom slikom. Kao ulazni podatci potrebni su: kvalitetna difrakcijska slika mjerena u intervalima $^{\circ}2\theta$; strukturni podatci faze ili faza prisutnih u uzorku (dakle potrebno je imati početni model kristalne strukture); model koji što vjernije opisuje oblik, širinu i sistematske pogreške u položajima difrakcijskih maksimuma u difrakcijskoj slici praha.

Izračun veličine kristalita i/ili naprezanja na temelju Rietveld-ove metode se zasniva na promjeni parametara difrakcijskog profila analiziranog uzorka u usporedbi sa standardnim uzorkom. Parametri profila ovise o postavkama instrumenta tijekom prikupljanja difrakcijskih

podataka te profilnoj funkciji korištenoj za utočnjavanje. Kao standard, korišten je NIST SRM 674b CeO₂, a korištena profilna funkcija je pseudo-Voigtova. Voigtova funkcija, kao konvolucija Gaussove (opisuje instrumentalne doprinose proširenju difrakcijskih linija) i Lorentzove (opisuje doprinose proširenju difrakcijskih linija vezane uz sami uzorak – npr. proširenje zbog veličine kristalita) funkcije, je matematički pogodna funkcija za opisivanje konačnog oblika difrakcijskog maksimuma (DAVID, 1986). No, s obzirom na kompleksnost Voigtove funkcije, uputnije je koristiti pseudo – Voigtovu funkciju za računanje veličine kristalita i napreznja u kristalnoj strukturi zbog njene jednostavnosti i funkcionalne sličnosti Voigtovoj funkciji (POST & BISH, 1989).

3.3.3. INSTRUMENTALNI UVJETI

Difrakcijski podatci za sve uzorke su prikupljeni pomoću difraktometra za prah Philips PW 3040/60 X'Pert PRO. Korišteno je bakreno zračenje ($\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1,54055 \text{ \AA}$) pri 40 kV i 40 mA.

S obzirom na znatne količine željeza u uzorku, a da bi se uklonila fluorescencija, korištena je standardna optika tj. grafitni monokromator. Uzorci su snimani pomoću „spinnera“, uređaja za rotaciju uzorka koji omogućava postizanje bolje statistike prilikom prikupljanja difrakcijskih podataka, što je izuzetno korisno kod uzoraka u malim količinama. U „spinner“ je umetnuta silicijeva pločica izbrušena mimo mrežnih ravnina što onemogućava difrakciju s takve pločice, a istodobno postiže jako dobar odnos signal/šum. Veći dio uzoraka, za koje su se računali veličina kristalita i napreznja u strukturi, kao i standardni uzorak, je snimljen u rasponu 4 do 140 °2θ, dok manji, za koje nisu računati veličina kristalita i napreznje u strukturi, u rasponu od 4 do 70 °2θ. Korišten je korak od 0,02 °2θ, dok je vrijeme rotacije „spinnera“ bilo 2 s.

3.4. VIBRACIJSKA SPEKTROSKOPIJA

U tehnike vibracijske spektroskopije ubrajaju se infra-crvena i Ramanova spektroskopija. Infra-crvena spektroskopija se temelji na apsorpciji zračenja u infra-crvenom dijelu elektromagnetskog spektra, dok se Ramanova temelji na neelastičnom raspršenju zračenja vidljivog dijela elektromagnetskog spektra.

Vibracijska spektroskopija koristi se za identifikaciju molekula na temelju vibracija njihovih atoma, tj. periodičkih promjena kutova (vibracije svijanja - δ) i međuatomskih udaljenosti (vibracije istezanja - ν).

U vibracijskoj spektroskopiji stupanj vibracijskih sloboda molekule je $3N-6$ gdje je N broj atoma u molekuli, dok za linearne molekule, broj vibracijskih sloboda iznosi $3N-5$, te se ove vibracije nazivaju osnovnim ili normalnim vibracijama (modovima) (SKOOG & LEARY, 1992). U slučaju kristala, N je vrlo velik (reda veličine 10^{23}), no većina vibracijskih modova se ne opaža. To je posljedica translacijske simetrije atoma u kristalu. Vibracija svakog atoma je pod utjecajem vibracija susjednih atoma, a s obzirom da su atomi u rešetki posloženi periodično, vibracije poprimaju oblik valova koji putuju kroz kristal, te se ove vibracije nazivaju vibracijama rešetke (MCMILLAN & HOFMEISTER, 1988). Vibracije rešetke mogu biti longitudinalne u slučaju da je pomak atoma paralelan smjeru širenja vala, ili transverzalne u slučaju da je pomak atoma okomit na smjer širenja vala.

Energija vibracije, te s tim i valna duljina na kojoj se pojavljuje apsorpcijska vrpca, ovisi o svim vibracijama u molekuli, odnosno spektar molekule je rezultat sprege vibracije u cijeloj ili većem dijelu molekule (SKOOG & LEARY, 1992). Takve vibracije čine „otisak prsta“ molekule, a nalaze se u području spektra između 1400 i 400 cm^{-1} .

3.4.1. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA (IR)

Infracrvena spektroskopija (IR) se temelji na apsorpciji zračenja u infracrvenom dijelu elektromagnetskog spektra, odnosno u rasponu valnih duljina od $0,8\text{ }\mu\text{m}$ do $1000\text{ }\mu\text{m}$, tj. valnih brojeva od 13000 cm^{-1} do 10 cm^{-1} . IR područje elektromagnetskog spektra se sastoji od bliskog (NIR), srednjeg (MIR) i dalekog (FIR) IR zračenja. NIR područje obuhvaća područje valnih brojeva $13000 - 4000\text{ cm}^{-1}$, MIR $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$, a FIR $400 - 100\text{ cm}^{-1}$.

Molekula će apsorbirati IR zračenje ako se tijekom vibracije ili rotacije mijenja dipolni električni moment molekule koji ovisi o razlici u elektronegativnosti i razmaku između dva

centra naboja u molekuli (SKOOG & LEARY, 1992). Promjena dipolnog momenta tijekom vibracije ili rotacije je izraženija što je veća razlika u elektronegativnosti dva atoma u molekuli, a s time su i apsorpcijske vrpce u spektru intenzivnije.

3.4.1.1. TEHNIKE MJERENJA U IR SPEKTROSKOPIJI

(1) TRANSMISIJSKA IR SPEKTROSKOPIJA

Tehnika transmisijske infracrvene spektroskopije je najraširenija tehnika snimanja IR spektara pri kojoj se mjeri omjer intenziteta propuštenog zračenja (I) s obzirom na upadno zračenje (I_0):

$$T = I/I_0$$

Transmitancija je vezana za apsorbanciju izrazom:

$$A = -\log T$$

te se stoga tehnika temelji se na apsorpciji infracrvenog zračenja određene valne duljine pri njegovom prolasku kroz uzorak. Prema Beer – Lambertovom zakonu, apsorbancija je proporcionalna koncentraciji uzorka (c) i duljini puta zračenja kroz uzorak (l) što se može opisati izrazom:

$$A = \epsilon lc$$

gdje je ϵ molarni apsorpcijski koeficijent.

Ovom tehnikom se mogu snimati uzorci u čvrstom, plinovitom i tekućem stanju. Uobičajeni način pripreme uzoraka minerala za analizu ovom tehnikom je u vidu pastila alkalijevih halogenida, a najčešće korišteni halogenid je KBr jer je u potpunosti propustan za srednje IR zračenje, no higroskopan je što otežava analizu, poglavito uzoraka koji sadrže molekule vode u kristalnoj strukturi. Uzorak i KBr se miješaju, usitnjavaju i homogeniziraju u omjeru 1:100 u ahatnom tarioniku, te potom prešaju pod tlakom u hidrauličkoj preši. Pastile su promjena 13 mm i debljine oko 1 mm.

(2) REFLEKSIJSKA IR SPEKTROSKOPIJA

Tehnike refleksijske infracrvene spektroskopije su pogodne za snimanje IR spektara kod uzoraka na koje je teško primijeniti uobičajenu tehniku transmisijske spektroskopije (SKOOG

& LEARY, 1992). Tehnika prigušene totalne refleksije (eng. *attenuated total reflectance* - ATR) je najraširenija refleksijska tehnika, a temelji se na principu totalne unutarnje refleksije zračenja na granici uzorka i refleksijskog kristala. Na refleksijski kristal (element) se postavi uzorak. Prilikom prolaska zračenja iz refleksijskog kristala (medij veće gustoće) u uzorak (medij manje gustoće), dolazi do refleksije zračenja, a ona je potpuna kad je upadni kut na granici između elementa i uzorka veći od kritičnog kuta. Zraka dijelom prodire iza reflektirajuće površine u uzorak, a dubina prodiranja (d_p) ovisi o valnoj duljini zračenja (λ), indeksu loma dva materijala (n_1 – kristal; n_2 – uzorak; $n_2 < n_1$) i kutu upada zrake (θ) s obzirom na reflektirajuću površinu, a ovisnost je opisana sljedećim izrazom:

$$d_p = \lambda / [2\pi n_1 (\sin^2 \theta - (n_2/n_1)^2)^{1/2}]$$

Zračenje valnih duljina koje uzorak apsorbira je, prilikom izlaska iz kristala, manjeg intenziteta od upadnog zračenja, te se takvo zračenje naziva prigušenim zračenjem.

Refleksijski kristal (element) mora biti propustan za IR zračenje te imati visoki indeks loma, a uobičajeno se koriste silicij, cinkov selenid ili dijamant.

ATR spektri su vrlo slični IR spektrima snimljenima transmisijском tehnikom s obzirom na položaj apsorpcijskih vrpca, no postoje razlike u intenzitetima. Intenzitet vrpca dobivenih u refleksijskoj tehnici ovisi o valnoj duljini zračenja tako da zračenje veće valne duljine (manjih valnih brojeva) prodire dublje u uzorak pa su stoga apsorpcijske vrpce na većim valnim duljinama intenzivnije od onih na manjim valnim duljinama (većim valnim brojevima) u odnosu na spektre snimljene transmisijском tehnikom. Velika prednost ATR tehnike je mogućnost snimanja spektara raznovrsnih uzoraka uz minimalnu pripremu, a sponom za prešanje omogućen je kontakt refleksijskog elementa i čvrstih uzoraka. Tako je moguće snimati krute uzorke (kristale), tkanine, vlakna, praškaste uzorke, polimere, suspenzije, pa i vodene otopine. Također, otklanja se problem pojavljivanja vrpca vode apsorbirane na KBr.

3.4.1.2. INSTRUMENTALNI UVJETI

Za prikupljanje FT-IR spektara svih uzoraka korišten je spektrometar BRUKER TENSOR27 u rasponu $4000 - 370 \text{ cm}^{-1}$, te rezoluciju 4 cm^{-1} , a po mjerenju je prikupljeno 24 spektra radi bolje statistike. Svi spektri su snimljeni tehnikom prigušene totalne refleksije (ATR). ATR tehnika je odabrana iz dva razloga. Prvi razlog je higroskopnost KBr-a koja ometa potencijalno opažanje bilo vode bilo OH^- skupina u samom uzorku. Drugi razlog je počesto vrlo mala

količina samog uzorka koji se pravljenjem KBr pastila nepovratno gubi dok se nakon snimanja ATR tehnikom, uzorak može naknadno ponovno koristiti za daljnje analize. Za analizu su korišteni uzorci u prahu postavljeni na refleksijski kristal te sponom za prešanje pritisnuti uz kristal, a svi spektri su prikupljeni pri sobnoj temperaturi. Prije prikupljanja spektra svakog pojedinog uzorka, snimljen je spektar pozadinskog zračenje uz iste uvjete, te oduzet od spektra uzorka snimljenog neposredno nakon da bi se umanjio utjecaj atmosferilija (vodene pare, CO₂ i sl.). U pravilu je utjecaj pozadinskog zračenja uspješno uklonjen.

Dobiveni spektri su analizirani računalnim programom OPUS ver. 6.5 (BRUKER, 2009). IR spektri su prilagođeni (eng. *fitting*) korištenjem pseudo-Voigtove funkcije, te Levenberg – Marquardt algoritma temeljenog na metodi najmanjih kvadrata (WARTEWIG, 2005) da bi se razlučile vrpce, te točnije izrazio njihov položaj u slučaju preklapanja.

3.4.2. RAMANOVA SPEKTROSKOPIJA (RS)

Ramanova spektroskopija se temelji na neelastičnom raspršenju vidljivog dijela elektromagnetskog spektra. Nakon raspršenja, energija zračenja je malo snižena (Stokes-ovo zračenje), malo povišena (anti-Stokes-ovo zračenje) ili jednake valne duljine onoj upadnog zračenja (Rayleigh-ovo raspršenje) (SKOOG & LEARY, 1992). Ramanski spektar je moguće dobiti ozračivanjem uzorka monokromatskim laserskim izvorom u vidljivom ili infracrvenom dijelu elektromagnetskog spektra. Spektar raspršenog zračenja se mjeri pod nekim kutom (obično je to 90°), intenzitet ramanskih vrpce je tek 0,0001% intenziteta izvora zračenja što otežava mjerenja, dok je veličina pomaka ramanskih vrpce neovisna o valnoj duljini korištenog laserskog snopa. Razlika u energiji sustava prije i nakon Ramanovog raspršenja odgovara srednjem infracrvenom području elektromagnetskog zračenja, pa se ova tehnika može upotrijebiti kao komplementarna infracrvenoj spektroskopiji. Dobiveni vibracijski ramanski spektar se sastoji od maksimuma tj. vrpce koja su rezultat raspršenja, a ovisni su o međuatomskim silama dok je intenzitet vrpce ovisan o polarizibilnosti molekule, intenzitetu izvora i koncentraciji aktivne grupe.

Da bi vibracija molekule bila aktivna u ramanskom spektru, tijekom vibracije se mora mijenjati njena polarizabilnost. Polarizabilnost je svojstvo molekule da se polarizira pod utjecajem električnog polja primarnog zračenja pri čemu se inducira električni dipolni moment tj. dolazi do trenutne distorzije oblaka razmještenog oko veze u molekuli. Distorziju slijedi re-emisija zračenja prilikom vraćanja molekule u početno elektronsko stanje.

3.4.2.1. INSTRUMENTALNI UVJETI

Snimljeni su ramanski spektri za tri istraživana uzorka: ALN1, ALN6, te EP1 pomoću spektrometra JOBIN-YVON T64000. Korišten je argonski laser uz pobudnu liniju 514 ili 583 nm, te sa snagom podešenom na 50 mW, a kod manjeg dijela uzoraka na 7 mW, ovisno o osjetljivosti pojedinog uzorka. Spektri su snimani u rasponu od 1800 do 50 cm^{-1} . Dobiveni spektri su analizirani računalnim programom OPUS ver. 6.5 (BRUKER, 2009), s tim da je prvo provedena korekcija bazne linije svakog pojedinog spektra. Potom su određeni položaji vrpce, a za pojedine vrpce je provedena prilagodba (eng. *fitting*) korištenjem pseudo-Voigtove funkcije, te Levenberg – Marquardt algoritma (WARTEWIG, 2005) na isti način na koji su prilagođeni i IR spektri.

3.5. MÖSSBAUEROVA SPEKTROSKOPIJA (MS)

Mössbauer spektroskopija je spektroskopska metoda temeljena na Mössbauer-ovom principu (AMTHAUER *et al.*, 2004) kojeg je 1957. godine otkrio njemački fizičar Rudolf Mössbauer te za to dobio Nobelovu nagradu 1961. godine. Među ostalim spektroskopskim metodama, igra vrlo važnu ulogu iz dva razloga:

- vrlo je visoke rezolucije i točnosti što omogućava kvantitativna mjerenja bilježenjem vrlo malih promjena energije
- iako Mössbauer spektroskopija nije primjenjiva na sve elemente (tj. izotope) periodnog sustava, primjenjiva je na *željezo* koji je jedan od najrasprostranjenijih elemenata u Zemljinoj kori (2,17 %) te se stoga većina analiza Mössbauer spektroskopije odvija upravo na izotopima željeza.

Mössbauer-ov efekt je efekt apsorpcije i emisije γ zračenja bez povratnih atomskih jezgara (eng. *recoilless nucleus*) od strane određene jezgre u krutini, te se na taj način istražuje lokalno okruženje jezgre (MCCAMMON, 2004). Metoda je osjetljiva do najviše dvije prve ljuske u atomu, ali posjeduje vrlo visoku atomsku rezoluciju što omogućava zabilježbu vrlo malih promjena u okolišu određenog atoma.

Mössbauer spektroskopija se bavi interakcijama jezgre s električnim i magnetskim poljima koji se nalaze van jezgre. Ove interakcije se nazivaju *hiperfine interakcije*, a najčešće korištene u istraživanjima vezanim za minerale su izomerni pomak i kvadripolno cijepanje (MCCAMMON, 2004). Izomerni pomak u zbroju s Doppler-ovim pomakom drugog reda čini centralni pomak tj. realni mjereni pomak od nulte brzine, te se stoga u praksi spominju centralni

pomak i kvadripolno cijepanje kao najčešće korištene hiperfine interakcije. Centralni pomak ukazuje na koordinaciju, valenciju i spin željezovih atome, dok se kvadripolno cijepanje smatra mjerom distorzije položaja u kristalnoj strukturi, premda ono također ovisi i o valenciji, spinu i koordinacijskom broju absorbirajućeg atoma.

3.5.1. INSTRUMENTALNI UVJETI

Mössbauer-ovi spektri uzorna ALN1 su snimljeni na sobnoj temperature (273 K) u transmisivskoj tehnici na konstantno akcelerirajućem Mössbauer spektrometru, s izvorom zračenja ^{57}Co u Rh matriksu veličine 6 μm , te jakošću izvora od 1,85 GBq. Skala brzine je kalibrirana u odnosu na $\alpha\text{-Fe}$ foliju debljine 25 μm uz upotrebu položaja odobrenih od strane Nacionalnog odbora za standarde (NIST), referentni materijal br. 1541. Širine linija od 0,28 mm/s za $\alpha\text{-Fe}$ foliju su dobivene na sobnoj temperaturi.

3.6. MIKROANALIZA ELEKTRONSKOM SONDOM (EPMA)

Metodom analize elektronskom sondom (eng. *Electron probe microanalysis* – EPMA) se analizira kemijski sastav uzoraka. Analiza se temelji na detekciji i mjerenju intenziteta i položaja linija karakterističnog rentgenskog zračenja elemenata prisutnih u uzorku. Da bi se emitiralo karakteristično rentgensko zračenje, potrebno je ukloniti elektron iz jedne od unutrašnjih ljuski atoma (K ili L ljuske) što se postiže elektronskom zrakom koja se usmjerava na uzorak. Nakon uklanjanja elektrona iz ljuske, na njegovo mjesto dolazi elektron iz neke od ljusaka višeg energetskog nivoa, te pri prijelazu otpušta rentgensko zračenje karakteristične energije. Karakteristično rentgensko zračenje se može analizirati valno – disperzivnim (eng. *Wave – dispersive spectrometer* – WDS) ili energetsko – disperzivnim (eng. *Energy dispersive spectrometer* – EDS) spektrometrom. Valno – disperzivni spektrometar detektira karakteristično rentgensko zračenje difraktirano na kristalu pod određenim kutom, a ovisno o valnoj duljini linija, te je na taj način moguće razdvojiti linije pojedinog zračenja, te uz upotrebu standarda, kvantitativno odrediti udio pojedinog elementa u uzorku. Prednost korištenja WDS spektrometara je niska granica detekcije, te veća preciznost (POTTS, 1987). Energijsko – disperzivni spektrometar detektira energije emitiranog karakterističnog zračenja, te se na taj način provodi kvalitativna analiza, no također uz upotrebu standarda moguća je i kvantitativna analiza elemenata u uzorku (POTTS, 1987).

3.6.1. INSTRUMENTALNI UVJETI

Kemijski sastav svih istraživanih uzoraka, osim uzorka ALN8, određen je mikrosomdom Cameca SX100 uz upotrebu standarda (tablica 7). Snop elektrona je imao promjer 2, 4 ili 5 μm uz pobuđivanje naponom od 15 keV i jakošću struje od 20 nA.

Tablica 7. Standardi i granice detekcije korišteni za analizu elektronskom mikrosomdom

ELEMENT	STANDARD	GRANICA DETEKCIJE (PPM)	ELEMENT	STANDARD	GRANICA DETEKCIJE (PPM)
Si	sanidin, spessartin	218-436	Ce	CePO ₄ , CeAl ₂	621-1162
P	fluorapatit	163-221	La	LaPO ₄ , LaB ₆	609-1040
Al	sanidin, spessartin	200-380	Y	YAG	426-681
Fe	almandin, andradit	530-909	Nd	NdPO ₄ , NdF ₃	1711-1934
Mg	Mg ₂ SiO ₄ , MgAl ₂ O ₄	201-279	Sm	SmPO ₄ , SmF ₃	774-1497
Mn	spessartin, rodonit	413-569	Pr	PrPO ₄ , PrF ₃	1430-1699
Ti	anatas, titanit	329-434	Gd	GdPO ₄ , GdF ₃	1180-1518
Zr	cirkon	416-527	Er	ErPO ₄	699-1096
Sc	ScVO ₄	182-358	Ho	HoPO ₄	130-929
Ca	wollastonit, fluorapatit, andradit	175-578	Yb	YbPO ₄	996-1094
Na	albit	394-623	Dy	DyPO ₄	1242-1706
K	sanidin	222-354	Th	brabantit, Th	468-1082
F	topaz, CaF ₂	362-490	U	U	607-637
Cl	vanadinit	167-207			

3.7. TRANSMISIJSKA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA (TEM)

Transmisijska elektronska mikroskopija (TEM) je metoda koja omogućava detaljnu analizu strukture materijala („direktan pogled u strukturu materijala“) uz upotrebu različitih tehnika. Zasniva se na interakciji elektrona s istraživanim materijalom.

3.7.1. VISOKORAZLUČUJUĆA TRANSMISIJSKA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA (HRTEM)

Visokorazlučujuća transmisijska elektronska mikroskopija (HRTEM) je metoda analize TEM-om koja omogućava direktno snimanje strukture materijala na atomskoj razini. Zasniva se na raspršenju elektrona pod malim kutevima uz pojavu faznog kontrasta. Fazni kontrast nastaje kao posljedica interferencije zrake raspršene o atome u uzorku te direktne zrake, a nastaje kod tankih uzoraka. U slučaju vrlo tankih uzoraka, pretpostavlja se kinematičko raspršenje pri kojem se snop koji ulazi u uzorak raspršuje samo jednom, dok se kod debljih uzoraka pretpostavlja dinamičko raspršenje pri čemu dolazi do višestrukog raspršenja. Tamnija područja na slikama upućuju na veću gustoću materijala tj. mjesta u strukturi s povećanim brojem atoma, te na teške atome (ili oboje), dok svjetlija mjesta upućuju na manje gustoće i lakše atome (ili oboje).

3.7.2. ELEKTRONSKA DIFRAKCIJA U ODABRANOME PODRUČJU (SAED)

Elektronska difrakcija se temelji na raspršenju elektrona na materijalu pod točno određenim tzv. Braggovim kutem. Pri elektronskoj difrakciji u odabranome području, područje uzorka s kojeg se želi dobiti difrakcijska slika se odabere umetanjem aperture u sustav leća TEM-a. Na ovaj način se dobiju točkasti difraktogrami.

U transmisijskoj elektronskoj mikroskopiji se koriste elektroni visokih energija tj. malih valnih duljina. Stoga je i Ewaldova sfera, koja opisuje recipročan prostor, velika, a s time je i ravnina difrakcijske slike tangenta na veliko područje recipročnog prostora. Na taj način u difrakcijskoj slici se registrira veliki broj difrakcijskih točaka tj. mrežnih ravnina na kojima je došlo do difrakcije. S druge strane, moguća je i pojava dinamičke difrakcije pri čemu se zraka redifraktira više puta, a što pojačava intenzitete difrakcijskih točaka, te otežava interpretaciju istih. Također je moguća pojava simetrijski zabranjenih refleksa (WILLIAMS & CARTER, 2009).

3.7.3. INSTRUMENTALNI UVJETI

Svi uzorci analizirani na visokorazlučujućem transmisivskom elektronskom mikroskopu označeni su sivo osjenčanim poljima u tablicama 3 - 5.

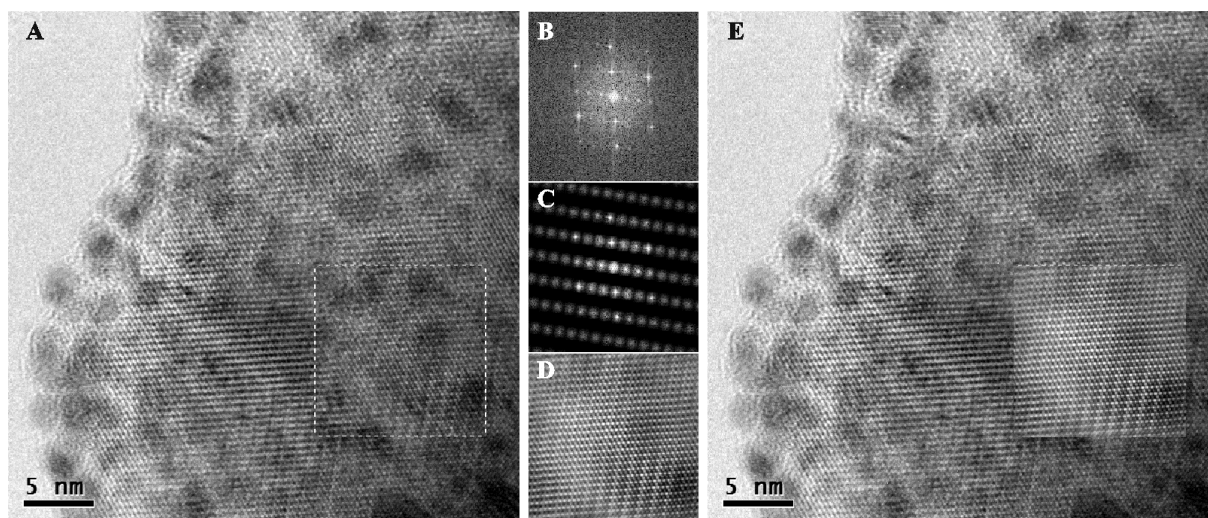
Visokorazlučujuće (HRTEM) slike elektronske difrakcije u odabranome području (SAED), te slike transmisivske elektronske mikroskopije svijetlog polja (eng. *bright-field (BF) images*) su načinjene visokorazlučujućim transmisivskim elektronskim mikroskopom JEOL JEM 3010 opremljenim EDS sustavom pri naponu od 300 kV, izvorom zračenja LaB₆, te rezolucijom od 1,8 Å. Za svaki analizirani uzorak je načinjeno minimalno 10 analiza tj. minimalno je 10 zrna po uzorku analizirano da bi se dobili reprezentativni i statistički vjerodostojni rezultati. Također, nakon svake HRTEM, SAED i BF analize načinjena je i EDS analiza dotičnog područja da bi se utvrdio kemijski sastav. Važnost neposrednog utvrđivanja kemijskog sastava svakog pojedinog zrna leži u činjenici da su istraživani uzorci heterogeni i metamiktni u prirodnom stanju, te je otežano tj. nemoguće utvrditi njihovu kristalnu strukturu u prirodnom stanju, pa određivanje kemijskog sastava ostaje jedina mogućnost potvrde mogućoj pripadnosti istraživanj fazi. Također, prilikom različitih tretmana uzoraka može doći do određenih promjena sastava (raspad na jednostavnije faze), a time i do promjena kristalne strukture tj. istraživane faze. Isto tako moguće su alteracije netretiranih uzoraka.

Prašasti uzorci su pripremljeni za analizu na način da je prvo napravljena suspenzija praha u alkoholu uz pomoć ultrazvučne kupke. Potom je kapaljkom nanoseno u prosjeku četiri kapi suspenzije na bakrenu mrežicu prekrivenu karbonskom amorfnom folijom, ostavljeno da alkohol ispari (uobičajeno preko noći), te potom analizirano.

Dobiveni rezultati su obrađeni uz pomoć nekoliko računalnih programa: Digital Micrograph (DigMic; (GATAN, 2013)), JEMS (STADELMANN, 2004), te INCA. JEMS računalni program je korišten za indiciranje SAED slika usporedbom snimljenih slika elektronske difrakcije s bazom slika elektronske difrakcije svih mogućih zona u allanitu, dok je INCA software korišten za prikupljanje i obradu EDS podataka. Digital Micrograph je korišten za obradu BF i HRTEM slika.

S obzirom da se radi o prirodnim, heterogenim i metamiktnim uzorcima, vrlo često je slučaj da je HRTEM slike teško interpretirati zbog slabe vidljivosti mrežnih ravnina. U takvim slučajevima korištene su metode filtriranja podataka uklopljene u DigMic. Filtriranje slika se provodi na sljedeći način. Uz pomoć alata „Region of interest (ROI)“, odabere se zanimljivo područje HRTEM slike (slika 3a; odabire se područje na kojem se mogu uočiti mrežne ravnine),

te se izračuna Fourier-ova transformacija datog područja (slika 3b). Uz pomoć dodatnih alata filtriranja odaberu se vidljive difrakcijske točke, primjeni se odabrani alat te se dobije teoretski prikaz Fourierove transformacije (slika 3c) iz kojeg se potom izračuna inverzna Fourier-ova transformacija (slika 3d). Na taj način se dobije filtrirana HRTEM slika iz koje je moguće pojednostavljeno izračunati d vrijednosti mrežnih ravnina, te usporedbom s teoretski izračunatim vrijednostima međumrežnih razmaka karticom i SAED slikom odabranog područja zaključiti o kojim mrežnim ravninama je riječ. Isto tako, osim HRTEM slika, vrlo često se i SAED slike metamiktnih minerala teško tumače zbog njihove zamućenosti, ali ponekad i zbog višestruke difrakcije. Filtriranje slika se stoga provodi na sličan način kao i filtriranje HRTEM slika.



Slika 3. Primjer filtriranja HRTEM slike radi lakšeg uočavanja i izračuna d vrijednosti mrežnih ravnina; A – originalna HRTEM slika; B – Fourierova transformacija slike 3A; C – filtrirana Fourierova transformacija; D – inverzna Fourierova transformacija odnosno filtrirana HRTEM slika; E – filtrirani dio slike uklopljen u originalnu HRTEM sliku

3.8. METODE TERMIČKE ANALIZE

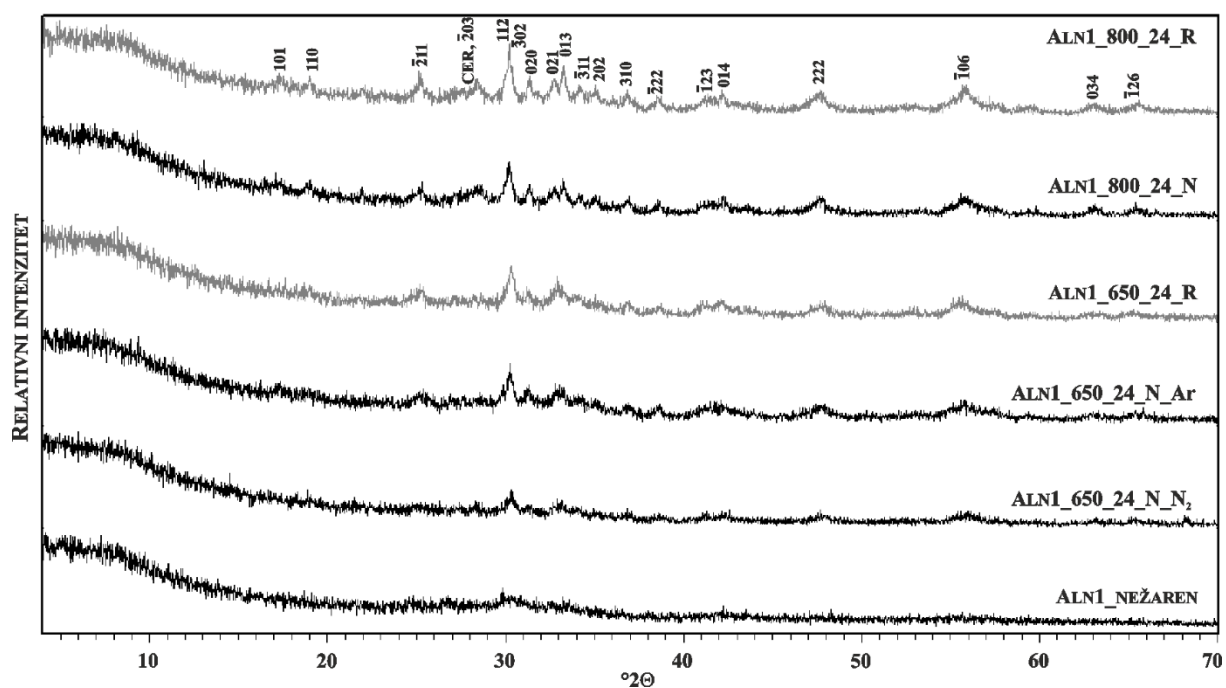
Termička analiza se definira kao skupina tehnika kojima se prate promjene fizičkih svojstava uzoraka u ovisnosti o vremenu ili temperaturi, kada je uzorak podvrgnut programiranoj promjeni temperature u kontroliranoj atmosferi (SKOOG & LEARY, 1992). Promjene se događaju uvijek na, za svaki pojedini materijal karakterističnim, temperaturama.

Termogravimetrijska analiza (TGA) je analitička tehnika kojom se kontinuirano prati promjena mase uzorka u ovisnosti o vremenu ili temperaturi, tijekom programiranog zagrijavanja uzorka u uvjetima kontrolirane atmosfere, a što se prikazuje dijagramima zvanim termogrami. Najčešće tumačenje termograma je u smislu razgradnje uzoraka, dehidracije, redukcije, te oksidacije (SKOOG & LEARY, 1992).

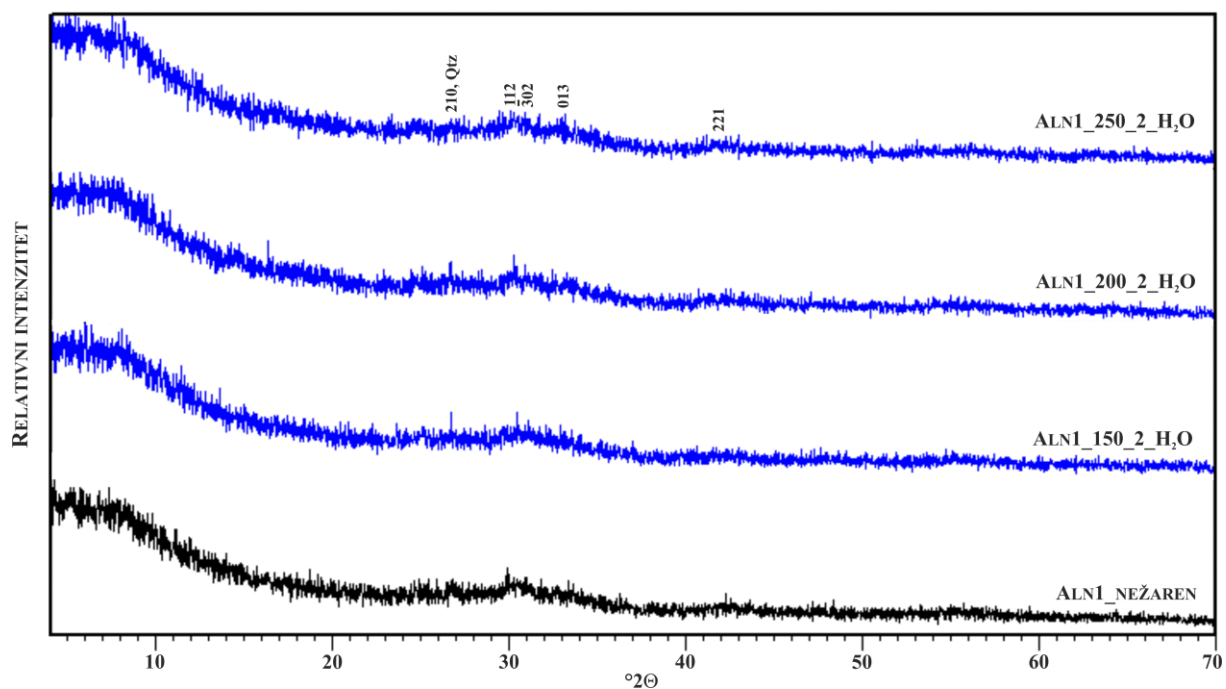
Diferencijska pretražna kalorimetrija (DSC) je analitička tehnika kojom se prati razlika u temperaturi između uzorka i referentnog materijala, u funkciji vremena ili temperature, tijekom programiranog zagrijavanja uzorka i referentnog materijala u uvjetima kontrolirane atmosfere. Zagrijavanjem uzorka dolazi do promjena praćenih oslobađanjem (egzotermne reakcije) ili primanjem (endotermne reakcije) topline, odnosno povećanja ili smanjenja temperatura u odnosu na temperaturu istovremeno grijanog referentnog materijala. Kod DSC uređaja se uz razliku temperature bilježi i razlika otpuštene ili primljene topline pa tako DSC tehnikom uz vrijednost temperature na kojoj dolazi do fizičke promjene, dobivamo i kvantitativnu informaciju o toplinskoj promjeni koja je nastala kao rezultat otpuštanja ili primanja topline. Egzotermni fizički procesi obuhvaćaju (re)kristalizaciju i adsorpciju, a oksidacija i polimerizacija su egzotermni kemijski procesi. Endotermni fizički procesi obuhvaćaju taljenje, evaporizaciju, sublimaciju, apsorpciju i desorpciju, dok su endotermni kemijski procesi dehidracija, redukcija i razgradnja.

3.8.1. INSTRUMENTALNI UVJETI

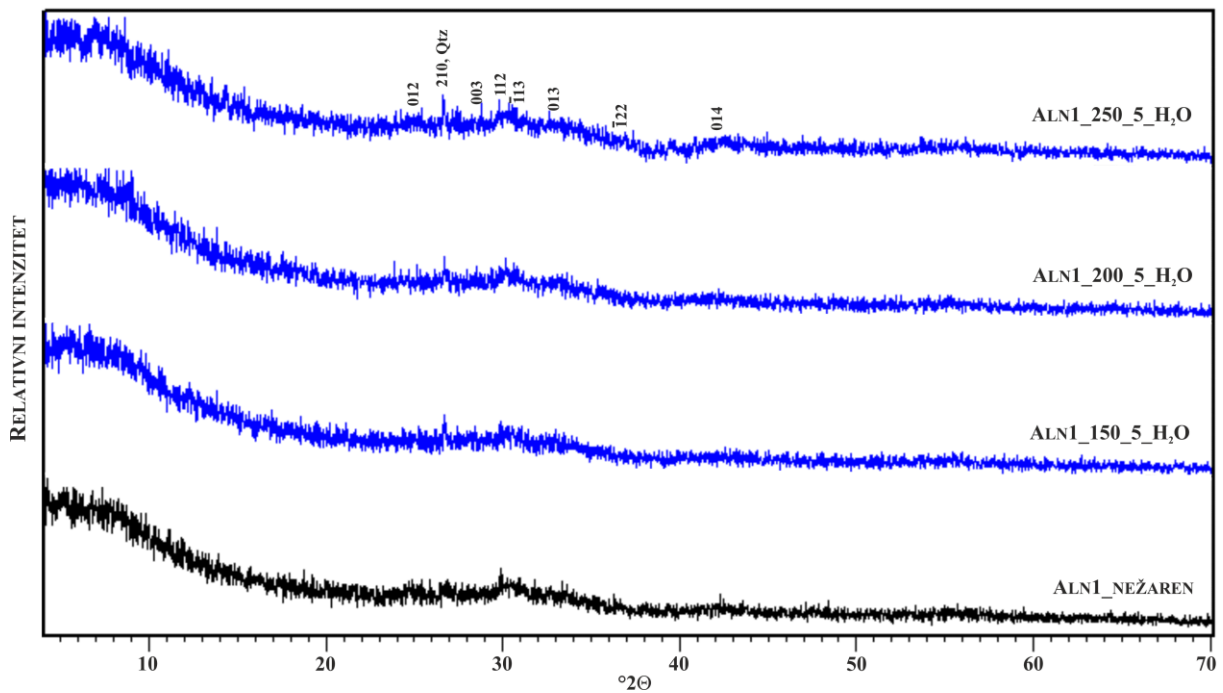
Pri tehnikama termogravimetrijske analize i diferencijalne pretražne kalorimetrije korišten je instrument METTLER TOLEDO TGA/DSC 1 STAR SYSTEM. Uzorci su grijani u temperaturnom rasponu od sobne temperature do 1000°C, brzinom zagrijavanja od 10°/min, u atmosferskim uvjetima.



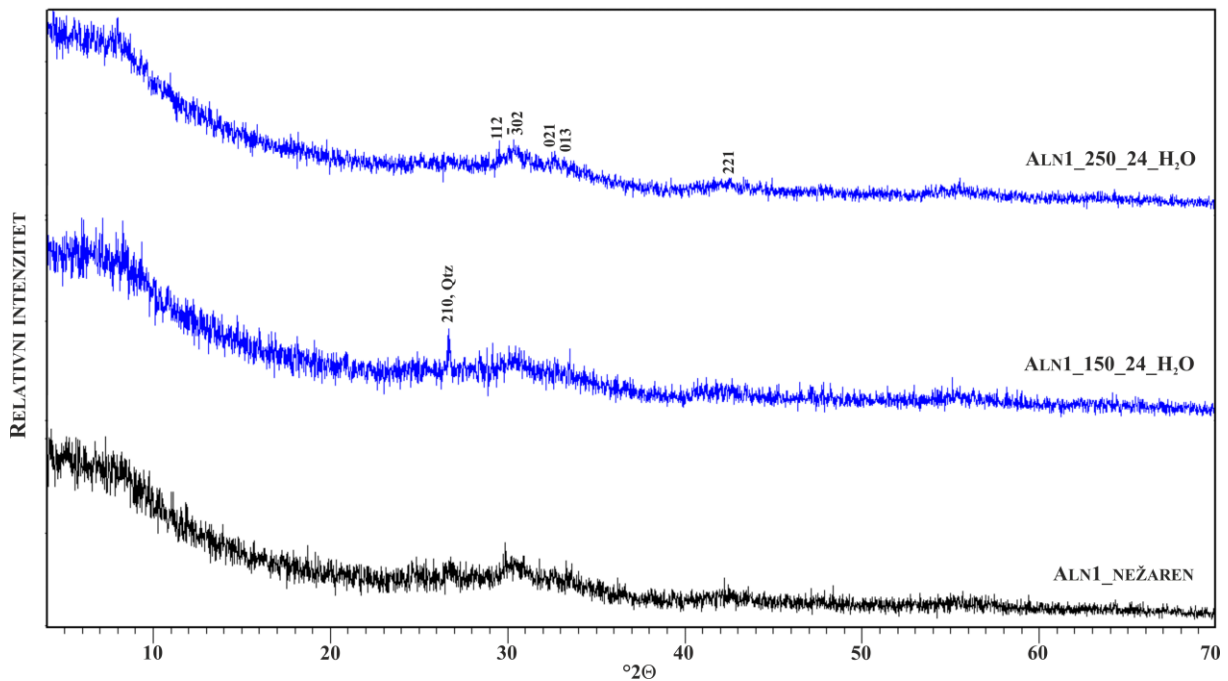
Slika 5. Usporedni difraktogrami uzorka ALN1 nežarenog te žarenog kroz 24 h u inertnoj (N) i reduktivnoj (R) atmosferi na 650 i 800 °C; u slučaju žarenja u inertnoj atmosferi pri 650°C korištena su dva plina: N₂ (uzorak: ALN1_650_24_N_N₂) i Ar (uzorak: ALN1_650_24_N_Ar) (kratice vidi sliku 4)



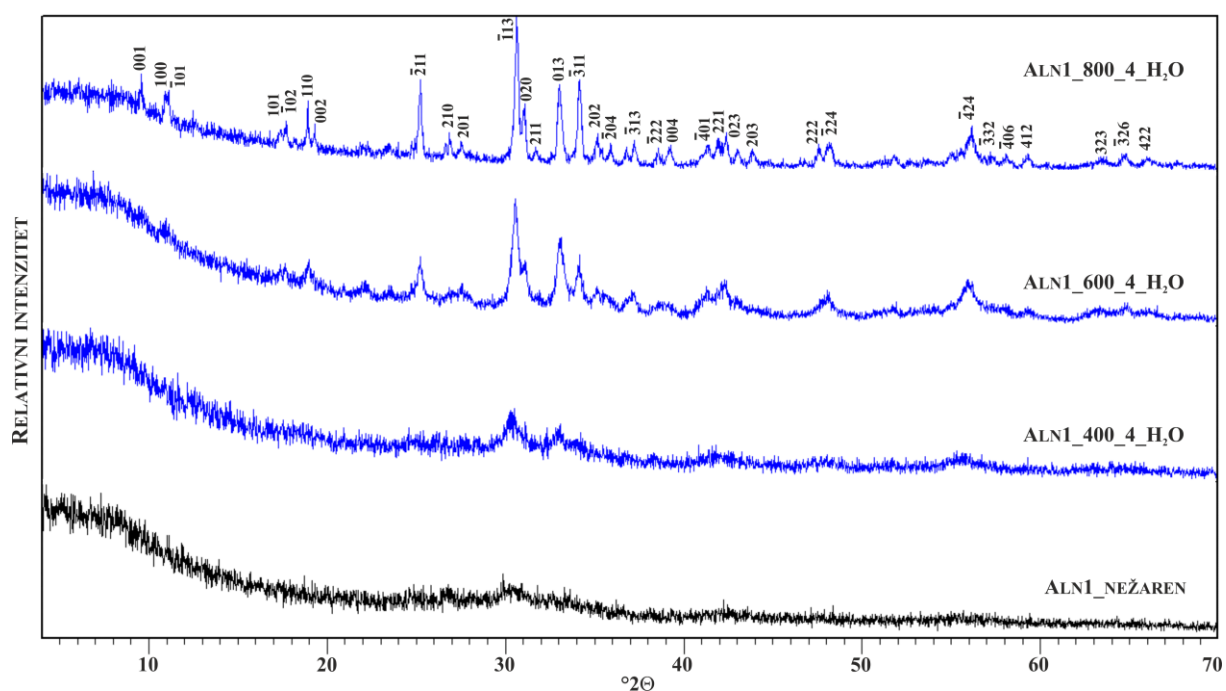
Slika 6. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka ALN1 kroz 2 h na 150, 200 i 250°C (kratice vidi sliku 4)



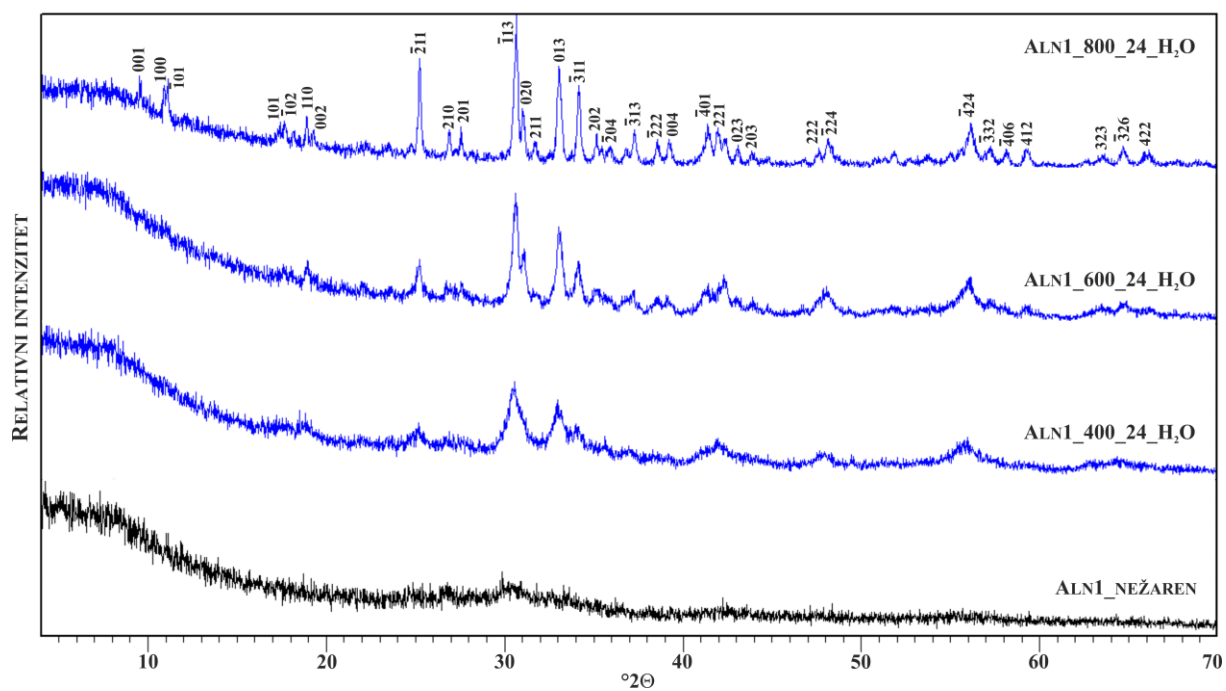
Slika 7. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka ALN1 kroz 5 h na 150, 200 i 250°C (kratice vidi sliku 4)



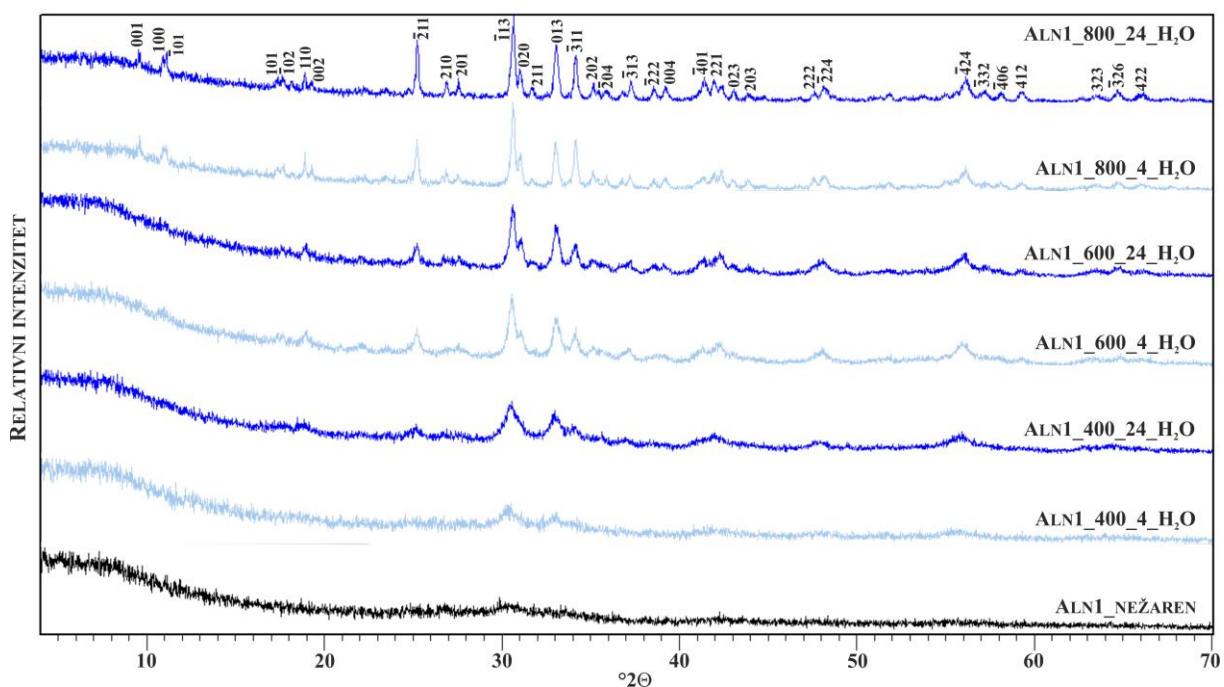
Slika 8. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka ALN1 kroz 24 h na 150 i 250°C (kratice vidi sliku 4)



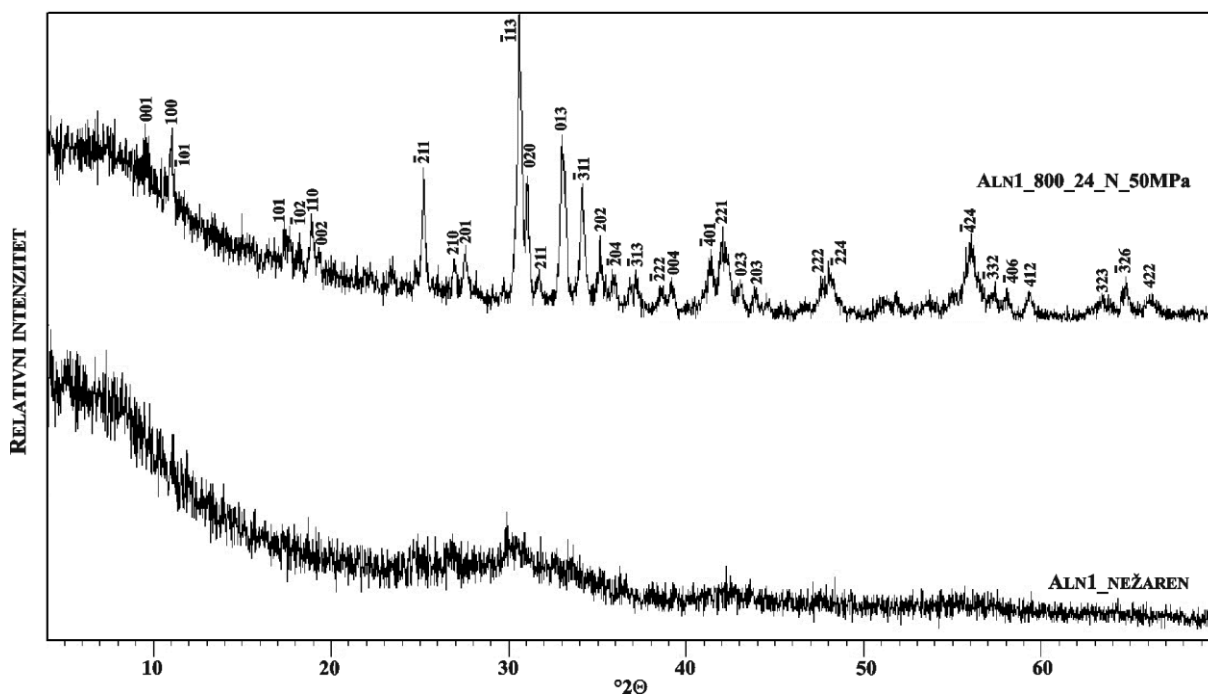
Slika 9. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka ALN1 kroz 4 h na 400, 600 i 800°C



Slika 10. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka ALN1 kroz 24 h na 400, 600 i 800°C

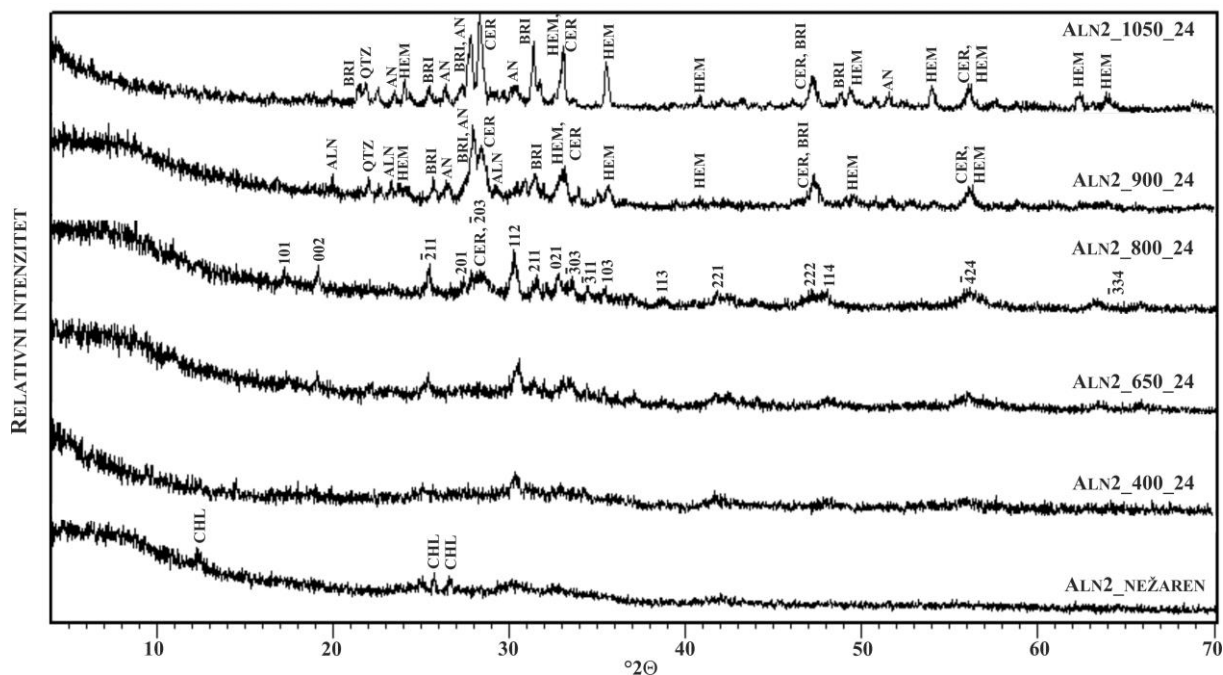


Slika 11. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka ALN1 kroz 4 i 24 h na 400, 600 i 800°C

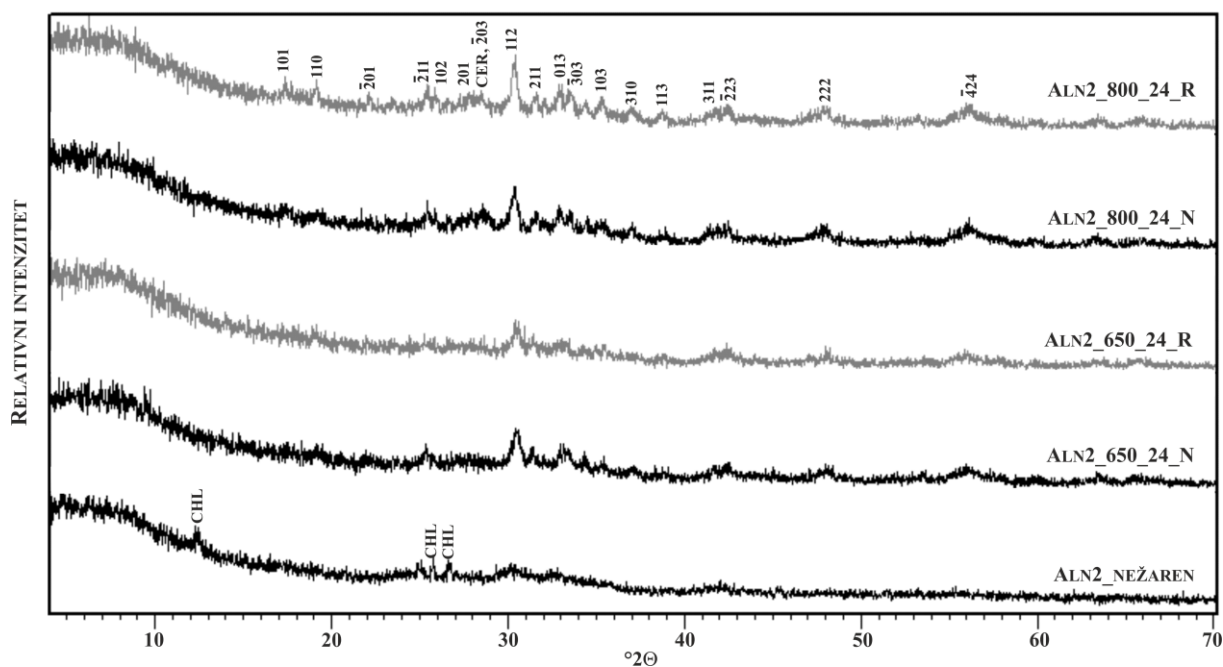


Slika 12. Usporedni difraktogrami uzorka ALN1 nežarenog te žarenog na 800°C kroz 24 h u inertnim uvjetima pri tlaku od 50MPa (ALN1_800_24_N_50MPa)

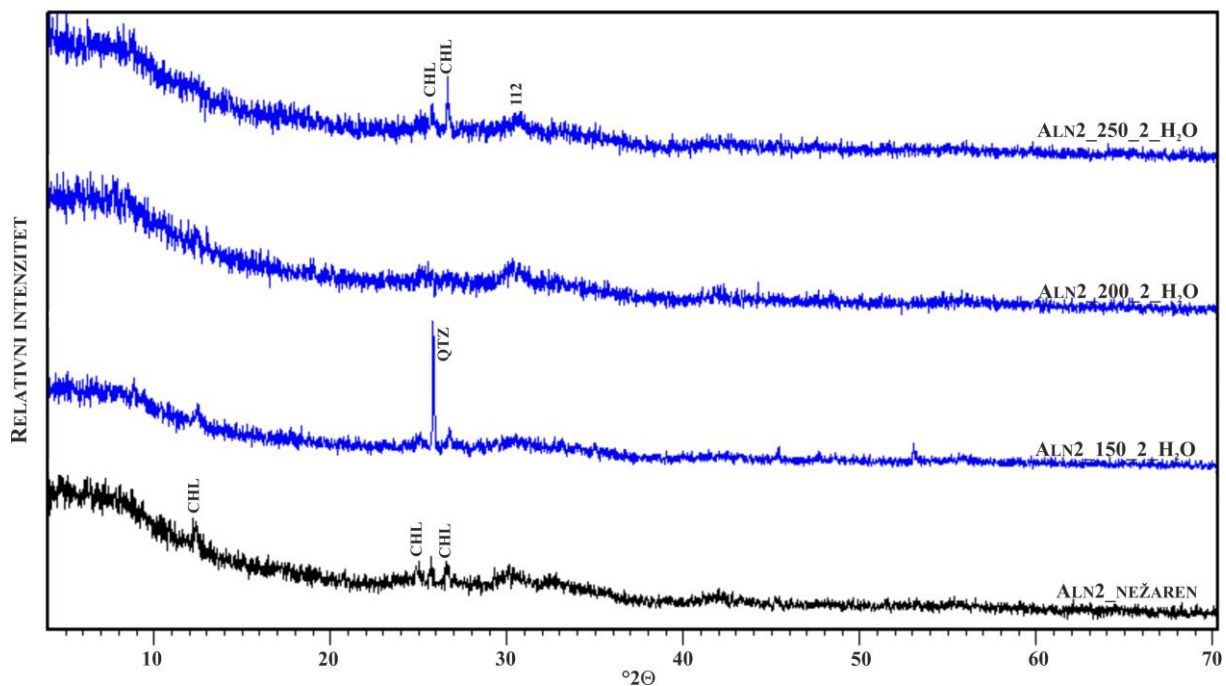
UZORAK ALN2



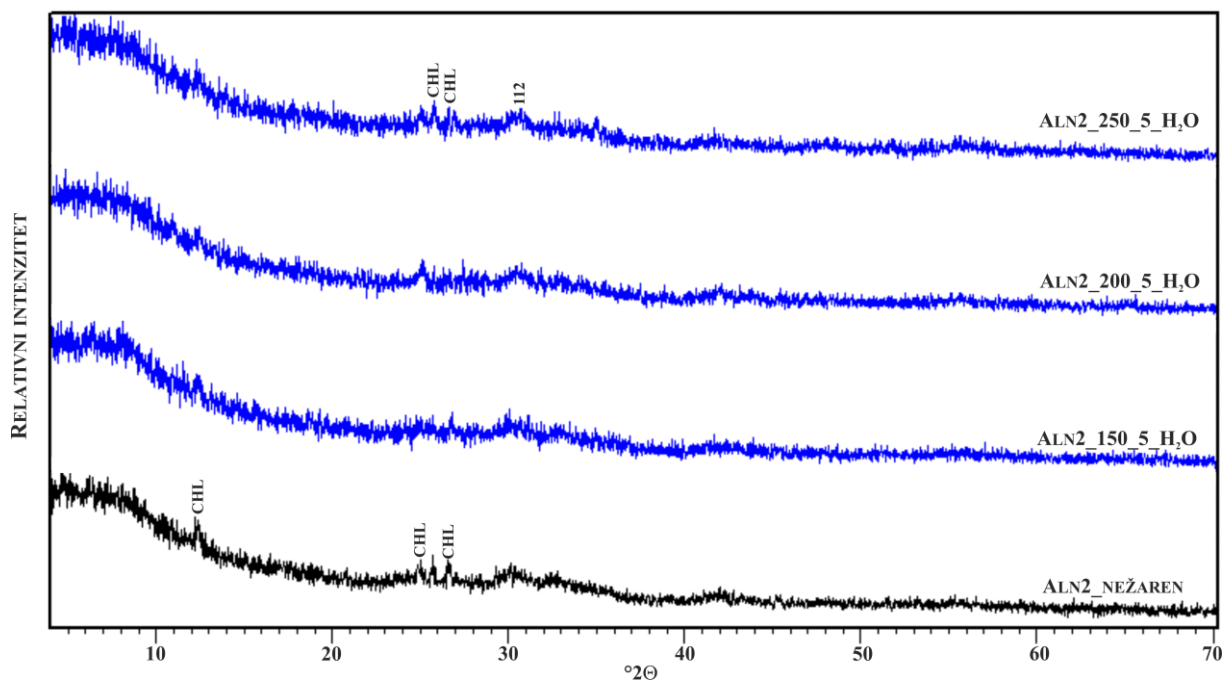
Slika 13. Usporedni difraktogrami uzorka ALN2 nežarenog te žarenog kroz 24 h na zraku na 400, 650, 800, 900 i 1050°C (kratice vidi slike 4 i 13)



Slika 14. Usporedni difraktogrami uzorka ALN2 nežarenog te žarenog kroz 24 h u inertnoj (N) i reduktivnoj (R) atmosferi na 650 i 800 °C (kratice vidi sliku 4)

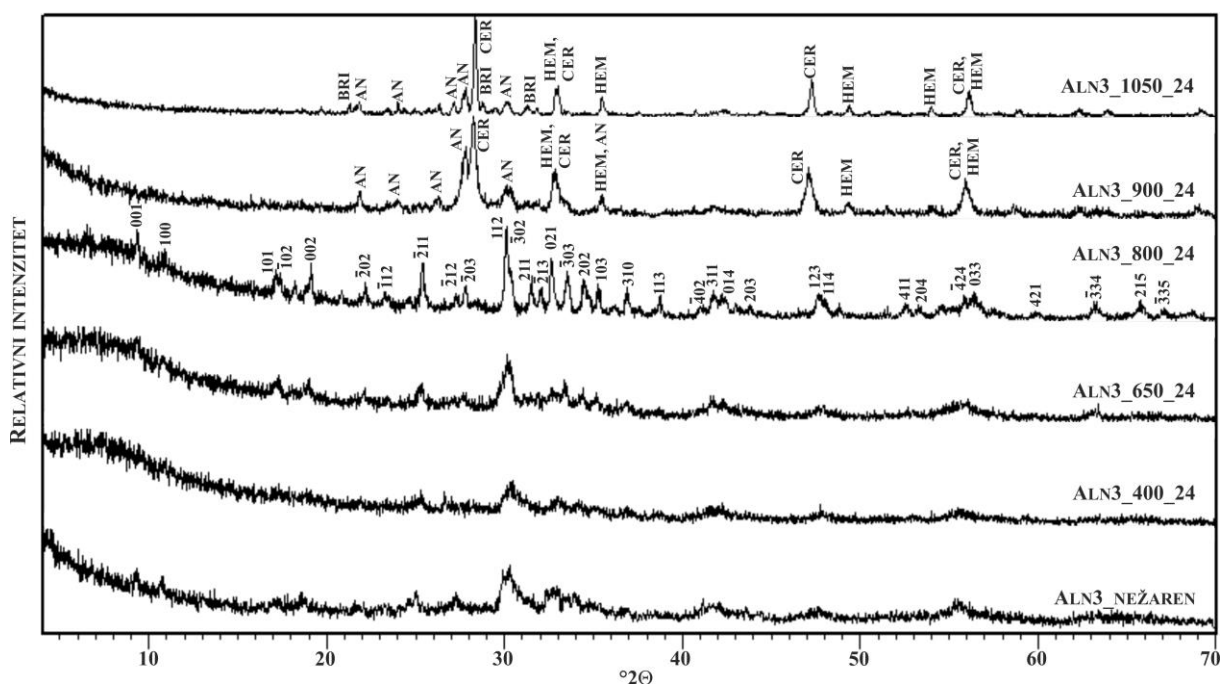


Slika 15. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka ALN2 kroz 2 h na 150, 200 i 250°C (kratice vidi slike 4 i 13)

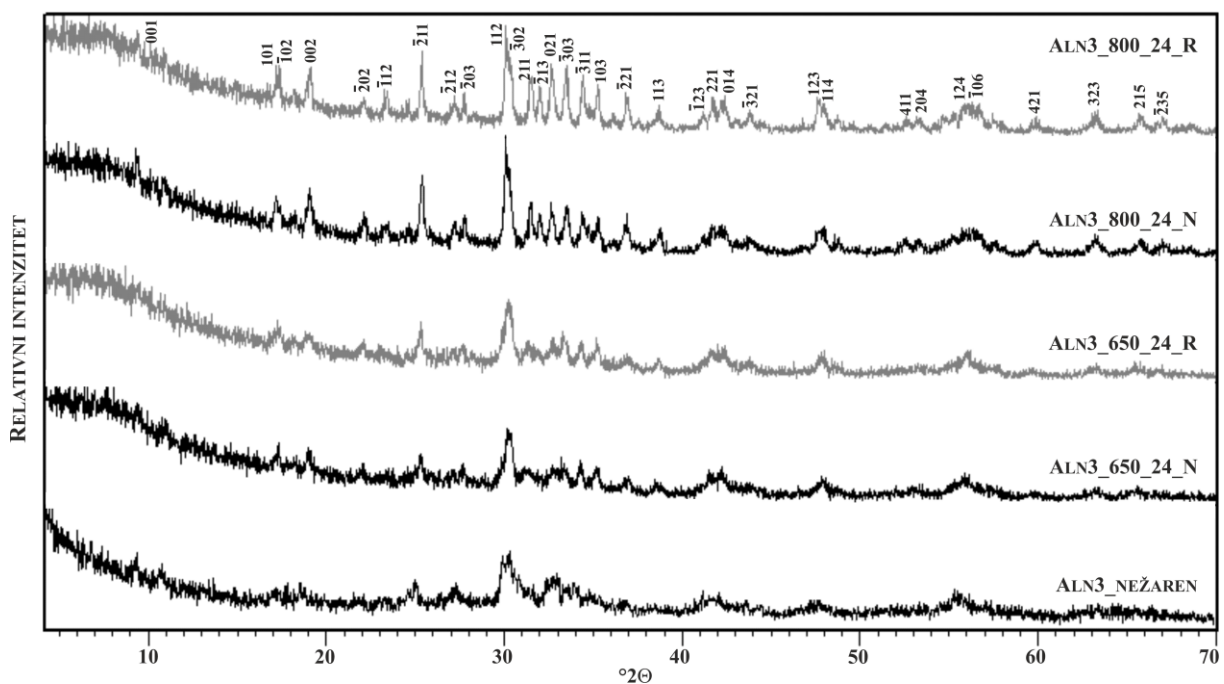


Slika 16. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka ALN2 kroz 5 h na 150, 200 i 250°C (kratice vidi sliku 13)

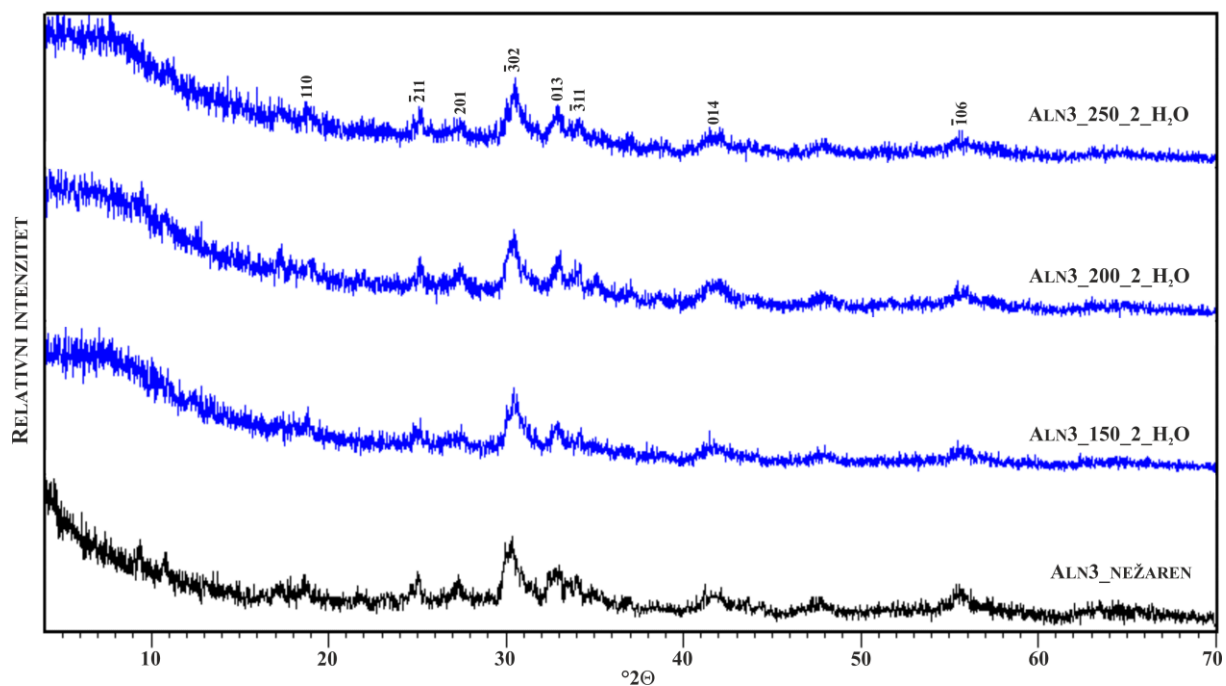
UZORAK ALN3



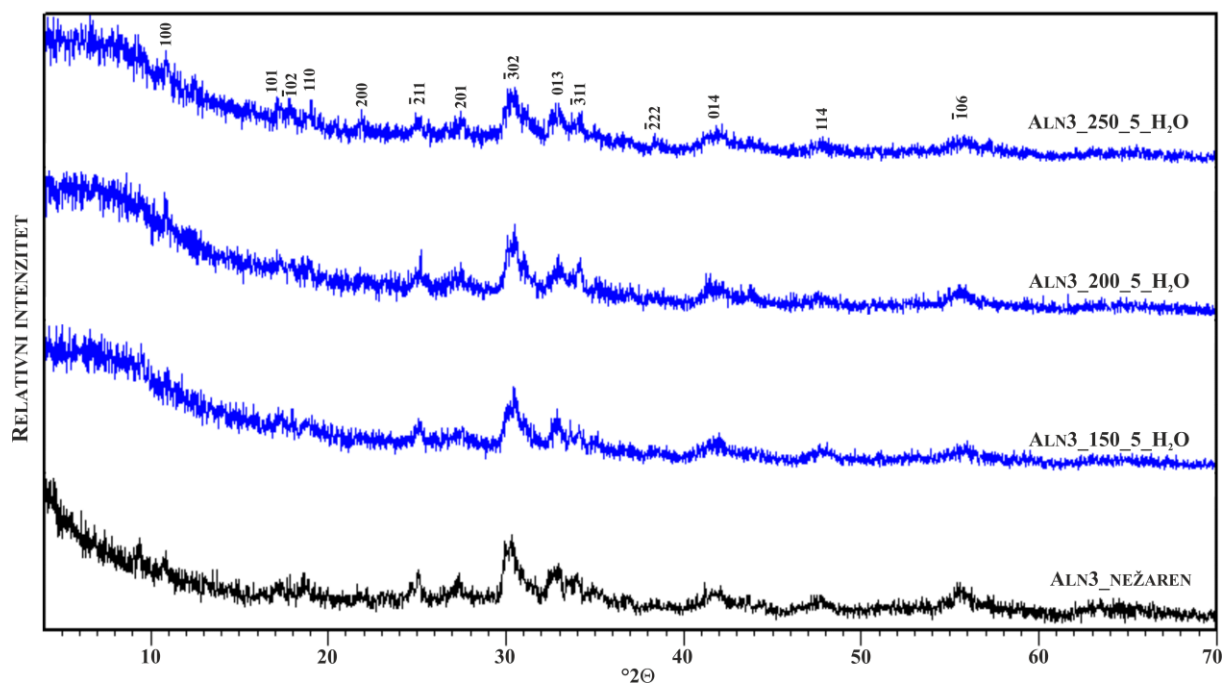
Slika 17. Usporedni difraktogrami uzorka ALN3 nežarenog te žarenog kroz 24 h na zraku na 400, 650, 800, 900 i 1050°C (kratice vidi sliku 4)



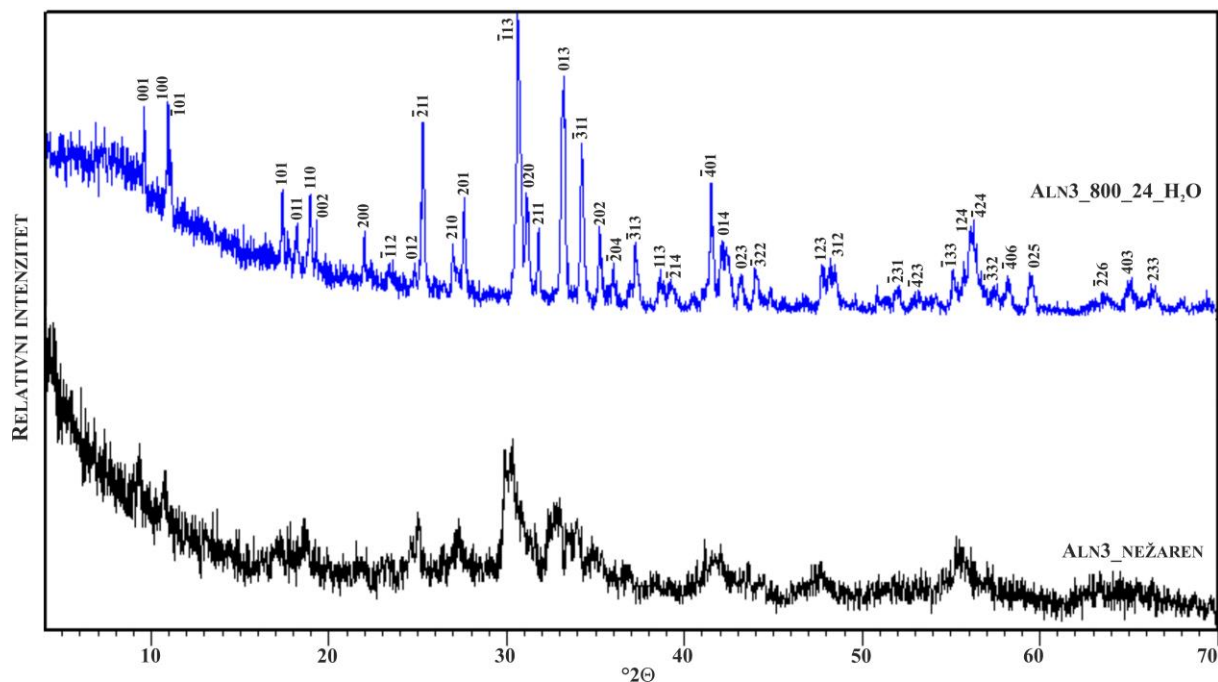
Slika 18. Usporedni difraktogrami uzorka ALN3 nežarenog te žarenog kroz 24 h u inertnoj (N) i reduktivnoj (R) atmosferi na 650 i 800 °C



Slika 19. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka ALN3 kroz 2 h na 150, 200 i 250°C

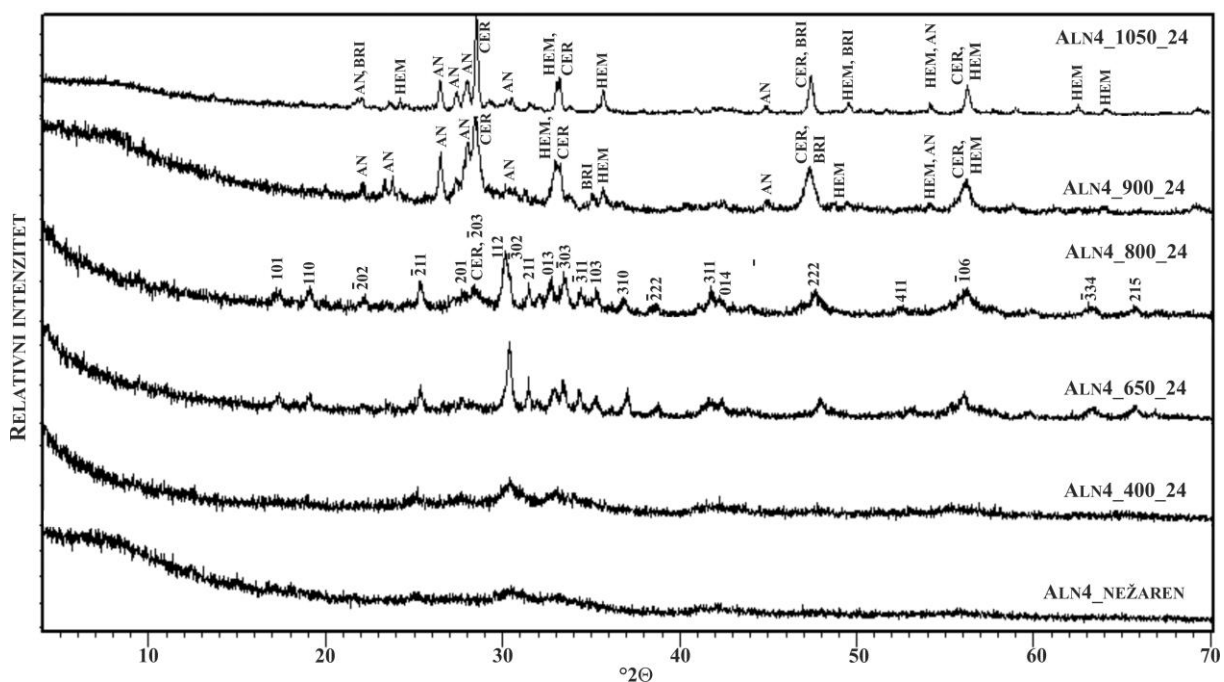


Slika 20. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka ALN3 kroz 5 h na 150, 200 i 250°C

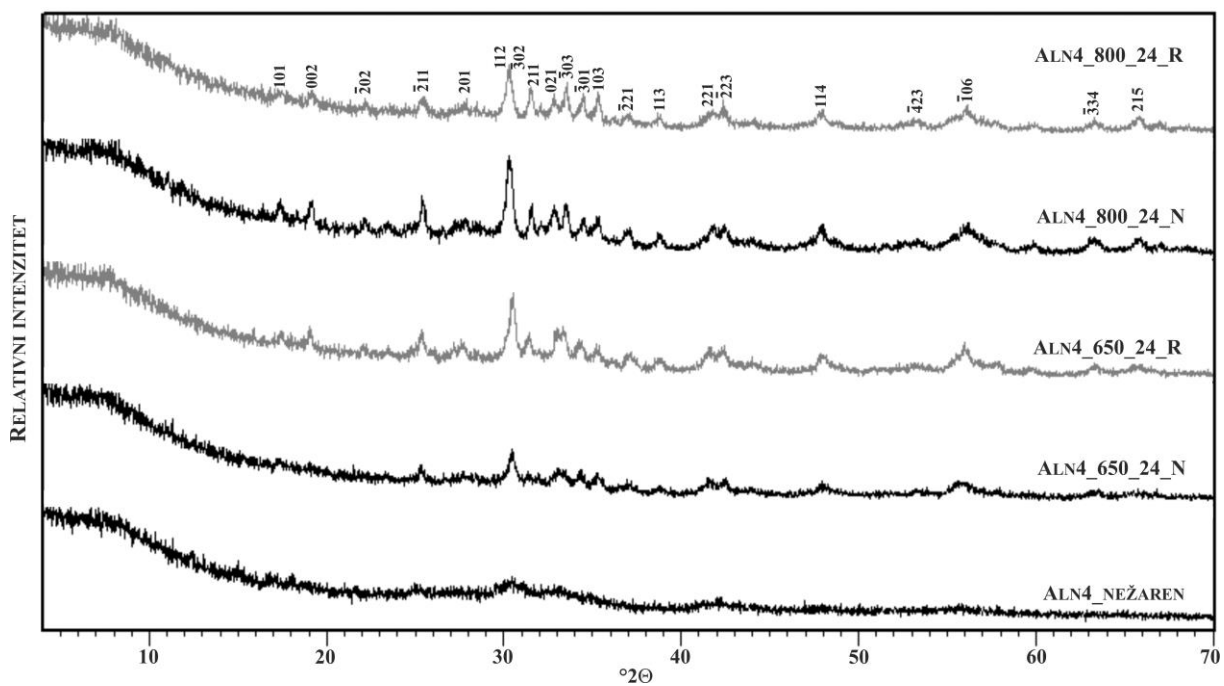


Slika 21. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka ALN3 kroz 24 h na 800°C

UZORAK ALN4

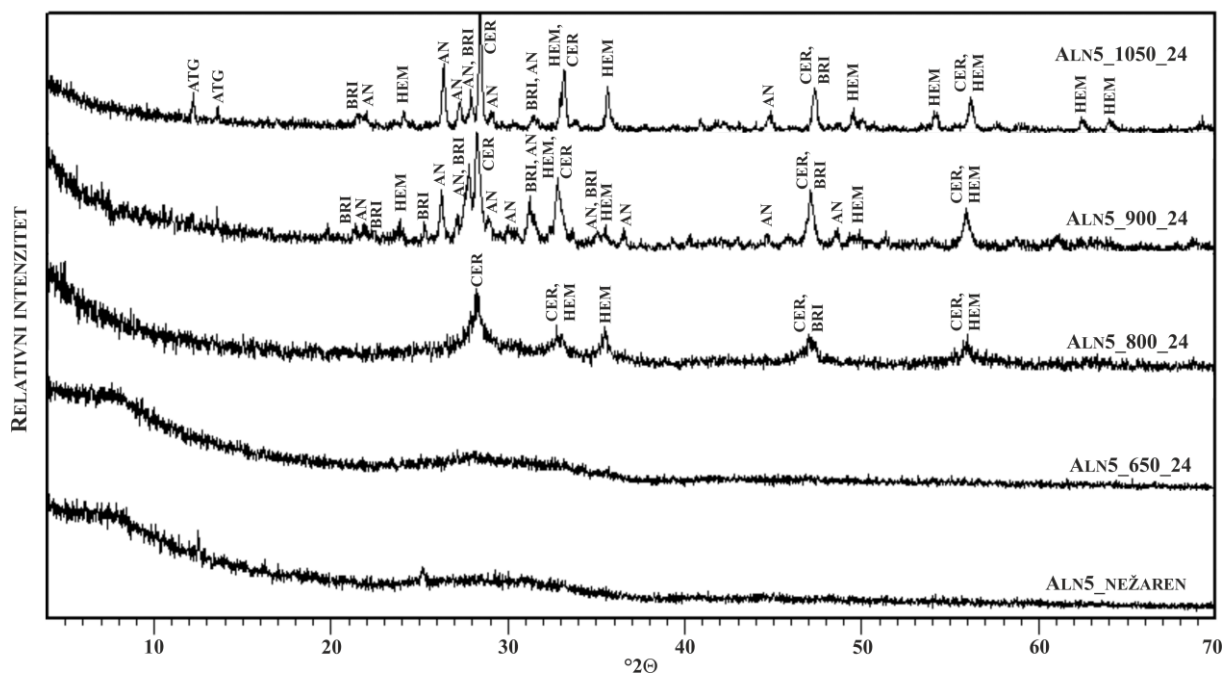


Slika 22. Usporedni difraktogrami uzorka ALN4 nežarenog te žarenog kroz 24 h na zraku na 400, 650, 800, 900 i 1050°C (kratice vidi sliku 4Error! Reference source not found.)

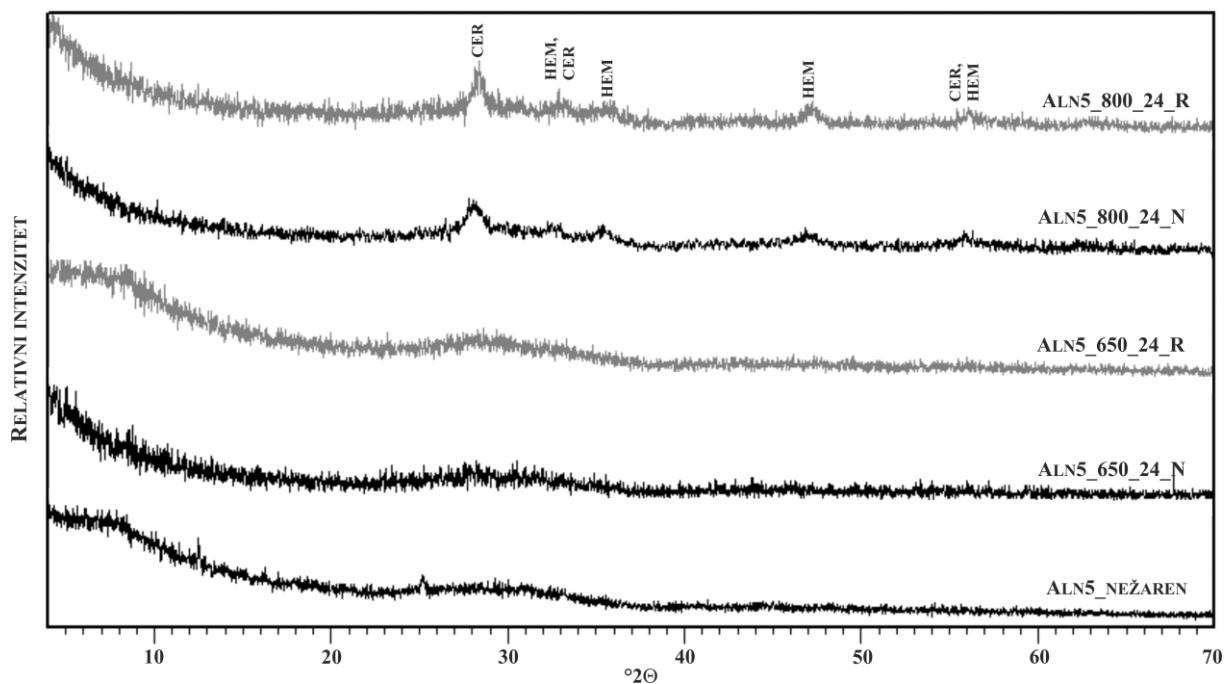


Slika 23. Usporedni difraktogrami uzorka ALN4 nežarenog te žarenog kroz 24 h u inertnoj (N) i reduktivnoj (R) atmosferi na 650 i 800 °C

UZORAK ALN5

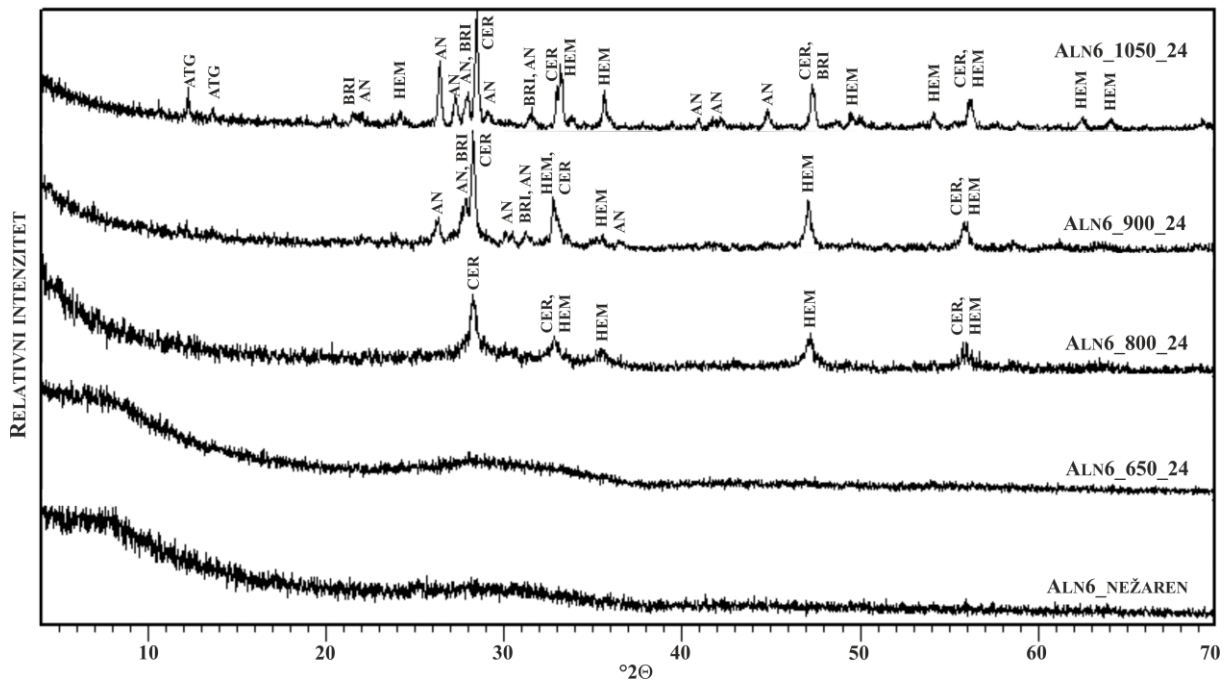


Slika 24. Usporedni difraktogrami uzorka ALN5 nežarenog te žarenog kroz 24 h na zraku na 650, 800, 900 i 1050°C (ATG – antigorit; ostale kratice vidi sliku 4)

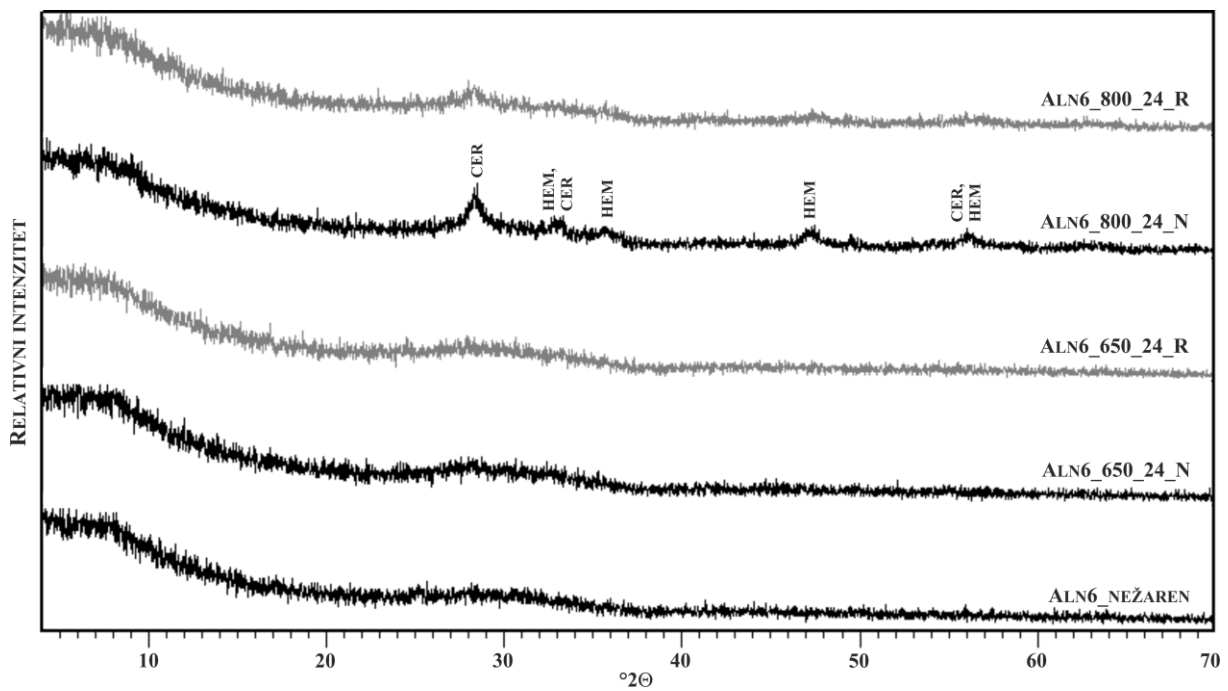


Slika 25. Usporedni difraktogrami uzorka ALN5 nežarenog te žarenog kroz 24 h u inertnoj (N) i reduktivnoj (R) atmosferi na 650 i 800 °C (kratice vidi sliku 4)

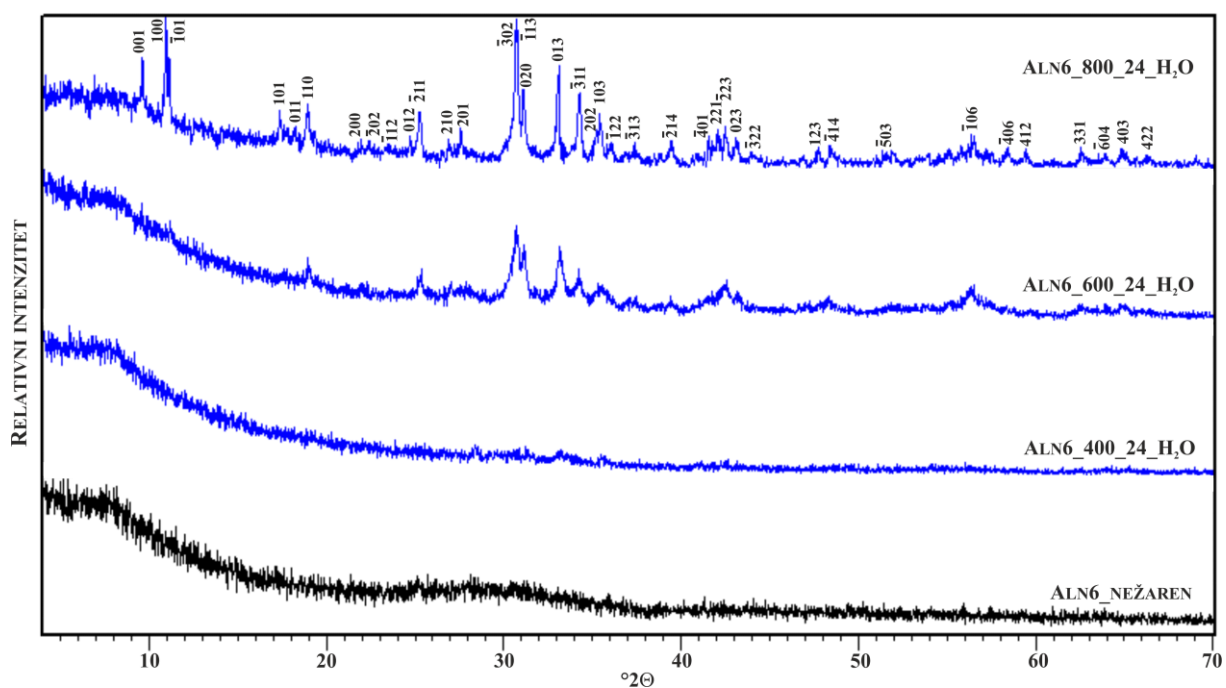
UZORAK ALN6



Slika 26. Usporedni difraktogrami uzorka ALN6 nežarenog te žarenog kroz 24 h na zraku na 650, 800, 900 i 1050°C (kratice vidi sliku 4 i 24)

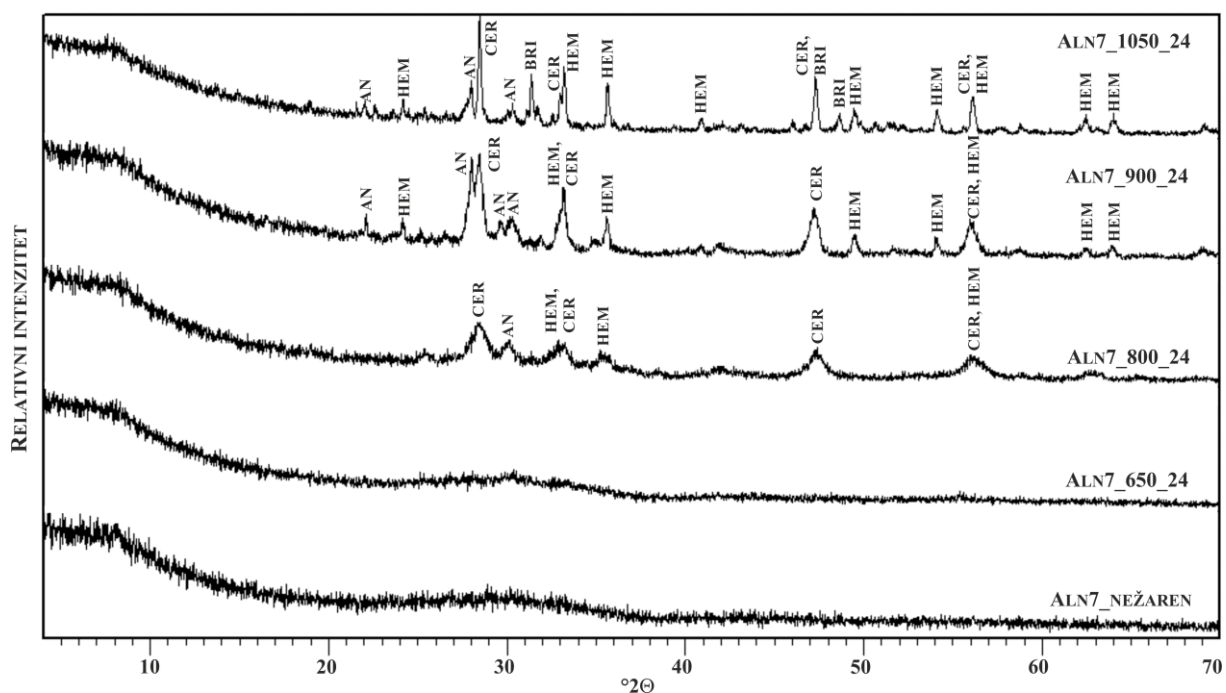


Slika 27. Usporedni difraktogrami uzorka ALN6 nežarenog te žarenog kroz 24 h u inertnoj (N) i reduktivnoj (R) atmosferi na 650 i 800 °C (kratice vidi sliku 4)

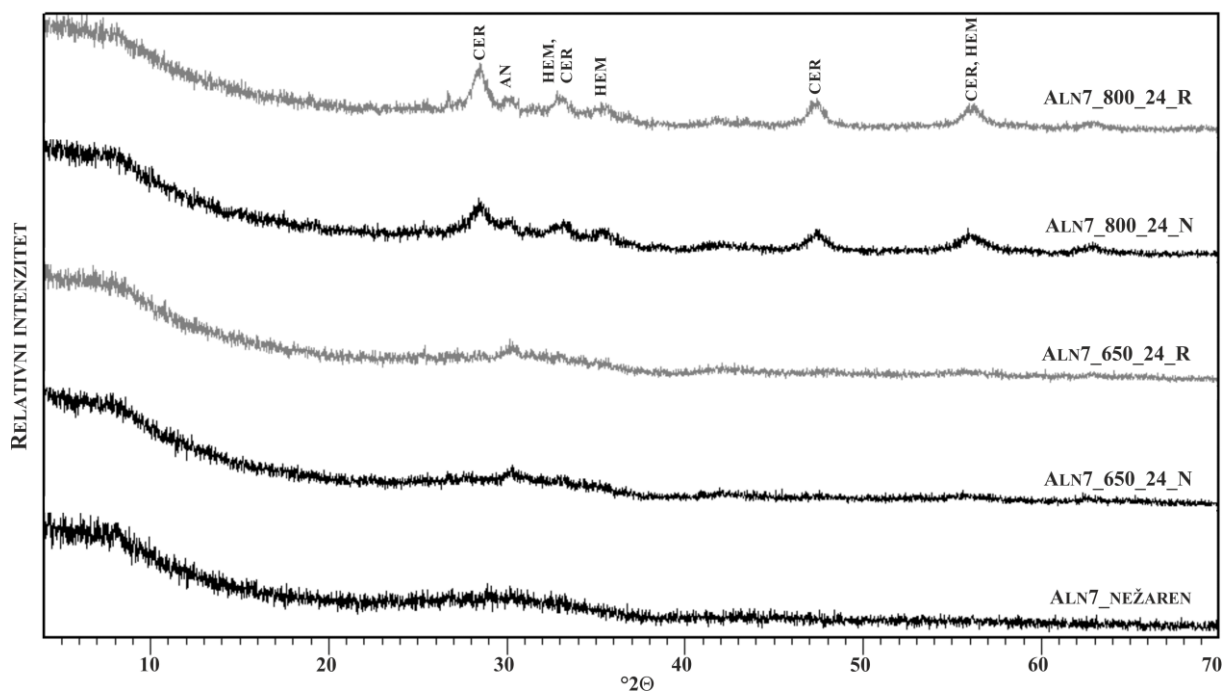


Slika 28. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka ALN6 kroz 24 h na 400, 600 i 800°C

UZORAK ALN7

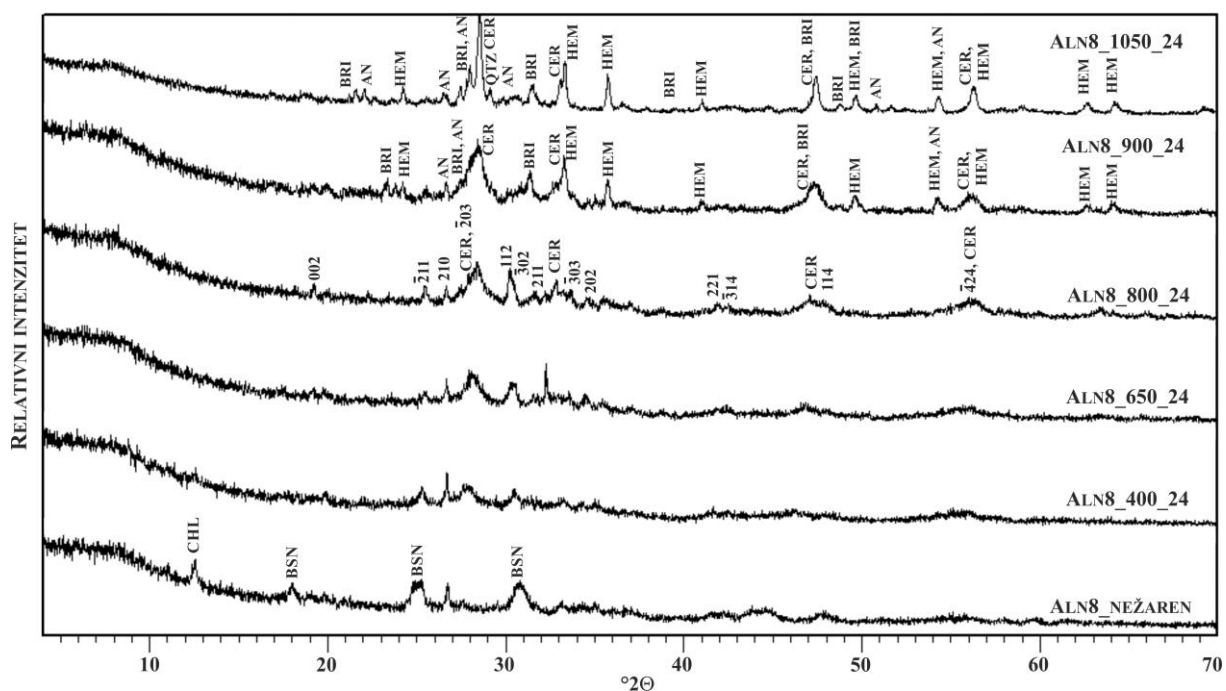


Slika 29. Usporedni difraktogrami uzorka ALN7 nežarenog te žarenog kroz 24 h na zraku na 650, 800, 900 i 1050°C (kratice vidi sliku 4)

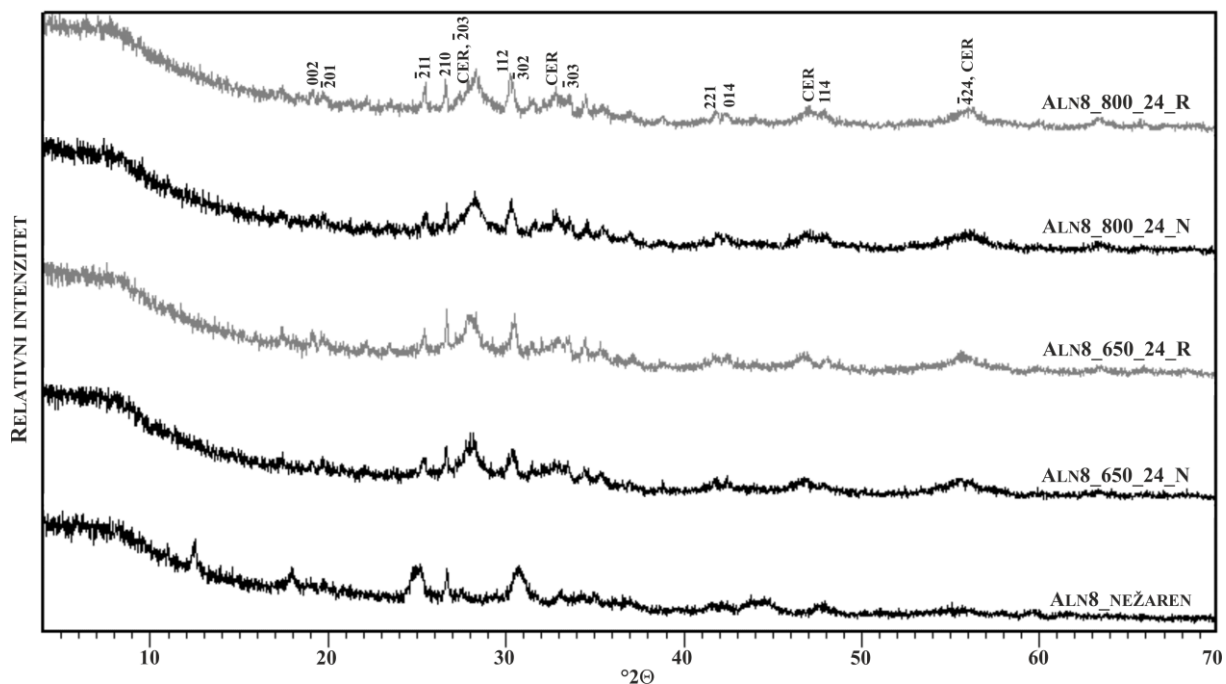


Slika 30. Usporedni difraktogrami uzorka ALN7 nežarenog te žarenog kroz 24 h u inertnoj (N) i reduktivnoj (R) atmosferi na 650 i 800 °C (kratice vidi sliku 4)

UZORAK ALN8

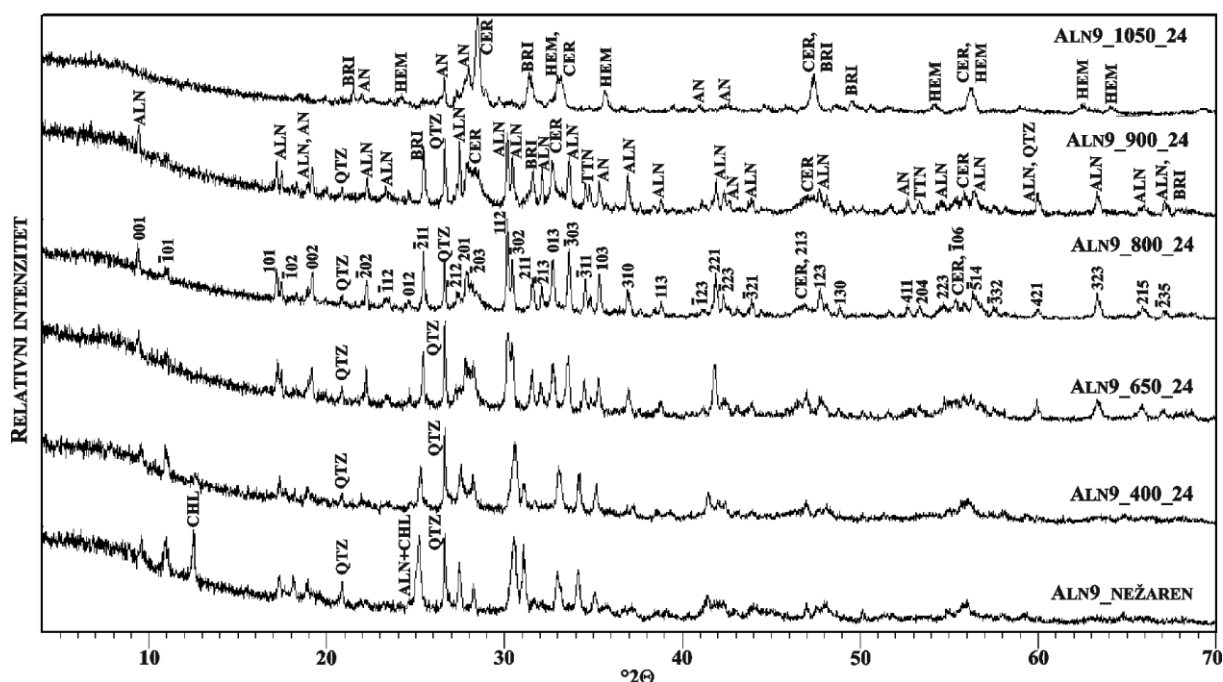


Slika 31. Usporedni difraktogrami uzorka ALN8 nežarenog te žarenog kroz 24 h na zraku na 400, 650, 800, 900 i 1050°C (BSN - bastnäsit; ostale kratice vidi slike 4 i 13)

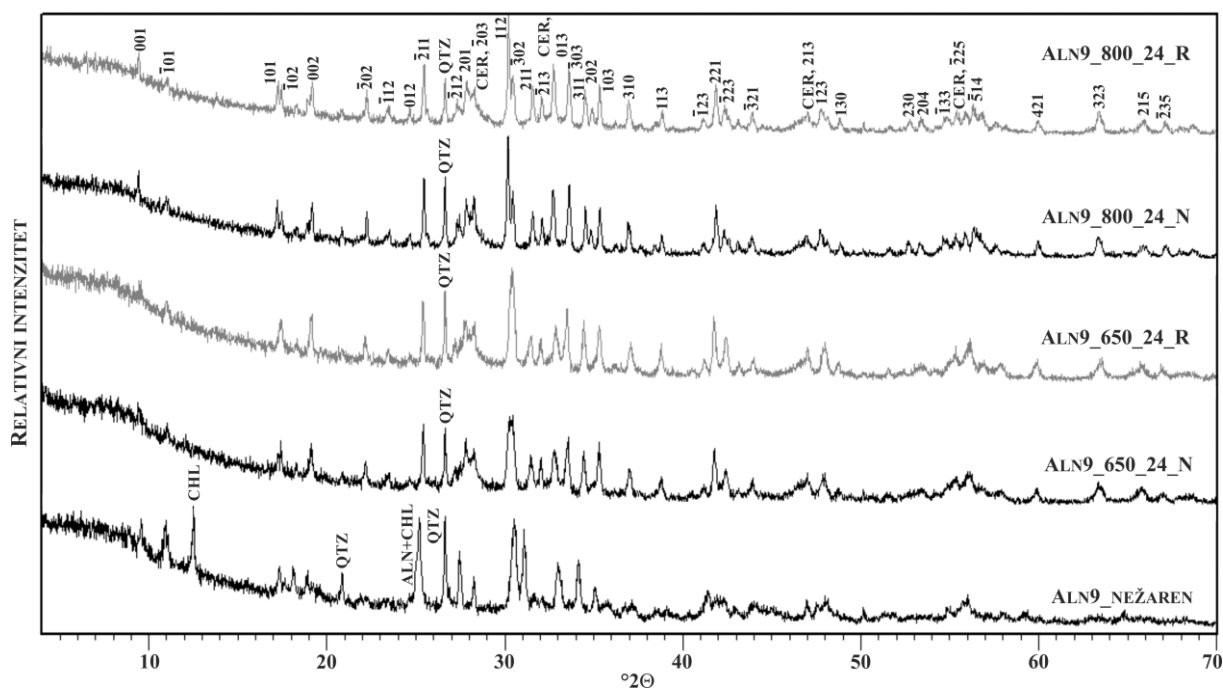


Slika 32. Usporedni difraktogrami uzorka ALN8 nežarenog te žarenog kroz 24 h u inertnoj (N) i reduktivnoj (R) atmosferi na 650 i 800 °C (kratice vidi sliku 4)

UZORAK ALN9

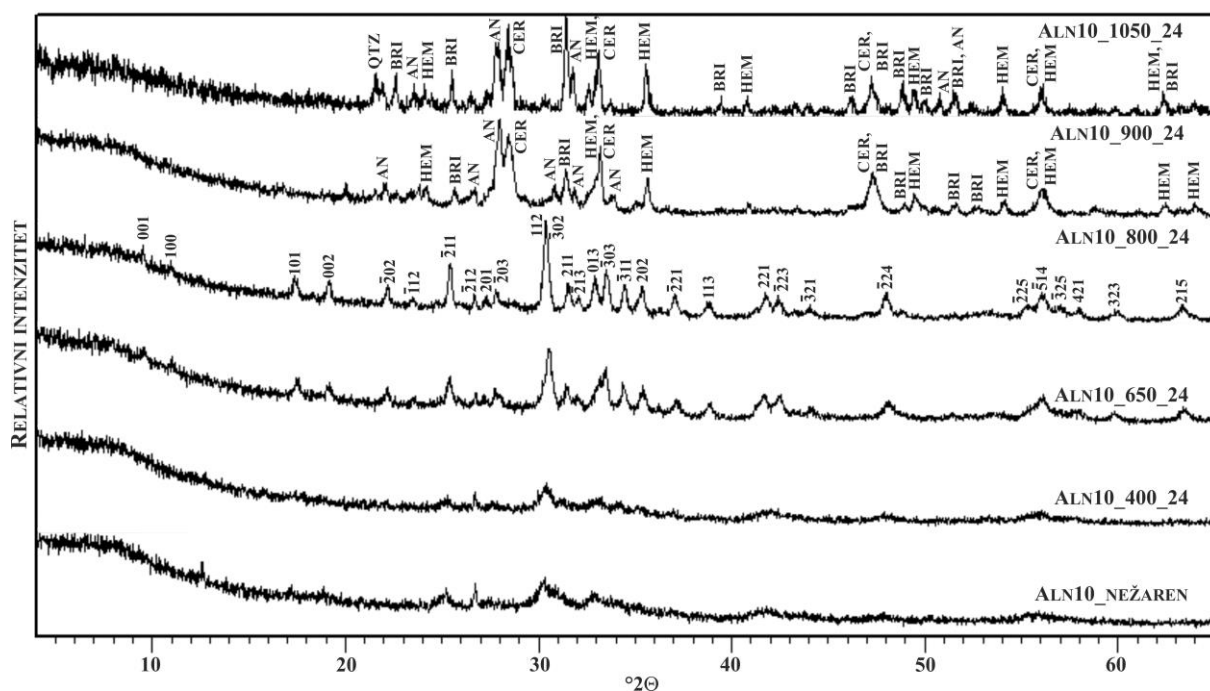


Slika 33. Usporedni difraktogrami uzorka ALN9 nežarenog te žarenog kroz 24 h na zraku na 400, 650, 800, 900 i 1050°C (kratice vidi slike 4 i 13)

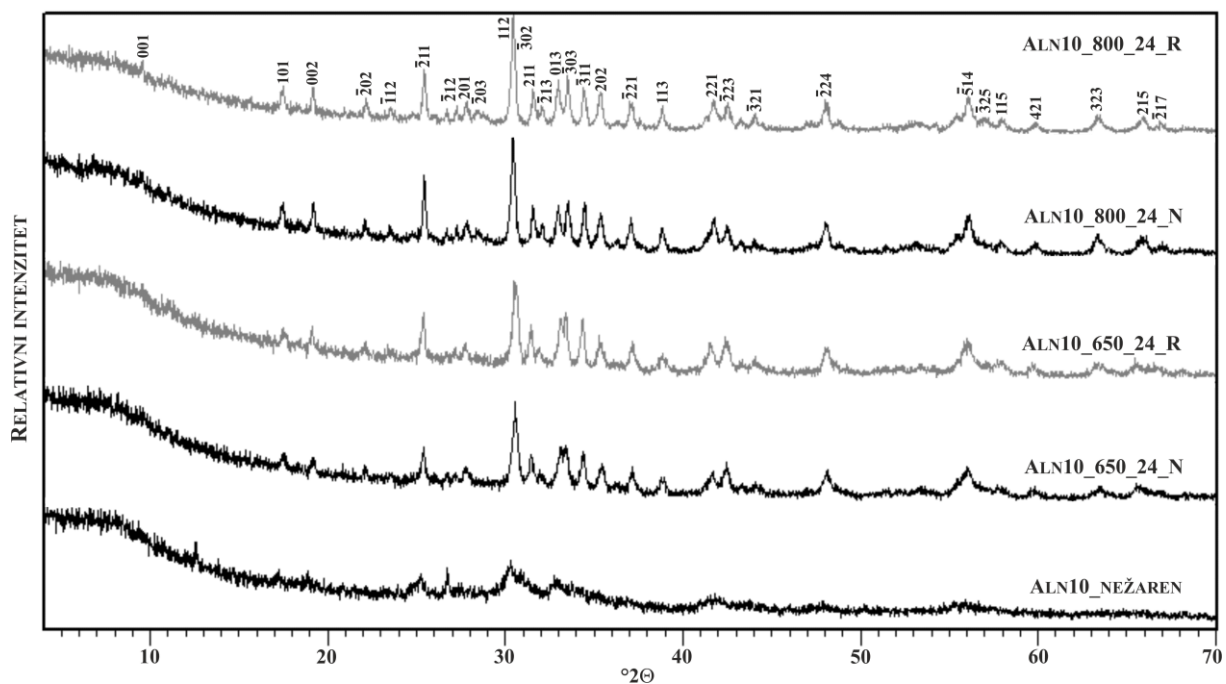


Slika 34. Usporedni difraktogrami uzorka ALN9 nežarenog te žarenog kroz 24 h u inertnoj (N) i reduktivnoj (R) atmosferi na 650 i 800 °C (kratice vidi slike 4 i 13)

UZORAK ALN10

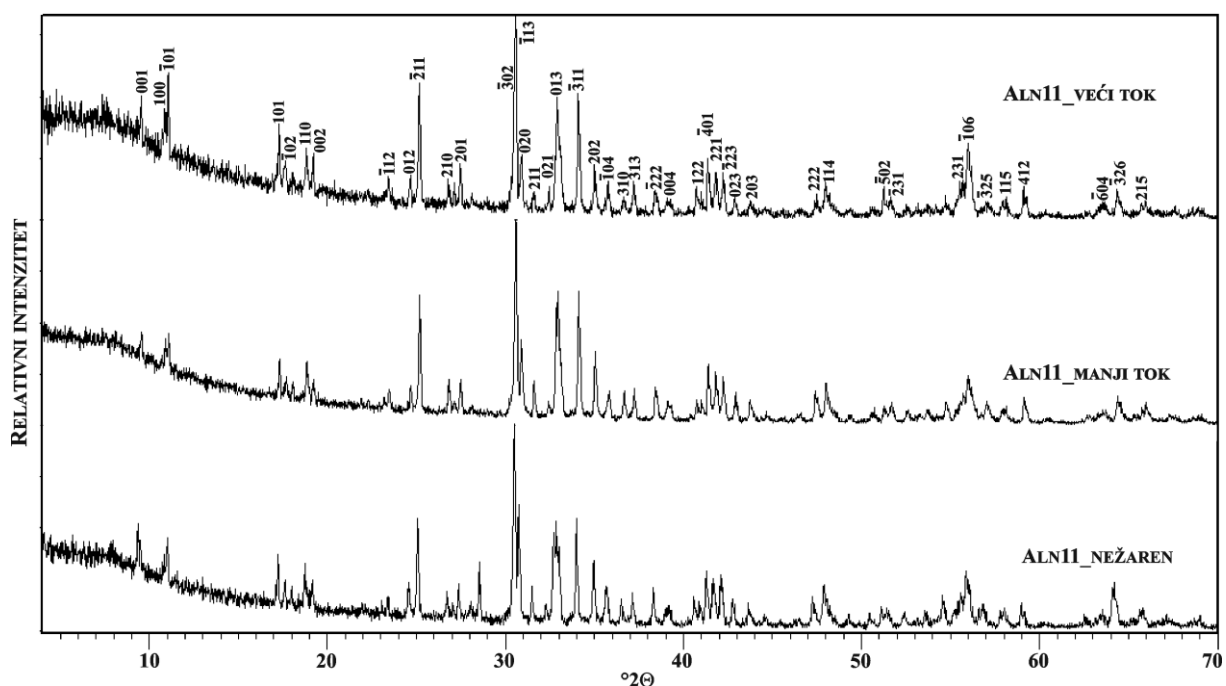


Slika 35. Usporedni difraktogrami uzorka ALN10 nežarenog te žarenog kroz 24 h na zraku na 400, 650, 800, 900 i 1050 °C (kratice vidi sliku 4)



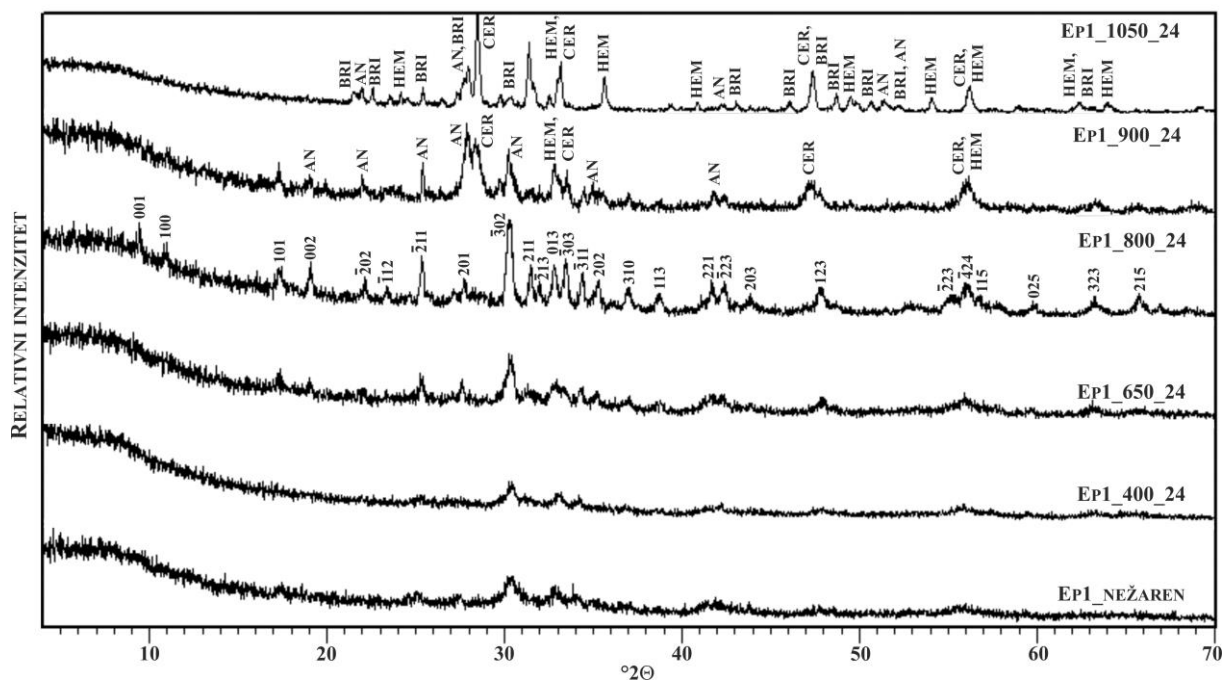
Slika 36. Usporedni difraktogrami uzorka ALN10 nežarenog te žarenog kroz 24 h u inertnoj (N) i reduktivnoj (R) atmosferi na 650 i 800 °C

UZORAK ALN11

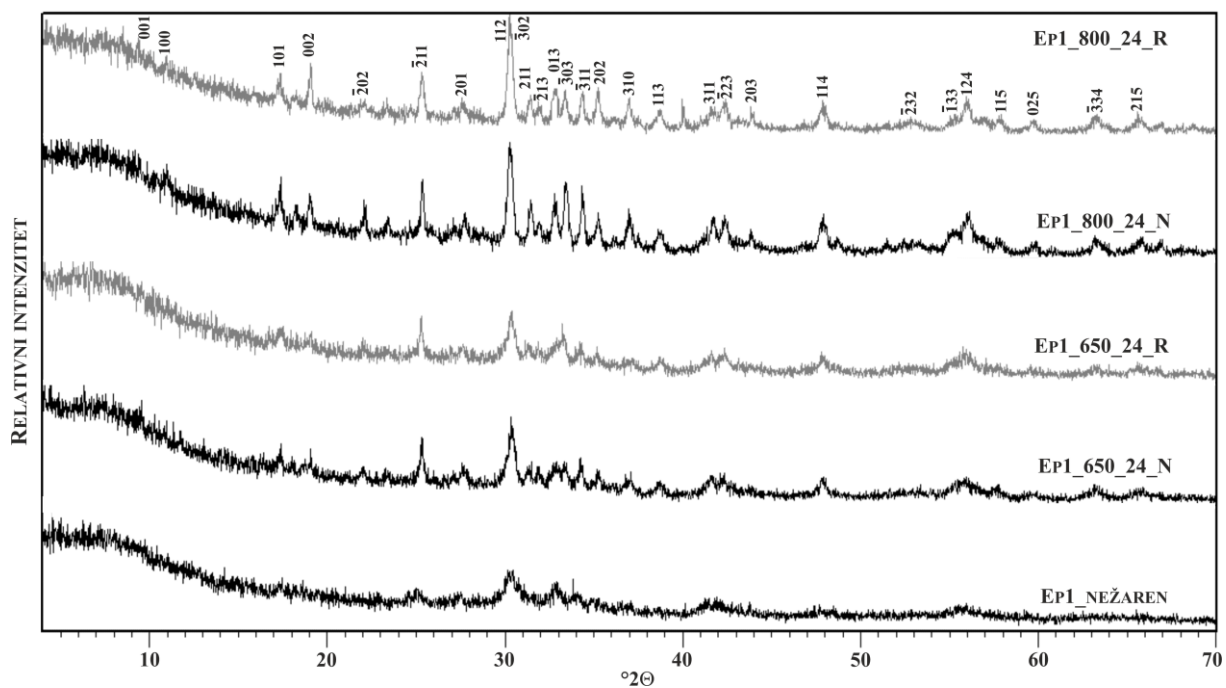


Slika 37. Usporedni difraktogrami uzorka ALN11 nežarenog te izloženog manjem i većem fluksu

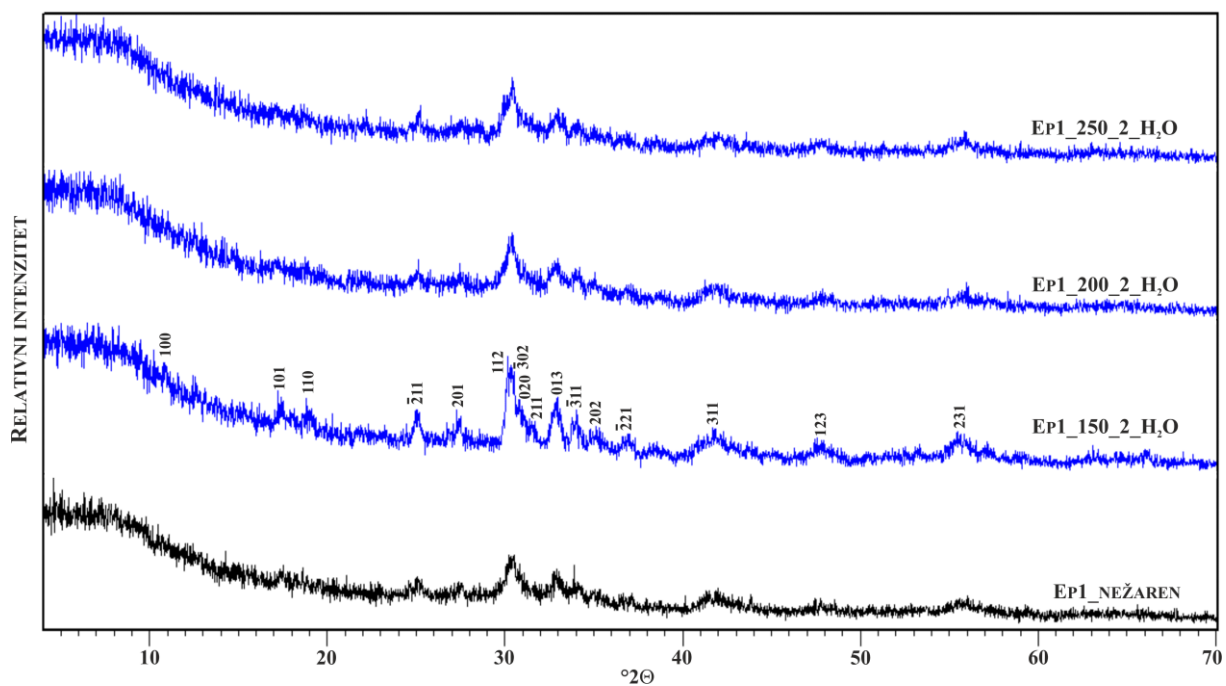
UZORAK EP1



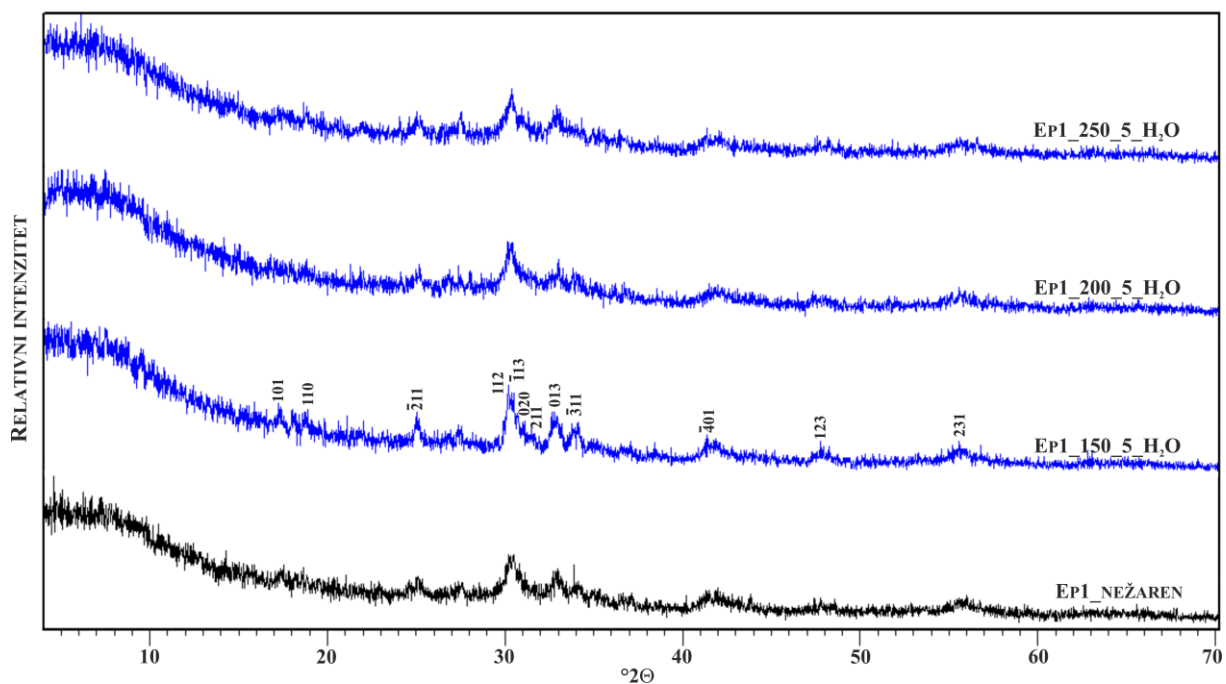
Slika 38. Usporedni difraktogrami uzorka EP1 nežarenog te žarenog kroz 24 h na zraku na 400, 650, 800 i 1050°C (kratice vidi sliku 4)



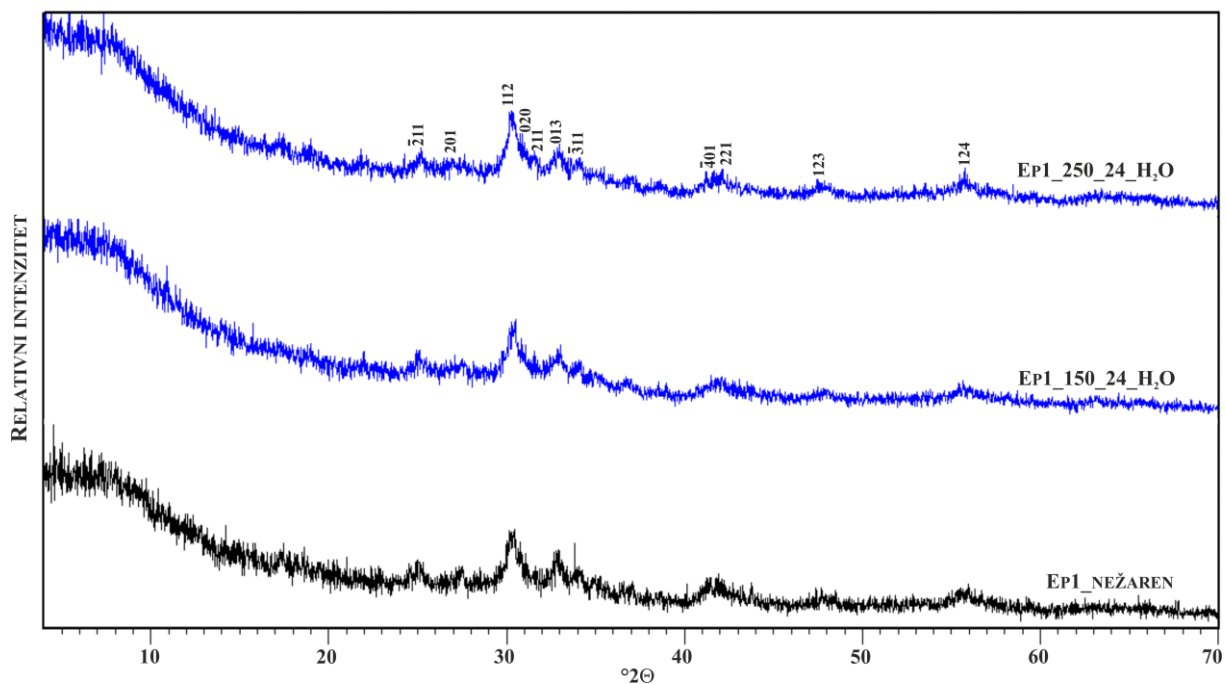
Slika 39. Usporedni difraktogrami uzorka EP1 nežarenog te žarenog kroz 24 h u inertnoj (N) i reduktivnoj (R) atmosferi na 650 i 800 °C



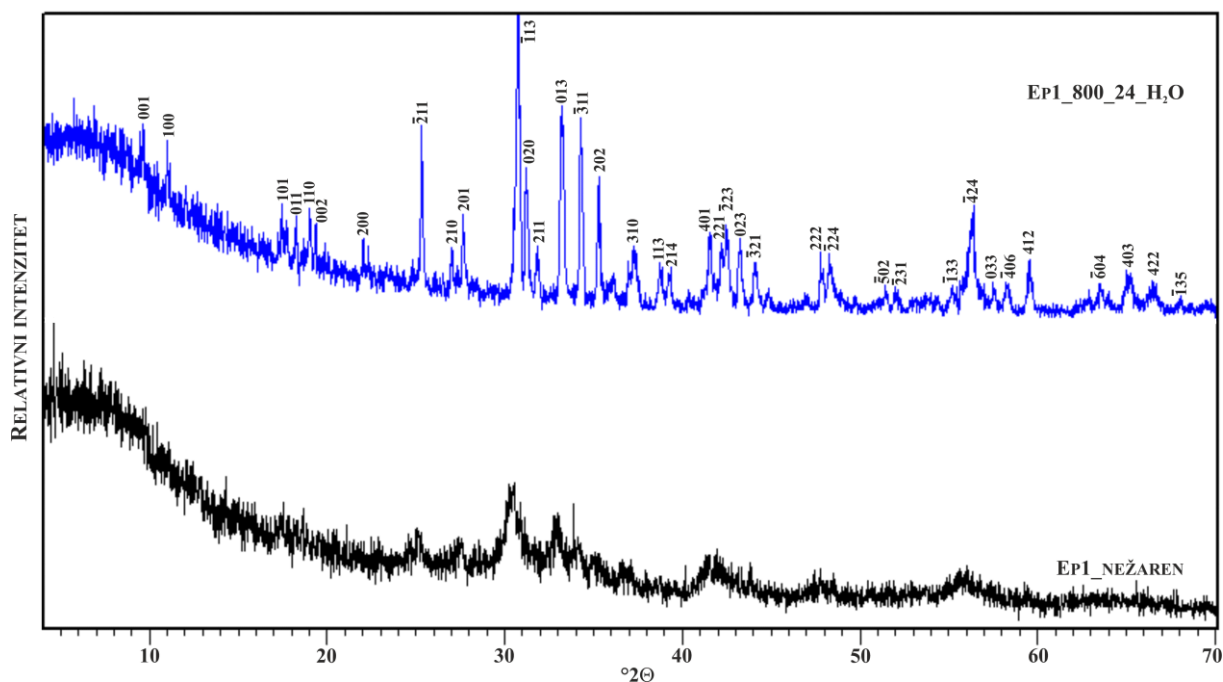
Slika 40. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka EP1 kroz 2 h na 150, 200 i 250°C



Slika 41. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka EP1 kroz 5 h na 150, 200 i 250°C



Slika 42. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka EP1 kroz 24 h na 150 i 250°C



Slika 43. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka EP1 kroz 24 h na 800°C

Tablica 8. Parametri jediničnih ćelija, te vrijednosti veličine kristalita i naprezanja u strukturi za istraživane uzorke allanita i REE-bogatom epidotu

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)	veličina kristalita (Å)	naprezanje (%)
ALN1							
ALN1_650_24	8,954 (7)	5,768 (7)	10,21 (2)	115,1 (1)	477,9 (6)	235,5	0,639
ALN1_800_24	8,9161 (7)	5,7879 (5)	10,1755 (7)	114,881 (7)	476,37 (5)	278,9	0,414
ALN1_650_24_N_N ₂	8,9506 (8)	5,7583 (4)	10,1591 (9)	115,051 (7)	474,34 (5)	174,9	0,545
ALN1_650_24_N_Ar	8,95 (1)	5,734 (8)	10,21 (2)	115,2 (1)	474,0 (9)	197,8	0,437
ALN1_800_24_N_N ₂	8,9297 (7)	5,7466 (5)	10,165 (1)	114,953 (8)	472,92 (5)	226,3	0,307
ALN1_800_24_N_50 MPa	8,9256 (4)	5,7628 (3)	10,1465 (6)	114,862 (4)	473,55 (4)	395,8	0,155
ALN1_650_24_R	8,95 (1)	5,755 (8)	10,17 (4)	115,2 (2)	473,4 (1)	188,8	0,414
ALN1_800_24_R	8,936 (8)	5,758 (5)	10,19 (1)	114,8 (1)	476,0 (9)	266,0	0,361
ALN1_250_5_H ₂ O						70,5	1,076
ALN1_250_24_H ₂ O						59,1	1,032
ALN1_400_4_H ₂ O	8,940 (9)	5,755 (8)	10,166 (2)	114,8 (1)	475 (2)	109,7	0,736
ALN1_400_24_H ₂ O	8,9162 (9)	5,7418 (7)	10,1563 (9)	114,710 (8)	471,97 (5)	116,2	0,265
ALN1_600_4_H ₂ O	8,9266 (8)	5,7559 (6)	10,1561 (8)	114,911 (6)	473,28 (4)	297,5	0,354
ALN1_600_24_H ₂ O	8,9167 (6)	5,7504 (3)	10,1321 (6)	114,780 (6)	471,68 (3)	293,7	0,222
ALN1_800_4_H ₂ O	8,920 (3)	5,762 (2)	10,141 (3)	114,82 (3)	473,0 (2)	456,3	0,097
ALN1_800_24_H ₂ O	8,9262 (4)	5,7567 (4)	10,1316 (9)	114,903 (5)	472,21 (4)	528,8	0,099

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)	veličina kristalita (Å)	naprežanje (%)
ALN2							
ALN2_400_24	8,9606 (9)	5,760 (3)	10,253 (3)	115,48 (1)	477,7 (1)		
ALN2_650_24	8,9164 (8)	5,7733 (6)	10,1636 (7)	114,807 (6)	474,92 (4)	228,4	0,195
ALN2_800_24	8,9230 (7)	5,7293 (6)	10,1491 (7)	114,768 (4)	473,23 (4)	373,6	0,152
ALN2_650_24_N	8,9437 (8)	5,7501 (6)	10,1424 (6)	114,585 (5)	473,27 (5)	271,5	0,486
ALN2_800_24_N	8,9336 (4)	5,7597 (3)	10,1429 (4)	114,771 (4)	474,82 (3)	379,0	0,405
ALN2_650_24_R	8,9837 (9)	5,7737 (5)	10,2111 (8)	114,761 (7)	480,94 (5)	201,2	0,365
ALN2_800_24_R	8,9003 (4)	5,7526 (4)	10,1649 (5)	114,972 (3)	471,79 (3)	337,2	0,273
ALN3							
ALN3_NEŽAREN	8,955 (1)	5,7021 (6)	10,045 (1)	113,800 (9)	469,30 (6)	129,4	0,454
ALN3_400_24	8,8787 (9)	5,7875 (5)	10,128 (5)	114,45 (1)	473,76 (7)	145,8	0,302
ALN3_650_24	8,9234 (8)	5,7086 (5)	10,266 (1)	115,265 (6)	472,91 (6)	207,5	0,201
ALN3_800_24	8,9167 (5)	5,7372 (3)	10,1719 (5)	114,895 (4)	472,01 (3)	438,9	0,116
ALN3_650_24_N	8,9402 (6)	5,7307 (4)	10,2558 (9)	115,232 (6)	475,31 (4)	314,7	0,424
ALN3_800_24_N	8,989 (5)	5,7404 (3)	10,1702 (5)	114,879 (4)	472,38 (3)	453,1	0,199
ALN3_650_24_R	8,9203 (9)	5,7053 (5)	10,291 (1)	115,425 (9)	473,01 (5)	340,8	0,340
ALN3_800_24_R	8,9354 (5)	5,7413 (3)	10,1407 (4)	114,783 (3)	472,33 (3)	704,4	0,226
ALN3_150_2_H ₂ O	8,9493 (9)	5,7726 (7)	10,166 (1)	114,85 (1)	476,66 (7)	163,4	0,689
ALN3_150_5_H ₂ O	8,9224 (8)	5,7280 (5)	10,160 (1)	114,976 (7)	470,70 (5)	185,3	0,641
ALN3_200_2_H ₂ O	8,9129 (2)	5,7330 (9)	10,171 (1)	114,806 (7)	471,77 (6)	214,9	0,657
ALN3_200_5_H ₂ O	8,9044 (7)	5,7528 (6)	10,129 (2)	114,695 (8)	471,42 (7)	225,6	0,821
ALN3_250_2_H ₂ O	8,9028 (9)	5,7392 (8)	10,129 (1)	114,66 (1)	470,32 (6)	131,2	0,449
ALN3_250_5_H ₂ O	8,9634 (9)	5,7832 (6)	10,1453 (8)	114,429 (8)	478,82 (6)	203,8	0,640
ALN3_800_24_H ₂ O	8,9115 (4)	5,7580 (3)	10,1588 (4)	114,831 (3)	473,08 (2)	521,4	0,147
ALN4							
ALN4_NEŽAREN	9,113 (2)	5,745 (2)	10,350 (2)	113,93 (1)	495,3 (1)		
ALN4_400_24	9,027 (1)	5,7701 (6)	10,205 (2)	225,29 (1)	482,76 (9)	87,1	0,450
ALN4_650_24	8,9945 (8)	5,7684 (6)	10,1756 (5)	114,747 (5)	476,80 (4)	340,3	0,224
ALN4_800_24	8,9467 (6)	5,7407 (4)	10,2330 (8)	115,101 (5)	475,94 (3)	464,3	0,259
ALN4_650_24_N	9,0004 (8)	5,7747 (9)	10,2545 (8)	115,307 (6)	481,82 (6)	305,5	0,526
ALN4_800_24_N	8,9535 (7)	5,7564 (6)	10,1758 (6)	114,833 (5)	475,96 (4)	330,1	0,313
ALN4_650_24_R	8,9584 (5)	5,7316 (7)	10,1858 (5)	115,026 (4)	476,38 (5)	275,5	0,257
ALN4_800_24_R	8,987 (1)	5,7250 (4)	10,1388 (5)	114,869 (5)	473,26 (4)	334,6	0,353
ALN6							
ALN6_600_24_H ₂ O	8,9478 (7)	5,7593 (5)	10,188 (1)	114,873 (5)	476,32 (5)	351,3	0,273
ALN6_800_24_H ₂ O	8,9104 (3)	5,7526 (2)	10,1203 (4)	114,743 (3)	471,12 (2)	490,3	0,015
ALN8							
ALN8_650_24	8,935 (1)	5,729 (1)	10,153 (1)	114,909 (9)	471,37 (9)		
ALN8_800_24	8,9382 (6)	5,757 (1)	10,160 (2)	114,880 (9)	474,3 (1)		
ALN8_650_24_N	8,9418 (9)	5,665 (2)	10,173 (1)	114,914 (9)	467,4 (1)		
ALN8_800_24_N	8,9379 (5)	5,7433 (7)	10,1745 (8)	114,427 (6)	476,00 (5)		

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)	veličina kristalita (Å)	naprezanje (%)
ALN8_650_24_R	8,977 (1)	5,7262 (9)	10,143 (1)	114,902 (8)	472,92 (7)		
ALN8_800_24_R	8,9130 (5)	5,7530 (7)	10,151 (1)	114,929 (6)	472,83 (6)		
ALN9							
ALN9_NEŽAREN	8,9264 (7)	5,7563 (4)	10,1552 (8)	114,894 (6)	473,32 (4)	463,5	0,158
ALN9_400_24	8,9335 (7)	5,7578 (5)	10,1797 (7)	114,993 (5)	474,58 (4)	547,0	0,110
ALN9_650_24	8,9550 (8)	5,7401 (4)	10,1625 (7)	115,056 (5)	473,22 (4)	641,5	0,071
ALN9_800_24	8,9250 (7)	5,7312 (3)	10,1493 (5)	114,902 (4)	470,88 (3)	1741,0	0,085
ALN9_650_24_N	8,9540 (6)	5,7469 (2)	10,1709 (6)	114,967 (4)	474,46 (3)	728,4	0,147
ALN9_800_24_N	8,9301 (6)	5,7333 (3)	10,1399 (4)	114,891 (4)	470,93 (3)	1645,5	0,088
ALN9_650_24_R	8,9550 (6)	5,7483 (4)	10,1659 (6)	114,893 (4)	474,69 (3)	771,4	0,189
ALN9_800_24_R	8,9151 (5)	5,7388 (3)	10,1377 (4)	114,841 (3)	470,67 (3)	1139,3	0,073
ALN10							
ALN10_NEŽAREN	9,0126 (8)	5,7970 (8)	10,240 (1)	115,677 (8)	482,23 (5)	334,3	0,872
ALN10_400_24	8,949 (2)	5,780 (1)	10,174 (1)	114,58 (1)	478,6 (1)	174,1	0,547
ALN10_650_24	8,9786 (9)	5,6971 (9)	10,2456 (9)	114,083 (5)	474,65 (5)	280,9	0,222
ALN10_800_24	8,9580 (8)	5,7613 (7)	10,1538 (5)	115,023 (4)	474,85 (4)	387,5	0,166
ALN10_650_24_N	9,0049 (9)	5,654 (1)	10,362 (1)	115,671 (7)	475,50 (8)	316,7	0,188
ALN10_800_24_N	8,9894 (8)	5,7408 (6)	10,1577 (5)	114,948 (4)	474,76 (4)	400,7	0,110
ALN10_650_24_R	8,211 (7)	5,6909 (6)	10,2004 (7)	115,601 (7)	467,02 (4)	374,4	0,166
ALN10_800_24_R	8,9590 (7)	5,7591 (4)	10,1355 (5)	114,844 (4)	474,55 (3)	426,7	0,140
ALN11							
ALN11_NEŽAREN	8,9262 (3)	5,7724 (3)	10,1417 (3)	114,761 (2)	474,51 (2)	1488,4	0,031
ALN11_MANJI FLUKS	8,9267 (2)	5,7791 (2)	10,1489 (2)	114,778 (2)	475,36 (2)	1482,0	0,051
ALN11_VEČI FLUKS	8,9242 (3)	5,7822 (3)	10,1491 (3)	114,774 (2)	475,51 (2)	1245,3	0,059
EP1							
EP1_NEŽAREN	8,8959 (7)	5,740 (1)	10,1217 (9)	115,22 (1)	467,59 (9)	202,3	0,714
EP1_400_24	8,9806 (5)	5,7793 (5)	10,183 (1)	114,93 (1)	479,28 (5)	196,6	0,308
EP1_650_24	8,9427 (8)	5,6957 (5)	10,301 (1)	115,56 (1)	473,37 (7)	215,9	0,238
EP1_800_24	8,8882 (6)	5,7076 (4)	10,2818 (9)	115,417 (5)	471,11 (3)	379,8	0,158
EP1_650_24_N	8,9333 (7)	5,7020 (5)	10,302 (1)	115,495 (8)	473,66 (5)	394,4	0,404
EP1_800_24_N	8,9733 (8)	5,7514 (5)	10,1590 (4)	114,860 (4)	475,70 (4)	419,1	0,230
EP1_650_24_R	8,9208 (9)	5,6975 (5)	10,259 (1)	115,43 (1)	470,88 (6)	464,1	0,485
EP1_800_24_R	8,9012 (7)	5,6912 (7)	10,288 (1)	115,549 (6)	470,27 (4)	479,1	0,252
EP1_150_2_H ₂ O	8,998 (1)	5,7545 (4)	10,293 (5)	115,56 (1)	480,8 (2)	377,5	0,593
EP1_150_5_H ₂ O	8,9738 (7)	5,7694 (4)	10,1846 (9)	114,641 (8)	479,27 (4)	188,1	0,427
EP1_150_24_H ₂ O	8,9457 (6)	5,7272 (5)	10,138 (1)	114,741 (8)	471,73 (5)	137,8	0,447
EP1_200_2_H ₂ O	9,0017 (9)	5,7945 (6)	10,294 (2)	115,17 (1)	475,98 (8)	226,8	0,572
EP1_200_5_H ₂ O	8,890 (1)	5,7325 (8)	10,102 (1)	114,58 (1)	468,18 (6)	202,8	0,665
EP1_250_2_H ₂ O	8,8848 (9)	5,7254 (5)	10,061 (1)	114,45 (1)	465,91 (6)	320,9	0,798
EP1_250_5_H ₂ O	8,9254 (8)	5,7410 (6)	10,112 (1)	115,09 (1)	469,24 (8)	137,0	0,722
EP1_250_24_H ₂ O	9,22 (1)	5,6897 (5)	10,340 (7)	117,38 (7)	481,7 (5)	154,7	0,275
EP1_800_24_H ₂ O	8,9273 (3)	5,7394 (2)	10,1480 (6)	115,062 (3)	470,99 (2)	704,4	0,132

4.2. REZULTATI ANALIZE INFRACRVENOM SPEKTROSKOPIJOM

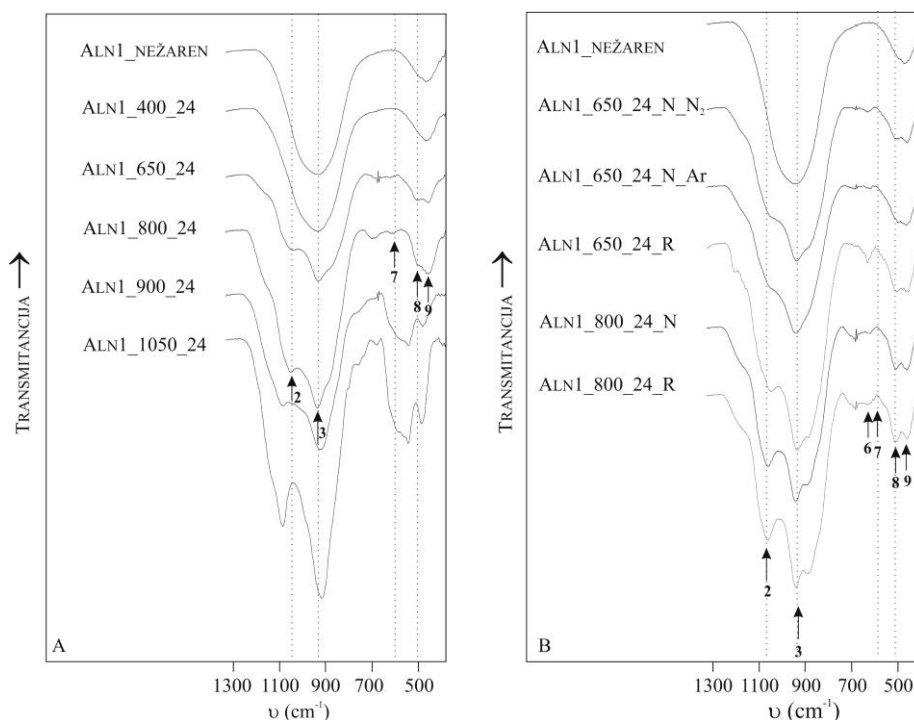
Rezultati analize IR spektroskopijom prikazani su na tri načina: usporednim IR spektrima (slike 44 - 73), tablično (PRILOZI 11-22), te u vidu usporednih grafova ovisnosti širine izabranih vibracijskih vrpca o temperaturi tretmana (u poglavlju RASPRAVA).

Usporedni IR spektri prikazuju rekristalizaciju uzoraka žarenih na zraku, u reduktivnim i inertnim uvjetima, te uzoraka hidrotermalno tretiranih (označeni plavom bojom radi lakšeg uočavanja) na različitim temperaturama te u različitim vremenima tretmana. Na IR spektrima, na kojima su uočljive, brojevima su označene najuočljivije i najučestalije vrpce (od 1 do 11), dok je na svim ostalim spektrima označeno maksimalno 6 vrpca (vrpce: 2, 3, 6, 7, 8 i 9). Od 6 označenih, 5 vrpca (vrpce: 2, 3, 6, 7 i 8) su značajne s obzirom da pokazuju najveću promjenu u intenzitetu i širini tijekom rekristalizacije kod svih tretiranih uzoraka, dok je šesta vrpca (vrpca 9) označena s obzirom da se pojavljuje neovisno o stupnju metamiktizacije/rekristalizacije. Vrpca 1, koja ukazuje na okvirni položaj vibracija vode, je također naznačena na pojedinim spektrima. Također, na spektrima su prikazane po 4 iscrtane linije koja označavaju položaje 4 najznačajnije vrpce (vrpce: 2, 3, 7 i 8) tako da je lakše vizualno pratiti položaj i promjene na datim vrpcama.

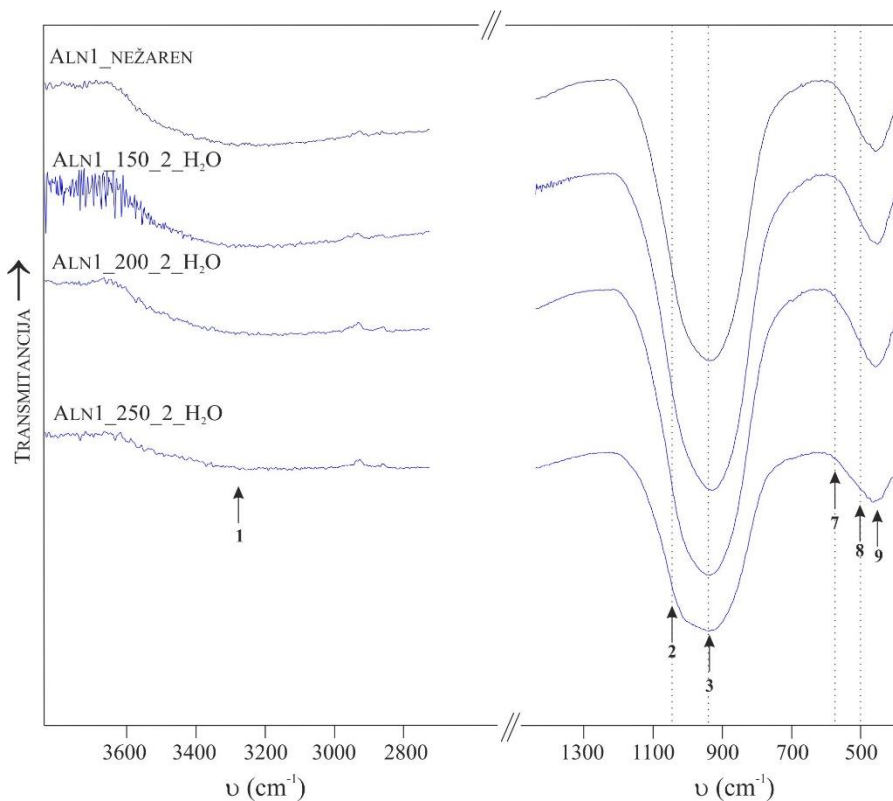
S obzirom na značaj vode u rekristalizaciji istraživanih uzoraka, a čije se vibracijske vrpce pojavljuju na višim valnim brojevima (raspon $3600 - 3000 \text{ cm}^{-1}$), kod hidrotermalno tretiranih uzoraka prikazan je cijeli spektar s prekidom u središnjem dijelu spektra gdje se ne pojavljuju značajane vrpce (valni brojevi od $2500 - 1400 \text{ cm}^{-1}$). Uzorci koji su žareni na zraku ili u reduktivnim i inertnim uvjetima, prikazani su isključivo u području „otiska prsta“ (valni brojevi niži od 1300 cm^{-1}) zbog izostanka značajnih vrpca na višim valnim brojevima.

Tablično (PRILOZI 11 - 22) su dani usporedni prikazi položaja (P; u cm^{-1}) svih uočenih vrpca s kraticama za relativni intenzitet vibracijskih vrpca (sh – vrpca koja se pojavljuje kao „rame“; vw – jako slaba vrpca; w – slaba vrpca; m – vrpca srednje jakog intenziteta; s – vrpca izrazito jakog intenziteta; b – široka vrpca), te širina (Š) pojedine vrpce (u cm^{-1}). Također, u tablicama je naznačena i okvirna atribucija najznačajnijih vibracijskih vrpca (vrpce pod rednim brojevima 1 - 11) prema podacima dostupnim iz literature (stupac „vibracija“).

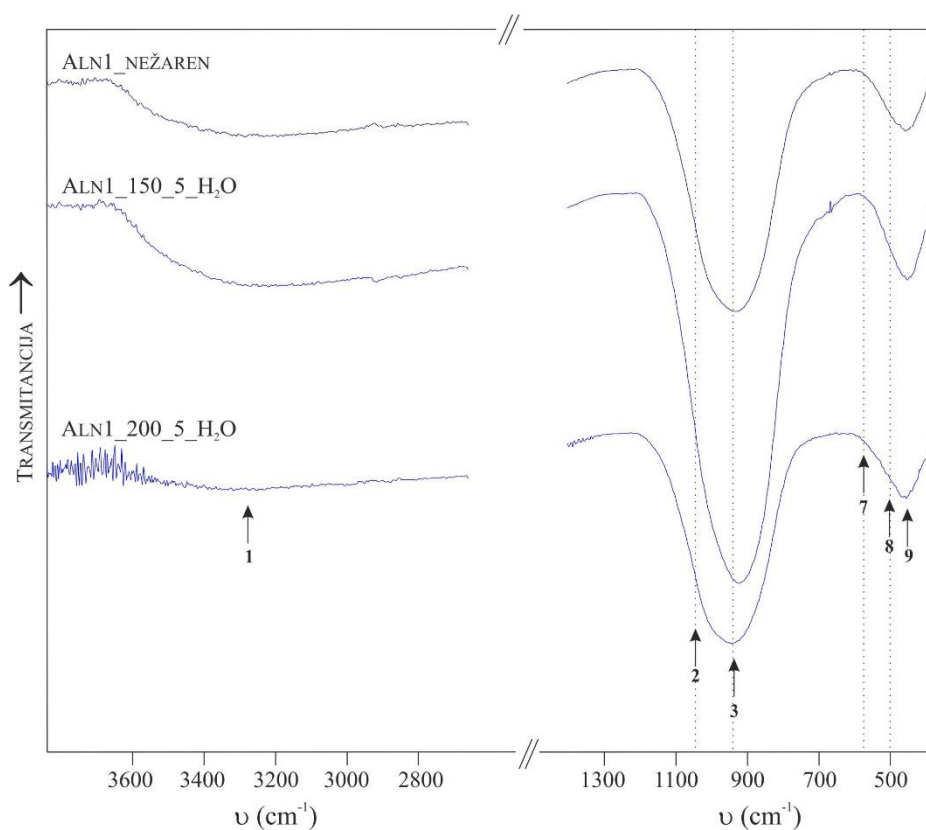
UZORAK ALN1



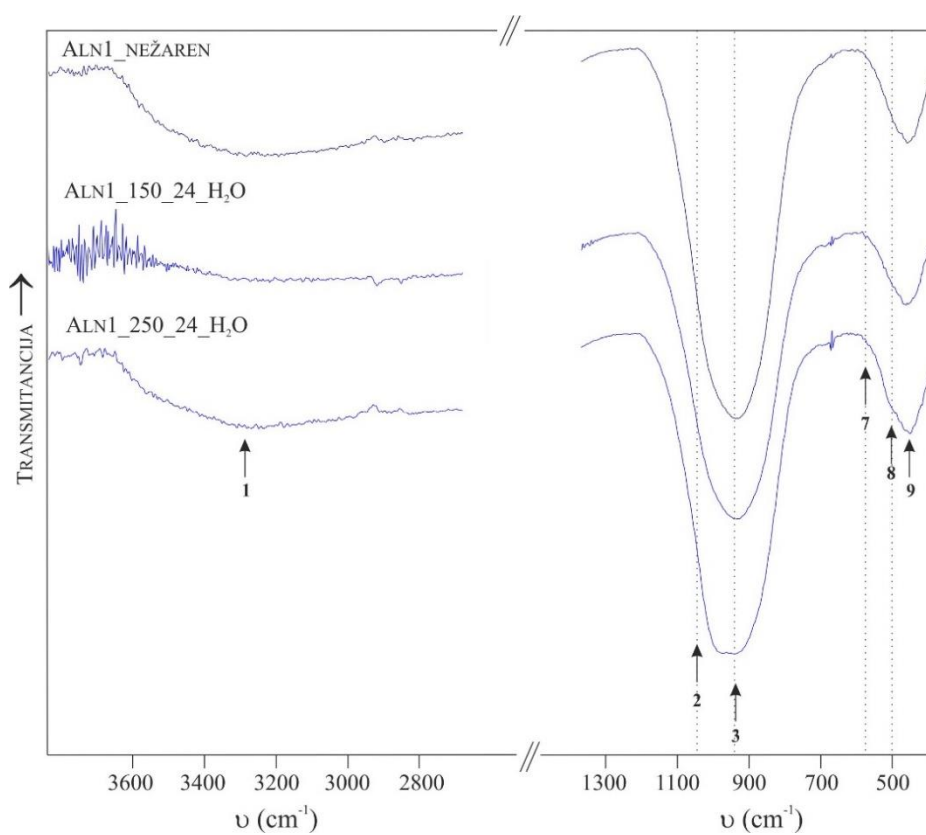
Slika 44. Usporedni IR spektri uzorka ALN1: (A) žarenih na zraku kroz 24 h na 400, 650, 800, 900 i 1050°C; (B) u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C; u slučaju žarenja u inertnoj atmosferi pri 650°C korištena su dva plina: N₂ (uzorak: ALN1_650_24_N_N₂) i Ar (uzorak: ALN1_650_24_N_Ar)



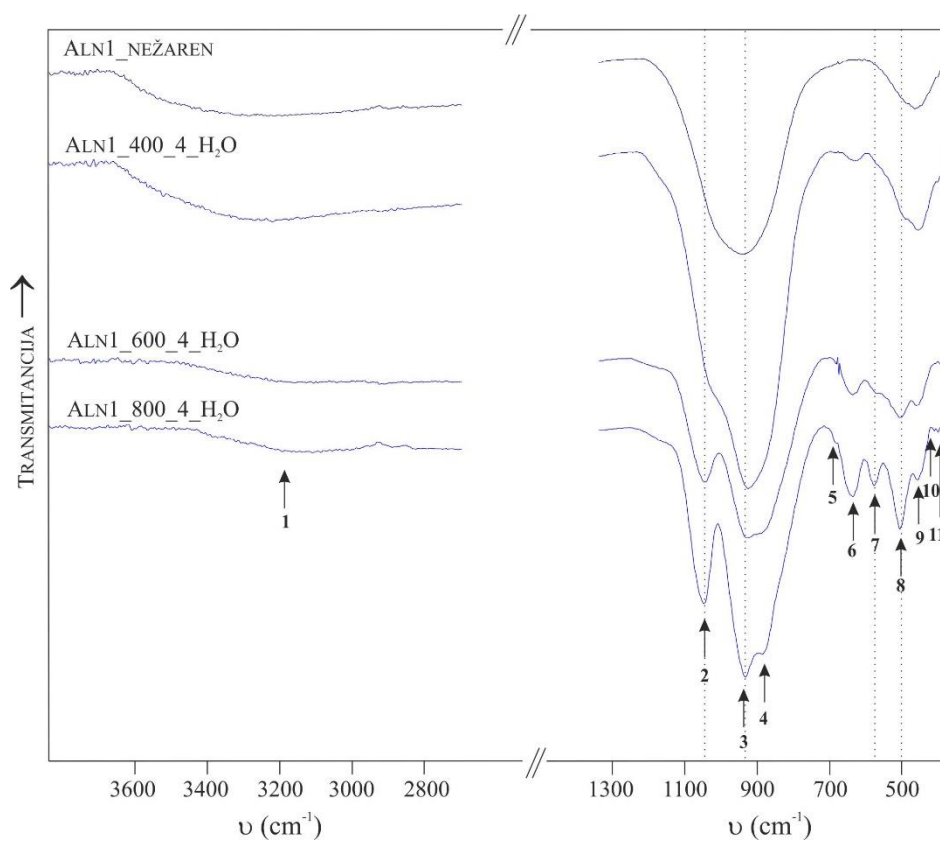
Slika 45. Usporedni IR spektri uzorka ALN1: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 2 h na 150, 200 i 250°C



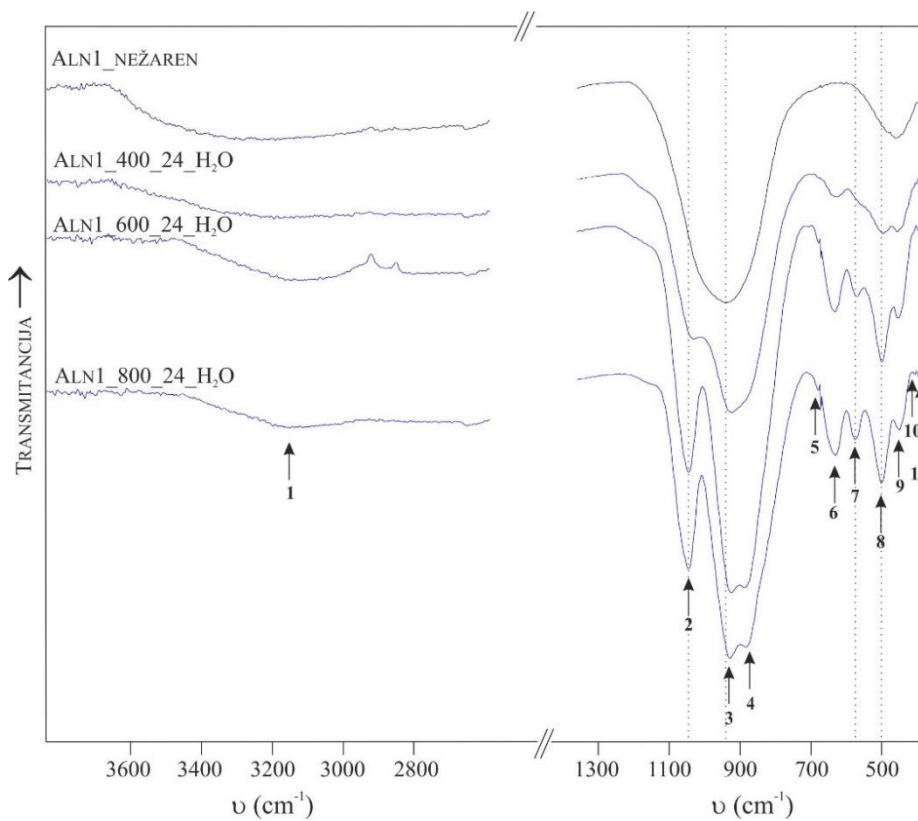
Slika 46. Usporedni IR spektri uzorka ALN1: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 5 h na 150 i 200°C



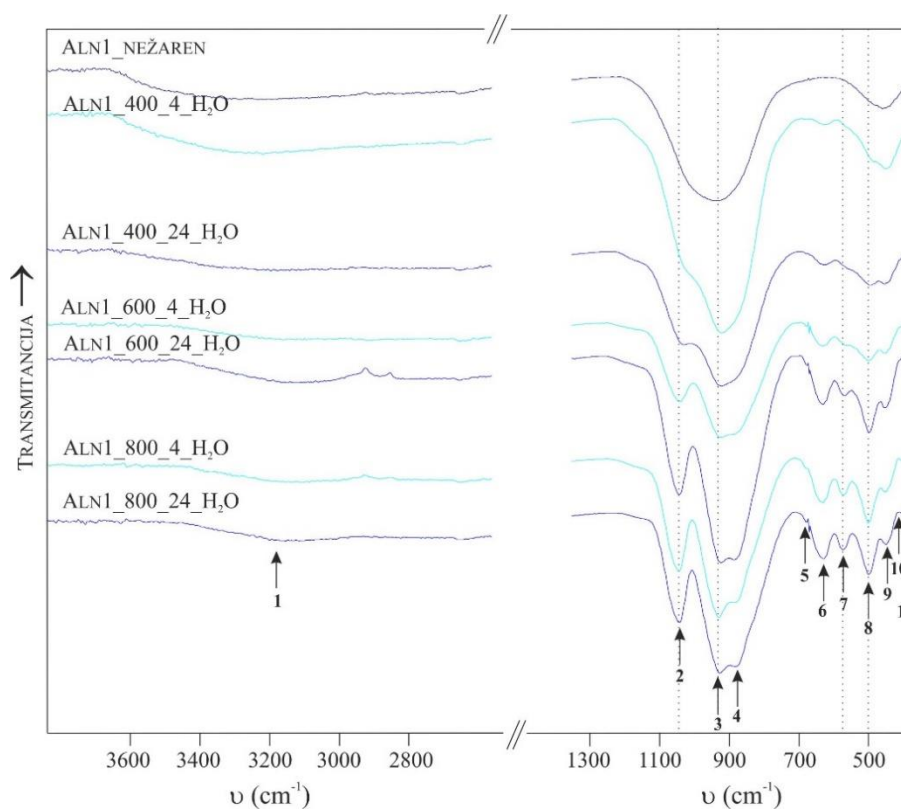
Slika 47. Usporedni IR spektri uzorka ALN1: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 24 h na 150 i 250°C



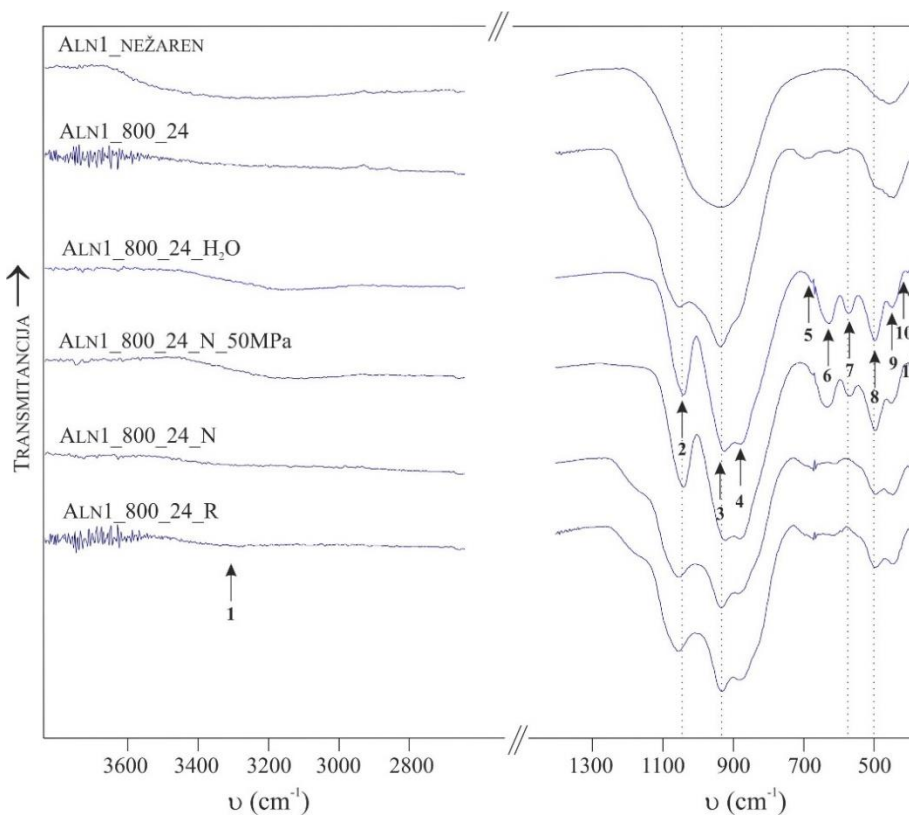
Slika 48. Usporedni IR spektri uzorka ALN1: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 4 h na 400, 600 i 800°C



Slika. 49. Usporedni IR spektri uzorka ALN1: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 24 h na 400, 600 i 800°C

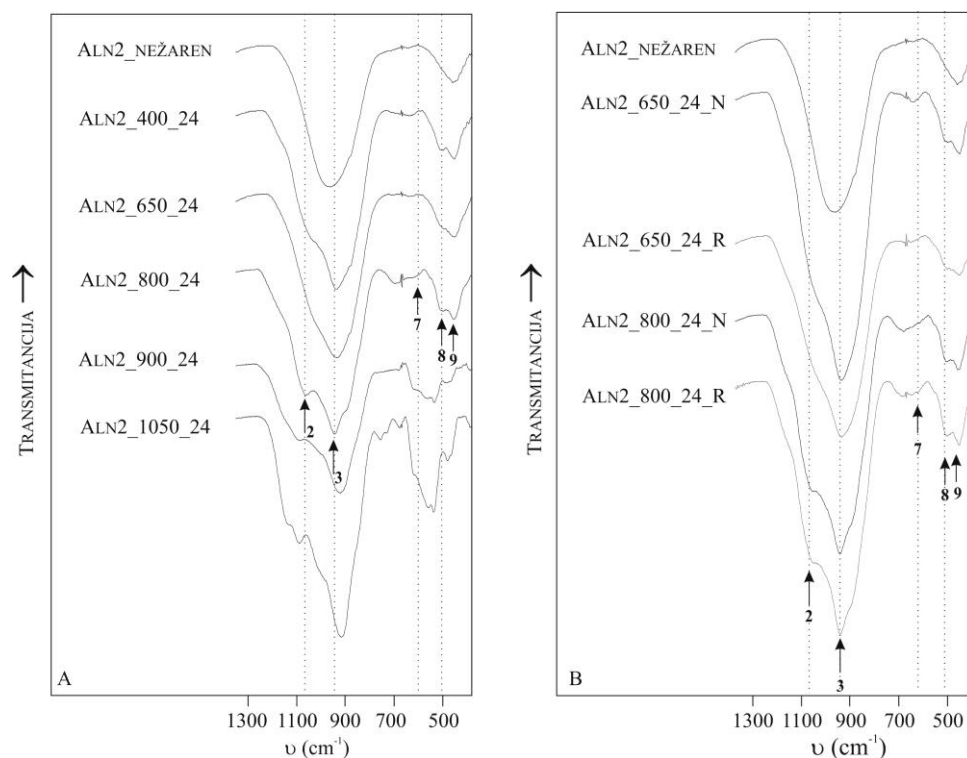


Slika 50. Usporedni IR spektri uzorka ALN1: nežarenog te hidrotermalno kroz 4 i 24 h na 400, 600 i 800°C

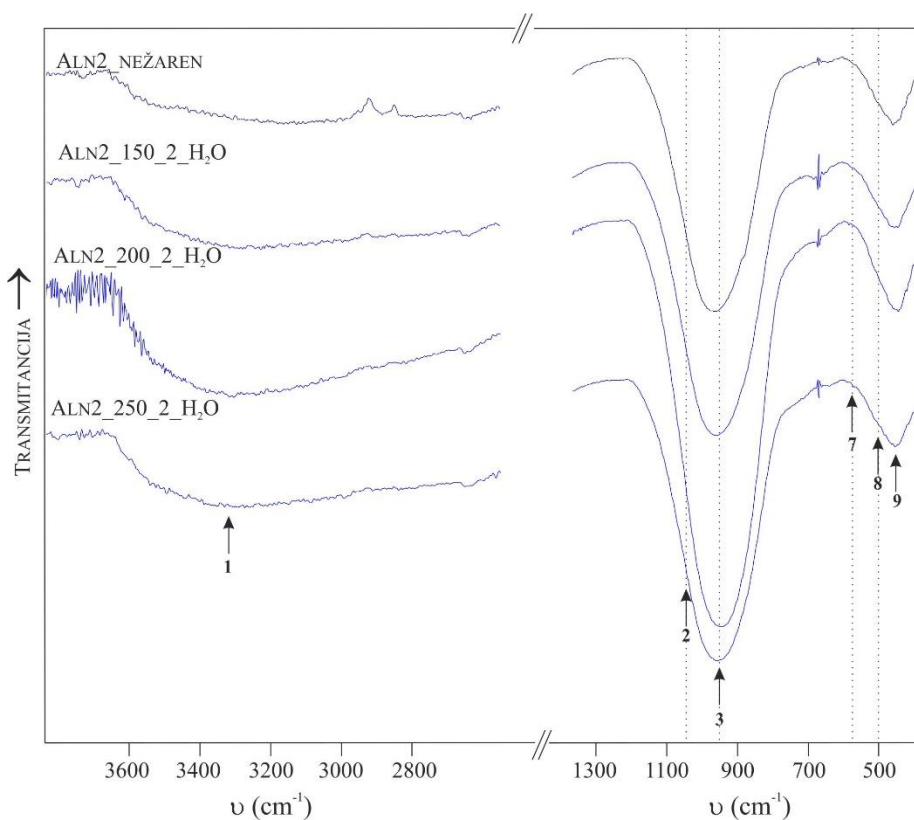


Slika 51. Usporedni IR spektri uzorka ALN1: nežarenog te tretiranog u različitim uvjetima (žaren na zraku, hidrotermalno, u inertnim uvjetima pri 50 MPa, te u inertnim i reduktivnim uvjetima) kroz 24 h na 800°C

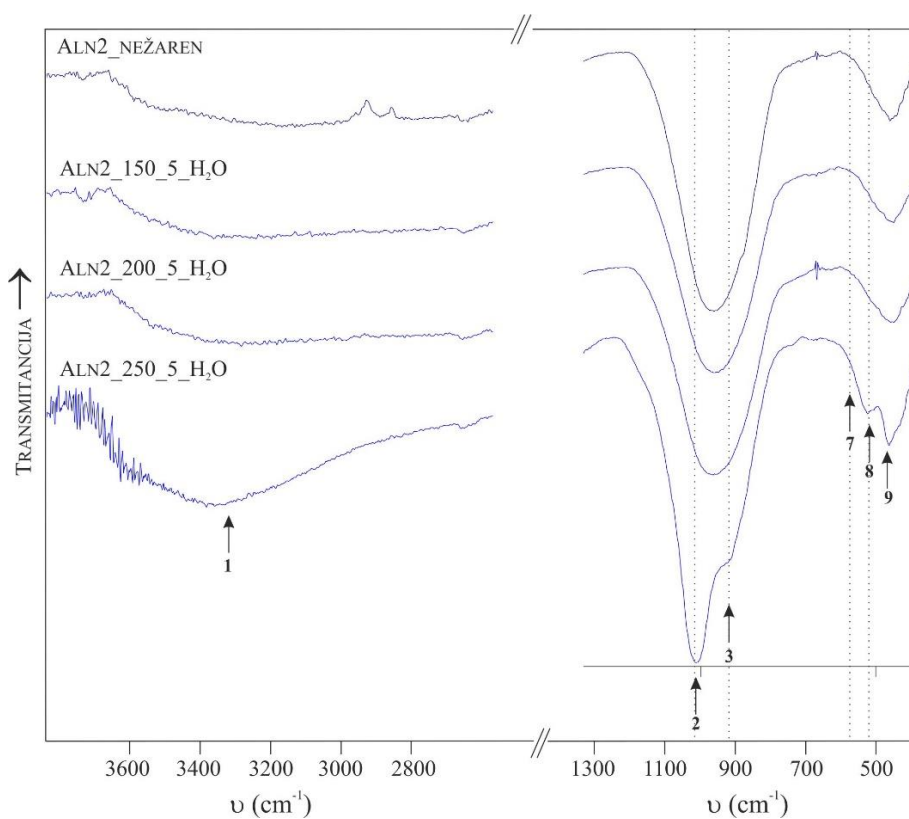
UZORAK ALN2



Slika 52. Usporedni IR spektri uzorka ALN2: (A) žarenih na zraku kroz 24 h na 400, 650, 800, 900 i 1050°C; (B) u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C

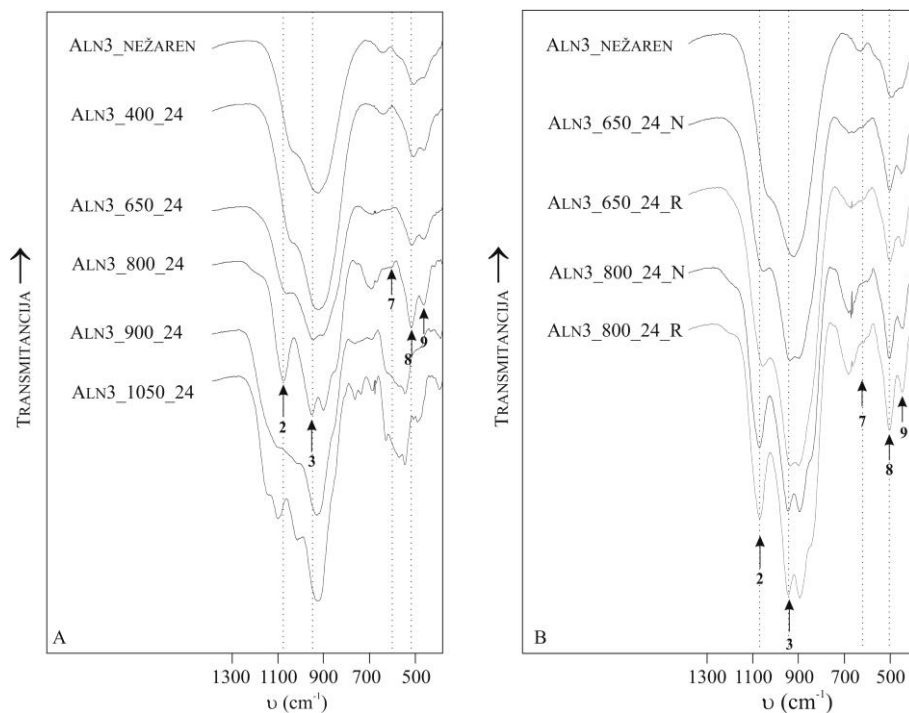


Slika 53. Usporedni IR spektri uzorka ALN2: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 2 h na 150, 200 i 250°C

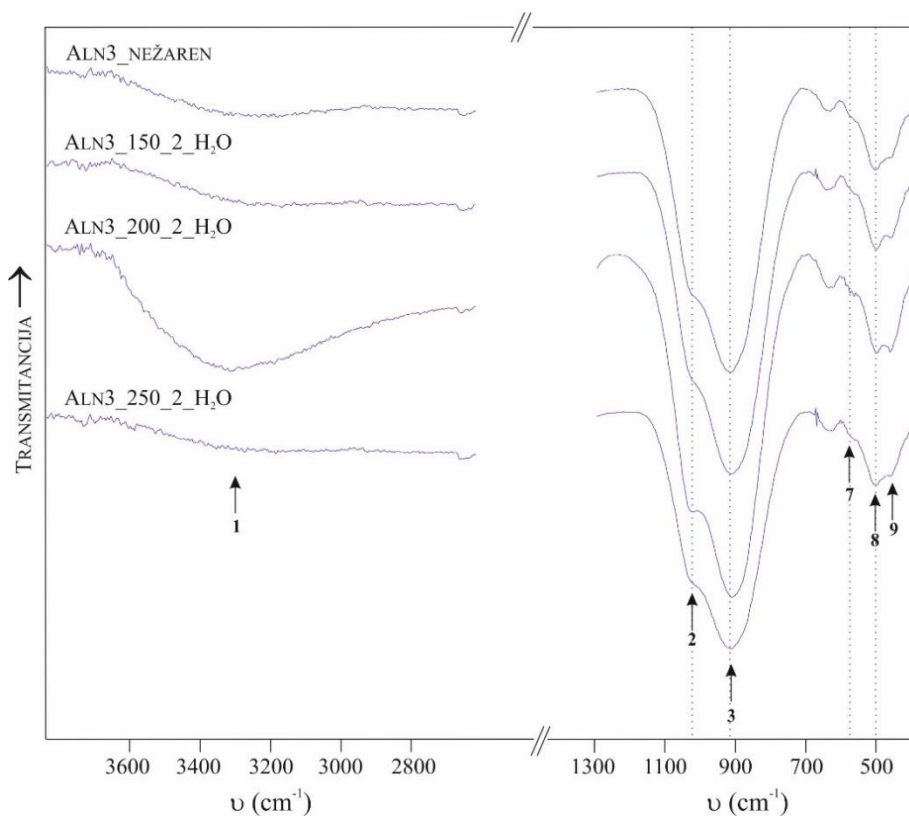


Slika 54. Usporedni IR spektri uzorka ALN2: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 5 h na 150, 200 i 250°C

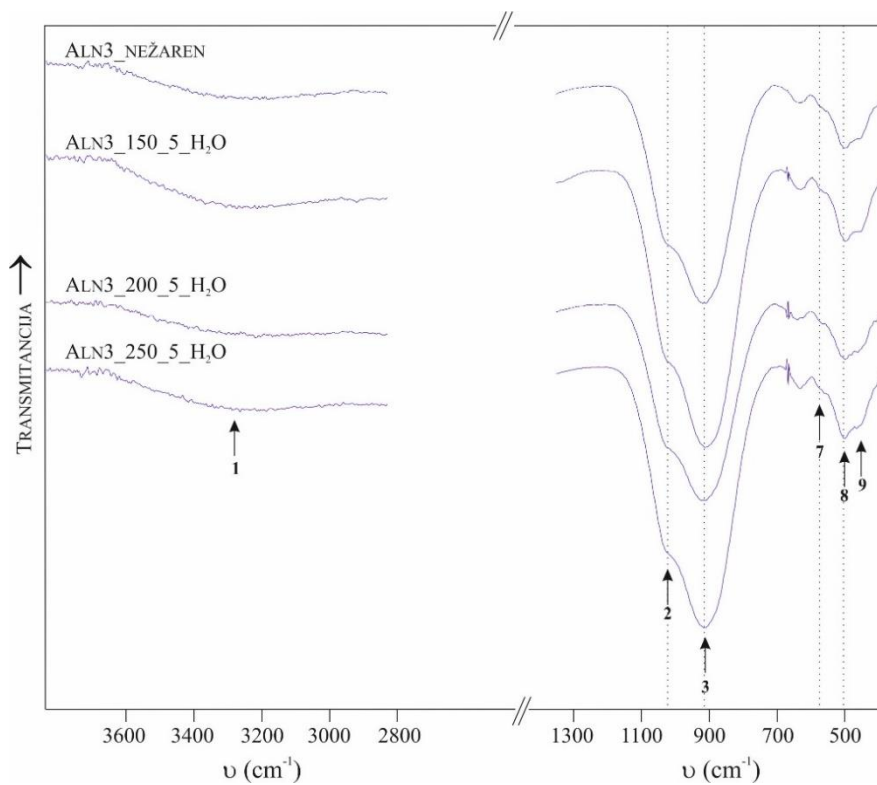
UZORAK ALN3



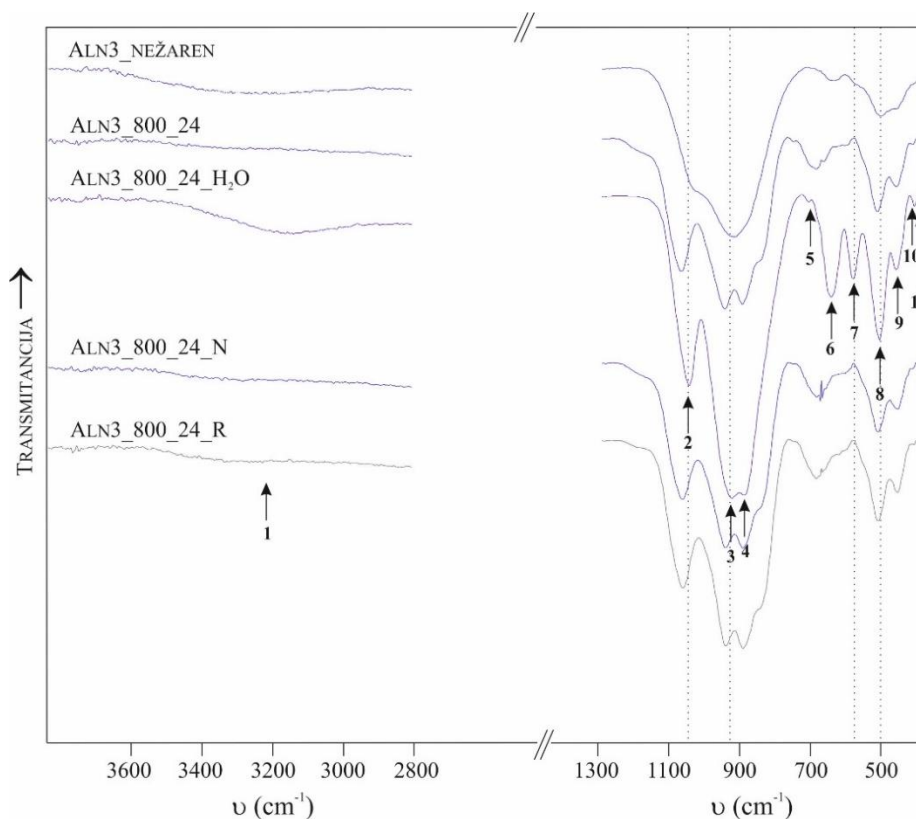
Slika 55. Usporedni IR spektri uzorka ALN3: (A) žarenih na zraku kroz 24 h na 400, 650, 800, 900 i 1050°C; (B) u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C



Slika 56. Usporedni IR spektri uzorka ALN3: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 2 h na 150, 200 i 250°C

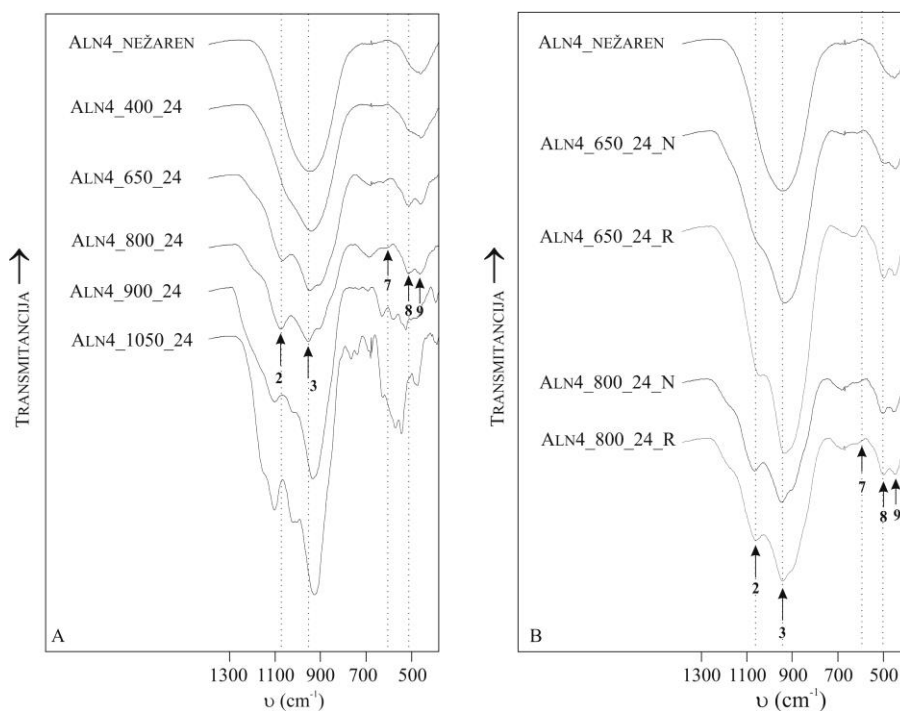


Slika 57. Usporedni IR spektri uzorka ALN3: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 5 h na 150, 200 i 250°C



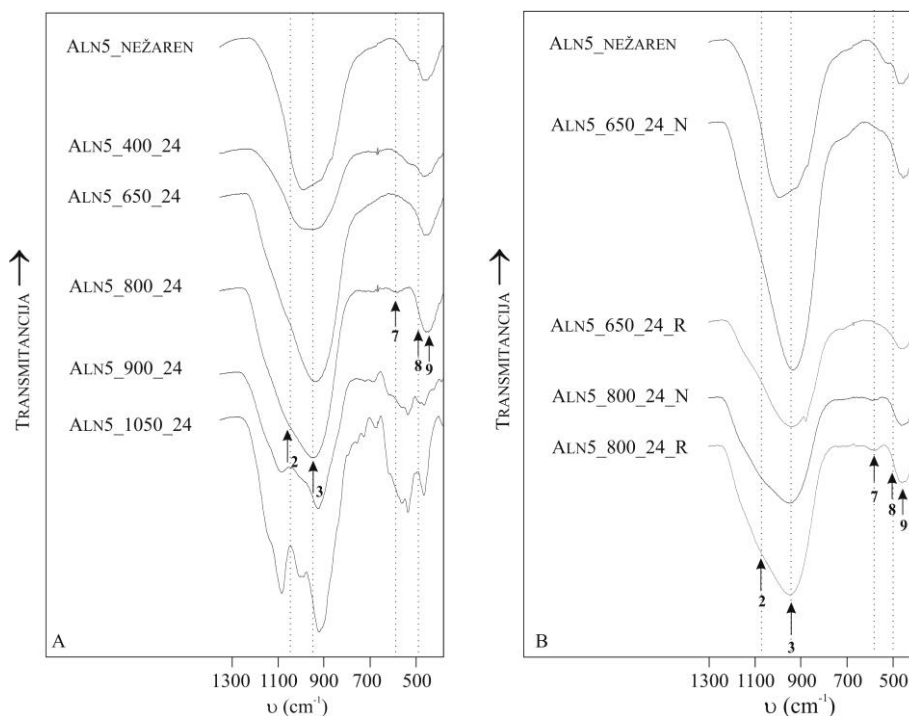
Slika 58. Usporedni IR spektri uzorka ALN3: nežarenog te tretiranog u različitim uvjetima (žaren na zraku, hidrotermalno, te u inercnim i reduktivnim uvjetima) kroz 24 h na 800°C

UZORAK ALN 4



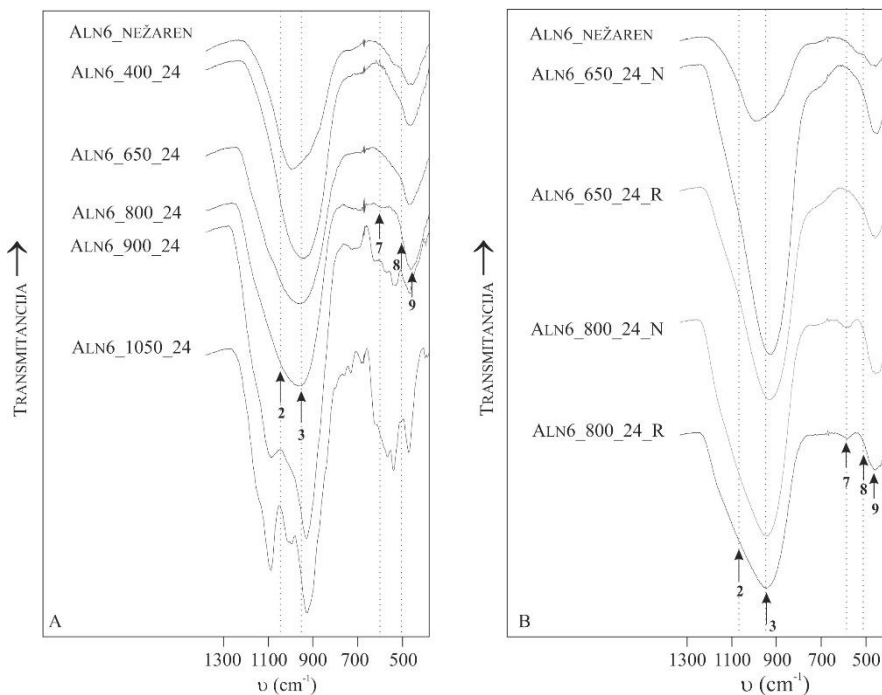
Slika 59. Usporedni IR spektri uzorka ALN4: (A) žarenih na zraku kroz 24 h na 400, 650, 800, 900 i 1050°C; (B) u reduktivnim i inercnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C

UZORAK ALN 5

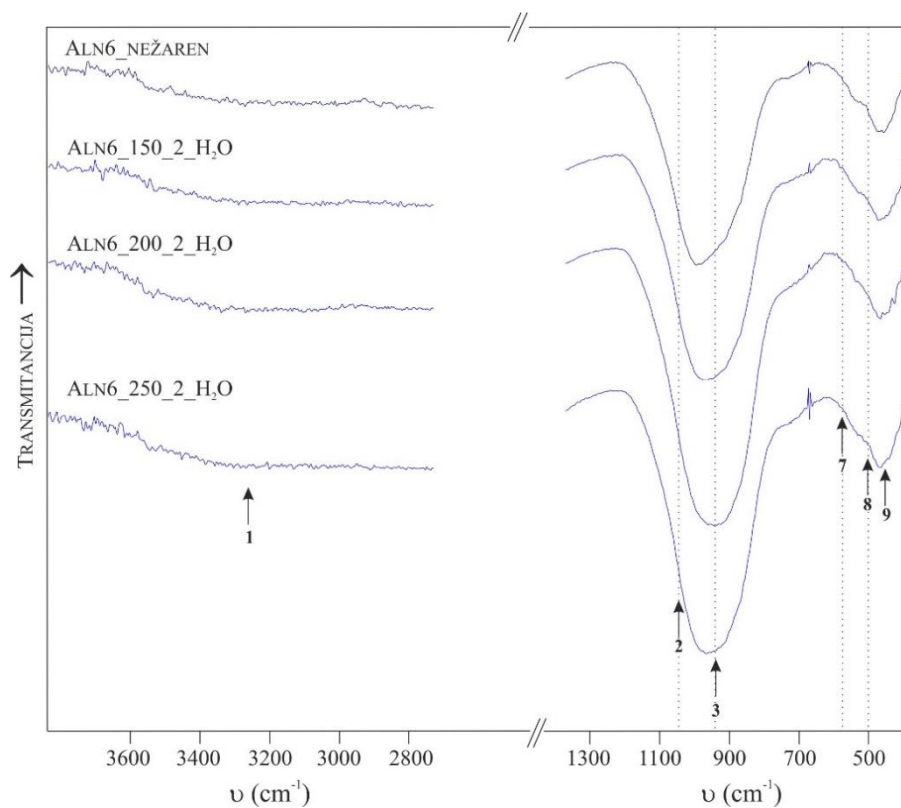


Slika 60. Usporedni IR spektri uzorka ALN5: (A) žarenih na zraku kroz 24 h na 400, 650, 800, 900 i 1050°C; (B) u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C

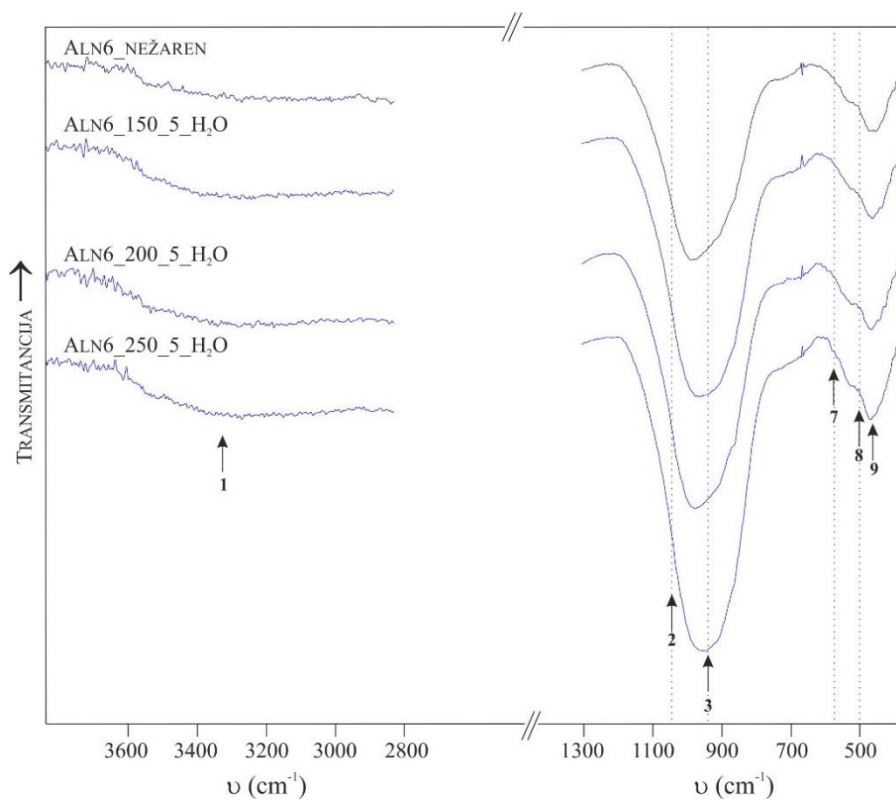
UZORAK ALN 6



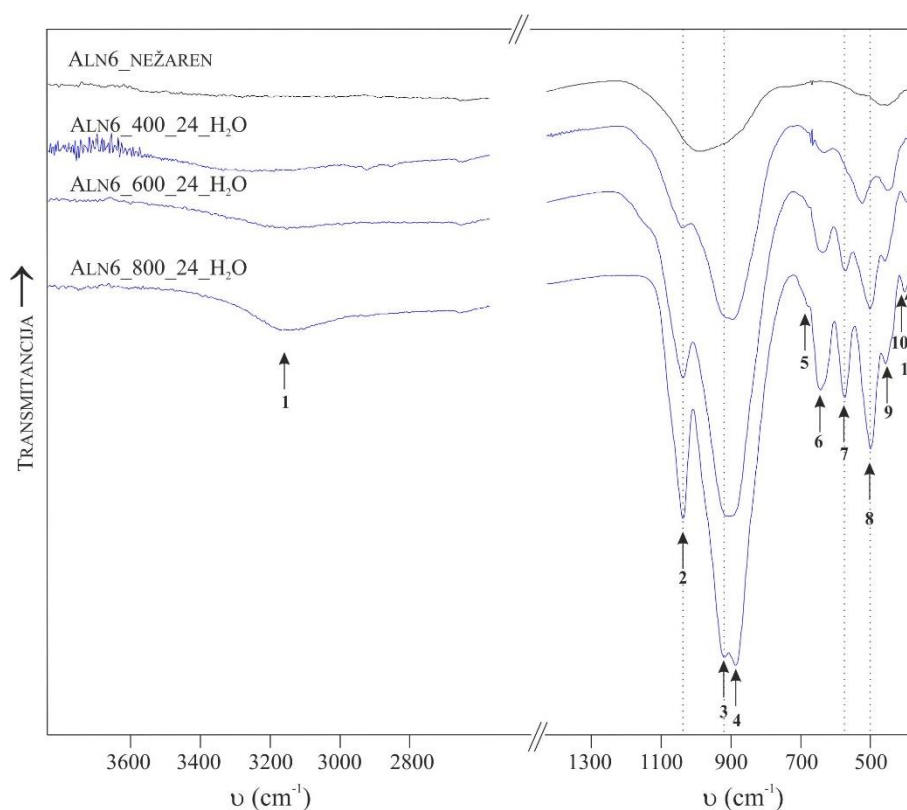
Slika 61. Usporedni IR spektri uzorka ALN6: (A) žarenih na zraku kroz 24 h na 400, 650, 800, 900 i 1050°C; (B) u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C



Slika 62. Usporedni IR spektri uzorka ALN6: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 2 h na 150, 200 i 250°C

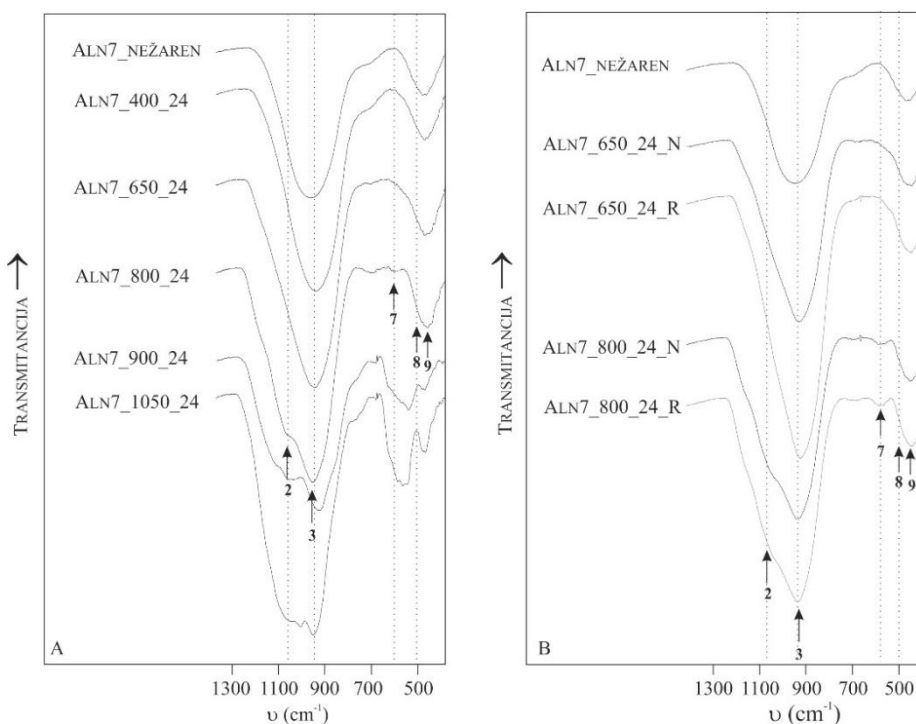


Slika 63. Usporedni IR spektri uzorka ALN6: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 5 h na 150, 200 i 250°C



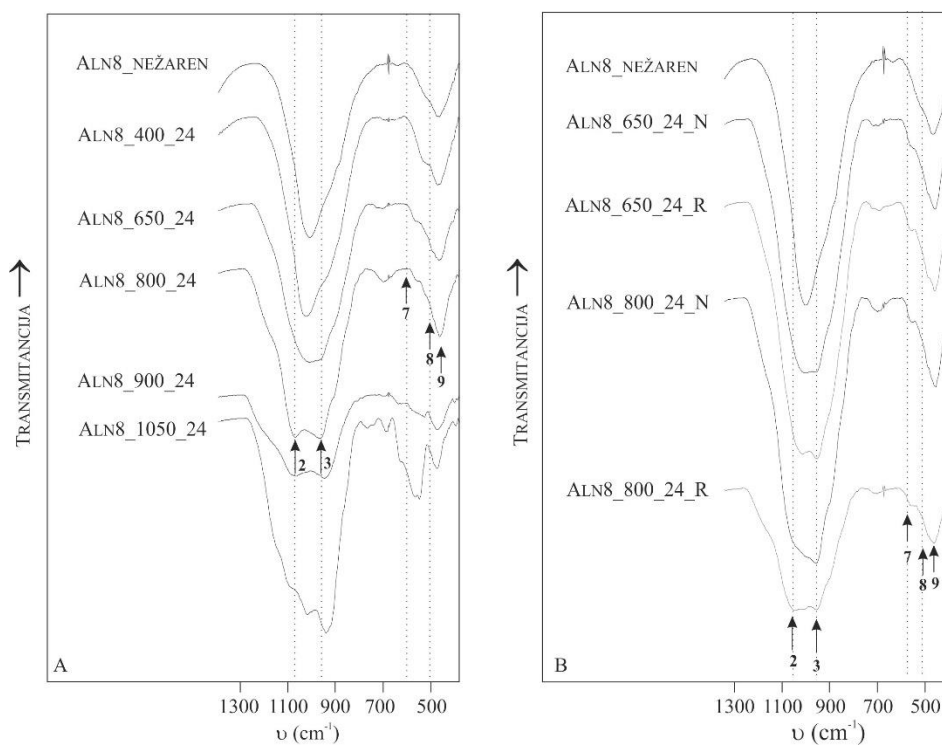
Slika 64. Usporedni IR spektri uzorka ALN6: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 24 h na 400, 600 i 800°C

UZORAK ALN 7



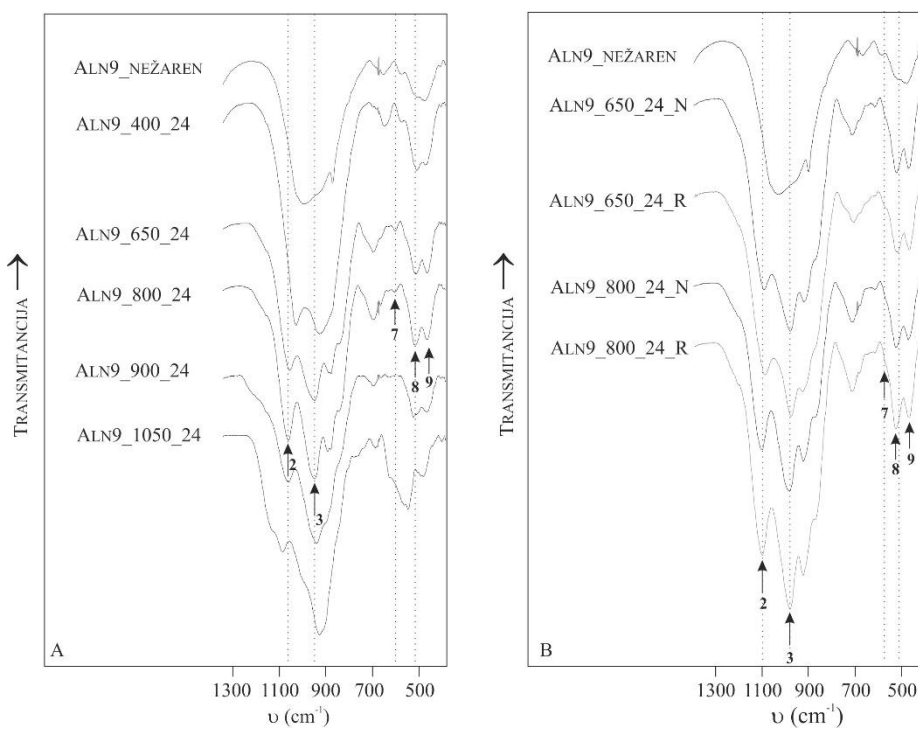
Slika 65. Usporedni IR spektri uzorka ALN7: (A) žarenih na zraku kroz 24 h na 400, 650, 800, 900 i 1050°C; (B) u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C

UZORAK ALN 8



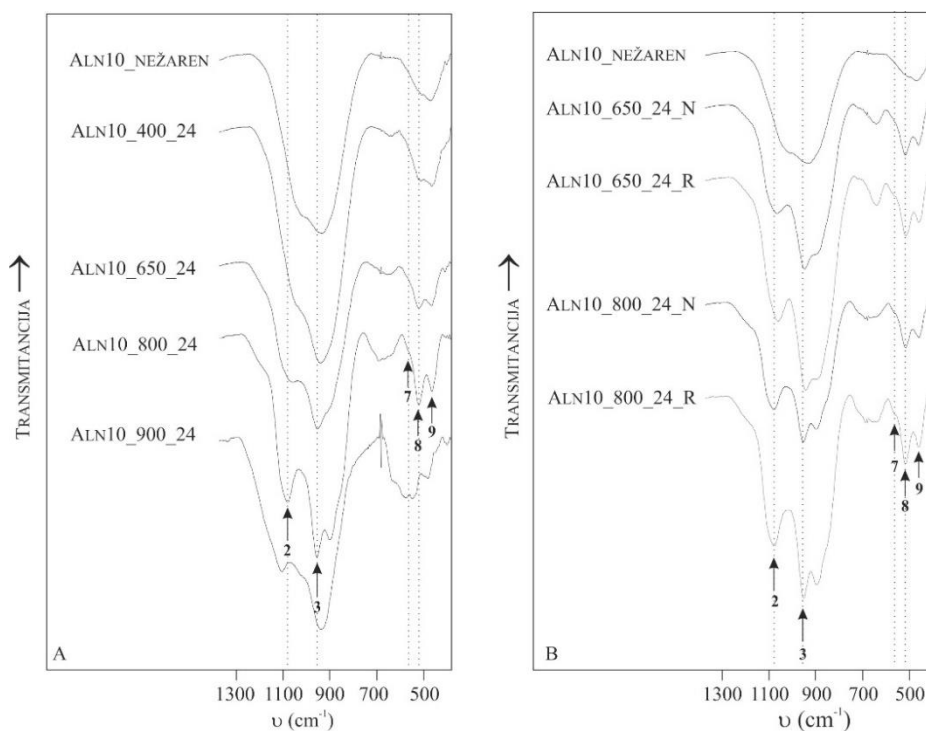
Slika 66. Usporedni IR spektri uzorka ALN8: (A) žarenih na zraku kroz 24 h na 400, 650, 800, 900 i 1050°C; (B) u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C

UZORAK ALN 9



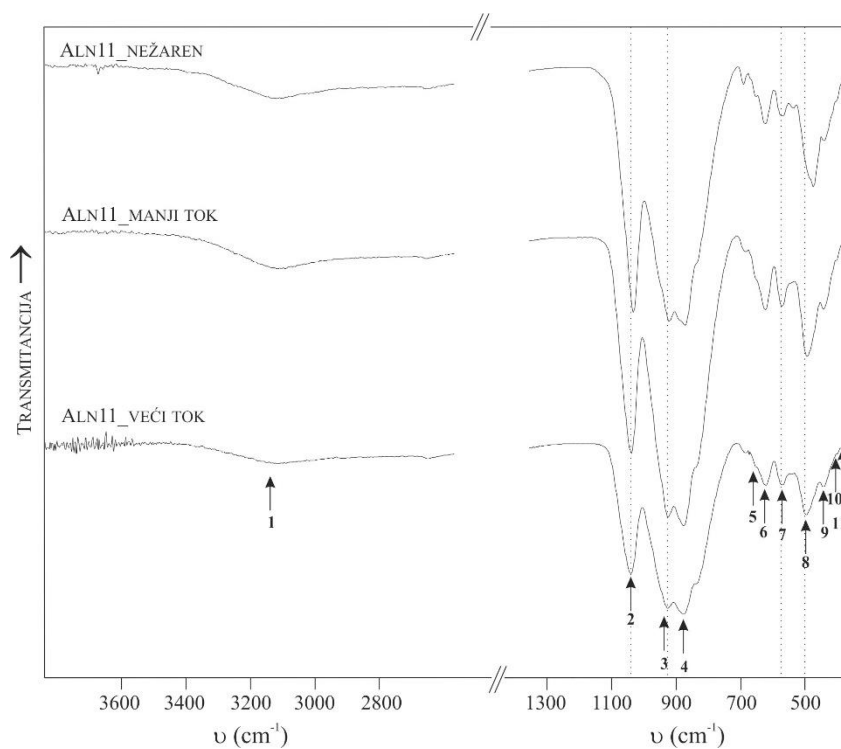
Slika 67. Usporedni IR spektri uzorka ALN9: (A) žarenih na zraku kroz 24 h na 400, 650, 800, 900 i 1050°C; (B) u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C

UZORAK ALN 10



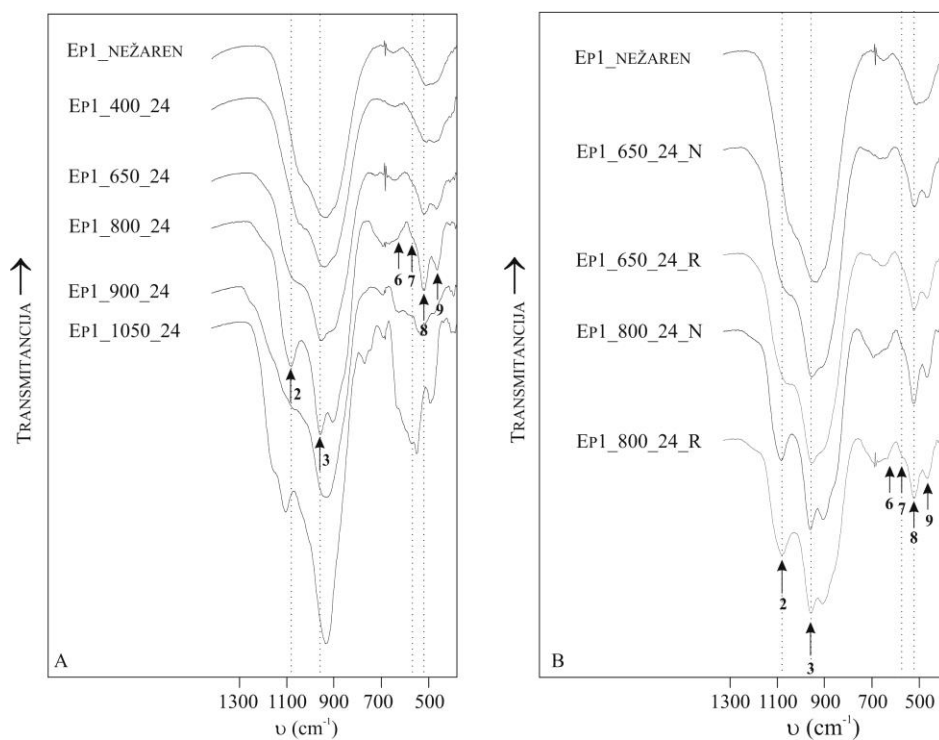
Slika 68. Usporedni IR spektri uzorka ALN10: (A) žarenih na zraku kroz 24 h na 400, 650, 800 i 900°C; (B) u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C

UZORAK ALN 11

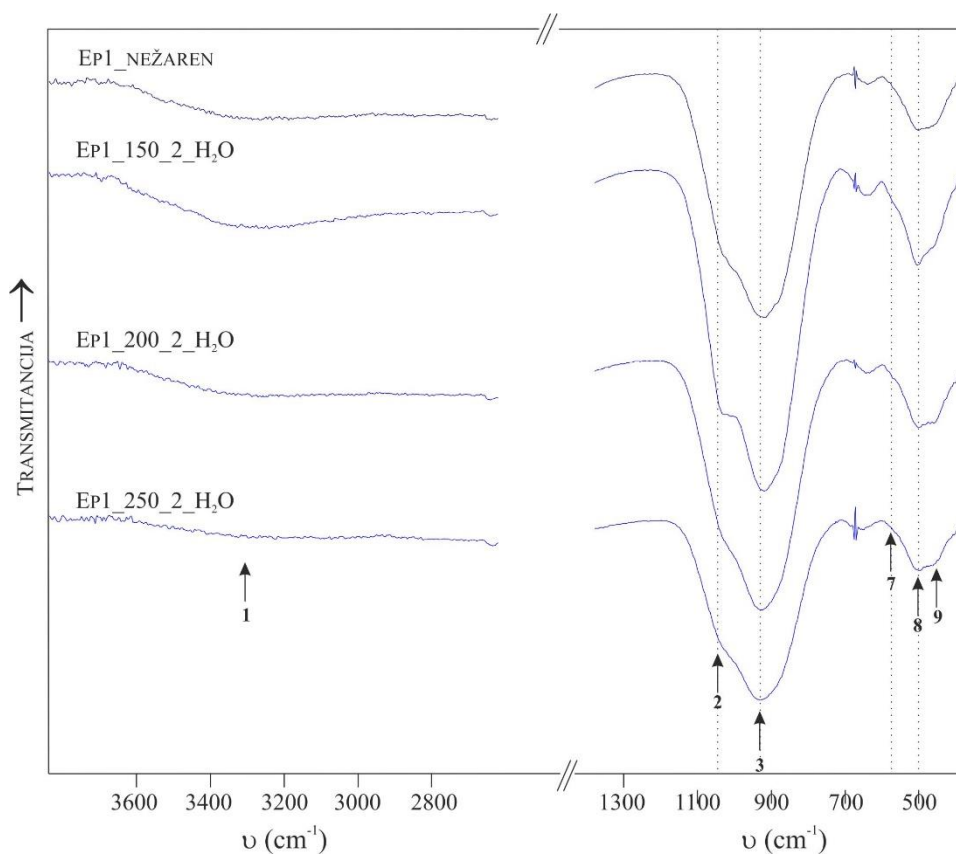


Slika 69. Usporedni IR spektri uzorka ALN11: nežareni te izloženog manjem i većem toku neutrona

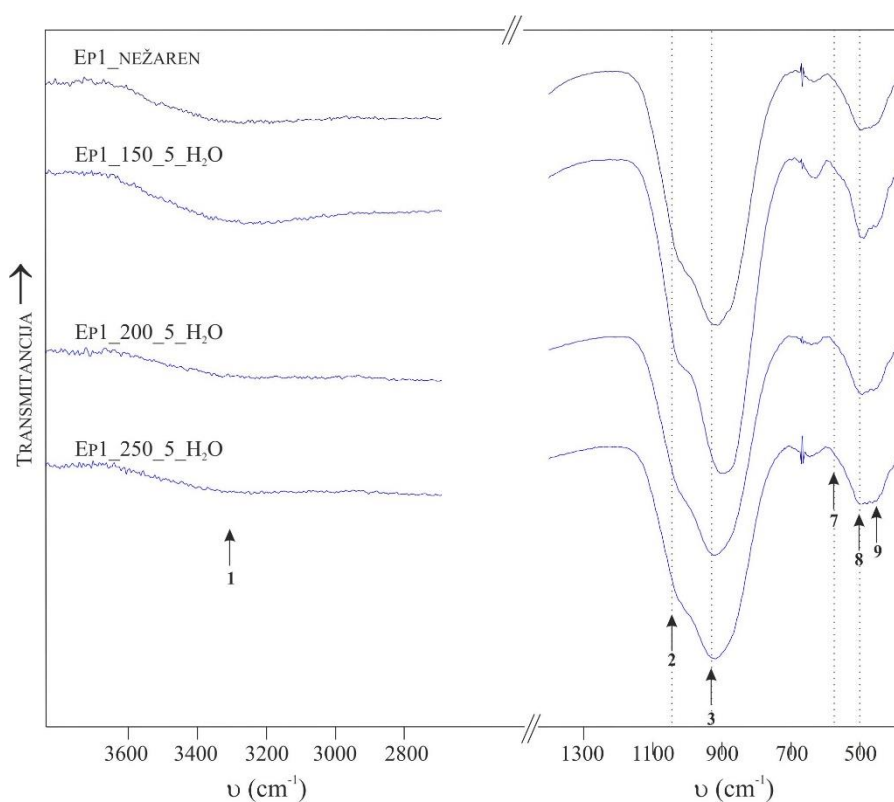
UZORAK EP1



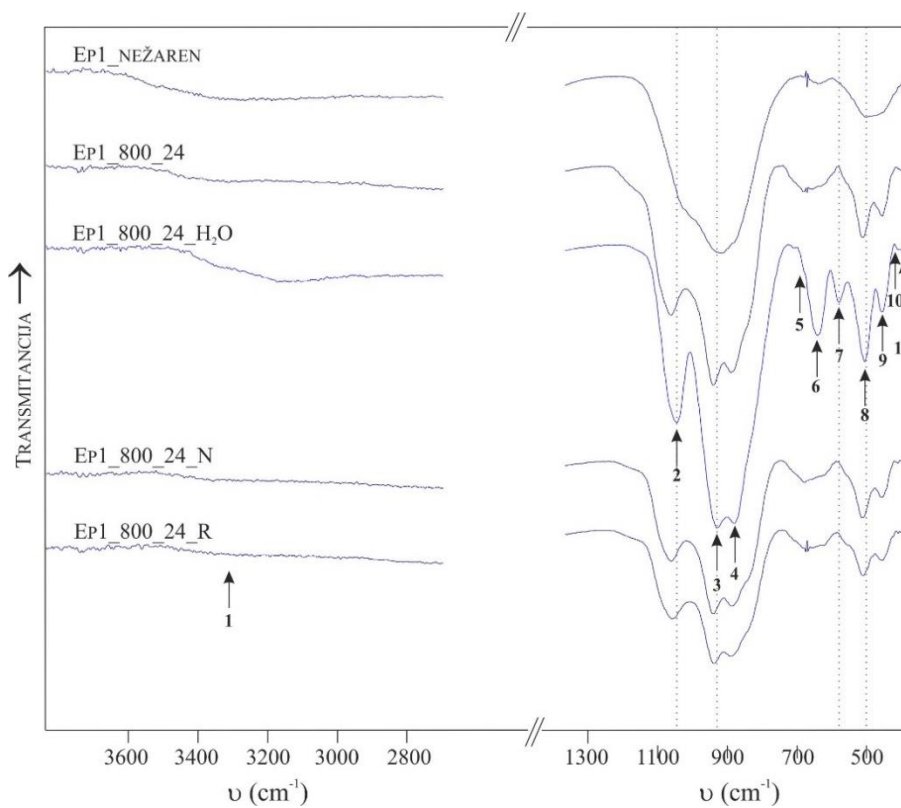
Slika 70. Usporedni IR spektri uzorka EP1: (A) žarenih na zraku kroz 24 h na 400, 650, 800, 900 i 1050°C; (B) u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C



Slika 71. Usporedni IR spektri uzorka EP1: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 2 h na 150, 200 i 250°C



Slika 72. Usporedni IR spektri uzorka EP1: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 5 h na 150, 200 i 250°C

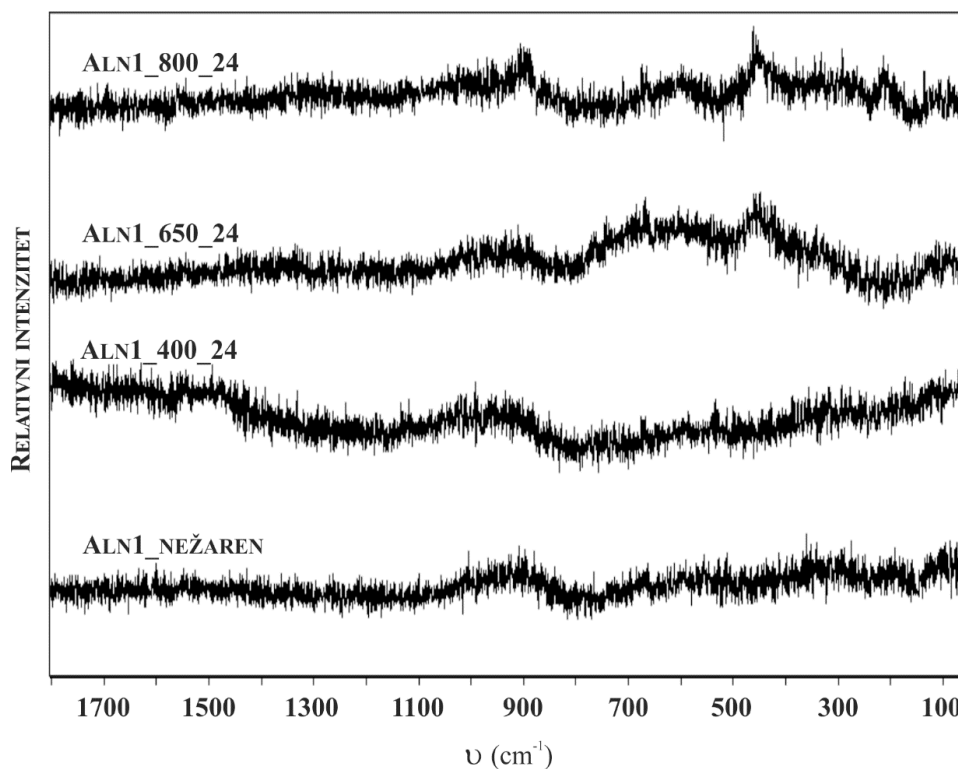


Slika 73. Usporedni IR spektri uzorka EP1: nežarenog te tretiranog u različitim uvjetima (žaren na zraku, hidrotermalno, te u inertnim i reduktivnim uvjetima) kroz 24 h na 800°C

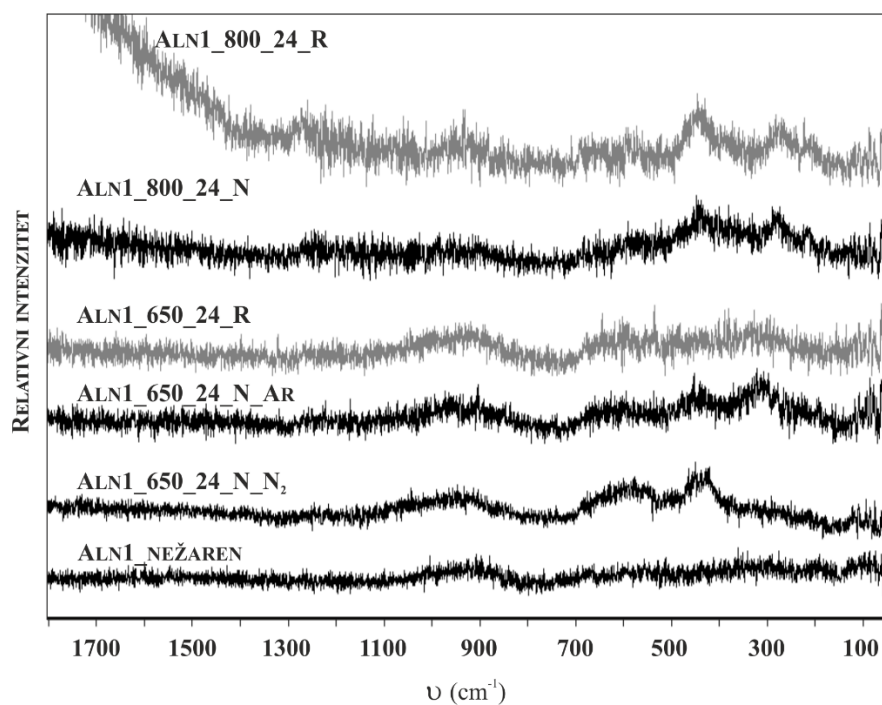
4.3. REZULTATI ANALIZE RAMANOVOM SPEKTROSKOPIJOM

Rezultati analize Ramanovom spektroskopijom su prikazani u vidu usporednih spektara (slike 74 - 87), te tablično gdje su dani usporedni položaji vibracijskih vrpci (PRILOZI 23-25; u cm^{-1}). Spektri hidrotermalno tretiranih uzoraka su prikazani plavom bojom radi lakšeg uočavanja.

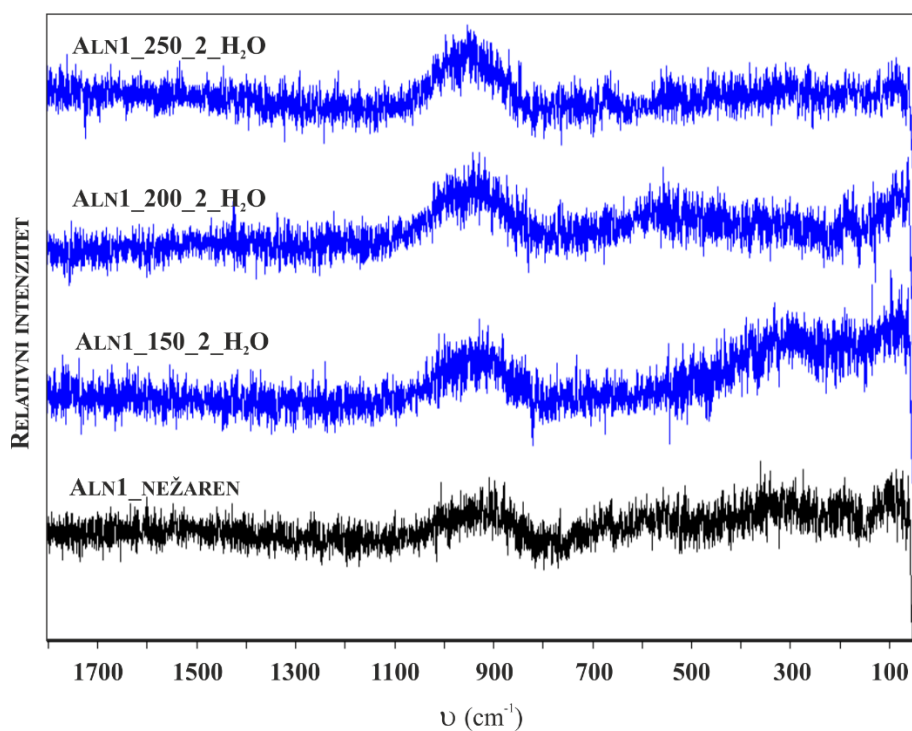
UZORAK ALN1



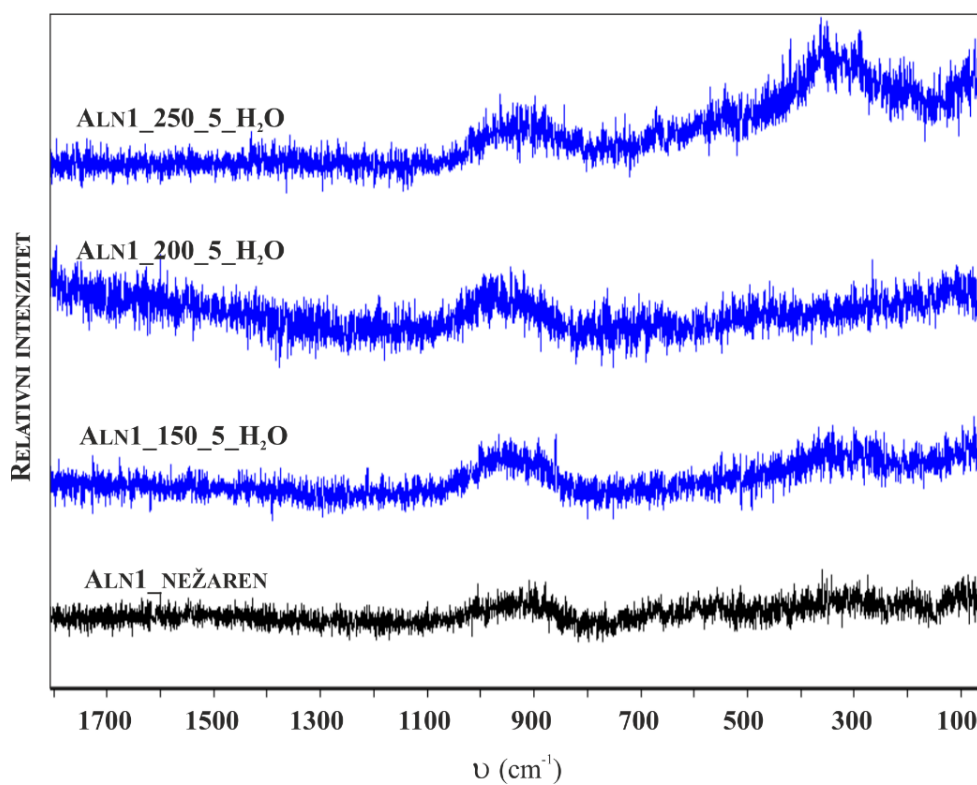
Slika 74. Usporedni ramanski spektri za uzorak ALN1: nežaren, te žaren 24h na 400, 650 i 800°C na zraku



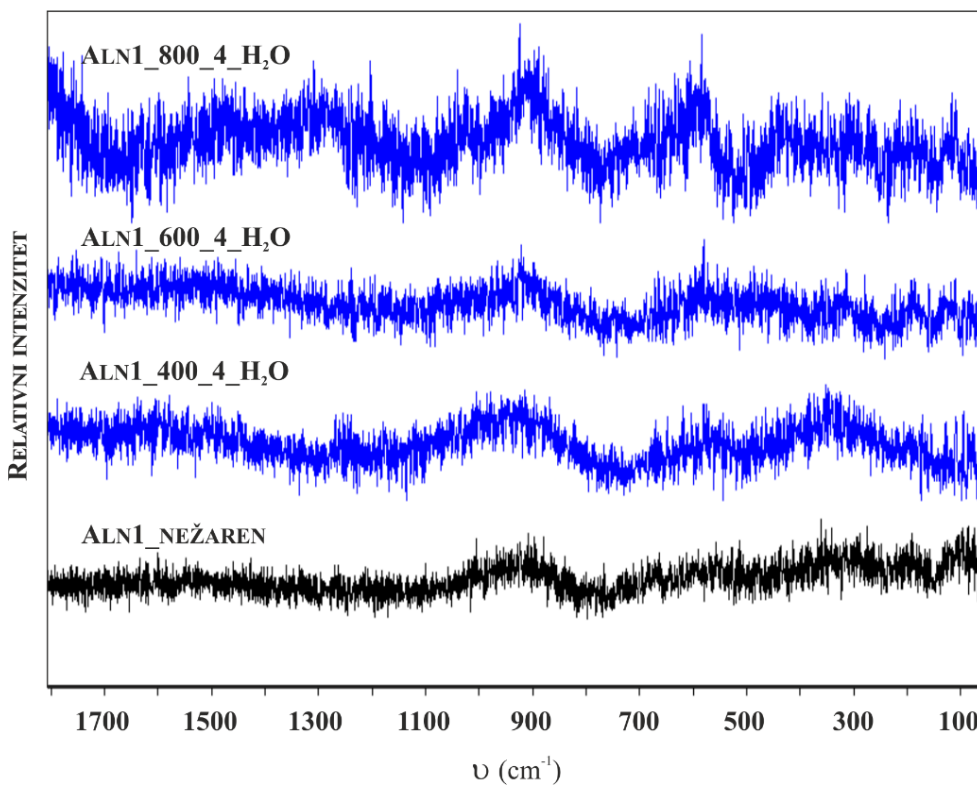
Slika 75. Usporedni ramanski spektri za uzorak ALN1: nežaren, te žaren u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C; u slučaju žarenja u inertnoj atmosferi pri 650°C korištena su dva plina: N₂ (uzorak: ALN1_650_24_N_N₂) i Ar (uzorak: ALN1_650_24_N_Ar)



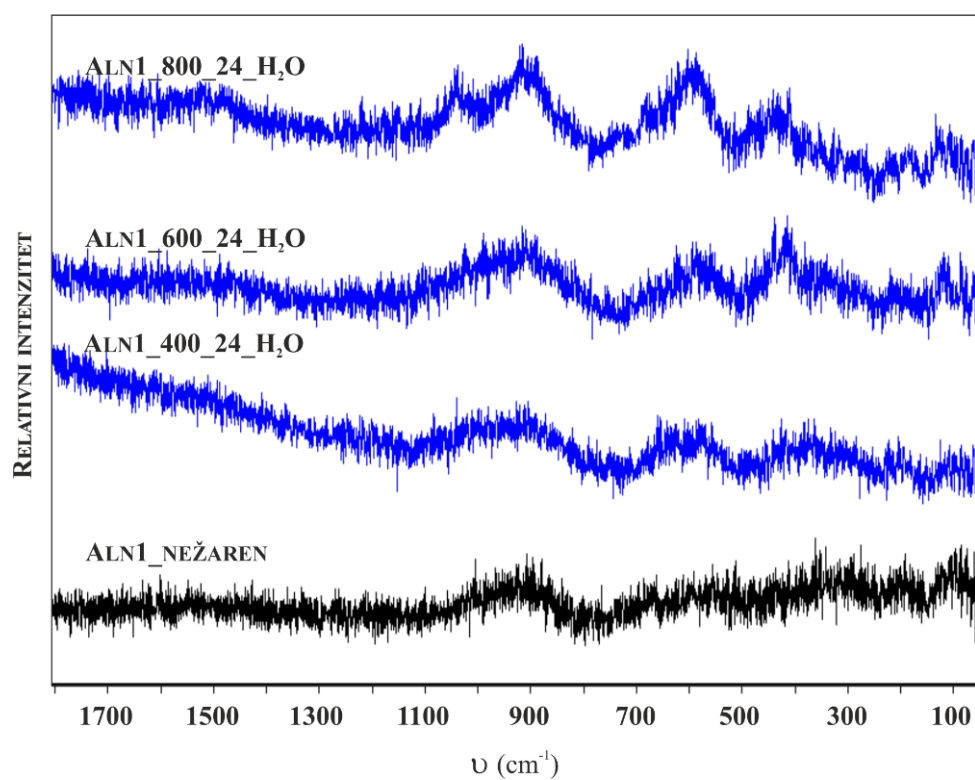
Slika 76. Usporedni ramanski spektri uzorka ALN1: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 2 h na 150, 200 i 250°C



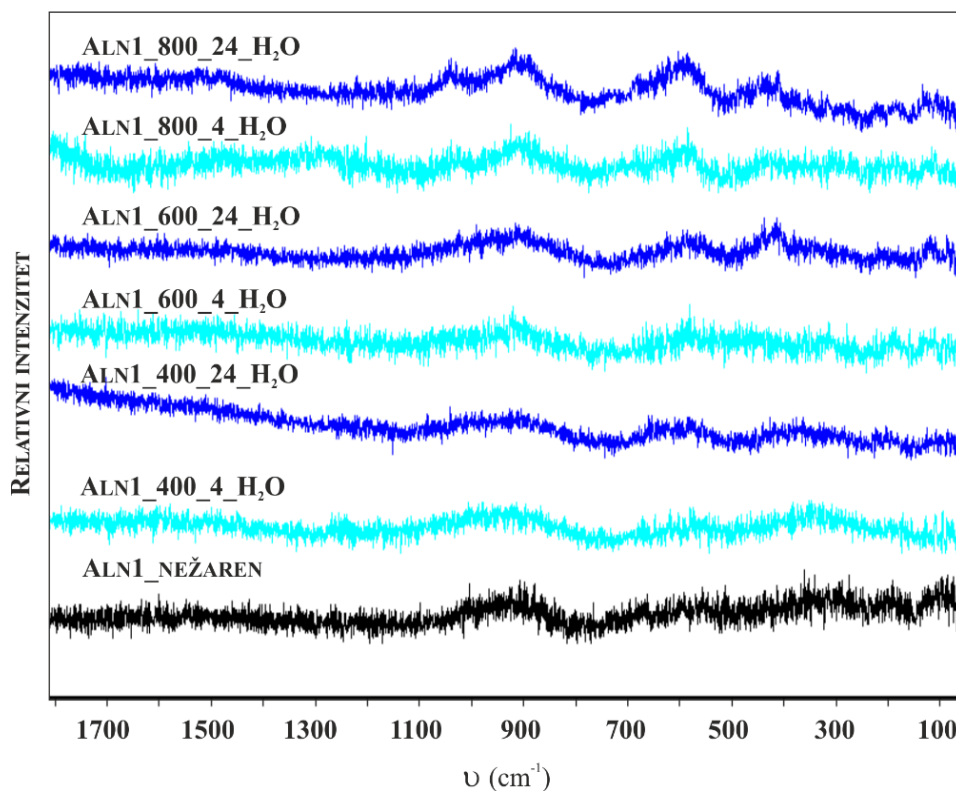
Slika 77. Usporedni ramanski spektri uzorka ALN1: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 5 h na 150, 200 i 250°C



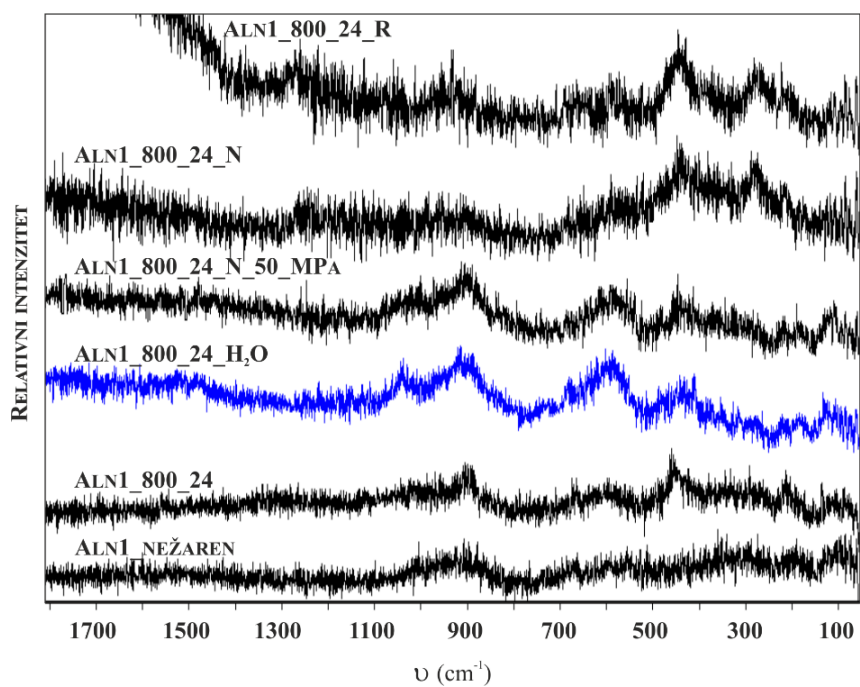
Slika 78. Usporedni ramanski spektri uzorka ALN1: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 4 h na 400, 600 i 800°C



Slika 79. Usporedni ramanski spektri uzorka ALN1: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 24 h na 400, 600 i 800°C

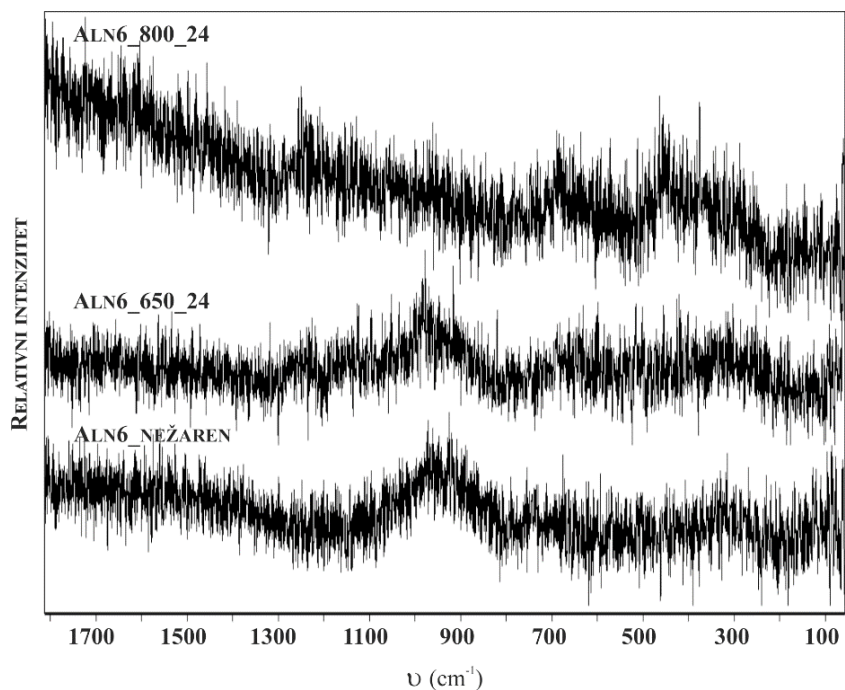


Slika 80. Usporedni ramanski spektri uzorka ALN1: nežarenog te hidrotermalno kroz 4 i 24 h na 400, 600 i 800°C

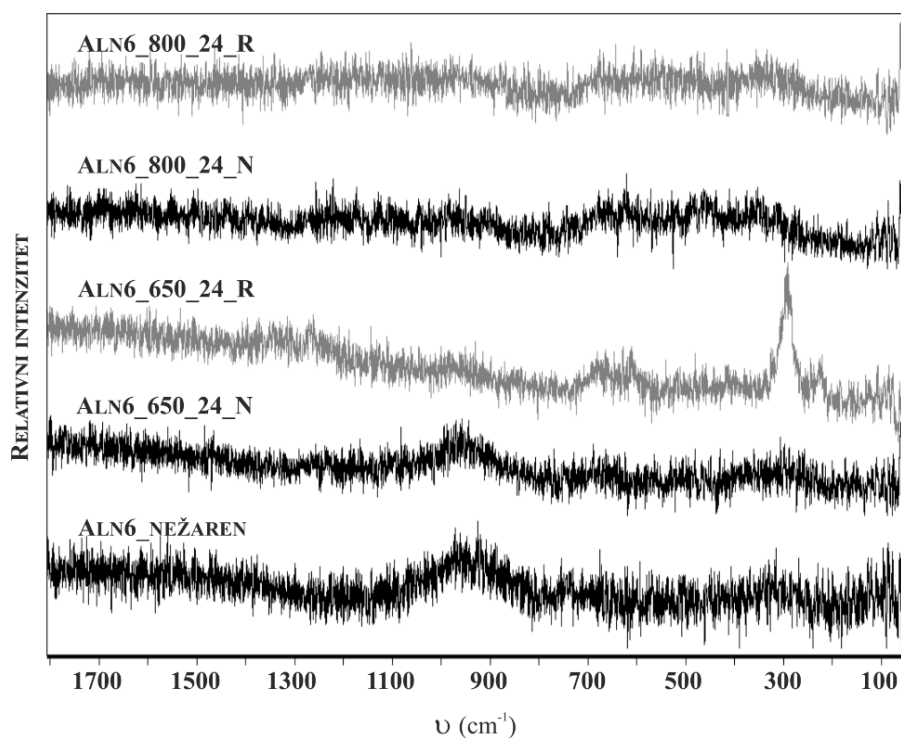


Slika 81. Usporedni ramanski spektri uzorka ALN1: nežarenog te tretiranog u različitim uvjetima (žaren na zraku, hidrotermalno, u inertnim uvjetima pri 50 MPa, te u inertnim i reduktivnim uvjetima) kroz 24 h na 800°C

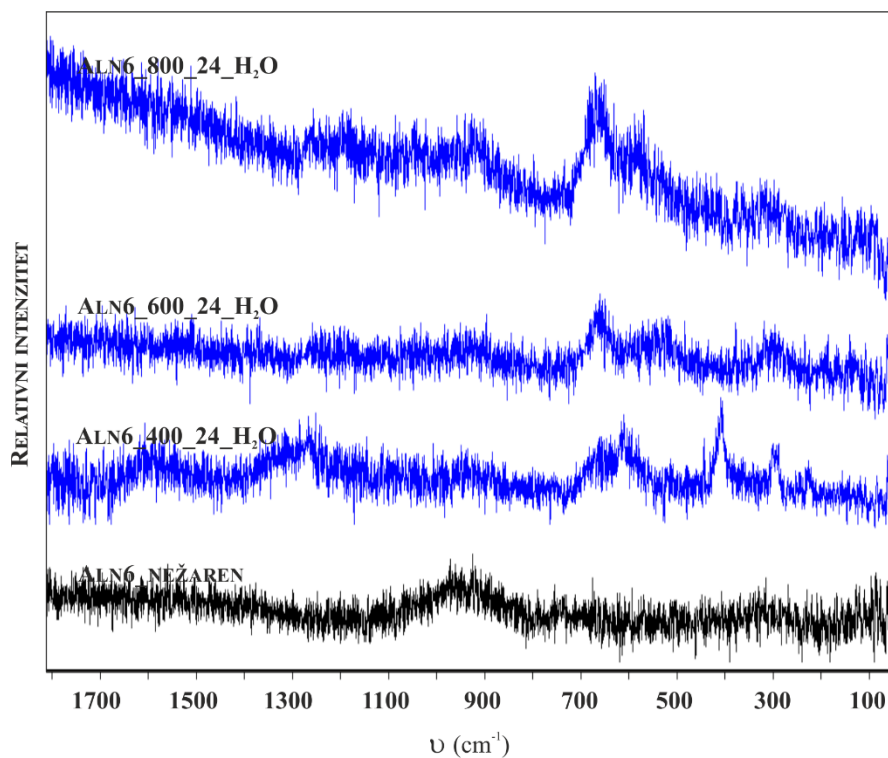
UZORAK ALN6



Slika 82. Usporedni ramanski spektri za uzorak ALN6: nežaren, te žaren 24h na 650 i 800°C na zraku

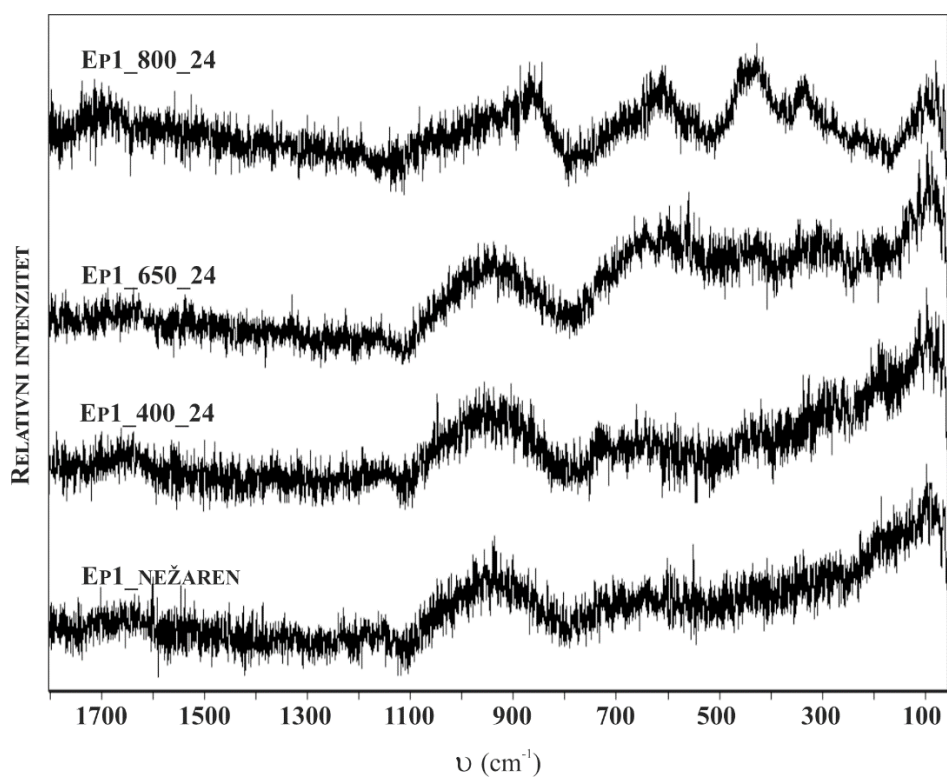


Slika 83. Usporedni ramanski spektri za uzorak ALN6: nežaren, te žaren u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C

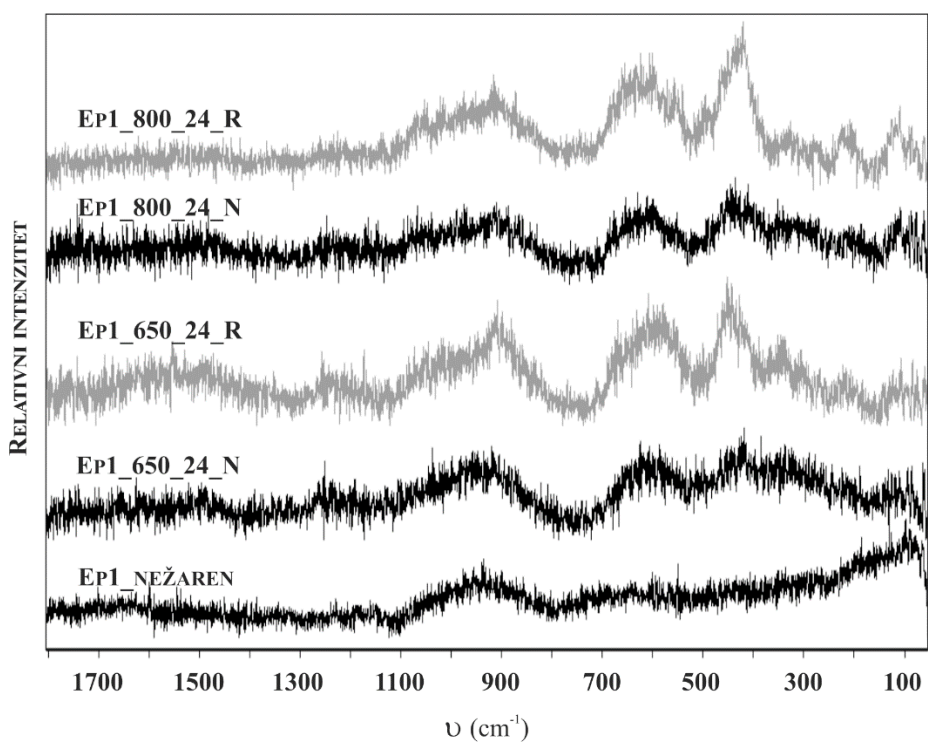


Slika 84. Usporedni ramanski spektri uzorka ALN6: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 24 h na 400, 600 i 800°C

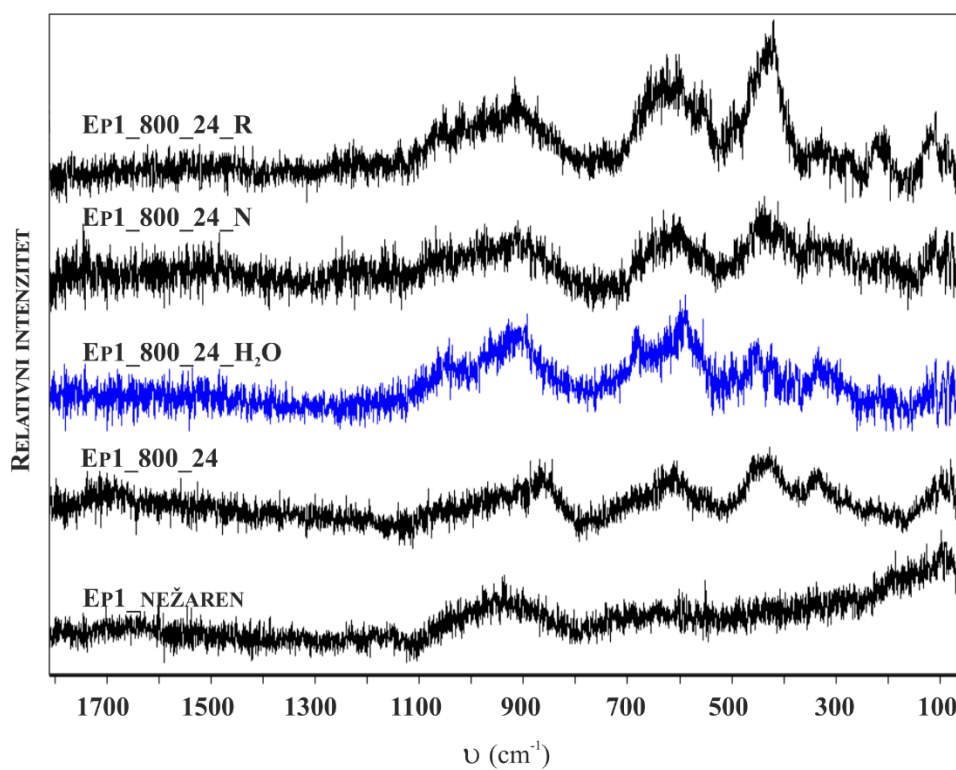
UZORAK EP1



Slika 85. Usporedni ramanski spektri za uzorak EP1: nežaren, te žaren 24h na 650 i 800°C na zraku



Slika 86. Usporedni ramanski spektri za uzorak EP1: nežaren, te žaren u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C



Slika 87. Usporedni ramanski spektri uzorka EP1: nežarenog te tretiranog u različitim uvjetima (žaren na zraku, hidrotermalno, u inertnim uvjetima pri 50 MPa, te u inertnim i reduktivnim uvjetima) kroz 24 h na 800°C

4.5. REZULTATI MIKROANALIZE ELEKTRONSKOM SONDOM

Rezultati kemijske mikroanalize elektronskom sondom prikazani su u težinskim postotcima analiziranih elemenata (tablica 10). Niže sume kod pojedinih uzoraka su vjerojatno posljedica izluživanja elemenata zbog metamiktizacije (koja uzrokuje poroznost strukture), te prisutnosti neizraženih udjela OH⁻ skupina. Dvo- i trovalentno željezo je ukupno analizirano kao FeO, no prilikom izračuna formula, izjednačen je negativni i pozitivni naboj tako da je Fe²⁺ oksidirano u Fe³⁺, te je u skladu s navedenim i ukupno FeO preračunato na FeO + Fe₂O₃.

Tablica 10. Kemijski sastav uzoraka allanita analiziranih elektronskom mikrosandom

TEŽ. %	ALN1*	ALN2*	ALN3*	ALN4	ALN5	ALN6	ALN7	ALN9	ALN10	ALN11	EP1*
SiO ₂	29,73	30,28	31,75	31,12	29,64	30,14	30,79	31,35	31,54	29,71	33,43
P ₂ O ₅	0,02	0,02	i.g.	i.g.	0,02	0,02	i.g.	0,02	0,03	i.g.	0,02
Al ₂ O ₃	11,32	14,94	16,25	15,11	12,35	12,98	11,46	15,08	15,18	9,31	17,62
FeO	11,89	12,64	12,34	11,60	14,26	15,04	8,64	10,68	10,96	10,48	5,34
Fe ₂ O ₃ [#]	3,39	6,03	1,38	0,00	4,00	2,78	8,96	3,75	2,94	10,71	9,97
MgO	0,61	1,09	0,70	0,33	i.g.	i.g.	0,29	0,19	0,17	0,99	0,36
MnO	0,21	0,34	0,36	2,07	1,36	1,61	4,10	1,27	1,00	0,24	0,61
TiO ₂	1,04	0,22	0,55	0,23	0,14	0,13	1,30	0,46	0,68	i.g.	0,12
Sc ₂ O ₃	i.g.	0,32	i.g.	0,15	i.g.	n.a.	i.g.	i.g.	i.g.	i.g.	0,03
CaO	8,78	7,23	8,24	8,35	7,46	7,25	10,20	11,02	11,65	9,15	16,43
Na ₂ O	0,16	0,20	0,10	0,12	0,05	i.g.	0,05	0,05	0,06	i.g.	i.g.
K ₂ O	i.g.	0,04	i.g.	i.g.	i.g.	i.g.	i.g.	i.g.	i.g.	i.g.	i.g.
PbO	n.a.	n.a.	n.a.	0,05	0,07	i.g.	0,09	0,18	0,24	i.g.	n.a.
Ce ₂ O ₃	11,32	5,57	10,75	10,56	11,73	10,96	9,17	7,75	7,35	13,59	4,31
La ₂ O ₃	8,75	2,15	5,32	3,56	4,96	4,46	6,70	3,32	3,11	7,22	2,23
Y ₂ O ₃	0,04	1,11	0,27	0,75	0,96	1,01	i.g.	1,17	1,05	0,05	0,53
Nd ₂ O ₃	1,76	3,98	3,49	5,60	5,04	5,15	1,18	3,90	3,73	4,19	1,49
Sm ₂ O ₃	0,19	1,42	0,53	1,01	0,75	0,98	0,00	0,85	0,78	0,41	0,29
Pr ₂ O ₃	0,74	0,82	1,07	1,54	1,39	1,31	0,55	1,05	0,99	1,39	0,44
Gd ₂ O ₃	i.g.	0,89	0,24	0,49	0,50	0,53	i.g.	0,75	0,77	0,20	0,19
Er ₂ O ₃	0,07	0,14	0,07	i.g.	i.g.	0,17	i.g.	i.g.	i.g.	i.g.	0,10
Ho ₂ O ₃	i.g.	i.g.	i.g.	0,10	0,12	n.a.	i.g.	0,25	0,27	i.g.	0,02
Dy ₂ O ₃	i.g.	0,18	i.g.	i.g.	i.g.	0,17	0,18	i.g.	i.g.	i.g.	i.g.
ThO ₂	1,29	1,28	0,98	1,13	1,37	1,30	2,93	1,73	2,26	i.g.	2,37
UO ₂	i.g.	i.g.	i.g.	i.g.	i.g.	i.g.	0,09	0,08	0,11	i.g.	0,08
F	0,26	0,08	0,31	0,20	0,30	0,39	i.g.	0,14	0,16	0,03	0,11
Cl	n.a.	n.a.	n.a.	0,07	0,02	n.a.	i.g.	0,04	0,14	0,01	n.a.
SUM	91,57	90,93	94,71	94,13	96,48	96,21	96,70	95,04	95,10	97,68	96,09

* ČOBIĆ *et al.* (2010); [#] izračunato izjednačavanjem naboja; n.a. – nije analizirano; i.g. – ispod granica detekcije (vidi Tablica 7)

Za sve uzorke izračunata je strukturna formula u skladu s preporučenom nomenklaturom minerala grupe epidota (ARMBRUSTER *et al.*, 2006), a na temelju ukupnog broja kationa ($\Sigma(A+M+T) = 8$; tablica 11). U slučaju $Si > 3,05$ apfu, formula je renormalizirana na $Si = 3$, a što je naznačeno u tablici 11.

Tablica 11. Strukturne formule uzoraka allanita izračunate na temelju $\Sigma(A+M+T) = 8$

	ALN1*	ALN2*	ALN3*	ALN4*	ALN5	ALN6*	ALN7	ALN9*	ALN10*	ALN11	Ep1
Si	3,00	3,00	3,00	3,00	3,03	3,00	3,03	3,00	3,00	3,01	3,00
P											
ΣT	3,00	3,00	3,00	3,00	3,03	3,00	3,03	3,00	3,00	3,01	3,00
Al	1,35	1,75	1,81	1,72	1,49	1,52	1,33	1,70	1,70	1,11	1,86
Fe ²⁺	1,23	1,05	0,98	0,93	1,22	1,25	0,71	0,85	0,87	0,89	0,40
Fe ^{3+#}	0,33	0,45	0,10		0,31	0,21	0,66	0,27	0,21	0,82	0,67
Mg	0,09	0,16	0,10	0,05			0,04	0,03	0,02	0,15	0,05
Mn	0,02	0,03	0,03	0,17	0,12	0,14	0,34	0,10	0,08	0,24	0,05
Ti	0,08	0,02	0,04	0,02	0,01	0,01	0,10	0,03	0,05		0,01
Sc		0,01		0,01							
ΣM	3,09	3,46	3,06	2,89	3,14	3,13	3,18	2,99	2,94	2,99	3,04
Ca	0,95	0,77	0,85	0,86	0,82	0,77	1,07	1,13	1,19	0,99	1,58
Na	0,03	0,04	0,02	0,02	0,01		0,01	0,01	0,01		
K											
Pb									0,01		
Ce	0,42	0,20	0,38	0,37	0,44	0,40	0,33	0,27	0,26	0,50	0,14
La	0,33	0,08	0,19	0,13	0,19	0,16	0,24	0,12	0,11	0,27	0,07
Y		0,06	0,01	0,04	0,05	0,05		0,06	0,05		0,03
Nd	0,06	0,14	0,12	0,19	0,18	0,18	0,04	0,13	0,13	0,15	0,05
Sm	0,01	0,05	0,02	0,03	0,03	0,03		0,03	0,03	0,01	0,01
Pr	0,03	0,03	0,04	0,05	0,05	0,05	0,02	0,04	0,03	0,05	0,01
Gd		0,03	0,01	0,02	0,02	0,02		0,02	0,02	0,01	0,01
Er											
Ho								0,01	0,01		
Dy		0,01				0,01	0,01				
Th	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0,07	0,04	0,05		0,05
U											
REE+ Th	0,88	0,63	0,79	0,86	0,98	0,93	0,70	0,72	0,69	1,00	0,37
ΣA	1,86	1,43	1,65	1,75	1,82	1,71	1,79	1,86	1,89	2,00	1,86
F	0,08	0,03	0,09	0,06	0,10	0,12		0,04	0,05		0,03
Cl				0,01				0,01	0,02		

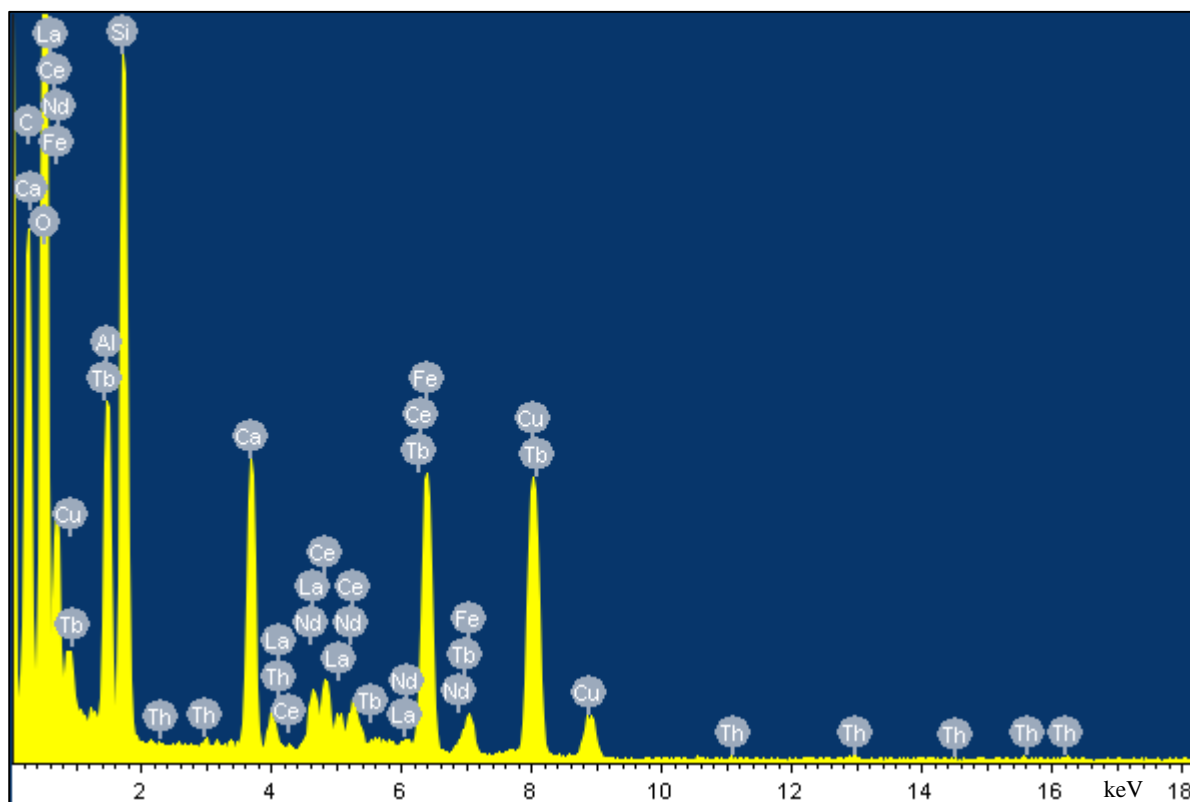
*renormalizirana formula na $Si = 3$; # izračunato izjednačavanjem naboja

4.6. REZULTATI ANALIZE TRANSMISIJSKOM ELEKTRONSKOM MIKROSKOPIJOM

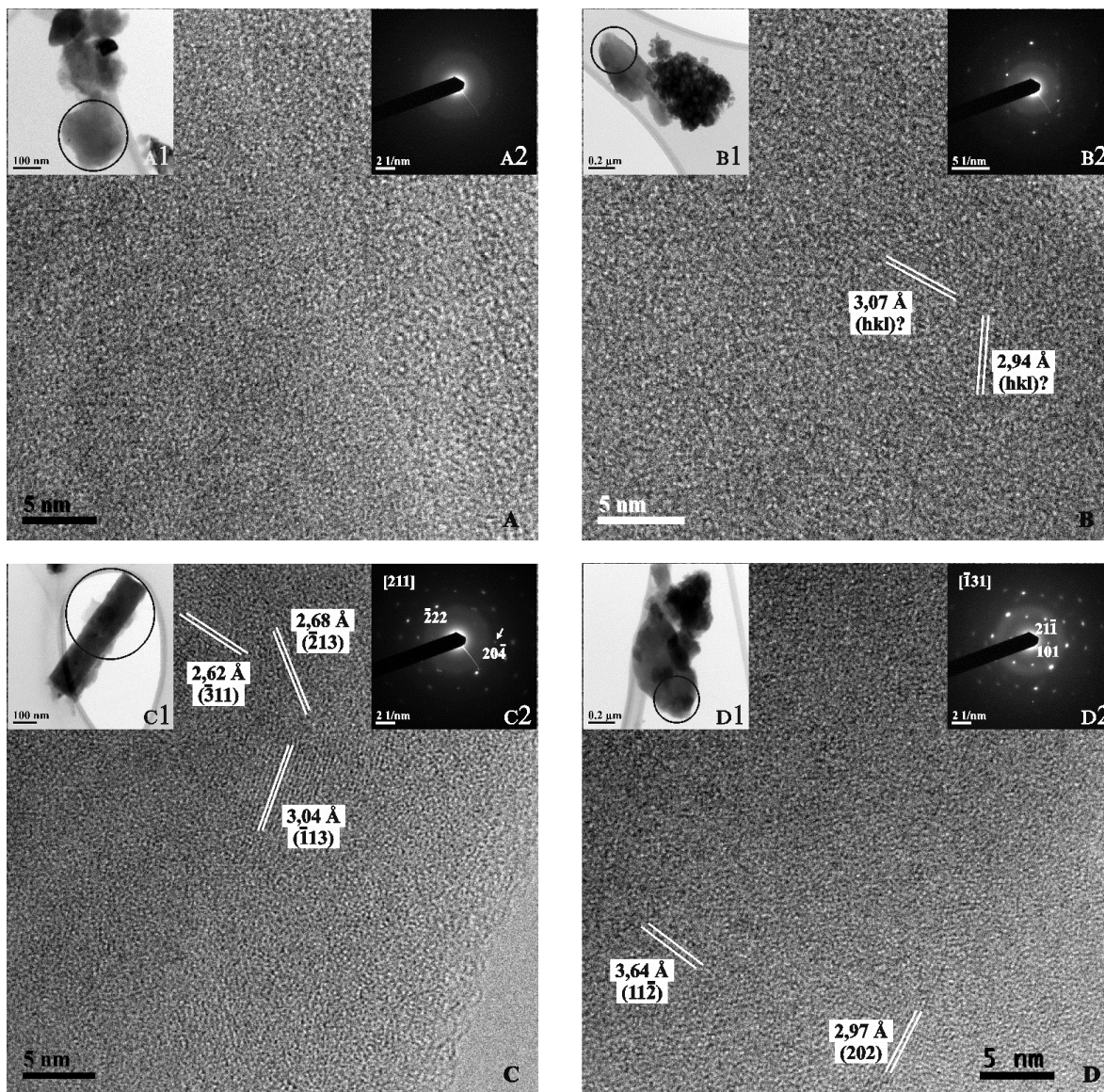
Rezultati analize transmisijskom elektronskom mikroskopijom prikazani su HRTEM, BF i SAED slikama, te reprezentativnom slikom EDS spektra istraživanih uzoraka. U slučaju da je sastav istraživanih uzoraka odstupao od sastava allanita, prikazana je dodatna slika EDS spektra.

Na BF slikama su krugom naznačena područja gdje je načinjena difrakcija, EDS analiza, te gdje su snimljene HRTEM slike. Na slikama elektronske difrakcije je naznačena zona difrakcije te po dvije difrakcijske točke Millerovim indeksima određenih mrežnih ravnina, a u slučaju da nisu mogle biti određene, ništa nije naznačeno. Na HRTEM slikama su Millerovim indeksima i d vrijednostima (u Å) naznačene mrežne ravnine koje je bilo moguće odrediti, a tamo gdje nije bilo moguće točno odrediti, potencijalna mrežna ravnina je naznačena ili oznakom (hkl)? ili Millerovim indeksom i znakom „?“. Bakar na svim EDS spektrima dolazi od bakrene mrežice nosača uzorka.

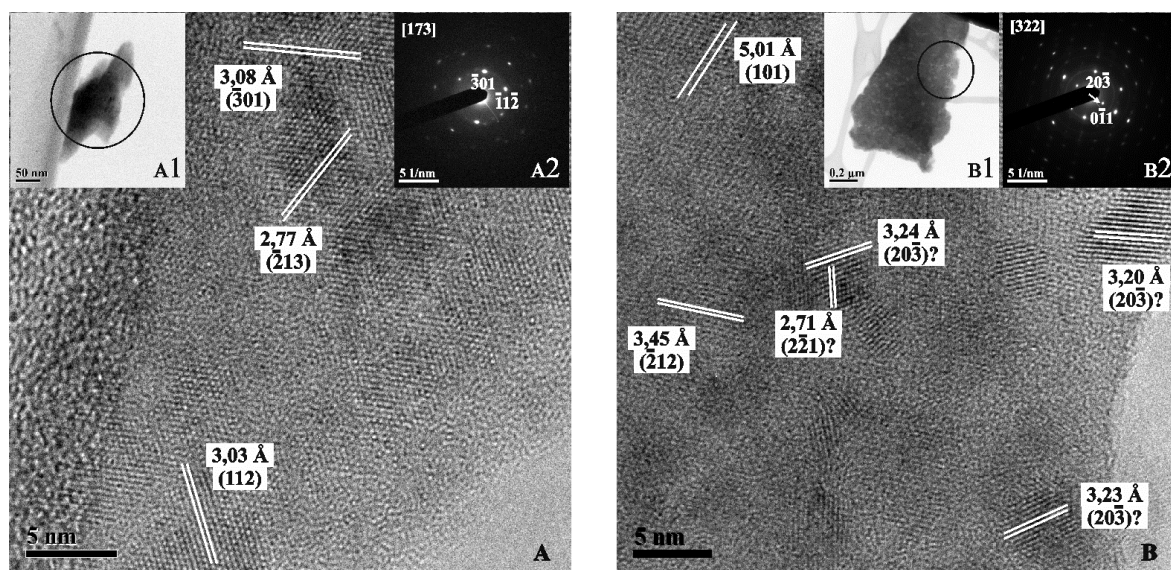
UZORAK ALN 1



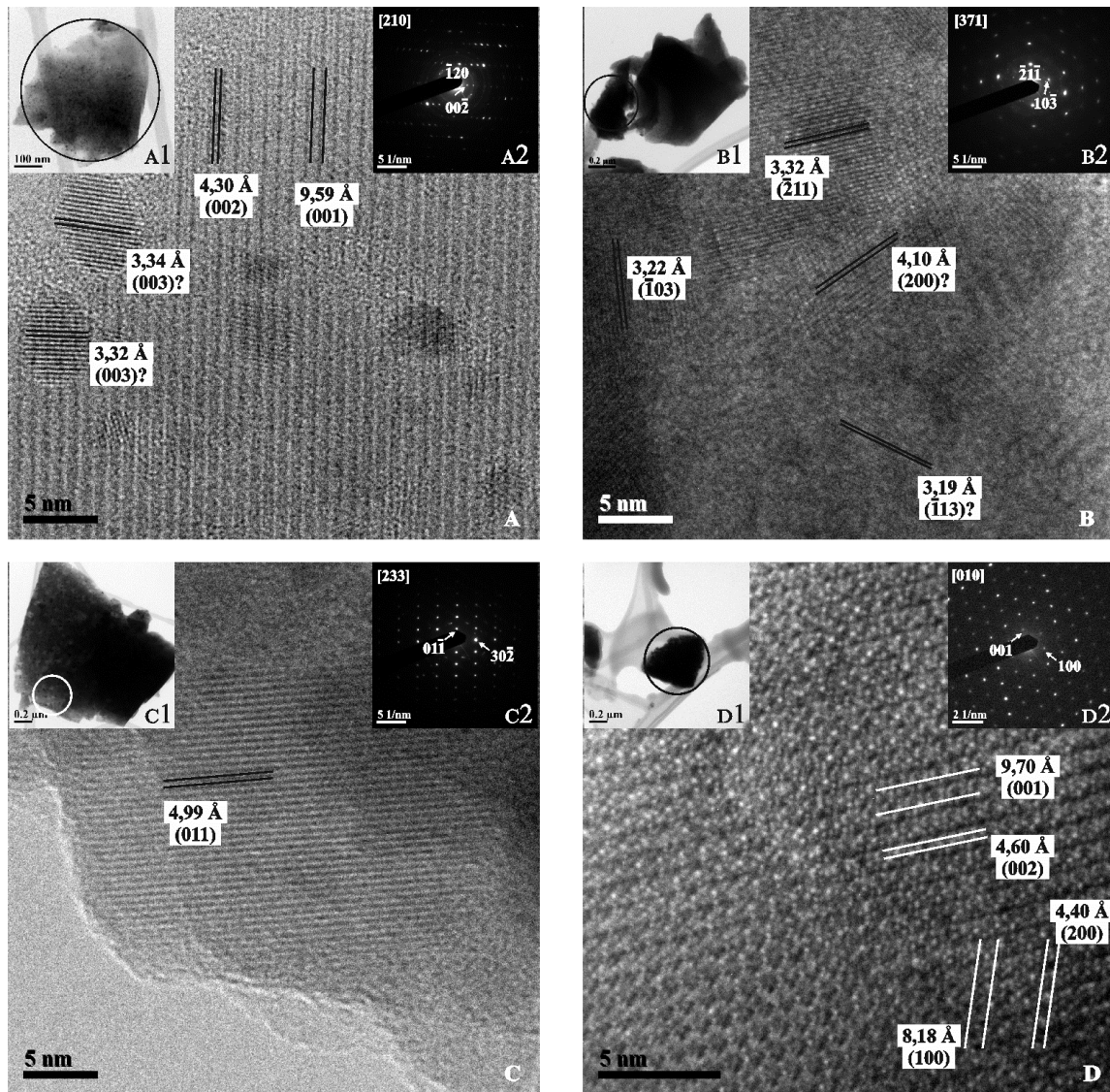
Slika 89. Reprezentativni EDS spektar uzorka ALN1



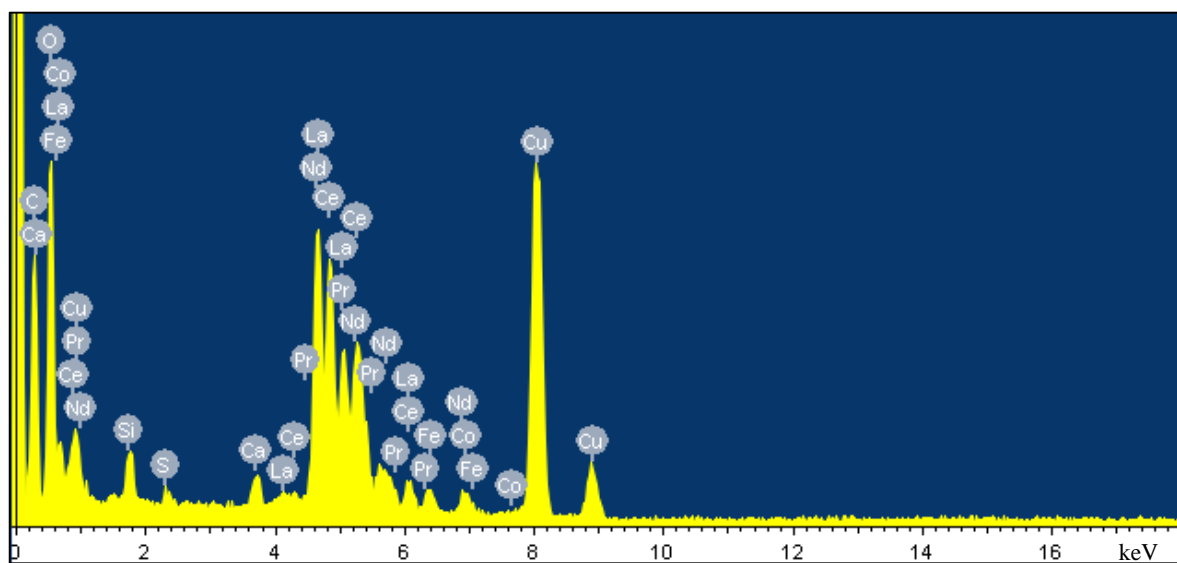
Slika 90. HRTEM, BF i SAED slike četiri ulomka uzorka ALN1_NEŽAREN



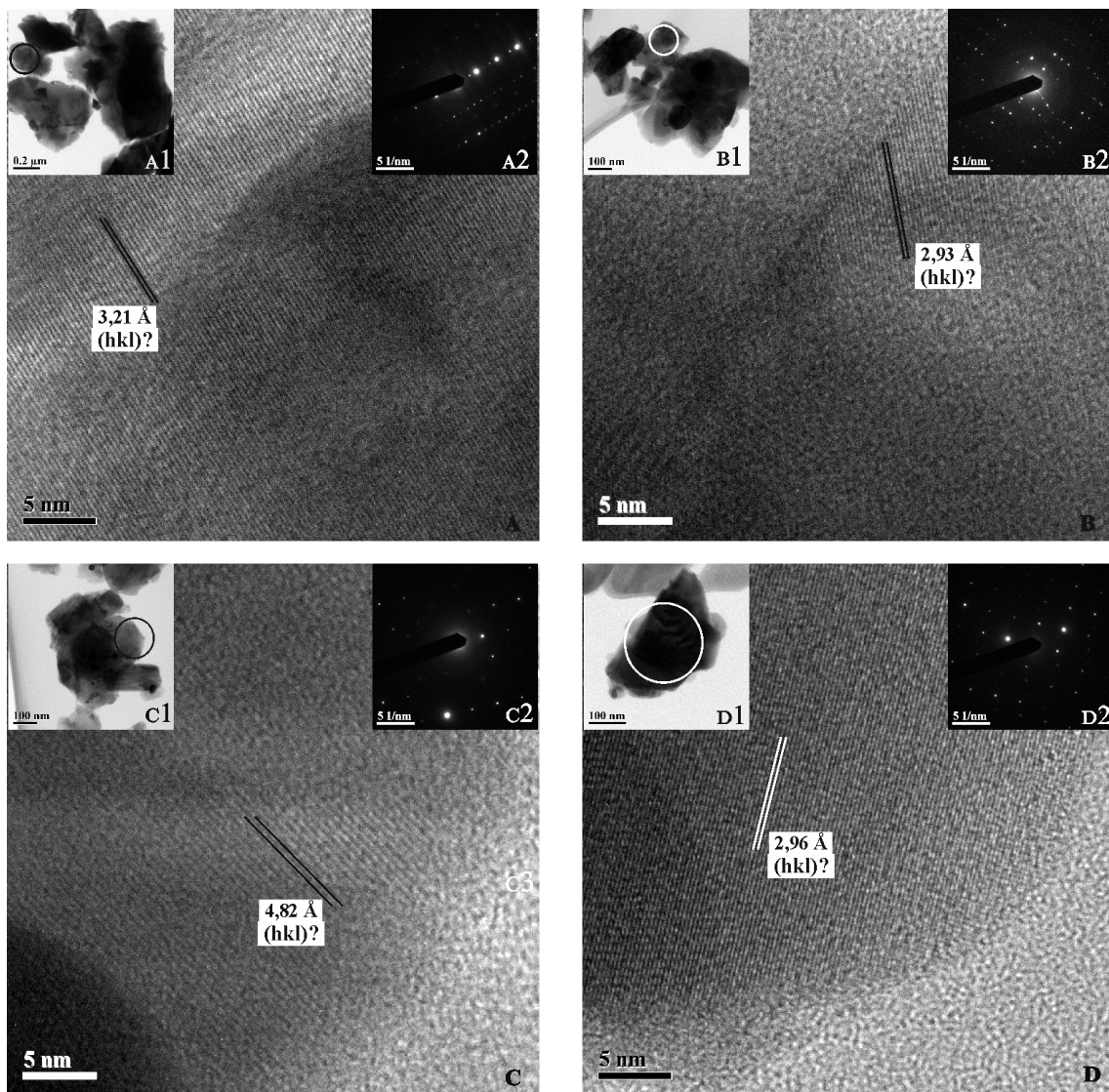
Slika 91. HRTEM, BF i SAED slike sva ulomka uzorka ALN1_650_24



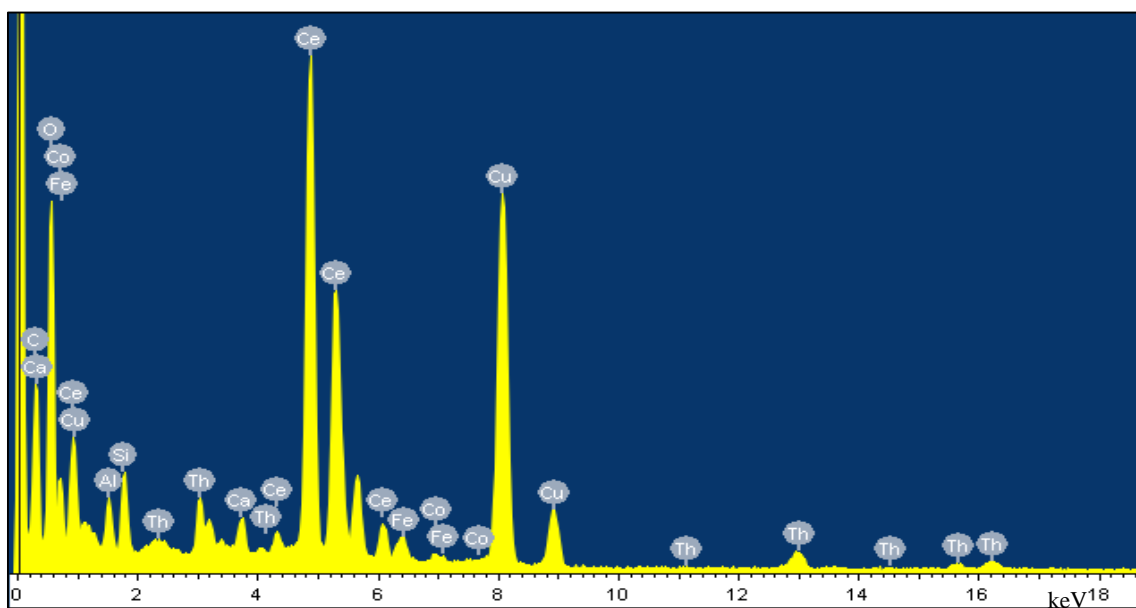
Slika 92. HRTEM, BF i SAED slike četiri ulomka uzorka ALN1_800_24



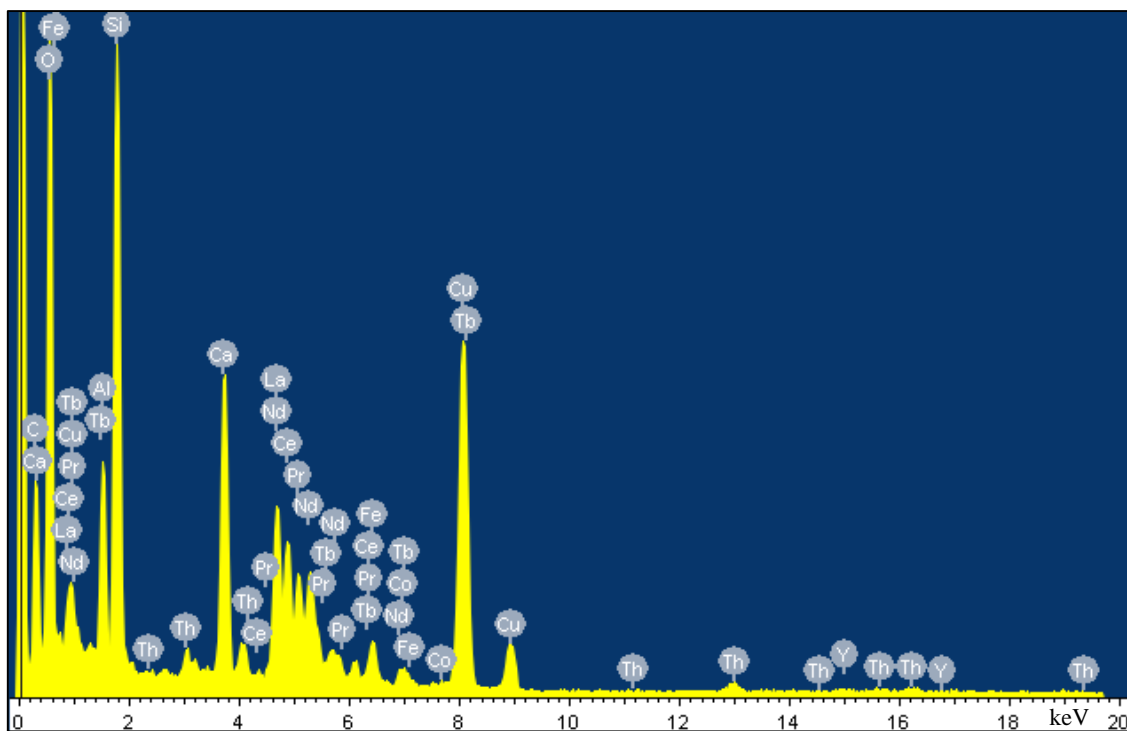
Slika 93. EDS spektar ulomka uzorka ALN1_800_24 na 92B: zamjetno je odstupanje od uobičajenog sastava allanita



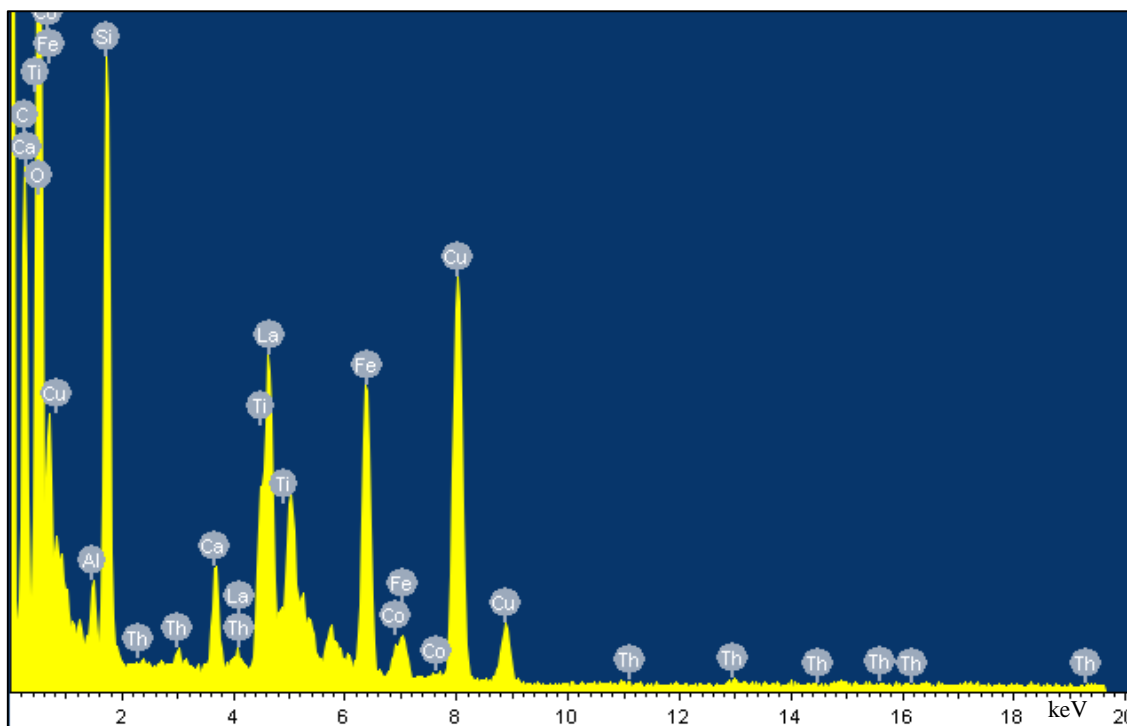
Slika 94. HRTEM, BF i SAED slike četiri ulomka uzorka ALN1_1050_24



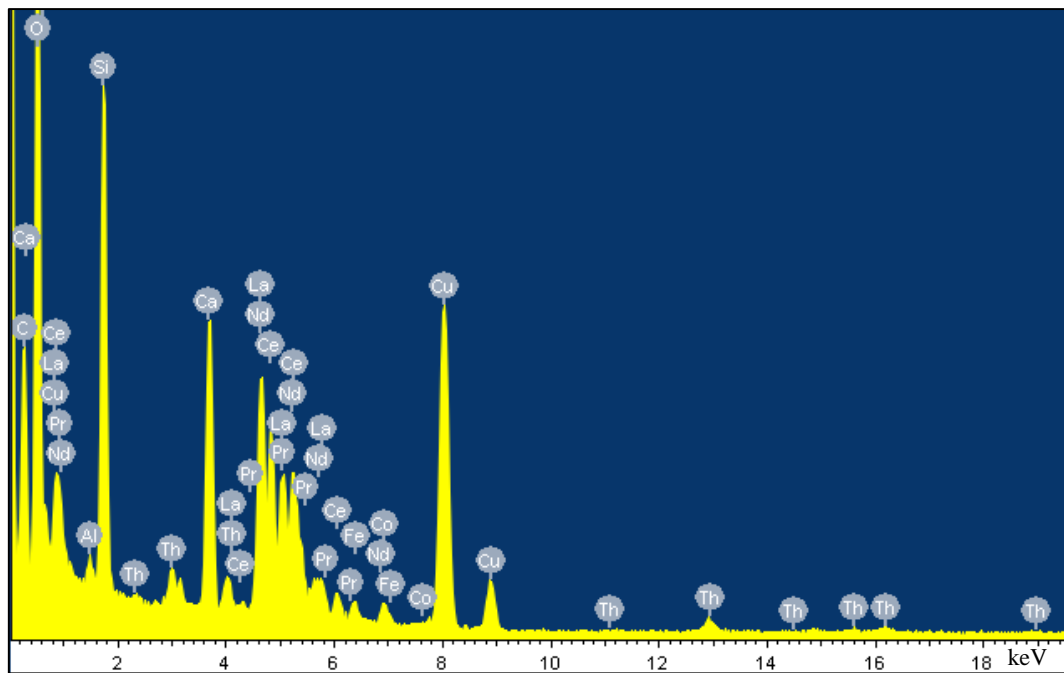
Slika 95. EDS spektar ulomka uzorka ALN1_1050_24 na slici 94A



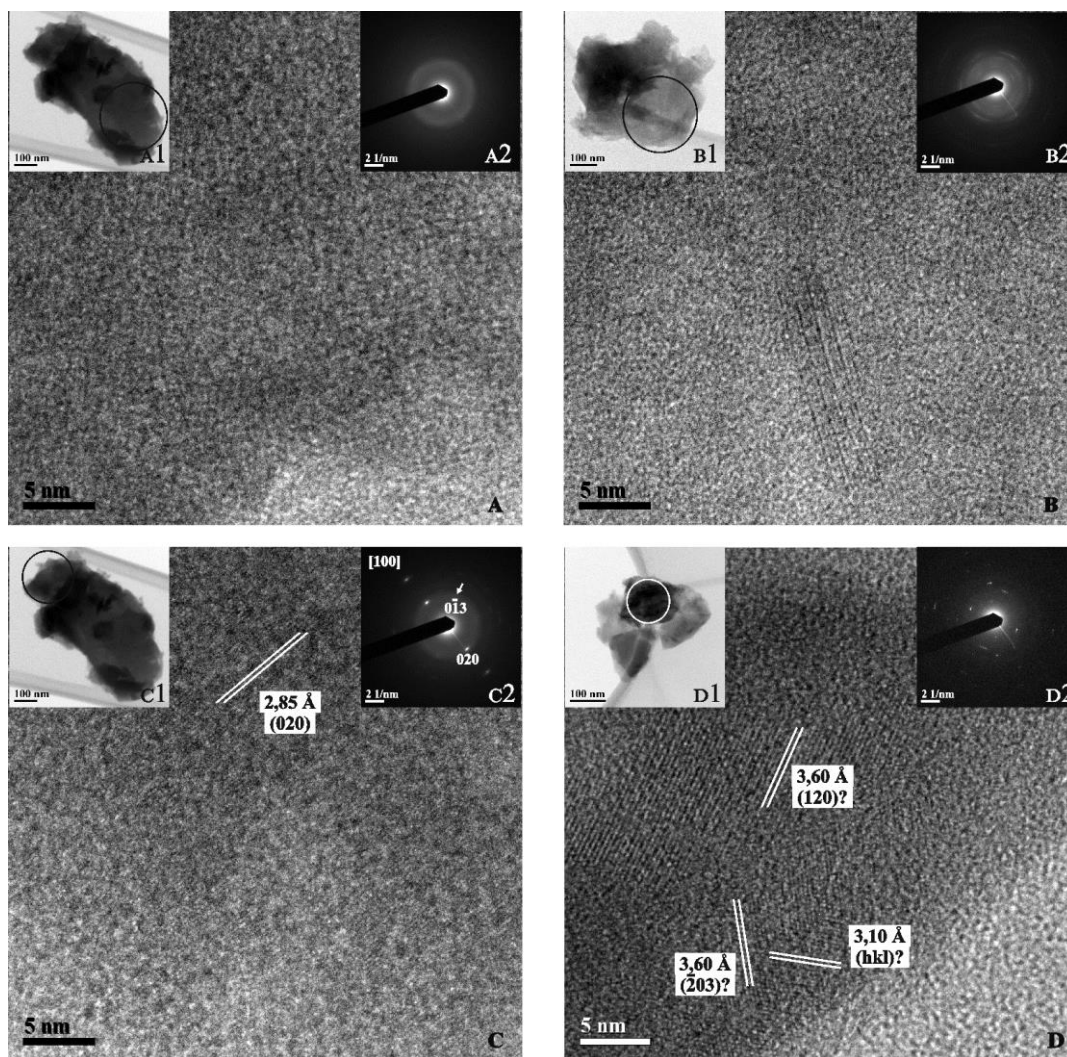
Slika 96. EDS spektar ulomka uzorka ALN1_1050_24 na slici 94B



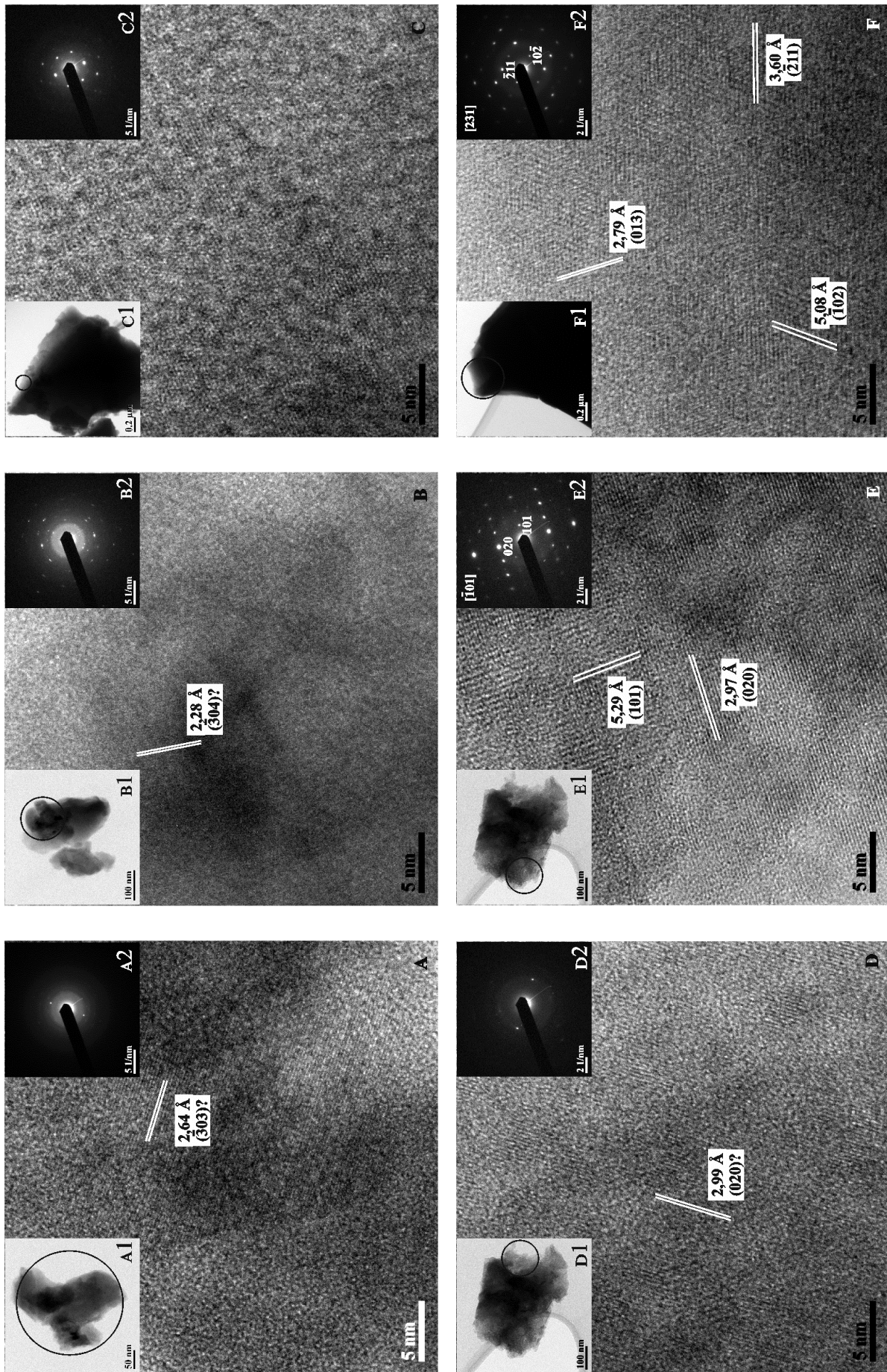
Slika 97. EDS spektar ulomka uzorka ALN1_1050_24 na slici 94C



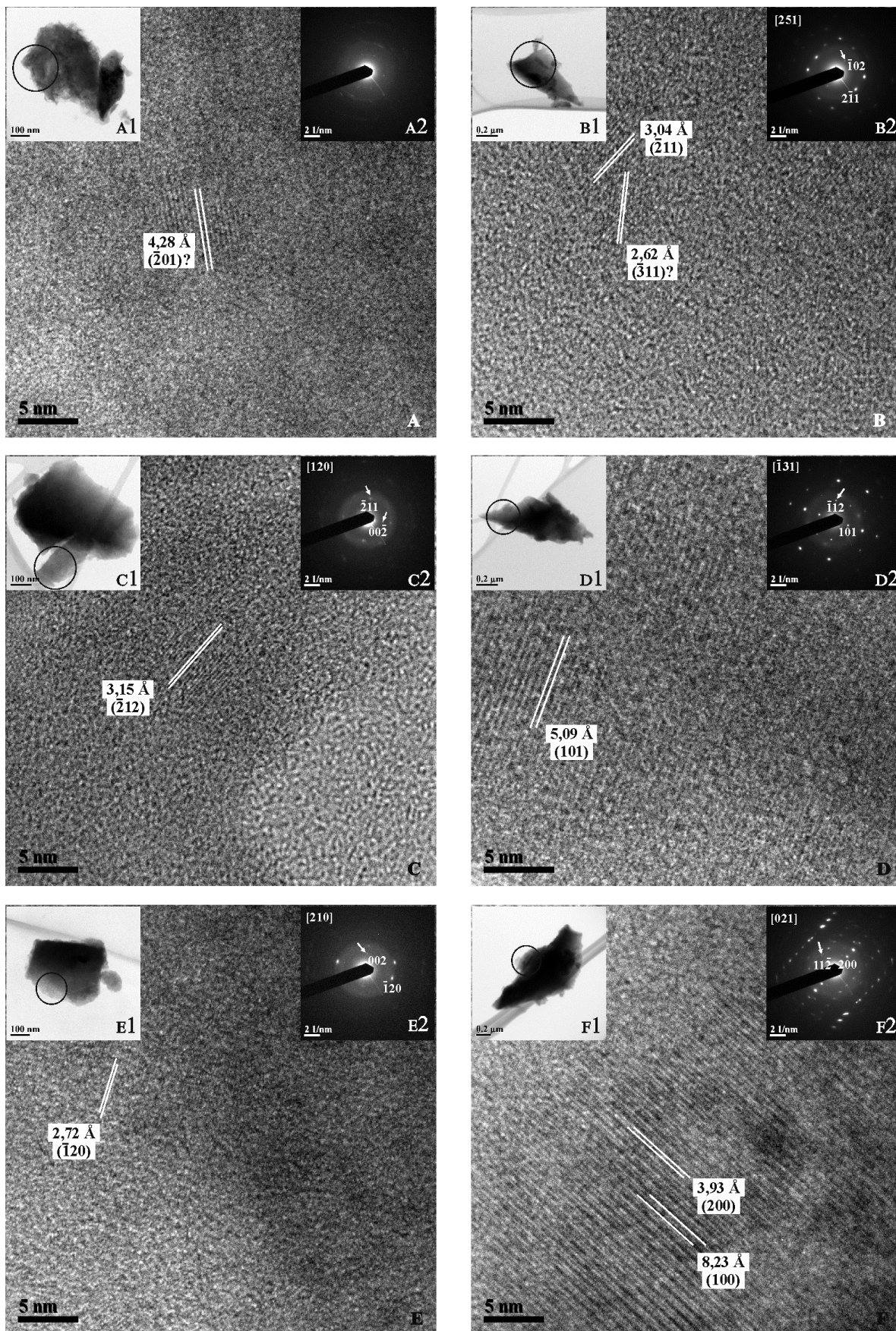
Slika 98. EDS spektar ulomka uzorka ALN1_1050_24 na slici 94D



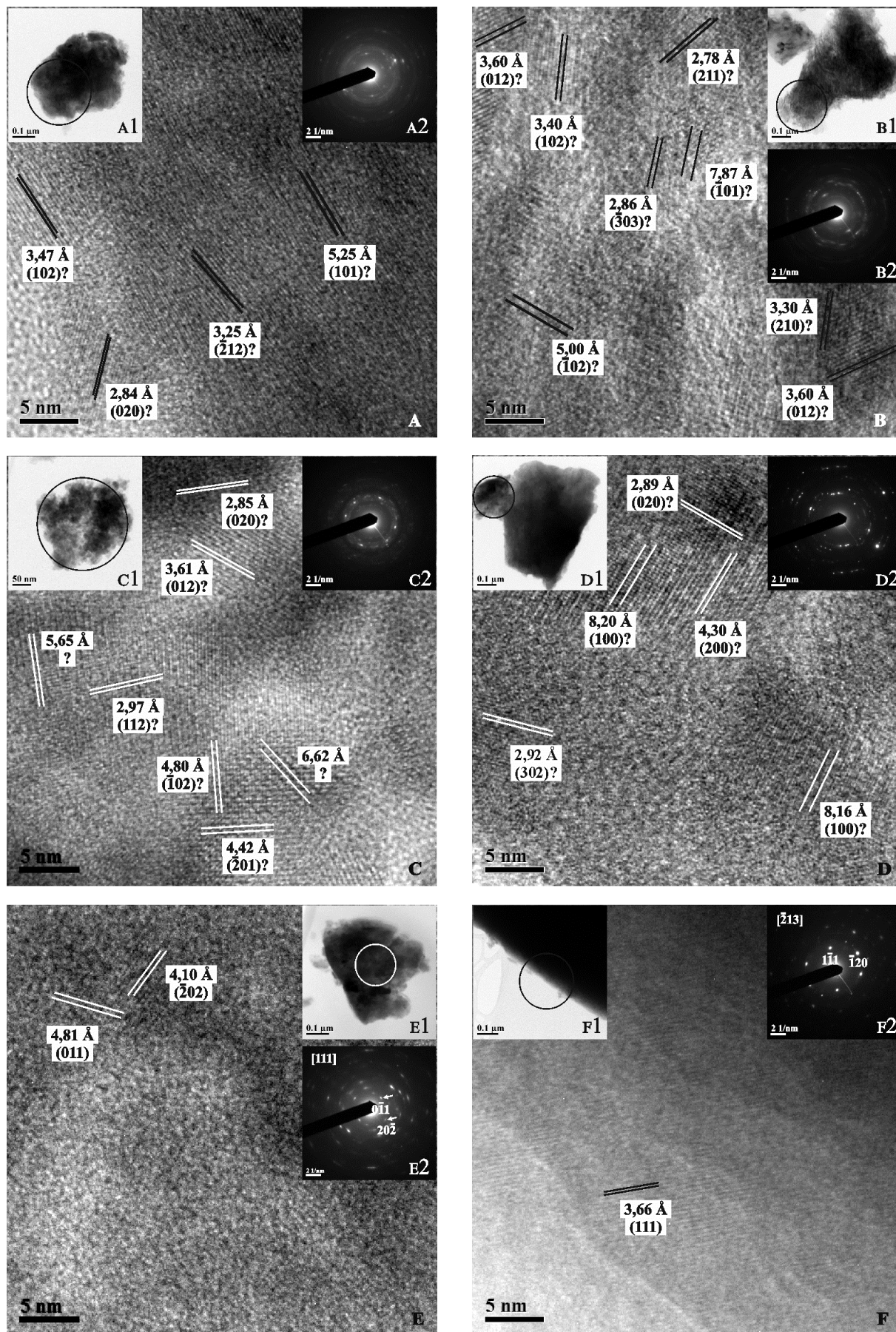
Slika 99. HRTEM, BF i SAED slike tri ulomka uzorka ALN1_150_2_H₂O



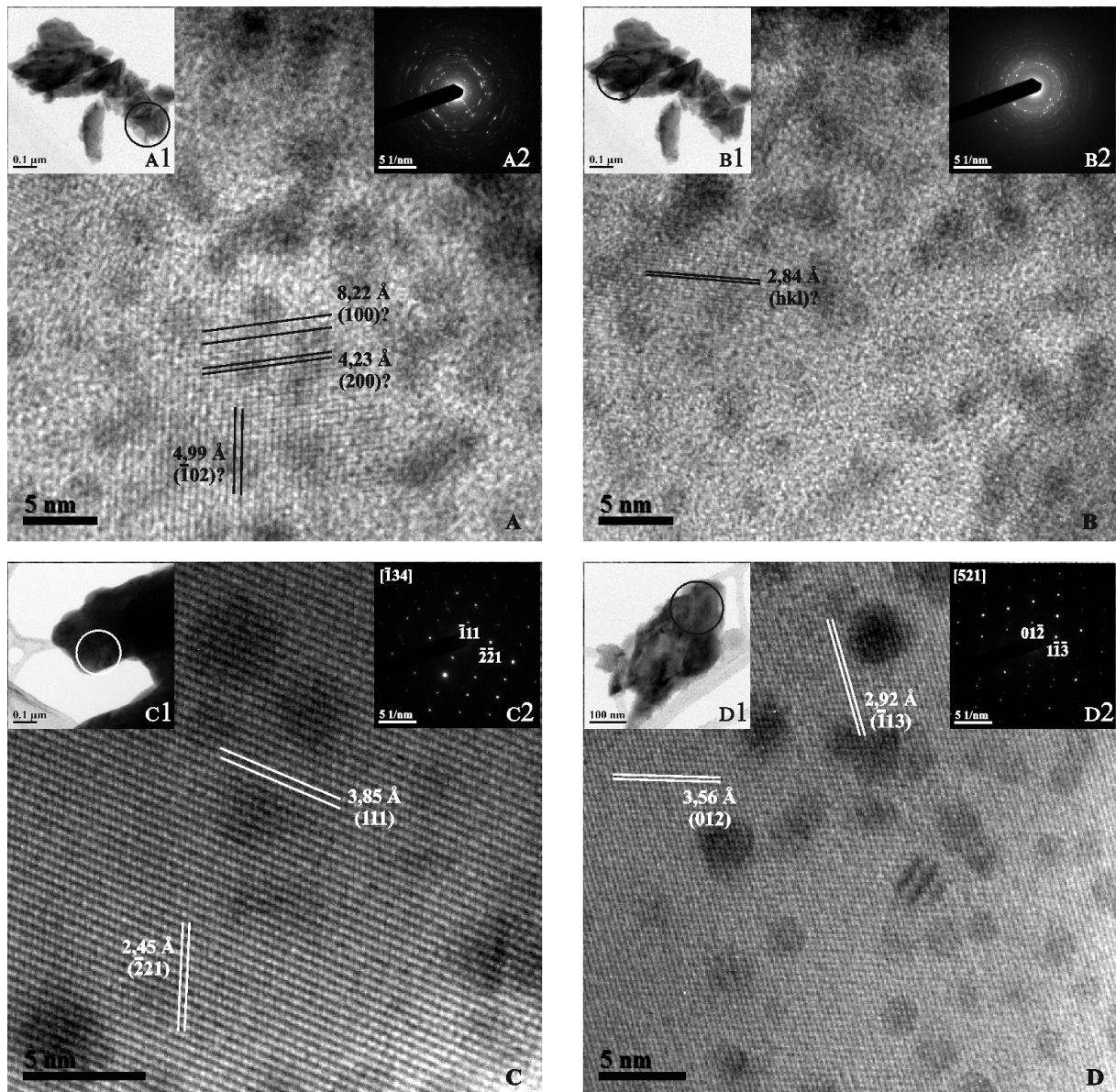
Slika 100. HRTEM, BF i SAED slike po tri ulomka uzorka: (a), (b), (c) ALN1_200_2_H₂O; (d), (e), (f) ALN1_250_2_H₂O



Slika 101. HRTEM, BF i SAED slike po dva ulomka uzorka: (a) i (b) ALN1_150_5_H₂O; (c) i (d) ALN1_200_5_H₂O; (e) i (f) ALN1_250_5_H₂O

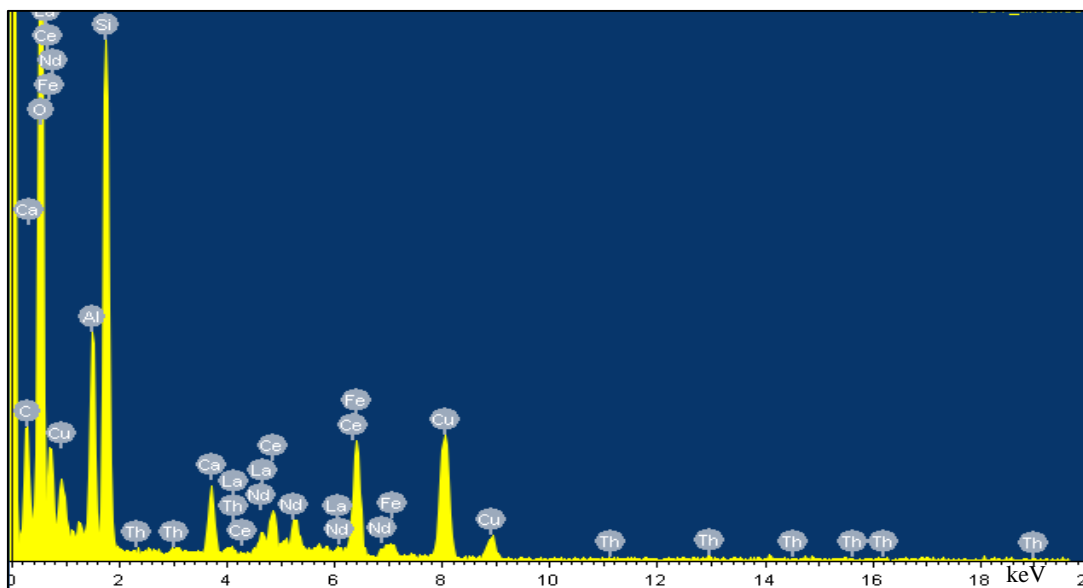


Slika 102. HRTEM, BF i SAED slike šest ulomaka uzorka ALN1_400_4_H2O

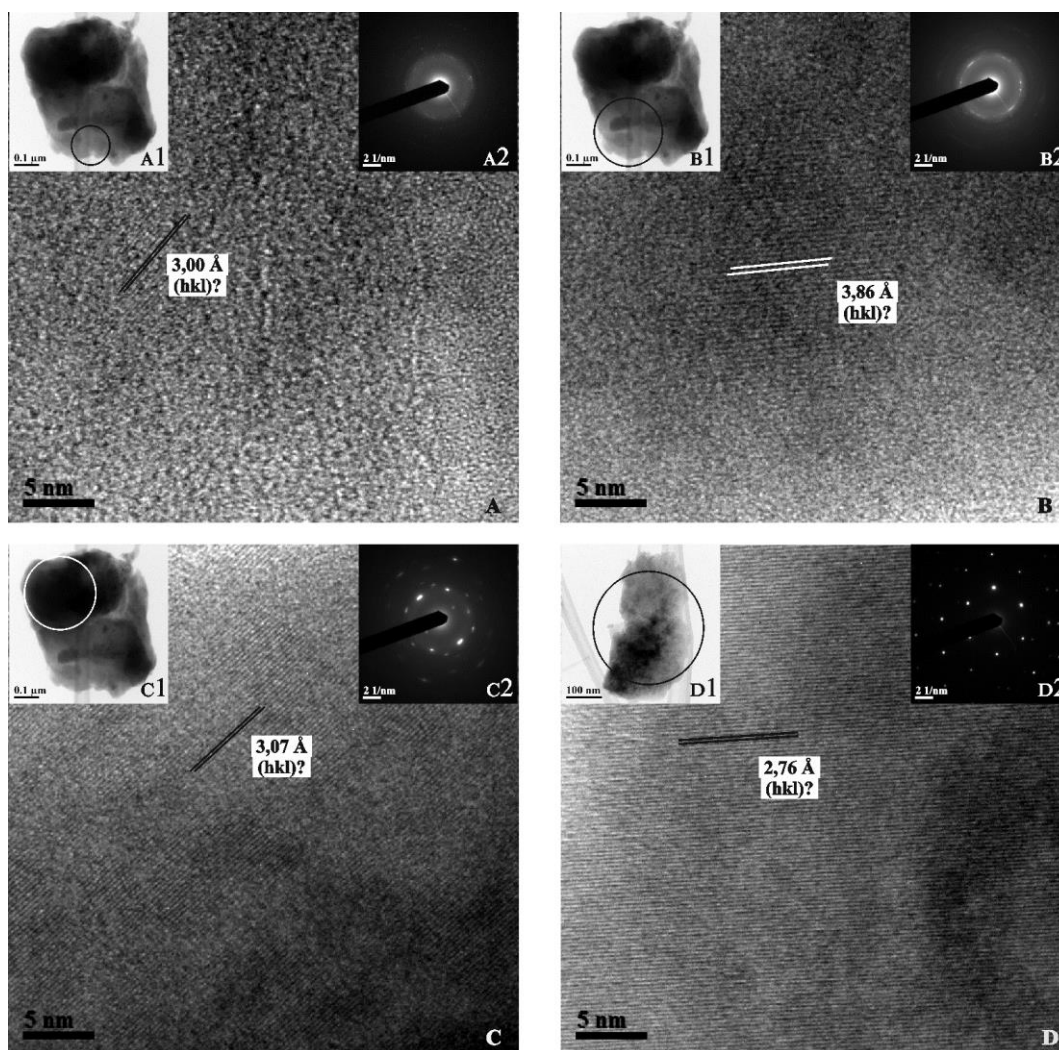


Slika 103. HRTEM, BF i SAED slike tri ulomka uzorka ALN1_800_24_H2O

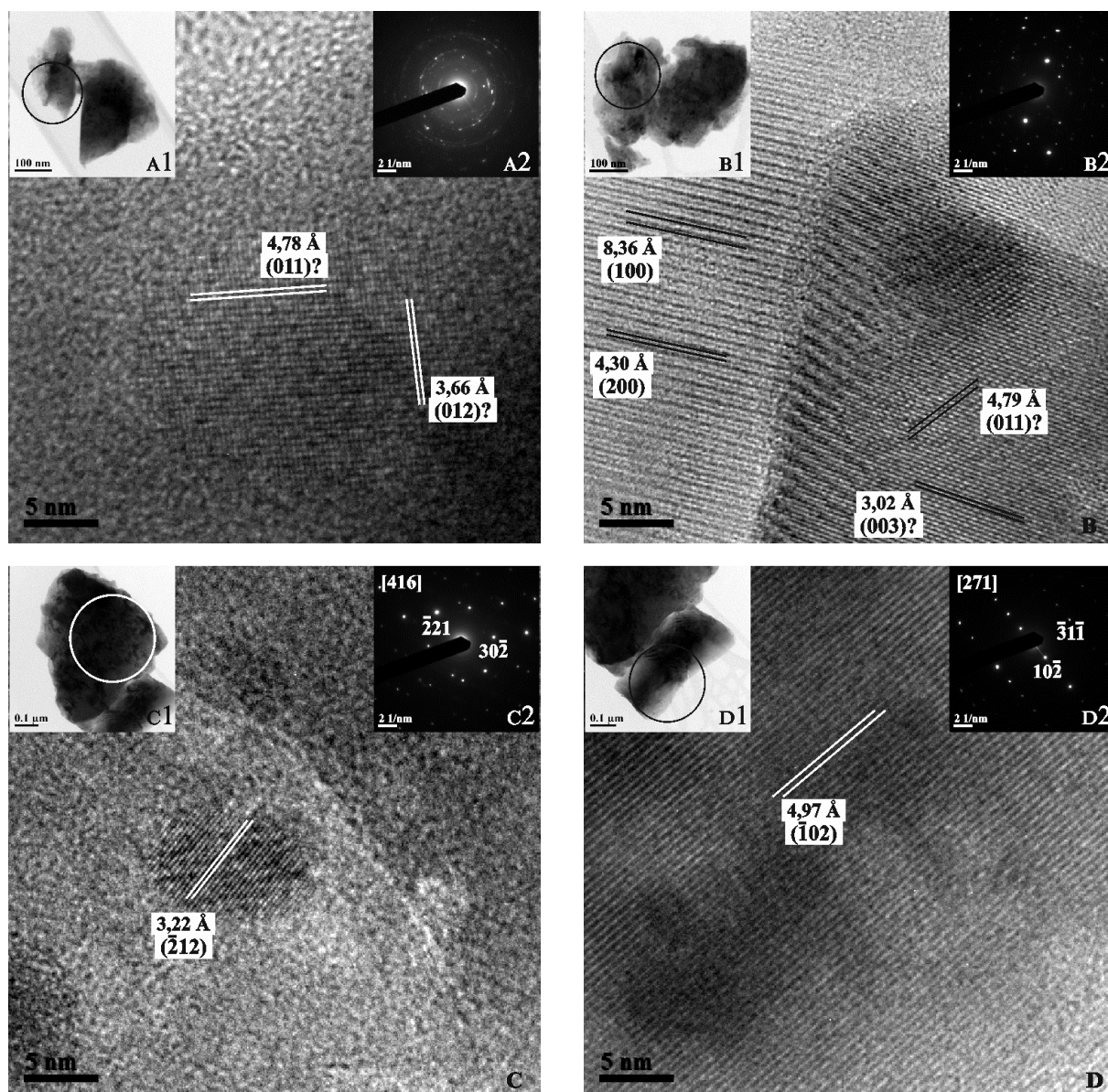
UZORAK ALN3



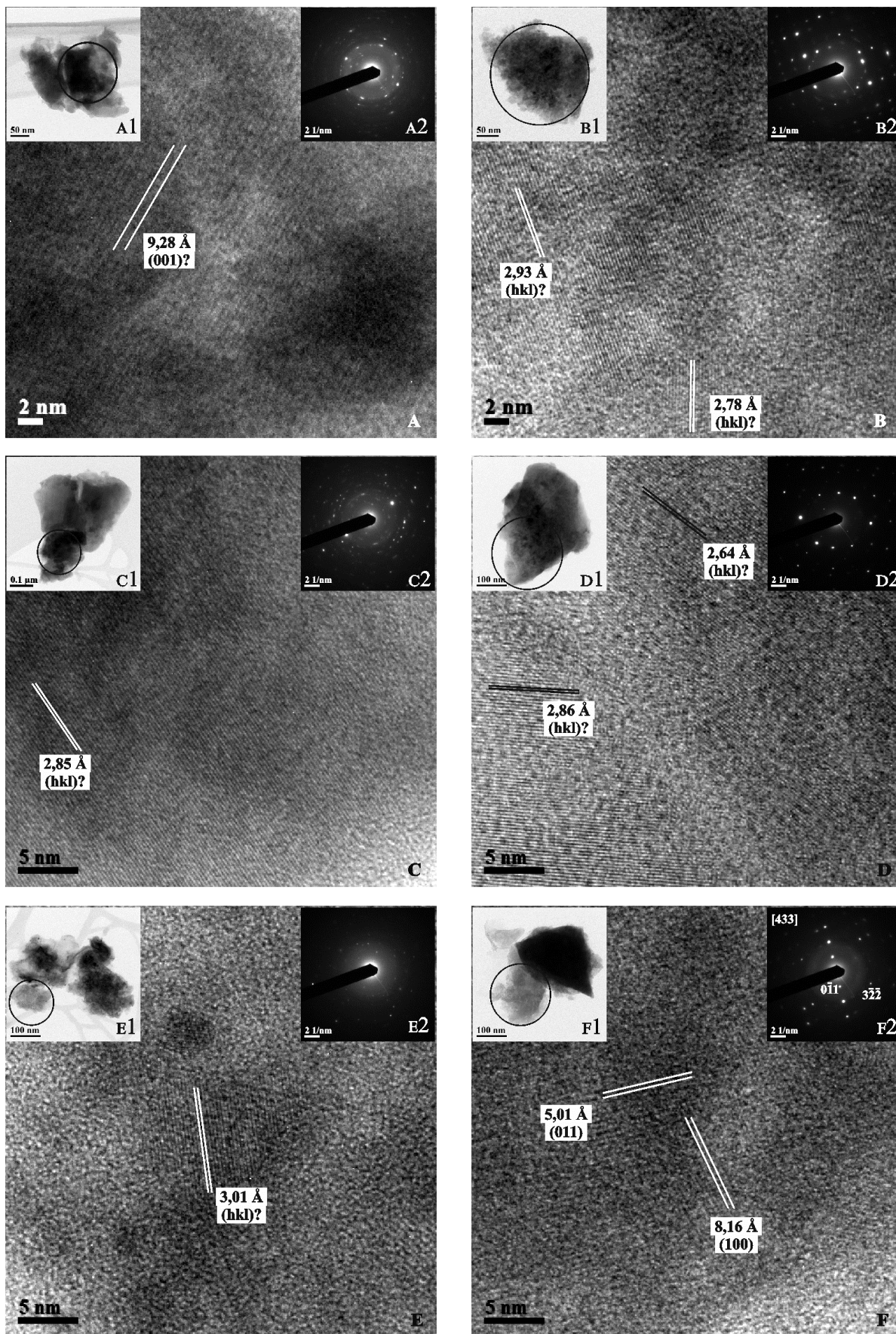
Slika 104. Reprezentativni EDS spektar uzorka ALN3



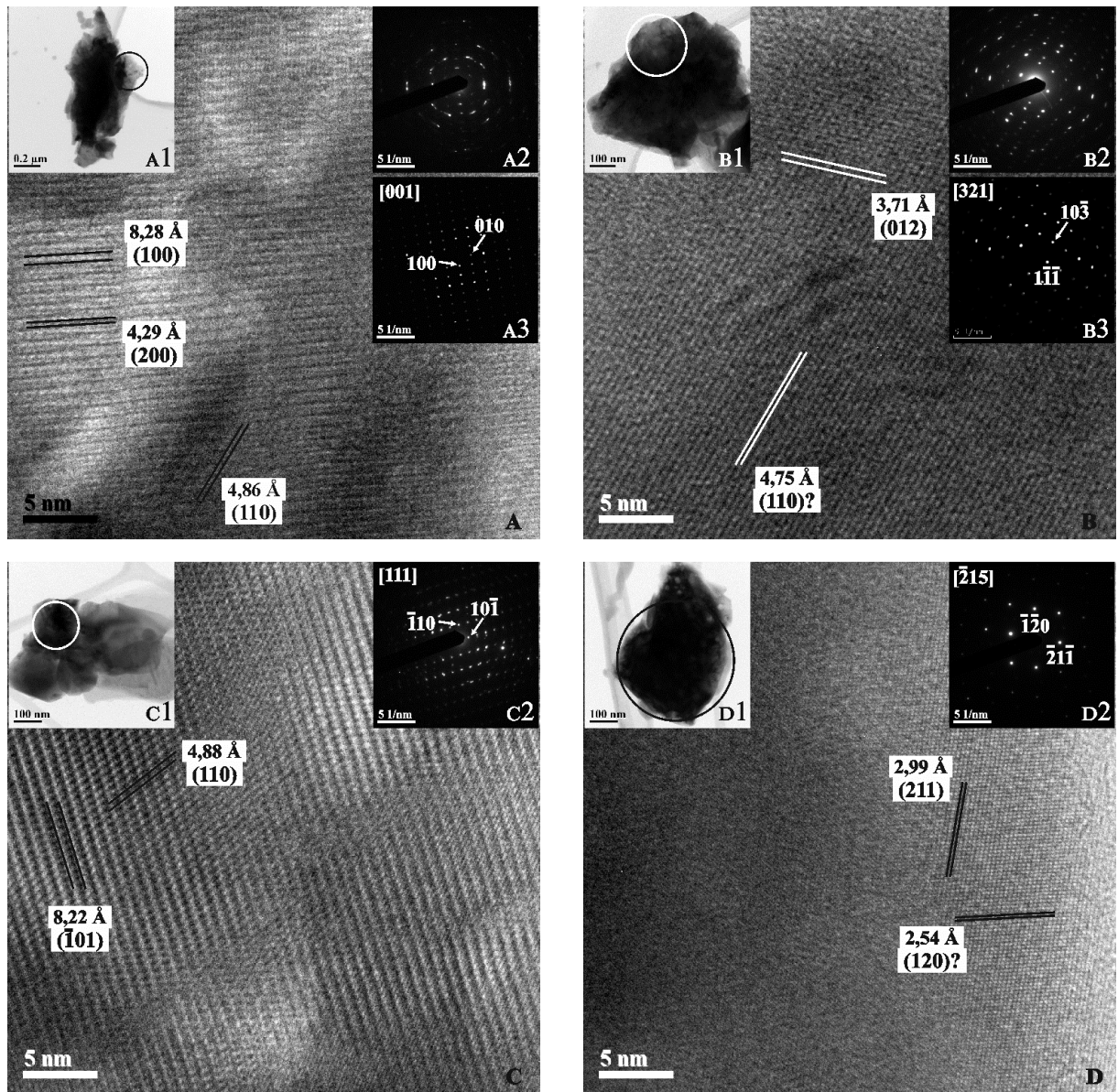
Slika 105. HRTEM, BF i SAED slike dva ulomka uzorka ALN3_NEŽAREN



Slika 106. HRTEM, BF i SAED slike četiri ulomka uzorka ALN3_800_24



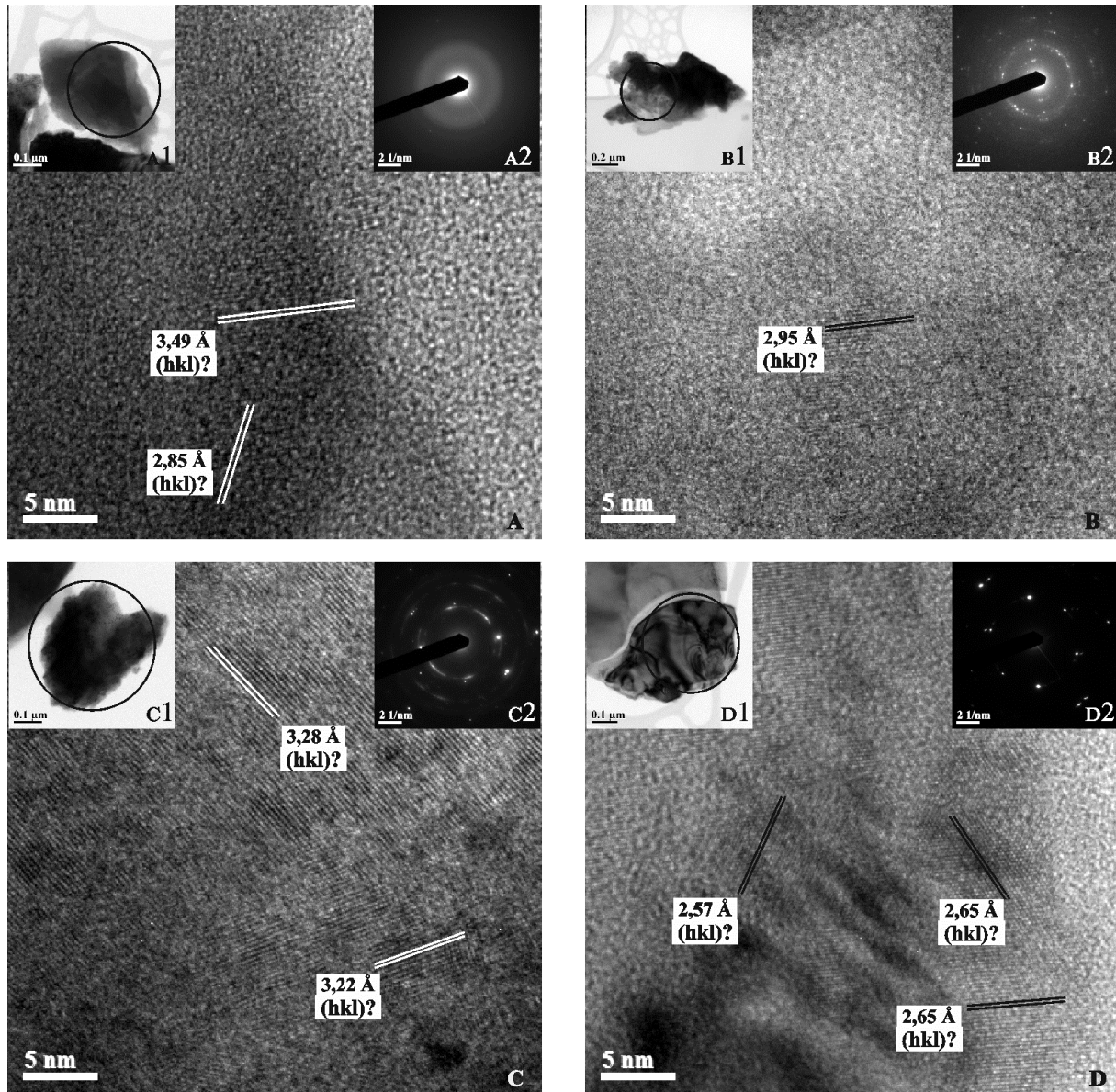
Slika 107. HRTEM, BF i SAED slike po dva ulomka uzorka: (a) i (b) ALN3_150_5_H₂O; (c) i (d) ALN3_200_5_H₂O; (e) i (f) ALN3_250_5_H₂O



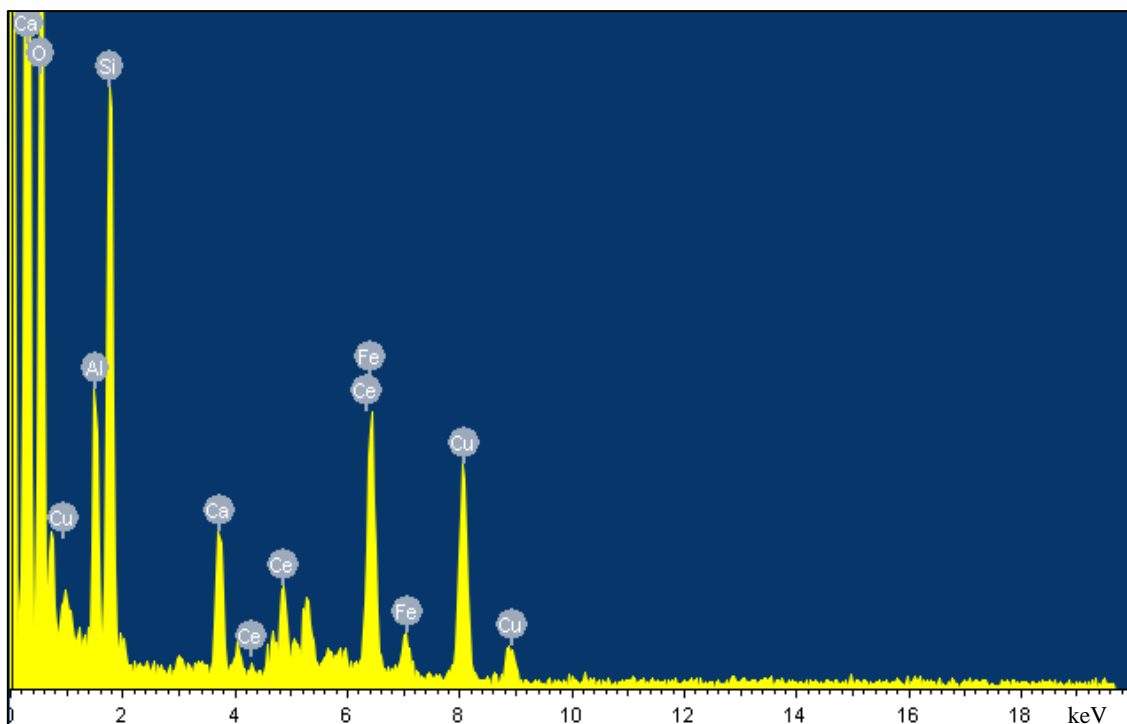
Slika 108. HRTEM, BF i SAED slike četiri ulomka uzorka ALN3_800_24_H₂O; A3 i B3: slike dobivene filtriranjem A2 i B2 slika

UZORAK ALN 6

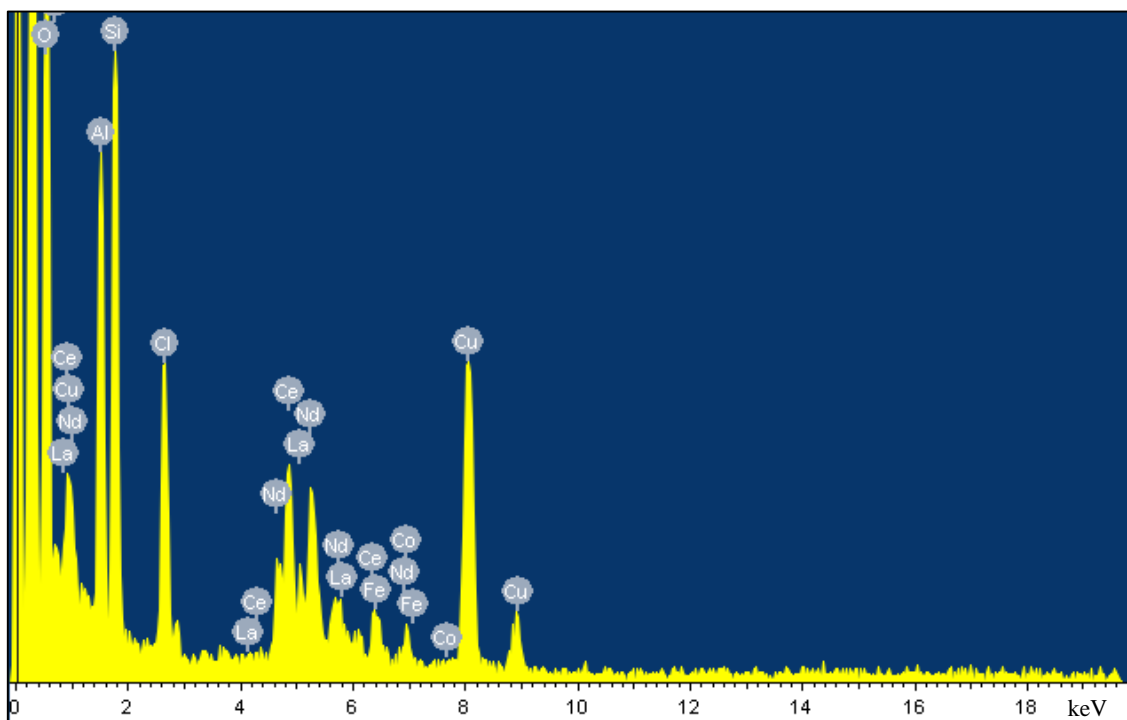
Uzorak ALN 6 pokazuje odstupanje od uobičajenog sastava allanita tako da je za svako analizirano zrno dana posebna slika EDS spektra analiziranog područja.



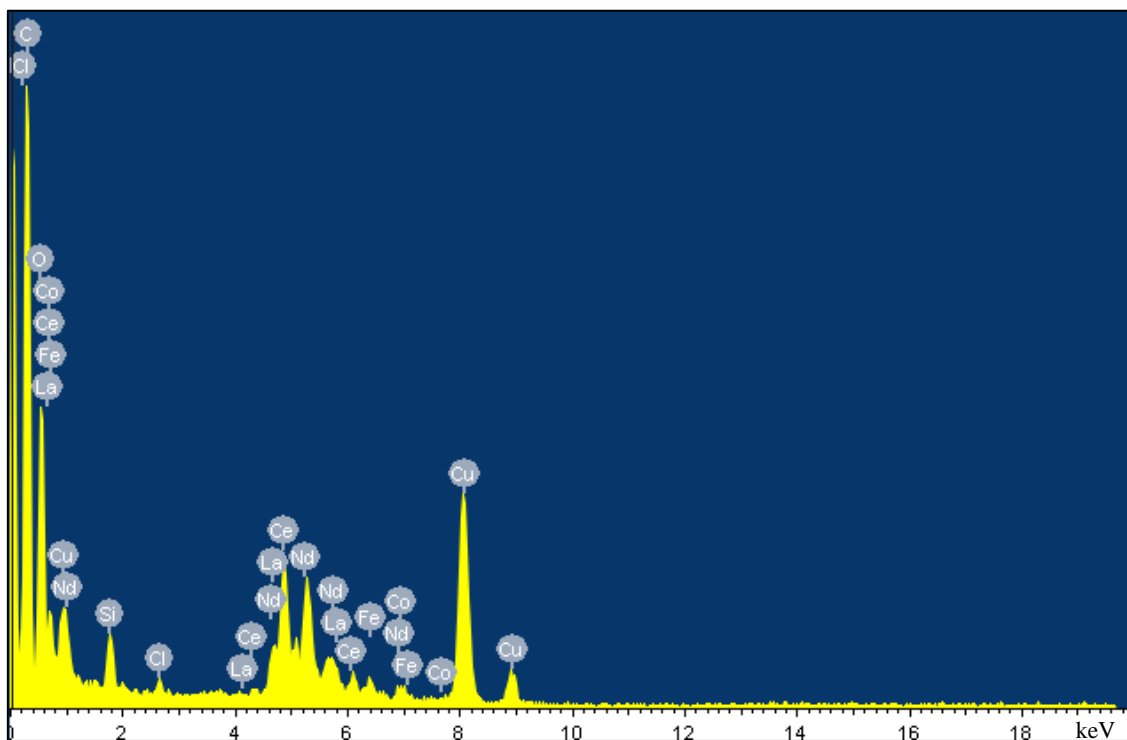
Slika 109. HRTEM, BF i SAED slike četiri ulomka uzorka ALN6_NEŽAREN



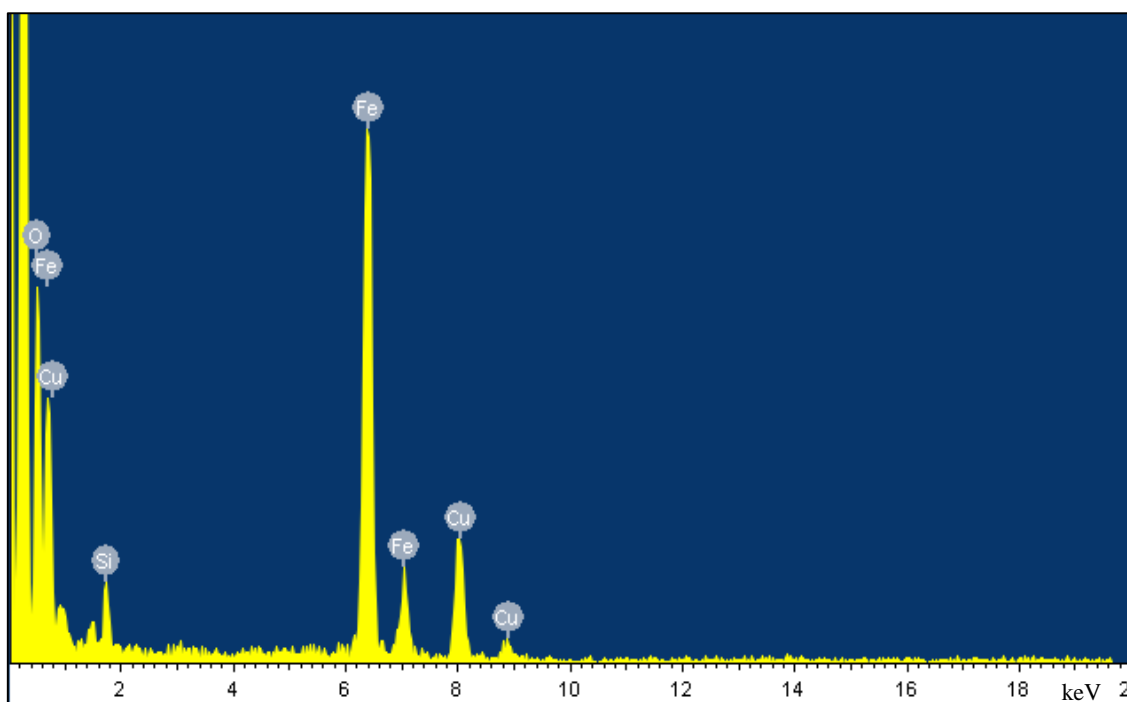
Slika 110. EDS spekter uzorka ALN6_NEŽAREN na slici 109a



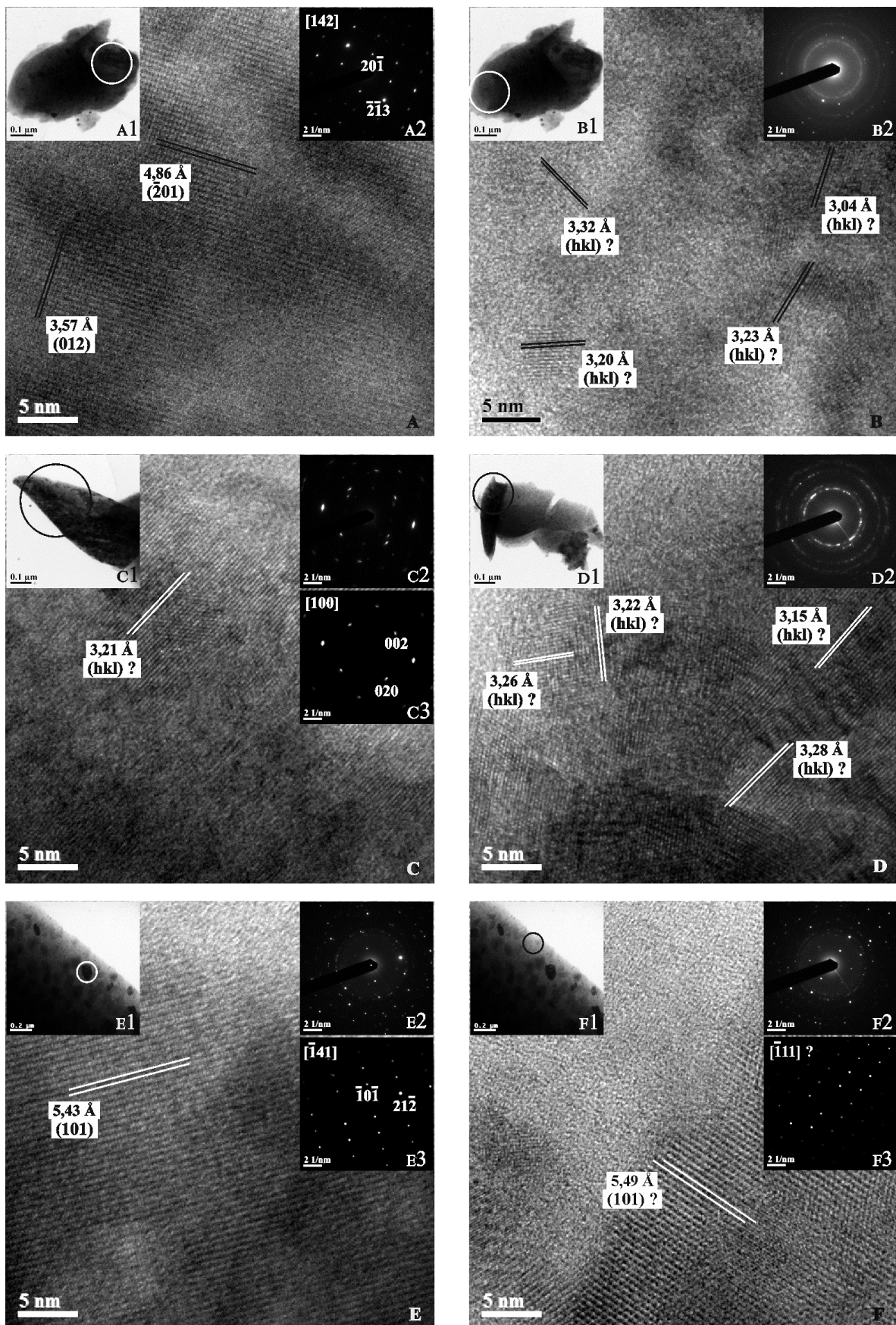
Slika 111. EDS spekter uzorka ALN6_NEŽAREN na slici 109b



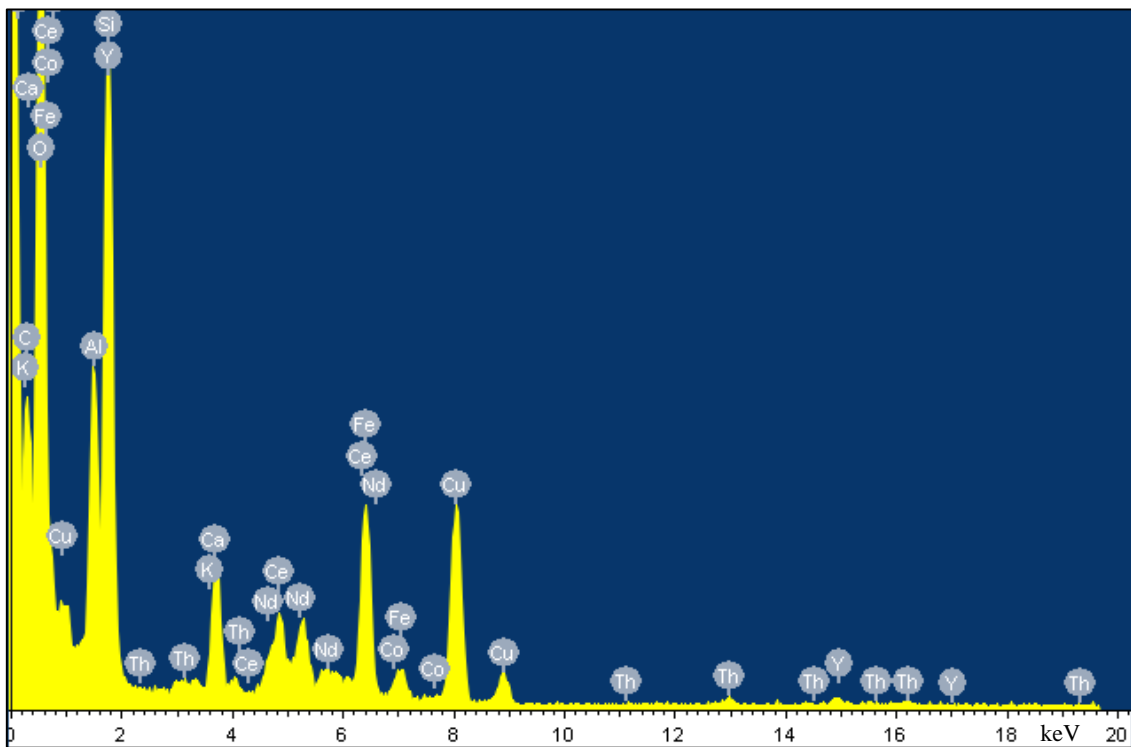
Slika 112. EDS spektar uzorka ALN6_NEŽAREN na slici 16c



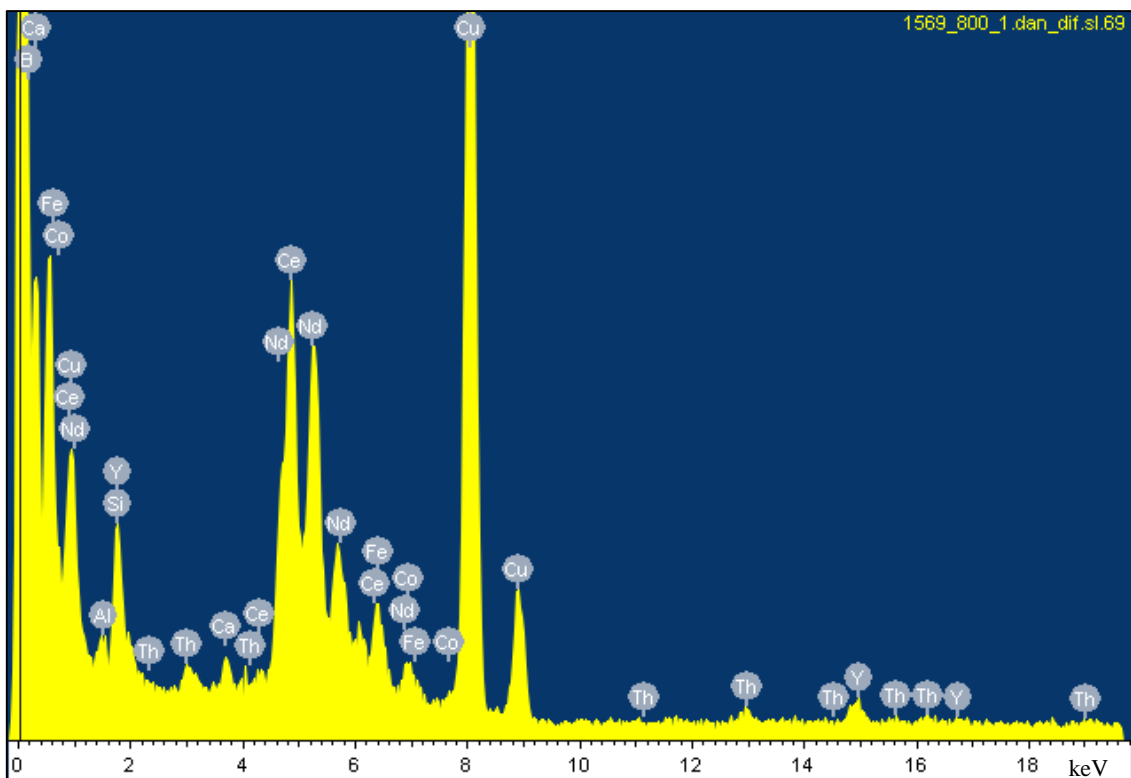
Slika 113. EDS spektar uzorka ALN6_NEŽAREN na slici 16d



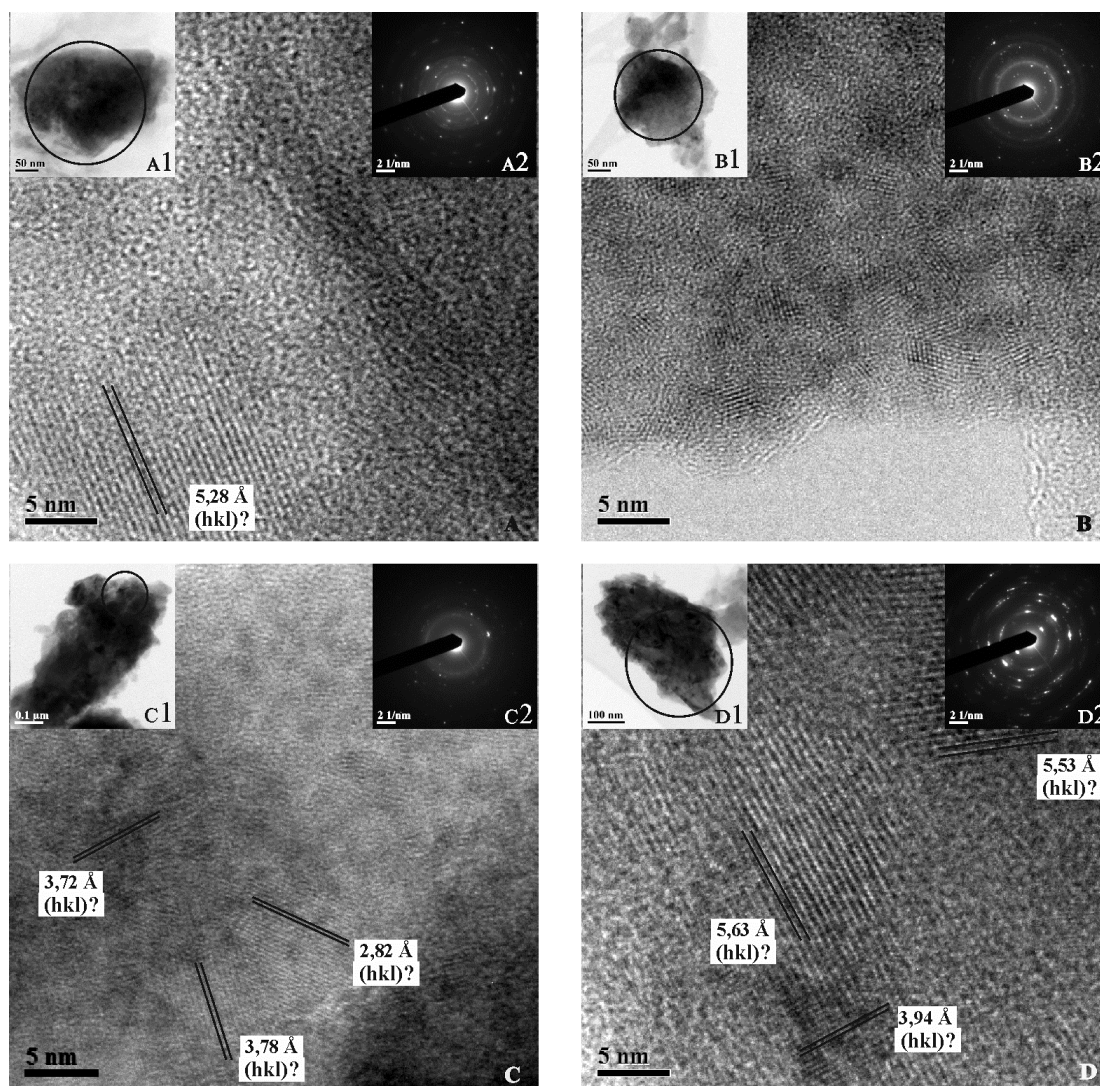
Slika 114. HRTEM, BF i SAED slike četiri ulomka uzorka ALN6_800_24; c3 i E3 slike dobivene filtriranjem c2 i E2 slika



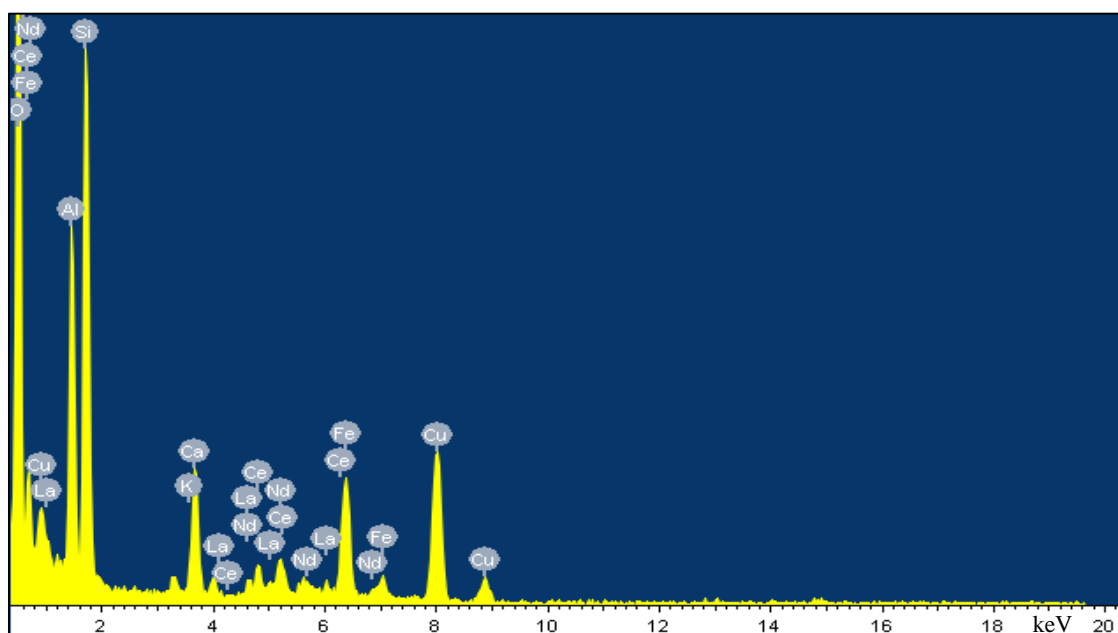
Slika 115. Reprezentativni EDS spektar uzorka ALN6_800_24 na slici 114a i 114b



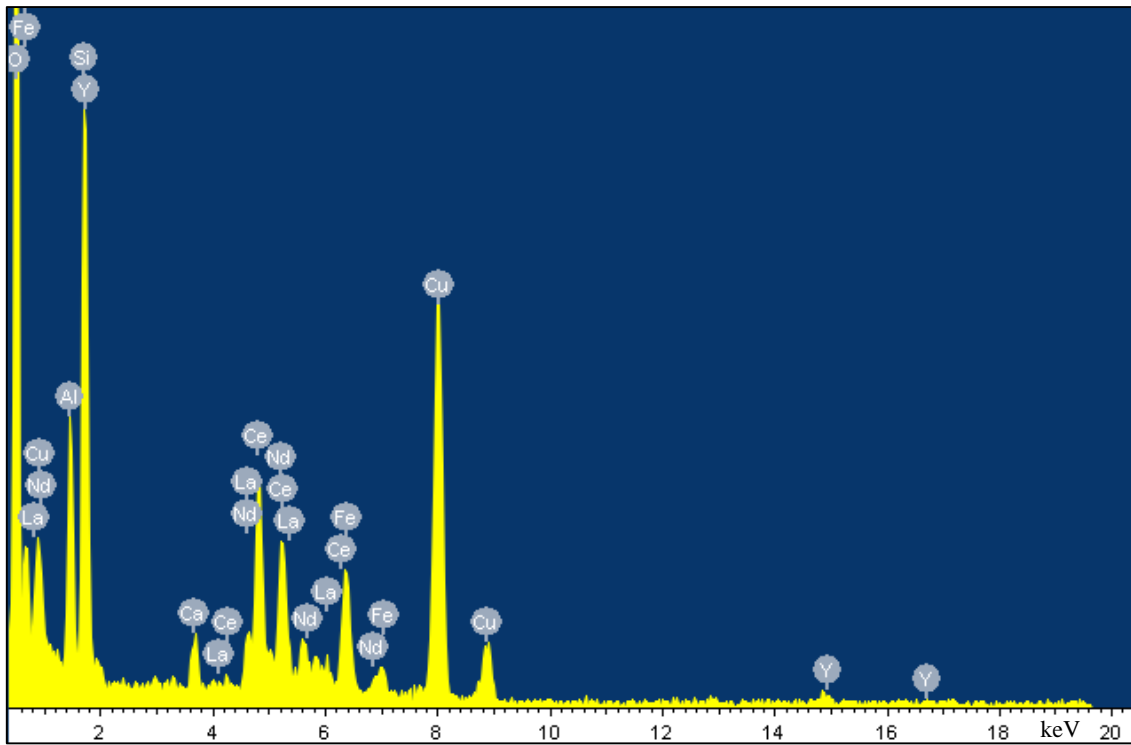
Slika 116. Reprezentativni EDS spektar uzorka ALN6_800_24 na slici 114c, 114d, 114e i 114f



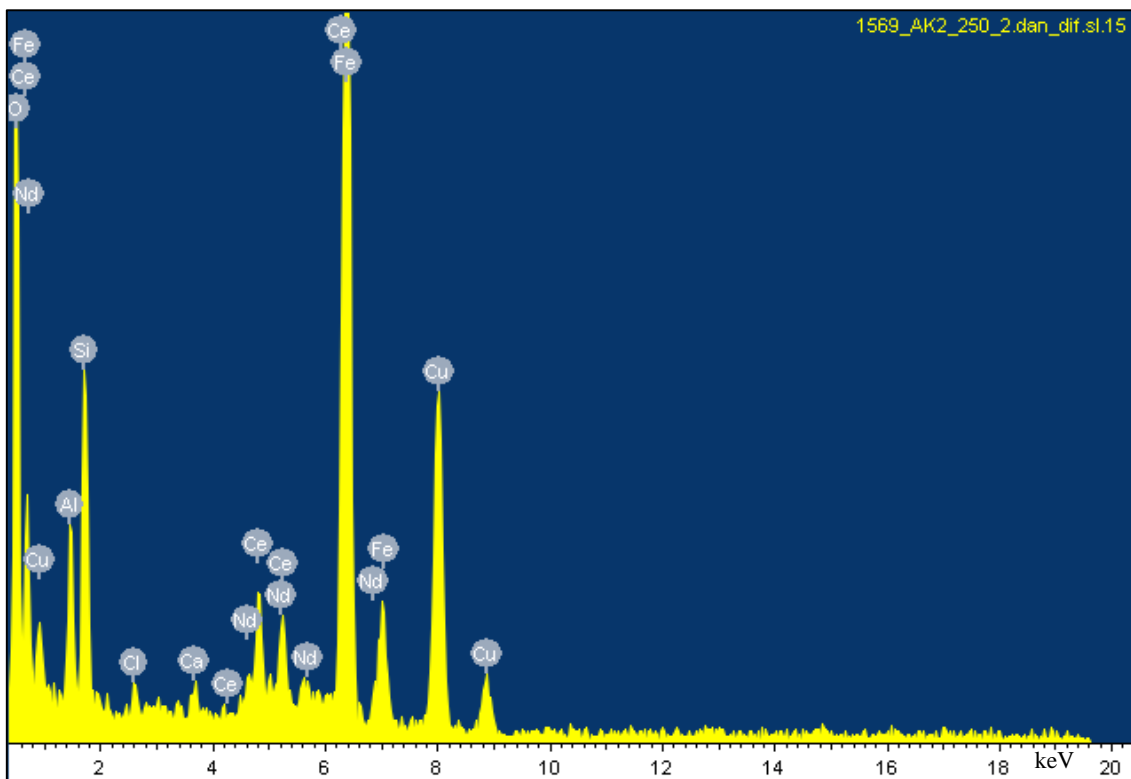
Slika 117. HRTEM, BF i SAED slike četiri ulomka uzorka ALN6_250_5_H₂O



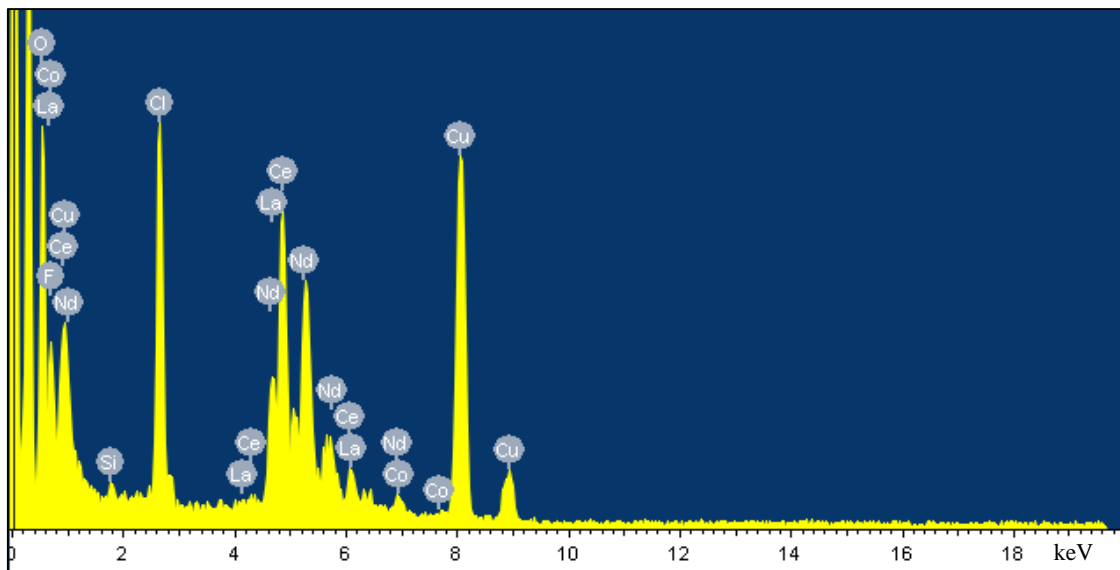
Slika 118. Reprezentativni EDS spektar uzorka ALN6_250_5_H₂O na slici 117A



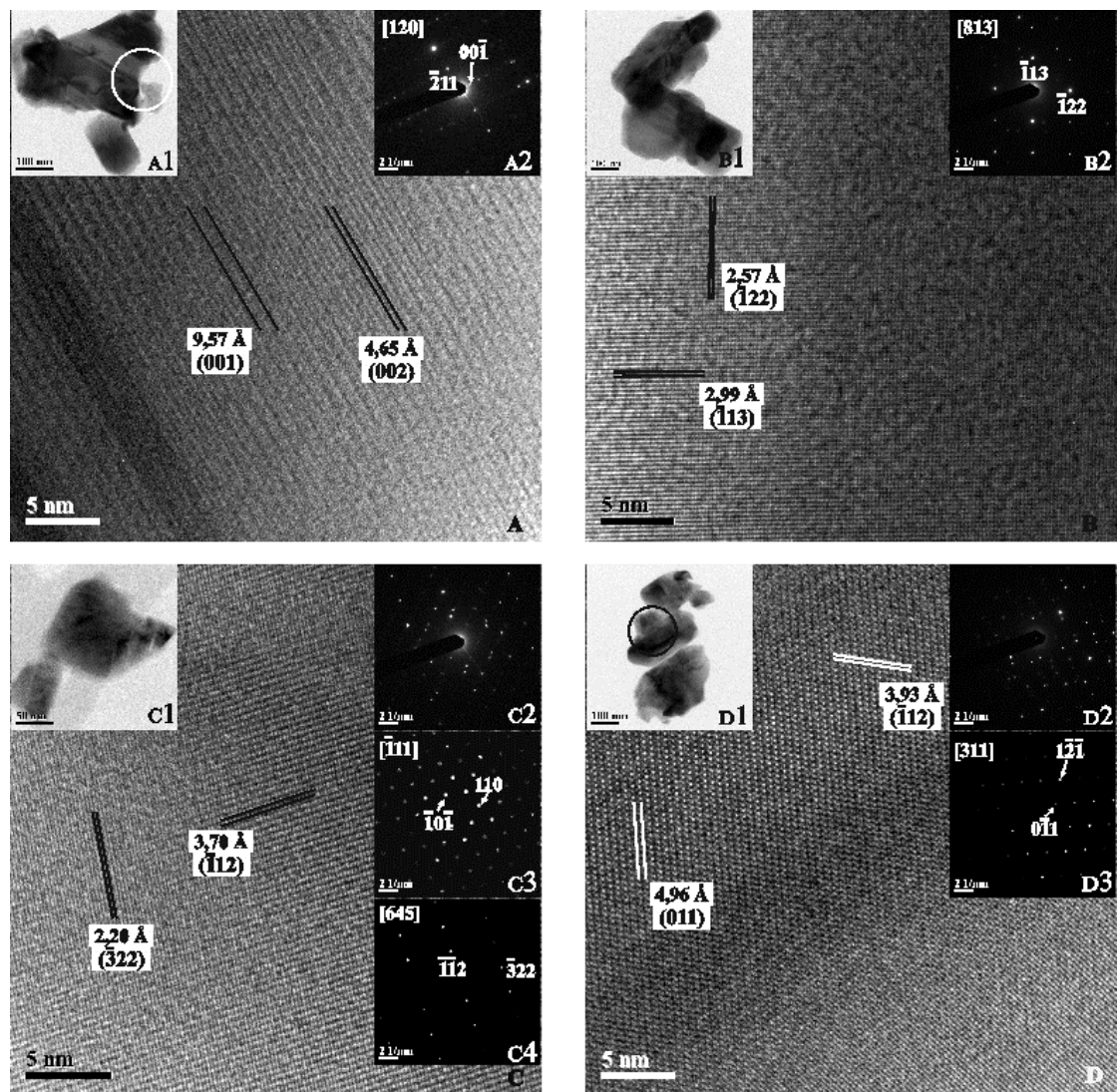
Slika 119. Reprezentativni EDS spektar uzorka ALN6_250_5_H₂O na slici 117B



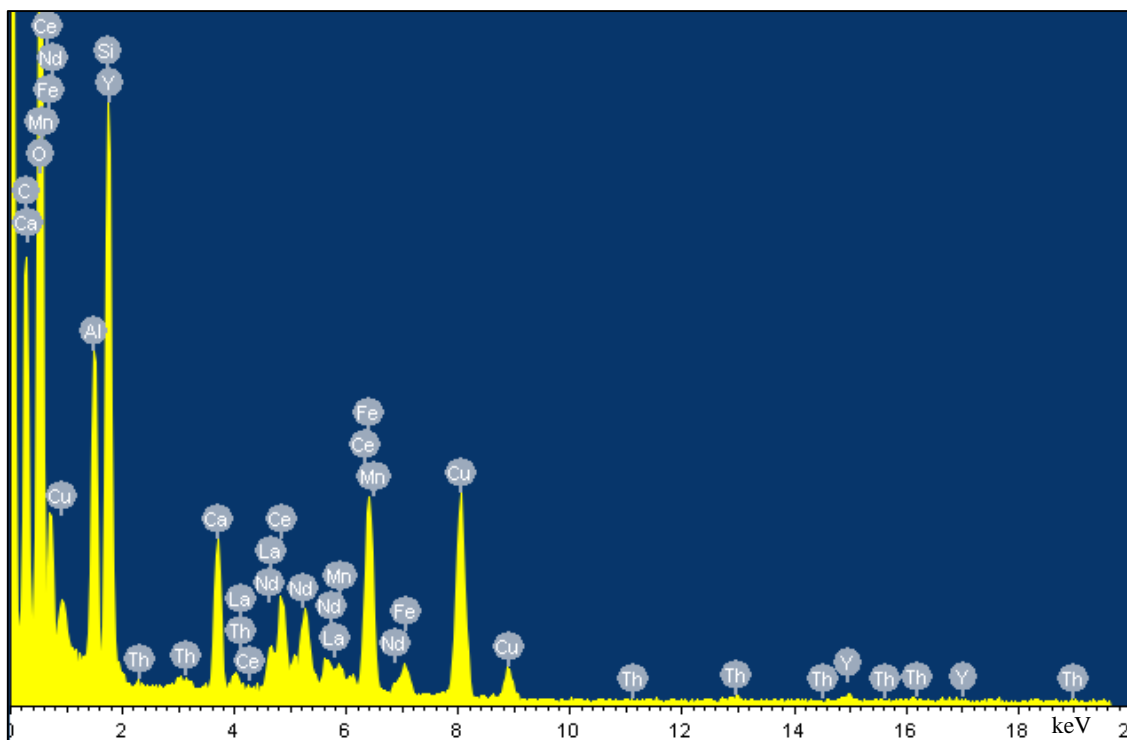
Slika 120. Reprezentativni EDS spektar uzorka ALN6_250_5_H₂O na slici 117C



Slika 121. Reprezentativni EDS spektar uzorka ALN6_250_5_H₂O na slici 117D

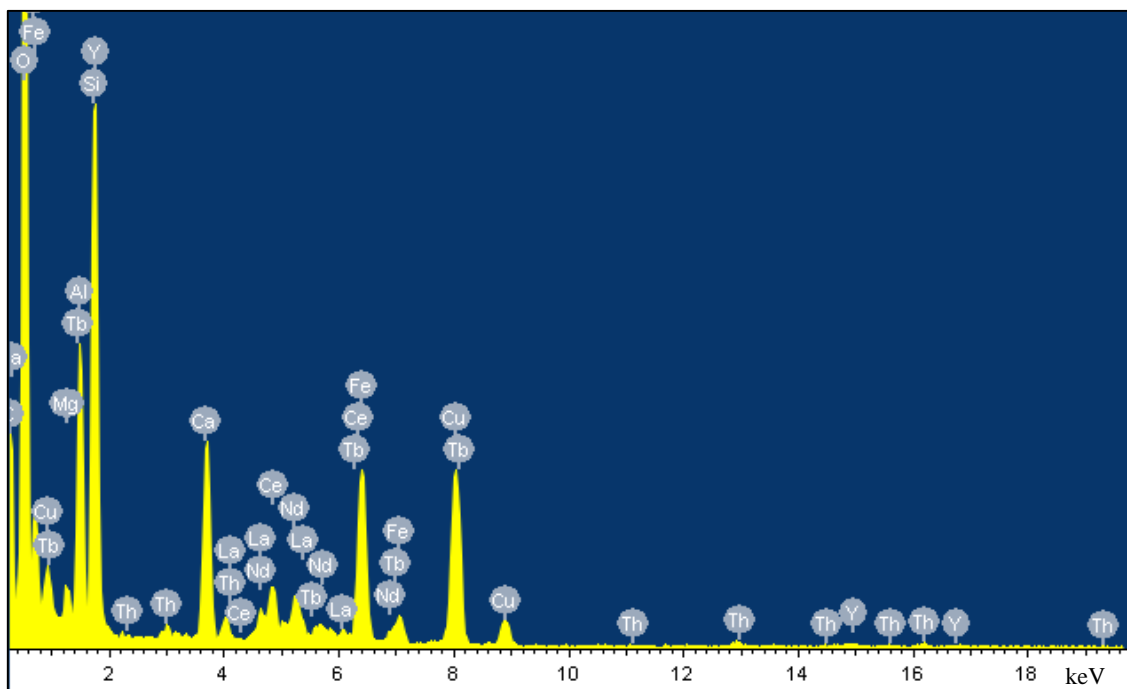


Slika 122. HRTEM, BF i SAED slike četiri ulomka uzorka ALN6_800_24_H₂O; c3 i c4 slike dobivene filtriranjem c2, a d3 filtriranjem d2 slike

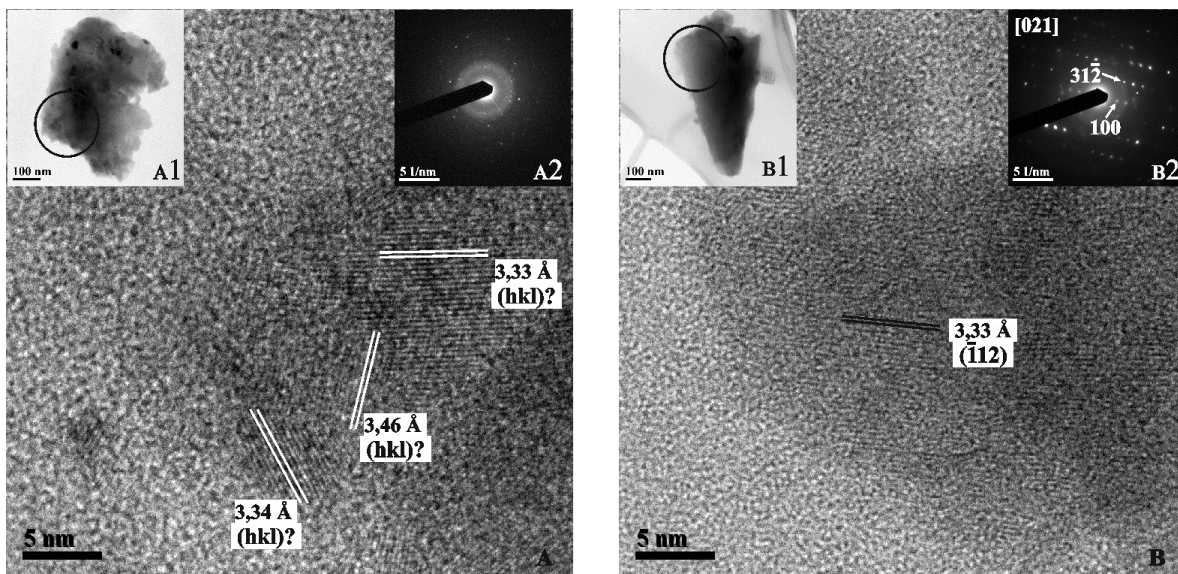


Slika 123. Reprezentativni EDS spektar uzorka ALN6_800_24_H₂O

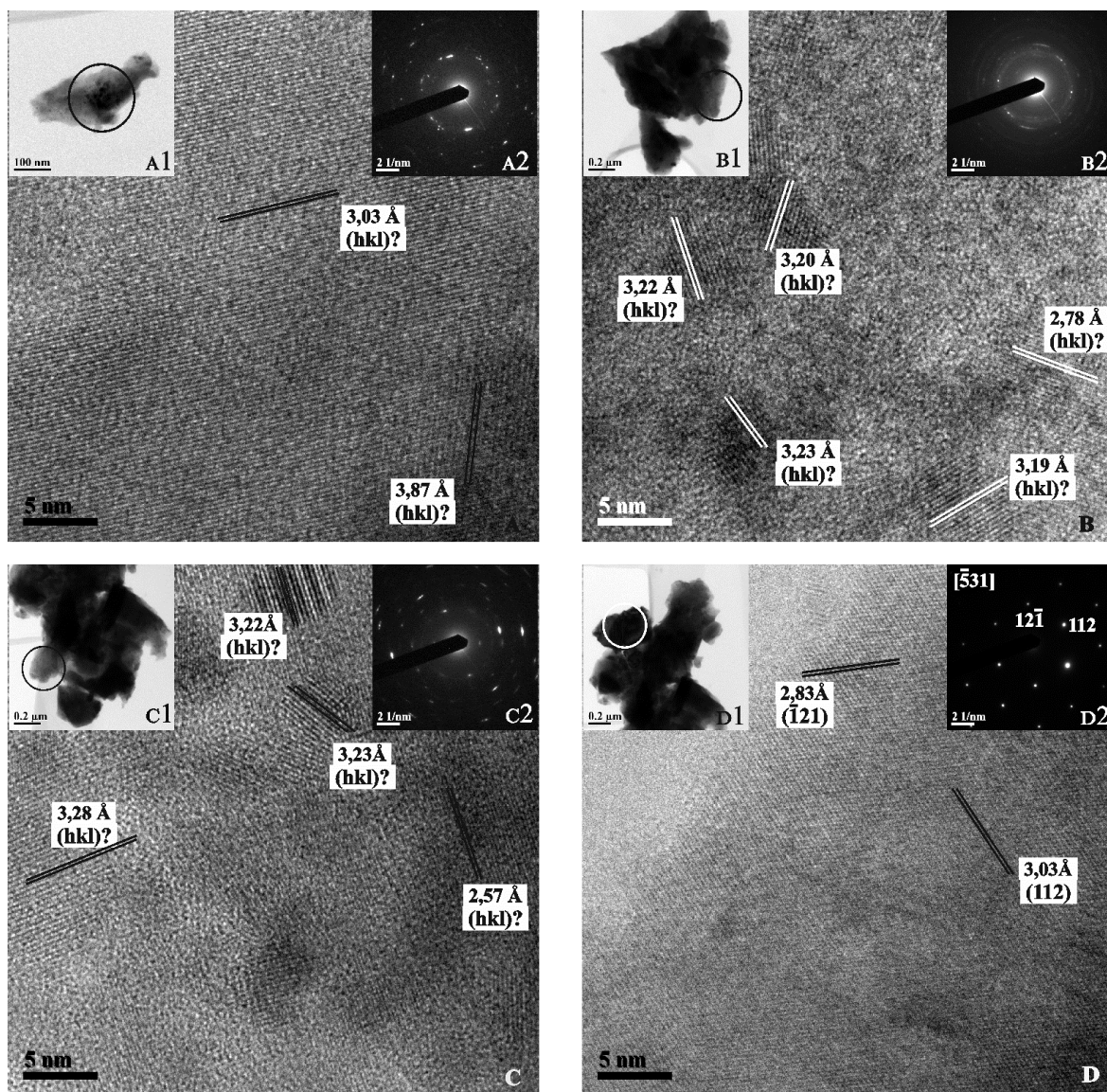
UZORAK EP1



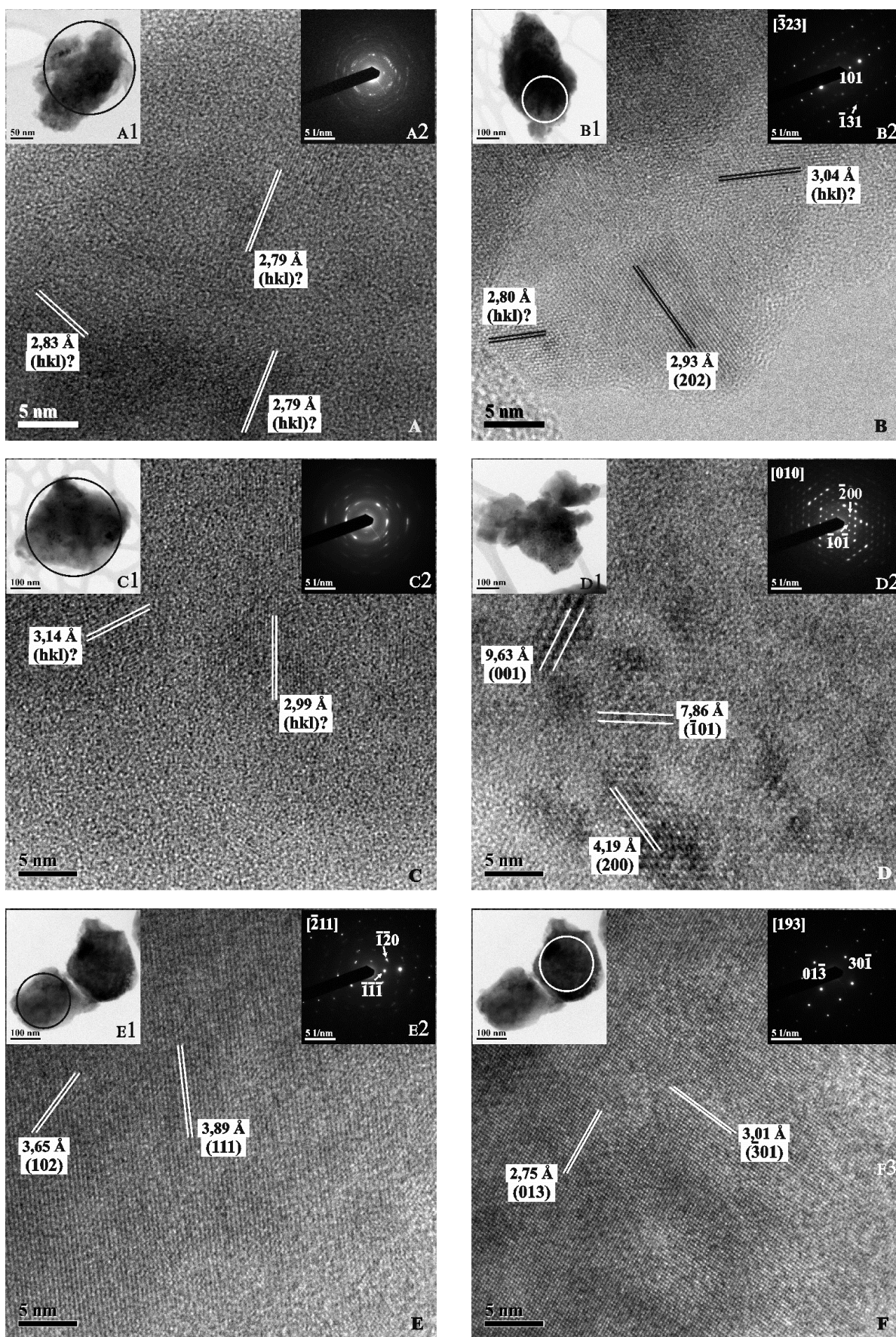
Slika 124. Reprezentativni EDS spektar uzorka EP1



Slika 125. HRTEM, BF i SAED slike dva ulomka uzorka EP1_NEŽAREN



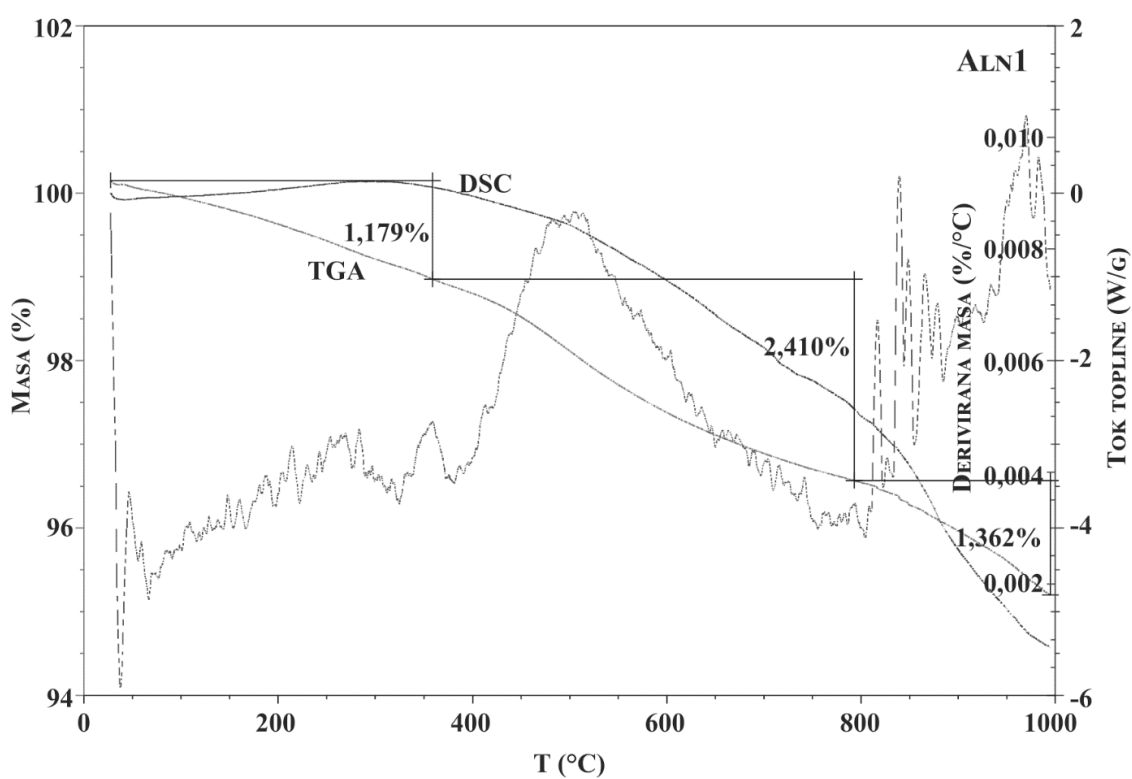
Slika 126. HRTEM, BF i SAED slike četiri ulomka uzorka EP1_800_24



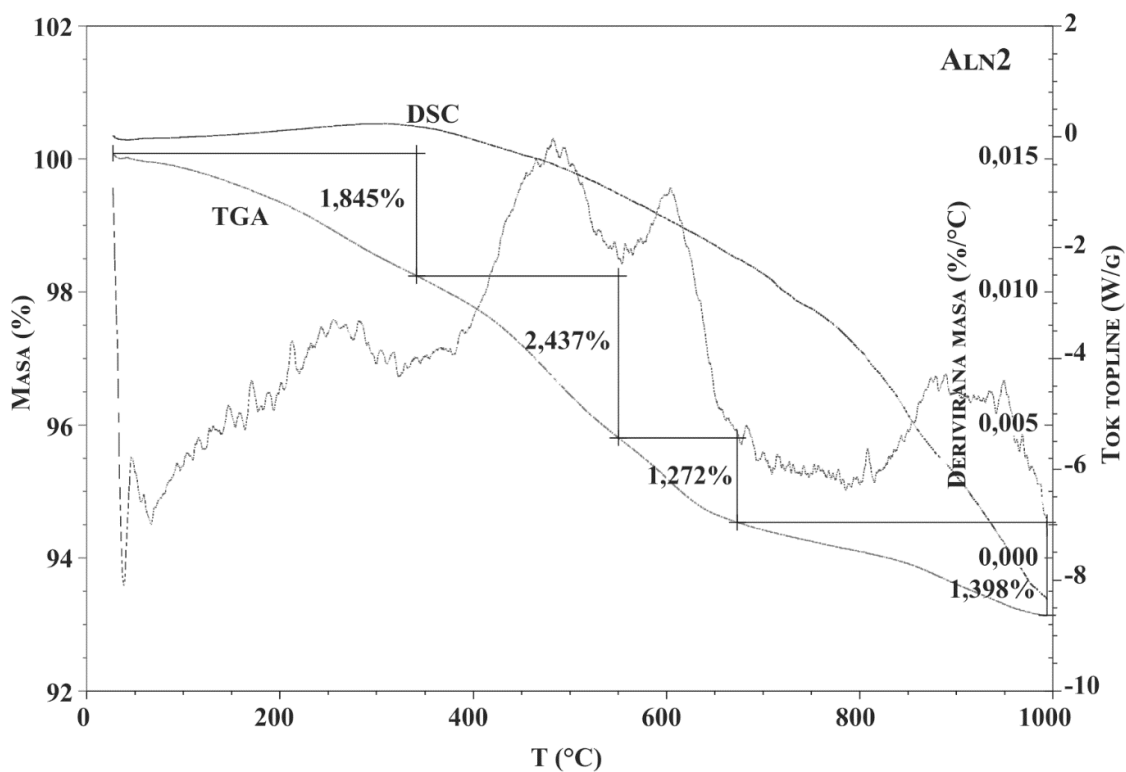
Slika 127. HRTEM, BF i SAED slike uzorka: (a) i (b) EP1_150_5_H2O (dva ulomka); (c) - (f) EP1_250_5_H2O (tri ulomka)

4.7. REZULTATI ANALIZE TERMIČKIM METODAMA

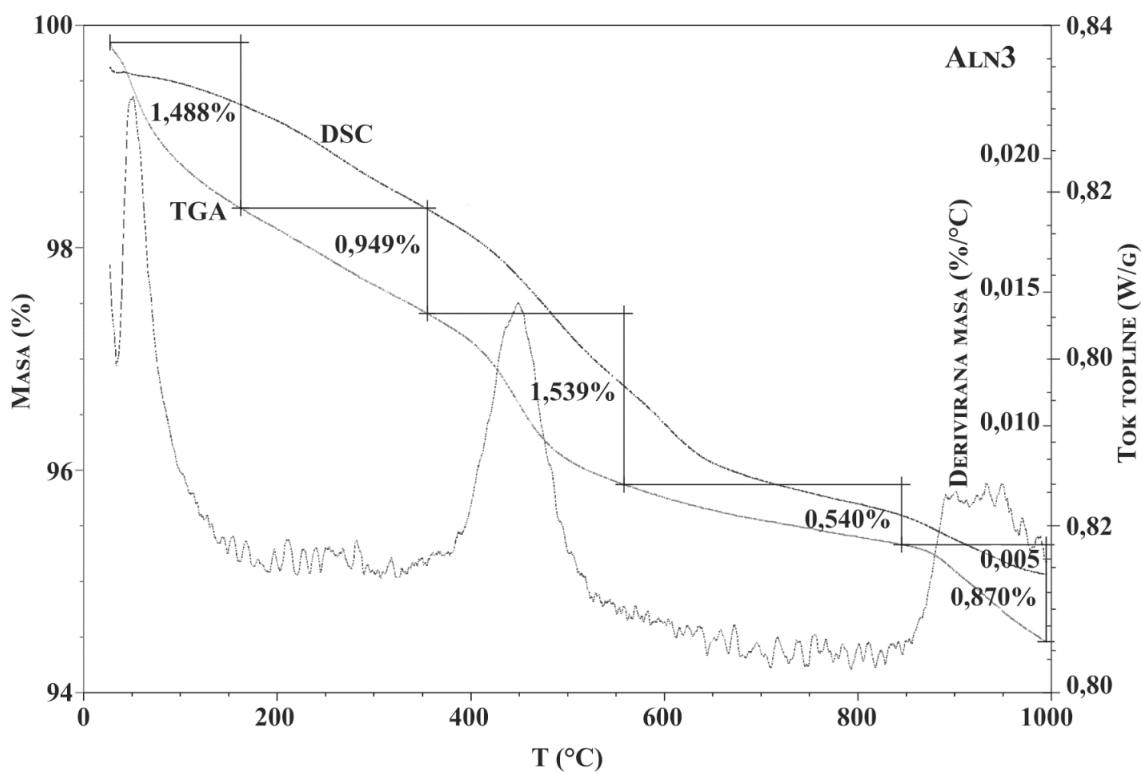
Rezultati analize termičkim metoda prikazani su termogravimetrijskim krivuljama, krivuljama diferencijske pretražne kalorimetrije te krivuljama s prikazom derivirane mase. Svi uzorci su žareni na zraku u temperaturnom rasponu od sobne temperature do 1000°C, a krivulje su prikazane na slikama 128 - 139.



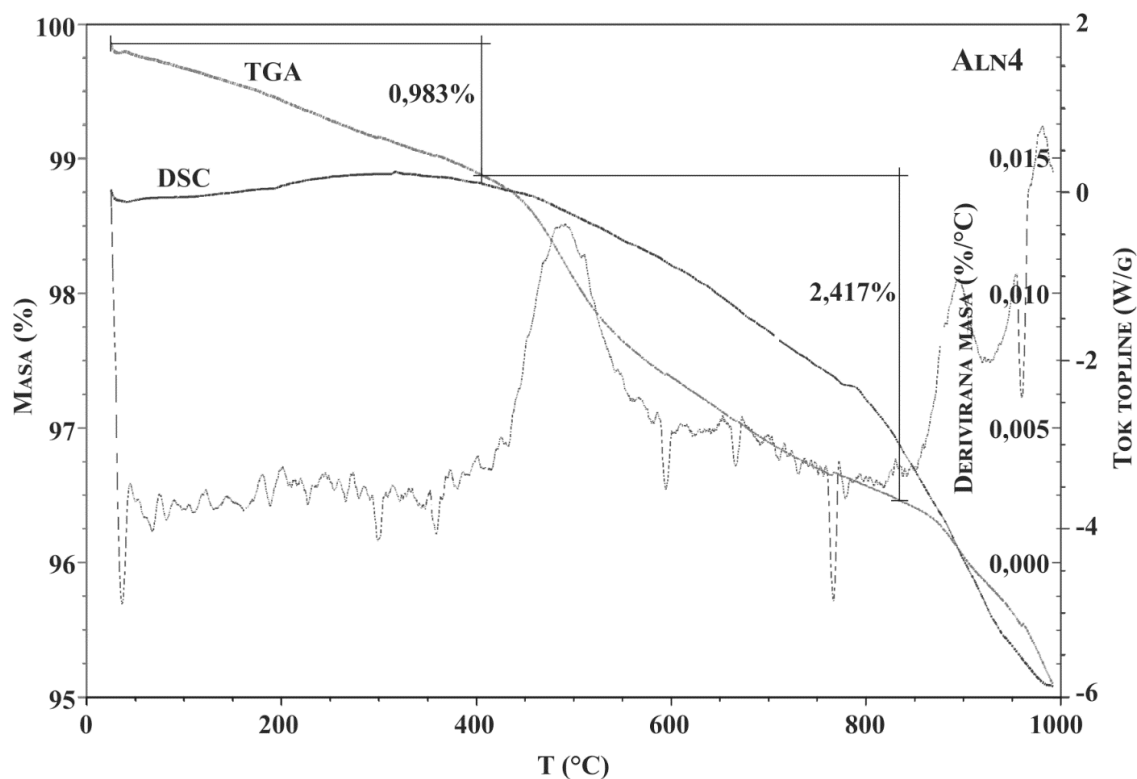
Slika 128. TGA, DSC, te krivulja derivirane mase za uzorak ALN1 žaren na zraku



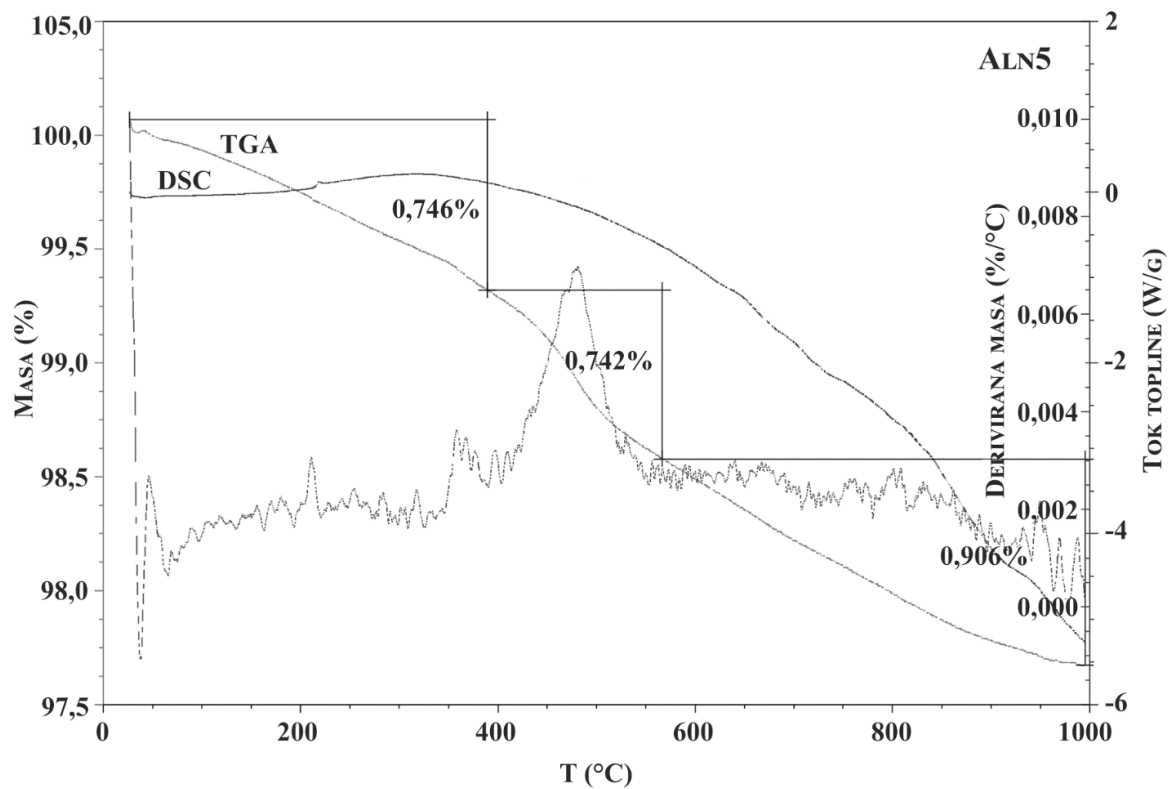
Slika 129. TGA, DSC, te krivulja derivirane mase za uzorak ALN2 žaren na zraku



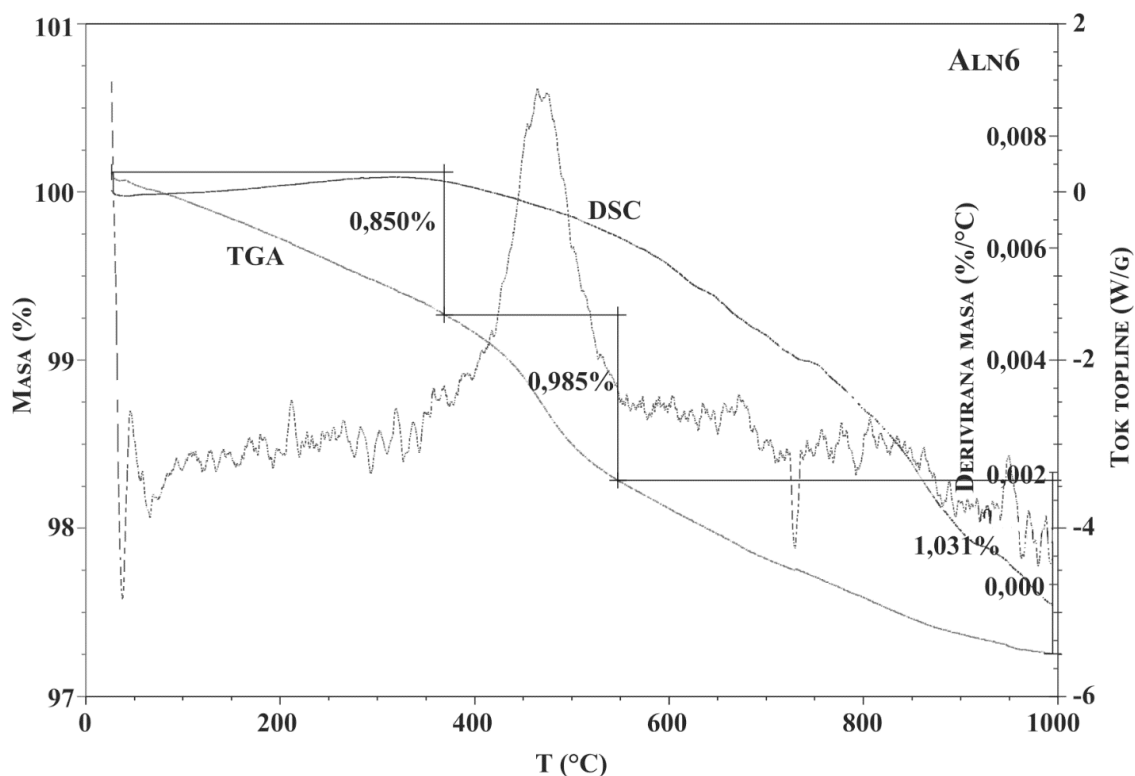
Slika 130. TGA, DSC, te krivulja derivirane mase za uzorak ALN3 žaren na zraku



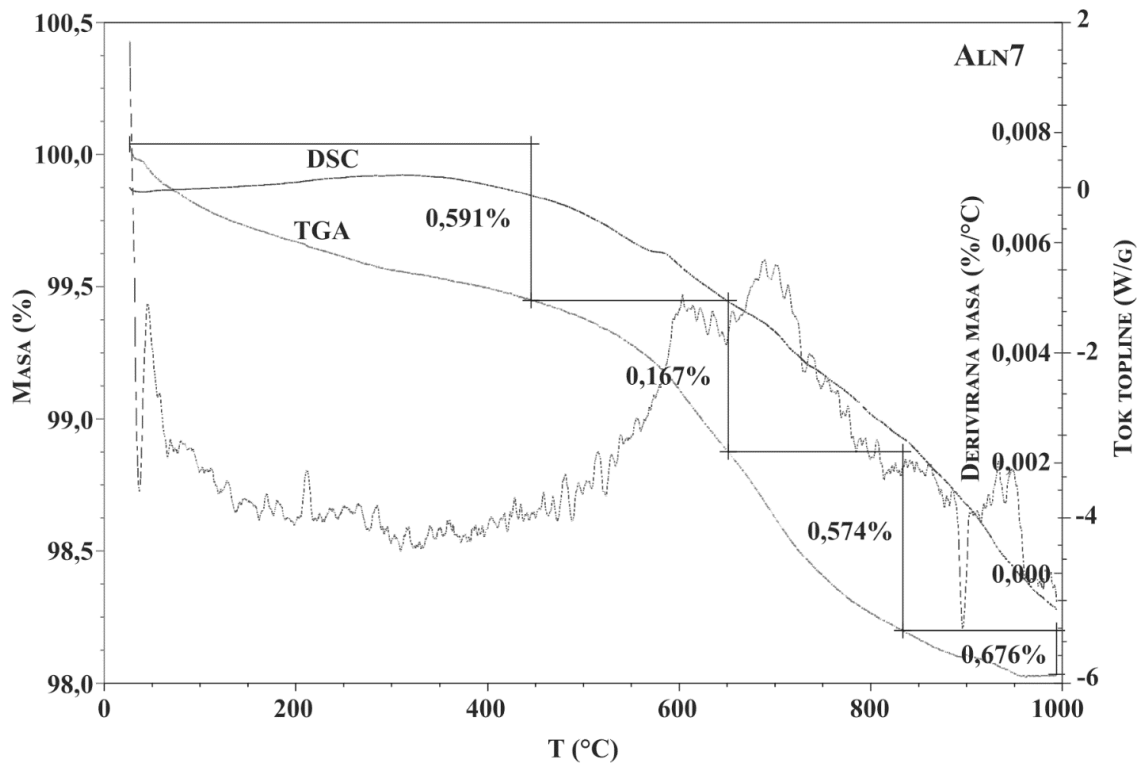
Slika 131. TGA, DSC, te krivulja derivirane mase za uzorak ALN4 žaren na zraku



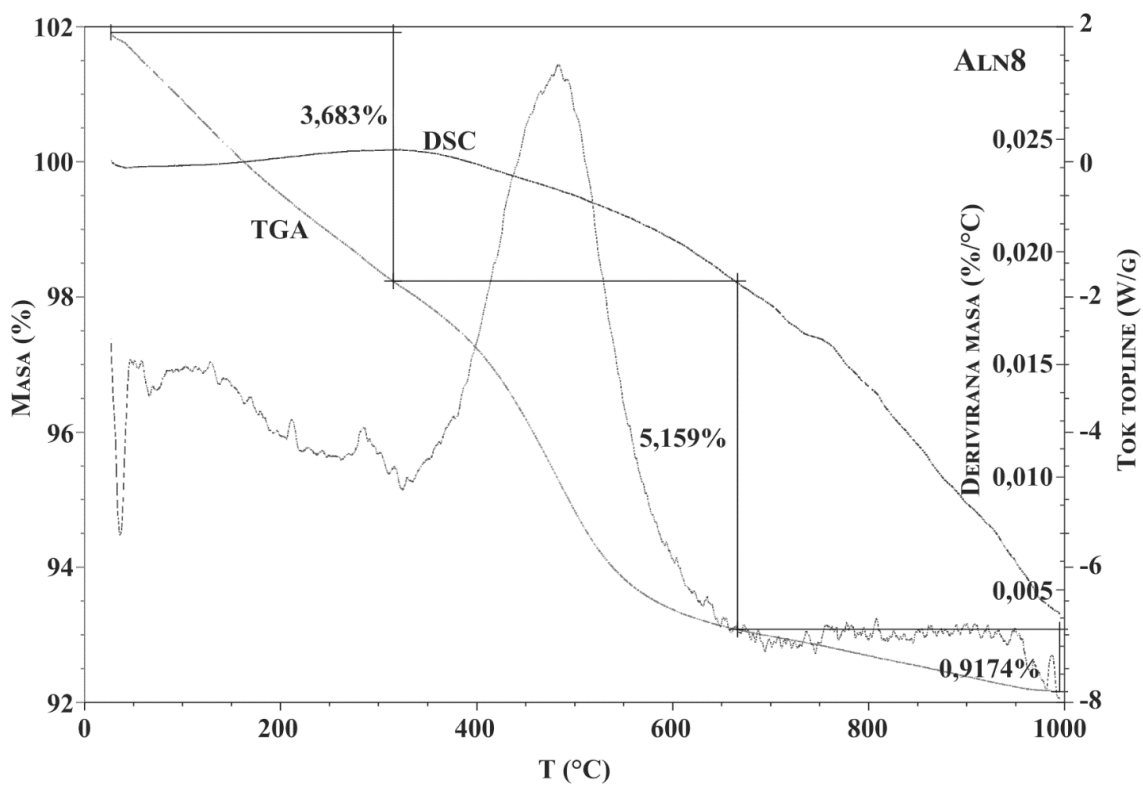
Slika 132. TGA, DSC, te krivulja derivirane mase za uzorak ALN5 žaren na zraku



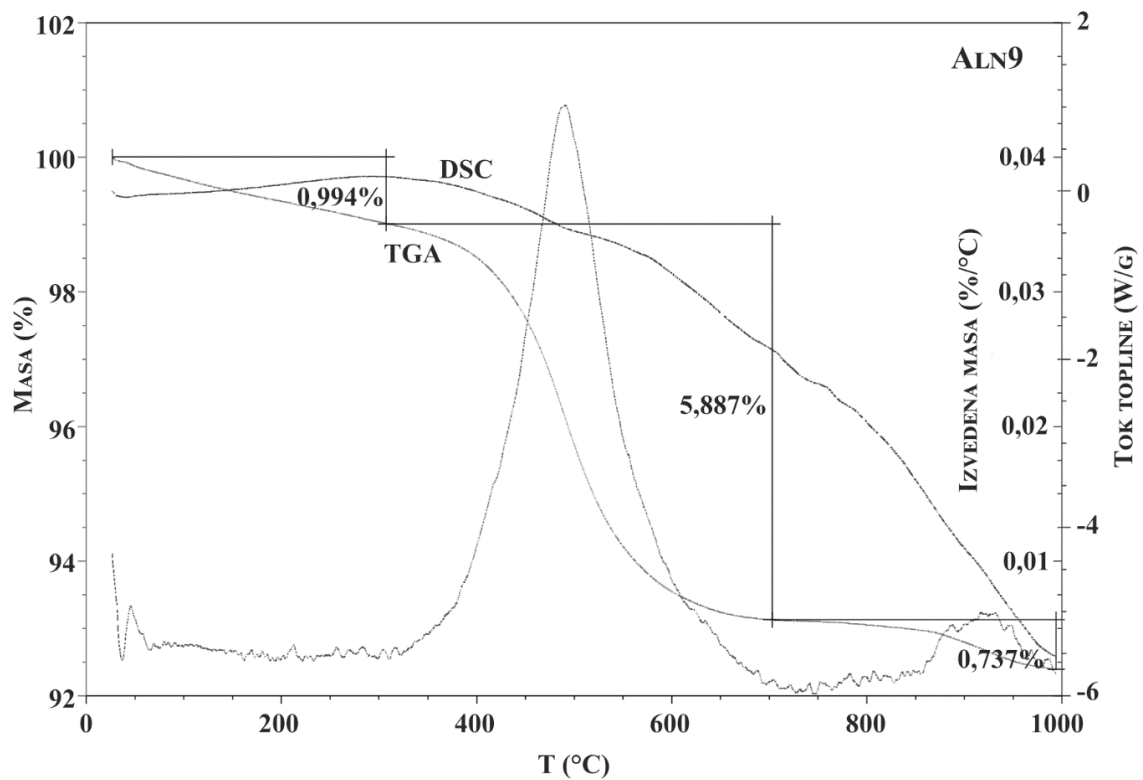
Slika 133. TGA, DSC, te krivulja derivirane mase za uzorak ALN6 žaren na zraku



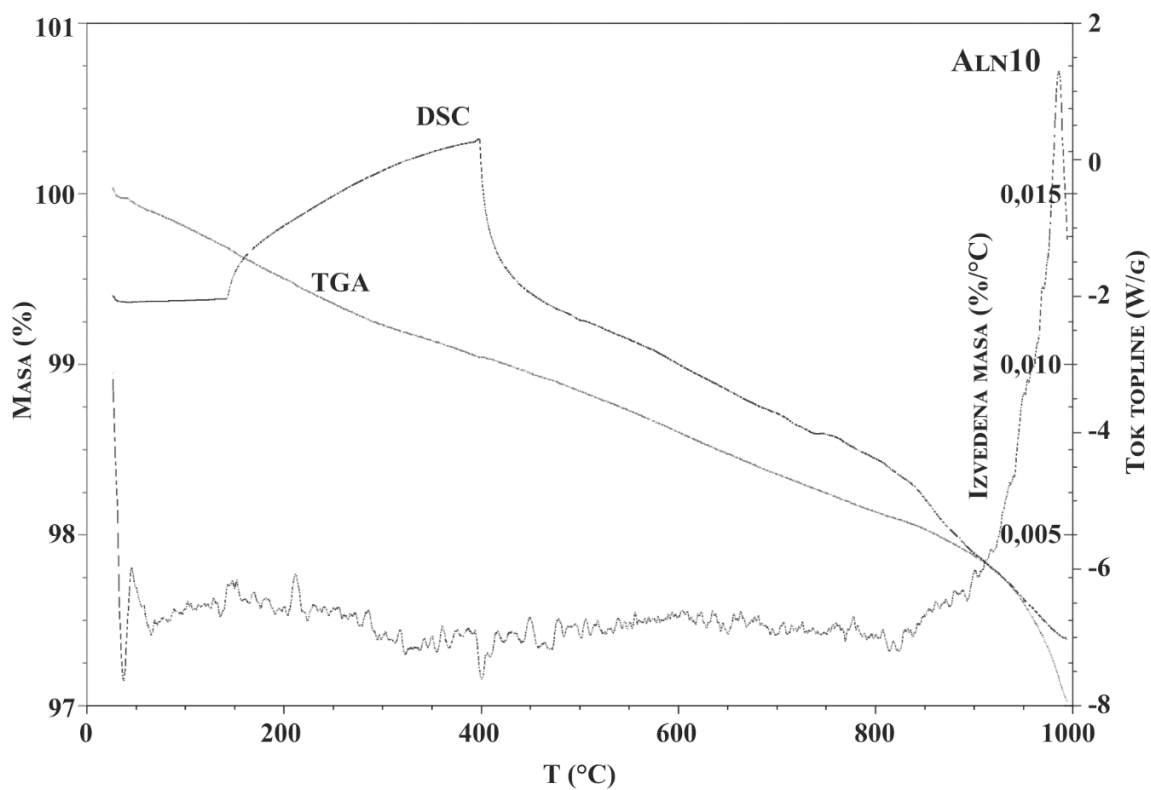
Slika 134. TGA, DSC, te krivulja derivirane mase za uzorak ALN7 žaren na zraku



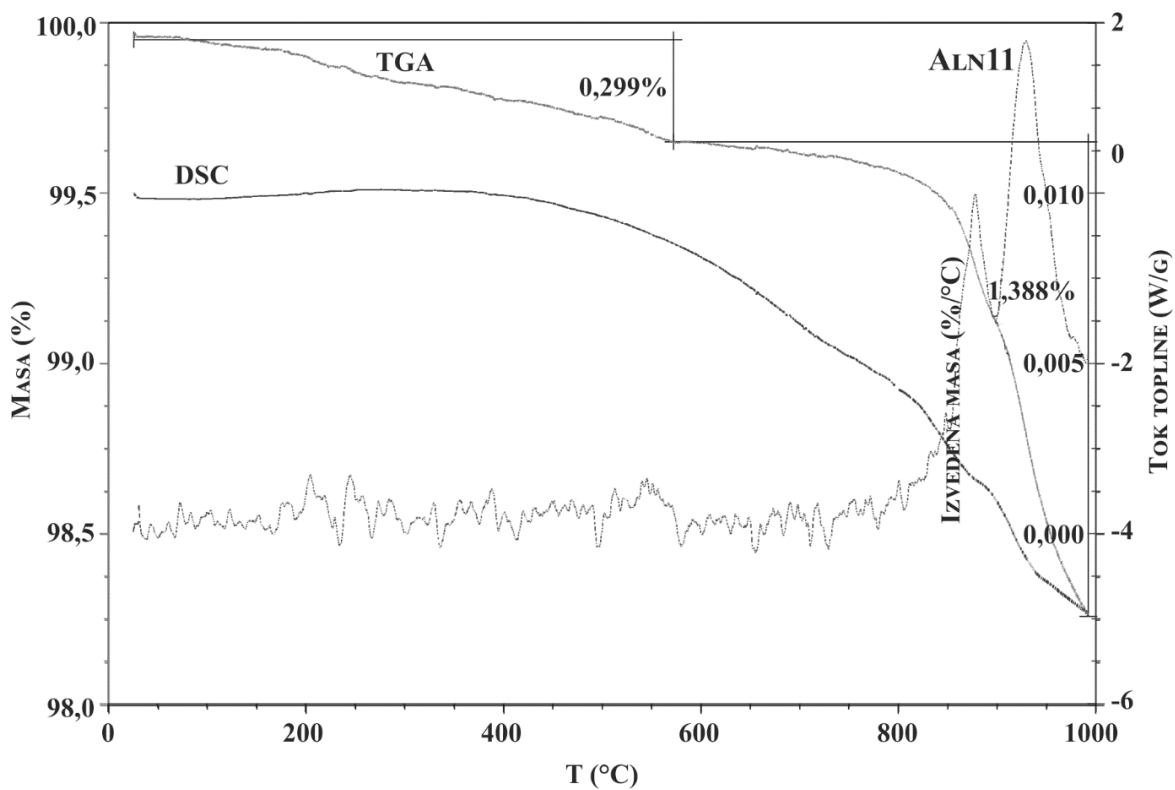
Slika 135. TGA, DSC, te krivulja derivirane mase za uzorak ALN8 žaren na zraku



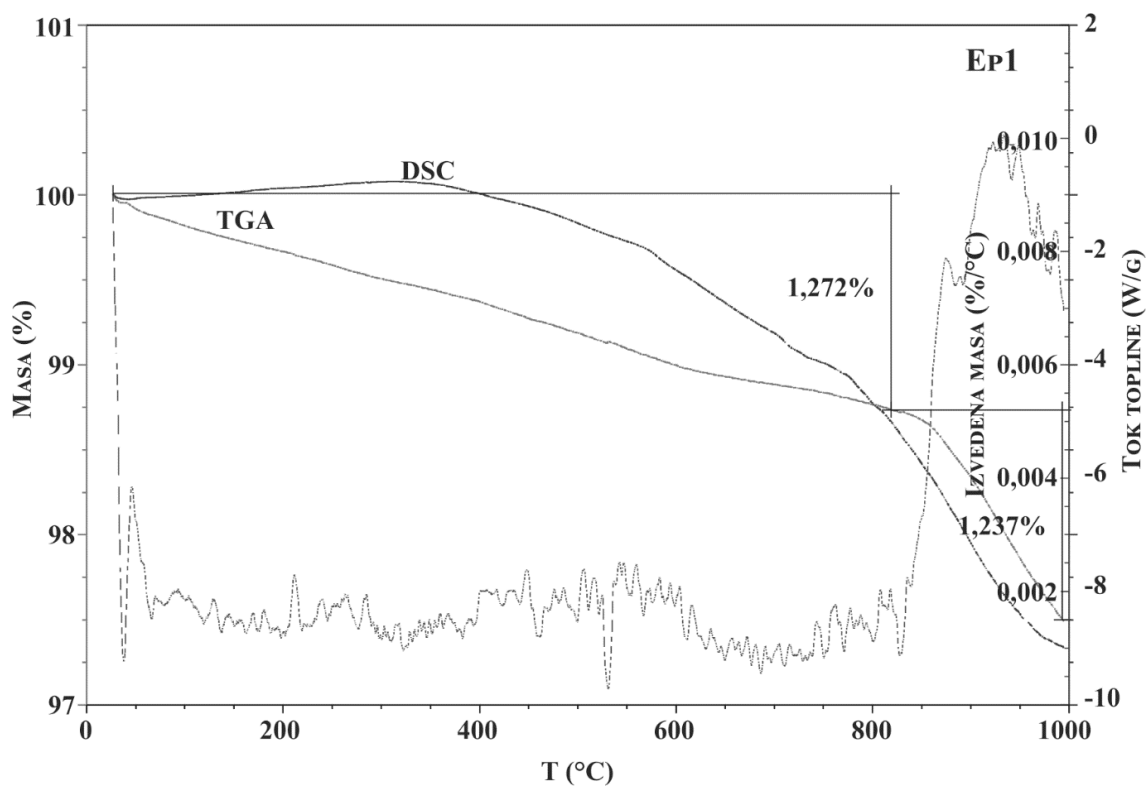
Slika 136. TGA, DSC, te krivulja derivirane mase za uzorak ALN9 žaren na zraku



Slika 137. TGA, DSC, te krivulja derivirane mase za uzorak ALN10 žaren na zraku



Slika 138. TGA, DSC, te krivulja derivirane mase za uzorak ALN11 žaren na zraku



Slika 139. TGA, DSC, te krivulja derivirane mase za uzorak EP1 žaren na zraku

5. RASPRAVA

Karakteristike metamiktne minerala kompleksnih kristalokemijskih svojstava istraživanih u sklopu disertacije će u ovoj raspravi biti sagledane sa stajališta promjena u kristalnoj strukturi tijekom različitih eksperimentalnih procedura (podijeljeno u četiri potpoglavlja: žarenje na zraku, inertnoj/reduktivnoj atmosferi i hidrotermalnim uvjetima, te amorfizacija kristalne strukture kristaliziranog allanita), a bit će prodiskutirana i povezanost spomenutih promjena s mogućim promjenama u kemijskom sastavu istraživanih minerala prije i tijekom istih eksperimentalnih procedura. Interpretacija rezultata u prvom dijelu rasprave svakog potpoglavlja se prvenstveno temelji na rezultatima difrakcije rentgenskih zraka te visokorazlučujuće transmisivne elektronske mikroskopije, a u potpoglavlju gdje se opisuje rekristalizacija uzoraka vezana uz žarenje na zraku također uz diskusiju vezanu uz rezultate TGA/DSC analize. U drugom dijelu rasprave svakog potpoglavlja dana je interpretacija rezultata sa stajališta vibracijske (IR i Ramanove) spektroskopije.

NEŽARENI UZORCI

Nežareni uzorci pokazuju različite stupnjeve metamiktne, te se, prvenstveno na temelju difraktograma, mogu izdvojiti tri okvirna stupnja.

Difraktogrami uzoraka ALN1, ALN2, ALN4, ALN5, ALN6, ALN7 i ALN8 (slike 4, 13, 22, 24, 26, 29 i 31, redom) ne pokazuju difrakcijske maksimume, već samo povišenje bazne linije na oko $30^{\circ}2\theta$ položajima karakteristično za metamiktne materijale, te ih se na temelju rentgenografskih analiza može smatrati potpuno metamiktne. Unatoč činjenici da su svi navedeni uzorci amorfni za rentgenske zrake tj. da ne pokazuju nikakve naznake predmetamiktne kristalne strukture allanita na difraktogramima, analize visokorazlučujućim transmisivnim elektronskim mikroskopom ukazuju na ponešto drukčiju situaciju. Od gore navedenih uzoraka, HRTEM-om su analizirana dva, ALN1 i ALN6. Visokorazlučujuće slike uzorka ALN1 ukazuju na postojanje metamiktne matriksa, ali i zaostataka originalne kristalne strukture allanita što je već zamijećeno u prethodnim istraživanjima (JANECZEK & EBY, 1993). EDS analize uzorka ALN1 nedvojbeno ukazuju na kemijski sastav allanita (slika 89). Raspon kristaliniteta nežarenog uzorka ALN1 varira. Uočena su područja potpuno amorfne strukture bez naznaka kristalne rešetke (slika 90), a što potvrđuje elektronska difrakcija u odabranome području (SAED) (slika 90a2). Nadalje su uočena područja djelomično očuvanih strukturnih obrazaca u amorfnom matriksu (slika 90b), vrlo ograničenih dimenzija, te bez mogućnosti

određivanja pripadnosti određenoj mrežnoj ravnini. U ovom slučaju SAED također potvrđuje koegzistenciju amorfnih (područje u vidu zamućenog središnjeg dijela slike) i kristaliničnih područja (vidljive difrakcijske točke; slika 90b2), a slučaj je isti i za područje na slici 90c. S obzirom da slika 90c ukazuje na veći kristalit s nešto većim područjem očuvane originalne kristalne strukture (slika 90c1), bilo je moguće odrediti da mrežne ravnine pripadaju zoni [211] (slika 90c2). Drugi kraj raspona očuvanosti kristaliniteta ovog uzorka su metamiktne područja s očuvanim ostacima predmetamiktne kristalne strukture zamjetnih dimenzija (~ 20nm; slika 90d), a za koje je vrlo jednostavno bilo odrediti zonu $[\bar{1}31]$ kojoj pripadaju očuvane mrežne ravnine (Slika 90d2). Sve SAED slike uzorka ALN1 (slika 90a2, b2, c2 i d2) se odlikuju zamućenim centralnim dijelom što ukazuje na djelomično ili potpuno metamiktne matriks. S obzirom da je analizom HRTEM-om utvrđeno postojanje i područja s relativno velikim ostacima predmetamiktne kristalne strukture (maksimalne veličine do 20 nm), upitno je zašto se na difraktogramu nežarenog uzorka ne vide ostaci originalnih strukturnih obrazaca, već je obilježen isključivo povišenom baznom, te izostankom difrakcijskih linija (slika 4). U ovom slučaju, potrebno je imati na umu da je difrakcijom rentgenskih zraka u pojedinim slučajevima teško odrediti da li je materijal amorfan ili je veličina kristalita (difrakcijskih domena) mala. Naime, u literaturi se raspon između 100 i 10000 nm navodi kao idealna veličina kristalita za difrakciju rentgenskih zraka na prahu (AZÁROFF, 1968, KLUG & ALEXANDER, 1974), dok HAAKER & EWING (1979) navode da kristaliti veličine već ispod 200 nm pokazuju jače proširenje difrakcijskih maksimuma, a materijali s kristalitima veličine oko 10 nm, više ne pokazuju difrakcijsku sliku (AZÁROFF, 1968, HAAKER & EWING, 1979). Stoga, iako postoje ostaci originalne kristalne strukture u amorfnom matriksu, nisu dovoljno veliki za difrakciju rentgenskih zraka, te stoga difraktogrami ukazuju na potpuno amorfnu strukturu. Visokorazlučujuće slike uzorka ALN6 također ukazuju na postojanje kristaliničnih i metamiktne područja, s rasponom od potpuno amorfno matriksa (slika 109a), do potpuno kristaliničnih područja (slika 109d). Također su određene i „međufaze“ kristaliniteta između dva navedena, a obuhvaćaju amorfna područja s manjim (slika 109b), te većim (slika 109c) kristalitima, a što je vidljivo i iz veličine difrakcijskih točaka na SAED slikama (slike 109b2 i 109c2, redom). Također, naznake prstenaste difrakcijske slike sačinjene od difuznih točaka (slike 109b2 i 109c2) ukazuje na postojanje više različito orijentiranih kristalita, dok je kod uzorka ALN1 u svakoj analizi utvrđeno postojanje više ili manje „metamiktne monokristala“ (slike 109c2 i 109d2). Osnovna razlika između uzoraka ALN1 i ALN6 je što su EDS analize svih područja ALN1 uzorka ukazale na tipični kemijski sastav allanita (slika 89), dok su EDS analize svih područja uzorka ALN6 ukazale na značajna, veća ili manja, odstupanja

tipičnog allanitnog spektra (slike 110 - 113). Tako EDS analize zrna s najvišim stupnjem amorfizacije ukazuju na sastav najbliži onom tipičnog allanita (slika 89), ali ipak uz odstupanja u vidu smanjenog udjela REE (potpuno amorfno; slika 109a) ili Ca (amorfna područja s vrlo malim kristalinitima, ~ 10 nm; slika 109 b). EDS analize zrna na slikama 109c (utvrđeni isključivo REE uz O i vrlo malo Si) i 109d (utvrđen isključivo Fe uz nešto malo Si i O) u potpunosti odstupaju od allanitnog sastava, te je stoga bilo onemogućeno protumačiti mrežne ravnine i zone difrakcije u skladu s kristalnom strukturom allanita. Iz opaženog se može zaključiti da EDS analize uzorka ALN6 ukazuju na moguće značajnije alteracije samog uzorka, što je povezano s većim stupnjem amorfizacije (manje očuvanih različito orijentiranih kristalita, te veličinom manje kristalne domene – slike 109a i 109b, redom) na način da su amorfna područja podložnija procesima alteracija (LUMPKIN, 2001, BONAZZI *et al.*, 2009). Također, kao i za uzorak ALN1, difraktogram uzorka ALN6 (slika 26) ne pokazuje ostatke originalne kristalne strukture, no u ovom slučaju je to posljedica kombinacije dva razloga: vrlo malog broja očuvanih kristalnih domena, te njihove veličine (~10 nm).

Difraktogrami uzoraka ALN3 (slika 17) i ALN10 (slika 35) pokazuju ostatke originalne kristalne strukture u vidu difrakcijskih maksimuma slabog intenziteta, slabo povišenih u odnosu na baznu liniju, na kutovima 2θ karakterističnima za najintenzivnije difrakcijske maksimume allanita (~ $30^\circ 2\theta$). Također i uzorak EP1 (slika 38) pokazuje slične difrakcijske maksimume na istim kutovima, te se ove uzorke može smatrati djelomično metamiktinim materijalima. Na visokorazlučujućim slikama uzorka ALN3 može se, slično kao i za uzorak ALN1, uočiti čitav raspon metamiktizacije: amorfni matriks s jedva zamjetnim mrežnim ravninama (slika 105a); amorfni matriks sa slabije očuvanim (slike 105b i 105b2), te značajnije očuvanim (slike 105c i 105c2) mrežnim ravninama, a također su utvrđeni i kristaliti izvrsno očuvane kristalne strukture allanita (slika 105d) bez ikakvih naznaka metamiktinog matriksa (bez zamućenja centralnog dijela SAED slike; Slika 105d2). Kristaliti izvrsno očuvane allanitne kristalne strukture (slike 105d i 105d2) su reda veličine 100 nm što predstavlja donju granicu veličine kristalita za difrakciju rentgenskih zraka (AZÁROFF, 1968, KLUG & ALEXANDER, 1974), te se dijelom i zbog toga na difraktogramu nežarenog uzorka mogu opaziti ostatci originalne kristalne strukture (slika 17). EDS spektar uzorka ALN3 ukazuje na kemijski sastav koji odgovara allanitu (slika 104). Elektronska difrakcija u odabranome području (SAED) uzorka EP1 ukazuje na postojanje više stupnjeva metamiktivosti uzorka: jedan se odlikuje amorfnim matriksom s nasumično raspoređenim ostatcima originalne kristalne strukture (slika 125a2) sa zamjetnim mrežnim ravninama (slika 125a), dok drugi ukazuje na veće kristalite (slike 125b1 i 125b2),

također s vidljivim mrežnim ravninama u amorfnom matriksu (slika 125b). EDS spektar ukazuje na sastav vrlo blizak sastavu allanita (slika 124), ali ako uzmemo u obzir povišeni sadržaj Ca, te mikroanalizu elektronskom sondom (tablica 10), govorimo o REE-bogatom epidotu (tablice 2 i 11; **ARMBRUSTER et al.** (2006), **ČOBIĆ et al.** (2010)). Epidot može biti obogaćen na REE i radioaktivnim elementima (**FREI et al.**, 2004), no dosad najveći zabilježeni udio ThO₂ iznosi 1,01 tež% (**SAKAI et al.**, 1984) za razliku od 2,37 tež.% utvrđenih za uzorak EP1.

Uzorci ALN9 (slika 33) te poglavito ALN11 (slika 37) pokazuju intenzivne, uske difrakcijske maksimume karakteristične za kristalizirane materijale, te je bilo moguće ova dva uzorka identificirati kao allanit neovisno o procesima rekristalizacije (uzorak ALN9).

Okvirnoj podjeli uzoraka na tri stupnja metamiktosti u prilog idu i parametri jedinične ćelije. Tako za većinu nežarenih uzoraka svrstanih u potpuno metamiktne minerale nije bilo moguće izračunati parametre jedinične ćelije (tablica 8; uzorci: ALN 1, ALN 2, ALN 5, ALN 6, ALN 7 i ALN 8; slike 140 i 141), dok je za uzorke svrstane u druge dvije skupine to uz odgovarajuću pogrešku bilo moguće (tablica 8; uzorci ALN3, ALN9, ALN10 i ALN11; slike 140 i 141).

Mikroanaliza elektronskom sondom svih uzoraka (osim ALN8 i EP1; tablica 10) ukazuje na uobičajeni sastav allanita gdje je odstupanje ukupne sume oksida od 100% uzrokovano nepotpunom analizom tj. nedostatkom podataka za udio OH⁻ skupina u ukupnom sastavu. EP1 je određen kao REE-bogat epidot (tablica 10), dok je ALN8 alterirani allanit (usmeno priopćenje, R. Škoda).

5.1. REKRISTALIZACIJA ŽARENJEM NA ZRAKU

Svi uzorci žareni na zraku na povišenim temperaturama pokazuju određeni stupanj nepotpune (re)kristalizacije. Ona se prvenstveno očituje u pojavljivanju difrakcijskih maksimuma (slike 4, 13, 22, 24, 26, 29 i 31), a potom i povećanjem intenziteta, te smanjenjem širine difrakcijskih maksimuma, kao i pomicanje prema većim kutovima 2θ tj. u smjeru smanjenja d vrijednosti (slike 17, 33, 35 i 38).

UZORCI ŽARENI NA 400°C

Zagrijavanje uzoraka u zraku na najnižoj odabranoj temperaturi, 400°C, naizgled ne pokazuje značajnu rekristalizaciju s obzirom da su difraktogrami nežarenih i uzoraka žarenih na spomenutoj temperaturi vrlo slični (slike 4, 17, 24, 26, 29, 31, 33, 35 i 38). Iznimka su uzorci ALN2 i ALN4 na čijim difraktogramima se pojavljuju prve naznake rekristalizacije u vidu slabo izraženih difrakcijskih maksimuma (slike 13 i 22, redom). No, promjena parametara jedinične ćelije (tablica 8, slike 140 i 141), te veličine kristalita i naprezanja u strukturi (tablica 8, slike 143 i 144) ukazuju na početak rekristalizacije svih uzoraka, premda još uvijek ne značajnijeg intenziteta. Analiza uzoraka žarenih na 400°C visokorazlučujućom elektronskom mikroskopijom nije načinjena. Unatoč tome, iz povećanja veličine kristalita, a u skladu s rezultatima za uzorke žarene na višim temperaturama, može se pretpostaviti da već na ovoj temperaturi kristaliti brojniji.

UZORCI ŽARENI NA 650°C

Prvi stupanj značajnije rekristalizacije većine uzoraka žarenih na zraku odvija se na 650°C. Za jedan dio uzoraka odvija se djelomična rekristalizacija, dok drugi dio uzoraka ne pokazuje nikakve naznake rekristalizacije.

Većina istraživanih uzoraka djelomično rekristalizira na ovoj temperaturi, što je vidljivo bilo prvim pojavljivanjem (ALN1; slika 4), bilo višim intenzitetom i manjom širinom (ALN2, ALN3, ALN4, ALN9, ALN10, EP1; slike 13, 17, 22, 33, 35 i 38, redom) difrakcijskih maksimuma. Uzorak ALN8 također pokazuje rekristalizaciju kristalne strukture, no uz pojavu cerijanita, CeO₂ već na ovoj relativno niskoj temperaturi. Pojava ove faze prilikom rekristalizacije allanita na temperaturama nižim od preporučenih za rekristalizaciju isključivo allanitne kristalne strukture - 700 – 850 °C (**BERMAN**, 1955, **KUMSKOVA & KHVOSTOVA**, 1964, **MITCHELL**, 1966) je zabilježena u literaturi isključivo za potpuno metamiktne allanite, i to na 500 i 700°C (**VANCE & ROUTCLIFFE**, 1976). U ovom slučaju, uzrok ovako ranog pojavljivanja cerijanitne faze vjerojatno leži u činjenici da je uzorak ALN8 iznimno alteriran tijekom ili nakon procesa metamiktizacije (usmeno priopćenje, R. Škoda), a na što upućuje pojava uobičajenih produkata alteracije, kao npr. bastnäsita-(Ce), (Ce, La)(CO₃)F (slika 31). Visokorazlučujuće slike uzorka ALN1 (slika 91) ukazuju na djelomičnu rekristalizaciju. Na slici 91a uočavaju se lijepo razvijene mrežne ravnine, sa zonom difrakcije [173] (slika 91a2). No, slika 91b ukazuje na kombinaciju rekristalizacije: većim dijelom su razvijene domene većeg raspona kontinuirane periodičnosti

(slika 91b2 – lijepo razvijene difrakcijske točke), ali su zamjetni i nasumično orijentirani „otoci“ ($d = 3,20 \text{ \AA}$) koji se mogu opaziti i na SAED slikama u vidu blago izraženih prstenova (slika 91b2). S obzirom da su kod nežarenog uzorka ALN1 zamijećeni ostatci kristalne strukture (slika 90), ali i amorfni dijelovi (slika 90), moguće je da je do rekristalizacije došlo kroz dva mehanizma: epitaksijalnim, prilikom čega je kristalna struktura rekristalizirala nastavljajući se na zaostale kristalne domene, te nukleacijskim prilikom kojeg je (re)kristalizacija započela iz amornog matriksa. Pripadnost određenoj kristalnoj strukturi nasumično orijentiranih „otoka“ nije sa sigurnošću utvrđena, pa tako nije sigurno da li nukleacijskim rastom metamiktni matriks (re)kristalizira u kristalnu strukturu allanita ili u neku drugu kristalnu strukturu. EDS uzorka žarenog na 650°C ukazuje na uobičajeni kemijski sastav allanita (slika 89), no kemijski sastav nije od pomoći u gore navedenoj dilemi s obzirom da elektronski snop prilikom EDS analize obuhvaća puno veću površinu ($\sim 200 \text{ nm}$) nego što ga „otoci“ zauzimaju ($\sim 5\text{-}10 \text{ nm}$).

Uzorci ALN5, ALN6 i ALN7 (slike 24, 26 i 29, redom) ne pokazuju naznake rekristalizacije kristalne strukture na ovoj temperaturi, te za njih nije bilo moguće iz rentgenografskih podataka izračunati parametre jedinične ćelije, veličinu kristalita i naprezanje u kristalnoj strukturi.

UZORCI ŽARENI NA 800°C

Prilikom zagrijavanja na 800°C na zraku, rekristalizacija se odvija na tri različita načina, s tim da rekristalizacija uzoraka čija se kristalna struktura djelomično obnovila na 650°C teče u dva smjera, dok (re)kristalizacija druge skupine uzoraka sa 650°C teče u trećem smjeru. Bitno je napomenuti da su sve navedene rekristalizacije nepotpune.

(1) Najjednostavniji vid ponašanja kristalne strukture allanita tijekom zagrijavanja na 800°C je djelomična rekristalizacija bez pojave dodatnih faza. Ovaj model rekristalizacije slijedi nekoliko uzoraka (ALN3, ALN9, ALN10 i EP1) koji su nežareni ili dobro kristalizirani (ALN9; slika33) ili djelomično metamiktni (ALN3, ALN10 i EP1; slike 17, 35 i 38, redom), te koji su prilikom zagrijavanja na 650°C također nepotpuno rekristalizirali u allanitnu kristalnu strukturu. U literaturi je također zabilježen ovaj obrazac, direktna rekristalizacija allanita bez pojave dodatnih faza, kod djelomično metamiktnih allanita (**LIMA-DE-FARIA**, 1958, **KUMSKOVA & KHVOSTOVA**, 1964, **LIMA-DE-FARIA**, 1964). Rekristalizacija uzorka ALN3 se može opaziti i na visokorazlučujućim (HRTEM) slikama (slika 106) u vidu potpune rekristalizacije (slika 106d2) s razvijenim većim kristalitima reda veličine $1 \mu\text{m}$ (slika 106d1),

ili nasumično orijentiranim kristalitima (slika 106b) koji se odlikuju uređenjem kristalne strukture duljeg dometa (eng. *long-range ordering*; slike 106b i 106d), oboje nastalih rekristalizacijom epitaksijalnim mehanizmom (WANG *et al.*, 2000). Također, osim potpune, uočljiva je i nepotpuna rekristalizacija gdje je u amorfnom matriksu opažen mali broj nasumično orijentiranih (slika 106a2), odnosno u vidu „otoka“ u amorfnom matriksu (slika 106c), kristaliziranih domena kao posljedice rekristalizacije nukleacijskim mehanizmom (LIAN *et al.*, 2001). Treba imati na umu da postoji mogućnost da su jasno vidljivi „otoci“ kristaliziranih domena u metamiktom matriksu moguće i reliktni originalne predmetamiktne kristalne strukture koji nisu sudjelovali u procesima rekristalizacije zbog nedovoljne energije aktivacije. Amorfni matriks (slike 106a, 106a2 i 106c) u kombinaciji s još uvijek relativno širokim difrakcijskim maksimumima (slika 17) ukazuju na nepotpunu rekristalizaciju uzorka, a koja je rezultat kombinacije oksidacije te dehidrogenacije (BONAZZI & MENCHETTI, 1994, BONAZZI *et al.*, 2009). Rekristalizacijski put uzorka EP1 je vrlo sličan onome uzorka ALN3. HRTEM slike pokazuju raspon od nepotpune rekristalizacije odlikovane nasumično orijentiranim kristalitima u amorfnom matriksu (slike 126a2, 126b i 126b2) manjih dimenzija (slika 126a1), do nešto većih kristalita (slika 126c1), a što je vidljivo i iz veličine difrakcijskih točaka na SAED slikama (veće točke, veći kristaliti; slike 126c2) do potpune rekristalizacije (slike 126d i 126d2). Kao i za ALN3, rekristalizacija se odvijala putem oba mehanizma, i nukleacijskim (slike 126a2, 126b i 126b2) i epitaksijalnim (slike 126d i 126d2), te je u skladu s rezultatima difrakcije rentgenskih zraka (slika 38).

(2) Sljedeći obrazac ponašanja uzoraka obuhvaća nepotpunu rekristalizaciju allanita, no uz pojavu dodatne faze cerijanita, CeO₂. Prva naznaka pojavljivanja cerijanita je u vidu širokog difrakcijskog maksimuma na kutovima 2θ karakterističnima za najintenzivnije difrakcijske maksimume spomenute faze ($\sim 28^\circ 2\theta$), te označava početak raspada kristalne strukture ovih uzoraka. Temperatura početka raspada je u skladu s literaturnim navodima za početak raspada kristalne strukture allanita koji se procjenjuje na raspon 700 - 850°C, a gdje se cerijanit navodi kao jedna od osnovnih i najučestalijih faza (BERMAN, 1955, KUMSKOVA & KHVOSTOVA, 1964, MITCHELL, 1966). Uzorci koji slijede koji ovaj obrazac rekristalizacije (ALN1, ALN2, ALN4, ALN8) su potpuno metamiktne tj. difraktogrami nežarenih uzoraka pokazuju povišenu baznu liniju bez vidljivih difrakcijskih maksimuma (slike 4, 13, 22 i 31, redom). Kemijska analiza elektronskom sondom za uzorke ALN1, ALN2 i ALN4 upućuje na uobičajeni kemijski sastav allanita, s nešto nižom ukupnom sumom za uzorke ALN1 i ALN2 koja se dijelom može objasniti nedostatkom analize za udio OH⁻ skupina, a dijelom alteracijom kojoj su metamiktne

minerali podložni (**BONAZZI et al.**, 2009). Uzorak ALN8 je zamjetno alteriran (usmeno priopćenje, R. Škoda), no unatoč tome djelomično rekristalizira u allanitnu kristalnu strukturu, uz pojavu dodatnih faza i nestanak faza utvrđenih u nežarenom uzorku, a vjerojatno nastalih alteracijom ((npr. bastnäsit-(Ce); slika 31). HRTEM slike nežarenog uzorka ALN1 (slika 90) ukazuju na postojanje relikta originalne predmetamiktne kristalne strukture allanita u amorfnom matriksu, premalih dimenzija da bi bile vidljive difrakcijom rentgenskih zraka (**AZÁROFF**, 1968, **KLUG & ALEXANDER**, 1974, **HAAKER & EWING**, 1979). Stoga je u slučaju rekristalizacije uzorka ALN1 vjerojatno riječ o oba procesa rekristalizacije, epitaksijalnom i nukleacijskom. Rekristalizacija kristalne strukture epitaksijalnim mehanizmom zahtijeva ostatke originalne kristalne strukture u amorfnom matriksu (**WANG et al.**, 2000, **LIAN et al.**, 2001, **TOMAŠIĆ et al.**, 2006), te rezultira u stvaranju velikih kristalita (slike 92a1, 92c1 i 92d1), a koji odražavaju uređenost kristalne strukture duljeg dometa (eng. *long-range ordering*) što se očituje neprekinutim mrežnim ravninama (slike 92a, 92c i 92d). Kemijski sastav domena kristalne strukture odgovara onom tipičnog allanita (slika 89). S druge strane, mehanizam nukleacijskog rasta je dominantan u područjima s manje očuvanih ili nedostatkom kristalnih domena (slike 90a i 90b2), a rezultira u nastanku tj. kristalizaciji novih faza prilikom žarenja (slika 92b). Područje na slici 92b je, s obzirom na difrakciju, moguće bilo pripisati kristalnoj strukturi allanita, odnosno zoni [371] (slika 92b2). No, detaljnijom analizom, nije bilo moguće sa sigurnošću odrediti pripadnost svih mrežnih ravnina određenom Millerovom indeksu (slika 92b) unatoč poznavanju zone difrakcije (slika 92b2). S obzirom da difrakcija obuhvaća veće područje reda veličine 300 nm (slika 92b1 – područje crnog kruga), a HRTEM slika prikazuje područje za red veličine manje (~30 nm), moguća je situacija u kojoj je očuvan strukturni obrazac allanita, ali uz lokalne izmjene kristalne strukture koje idu u smjeru njenog raspada na što nam ukazuje i pojava cerijanitne faze u vidu relativno širokog difrakcijskog maksimuma (slika 4). Potvrdu ovom zaključku možemo dobiti i iz EDS analize istog područja (slika 93), a gdje je jasno značajno odstupanje od kemijskog sastava allanita (npr. slika 89), a koje se kreće u smjeru kemijskog sastava cerijanita (isključivo elementi rijekih zemalja i kisik). Početak pojavljivanja faze cerijanita inhibira rekristalizaciju kristalne strukture allanita, a što također potvrđuju i široki difrakcijski maksimumi vrlo slabog intenziteta (slika 4).

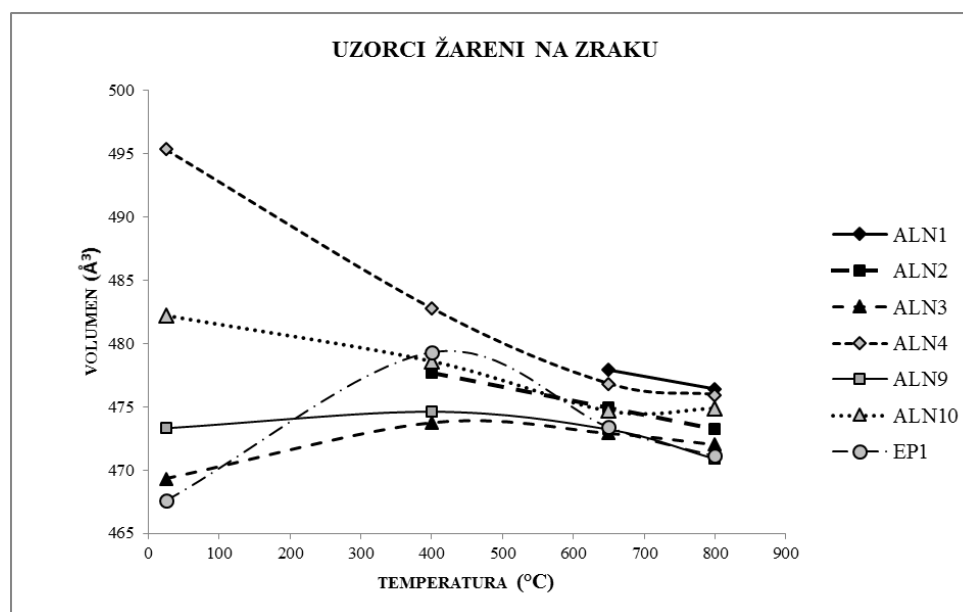
(3) Preostali potpuno metamiktne uzorci koji nisu pokazivali obnavljanje kristalne strukture na 650°C slijede treći obrazac rekristalizacije (ALN5, ALN6, ALN7; slike 24, 26 i 29, redom). Tijekom žarenja na 800°C ne dolazi do pojave kristalne strukture allanita, već (re?)kristaliziraju dva oksida jednostavnih kristalokemijskih svojstava, cerijanit (CeO₂) te podređeno hematit

(Fe₂O₃) što je također zabilježeno u literaturi kod potpuno metamiktne uzoraka (VANCE & ROUTCLIFFE, 1976). Kemijski sastav ova tri uzorka prije žarenja utvrđen mikroanalizom elektronskom sondom odgovara uobičajenom kemijskom sastavu allanita (tablica 10), a ne cerijanita ili hematita u koje (re)kristaliziraju (slike 24, 26 i 29) dok EDS analize uzorka ALN6, načinjene tijekom HRTEM analiza na manjim područjima pa ih možemo smatrati i detaljnijim, ukazuju na odstupanja od kemijskog sastava allanita (slike 110 - 113). Difraktogrami ova tri uzorka prije žarenja ukazuju na potpuno metamiktne minerale (slike 24, 26 i 29), a potvrdu tome možemo uočiti na visokorazlučujućim slikama uzorka ALN6 (slika 109) gdje je zamjetan ili potpuni nedostatak kristalnih domena (slike 109a i 109a2) ili su ograničenog kratkog dometa (eng. *short – range ordering*; slike 109b, 109c i 109d), tj. presitne za difrakciju rentgenskih zraka. HRTEM slike ukazuju da se žarenjem uzorka ALN6 samo mjestimično pojavljuju (re)kristalizirane domene (slike 114a, 114a2, 114c i 114c2) čiji kemijski sastav odgovara izmijenjenom sastavu allanita (slika 115). Češće su zamijećena područja nasumično orijentiranih kristalita u amorfnom matriksu (slike 114b i 114d), a čije se difrakcijske slike odlikuju slabije (slika 114b2) ili jače (slika 114d2) izraženim prstenovima koje nije bilo moguće sa sigurnošću pripisati allanitnoj kristalnoj strukturi, a čiji kemijski sastav odgovara onom izmijenjenog allanita (slika 115). Također, vrlo često su zamijećena područja potpuno izmijenjenog sastava koji više odgovara sastavu cerijanita (slika 116), s razvijenim mrežnim ravninama (slika 114e), mjestimično okruženim amorfnim matriksom (slika 114f). Također, difrakcijske slike ovakvih područja ukazuju na postojanje amorfnih domena (slike 114e2 i 114f2). Iz opaženog se može zaključiti da je dominantni mehanizam (re)kristalizacije uzorka ALN6 nukleacijski rast, te rezultira stvaranjem isključivo faze cerijanita uz daljnje prisustvo amorfnog matriksa (povišena bazna linija – slika 26; amorfnu matriks – slika 114f vidljiv i na slikama elektronske difrakcije u vidu zamućenog centralnog dijela – slika 114e2 i 114f2). Energija inducirana u sustav primjenom temperature od 800°C žarenjem na zraku nije dovoljna da bi inducirala bilo nukleacijski bilo epitaksijalni rast kristalne strukture allanita iz gotovo potpuno metamiktne matriksa ovih uzoraka, ali je dovoljna da bi potaknula kristalizaciju tj. nukleacijski rast faza koje iziskuju nižu energiju, kao što su cerijanit i hematit.

Promjene u kristalnim strukturama tretiranih minerala tijekom zagrijavanja do 800°C se mogu pratiti u promjenama parametara jediničnih ćelija (tablica 8, slike 140 i 141), te veličine kristalita i naprezanja u kristalnoj strukturi (tablica 8, slike 143 i 144).

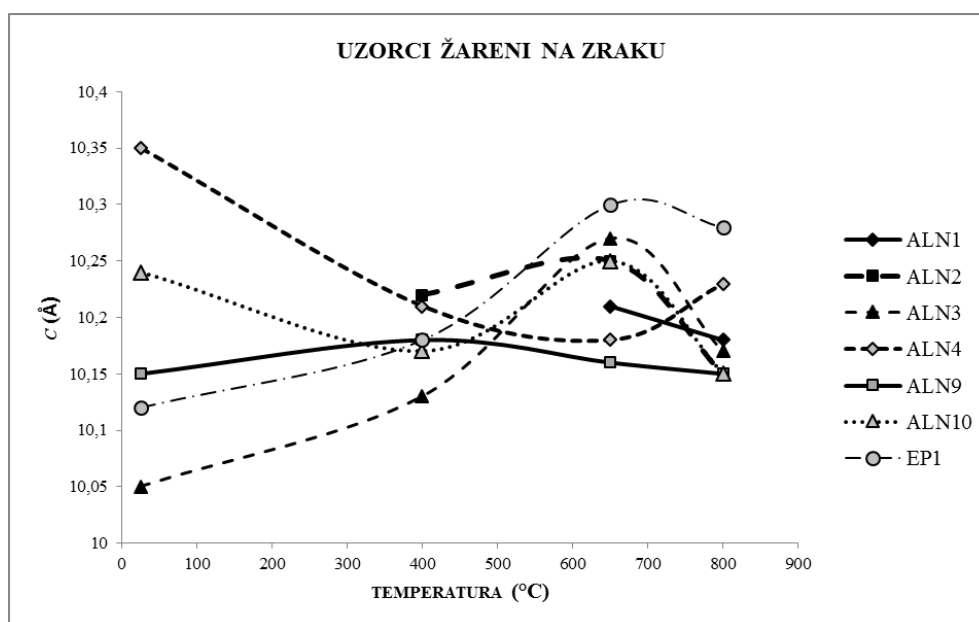
Volumen jediničnih ćelija metamiktne minerala se tijekom rekristalizacije smanjuje (JANECZEK & EBY, 1993), a upravo takav slučaj je i prilikom rekristalizacije svih istraživanih

uzoraka allanita u rasponu od 400 do 800°C (tablica 8, slika 140). S obzirom na nedostatak, odnosno mali broj difrakcijskih linija kod nežarenih uzoraka kao posljedice potpune ili djelomične metamiktosti, odstupanje vrijednosti parametara jediničnih ćelija od očekivane sheme ponašanja tih uzoraka je ponekad značajna. Tako je vrijednost za volumen jedinične ćelije nežarenih uzoraka, npr. EP1, manja od volumena za žarene uzorke (slika 140).



Slika 140. Ovisnost volumena jediničnih ćelija o temperaturi žarenja allanita na zraku

Prilikom žarenja allanita, dolazi do oksidacije pojedinih elemenata od kojih je najznačajnija oksidacija dvovalentnih oktaedrijskih kationa, kao što je Fe^{2+} , a koja se kompenzira otpuštanjem H^+ kationa na O4 položaju, koji su smješteni duž smjera kristalografske osi c (BONAZZI & MENCHETTI, 1994, BONAZZI *et al.*, 2009). Kao posljedica otpuštanja H^+ kationa (dehidroksilacija) tj. procesa oksidacije-dehidrogenacije, dolazi do produljenja kristalografske osi c , koje se na istraživanim uzorcima može pratiti u rasponu temperatura već od 400°C pa sve do 800°C (slika 141).



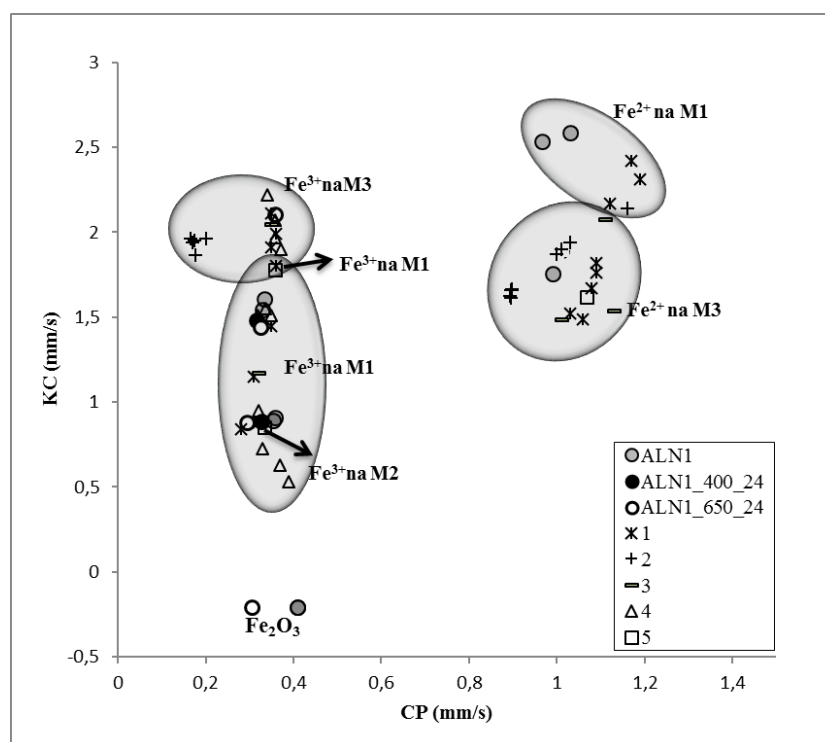
Slika 141. Ovisnost duljine c parametra jediničnih ćelija o temperaturi žarenja allanita na zraku

Dodatna potvrda oksidacije Fe^{2+} kationa u Fe^{3+} kation tijekom žarenja dolazi iz rezultata Mössbauerove spektroskopije (tablica 9, slika 88). Mössbauerov spektar nežarenog uzorka ALN1 je kompleksan, te se sastoji od četiri dubleta s različitim vrijednostima za centralni pomak (CP) koje ukazuju na postojanje više oksidacijskih stanja željeza, te kvadripolno cijepanje (KC) što ukazuje na više od jednog položaja koje zauzimaju kationi željeza u nežarenom uzorku ALN1 (tablica 9, slika 88). Literaturni podatci za uzorke allanita i epidota (**DOLLASE**, 1971, **MINGSHENG & DIEN**, 1987, **LIPKA *et al.***, 1995, **MALCZEWSKI & GRABIAS**, 2008, **NAGASHIMA & AKASAKA**, 2010, **ŠKODA *et al.***, 2012), ukazuju na sljedeći raspon CP i KC vrijednosti, te njihovu atribuciju:

- 1,01 – 1,083 mm/s (IS); 1,660 – 1,83 mm/s (KC) → Fe^{2+} na M3
- 1,185 – 1,345 mm/s (CP); 1,87 – 2,14 mm/s (KC) → Fe^{2+} na M1
- 0,37 – 0,55 mm/s (CP); 1,61 – 1,97 mm/s (KC) → Fe^{3+} na M3
- 0,22 – 0,29 mm/s (CP); 1,33 – 1,36 mm/s (KC) → Fe^{3+} na M1.

Relativno širok raspon vrijednosti kvadripolnog cijepanja ukazuju na različiti stupanj distorzije M oktaedrijskih položaja koji akomodiraju željezove katione pa se s tim u skladu mogu odrediti pripadnosti pojedinih kationa željeza određenom položaju u kristalnoj strukturi allanita (tablica 9). S obzirom na vrijednosti centralnog pomaka, te u skladu s navedenom literaturom, dubleti 5 (1,03 mm/s) i 6 (1,02 mm/s) se mogu atribuirati Fe^{2+} kationu, a linije 2 (0,35 mm/s) i 4 (0,33

mm/s) Fe^{3+} kationu na oktaedrijskom položaju. Manje vrijednosti kvadripolnog cijepanja (1,89 mm/s) za dublet 5 upućuju na oktaedarski položaj veće distorzije, M3, dok veće vrijednosti kvadripolnog cijepanja za dublet 6 (2,59 mm/s) upućuju na položaj s manjom distorzijom, M1. U slučaju trovalentnog željeza, veće vrijednosti kvadripolnog cijepanja (dublet 3; 1,54 mm/s) upućuje na zauzetost oktaedarskog položaja veće distorzije, M3, dok manje vrijednosti kvadripolnog cijepanja za dublet 2 (0,89 mm/s) na oktaedarski položaj manje distorzije, M1. Odgovarajuće atribucije podataka iz ovog rada, te odabranih literaturnih navoda su prikazane sivo osjenčanim poljima (slika 142). Ako bi se u obzir uzeli podatci te interpretacija za ferriallanit (**KARTASHOV *et al.*, 2002**), atribucija dubleta bi se trebala rasporediti na sva tri oktaedrijska položaja: M1, M2 i M3 (slika 142; strelicama naznačena razlika u atribuciji). No, prilikom razmatranja o atribuciji prema **KARTASHOV *et al.* (2002)** treba imati na umu da je udio Fe iona kod ferriallanita veći nego kod allanita, te je nužno akomodirati katione Fe na sva tri oktaedrijska položaja. Nasuprot, udio Fe iona kod allanita (tablica 11) je u usporedbi s ferriallanitom manji, te se kationi mogu akomodirati isključivo na predviđenim oktaedrijskim položajima M1 i M3.



Slika 142. Hiperfina parametri (centralni pomak i kvadripolno cijepanje) za uzorak ALN1, nežaren i žaren na zraku (na 400 i 650°C kroz 24 h), te usporedba i atribucija parametara prema navedenoj literaturi; 1 - **MALCZEWSKI & GRABIAS (2008)**; 2 - **DOLLASE (1973)**; 3 - **ŠKODA *et al.* (2012)**; 4 - **NAGASHIMA & AKASAKA (2010)**; 5 - **KARTASHOV *et al.* (2002)**

Omjer $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ u nežarenom uzorku iznosi 0,745 što je proturječno podacima iz literature gdje je omjer $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}} = 0,3$ (DOLLASE, 1971). Također, dominantni kation željeza u kemijskom sastavu allanita bi trebao biti Fe^{2+} na M3 (tablica 1; ARMBRUSTER *et al.* (2006)). Veći udio trovalentnog Fe bi mogao biti posljedica alteracije uzorka tijekom ili nakon metamiktizacije. S obzirom da metamiktini minerali imaju „rahlu“ i poroznu strukturu, time je omogućena apsorpcija većih količina vode koja može imati oksidirajući utjecaj na pojedine elemente. Na alteraciju uzorka upućuje i niža suma oksida dobivena mikroanalizom elektronskom sondom (tablica 10). Omjer dobiven Mössbauerovom spektroskopijom je u suprotnosti s omjerom dobivenim mikroanalizom elektronskom sondom (tablica 10) što je također vjerojatno posljedica nepotpune analize (niža suma oksida), ali i preračuna ukupnog FeO u $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ rezultata mikroanalize elektronskom sondom.

Žarenjem uzorka allanita (ALN1) na 400 i 650°C dolazi do potpune oksidacije Fe^{2+} kationa što je vidljivo iz omjera $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ koji u oba slučaja iznosi 1,000 (tablica 9). Mössbauerov spektar uzorka žarenog na 400°C (ALN1_400_24) tijekom 24 h je naizgled jednostavniji od spektra nežarenog uzorka, a mogu se raspoznati dva dubleta (tablica 9, slika 88). Vrijednosti centralnog pomaka za dublet 2 (0,33 mm/s) i dublet 3 (0,32 mm/s) također ukazuju na Fe^{3+} kation. Vrijednosti za kvadripolno cijepanje oba dubleta (dublet 2: 0,89 mm/s; dublet 3: 1,48 mm/s) se mogu atribuirati oktaedrijskom položaju M1 (slika 142). S obzirom da po definiciji u allanitu Fe ione nužno akomodiraju M3 položaji, diskutabilna je točnost ove atribucije. Uzimajući u obzir da u Mössbauer studiji utjecaja oksidacije na allanit, DOLLASE (1973) nije zamijetio promjenu u omjeru $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{uk}}$, koji je za nežareni, te uzorak žaren na 370°C bio isti te iznosio 0,32, može se pretpostaviti da ni u ovoj analizi nije došlo do potpune oksidacije Fe^{2+} kationa, ali da je zbog vrlo bliskih položaja tj. preklapanja dubleta uzrokovanih distorzijom oktaedrijskih položaja, te djelomično promijenjenim oksidacijskim stanjem željezovih iona bilo nemoguće razlučiti dodatne dublete koji bi potvrdili postojanje željezovih iona na M3 položaju.

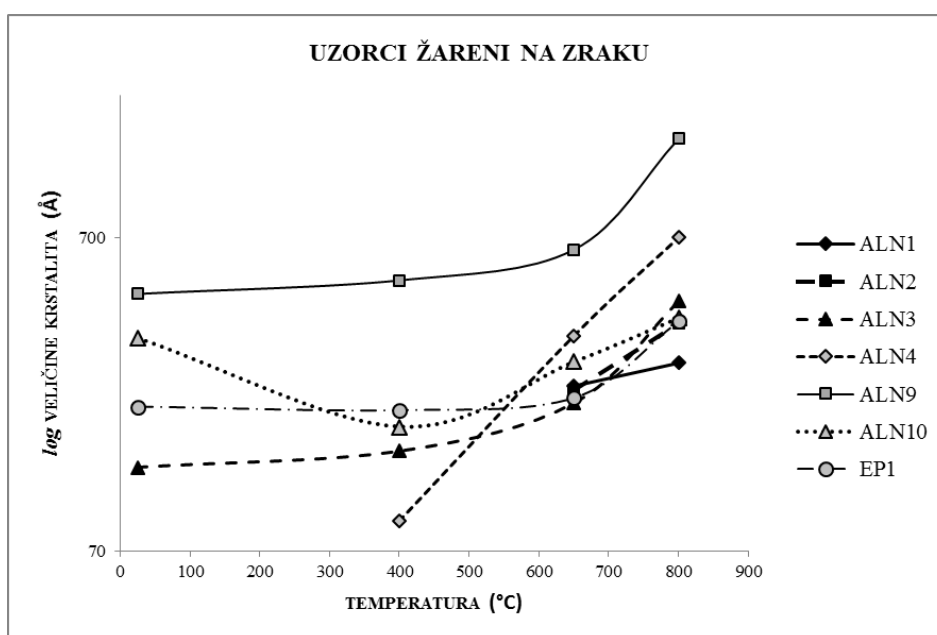
Spektar uzorka žarenog na 650°C se sastoji od 3 dobro razlučena dubleta, od kojih se dva s vrijednostima CP = 0,296 (dublet 2) i 0,326 (dublet 3), te KC = 0,88 (dublet 2) i 1,44 (dublet 3) mogu atribuirati Fe^{3+} kationima na M1, a treći s vrijednostima CP = 0,36, te KC = 2,10 Fe^{3+} kationu na M3 (tablica 9, slika 142).

Također je analizom Mössbauerovog spektra moguće uočiti i postojanje željezovog iona čije se vrijednosti centralnog pomaka (0,3056 – 0,4088 mm/s) i kvadripolnog cijepanja (-0,208 – (0,21) mm/s) znatno razlikuju od vrijednosti željeza u kristalnoj strukturi allanita (tablica 9,

slika 88), a što ukazuje na drukčiju koordinaciju željezovih kationa, te njihovu pripadnost fazi hematita, Fe_2O_3 . S obzirom da je hematit uočen i u nežarenom, a ne samo u žarenom uzorku, a imajući u vidu osjetljivost analitičke metode, možemo zaključiti da pojava ove faze nije vezana uz oksidaciju i raspad kristalne strukture, već uz manje mehaničko onečišćenje samog uzorka.

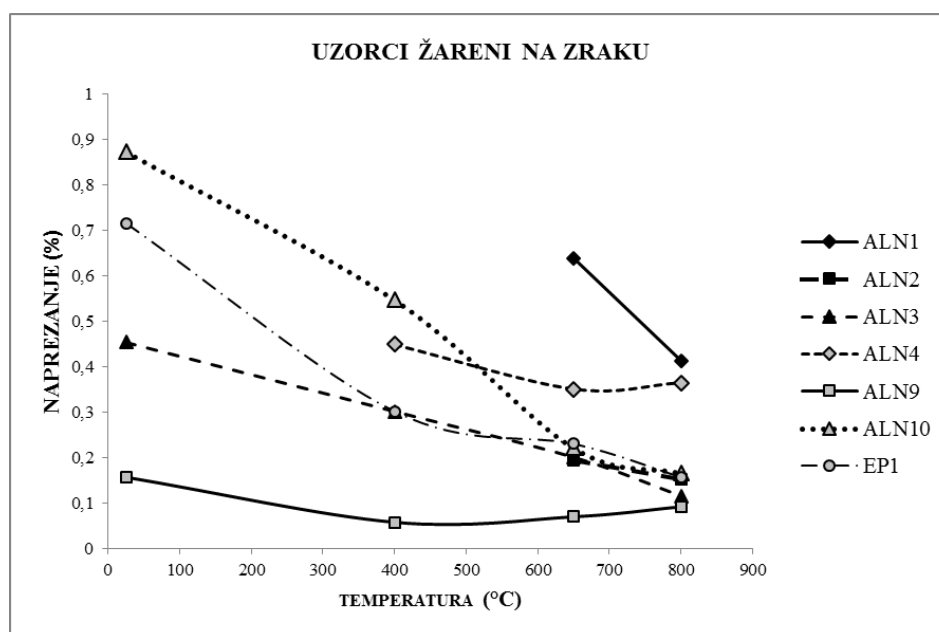
Praćenjem promjene veličine kristalita i naprezanja u kristalnoj strukturi je, uz praćenje promjena parametara jedinične ćelije istraživanih uzoraka, još jedan način na koji možemo pratiti rekristalizaciju metamiktinih minerala.

Zamjetan je ujednačen trend u promjeni veličine kristalita prilikom rekristalizacije za sve žarene uzorke s povećanjem temperature, a prema kojem se dani parametar povećava (tablica 8, slika 143). Za nežarene uzorke koji pokazuju potpunu metamiktiziranost strukture, te difrakcijski maksimumi nisu uočljivi na difraktogramima, a koji bi poslužili za izračun (ALN1, ALN2, ALN4; slike 4, 13 i 22, redom), nije bilo moguće izračunati veličinu kristalita. S druge strane, za nežarene uzorke koji pokazuju djelomično metamiktiziranu strukturu, bilo je moguće izračunati veličinu kristalita (ALN3, ALN10, EP1; slike 17, 35 i 39, redom) unatoč malom broju difrakcijskih maksimuma. Iznimka od pretpostavljenog obrasca ponašanja je uzorak ALN10 čija vrijednost veličine kristalita za nežareni uzorak odstupa, a što se može pripisati povećanom utjecaju metamiktinog matriksa, te nedostatku difrakcijskih maksimuma za izračun.



Slika 143. Promjena veličine kristalita rekristaliziranih uzoraka u ovisnosti o temperaturi žarenja allanita na zraku

Osim veličine kristalita, trend promjene napreznja u kristalnoj strukturi uzoraka je također indikativan po pitanju rekristalizacije. Tako nežareni metamiktne (bilo djelomično bilo potpuno metamiktne) uzorci pokazuju relativno veliko napreznja u kristalnoj strukturi (tablica 8, slika 144). Trend ponašanja napreznja u kristalnoj strukturi tijekom žarenja slijedi uobičajeni obrazac (ČOBIĆ *et al.*, 2010), a u smjeru smanjivanja napreznja (slika 144). Takav obrazac ponašanja je posljedica uređivanja kristalne strukture tijekom rekristalizacije. Slično kao i kod izračuna veličine kristalita, za potpuno metamiktne nežarene uzorke (ALN1, ALN2, ALN4; slike 4, 13 i 22, redom) nije bilo moguće izračunati napreznja u kristalnoj strukturi zbog nedostatka difrakcijskih maksimuma, dok je za djelomično metamiktne uzorke (ALN3, ALN10, EP1; slike 17, 35 i 39, redom) izračun bio moguć, te u skladu s uobičajenim obrascima uz neznatna odstupanja (slika 114).



Slika 144. Promjena napreznja u kristalnoj strukturi rekristaliziranih uzoraka u ovisnosti o temperaturi žarenja allanita na zraku

Promjene parametara jedinične ćelije uzorka ALN9 su ponešto drukčije u odnosu na ostale uzorke. Naime, nežareni uzorak ALN9 pokazuje postojanje kristalne strukture (slika 33) očitovano intenzivnim te uskim difrakcijskim maksimumima. Prilikom žarenja na zraku na 400°C dolazi do blagog povećanja volumena jedinične ćelije koji se daljnjim žarenjem na 650 i 800°C smanjuje, u skladu s trendovima koji pokazuju metamiktne uzorci prilikom rekristalizacije (tablica 8, slika 140). Nasuprot tome, parametar c se tijekom žarenja na 400°C

blago povećava, a potom se na višim temperaturama smanjuje (slika 141) što je suprotno očekivanjima za procese rekristalizacije metamiktinih uzoraka. Vrijednost za veličinu kristalita uzorka ALN9 značajno odstupa od apsolutnih vrijednosti za ostale uzorke (slika 143), a s obzirom da uzorak ALN9 pokazuje (uz uzorak ALN11) najviši stupanj kristaliniteta od svih uzoraka (slika 33), te veći broj difrakcijskih maksimuma potrebnih za izračun, i za očekivati je veću veličinu kristalita nežarenog uzorka. No, bez obzira na dani rezultat, prilikom žarenja, uzorak pokazuje rekristalizaciju u skladu s obrascem ponašanja ostalih djelomično ili potpuno metamiktinih uzoraka, a u smjeru povećanja veličine kristalita (slika 143). Ako uzmemo u obzir trend naprezanja u kristalnoj strukturi uzorka ALN9, zamjetno je da se s povišenjem temperature naprezanje povećava (slika 144).

Neujednačenost ponašanja parametara jedinične ćelije za uzorak ALN9 vjerojatno proizlazi iz činjenice da se kristalna struktura uzorka „pobudi“ unošenjem dodatne energije u sustav u vidu povišene temperature žarenja. Povećanje veličine kristalita je u skladu s (re)kristalizacijom uzorka, a s obzirom da postoje strukturni obrasci u nežarenom uzorku, ona se vjerojatno odvija putem mehanizma epitaksijalnog rasta. Nasuprot tome, naprezanja u kristalnoj strukturi se povećava s povećanjem temperature žarenja, što je isto tako za očekivati kod unošenja energije u uređeni sustav. Također, nepotpuni raspad kristalne strukture žarenjem na 900°C tj. ostatci kristalne strukture allanita na danoj temperaturi što kod ostalih uzoraka nije zamijećeno, ukazuje na originalno nemetamiktini uzorak koji je u određenoj mjeri stabilan, te relativno otporan procesima oksidacije i dehidroksilacije i pri visokim temperaturama. Navedeni rezultati, upućuju da kristalna struktura nežarenog uzorka ALN9 nije oštećena unatoč sadržaju Th u kemijskom sastavu (tablice 10 i 11) što je vjerojatno posljedica manje starosti uzorka, a tijekom koje uzorak nije primio dovoljnu dozu zračenja koja bi uzrokovala oštećenja.

UZORCI ŽARENI NA 900°C

Žarenjem na 900°C dolazi do raspada kristalne strukture svih uzoraka, neovisno o početnom stupnju metamiktizacije ili tijeku rekristalizacije. Kristalne strukture se raspadaju na smjesu jednostavnijih oksida (cerijanit, hematit), silikata (anortit), te fosfata (britholit - $\text{Ca}_2(\text{Ce,Ca})_3(\text{SiO}_4,\text{PO}_4)_3(\text{OH,F})$). Cerijanit i hematit su dominantne faze tijekom raspada kristalne strukture na 900°C, anortit i britholit podređene, s tim da britholit nije zamijećen prilikom raspada tri uzorka: ALN3, ALN7 i EP1. Jedino je kod dobro kristaliziranog uzorka ALN9

zamijećeno, uz ostale napomenute faze, da još uvijek postoje ostatci allanitne kristalne strukture.

UZORCI ŽARENI NA 1050°C

Žarenje svih uzoraka na 1050°C dovodi do potpunog raspada kristalnih struktura na komponente identične onima koje nastaju raspadom na 900°C, no bez ostataka allanitne kristalne strukture. Također, u odnosu na raspad kristalne strukture žarenjem na 900°C, britholit se pojavljuje i kod uzoraka ALN3, ALN7 i EP1, dok se kod ostalih uzoraka udio britholitne faze povećava. Kao dominantne faze prilikom raspada kristalne strukture allanita na temperaturama >1000°C, u literaturi se također navode cerijanit (LIMA-DE-FARIA, 1964, MITCHELL, 1966, VANCE & ROUTCLIFFE, 1976) i hematit (VANCE & ROUTCLIFFE, 1976, JANECEK & EBY, 1993), ali i anortit (MITCHELL, 1966, JANECEK & EBY, 1993) i britholit (LIMA-DE-FARIA, 1964, VANCE & ROUTCLIFFE, 1976, JANECEK & EBY, 1993).

TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA UZORAKA ŽARENIH NA ZRAKU

Krivulje termogravimetrijske analize svih uzoraka pokazuju značajan gubitak mase koji se kreće u rasponu od 1,69% (za uzorak ALN11) do najviše 9,76%, (uzorak ALN8), a koji možemo povezati s nekoliko simultanih procesa (slike 128 - 139). Gubitak mase je prvenstveno povezan s dehidratacijom uzoraka. Nežareni uzorak ALN8 pokazuje visoki stupanj metamiktosti, ali i alteracije (slika 31) što ga čini podložnijim hidratizaciji tijekom ili nakon metamiktizacije samog uzorka, a poglavito tijekom alteracija, te je za očekivati da će gubitak mase vezan uz dehidrataciju za ovaj uzorak i biti najveći. Nasuprot tome, uzorak ALN11 pokazuje visoki stupanj kristaliniteta (slika 37), što je u skladu s najmanjim gubitkom mase vezanim uz dehidrataciju.

Iz krivulja gubitka mase sa stupnjem zagrijavanja uzoraka (krivulja derivirane mase u %/°C), zamjetan je prvi značajniji gubitak mase u rasponu 400 – 600°C s maksimumom na ~500°C za većinu uzoraka, dok je taj maksimum za uzorak ALN7 na oko 600°C, a za tri uzorka (ALN10, ALN11 i EP1) se ne pojavljuje. Iz opaženog se može zaključiti da se u ovom rasponu temperatura odvija potpuna dehidratacija uzoraka vezana uz apsorbiranu i metamiktnu vodu kao dominantan proces. Na približno istim temperaturama odvija se i djelomična rekristalizacija, a što je jasno iz analize difrakcijom rentgenskih zraka (slike 4, 13, 17, 22, 31, 33, 35 i 38) koja je egzotermni

proces, te vjerojatno i oksidacija (slika 88), isto tako egzotermni proces. S obzirom da na DSC krivuljama nije moguće jasno uočiti egzotermne maksimume u spomenutom rasponu, dapače prije bi se dalo naslutiti da se pojavljuju endotermni unatoč činjenici da su vrlo slabog intenziteta (npr. slika 136), dominantan proces je dehidratacija, a što indirektno potvrđuje djelomičnu rekristalizaciju uzoraka, te upućuje na činjenicu da oksidacija moguće nije potpuna na ovim temperaturama. Za većinu uzoraka je vidljiv drugi značajniji (nešto veći – slike 128 - 131, te 137 - 139; ili nešto manji – slike 132 - 136) gubitak mase na temperaturama većim od 800°C, a čemu prethodi, uglavnom dosta široki, egzotermni maksimum (slike 128 - 139), a koji se pojavljuje na oko 800°C. Egzotermni maksimum je kod svih uzoraka povezan s procesima potpune oksidacije: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ i $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$, prilikom čega nastaju hematit, Fe_2O_3 i cerijanit, CeO_2 , a s čijim nastankom je povezano potpuno otpuštanje OH^- , te istovremeni početak raspada kristalne strukture na smjesu oksida, te silikata i fosfata što se očituje u povećanom i postupnom gubitku mase.

VIBRACIJSKA SPEKTROSKOPIJA UZORAKA ŽARENIH NA ZRAKU

IR spektri nežarenih uzoraka allanita se odlikuju pojavljivanjem vrpce isključivo u području „otiska prsta“, ispod 1200 cm^{-1} , i to uglavnom s dvije dosta široke vrpce (slike 44a, 52a, 55a, 59a, 60a, 61a, 65a, 66a, 67a, 68a, 69a i 70a). Široka vrpca većeg intenziteta se pojavljuje na valnim brojevima $\sim 920 \text{ cm}^{-1}$ (označena rednim brojem 3 na gore navedenim slikama i u PRILOZIMA 11-21), dok se ona slabijeg intenziteta pojavljuje na $\sim 440 \text{ cm}^{-1}$ (označena rednim brojem 9). Vrpca 8 se također pojavljuje na spektrima svih nežarenih uzoraka ($\sim 500 \text{ cm}^{-1}$) u vidu „ramena“ vrpce 9 (slike slike 44a, 52a, 55a, 59a, 60a, 61a, 65a, 66a, 67a, 68a i 70a, prilozi 10 – 20, te 22). Jedino je u slučaju uzorka ALN11 vrpca 8 samostalna, te većeg intenziteta od vrpce 9 (slika 69a, PRILOG 21.1).

Osim vrpce 3 i 9, na pojedinim spektrima nežarenih uzoraka se uočavaju neke dodatne vrpce. Tako se vrpca 2 pojavljuje kod većeg dijela uzoraka na višim valnim brojevima nego vrpca 3 ($\sim 1030 \text{ cm}^{-1}$) kao zasebna vrpca jakog intenziteta (slika 69; PRILOG 21.1) kod uzorka ALN11, a koji pokazuje najviši stupanj kristaliniteta (slika 37) ili kao „rame“ vrpce 3 manjeg (uzorci ALN3 (slika 55a, PRILOG 13.1), ALN10 (slika 68a, PRILOG 20.1) i EP1 (slika 70a, PRILOG 20) ili većeg (uzorci: ALN5 - slika 60a, PRILOG 15.1; ALN6 – slika 61a, PRILOG 16.1; ALN8 – slika 65a, PRILOG 18.1; ALN9 – slika 67a, PRILOG 19.1) intenziteta nego vrpce 3. Vrpca 4 se pojavljuje valnim brojevima $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$ u vidu „ramena“ (uzorci: ALN8 - slika 66a, PRILOG 18.1; ALN10 –

slika 68a, PRILOG 20.1; EP1 – slika 70a, PRILOG 22.2) ili kao zasebne vrpce (uzorci: ALN9 – slika 67a, PRILOG 19.1; ALN11 - slika 69a, PRILOG 21.1). Vrpce 6 ($\nu = \sim 640 \text{ cm}^{-1}$) i 7 ($\nu = \sim 580 \text{ cm}^{-1}$) se uočavaju isključivo na spektrima uzoraka ALN3 (slika 55a, PRILOG 13.1), ALN9 (slika 67a, PRILOG 19.1), ALN11 (slika 69a, PRILOG 21.1) i EP1 (slika 70a, PRILOG 22.2) kao zasebne vrpce nešto nižeg intenziteta. Obilježje IR spektara svih nežarenih uzoraka su dakle minimalno dvije relativno široke vrpce u području „otiska prsta“, ali koje se odlikuju većim brojem tzv. „ramena“ bilo na višim ili nižim valnim brojevima najjače vibracijske vrpce što se najbolje može iščitati iz usporednih prikaza širina i položaja vrpce u danim spektrima (PRILOZI 10-22). Pojavljivanje relativno velikog broja „ramena“ je zapravo preklapanja vrpce, a što je posljedica varijacija vibracijskih frekvencija uzrokovanih supstitucijama iona različitih masa i različitih ionskih radijusa na više različitih kationskih položaja.

Iz opaženog se može zaključiti da uzorci koji pokazuju najviši stupanj uređenja kristalne strukture duljeg dometa (eng. *long-range ordering*), a to su ALN9 (slika 33) i ALN11 (slika 37), također pokazuju i najviši stupanj uređenja kristalne strukture kratkog dometa (eng. *short-range ordering*) što je vidljivo iz najvećeg broja, te najbolje razlučenih vrpce (slike 67a i 69a). Djelomično metamiktne uzorci, npr. ALN3 također ukazuju na djelomično uređenu kristalnu strukturu kratkog dometa, a koja se očituje u vrpcama s brojnim izraženim „ramenima“ (slika 55a), za razliku od dijela uzoraka koji ne pokazuju značajnije uređenje kristalne strukture niti dugog, a uglavnom niti kratkog dometa (npr. ALN4 – slike 22 i 59a). Ipak, pojedini uzorci naizgled potpuno metamiktne, kao npr. uzorak ALN6 (slika 26).

Usporedbom IR spektara nežarenih uzoraka sa spektrima iz literature (MOENKE, 1962, FARMER, 1974), može se zaključiti da se radi o allanitu.

Trend postupne rekristalizacije se može uočiti kroz pojavu, te promjene u širini te intenzitetu vrpce vidljivih na IR spektrima, a što je u literaturi već zabilježeno kao potvrda rekristalizacije kratkog dometa (eng. *short-range*) u potpuno metamiktnom matriksu kako kod allanita (MINGSHENG & DIEN, 1987, JANECEK & EBY, 1993, BEIRAU *et al.*, 2011), tako i kod drugih minerala npr. cirkona (ZHANG & SALJE, 2001). Položaj vibracijskih vrpce prilikom rekristalizacije blago varira, te nije indikativan u određivanju stupnja rekristalizacije.

Na istraživanim uzorcima žarenim na zraku, rekristalizaciju je najlakše pratiti kroz razvoj vrpce 2, 3, 6, 7, 8 i 9. Navedene vrpce postaju intenzivnije te se bolje razlučuju s porastom temperature žarenja, no uglavnom ne dolazi do potpunog razdvajanja tj. preklapanje bliskih vrpce je još uvijek značajno. Osim toga, kod uzoraka koji su i nežareni pokazivali veći stupanj

kristaliniteta (npr. ALN9 –slika 67a) rekristalizacija se odvija u većem stupnju, što znači da su vrpce puno bolje razlučene i intenzivnije nego kod uzoraka koji su originalno pokazivali niži stupanj kristaliniteta odnosno viši stupanj metamiktosti (npr. ALN1 – slika 44a).

Zasada nije provedena potpuna atribucija vrpci spektara minerala grupe epidota (LIEBSCHER, 2004), no okvirno se pojedine vrpce mogu pripisati pojedinim vibracijama. Vrpce na valnim brojevima iznad 820 cm^{-1} se mogu pripisati vibracijama SiO_4 i Si_2O_7 funkcionalnih grupa, prema usporedbi s drugim sorosilikatima kao npr. lawsonitom (LE CLÉAC'H & GILLET, 1990), ali i mineralima grupe epidota (LANGER & RAITH, 1974). S obzirom da kristalne strukture srodnih minerala grupe epidota i minerala zoisita razlikuju oktaedrijski položaji (DOLLASE, 1968), razlike u IR spektrima tih minerala mogu poslužiti za indirektnu atribuciju vibracijskih vrpce spektara. Stoga se vibracije u IR spektrima epidota u rasponu $820 - 700\text{ cm}^{-1}$ i $540 - 320\text{ cm}^{-1}$ mogu pripisati vibracijama M – O unutar oktaedara, a u rasponu $700 - 550\text{ cm}^{-1}$ također vibracijama unutar SiO_4 i Si_2O_7 funkcionalnih grupa. Nasuprot zaključcima LANGER & RAITH (1974), BRADBURY & WILLIAMS (2003) pripisuju vrpca na valnim brojevima $\sim 650\text{ cm}^{-1}$ ili Si-O vibracijama svijanja ili Al-O vibracijama istezanja.

Tako se vibracijske vrpce 2, 3, 4 i 5, u skladu s literaturom, mogu atribuirati Si-O vibracijama istezanja i svijanja SiO_4 i Si_2O_7 funkcionalnih grupa. Vrpce 7 – 11 se mogu atribuirati vibracijama M – O oktaedara, dok se vrpca 6 može atribuirati ili Si-O vibracijama svijanja ili Al-O vibracijama istezanja.

STRENS (1964) je uočio da vibracijske vrpce u rasponu $1102 - 884\text{ cm}^{-1}$ ovise o udjelu Fe u sastavu epidota, a LIEBSCHER (2004) ustanovio da se intenzitet vrpce na $\sim 1076\text{ cm}^{-1}$, a koja odgovara vibracijskoj vrpci 2, povećava s višim udjelom željeza. Vrpca 2 se stoga prema literaturi može atribuirati vibraciji asimetričnog istezanja $\nu_{\text{as}} = \text{Si-O-Si}$ (LANGER & RAITH, 1974, LE CLÉAC'H & GILLET, 1990, BRADBURY & WILLIAMS, 2003), a koja je, imajući na umu da se Fe^{3+} akomodira na M3 položaj u kristalnoj strukturi epidota (ARMBRUSTER *et al.*, 2006), povezana sa sadržajem Fe^{3+} najvjerojatnije preko Si2-O8-M3 mosta (LIEBSCHER, 2004). Naime, s obzirom da vrpce koje odgovaraju vrpci 2 u potpunosti nedostaju iz spektara uzoraka klinozoisita koji ne sadrže Fe, a s povećanjem udjela Fe, povećava se i intenzitet vrpce, jasno je da je i vrpca 2 rezultat Si-O veze povezane sa susjednim oktaedrom na kojem se pojavljuje Fe, a što je najvjerojatnije oktaedar M3 (BRADBURY & WILLIAMS, 2003). Stoga se može zaključiti da je riječ o vezi Si2-O8-M3, te da je evolucija vrpce 2 rezultat uređenja kristalne strukture povezane s uređenjem M3 oktaedra. Osim vibracijske vrpce 2, moguće je da je i vrpca

6 direktno povezana s uređenjem M3 oktaedra prilikom rekristalizacije. Naime, već je napomenuto da se vrpca 6 uočava isključivo na spektrima uzoraka koji nežareni pokazuju ili uređenu (ALN9 – slike 33 i 67a; ALN11 - slike 37 i 69a) ili djelomično kristaliziranu/metamiktanu (ALN3 – slike 4 i 44a; EP1 – SLIKE 38 i 70A) kristalnu strukturu, a na kojima je i vrpca 2 relativno dobro uočljiva. Intenzitet obje vrpce se s povišenjem temperature žarenja kod većine uzoraka povećava (slike 44, 52, 55, 59, 66, 67, 68 i 70), uz iznimku uzoraka ALN5, ALN6 i ALN7 (slike 60, 61 i 65, redom) koji žarenjem na zraku ne rekristaliziraju u allanit. Iz opaženog bi se moglo zaključiti da vrpca 6 odgovara vibracijama vezanim uz M3 oktaedar, a što bi potvrdilo atribuciju vrpce na odgovarajućim valnim brojevima kod klinozoisita Al-O vibracijama (**BRADBURY & WILLIAMS**, 2003), a koja bi u slučaju allanita odgovarala Fe²⁺- O vibracijama. Dodatna potvrda da bi se moglo raditi o M3 oktaedru, a ne M1 ili M2 leži u činjenici da je prilikom oksidacije izazvane žarenjem najviše zamjetno skraćivanje M3-O veza (**BONAZZI & MENCHETTI**, 1994), a koje bi moglo rezultirati jačanjem vibracija te razvojem vibracijske vrpce 6 u istraživanim uzorcima. Posredno se stoga može zaključiti da se vibracijske vrpce u rasponu 820 – 700 cm⁻¹, te 540 – 320 cm⁻¹ mogu pripisati prvenstveno vibracijama unutar oktaedra M2, a potom i M1. M2 oktaedar vjerojatno odolijeva bolje metamiktizaciji, te prilikom rekristalizacije prvi podliježe uređenju s obzirom da je to oktaedar s najmanjim stupnjem distorzije, te isključivo akomodira Al (**ARMBRUSTER et al.**, 2006).

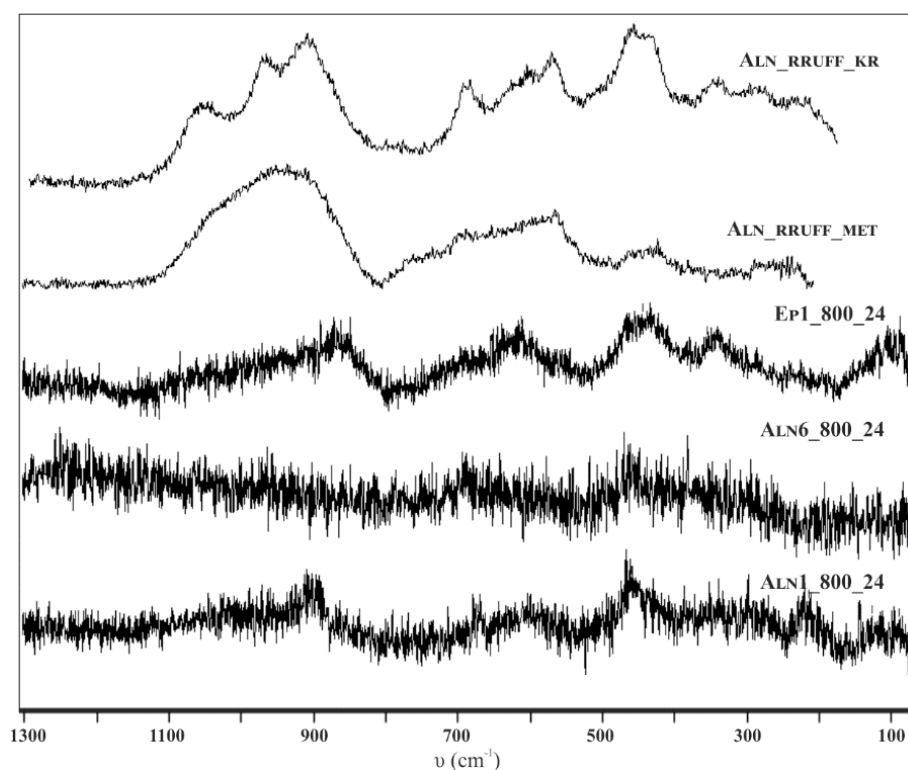
Vrpca 1, koja se nalazi na položajima OH vibracija, se na većini spektara nežarenih uzoraka uočava u obliku vrlo širokog „trbuha“, te se ne može sa sigurnošću tvrditi da se zapravo i radi o vrpce (slike 45, 53, 56, 62 i 71). Jedino se na spektru uzorka ALN11 izražena na valnim brojevima ~ 3080 cm⁻¹ (slika 69).

IR spektri uzoraka žarenih na 900 i 1050°C (slike 44, 52, 55, 59, 60, 61, 65 - 70) pokazuju kompleksnu kombinaciju vrpce koju je vrlo teško pravilno pripisati pojedinim fazama na koje se uzorci raspadaju (PRILOZI 1 - 10) zbog značajnog preklapanja. Okvirno bi se vrpce u području ~500 cm⁻¹ mogle pripisati vibracijama hematita, onima u području ~900 cm⁻¹ vibracijama briholita, a u cijelom snimljenom spektralnom području (400-1300 cm⁻¹) vibracijama anortita (**CHUKANOV**, 2014).

Ramanski spektri nežarenih uzoraka ALN1, ALN6 i EP1 se, slično kao i IR spektri, odlikuju vrlo malim brojem vibracijskih vrpce niskog intenziteta, te velike širine (slike 74, 82 i 85, PRILOZI 23 - 25). Najizraženije vibracijske vrpce koje se mogu opaziti na ramanskim spektrima sva tri nežarena uzorka nalaze se u području 1000 - 900 cm⁻¹ kao široke vrpce relativno niskog

intenziteta, te vrpce niskog intenziteta na vrlo niskim valnim brojevima, $\sim 90 \text{ cm}^{-1}$. Rekristalizacija metamiktinih minerala se u ramanskim spektrima očituje pojavljivanjem vibracijskih vrpca u spektrima žarenih uzoraka, a koje se ne mogu opaziti u spektrima nežarenih uzoraka, te pojačavanjem intenziteta i smanjivanjem širine vrpca koje se mogu opaziti u spektrima nežarenih uzoraka (NASDALA *et al.*, 1995, TOMAŠIĆ *et al.*, 2004, TOMAŠIĆ *et al.*, 2008). Žarenjem na povišenim temperaturama, za uzorke ALN1 i EP1 vrpca u području $1000 - 900 \text{ cm}^{-1}$ se pomiče prema nižim valnim brojevima (najizraženije za uzorke žarene na 800°C gdje se vrpca pomiče na $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$), te se relativno smanjuje širina vrpce, dok za uzorak ALN6 nestaje iz spektra. Isto tako, prilikom rekristalizacije pojavljuju se dodatne vrpce u rasponu $800 - 200 \text{ cm}^{-1}$ od kojih najizraženija široka vrpca u rasponu $420 - 450 \text{ cm}^{-1}$, te $\sim 210 \text{ cm}^{-1}$. Za sada su vrlo rijetka istraživanja minerala podgrupe allanita Ramanovom spektroskopijom (LÓPEZ & FROST, 2015), te je za usporedbu i identifikaciju korištena i RRUFF baza podataka (RRUFF, 2015). Uzevši u obzir napomenutu vrlo oskudnu literaturu vezanu uz Ramanovu spektroskopiju allanita, za atribuciju vrpca pojedinim vibracijama je dodatno korištena literatura za ostale sorosilikate, prvenstveno epidot (WANG *et al.*, 1994), klinozoisit (LE CLÉAC'H *et al.*, 1988) te lawsonit (LE CLÉAC'H & GILLET, 1990).

Usporedni spektri sva tri uzorka žarena na 800°C s uzorcima allanita iz RRUFF baze podataka (slika 145; metamiktini uzorak ALN_RRUFF_MET (inv. br. RO60418) i uzorak s uređenom strukturom ALN_RRUFF_KR (inv. br. RO70246); (RRUFF, 2015)) ukazuju na vrlo dobru podudarnost spektara.



Slika 145. Usporedni ramanski spektri uzoraka ALN1, ALN6 i EP1 žarenih na 800°C na zraku s netretiranim uzorcima ALN_RRUFF_MET (metamiktni uzorak) i ALN_RRUFF_KR (s neoštećenom kristalnom strukturom) iz RRUFF baze (RRUFF, 2015)

Vibracijske vrpce u rasponu 1100 – 800 cm^{-1} se mogu pripisati Si-O vibracijama istezanja (LE CLÉAC'H & GILLET, 1990, LÓPEZ & FROST, 2015), dok u rasponu 750 - 350 cm^{-1} Si-O-Si vibracijama svijanja, a na nižim valnim brojevima se mogu pripisati vibracijama rešetke (350 - 150 cm^{-1}) (LÓPEZ & FROST, 2015). U usporedbi sa spektrom epidota koji pokazuje potpuni nedostatak vrpce u rasponu 820 – 600 cm^{-1} (WANG *et al.*, 1994), rekristalizacija allanita ukazuje na blago povećanje intenziteta vrpce upravo u ovom rasponu (slike 74, 82 i 85), a također i spektri netretiranih uzoraka allanita iz baze, kako metamiktnog tako i onog s uređenom strukturom, pokazuju postojanje vibracijskih vrpce u danom rasponu (slika 145). Ramanske vrpce u ovom rasponu bi se mogle povezati s vibracijama M – O oktaedrijskih položaja s obzirom da akomodiraju različite katione kod epidota i allanita. Također se može zamijetiti da su vrpce u cijelom spektralnom području za uzorak ALN_RRUFF_KR bolje razlučene, te se razdvajaju, dok je u spektrima metamiktnih uzoraka razdvajanje vrpce zamjetno slabije što ukazuje na, unatoč rekristalizaciji duljeg dometa u slučaju žarenih uzoraka, slabiju rekristalizacije pri čemu se ne mogu razlučiti pojedine vibracije. Pri žarenju uzorka ALN1 na zraku na 800°C pojavljuje se dodatna faza, cerijanit (slika 12), dok kod uzorka ALN6, uopće ne dolazi do rekristalizacije kristalne strukture allanita, već isključivo kristalizira cerijanit (slika

26). Najjača vibracijska vrpca cerijanita u Ramanovoj spektroskopiji se nalazi na $\sim 460\text{ cm}^{-1}$ (KERAMIDAS & WHITE, 1973, WEBER *et al.*, 1993), no uzevši u obzir da se u istom području nalaze i vibracijske vrpce allanita, gotovo je nemoguće atribuirati vrpce fazi cerijanita, čak i za uzorak ALN6. Što se tiče vrpce na najnižim valnim brojevima, $\sim 80\text{ cm}^{-1}$, zabilježene su u literaturi za klinozoisit, ali nisu pripisane određenim vibracijama (LE CLÉAC'H *et al.*, 1988).

5.2. REKRISTALIZACIJA U UVJETIMA INERTNE I REDUKTIVNE ATMOSFERE

(Re)kristalizacija svih istraživanih uzoraka se također odvija i u inertnim i reduktivnim uvjetima, na vrlo sličan način rekristalizaciji uzoraka žarenih na zraku.

UZORCI ŽARENI NA 650°C

Ponašanje uzoraka žarenih na 650°C u inertnim i reduktivnim uvjetima također se, kao i kod uzoraka žarenih na zraku, odvija u dva smjera: ili djelomično rekristaliziraju u allanit bez pojave dodatnih faza (uzorci: ALN1, ALN2, ALN3, ALN4, ALN9, ALN10, EP1; slike 5, 14, 18, 23, 34, 36 i 39, redom) ili se ne odvijaju nikakvi procesi tj. difraktogrami su identični onima nežarenih uzoraka (uzorci ALN5, ALN6, ALN7; slike 25, 27 i 30, redom). Prilikom rekristalizacije uzorka ALN8 (slika 32) se i ovom slučaju pojavljuje faza cerijanita već pri ovako niskim temperaturama žarenja, a što je rezultat alteracije kemijskog sastava.

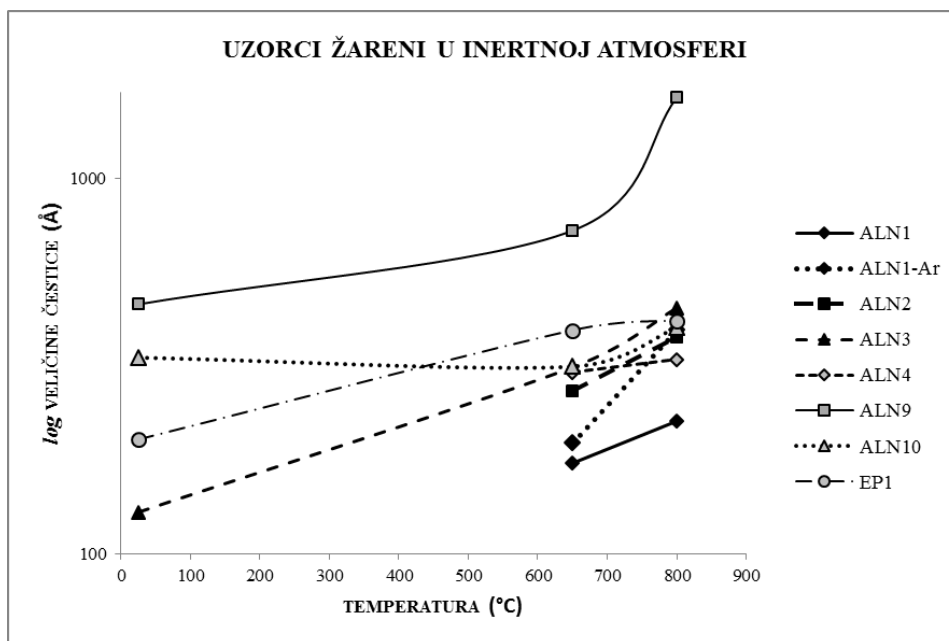
Uzorak ALN1 je žaren u strujama argona i dušika kao medijima inertne atmosfere, no razlika u parametrima jediničnih ćelija, te veličine kristalita i naprezanja u strukturi je vrlo mala.

UZORCI ŽARENI NA 800°C

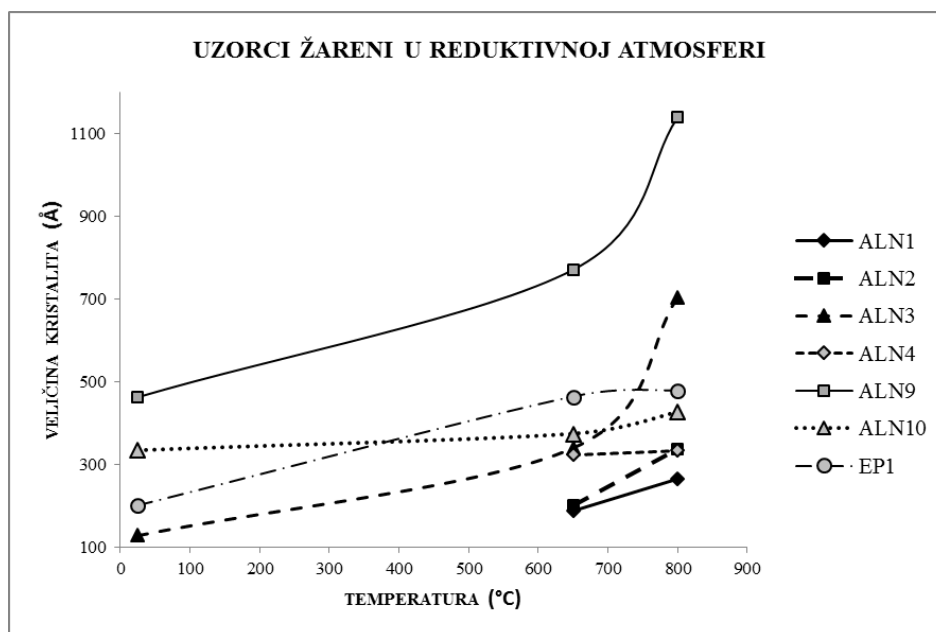
Uzorci allanita žareni na 800°C općenito pokazuju sličan karakter rekristalizacije kao i uzorci žareni na zraku (ALN1, ALN2, ALN3, ALN4, ALN5, ALN6, ALN7, ALN8, ALN9, ALN10, EP1; slike 5, 14, 18, 23, 25, 27, 30, 32, 34, 36 i 39, redom), no uz jednu značajnu razliku, a to je da se cerijanit, te poglavito hematit pojavljuju u podređenoj mjeri. Naime, žarenjem u inertnim uvjetima, cerijanit se pojavljuje isključivo kod uzoraka ALN5, ALN6, ALN7 i ALN8 (slike 25, 27, 30 i 32, redom), koji i prilikom žarenja ili kristaliziraju isključivo u cerijanit (+ hematit: uzorci ALN5, ALN6, ALN7) ili prilikom rekristalizacije allanita paralelno dolazi do

značajnije kristalizacije cerijanita (ALN8). Vrlo malo cerijanita nastaje rekristalizacijom uzorka ALN2 (slika 14). Prilikom žarenja u reduktivnim uvjetima, obrazac ponašanja uzoraka ALN5, ALN7 i ALN8 je gotovo identičan onome prilikom žarenja u inertnim uvjetima, dok ipak kod uzoraka ALN2 i ALN6 cerijanit kristalizira vrlo podređeno (slike 14 i 27). Nekoliko je uzroka ovakvom ponašanju uzoraka allanita: vrlo malo ili nedostatak sačuvanih relikta originalne kristalne strukture allanita (npr. uzorak ALN6, slika 109), vjerojatna alteracija kemijskog sastava na što nas upućuju niske sume oksida (tablica 10), a čemu su metamiktini minerali iznimno podložni (DEER *et al.*, 1986), značajna oksidacije pojedinih kationa, poglavito Ce^{3+} , ali i Fe^{2+} , tijekom alteracije i/ili metamiktizacije. Uzevši u obzir nabrojane uzroke, jasno je da je prilikom žarenja u inertnim uvjetima rekristalizacija slična onoj postignutoj žarenjem na zraku uz podređenu kristalizaciju cerijanita i hematita, dok dani razlozi u sprezi s reduktivnom atmosferom rezultiraju u još podređenijem stvaranju dodatnih, u pravilu oksidnih faza. Isto tako, treba imati na umu da je moguća i ograničena oksidacija, poglavito Fe^{2+} , čak i tijekom žarenja u inertnim uvjetima (JANECZEK & EBY, 1993). Nemogućnost potpune rekristalizacije i dalje leži u nedovoljnoj količini ostataka originalne kristalne strukture i/ili nedovoljnoj energiji koja bi potaknula rekristalizaciju originalne kristalne strukture u amorfnom matriksu mehanizmom nukleacijskog rasta.

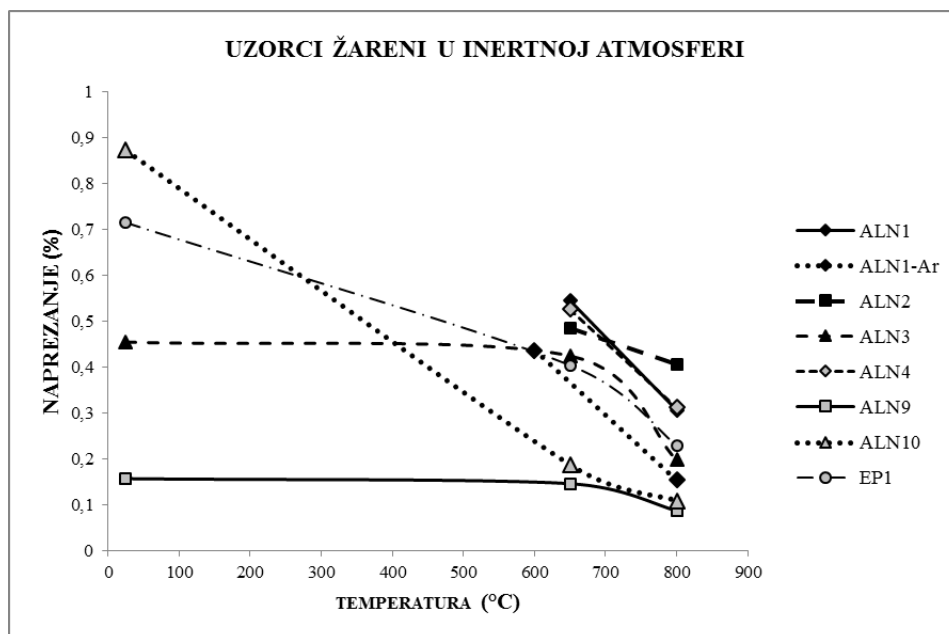
Rekristalizacija uzoraka u inertnoj i reduktivnoj atmosferi se također najbolje prati kroz promjenu veličine kristalita i naprežanja u kristalnoj strukturi. Trend rasta veličina kristalita s porastom temperature žarenja i u inertnim (slika 146) i u reduktivnim uvjetima (slika 147) je vrlo sličan trendu koji prati uzorke žarene na zraku (slika 143). Također, naprežanje u kristalnoj strukturi uzoraka žarenih u inertnoj (slika 148) i reduktivnoj (slika 149) atmosferi je sličan trendu uzoraka žarenih na zraku (slika 144), a u smjeru smanjivanja naprežanja. Opet se može zamijetiti da uzorak ALN9, koji i prije tretiranja pokazuje najviši stupanj uredenosti kristalne strukture, i u ovom slučaju najbolje rekristalizira.



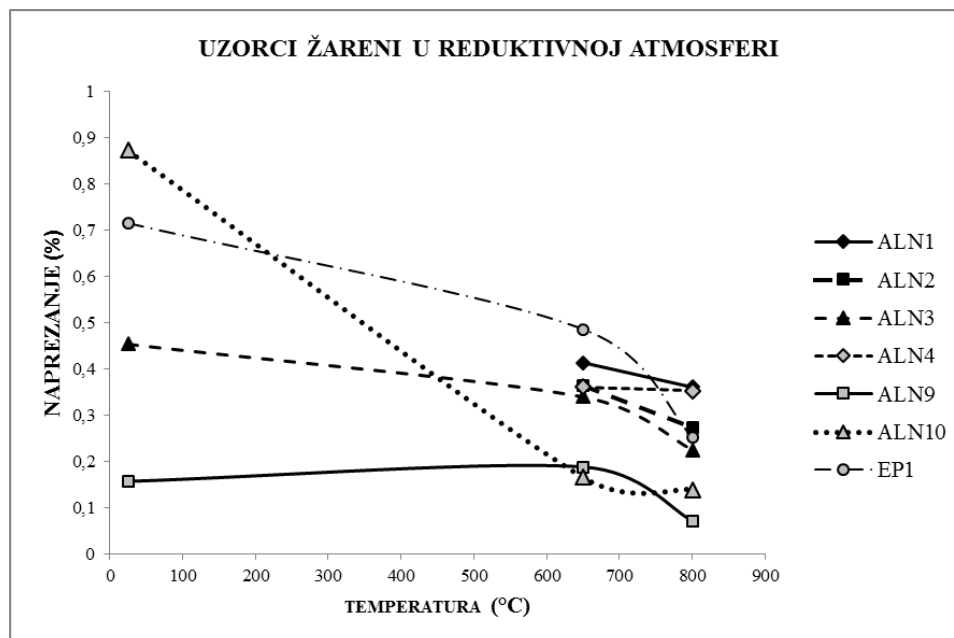
Slika 146. Promjena veličine kristalita rekristaliziranih uzoraka u ovisnosti o temperaturi žarenja allanita u uvjetima inertne atmosfere



Slika 147. Promjena veličine kristalita rekristaliziranih uzoraka u ovisnosti o temperaturi žarenja allanita u uvjetima reduktivne atmosfere



Slika 148. Promjena naprežanja u kristalnoj strukturi rekristaliziranih uzoraka u ovisnosti o temperaturi žarenja allanita u uvjetima inertne atmosfere



Slika 149. Promjena naprežanja u kristalnoj strukturi rekristaliziranih uzoraka u ovisnosti o temperaturi žarenja allanita u uvjetima reduktivne atmosfere

Uzorak ALN1, koji je žaren u struji Ar na 800°C pri tlaku od 50 MPa, pokazuje značajniju rekristalizaciju u odnosu na uzorke žarene u struji N₂ (slika 146). Naime, ALN1 žaren u struji N₂ na 800°C rekristalizira u vidu manjih kristalita (226,3 Å), nego onaj žaren u struji Ar (395,8 Å; tablica 8) što ukazuje na puno veću aktivacijsku energiju. No, s obzirom da rekristalizacija žarenjem na 650°C u struji Ar i N₂ ne pokazuje značajnu razliku (slika 5), osobito ako uzmemo u obzir veličinu kristalita i naprezanje u kristalnoj strukturi (u struji Ar – 197,8 Å; u struji N₂ – 174,9 Å; tablica 8), nema razloga vjerovati da bi isključivo medij u kojem je žarenje provedeno utjecao na rezultat rekristalizacije. Osim atmosfere, razlika u uvjetima žarenja je bila i u tlaku (tablica 3) koji je za uzorak žaren na 800°C u N₂ bio ~ 0,1MPa, dok za onaj žaren u struji Ar 50 MPa. Stoga se može zaključiti da tlak ima značajnu ulogu prilikom procesa rekristalizacije metamiktnih minerala kompleksnih kristalokemijskih karakteristika.

VIBRACIJSKA SPEKTROSKOPIJA UZORAKA ŽARENIH U UVJETIMA INERTNE I REDUKTIVNE ATMOSFERE

Uzorci allanita žareni u uvjetima inertne i reduktivne atmosfere, ukazuju na rekristalizaciju sličnu uzorcima žarenima na zraku i u slučaju rekristalizacije kratkog dometa (eng. *short range*).

Tako se postupna rekristalizacija najbolje prati kroz razvoj vrpce 2, 3, 6, 7, 8 i 9 koje s porastom temperature žarenja postaju intenzivnije, a pojedine vrpce se i razdvajaju, no ne u potpunosti (slike 44b, 52b, 55b, 59b, 60b, 61b, 65b, 66b, 67b, 68b, 69b i 70b). Atribucija vrpce se može provesti u skladu s interpretacijom vrpce za uzorke žarene na zraku. Stoga se vibracijske vrpce 2 – 5 mogu pripisati Si-O vibracijama istezanja i svijanja SiO₄ i Si₂O₇ funkcionalnih grupa, a vrpce 7 – 11 vibracijama M – O oktaedrijskih položaja.

Razlika u rekristalizacija se može vidjeti promatranjem vrpce 6 na primjeru rekristalizacije uzorka ALN1 žarenog na 650°C kroz 24 h u uvjetima reduktivne atmosfere, i u uvjetima inertne atmosfere. Vibracije na valnim brojevima koji odgovaraju vrpce 6 pripisane su vibracijama unutar M3 oktaedrijskog položaja. Naime, vrpca 6 se značajnije razvija u uvjetima reduktivne atmosfere (slika 44b), a što bi mogla biti posljedica redukcije Fe³⁺ → Fe²⁺, te posljedično i uređivanja oktaedrijskog položaja s najvećom distorzijom, M3 na koji se akomodira Fe²⁺, uz ostale katione uključujući i Fe³⁺. Kao potvrda sređivanju kristalne strukture vezane uz M3 oktaedrijski položaj je i veći intenzitet, te bolje razlučivanje vibracijske vrpce 2 koja je vezana uz razvoj vrpce 6.

Postupna rekristalizacija tri uzorka žarena u uvjetima inertne i reduktivne atmosfere analizirana Ramanovom spektroskopijom ukazuje na različite trendove rekristalizacije. Tako uzorak EP1 pokazuje najznačajniju rekristalizaciju (slika 86) poglavito za uzorke žarene u uvjetima reduktivne atmosfere na čijim spektrima se mogu uočiti vrpce većeg intenziteta te manje širine u odnosu na vrpce uzoraka žarenih u uvjetima inertne atmosfere, poglavito u rasponu $650 - 400 \text{ cm}^{-1}$ (PRILOG 25.1). Spektri uzorka ALN6 ne ukazuju na značajniju rekristalizaciju kristalne strukture allanita pojavom intenzivnijih i užih vibracijskih vrpca, a što je u skladu s rezultatima ostalih metoda (slika 83). Isto tako, nisu zamijećene vibracijske vrpce cerijanita, no intenzivnija vrpca se javlja na $\sim 290 \text{ cm}^{-1}$ u spektru uzorka žarenog u reduktivnim uvjetima na 650°C (slika 83), a koja bi se mogla pripisati vibracijama rešetke (LÓPEZ & FROST, 2015). Vibracijske vrpce na valnim duljinama $450 - 200 \text{ cm}^{-1}$ također postaju intenzivnije za uzorak ALN1 (slika 75), a što bi se, kao i kod uzorka ALN6 moglo povezati s vibracijama rešetke tj. značajnijom rekristalizacijom rešetke.

5.3. REKRISTALIZACIJA U HIDROTERMALNIM UVJETIMA

Rekristalizacija uzoraka allanita u hidrotermalnim uvjetima se odvija i na nižim (do 250°C) i na višim ($400 - 800^\circ\text{C}$) temperaturama, no različitim intenzitetom. Na nižim temperaturama je rekristalizacija slaba, dok je na višim puno jačeg intenziteta, te potpuna.

Rekristalizacija uzoraka na nižim temperaturama u hidrotermalnim uvjetima je provedena na temperaturama od $150, 200$ i 250°C kroz $2, 5$ i 24 h, te pri tlaku od $0,1 \text{ MPa}$ (tablica 4). Rezultati analize ne pokazuju trend postupne rekristalizacije kroz promjenu parametara jediničnih ćelija, kao ni kroz promjene veličine kristalita te naprezanja u kristalnoj strukturi (tablica 8, slika 155). Dapače, podatci su nekonzistentni, vrlo vjerojatno zbog malog broja difrakcijskih maksimuma koje je moguće upotrijebiti za računanje danih parametara (slike 6, 7, 8, 15, 16, 19, 20, 40, 41 i 42). Unatoč tome, na difraktogramima je moguće uočiti blago povišenje intenziteta (npr. slika 20), isključivo kod uzoraka koji i nežareni pokazuju ostatke originalne kristalne strukture, kao npr. ALN3 (slika 105). S obzirom da su temperature hidrotermalnih tretmana na nižim temperaturama relativno bliske ($150, 200$ i 250°C), te postoji mogućnost njihove fluktuacije u određenim rasponima, nije neuobičajeno da su rezultati relativno slični za dane temperature, za razliku od uzoraka žarenih na zraku na temperaturama većeg razmaka ($400, 650, 800^\circ\text{C}$) gdje je npr. veličina kristalita rasla s porastom temperature (slika 143). Isto tako, s produljenjem vremena hidrotermalnog tretmana, veća je vjerojatnost

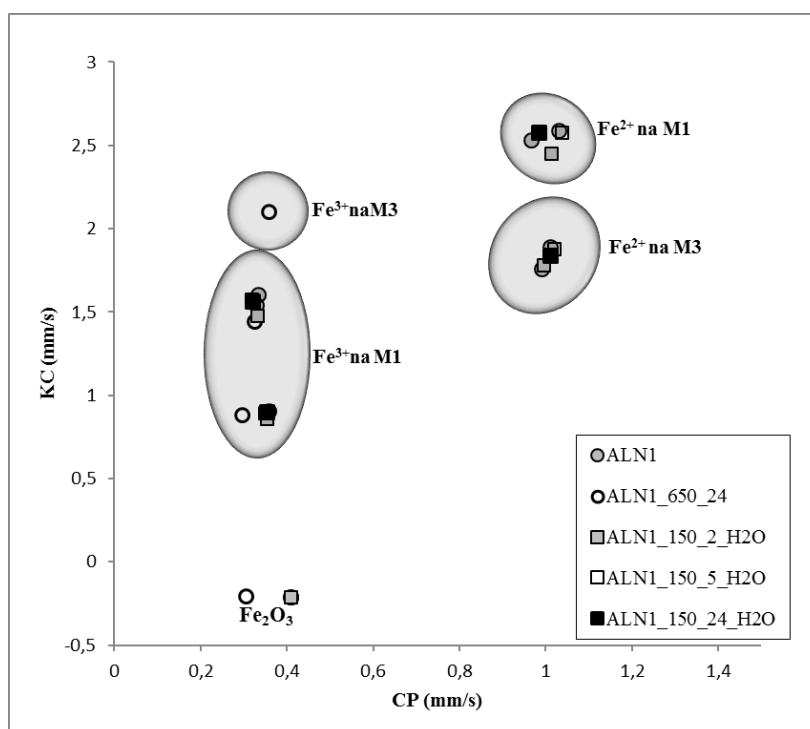
oksidacije Fe^{2+} i Ce^{3+} , koja vjerojatno inhibira daljnju rekristalizaciju, a što se očituje u povećanju naprezanja u kristalnoj strukturi (ČOBIĆ *et al.*, 2010).

Visokorazlučujuća transmisijska elektronska mikroskopija uzoraka hidrotermalno tretiranih na niskim temperaturama, nasuprot rezultatima difrakcije rentgenskih zraka, ukazuje na određeni trend u rekristalizaciji uzoraka. Naime, SAED slike nežarenog uzorka ALN1 (slike 90a2, 90b2, 90c2 i 90d2) ukazuju na postojanje metamiktnog matriksa uz vrlo male (do 20 nm) očuvane dijelove originalne kristalne strukture (slike 90b, 90c i 90d). HRTEM i SAED slike istog uzorka hidrotermalno tretiranog na 150, 200 i 250°C kroz 2 h (slike 99 i 100), ukazuju na vrlo sličan raspon omjera metamiktno/kristalizirano kao i kod nežarenog uzorka. Jasno se mogu uočiti potpuno metamiktni dijelovi (slika 99a), „otoci“ kristaliziranih relikta u metamiktnom matriksu (slike 99b, 99c, 99d, 100a, 100b i 100d), kao i većinski kristalizirani dijelovi s nešto metamiktnog matriksa (slike 100c i 100e), a što je najjasnije uočljivo zamućenim središnjim dijelom SAED slika (slike 100c2 i 100e2). No, već pri ovim relativno kratkim hidrotermalnim tretmanima, ali isključivo na temperaturi od 250°C, uzorci, barem pojedini kristaliti, rekristaliziraju u potpunosti (slika 100f), a što je najbolje vidljivo čistom SAED slikom (slika 100f2), bez zamućenog središnjeg dijela. Uzorci hidrotermalno tretirani 5 h na istim temperaturama, pokazuju idući stupanj rekristalizacije. Tako se još jedino na uzorku hidrotermalno tretiranom na najnižoj temperaturi (150°C) mogu opaziti „otoci“ kristaliziranih relikta u metamiktnom matriksu (slika 101a), dok oni grijani na 200 i 250°C odaju bolju rekristalizaciju s većim kristaliziranim područjima (slike 101c i 101e). No, hidrotermalni tretman na sve tri temperature kroz 5 h omogućava daljnju, gotovo potpunu rekristalizaciju (slike 101b, 101d i 101f). Iz opaženog se može zaključiti da pri nižim temperaturama duljina tretmana ima veću ulogu pri rekristalizaciji od same temperature. Na sličan trend u rekristalizaciji ukazuju i uzorci ALN3 i EP1, hidrotermalno tretirani na istim temperaturama kroz 5 h. HRTEM i SAED slike uzorka ALN3 ukazuju ne nepotpunu rekristalizaciju (slika 107), dok one EP1 uzorka na raspon od nepotpune (slika 127a) do potpune (slike 127d-f). Ako uzmemo u obzir i difraktograme ova dva uzorka, na kojima se uočavaju brojniji relikti originalne kristalne strukture za netretirani uzorak EP1 (slika 38) nego za uzorak ALN3 (slika 17), možemo zamijetiti da je potpunija rekristalizacija uzorka EP1 vjerojatno posljedica epitaksijalnog rasta, za koji je potrebna niža aktivacijska energija, dok je za uzorak ALN3 vjerojatno bila potrebna viša aktivacijska energija zbog manjeg broja relikta originalne kristalne strukture. HRTEM i SAED slike uzorka ALN6 hidrotermalno tretiranog na 250°C tijekom 5 h ukazuju na postojanje i metamiktnih, ali i kristaliziranih domena, no nije jasno kojoj kristalnoj

strukturi one pripadaju (slika 117). Uglavnom metamiktni matriks s vrlo malim (do 10 nm) kristaliziranim domenama (slike 117a i 117b) po kemijskom sastavu odgovara ponešto izmijenjenom allanitu (slike 118 i 119), dok metamiktna (slika 117c) kao i područja kristalizirana u većoj mjeri (slika 117d) odgovaraju u potpunosti izmijenjenom allanitu (slike 120 i 121). Unatoč mjestimično utvrđenim kristaliziranim dijelovima, ne može se sa sigurnošću tvrditi da je riječ o rekristalizaciji allanita, već prije da je riječ o kristalizaciji jednostavnijih oksida, kao npr. cerijanita, što bi odgovaralo sastavom (slika 121).

Uzorak ALN1 hidrotermalno tretiran na 150°C tijekom 2, 5 i 24 h također je analiziran metodom Mössbauerove spektroskopije u svrhu određivanja utjecaja hidrotermalnog tretmana na oksidaciju, te potencijalnu difuziju Fe^{2+} kationa. Iz vrijednosti centralnog pomaka i kvadripolnog cijepanja (tablica 9) za hidrotermalno tretirane uzorke može se zaključiti da nije došlo do značajnije promjene u danim vrijednostima u odnosu na netretirani uzorak ALN1, a stoga su i spektri vrlo slični onima netretiranog uzorka te se sastoje se 4 dubleta (slika 88). Isto tako, u skladu s atribucijama pojedinih dubleta nežarenog uzorka (tablica 9), dubleti hidrotermalno tretiranih uzoraka se mogu pripisati i dvo- i trovalentnom željezu, s tim da se Fe^{2+} akomodira na oba oktaedrijska položaja, M1 i M3, dok Fe^{3+} se smješta isključivo na M1 oktaedrijski položaj (tablica 9). Također se i usporedbom s uzorcima žarenim na 400 i 650°C (slika 150) može zamijetiti da M3 oktaedrijski položaj ne akomodira trovalentno željezo, već isključivo dvovalentno.

Omjeri udjela trovalentnog u odnosu na ukupno željezo ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{uk}}$; tablica 9) za sva tri hidrotermalno tretirana uzorka su gotovo u potpunosti identična omjeru $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{uk}}$ za netretirani uzorak, a što ukazuje da nije došlo do značajnije oksidacije tijekom hidrotermalnog tretmana.



Slika 150. Hiperfini parametri (centralni pomak i kvadripolno cijepanje) za hidrotermalno tretirani uzorak ALN1 na 150°C tijekom 2, 5 i 25 h, te usporedba i atribucija prema žarenim uzorcima na 400 i 650°C kroz 24 h

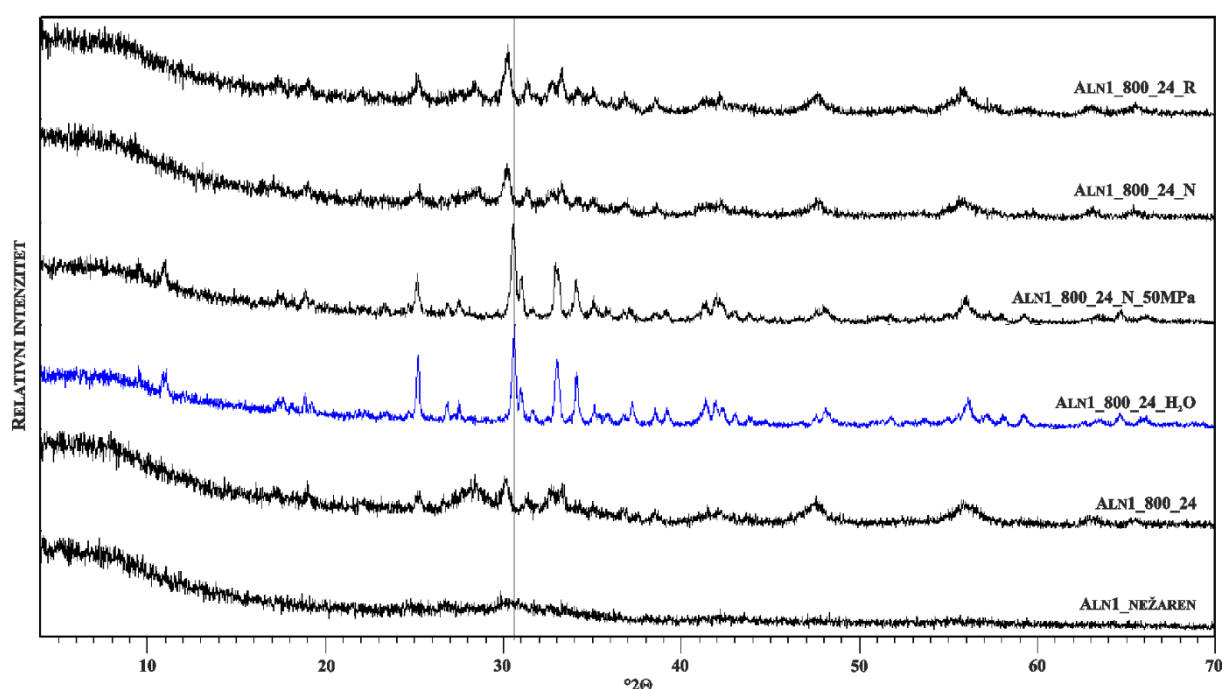
Nasuprot nepotpunoj rekristalizaciji na nižim temperaturama u hidrotermalnim uvjetima, rekristalizacija na višim temperaturama pokazuje trend postupne rekristalizacije, no ne jednakog stupnja za sve tretirane uzorke. Na temperaturama od 400, 600 i 800°C, te tlaku od 50 MPa kroz 24 h hidrotermalno su tretirana dva uzorka, ALN1 i ALN6, dok je uzorak ALN1 hidrotermalno tretiran na istim temperaturama i kroz 4 h. Uzorci ALN3 i EP1 su tretirani na 800°C kroz 24 h pri tlaku od 50 MPa (tablica 5).

Trend postupne rekristalizacije uzorka ALN1 hidrotermalno tretiranog kroz 4 h započinje već na najnižoj temperaturi, na 400°C, a što se može uočiti iz difraktograma u vidu pojavljivanja difrakcijskih maksimuma (slika 9) na kutovima 2θ karakterističnima za najintenzivnije difrakcijske maksimume allanita, dok je na višim temperaturama rekristalizacija intenzivnija, te su difrakcijski maksimumi bolje izraženi tj. uži i višeg intenziteta (slika 9). Visokorazlučujuća transmisijska elektronska mikroskopija također potvrđuje početak rekristalizacije allanita već na ovoj temperaturi (slika 102). HRTEM slike uzorka ALN1 hidrotermalno tretiranog na 400°C tijekom 4 h ukazuju na raspon rekristalizacije od nepotpune do potpune, a što se može uočiti pojavljivanjem nekoliko difrakcijskih točaka na SAED slikama (slika 102a2), preko sve većeg broja difrakcijskih točaka koje moguće pripadaju većem broju

nasumično orjentiranih kristalita (slike 102b2-d2), do potpuno rekristaliziranih područja s difrakcijskim slikama isključivo jednog kristalita (slike 102e2-f2). Bitno je zamijetiti da su rekristalizirana područja u pravilu zamjetno veća (slike 102a-f) od područja rekristaliziranih tijekom hidrotermalnog tretmana na nižim temperaturama (150, 200 i 250°C) tijekom 2 i 5 h (slike 99 - 101). Na 600°C rekristalizacija se odvija dalje, a što se može uočiti intenziviranjem već postojećih difrakcijskih maksimuma te pojavljivanjem novih, dok je na 800°C rekristalizacija allanita potpuna, te se očituje razdvajanjem difrakcijskih maksimuma, te većim intenzitetima nego kod uzoraka žarenih na 400 i 600°C. Tijekom rekristalizacije na 800°C ne pojavljuju se druge faze pored allanita.

Hidrotermalnim tretmanom na istim temperaturama, ali tijekom 24 h, rekristalizacija uzorka ALN1 se odvija dalje (slika 10), te je na najvišoj temperaturi također potpuna, bez pojave dodatnih faza za razliku od žarenja na istoj temperaturi, u istom trajanju, ali na zraku (slika 4), te inertne i reduktivne (slika 5) atmosfere pri tlaku od 0,1 MPa gdje je, uz allanit, (re)kristalizirao i cerijanit. Rekristalizacija uzorka hidrotermalno tretiranih tijekom 24 h je intenzivnija nego prilikom hidrotermalnog tretmana na istim temperaturama, ali tijekom 4 h, a što se očituje intenzivnijim te užim difrakcijskim maksimumima (slika 11). Slike visokorazlučujuće transmisijske elektronske mikroskopije također ukazuju na potpunu rekristalizaciju uzorka hidrotermalno tretiranog na 800°C kroz 24 h (slika 103). Raspon rekristalizacije na atomskoj razini je ograničen, za razliku od raspona uzoraka hidrotermalno tretiranih na nižim temperaturama (slike 99 - 102), te možemo izdvojiti isključivo dva stupnja rekristalizacije: u vidu polikristaliničnih uzoraka s malim zaostacima metamiktnog matriksa (slike 103a2 i 103b2), ali vrlo dobro razvijenim mrežnim ravninama, te potpunu rekristalizaciju (slike 103c i 103d) bez naznaka metamiktnog matriksa (slike 103c2 i 103d2), te s kristalitimima reda veličine mikrometra (slike 103c1 i 103d1). Sva područja uzorka ALN1 podvrgnuta analizi HRTEM-om su karakterističnog kemijskog sastava allanita (slika 89). Za razliku od žarenja na zraku i u uvjetima inertne i reduktivne atmosfere pri 0,1 MPa, žarenje uzorka ALN1 na 800°C u uvjetima inertne atmosfere, ali pri tlaku od 50 MPa, uzrokuje potpunu i direktnu rekristalizaciju kristalne strukture allanita, bez pojave dodatnih faza (slika 12). Usporedbom difraktograma uzorka ALN1 žarenog na 800°C kroz 24 h pri 0,1 MPa na zraku, u uvjetima inertne i reduktivne atmosfere, te uzorka žarenog u inertnoj atmosferi pri 50 MPa i hidrotermalno tretiranog pri 50 MPa (slika 151), vrlo jednostavno se može uočiti razlika u intenzitetu, širini, te položaju difrakcijskih maksimuma uzoraka tretiranih u različitim uvjetima. Vertikalna linija označava položaj najintenzivnijeg difrakcijskog maksimuma difraktograma

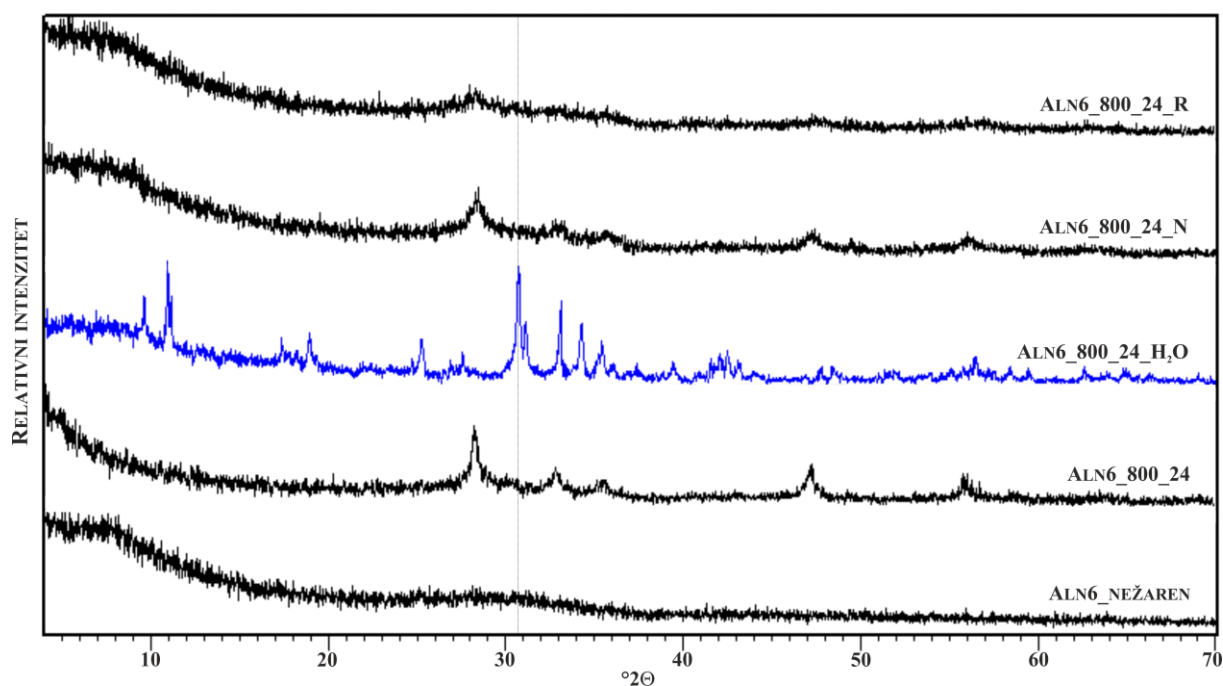
kristalne strukture allanita, te se vrlo jednostavno može uočiti da su difrakcijski maksimumi uzoraka žarenih na zraku, te u uvjetima inertne i reduktivne atmosfere pri nižem tlaku od 0,1 MPa pomaknuti prema manjih kutovima 2θ odnosno prema većim d vrijednostima, a što, ako uzmemo u obzir i pojavljivanje dodatne faze cerijanita prilikom rekristalizacije (slike 4 i 5), također upućuje na nepotpunu rekristalizaciju. Nasuprot tome, difrakcijski maksimumi za uzorak hidrotermalno tretiran i žaren u uvjetima inertne atmosfere pri 50 MPa su relativno pomaknuti prema manjim d vrijednostima, odnosno većim kutovima 2θ , te u sprezi s višim intenzitetima, manjom širinom difrakcijskih maksimuma i izostankom pojave dodatnih faza, možemo zaključiti da se radi o potpunoj rekristalizaciji uzoraka.



Slika 151. Usporedni difraktogrami uzorka ALN1: nežarenog i žarenog pri 0,1 MPa na zraku (ALN1_800_24), u uvjetima reduktivne (ALN1_800_24_R) i inertne atmosfere (ALN1_800_24_N), pri 50 MPa u uvjetima inertne atmosfere (ALN1_800_24_N_50MPa), te hidrotermalno tretiranog (ALN1_800_24_H₂O) pri temperaturi od 800°C tijekom 24 h

Hidrotermalnom rekristalizacijom uzorka ALN6 kroz 24 h na 400, 600 i 800°C pri 50 MPa također se odvija postupna rekristalizacija, ali različitim intenzitetom nego za uzorak ALN1 (slika 28). Naime, rekristalizacija na 400°C se još uvijek ne odvija, što se očituje u jednakom difraktogramu kao i za nežareni uzorak. No, rekristalizacija u allanit na 600 i 800°C je zamjetna, te s povišenjem temperature i jača, a što se uočava kroz difrakcijske maksimume višeg intenziteta, te manje širine. Isti ovaj uzorak, ali žaren na zraku i u uvjetima inertne i reduktivne atmosfere nije rekristalizirao u allanit, već su kristalizirali isključivo jednostavni oksidi,

cerijanit i hematit (slike 26 i 27). (Re)kristalizaciju u različite faze najlakše je uočiti na usporednom difraktogramu (slika 152) kroz potpuno različite difraktograme uzorka ALN6 tretiranog u spomenutim uvjetima s obzirom na različite faze koje nastaju.

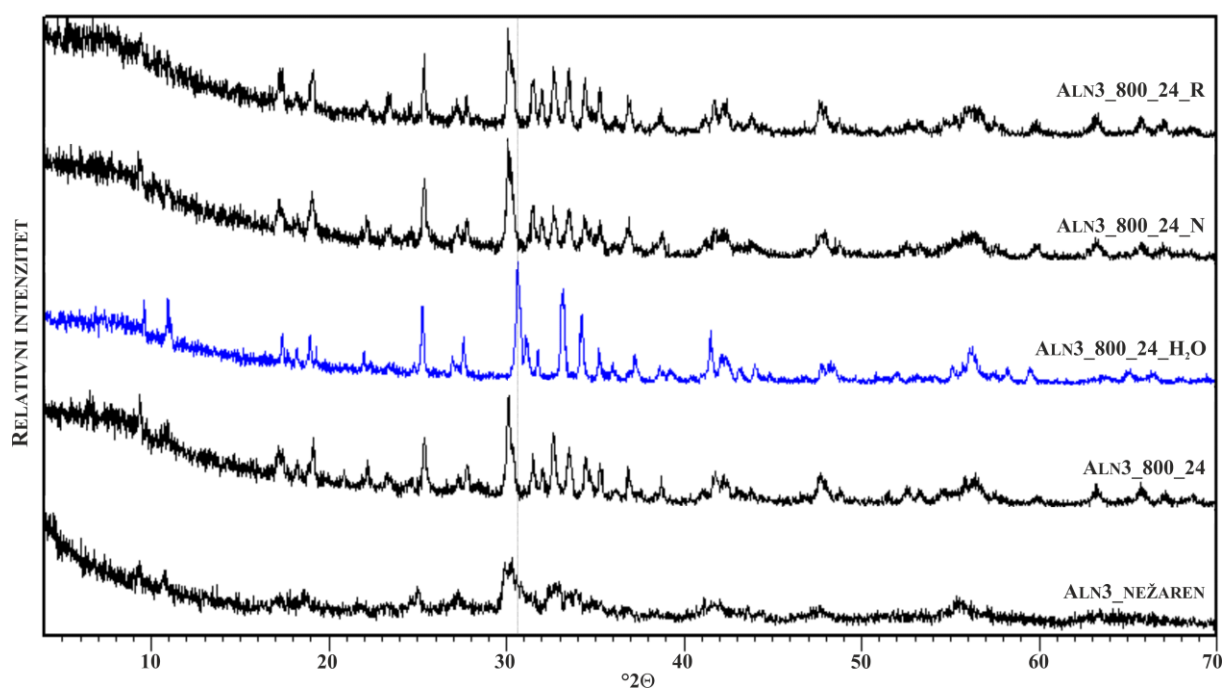


Slika 152. Usporedni difraktogrami uzorka ALN6: nežarenog i žarenog pri 0,1 MPa na zraku (ALN6_800_24), u uvjetima reduktivne (ALN6_800_24_R) i inertne atmosfere (ALN6_800_24_N), te hidrotermalno tretiranog (ALN6_800_24_H₂O) pri temperaturi od 800°C tijekom 24 h

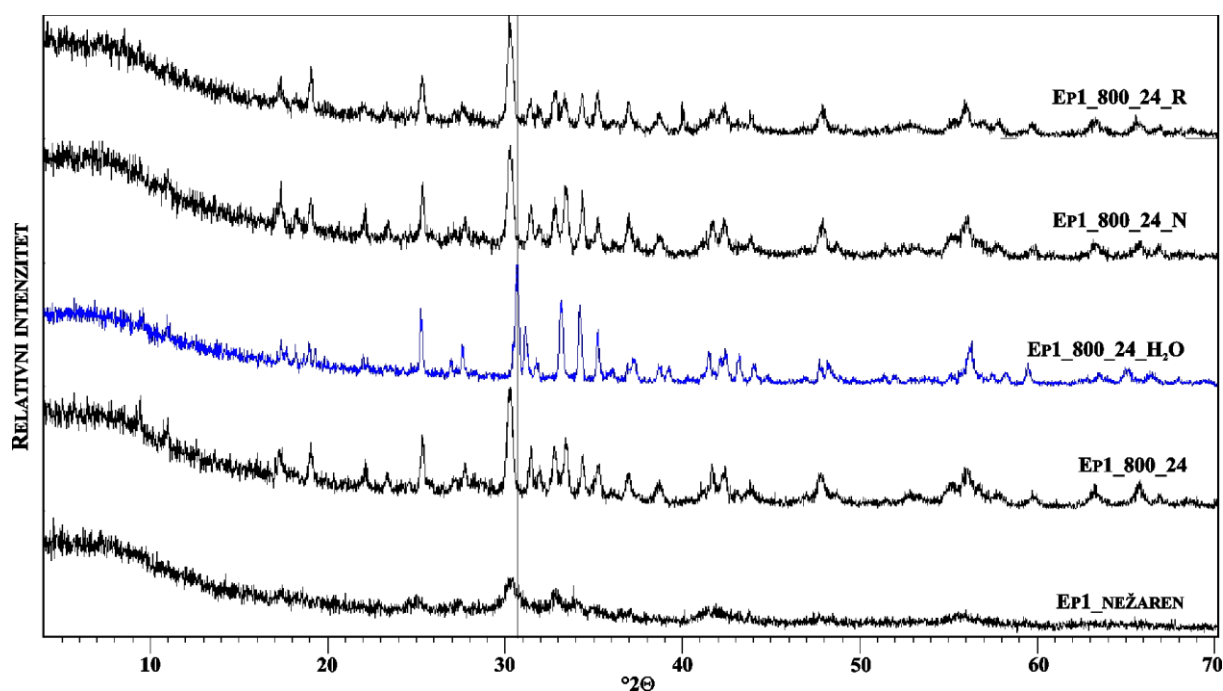
Iz opaženog se može zaključiti da se tijekom tretmana u hidrotermalnim uvjetima pri višim temperaturama razvija dovoljna aktivacijska energija da bi potaknula rekristalizaciju originalne kristalne strukture allanita, vjerojatno dominantno mehanizmom epitaksijalnog rasta. Naime, s obzirom da se pri nižim energijama, a koje se razvijaju žarenjem na zraku, te u uvjetima inertne ili reduktivne atmosfere, odvija kristalizacija isključivo jednostavnih oksida kao što su cerijanit i hematit i to vjerojatno putem mehanizma nukleacijskog rasta, možemo zaključiti da su i vrlo sitni ostatci originalne kristalne strukture u sprezi s dovoljnom aktivacijskom energijom (npr. izazvanom hidrotermalnim tretmanima na višim temperaturama većim od 600°C) dovoljni za rekristalizaciju isključivo putem mehanizma epitaksijalnog rasta.

Osim na difraktogramima uzorka ALN6, rekristalizacija u allanit se može uočiti i na HRTEM i SAED slikama uzorka hidrotermalno tretiranog na 800°C kroz 24 h (slika 122). Za razliku od HRTEM i SAED slika istog uzorka žarenog na zraku (slika 114), na kojima se može uočiti

djelomična (re)kristalizacija uzorka, ali upitno u koju točnu fazu s obzirom da EDS spektri danih područja jasno ne ukazuju na kemijski sastav allanita (slike 115 i 116), rekristalizacija je potpuna, uz vrlo jasne SAED slike (bez zamućenog središnjeg dijela koji bi ukazivao na ostatke metamiktog matriksa; slike 122a2, 122b2, 122c2 i 122d2), te HRTEM slike (slike 122a, 122b, 122c i 122d) koje ukazuju na rekristalizaciju većeg dometa (eng. *long-range*). EDS spektri ukazuju na tipični kemijski sastav allanita (slika 123). Rekristalizacija uzoraka ALN3 i EP1, koji i žarenjem na zraku, te u uvjetima inertne te reduktivne atmosfere rekristaliziraju u originalnu kristalnu strukturu allanita (ALN3: slike 17 i 18; EP1: slike 38 i 39), je također potpuna i direktna u hidrotermalnim uvjetima (ALN3: slike 21 i 153; EP1: slike 43 i 154). Također se vrlo jednostavno može uočiti da su prilikom rekristalizacije oba uzorka u hidrotermalnim uvjetima difrakcijski maksimumi relativno pomaknuti prema većim 2θ kutovima odnosno prema manjim d vrijednostima što ukazuje na potpuniju rekristalizaciju nego što je ona postignuta žarenjem na zraku, te u uvjetima inertne i reduktivne atmosfere.



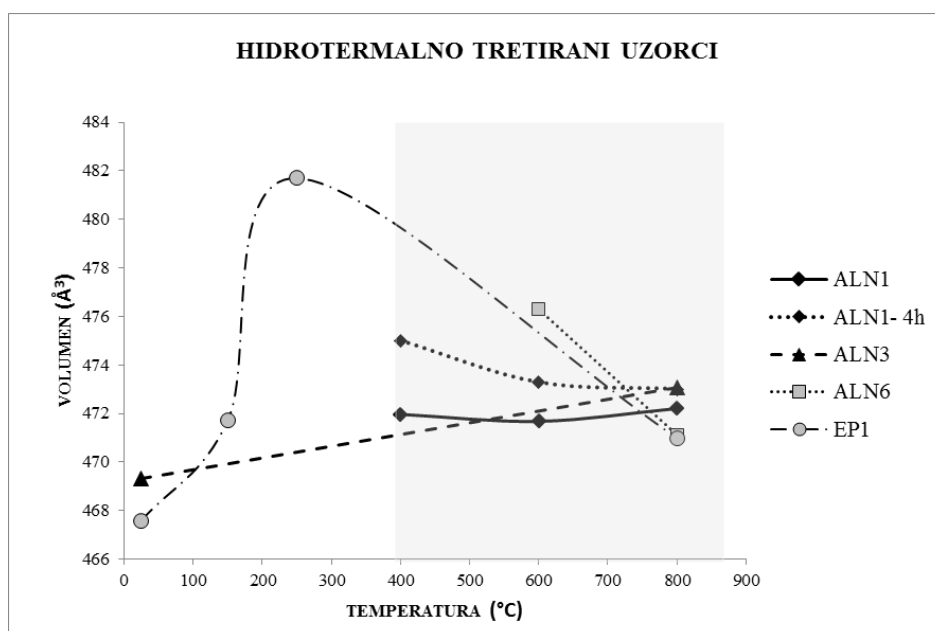
Slika 153. Usporedni difraktogrami uzorka ALN3: nežarenog i žarenog pri 0,1 MPa na zraku (ALN3_800_24), u uvjetima reduktivne (ALN3_800_24_R) i inertne atmosfere (ALN3_800_24_N), te hidrotermalno tretiranog (ALN3_800_24_H₂O) pri temperaturi od 800°C tijekom 24 h



Slika 154. Usporedni difraktogrami uzorka EP1: nežarenog i žarenog pri 0,1 MPa na zraku (EP1_800_24), u uvjetima reduktivne (EP1_800_24_R) i inertne atmosfere (EP1_800_24_N), te hidrotermalno tretiranog (EP1_800_24_H₂O) pri temperaturi od 800°C tijekom 24 h

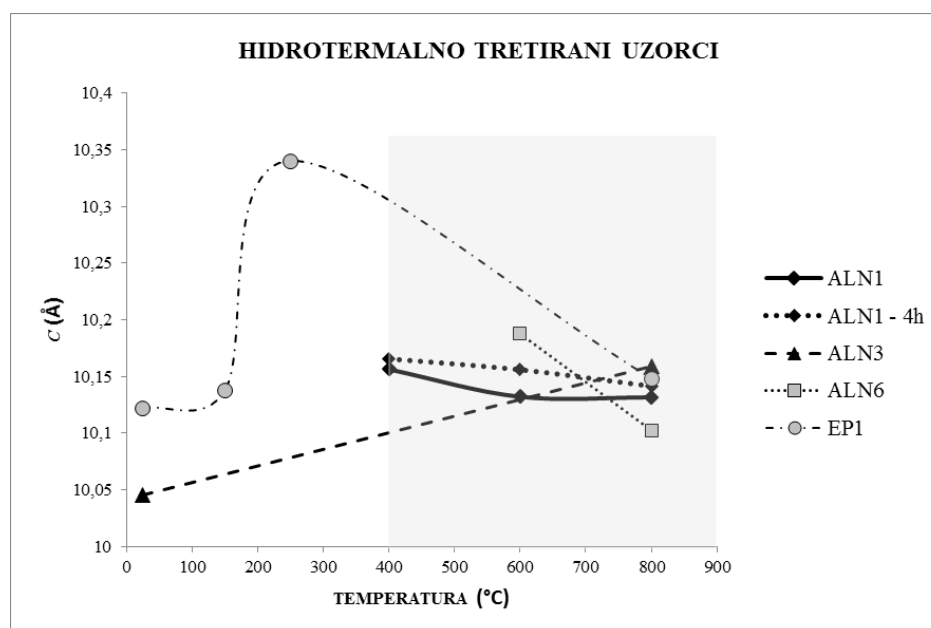
Rekristalizacija hidrotermalno tretiranih uzoraka se također može pratiti kroz promjenu parametara jedinične ćelije (tablica 8, slika 155, te veličine kristalita i naprezanja u kristalnoj strukturi (tablica 8).

Pokazano je da se prilikom rekristalizacije metamiktnih minerala volumen jedinične ćelije smanjuje (JANECZEK & EBY, 1993), što je slučaj i kod hidrotermalno tretiranih minerala, no isključivo na višim temperaturama (slika 155). Kao što je već napomenuto, vjerojatni uzrok fluktuacijama u parametrima na nižim temperaturama su vrlo bliske temperature tretmana (150, 200 i 250°C), a koje uzrokuju relativno sličnu rekristalizaciju, te posljedično nedovoljan broj difrakcijskih maksimuma koji se mogu upotrijebiti za računanje parametara jedinične ćelije. Jedino se uzorak EP1 hidrotermalno tretiran na 250°C tijekom 5 h ponaša u skladu s trendom rekristalizacije uzoraka na višim temperaturama, a što ukazuje na njegovu značajniju rekristalizaciju što je u skladu s rezultatima visokorazlučujuće transmisijske elektronske mikroskopije (slike 127d - f). Uzorci tretirani na višim temperaturama pokazuju jasan trend smanjivanja volumena jedinične ćelije.



Slika 155. Ovisnost volumena jediničnih ćelija o temperaturi allanita kod hidrotermalno tretiranih uzoraka tijekom 24 h (uzorak ALN1 – 4h tretiran tijekom 4h); sivo osjenčano područje: tlak 50 MPa; bijelo područje: tlak 0,1 MPa

Isto tako, parametar jedinične ćelije c se tijekom rekristalizacije postignute žarenjem na zraku produljuje, a kao posljedica otpuštanja H^+ kationa uzrokovanog oksidacijom prvenstveno Fe^{2+} (BONAZZI & MENCHETTI, 1994, BONAZZI *et al.*, 2009). Slični rezultati su zabilježeni i za uzorke žarene na zraku u ovom istraživanju (tablica 8, slika 141). Prilikom hidrotermalnog tretmana, slično kao i volumen jedinične ćelije (slika 155), rezultati su nekonzistentni za niže temperature tretmana, osim za uzorak EP1 na 250°C. No, na višim temperaturama, trend promjene duljine parametra c je inverzan trendu postignutom žarenjem na zraku (slika 141). Naime, u ovom slučaju se parametar c smanjuje, a što je indirektan dokaz rekristalizacije, odnosno izostanka značajnije oksidacije pojedinih elemenata, poglavito Fe^{2+} . Uzrok ovakvim oksidacijsko-redukcijskim uvjetima bi mogao biti i u zlatnoj cjevčici korištenoj prilikom hidrotermalnog tretmana uzoraka na temperaturama $\geq 400^\circ C$. Naime, zlato djeluje kao inertni agens, te vrlo vjerojatno sprječava bilo oksidaciju bilo redukciju pojedinih elemenata u kristalnoj strukturi hidrotermalno tretiranih uzoraka.

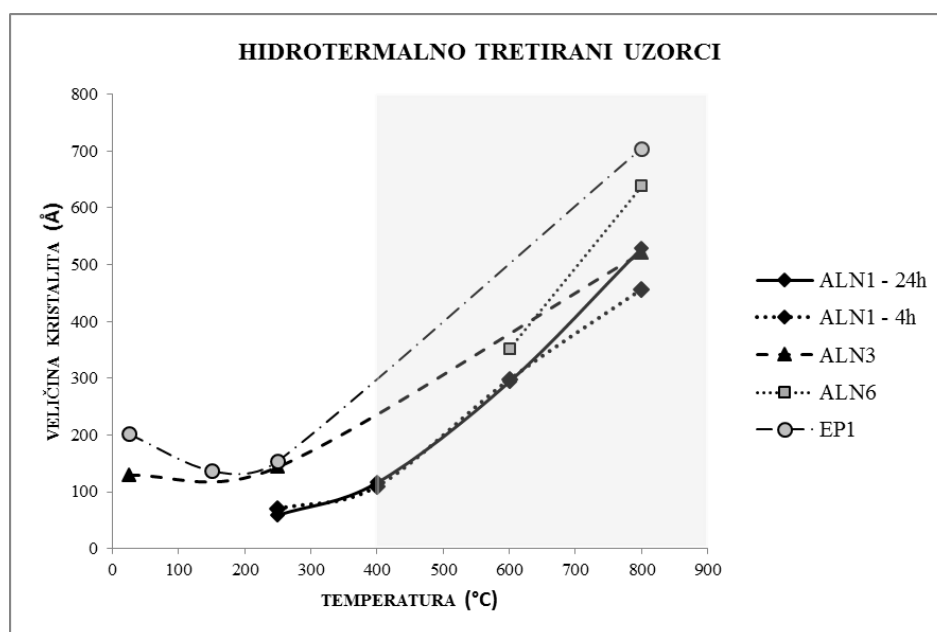


Slika 156. Ovisnost duljine c parametra jediničnih ćelija o temperaturi allanita kod hidrotermalno tretiranih uzoraka tijekom 24 h (uzorak ALN1 – 4h tretiran tijekom 4h); sivo osjenčano područje: tlak 50 MPa; bijelo područje: tlak 0,1 MPa

Rekristalizacija u hidrotermalnim uvjetima se najjasnije može vidjeti kroz promjenu veličine kristalita (tablica 8, slika 157) te naprezanja (tablica 8, slika 158) u kristalnoj strukturi.

Rekristalizacija u hidrotermalnim uvjetima praćena kroz veličinu kristalita ukazuje na trend postupne rekristalizacije kod svih uzoraka, odnosno na povećanje veličine kristalita s povećanjem temperature tretmana, neovisno o udjelu metamiktog matriksa odnosno količini i veličini ostataka originalne kristalne strukture u nežarenom uzorku (npr. slike 90, 105, 109 i 125). Također, indikativno je da su veličine kristalita hidrotermalno tretiranih uzoraka znatno veće nego kristalite istih uzoraka, ali žarenih na zraku, te u uvjetima inertne ili reduktivne atmosfere, pa čak i inertne atmosfere pri tlaku od 50 MPa, a što ukazuje na i potvrđuje katalitičko djelovanje vode prilikom rekristalizacije (GEISLER *et al.*, 2003). Tako je npr. za uzorak ALN1 veličina kristalita hidrotermalno tretiranog uzorka pri 800 °C i kroz 24 h 528,8 Å, dok za isti uzorak žaren na zraku 278,9 Å, u uvjetima inertne atmosfere 226,3 Å, reduktivne atmosfere 266,0 Å, te inertne atmosfere pri tlaku od 50 MPa 395,8 Å (tablica 8). Treba imati na umu da je tlak prilikom hidrotermalnog tretmana na višim temperaturama (50 MPa; sivo osjenčana polja na slikama 155 - 158) bio zamjetno viši nego kod ostalih tretmana (0,1 MPa) izuzevši eksperiment prilikom kojeg je uzorak ALN1 žaren u uvjetima inertne atmosfere na

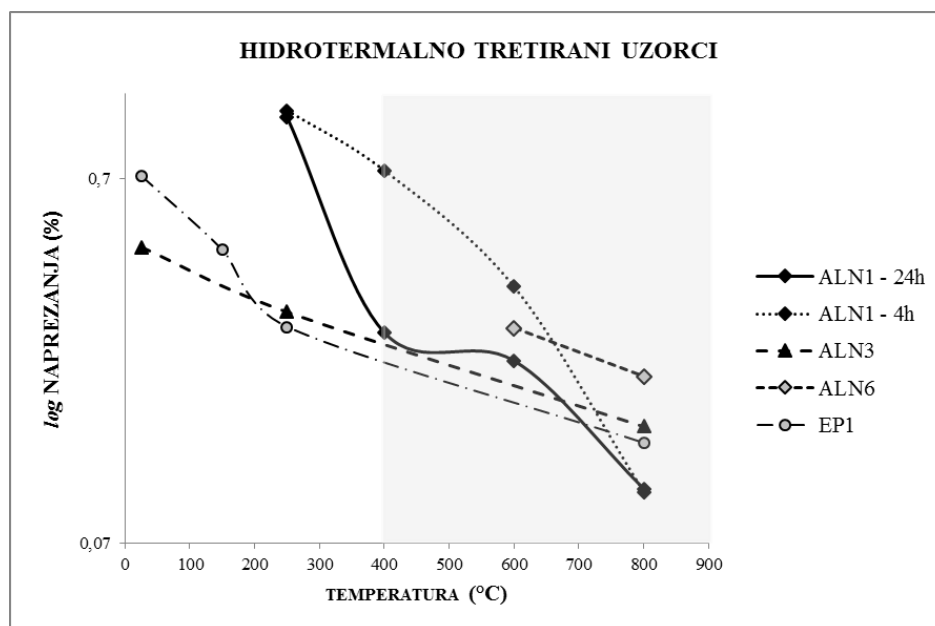
800°C pri 50 MPa. Usporedbom veličine kristalita, ali i naprežanje u kristalnoj strukturi prilikom rekristalizacije pri tlaku od 50 MPa u hidrotermalnim te uvjetima inertne atmosfere pri 800°C (tablica 8), možemo zaključiti da je rekristalizacija nedvojbeno zamjetno uspješnija u hidrotermalnim uvjetima. Potvrdu ovom zaključku vidimo i u difrakcijskim maksimumima koji su brojniji i intenzivniji za hidrotermalno tretiran uzorak (slika 151; PRILOG 1.3), a što ukazuje na potpuniju rekristalizaciju.



Slika 157. Promjena veličine kristalita u kristalnoj strukturi uzoraka u ovisnosti o temperaturi tretmana tijekom 24 h u hidrotermalnim uvjetima; (uzorak ALN1 – 4h tretiran tijekom 4h); sivo osjenčano područje: tlak 50 MPa; bijelo područje: 0,1 MPa

Potvrdu zaključaka izvedenih iz razmatranja o rekristalizaciji kroz veličinu kristalita, imamo također pri razmatranju rekristalizacije kroz promjenu naprežanja u kristalnoj strukturi tijekom hidrotermalnog tretmana (slika 158). Kod svih hidrotermalno tretiranih uzoraka, naprežanje se s povećanjem temperature tretmana smanjuje (slika 158), a što je u skladu i sa zapažanjima prilikom žarenja na zraku, te u uvjetima inertne ili reduktivne atmosfere, pa čak i inertne atmosfere pri tlaku od 50 MPa. No, slično kao i u razmatranju promjene veličine kristalita, hidrotermalni uvjeti ukazuju na najznačajnije smanjivanje naprežanja u kristalnoj strukturi (tablica 8). Tako je za uzorak ALN1 naprežanje u kristalnoj strukturi hidrotermalno tretiranog uzorka pri 800°C i kroz 24 h 0,099 %, dok za isti uzorak žaren na zraku 0,414 %, u uvjetima

inertne atmosfere 0,307 %, reduktivne atmosfere 0,361 %, te inertne atmosfere pri tlaku od 50 MPa 0,155 %.



Slika 158. Promjena naprežanja u kristalnoj strukturi uzoraka u ovisnosti o temperaturi tretmana tijekom 24 h u hidrotermalnim uvjetima; (uzorak ALN1 – 4h tretiran tijekom 4h); sivo osjenčano područje: tlak 50MPa; bijelo područje: 0,1 MPa

Osim tlaka, temperature te medija u kojem se rekristalizacija odvija, vrijeme je također faktor koji utječe na rekristalizaciju. Naime, ako promotrimo promjenu veličine kristalita za uzorak ALN1 hidrotermalno tretiran tijekom 4 i 24 h (slika 157, tablica 8), možemo uvidjeti da pri najvišim temperaturama (800°C) značajnu ulogu u rekristalizaciji ima dulji tretman s obzirom da veličina kristalita raste, dok pri nižim temperaturama (400 i 600°C) vrijeme tretiranja nema značajniju ulogu. Nasuprot tome, naprežanje se drastično smanjuje duljim (24 h) hidrotermalnim tretmanom na nižim temperaturama (400 i 600°C), a pri višim daje slične rezultate kao i kraći tretman (slika 158, tablica 8). Iz opaženog se može zaključiti da je vrijeme vrlo bitan faktor u rekristalizaciji, no ne značajniji od temperature.

VIBRACIJSKA SPEKTROSKOPIJA HIDROTERMALNO TRETIRANIH UZORAKA

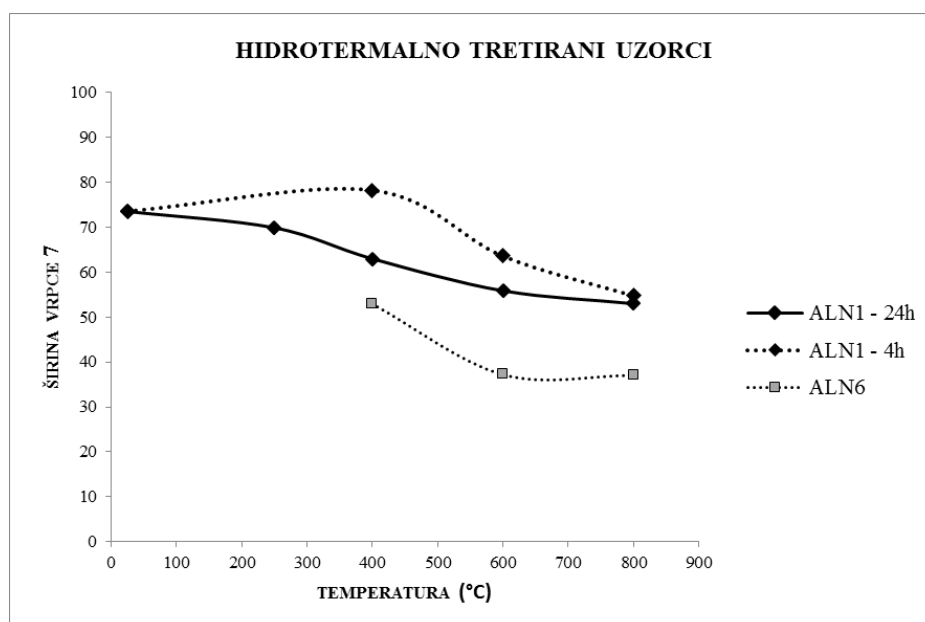
IR spektri uzoraka hidrotermalno tretiranih na nižim temperaturama (ALN1, ALN2, ALN3, ALN6, EP1), od 150 do 250°C, su vrlo slični IR spektrima nežarenih uzoraka. Spektar uzorka

ALN1 čine široka vrpca rednog broja 3 na valnim brojevima $\sim 920\text{ cm}^{-1}$, te vibracijska vrpca 9 slabijeg intenziteta na valnim brojevima $\sim 440\text{ cm}^{-1}$ (slike 45 - 47), te prilikom hidrotermalnog tretmana ne dolazi do značajnijih promjena u širini i položaju vrpce. Sličan obrazac ponašanja pokazuju i spektri uzorka ALN2 (SLIKA 53), osim prilikom hidrotermalnog tretmana na 250°C kroz 5 h pri kojem se vrpca 3 se razdvaja u vrpce 2 i 3, s tim da je vrpca 2 višeg intenziteta, a vrpca 9 u vrpce 9 i 8 (slika 54). Ovo je pokazatelj početka djelomičnog uređenja kristalne strukture. Također, prilikom hidrotermalnog tretmana ALN2 uzorka na 250°C kroz 5 h, po prvi put se može zapaziti vrpca 1, a čiji položaj odgovara položaju vibracija OH^- skupine. Prilikom hidrotermalnog tretmana uzorka ALN2 također ne dolazi do značajnije promjene u širini i intenzitetu vibracijskih vrpce u odnosu na nežareni uzorak (slike 56 i 57), s tim da se također javlja vibracijska vrpca 1 na jednom od spektara u vidu širokog „trbuha“ (slika 56). Uzorak ALN6 (slike 62 i 63), kao ni EP1 (slike 71 i 72) ne pokazuju značajniju promjenu u širini i položaju vibracijskih vrpce, a zamjetan je i izostanak vibracijske vrpce 1.

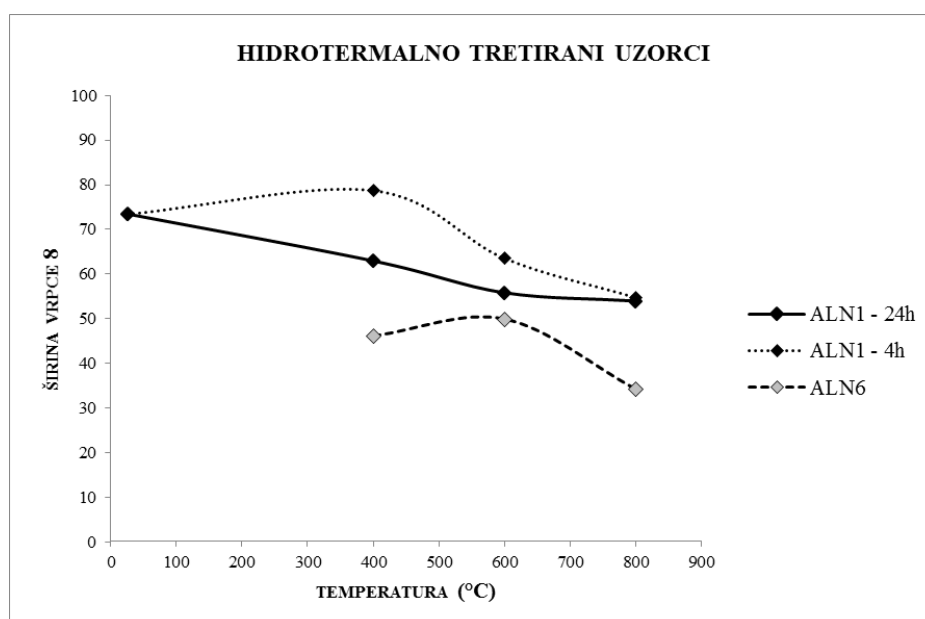
Za razliku od IR spektara uzoraka žarenih na zraku, u uvjetima inertne i reduktivne atmosfere, te hidrotermalno tretiranih uzorka na nižim temperaturama ($150 - 250^\circ\text{C}$), IR spektri hidrotermalno tretiranih uzoraka na temperaturama $>400^\circ\text{C}$ ukazuju i na značajnu rekristalizaciju „kratkog dometa“, a također ju je najlakše pratiti kroz razvoj vrpce u području „otiska prsta“, ispod 1200 cm^{-1} .

Trend postupne rekristalizacije se vrlo jednostavno prati kroz razvoj vrpce 2, 3, 6, 7, 8 i 9. Vibracijske vrpce uzorka ALN1 hidrotermalno tretiranog na 400 , 600 i 800°C tijekom 4 h se razdvajaju s povišenjem temperature tretmana, te postaju intenzivnije i uže. Tako se vrpca 2 pojavljuje u vidu „ramena“ na spektru uzorka tretiranog na 400°C dok je na 600°C potpuno razlučena od vrpce 3, a na 800°C i još višeg intenziteta (slika 48). Na 600°C se počinje razlučivati i vrpca 4 kao „rame“ vrpce 3 na nižim valnim brojevima, dok se na 800°C u potpunosti razlučuje. Vrpca 9 se također s povećanjem temperature tretmana razdvaja u više vrpce, te se već na 400°C mogu opaziti naznake vrpce 6 i 8, na 600°C su puno bolje razlučene, te se javlja i vrpca 7, dok su na 800°C u potpunosti razlučene vrpce od 5 do 11. Najzamjetniji rast intenziteta pokazuju vrpce 6, 7 i 8. Uzorak ALN1 hidrotermalno tretiran na istim temperaturama, ali tijekom produljenog vremenskog perioda, 24 h, ukazuje na isti (slika 49), ali intenzivniji trend rekristalizacije što se očituje u višim intenzitetima, te manjim širinama vrpce (slika 50). Dijagram ovisnosti širine vibracijskih vrpce 7 (slika 159) i 8 (slika 160) o temperaturi hidrotermalnog tretmana za oba uzorka ukazuju na intenzivniju rekristalizaciju uzorka tretiranog tijekom 24 h u središnjem području temperaturnog raspona ($400 - 600^\circ\text{C}$),

dok na najvišoj primijenjenoj temperaturi značajniju ulogu igra sama temperatura u odnosu na vrijeme tretmana. Slično kao i za uzorak ALN1, postupna rekristalizacije hidrotermalnim tretmanom uzorka ALN6 se odvija s povećanjem temperature (slika 64), a što se može uočiti i na dijagramima ovisnosti širine vrpce 7 (slika 159) i 8 (slika 160) o temperaturi hidrotermalnog tretmana. Ono što se dodatno može zamijetiti je da je širina danih vrpce za uzorak ALN6 manja nego širina istih vrpce za uzorak ALN1 što bi moglo ukazivati na intenzivniju rekristalizaciju uzorka ALN6, što bi bilo u skladu sa zaključcima da oštećeniji uzorci rekristaliziraju brže (JANECZEK & EBY, 1993). Također, veličina kristalita uzorka ALN6 je znatno veća prilikom rekristalizacije u hidrotermalnim uvjetima od one uzorka ALN1 (slika 157), no i naprezanje u strukturi je još uvijek zamjetno veće (slika 158). Iz opaženog se može zaključiti da je rekristalizacija, u slučaju da je inducirana dovoljna energija, jednostavnija, te ju je lakše postići kod uzoraka s oštećenijom kristalnom strukturom, te vrlo malim brojem ostataka originalne kristalne strukture, dok je kod manje oštećenih uzoraka rekristalizacija sporija. Mogući uzrok tomu je već postojeći strukturni obrazac kod uzoraka sa zamjetnim, no i dalje relativno malim, ostacima originalne kristalne strukture kao što je ALN1 (slika 90), a čija rekristalizacija teče isključivo mehanizmom epitaksijalnog rasta, te je novostvorena kristalna struktura „prisiljena“ akomodirati se između već postojećih strukturnih obrazaca, među ostalim i nasumično orijentiranim, a što usporava rekristalizaciju. Nasuprot tome, u strukturi koja ili nema ili brojčano ima vrlo malo, te u dimenzijama vrlo male ostatke originalnih strukturnih obrazaca kao što je slučaj kod uzorka ALN6 (slika 109), rekristalizacija se može neometano odvijati u većem rasponu, vjerojatno isto tako mehanizmom epitaksijalnog rasta, što prvenstveno rezultira većim kristalitima. Naprezanje u strukturi moguće ukazuje na brzinu rekristalizacije: brža rekristalizacija uzrokuje veće naprezanje (uzorak ALN6), a sporija, manje naprezanje (uzorak ALN1; slika 158).



Slika 159. Dijagram ovisnosti širine vrpce 7 o temperaturi hidrotermalnog tretmana za uzorke ALN1 tretiran kroz 4 i 24 h, te uzorak ALN6 tretiran kroz 24 h



Slika 160. Dijagram ovisnosti širine vrpce 8 o temperaturi hidrotermalnog tretmana za uzorke ALN1 tretiran kroz 4 i 24 h, te uzorak ALN6 tretiran kroz 24 h

Usporedbom hidrotermalno tretiranog uzorka ALN1, te žarenog u uvjetima inertne atmosfere, oba na 800°C tijekom 24 h, te pri tlaku od 50MPa (slika 51), može se zamijetiti da

se rekristalizacija odvija u približno istoj mjeri za oba uzorka, a što ukazuje na značajan utjecaj tlaka na rekristalizaciju.

Također, u spektrima uzoraka hidrotermalno tretiranih na temperaturama $>400^{\circ}\text{C}$ (slike 48 – 50), pojavljuje se vrpca 1, relativno slabog intenziteta, koja po svom položaju odgovara vibracijskoj vrpici OH^- skupine u spektru epidota, a tako i allanita (LANGER & RAITH, 1974). Moguće je da se tijekom tretmana u hidrotermalnim uvjetima, voda, koja inače ima ulogu katalizatora (GEISLER *et al.*, 2003), ugradila u obliku hidroksilnih skupina natrag u kristalnu strukturu allanita, te je time stabilizirala. Doduše, usporedbom s kristaliziranim allanitom ALN11 (slika 69), smještanje OH^- skupine na svoj položaj je još uvijek skroman, a upitno je li i moguć u potpunosti.

U skladu s navedenim rezultatima je i rekristalizacijska uzoraka ALN3 (slika 58) i EP1 (slika 73) hidrotermalno tretiranih na 800°C kroz 24 h pri 50MPa. Zamjetna je značajna rekristalizacija kroz intenziviranje svih vrpca, 1 – 11.

Vibracijske vrpce se mogu pripisati pojedinim vibracijama u skladu s atribucijom načinjenom za uzorke žarene na zraku, u uvjetima reduktivne i inertne atmosfere, te tamo korištenom literaturom.

Tako se vibracijska vrpca 1, može pripisati vibracijama OH^- skupine, vibracijske vrpce 2-5 Si-O vibracijama istezanja ili savijanja, a 6 – 11 vibracijama M-O oktaedrijskih položaja. U skladu s raspravom iz poglavlja 5.1. Rekristalizacija žarenjem na zraku, vibracijska vrpca 6 se može pripisati vibracijama vezanim uz M3-O oktaedrijski položaj.

Ramanski spektri hidrotermalno tretiranih uzoraka također ukazuju na zamjetnu rekristalizaciju, ali isključivo na višim temperaturama tretmana. Spektri hidrotermalno tretiranog uzorka ALN1 na nižim temperaturama (slike 76 i 77) su relativno slični spektru nežarenog (netretiranog) uzorka, s iznimkom pojavljivanja nove vrpce u spektru uzorka hidrotermalno tretiranog na 250°C kroz 5 h, a što ukazuje na početak rekristalizacije. Nasuprot tome, trend rekristalizacije uzoraka ALN1 i ALN6 hidrotermalno tretiranih na temperaturama $>400^{\circ}\text{C}$ se lijepo može pratiti pojavljivanjem novih, te intenzivnijih vrpca s povećanjem (slike 78, 79 i 84), koje, s obzirom na položaje i relativne intenzitete, a u usporedbi sa spektrima iz RRUFF baze (RRUFF, 2015) odgovaraju vrpca allanita. Također, usporedivši spektre uzorka ALN1 tretiranog tijekom 4 i 24 h (slika 80), može se opaziti naprednija rekristalizacija kod uzorka hidrotermalno tretiranog na najvišoj temperaturi (800°C) tijekom dužeg vremena

zagrijavanja (24 h). Isto tako, ako usporedimo navedeni spektar koji je pokazivao najintenzivniju rekristalizaciju (ALN1_800_24_H₂O) sa spektrom uzorka žarenog u istim uvjetima, s razlikom atmosfere žarenja (inertna; uzorak (ALN1_800_24_N_50MPa; Slika 81), jednostavno je opaziti zamjetno niži intenzitet pojedinih vrpce (npr. na valnim brojevima ~1040 cm⁻¹) kod potonjeg. Iz opaženog se može zaključiti da je rekristalizacija metamiktnih allanita najuspješnija u hidrotermalnim uvjetima.

Ramanski spektar uzorka EP1 hidrotermalno tretiranog pri 800°C tijekom 24 h (slika 87) također ukazuju na značajnu rekristalizaciju, a što je najuočljivije kroz razdvajanje vrpce u rasponu 1100 – 500 cm⁻¹.

Nemogućnost izražavanja rekristalizacije širinom vrpce u ramanskim spektrima proizlazi iz teškoća pri izračunu istih. Naime, ramanski spektri allanita su dosta slabo definiranih vrpce što prilagođavanje (eng. *fitting*) spektara teoretskim spektrima čini nemogućim. Stoga je rekristalizacija isključivo gledana kroz usporedbu samih spektara, ali je i unatoč tome rekristalizacija zamjetna.

5.4. AMORFIZACIJA KRISTALNE STRUKTURE KRISTALIZIRANOG ALLANITA

Dva eksperimenta amorfizacije kristalne strukture kristaliziranog uzorka allanita, ALN11, provedena su da bi se ustanovile doze radijacije, u ovom slučaju tok neutrona, koji su potrebni za narušavanje kristalne strukture. Primijenjeni tokovi neutrona su različiti za red veličine (tablica 6), a na slikama su radi jednostavnosti označeni kao manji i veći tok.

Usporedbom difraktograma nežarenog, te uzorka podvrgnutom manjem i većem toku (slika 37) naizgled se ne odvija amorfizacija kristalne strukture kristaliziranog allanita s obzirom da su difrakcijski maksimumi relativno uski, intenzivni, te na istim kutovima 2θ kao i kod nežarenog uzorka. No, uvidom u veličinu kristalita i naprezanje u kristalnoj strukturi, vidljivo je da za ozračene uzorke oni odstupaju od vrijednosti za neozračeni uzorak (tablica 8). Tako je veličina kristalita za nežareni uzorak $1488,4 \text{ \AA}$ (što je također dokaz kristaliniteta uzorka), blago se smanjuje za uzorak podvrgnut manjem toku neutrona te iznosi $1482,0 \text{ \AA}$, dok se za uzorak podvrgnut većem toku neutrona značajnije smanjuje, te iznosi $1245,3 \text{ \AA}$. Što se tiče naprezanja u kristalnoj strukturi ono se povećava s povećanjem toka zračenja te iznosi $0,031 \%$ za netretirani uzorak, $0,051 \%$ za uzorak podvrgnut manjem toku, te $0,059 \%$ za uzorak podvrgnut većem toku. Iz opaženog možemo zaključiti da je pri danim tokovima započela amorfizacija kristalne strukture. Stoga se inicijalna doza zračenja koju bi allanit trebao primiti, a da amorfizacija započne mogla biti reda veličine većeg toka kojim je uzorak ALN1 ozračen, dakle $\sim 3,07 \times 10^{14}$ neutrona/cm².

6. ZAKLJUČAK

Na temelju rezultata dobivenih praćenjem promjena prilikom rekristalizacije metamiktnih uzoraka allanita žarenjem na zraku, u uvjetima inertne, reduktivne i hidrotermalne atmosfere na odabranim temperaturama u određenom trajanju, te prilikom eksperimenata amorfizacije kristaliziranog uzorka allanita, metodama difrakcije rentgenskih zraka na prahu, visokorazlučujuće transmisijske elektronske mikroskopije, IR, Ramanove i Mössbauer spektroskopije, te termalnih metoda, mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Rekristalizacija uzoraka tretiranih u svim uvjetima se najlakše može pratiti povećanjem veličine kristalita, smanjenjem napreznja u kristalnoj strukturi, smanjenjem volumena jedinične ćelije, većim intenzitetom, manjom širinom, te razdvajanjem difrakcijskih maksimuma, kao i vibracijskim vrpčama u IR i Ramanskim spektrima. Također, rekristalizacija se očituje jasnijim slikama elektronske difrakcije, te nedostatkom amorfno matriksa na HRTEM slikama
- Žarenjem na zraku pri niskim tlakovima, moguće je postići isključivo djelomičnu rekristalizaciju metamiktnih uzoraka allanita zbog nedovoljne aktivacijske energije, te oksidacijskih procesa prilikom kojih posljedično dolazi do otpuštanja OH skupina, te produljivanja kristalografske osi *c*.
- Djelomična rekristalizacija uzoraka metamiktnih allanita žarenih na zraku ovisi o više faktora: stupnju metamiktosti, alteracijama netretiranog uzorka, oksidaciji pojedinih elemenata (Fe^{2+} i Ce^{3+}), primijenjenoj energiji koja je veća s povećanjem temperature. Tako netretirani jako alterirani uzorci djelomično rekristaliziraju u allanit, no raspad iste započinje na najnižim temperaturama (650°C). Potpuno metamiktni uzorci uopće ne rekristaliziraju u allanit, već kristaliziraju u faze jednostavnijih kristalokemijskih svojstava (cerijanit i hematit), na temperaturama do 800°C . Djelomično metamiktni uzorci nepotpuno rekristaliziraju u allanit do 800°C , a pojavljivanje drugih faza na ovoj temperaturi ovisi isključivo o količini ostataka originalne kristalne strukture. Uzorci svih stupnjeva metamiktosti, te alteracija se raspadaju na smjesu cerijanita, hematita, britholita, te anortita na temperaturama većim od 900°C .
- Djelomična rekristalizacija žarenjem na zraku se odvija putem mehanizma epitaksijalnog rasta u slučaju kad ima dovoljno ostataka originalne kristalne strukture.

- Kristalizacija kristalokemijski jednostavnijih faza (prvenstveno cerijanita) prilikom žarenja na zraku se odvija putem mehanizma nukleacijskog rasta, a pri čemu se ne odvija rekristalizacija originalne kristalne strukture.
- U uvjetima inertne i reduktivne atmosfere pri niskim tlakovima se također postiže samo djelomična rekristalizacija, u skladu s rekristalizacijom prilikom žarenja na zraku s malim razlikama u parametrima jediničnih ćelija, te manjim udjelom dodatnih faza uzrokovanih oksidacijom kao npr. cerijanita.
- U inertnim uvjetima na visokoj temperaturi (800°C) te pri visokim tlakovima (50 MPa) se odvija potpuna rekristalizacija metamiktog allanita
- U hidrotermalnim uvjetima na niskim temperaturama tretmana (150 – 250 °C), te pri niskim tlakovima (0,1 MPa), rekristalizacija se odvija djelomično, a što je vidljivo iz HRTEM te SAED slika.
- U hidrotermalnim uvjetima pri višim temperaturama tretmana (400 – 800°C), te višem tlaku (50 MPa) postupno se odvija potpuna rekristalizacija allanita neovisno o inicijalnoj količini relikata originalne kristalne strukture što je posljedica dovoljno visoke energije za induciranje rekristalizacije, te nemogućnosti oksidacije, prvenstveno Fe²⁺ i Ce³⁺, inhibirane zlatnom cjevčicom u kojoj se provodio tretman.
- U središnjem dijelu temperaturnog raspona (400 – 600°C) prilikom rekristalizacije značajnu ulogu ima vrijeme tretmana tako da je rekristalizacija potpunija s produljenim vremenom tretmana.
- Pri višim temperaturama (800°C), sama temperatura igra ključnu ulogu u potpunoj rekristalizaciji originalne kristalne strukture, odnosno aktivacijska energija primijenjena kroz temperaturu je dovoljna za potpunu rekristalizaciju, dok vrijeme tretmana pada u drugi plan.
- Visoki tlak također igra značajnu ulogu u potpunoj rekristalizaciji allanita, no u kombinaciji s hidrotermalnim medijem uzrokuje najintenzivniju rekristalizaciju, a što se da uočiti na usporednim ramanskim spektrima, te kroz veličinu kristalita i naprezanje u kristalnoj strukturi rekristaliziranih uzoraka.
- Metamiktiniji uzorci rekristaliziraju brže u hidrotermalnim uvjetima na visokim temperaturama i tlaku.
- Dominantni mehanizam rekristalizacije tijekom hidrotermalnog tretmana je epitaksijalni rast koji rezultira rekristalizacijom originalne kristalne strukture.

7. PROŠIRENI SAŽETAK

Netretirani istraživani uzorci allanita, prvenstveno analizirani metodom difrakcije rentgenskih zraka (ali i IR te Ramanovom spektroskopijom), pokazuju tri stupnja metamiktosti: potpuno metamiktne uzorci čiji difraktogrami su obilježeni isključivo povišenom baznom linijom, bez naznaka difrakcijskih maksimuma, a IR i ramanski spektri širokim vrpčama (ALN1, ALN2, ALN4, ALN5, ALN6, ALN7 i ALN8); djelomično metamiktne na čijim difraktogramima se uočavaju široki te difraktogrami niskog intenziteta, a na IR i ramanskim spektrima relativno razlučene vrpce (ALN3 i EP1); kristalizirani uzorci čiji difraktogrami su obilježeni uskim difrakcijskim maksimumima relativno visokog intenziteta, a IR spektri jasno razlučenim vrpčama (ALN9 i ALN11). No, HRTEM i SAED analize ukazuju na postojanje ostataka originalne kristalne strukture čak i kod naizgled potpuno metamiktne uzoraka, a koji su reda veličine ~ 20 nm (npr. ALN1) ili manji (~ 5 – 10 nm; uzorak ALN6) što ih čini „nevidljivima“ za rentgenske zrake.

Da bi se odredila pripadnost metamiktne minerala, bilo djelomično ili potpuno metamiktne, određenoj mineralnoj vrsti, potrebno je obnoviti kristalnu strukturu takvog minerala. Uobičajeni način obnavljanja kristalne strukture tj. postizanje rekristalizacije je putem zagrijavanja tj. žarenja koje se prvenstveno vrši na zraku. Stoga su istraživani uzorci (osim ALN11) žareni u rasponu temperatura od 400 do 1050°C kroz 24 h na zraku. Zapaženo je da u ovisnosti o stupnju metamiktosti te alteracija, uzorci različito rekristaliziraju.

Na 400°C ne dolazi do značajnije rekristalizacije uzoraka, iako se može opaziti njen početak, poglavito za uzorke ALN2 i ALN4 na čijim difraktogramima se počinju razlučivati difrakcijski maksimumi, a na IR spektrima najintenzivnije vrpce se počinju razdvajati što je se u ovom stupnju rekristalizacije očituje u vidu više ili manje intenzivnih „ramena“ na osnovnim vrpčama. Isto tako, analiza veličine kristalita te naprežanja u kristalnoj strukturi daju naznake početka rekristalizacije.

Prvi značajniji stupanj rekristalizacije se odvija na 650°C, i to u dva smjera. Veći dio uzoraka (ALN1, ALN2, ALN3, ALN4, ALN9, ALN10, EP1) djelomično rekristalizira u kristalnu strukturu allanita. U ovu skupinu se ubrajaju uzorci koji su pokazivali ostatke kristalne strukture ili na difraktogramima ili IR spektrima, ili na HRTEM i SAED slikama (reda veličine ~20 nm). Djelomična rekristalizacija se očituje u izraženijim difrakcijskim maksimumima, te vibracijskim vrpčama na IR spektrima izraženima uglavnom u vidu „ramena“ na osnovnim vrpčama, te pojavom novih vibracijskih vrpca (IR i ramanski spektri). Isto tako, HRTEM i

SAED slike ukazuju na rekristalizaciju značajnijeg dometa, a što se očituje u jasnijim SAED slikama, te znatnije razvijenim mrežnim ravninama na HRTEM slikama. Drugi dio uzoraka (ALN5, ALN6, ALN7), koji nežareni nisu pokazivali ostatke kristalne strukture na difraktogramima, IR te ramanskim spektrima, a HRTEM i SAED slike su ukazivale na vrlo sitne (~ 5 nm) ostatke originalne (?) kristalne strukture, ne rekristaliziraju. Uzorak ALN6, iznimno alteriran, prilikom žarenja na 650°C rekristalizira u kristalnu strukturu allanita, no već se zamjećuje pojavljivanje nove faze cerijanita, a što je vjerojatno uzrokovano alteracijom. Uzorci koji na ovoj temperaturi rekristaliziraju u kristalnu strukturu allanita, rekristaliziraju mehanizmom epitaksijalnog rasta, dok je nastanak cerijanita vjerojatno vezan uz mehanizam nukleacijskog rasta.

Na 800°C se odvija značajniji stupanj djelomične rekristalizacije, koja se može odvijati na tri načina: rekristalizacija kristalne strukture allanita bez pojave dodatnih faza (ALN3, ALN9, ALN10 i EP1), rekristalizacija kristalne strukture allanita uz pojavu faze cerijanita (ALN1, ALN2, ALN4, ALN8), te kristalizacija isključivo cerijanita uz naznake pojave hematita (ALN5, ALN6, ALN7). Prva dva načina rekristalizacije slijede uzorci koji su pokazivali ostatke originalne kristalne strukture. Nastanak cerijanita je vezan uz stupanj metamiktности uzoraka. Uzorci koji netretirani pokazuju manji stupanj metamiktности, rekristaliziraju u kristalnu strukturu allanita bez pojave dodatnih faza, a mehanizmom epitaksijalnog rasta. Rekristalizacija se vrlo dobro može pratiti na difraktogramima gdje se pojavljuju difrakcijski maksimumi većeg intenziteta, a vrpce na IR i ramanskim spektrima su bolje razlučene, te intenzivnije. HRTEM i SAED slike uz EDS analize također ukazuju na rekristalizaciju isključivo allanita. Netretirani uzorci koji pokazuju veći stupanj metamiktности, rekristaliziraju uz pojavu dodatne faze cerijanita. Rekristalizacija allanita se očituje na isti način kao i kod uzoraka kod kojih se ne pojavljuje nova faza, dok se cerijanit zapaža isključivo na difraktogramima, i to u vidu relativno širokog difrakcijskog maksimuma na kutovima 2θ karakterističnim za najintenzivnije difrakcijske maksimume cerijanita. HRTEM i SAED slike uz EDS analize također ukazuju i na rekristalizaciju allanita, ali i pojavu dodatne faze relativno kompleksnog sastava, te građene isključivo od elemenata rijetkih zemlja uz ponešto drugih elementa tipičnih za allanit (npr. Si). U ovom slučaju rekristalizacija kristalne strukture allanita je posljedica mehanizma epitaksijalnog rasta, dok kristalizacija cerijanita je posljedica nukleacijskog rasta. Naime, aktivacijska energija za nastanak cerijanita je manja nego ona za nastanak allanita s obzirom da je cerijanit mineral s jednostavnijim kristalokemijskim svojstvima od allanita. Stoga je energija inducirana u sustav žarenjem na 800°C dovoljna da potakne kristalizaciju cerijanita

mehanizmom nukleacijskog rasta iz metamiktog matriksa, dok allanit rekristalizira na granici kristalizirano/amorfno. Isti proces je odgovoran za nastanak isključivo faze cerijanita, te podređeno hematita, kod uzoraka ALN5, ALN6 i ALN7 s obzirom da ovi uzorci ne ukazuju na zamjetne ostatke originalne kristalne strukture. Postoji mogućnost da i u ovom slučaju rekristalizira allanit, no s obzirom na izuzetno ograničenu pojavu kristalnih domena originalne(?) kristalne strukture zamijećene isključivo na HRTEM slikama, proces je podređen kristalizaciji cerijanita. HRTEM i SAED slike u sprezi s EDS analizama, ukazuju na rekristalizaciju, ali faze koja po sastavu više odgovara cerijanitu, nego allanitu.

Rekristalizacija uzoraka se također prati smanjivanjem volumena jedinične ćelije uzoraka, te povećanjem veličine kristalita i smanjivanjem naprezanja u kristalnoj strukturi. Produljivanje parametra c ukazuje na dehidroksilaciju, što pak upućuje na postupnu oksidaciju, poglavito Fe^{2+} , te otpuštanje OH^- .

Raspad kristalne strukture allanita kod svih uzoraka započinje žarenjem na 900°C s tim da se jedino još kod uzorka ALN9 mogu opaziti ostatci kristalne strukture allanita, što je i očekivano s obzirom da uzorak nije originalno metamiktan. Na 1050°C raspad kristalne strukture allanita je potpun, te rezultira u stvaranju cerijanita, hematita, anortita i britholita. Nemogućnost potpune rekristalizacije uzoraka žarenjem na zraku leži u oksidaciji pojedinih elemenata, Fe^{2+} i Ce^{3+} , te posljedično otpuštanju OH^- skupine, a koja se očituje produljivanjem parametra c .

Termogravimetrijske analize ukazuju na nekoliko simultanih procesa. Kroz cijeli raspon temperatura, od sobne do 1050°C , zamjetan je gubitak mase koji je povezan s gubitkom vode. U rasponu temperatura $400 - 600^\circ\text{C}$ zamjetan je pojačani gubitak mase koji je vezan uz otpuštanje apsorbirane i metamiktne vode, te početak rekristalizacije. Dehidracija je u ovom slučaju dominantan proces. Na temperaturama iznad 800°C uočava se značajniji gubitak mase, te dosta široki egzotermni maksimum vezan uz oksidaciju elemenata, a iz čega proizlazi da se na ovim temperaturama odvija potpuna oksidacije te početak raspada kristalne strukture koji završava na temperaturama $\sim 1000^\circ\text{C}$.

Analize Mössbauer spektroskopijom ukazuju na Fe^{2+} katione na oktaedrijskim položajima M1 i M3, te Fe^{3+} na M1 kod netretiranog uzorka. Žarenjem na 650°C dolazi do potpune oksidacije $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, te je stoga isključivo Fe^{3+} akomodirano na M1 i M3 oktaedrijske položaje. Ne može se sa sigurnošću tvrditi da je na 400°C došlo do potpune oksidacije s obzirom da su velika preklapanja dubleta u spektrima.

Rekristalizacije uzoraka u uvjetima inertne i reduktivne atmosfere se odvija na vrlo sličan način kao i rekristalizacija postignuta žarenjem na zraku. Prilikom žarenja na 650°C većina uzoraka djelomično rekristalizira (ALN1, ALN2, ALN3, ALN4, ALN9, ALN10, EP1), dok drugi dio uzoraka ne rekristalizira (ALN5, ALN6, ALN7). Djelomična rekristalizacija se također očituje intenzivnijim te užim difrakcijskim maksimumima na difraktogramima, te razdvajanjem vrpce (IR i ramanski spektri) ili nastankom „ramena“ (IR spektri).

Žarenjem u uvjetima inertne i reduktivne atmosfere na 800°C uzorci rekristaliziraju vrlo slično kao i žarenjem na zraku. Tako za većinu uzoraka se odvija djelomična rekristalizacija kristalne strukture allanita bez (ALN3, ALN9, ALN10, EP1) i sa (ALN1, ALN2, ALN4, ALN8) pojavom cerijanita, dok kod ostalih kristalizira isključivo cerijanit (ALN5, ALN6, ALN7). U reduktivnim uvjetima u pojedinim slučajevima cerijanit se javlja veoma podređeno (npr. ALN2 i ALN6). Očekivano je da se u reduktivnim uvjetima pojavljuje manje cerijanita. Premda, unatoč reduktivnim uvjetima (a također i u inertnim), kristalizacija cerijanita je i dalje očekivana iz istih razloga kao prilikom žarenja na zraku: nedostatak kritične mase ostataka originalne kristalne strukture, nedovoljna aktivacijska energija za induciranje rekristalizacije kristalne strukture allanita.

No, žarenje u uvjetima inertne atmosfere, na 800°C, ali pri tlaku od 50 MPa, rekristalizacija kristalne strukture allanita je potpuna. Difraktogrami, te parametri jedinične ćelije, veličina kristalita i naprežanje u kristalnoj strukturi ukazuju na direktnu potpunu rekristalizaciju, bez pojave dodatnih faza. Iz opaženog možemo zaključiti da tlak ima izuzetnu ulogu u rekristalizaciji allanita.

Tretiranjem uzoraka u hidrotermalnim uvjetima na nižim temperaturama (150-250°C) pri niskim tlakovima (0,1 MPa) dolazi do rekristalizacije uzoraka, koja se isključivo uočava na HRTEM i SAED slikama. Trend rekristalizacije se uočava smanjivanjem udjela metamiktne matriksa, te povećavanjem kristaliziranih domena, ali i izoštravanjem difrakcijskih točaka na SAED slikama, te izostanku zamućenih središnjih dijelova koji bi ukazivali na metamiktne matriks. S druge strane, trend rekristalizacije na difraktogramima, te IR i ramanskim spektrima hidrotermalno tretiranih uzoraka na niskim temperaturama nije uočljiv, kao ni u promjeni parametara jedinične ćelije, veličine kristalita i naprežanja u kristalnoj strukturi. Analize Mössbauerovom spektroskopijom hidrotermalno tretiranih uzoraka na temperaturi 150°C kroz 2 i 5 h pokazuju da nije došlo do oksidacije Fe²⁺ kationa.

Hidrotermalni tretman na višim temperaturama (400 – 800°C) te višem tlaku (50 MPa) ukazuje na postupnu te potpunu rekristalizaciju uzoraka allanita, neovisno o početnom stupnju metamiktizacije.

Postupna rekristalizacija se na difraktogramima očituje povećanjem intenziteta difrakcijskih maksimuma, te smanjivanjem njihove širine. Postupna rekristalizacija je na nižim temperaturama (400 i 600°C) izraženija za uzorka tretirane dulje vrijeme (24 h nasuprot 4 h), a što se očituje u većem intenzitetu difrakcijskih maksimuma, kao i zamjetnijem smanjivanju njihove širine. Osim toga, analiza napreznja u kristalnoj strukturi također ukazuje da rekristalizacija teče brže za uzorke hidrotermalno tretirane dulje i na nižim temperaturama, dok analiza veličine kristalita ukazuje da ne ovisi o trajanju tretmana. Nasuprot tome, uzorci hidrotermalno tretirani na 800°C pokazuju značajnu razliku u rekristalizaciji s obzirom na vrijeme tretiranja ako uzmemo u obzir veličinu kristalita, dok napreznja u kristalnoj strukturi ne ovise o trajanju.

HRTEM i SAED analize također ukazuju na potpunu rekristalizaciju kristalne strukture allanita, bez obzira na početni stupanj metamiktivosti uzorka. Isto tako, potpunu razdvajanje vrpca, te značajno povećanje njihovog intenziteta ukazuje na potpunu rekristalizaciju. Osim toga, vrpca 6 se može atribuirati vibracijama unutar M3 oktaedrijskog položaja.

Energija inducirana hidrotermalnim tretmanom na 800°C pri 50 MPa je dovoljna da potakne rekristalizaciju uzoraka neovisno o stupnju metamiktivosti, no uzorci koji su netretirani pokazivali veći stupanj metamiktivosti rekristaliziraju brže, ali ne do stanja najniže energije. Uzorci bilo kojeg stupnja metamiktizacije u netretiranom obliku rekristaliziraju kao allanit isključivo mehanizmom epitaksijalnog rasta. Rekristalizacija je sporija za uzorke s više ostataka originalne kristalne strukture s obzirom da su ostatci nasumično orijentirani, te je novonastaloj kristalnoj strukturi potrebno više vremena da se „akomodira“ između već postojećih strukturnih obrazaca. Nasuprot tome, kod jače oštećenih uzoraka je rekristalizacija brža jer ne postoje prepreke u vidu brojnijih, nasumično orijentiranih, kristaliziranih domena. Manje napreznje u rekristaliziranim uzorcima, a originalno manje metamiktivnim, ukazuje na veći stupanj središnosti kristalne strukture.

Rekristalizacija u uvjetima inertne atmosfere pri 800°C te tlaku 50 MPa kroz 24 h je također direktna i potpuna. No, s obzirom da je veličina kristalita veća, te napreznje u kristalnoj strukturi hidrotermalno tretiranih uzoraka pri istoj temperaturi, tlaku, te vremenskom periodu

manje, možemo zaključiti da su najpogodniji uvjeti za direktnu i potpunu rekristalizaciju kristalne strukture allanita hidrotermalni uvjeti.

Amorfizacijom kristalne strukture allanita određena je inicijalna doza neutrona za početak narušavanja kristalne strukture allanita, a koja je reda veličine $3,07 \times 10^{14}$ neutrona/cm².

8. SUMMARY

Untreated metamict samples of allanite, which were monitored by X-ray powder diffraction (XRPD), and IR and Raman spectroscopy, exhibit three degrees of metamictization: (a) completely metamict crystal structure with XRPD pattern exhibiting only elevated background and lacking any diffraction maxima, and IR and Raman spectra exhibiting wide vibrational bands (ALN1, ALN2, ALN4, ALN5, ALN6, ALN7 and ALN8); (b) partly metamict crystal structure with XRPD patterns exhibiting low intensity diffraction maxima, and IR and Raman spectra indicating beginning of new vibrational bands formation (ALN3 and EP1); (c) crystallized crystal structure with high-intensity and narrow diffraction maxima on XRPD patterns, and clearly resolved vibrational bands on IR spectra (ALN9 and ALN11). Nonetheless, high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and selected-area electron diffraction (SAED) images indicated existence of remnants of original crystal structure even within the seemingly completely metamict samples, with the approximate size ~ 20 nm (e.g. ALN1) or smaller (~ 5 nm; e.g. ALN6) which makes them “invisible” for X-rays.

In order to attribute partly or completely mineral to a specific mineral species with certainty, it is necessary to reconstitute crystal structure of such a mineral. A common method is annealing of samples in air. Thus, investigated samples (except ALN11) were annealed in air in temperature range $400 - 150^{\circ}\text{C}$ during 24 h. It has been noticed that samples, depending on the rate of metamictization and alteration, recrystallize differently.

At 400°C significant recrystallization does not occur, although its beginning is observed, especially for samples ALN2 and ALN4, with XRPDs starting to exhibit diffraction maxima, and on IR spectra the most intensive bands start to resolve. This is exhibited in a form of more or less pronounced “shoulders” of the most intensive bands. Also, crystallize size and strain analysis indicates the beginning of recrystallization.

First significant step in recrystallization occurs at 650°C , in two ways. Most of the samples (ALN1, ALN2, ALN3, ALN4, ALN9, ALN10, EP1) partially recrystallize in the allanite crystal structure. All of these samples when thermally untreated, exhibit remnants of the original crystal structure, either on XRPDs, IR and Raman spectra, or on HRTEM and SAED images (size of the remnants was ~ 20 nm). Partial recrystallization is evidenced by more pronounced diffraction maxima, and vibrational bands in the form of “shoulders” of main bands, or appearance of new bands on IR and Raman spectra. Also, HRTEM and SAED images exhibit pronounced metamictization which is evident by sharp SAED images, and markedly developed

lattice planes on HRTEM images. Other samples (ALN5, ALN6, ALN7), which untreated did not exhibit any indication of crystal structure, on XRPD patterns or IR and Raman spectra, but HRTEM coupled with SAED images revealed existence of small (~ 5 nm) remnants of the original(?) crystal structure, do not recrystallize. Sample ALN6, being highly altered, recrystallizes to allanite when heated at 650°C, but cerianite also appears, which is probably due to alteration. Samples recrystallize to allanite via mechanism of epitaxial growth, while formation of cerianite is due to the mechanism of nucleation growth.

Prominent partial recrystallization occurs at 800°C, and it can be divided into three different paths: recrystallization of allanite without the occurrence of additional phases faza (ALN3, ALN9, ALN10, EP1), recrystallization of allanite with the occurrence of cerianite (ALN1, ALN2, ALN4, ALN8), and crystallization of mostly cerianite with hematite (ALN5, ALN6, ALN7). Samples which untreated showed remnants of crystal structure, recrystallize in first two ways. The crystallization of cerianite is directly connected with the degree of metamictization. Samples which untreated are less metamict, recrystallize to allanite without the occurrence of cerianite, following the mechanism of epitaxial growth. Recrystallization is monitored on XRPD patterns which exhibit diffraction maxima of higher intensity, while IR and Raman bands are well resolved and more intensive. HRTEM coupled with SAED images also exhibits recrystallization of allanite. Untreated samples with higher degree of metamictization recrystallize to allanite, but with the occurrence of cerianite. Recrystallization of allanite is manifested in the same way as in the case of the samples that recrystallize solely to allanite, while cerianite is shown as a broad hump on XRPD patterns at 2θ angles characteristic for the most intensive cerianite bands. HRTEM and SAED images coupled with EDS analyses indicate allanite recrystallization, but also the appearance of the phase containing exclusively rare earth elements, with small portions of other elements characteristic for allanite, such as Si. In this case, recrystallization of allanite occurs via mechanism of epitaxial growth, while crystallization of cerianite via nucleation growth. Activation energy for cerianite crystallization is probably less than the one for allanite crystallization considering simple crystal-chemical properties of cerianite. Because of this, activation energy introduced by heating at 800°C is high enough to induce crystallization of cerianite from the metamict matrix via mechanism of nucleation growth, while allanite recrystallizes at the amorphous/crystalline boundary. Same mechanism is also accountable for crystallization of cerianite for samples ALN5, ALN6 i ALN7 considering these samples do not exhibit any remnants of original crystal structure. There is a possibility that allanite recrystallizes in this case too, but considering extremely limited

remnants of original (?) crystal structure perceived solely on HRTEM images, this process is subjected to the crystallization of cerianite. HRTEM and SAED images coupled with EDS analyses indicate crystallization, but of a phase matching more a phase of cerianite than allanite.

The recrystallization of allanite is monitored also via contraction of unit cell volume, increase of crystallite size, and decrease of strain in the crystal structure. Extension of c parameter indicates dehydrogenation, as a consequence of oxidation of especially Fe^{2+} , and release of OH^- .

Decomposition of allanite for all samples starts at 900°C , while only sample ALN9 still exhibiting remnants of original allanite crystal structure, which is expected due to the fact that the samples is completely crystalline. At 1050°C decomposition of allanite crystal structure is complete, and it results in formation of cerianite, hematite, anorthite and britholite. Decomposition of allanite crystal structure in oxidizing atmosphere occurs due to the fact that several elements oxidize, most notably Fe^{2+} and Ce^{3+} , what causes dehydrogenation and release of OH^- , being evident by the extension of c parameter.

Thermal methods indicate several simultaneous processes. Throughout the whole temperature range from room temperature to 1000°C , weight loss is noticeable, which is due to the water or OH^- loss. In the $400 - 600^\circ\text{C}$ range, marked weight loss is connected to the release of metamict and absorbed water, coupled with the onset of recrystallization. In this case, dehydration is a dominant process. Above 800°C there is a second marked weight loss, and an exothermic maxima connected to oxidation is evident. This indicates complete oxidation and a start of decomposition of crystal structure which is finished at around 1000°C .

Mössbauer analyses indicate Fe^{2+} cation at octahedral position M1 and M3, and Fe^{3+} at M1 position for untreated samples. By annealing at 650°C a complete $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ oxidation occurs, which results in Fe^{3+} occupying M1 and M3 positions. It is not certain that complete oxidation occurred by annealing at 400°C considering highly overlapping doublets in spectra.

Recrystallization in inert and reducing atmospheres is very similar to recrystallization in oxidative atmosphere. Most of the samples partially recrystallize while annealed at 650°C (ALN1, ALN2, ALN3, ALN4, ALN9, ALN10, EP1), but other samples do not recrystallize at all (ALN5, ALN6, ALN7). Partial recrystallization is evident by more intensive and narrower diffraction maxima on XRPS patterns, while bands in IR and Raman spectra exhibit „shoulders“ or separate completely from the more intensive bands.

Annealing in inert and reducing atmospheres at 800°C also results in a very similar recrystallization as in the oxidizing atmosphere. For most of the samples, partial recrystallization occurs, with (ALN1, ALN2, ALN4, ALN8) or without (ALN3, ALN9, ALN10, EP1) the appearance of cerianite, while for other samples cerianite is exclusively formed (ALN5, ALN6, ALN7).

Annealing in reducing atmosphere yields minor crystallization of cerianite in some cases if compared to oxidizing conditions. Nevertheless, cerianite crystallization is expected in both reducing and inert atmospheres for the same reasons as in oxidizing atmospheres: lack of original crystal structure remnants, and insufficient energy for allanite recrystallization.

On the other hand, annealing in inert conditions at 800°C but with pressure of 50 MPa, induces complete allanite recrystallization. XRPD pattern, along with unit cell parameters, crystallite size and strain indicate direct and complete recrystallization, without crystallization of new phases. This indicated the importance of pressure in complete allanite recrystallization.

Hydrothermal treatment at lower temperatures (150 – 250°C) and low pressure (0,1 MPa), induces partial recrystallization which is evident exclusively at HRTEM and SAED images. Recrystallization is evident by the increase of crystalline portions, sharpening of diffraction spots, and lack of blurred central portions indicating metamict matrix on SAED patterns. XRPD patterns, IR and Raman bands, unit cell parameters, as well as strain and size do not indicate recrystallization as well. Mössbauer analyses do not indicate any change in oxidation state of Fe²⁺ cation or positions.

Hydrothermal treatment at higher temperatures (400 – 800°C) and pressure (50 MPa) indicate gradual, but complete allanite recrystallization, completely independent on the degree of metamictization.

Gradual recrystallization is indicated at XRPD patterns with higher intensities of diffraction maxima, and reduction of their width. Gradual recrystallization is more pronounced for samples treated for longer time (24 h as opposed to 4 h) at lower temperatures (400 and 600°C), which is evident by higher diffraction maxima intensities and smaller widths. Additionally, strain in the crystal structure indicates faster recrystallization for the samples treated at lower temperatures for longer time, while crystallite size does not indicate significance of treatment duration. On the contrary, crystallite size for samples hydrothermally treated at 800°C indicates the importance of longer treatment, while strain does not.

HRTEM and SAED images indicate direct and complete recrystallization of allanite, regardless of the degree of metamictization. Also, complete recrystallization is indicated by the fully developed IR and Raman bands, with high intensities and lack of “shoulders”. Additionally, in IR spectra, band 6 can be attributed to M3 vibrations.

Energy introduced into the system by hydrothermal treatment at 800°C and 50 MPa, is high enough to induce recrystallization regardless of the degree of metamictization. Nevertheless, samples with higher degree of metamictization recrystallize faster, but not to the state of lowest energy. Samples, regardless of the degree of metamictization, recrystallize via mechanism of epitaxial growth. Recrystallization is slower for samples containing remnants of original crystal structure, due to the fact that the remnants are statistically arranged, so the newly crystallized structure needs more time to “adjust” among already existing crystalline domains. On the contrary, for highly damaged samples, recrystallization is faster because there are no crystalline domains to slow down the process, and to require the “adjustment” of the recrystallizing domains. Lower strain in crystal structure of recrystallized samples, originally less metamict, indicates higher degree of crystal structure ordering, and a state of lower energy.

Recrystallization in inert conditions at 800°C and 50 MPa during 24 h is also direct and complete. Nevertheless, considering the larger crystallite size, and lower strain of hydrothermally treated samples at the same temperature, pressure and treatment duration, it implies that hydrothermal conditions are the most convenient for a complete allanite recrystallization.

Via amorphization of allanite crystal structure, it was determined that the initial neutron dose for onset of allanite metamictization was in the order of magnitude $3,07 \times 10^{14}$ neutrons/cm².

LITERATURA

- ADAMS, J. W. & SHARP, W. N. (1970): A convenient nonoxidizing heating method for metamict minerals. *American Mineralogist*, **55**, 1440-1443.
- ALLAN, T. (1808): Remarks on a Mineral from Greenland, supposed to be Crystallised Gadolinite. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, **6**, 345-351.
- AMTHAUER, G., GRODZICKI, M., LOTTERMOSER, W. & REDHAMMER, G. (2004): Mössbauer spectroscopy: Basic principles. In: LIBOWITZKY, A. B. A. E. (ed.) *EMU Notes in Mineralogy: Spectroscopic Methods in Mineralogy*. Beč, 345-368.
- ARMBRUSTER, T., BONAZZI, P., AKASAKA, M., BERMANEC, V., CHOPIN, C., GIÈRE, R., HEUSS-ASSBICHLER, S., LIEBSCHER, A., MENCHETTI, S., PAN, Y. & PASERO, M. (2006): Recommended nomenclature of epidote-group minerals. *European Journal of Mineralogy*, **18**, 551-567.
- ARNOTT, R. J. (1950): X-ray diffraction data on some radioactive oxide minerals *American Mineralogist*, **35**, 386-400.
- AZÁROFF, L. V. (1968): Elements of X Ray Crystallography, McGraw Hill, 610.
- BAYLISS, P. & LEVINSON, A. A. (1988): A system of nomenclature for rare-earth mineral species; revision and extension. *American Mineralogist*, **73**, 422-423.
- BEIRAU, T., PAULMANN, C. & BISMAYER, U. (2011): Recrystallization of metamict allanite. *Mineralogical Magazine*, **75**, 2393-2399.
- BERMAN, J. (1955): Identification of metamict minerals by x-ray diffraction *American Mineralogist*, **40**, 805-827.
- BERZELIUS, J. J. (1815): Undersökning af Gadolinitens sammansättning. *Afahandel. Fys. Kem. Min.*, **4**, 217-236.
- BONAZZI, P., HOLTSTAM, D., BINDI, L., NYSTEN, P. & CAPITANI, G. (2009): Multi-analytical approach to solve the puzzle of an allanite-subgroup mineral from Kesebol, Västra Götaland, Sweden. *American Mineralogist*, **94**, 121-134.
- BONAZZI, P. & MENCHETTI, S. (1994): Structural variations induced by heat treatment in allanite and REE-bearing piemontite. *American Mineralogist*, **79**, 1176-1184.
- BRADBURY, S. E. & WILLIAMS, Q. (2003): Contrasting bonding behavior of two hydroxyl-bearing metamorphic minerals under pressure: Clinozoisite and topaz. *American Mineralogist*, **88**, 1460-1470.
- BRØGGER, W. C. (1893): Amorf. *Salmonsens Konversations Leksikon*. 1st ed. København J. H. Schultz Forlagsboghandel,
- BRØGGER, W. C. (1915): Amorf. *Salmonsens Konversations Leksikon*. 2nd ed. København J. H. Schultz Forlagsboghandel, 654-655.
- BRUKER (2009): OPUS ver. 6.5, Billerica, Massachusetts, United States, Bruker Optik GmbH.
- CARTZ, L., KARIORIS, F. G. & GOWDA, K. A. (1981): Metamict states of ThSiO₄ dimorphs, huttonite and thorite. *Radiation Effects Letters*, **67**, 83-85.
- CHAKOUMAKOS, B. C., MURAKAMI, T., LUMPKIN, G. R. & EWING, R. C. (1987): Alpha-Decay—Induced Fracturing in Zircon: The Transition from the Crystalline to the Metamict State. *Science*, **236**, 1556-1559.
- CHUKANOV, N. V. (2014): Infrared spectra of mineral species: Extended library, Dordrecht, Springer 1726.
- ČOBIĆ, A., BERMANEC, V., TOMAŠIĆ, N. & ŠKODA, R. (2010): The hydrothermal recrystallization of metamict allanite-(Ce). *The Canadian Mineralogist*, **48**, 513-521.
- DAVID, W. (1986): Powder diffraction peak shapes. Parameterization of the pseudo-Voigt as a Voigt function. *Journal of Applied Crystallography*, **19**, 63-64.
- DEER, W. A., HOWIE, R. A. & ZUSSMANN, J. (1986): Allanite. *Rock-forming minerals, vol. 1 B: Disilicates and ring silicates*. Harlow, Ujedinjeno Kraljevstvo: Longman, 629.
- DOLLASE, W. A. (1968): Refinement and comparison of the structures of zoisite and clinozoisite. *American Mineralogist*, **53**, 1882-1898.
- DOLLASE, W. A. (1971): Refinement of the crystal structures of epidote, allanite and hancockite. *American Mineralogist*, **56**, 447-464.

- DOLLASE, W. A. (1973): Mössbauer spectra and iron distribution in the epidote-group minerals. *Zeitschrift für Kristallographie*, **138**, 41-63.
- EBY, R. K., EWING, R. C. & BIRTCHE, R. C. (1992): The amorphization of complex silicates by ion-beam irradiation. *Journal of Materials Research*, **7**, 3080-3102.
- EWING, R. C. (1975): The Crystal Chemistry of Complex Niobium and Tantalum Oxides. IV. The Metamict State: Discussion. *American Mineralogist*, **60**, 728-733.
- EWING, R. C. (1994): The metamict state: 1993 — the centennial. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **91**, 22-29.
- EWING, R. C., MELDRUM, A., WANG, L. & WANG, S. (2000): Radiation-Induced Amorphization. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **39**, 319-361.
- EWING, R. C. & WANG, L. M. (1992): Amorphization of zirconolite: alpha-decay event damage versus krypton ion irradiation. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B*, **65**, 319-323.
- FARMER, V. C. (1974): *The Infrared Spectra of Minerals*, London, Mineralogical Society.
- FREI, D., LIEBSCHER, A., FRANZ, G. & DULSKI, P. (2004): Trace Element Geochemistry of Epidote Minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **56**, 553-605.
- GATAN (2013): Gatan Microscopy Suite - Digital Micrograph, version 2.30.542.0, Pleasanton, United States, Gatan Inc.
- GEISLER, T., ZHANG, M. & SALJE, E. K. H. (2003): Recrystallization of almost fully amorphous zircon under hydrothermal conditions: An infrared spectroscopic study. *Journal of Nuclear Materials*, **320**, 280-291.
- GRAHAM, J. & THORNBURGH, M. R. (1974): The Crystal Chemistry of Complex Niobium and Tantalum Oxides IV. The Metamict State. *American Mineralogist*, **59**, 1047-1050.
- HAAKER, R. F. & EWING, R. C. (1979): Differential thermal analysis of some irradiated materials; discussion. *American Mineralogist*, **64**, 1131-1132.
- HAMBERG, A. (1913): Die radioaktiven Substanzen und die geologische Forschung. *Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar*, **36**, 31-96.
- HEADLEY, T. J., EWING, R. C. & HAAKER, R. F. (1981): Amorphous structure of metamict minerals observed by TEM. *Nature*, **293**, 449-450.
- HOLLAND, H. D. & GOTTFRIED, D. (1955): The effect of nuclear radiation on the structure of zircon. *Acta Crystallographica*, **8**, 291-300.
- HOLLAND, H. D. & KULP, J. L. (1950): Geologic Age from Metamict Minerals. *Science*, **111**, 312.
- HOLLAND, T. J. B. & REDFERN, S. A. T. (1997): Unit cell refinement from powder diffraction data; the use of regression diagnostics. *Mineralogical Magazine*, **61**, 65-77.
- ICDD (2004): Powder Diffraction file, PDF-2 Database Sets 1-46, Pennsylvania.
- JANECZEK, J. & EBY, R. K. (1993): Annealing of radiation damage in allanite and gadolinite. *Physics and Chemistry of Minerals*, **19**, 343-356.
- KARTASHOV, P. M., FERRARIS, G., IVALDI, G., SOKOLOVA, E. & MCCAMMON, C. A. (2002): Ferriallanite-(Ce), $\text{CaCeFe}^{3+}\text{AlFe}^{2+}(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$, a new member of the epidote group: description, X-ray and Mössbauer study. *Can Mineral*, **40**, 1641-1648.
- KERAMIDAS, V. G. & WHITE, W. B. (1973): Raman spectra of oxides with the fluorite structure. *The Journal of Chemical Physics*, **59**, 1561-1562.
- KLUG, H. P. & ALEXANDER, L. E. (1974): *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials*, New York, John Wiley & Sons, 966.
- KULLERUD, G. (1971): Experimental techniques in dry sulfide research. In: ULMER, G. C. (ed.) *Research techniques for high pressure and temperature*. New York: Springer - Verlag, 289 - 315.
- KULP, J. L., VOLCBOK, H. L. & HOLLAND, H. D. (1952): Age from metamict minerals *American Mineralogist*, **37**, 709-718.
- KUMSKOVA, N. M. & KHVOSTOVA, V. A. (1964): X-ray study of the epidote-allanite group of minerals. *Geochemie International*, **4**, 676-686.
- LANGER, K. & RAITH, M. (1974): Infrared absorption spectra of Al-Fe(III) epidotes and zoisites, $\text{Ca}_2(\text{Al}_{1-p}\text{Fe}^{3+p})\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)$. *American Mineralogist*, **59**, 1249-1258.
- LE CLÉACH, A. & GILLET, P. (1990): IR and Raman spectroscopic study of natural lawsonite. *European Journal of Mineralogy*, **2**, 43-54.

- LE CLÉACH, A., GILLET, P. & PUTNIS, A. (1988): IR, Raman spectra and thermodynamic properties of zoisite and clinozoisite. *Terra Cognita*, **8**, 70.
- LEVINSON, A. A. (1966): A system of nomenclature for rare-earth mineral species. *American Mineralogist*, **51**, 152-158.
- LIAN, J., WANG, S. X., WANG, L. M. & EWING, R. C. (2001): Radiation damage and nanocrystal formation in uranium–niobium titanates. *Journal of Nuclear Materials*, **297**, 89-96.
- LIEBSCHER, A. (2004): Spectroscopy of Epidote Minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **56**, 125-170.
- LIMA-DE-FARIA, J. (1958): Heat Treatment of Metamict Euxenites, Polymignites, Yttrotantalites, Samarskites, Pyrochlores, and Allanites. *Mineralogical Magazine*, **31**, 937-942.
- LIMA-DE-FARIA, J. (1962): Heat Treatment of Chevkinite and Perrierite. *Mineralogical Magazine*, **33**, 42-47.
- LIMA-DE-FARIA, J. (1964): Identification of metamict minerals by X-ray powder photographs Lisabon, Junta de Investigações Do Ultramar; Estudos, Ensaios e documentos, 74.
- LIPKA, J., PETRIK, I., TOTH, I. & GAJDOŠOVA, M. (1995): Mossbauer study of allanite. *Acta Physica Slovaca*, **45**, 61-66.
- LÓPEZ, A. & FROST, R. L. (2015): Identification of allanite (Ce, Ca, Y)₂(Al, Fe³⁺)₃(SiO₄)₃OH found in marble from Chillagoe, Queensland using Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **138**, 229-233.
- LUMPKIN, G. R. (2001): Alpha-decay damage and aqueous durability of actinide host phases in natural systems. *Journal of Nuclear Materials*, **289**, 136-166.
- LUMPKIN, G. R., BLACKFORD, M. G. & COLELLA, M. (2013): Chemistry and radiation effects of davidite. *American Mineralogist*, **98**, 275-278.
- LUMPKIN, G. R., CHAKOUMAKOS, B. C. & EWING, R. C. (1986): Mineralogy and radiation effects of microlite from the Harding pegmatite, Taos County, New Mexico *American Mineralogist*, **71**, 569-588.
- LUMPKIN, G. R., DAY, R. A., MCGLINN, P. J., PAYNE, T. E., GIERÉ, R. & WILLIAMS, C. T. (1999): Investigation of the Long -Term Performance of Betafite and Zirconolite in Hydrothermal Veins From Adamello, Italy. *MRS Online Proceedings Library*, **556**, null-null.
- LUMPKIN, G. R. & EWING, R. C. (1988): Alpha-decay damage in minerals of the pyrochlore group. *Physics and Chemistry of Minerals*, **16**, 2-20.
- LUMPKIN, G. R., SMITH, K. L., BLACKFORD, M. G., GIERÉ, R. & WILLIAMS, C. T. (1998): The Crystalline-Amorphous Transformation in Natural Zirconolite: Evidence for Long-Term Annealing. *MRS Online Proceedings Library*, **506**, 215-222.
- MALCZEWSKI, D. & GRABIAS, A. (2008): ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy of radiation damaged allanites. *Acta Physica Polonica A*, **114**, 1683-1690.
- MCCAMMON, C. A. (2004): Mössbauer spectroscopy: Applications. In: LIBOWITZKY, A. B. A. E. (ed.) *EMU Notes in Mineralogy: Spectroscopic Methods in Mineralogy*. 369-398.
- MCMILLAN, P. F. & HOFMEISTER, A. (1988): Infrared and Raman spectroscopy. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **18**, 99-159.
- MINGSHENG, P. & DIEN, L. (1987): Spectroscopy, genesis and process property of partly-metamict allanite. *J. Centr. -South Inst. Min. Metall.*, **18**, 362-368.
- MITCHELL, R. S. (1966): Virginia metamict minerals: allanite. *Southeastern Geology*, **7**, 183-195.
- MOENKE, H. (1962): Mineralspektren, Berlin, Deutsche Akademie der Wissenschaften zu.
- MOTTA, A. T. (1997): Amorphization of intermetallic compounds under irradiation — A review. *Journal of Nuclear Materials*, **244**, 227-250.
- MÜGGE, O. (1922): Über isotrop Gewordene Kristalle. *Cbl. Min.*, 721-739, 753-765.
- MURAKAMI, T., CHAKOUMAKOS, B. C., EWING, R. C., LUMPKIN, G. R. & WEBER, W. J. (1991): Alpha-decay event damage in zircon. *American Mineralogist*, **76**, 1510-1532.
- NAGASHIMA, M. & AKASAKA, M. (2010): X-ray Rietveld and ⁵⁷Fe Mössbauer studies of epidote and piemontite on the join Ca₂Al₂Fe³⁺Si₃O₁₂(OH)-Ca₂Al₂Mn³⁺Si₃O₁₂(OH) formed by hydrothermal synthesis. *American Mineralogist*, **95**, 1237-1246.
- NASDALA, L., IRMER, G. & WOLF, D. (1995): The degree of metamictization in zircon: a Raman spectroscopic study. *European Journal of Mineralogy*, **7**, 471-478.
- NICKEL, E. H. (1995): The definition of a mineral. *The Canadian Mineralogist*, **33**, 689-690.

- PABST, A. (1952): The metamict state. *American Mineralogist*, **37**, 137-157.
- PANALYTICAL (2004): X'Pert HighScore Plus, version 2.1, Almelo, Nizozemska, Panalytical.
- POST, J. E. & BISH, D. L. (1989): Rietveld refinement of crystal structures using powder X-ray diffraction data. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **20**, 277-308.
- POTTS, P. J. (1987): A Handbook of Silicate Rock Analysis, Glasgow, Blackie.
- RIETVELD, H. (1969): A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, **2**, 65-71.
- RRUFF (2015). <http://rruff.info/> [Online]. Department of Geosciences.
- SAKAI, C., HIGASHINO, T. & ENAMI, M. (1984): REE-bearing epidote from Sanbagawa pelitic schists, central Shikoku, Japan. *GEOCHEMICAL JOURNAL*, **18**, 45-53.
- SHAPE (2000): ATOMS, V. 5.1 Programme for atomic-structure display, Kingsport, Tennessee, Shape Software.
- SKOOG, D. A. & LEARY, J. J. (1992): Principles of Instrumental Analysis (4th edition), Fort Worth, Saunders College Publishing, 700.
- STACKELBERG, M., V & ROTTENBACH, E. (1940a): Dichte und Struktur des Zirkons. III. Die Natur der Lamellen-Zirkone. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, **102**, 173.
- STACKELBERG, M., V & ROTTENBACH, E. (1940b): Dichte und Struktur des Zirkons. IV. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, **102**, 207.
- STADELMANN, P. A. (2004): JEMS - EMS java version V4, Saas-Fee, Switzerland.
- STRENS, R. G. J. (1964): Epidotes of the Borrowdale Volcanic Rocks of Central Borrowdale. *Mineralogical Magazine*, **33**, 868-886.
- ŠKODA, R., CEMPIREK, J., FILIP, J., NOVÁK, M., VESELOVSKÝ, F. & ČTVRTLÍK, R. (2012): Allanite-(Nd), $\text{CaNdAl}_2\text{Fe}^{2+}(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$, a new mineral from Åskagen, Sweden. *American Mineralogist*, **97**, 983-988.
- TAYLOR, M. & EWING, R. C. (1978): The crystal structures of the ThSiO_4 polymorphs: huttonite and thorite. *Acta Crystallographica Section B*, **34**, 1074-1079.
- THOMSON, T. (1810): Experiments on allanite, a new mineral from Greenland. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, **6**, 371-386.
- TOMAŠIĆ, N., BERMANEC, V., GAJOVIĆ, A. & LINARIĆ, M. R. (2008): Metamict minerals: An insight into a relic crystal structure using XRD, raman spectroscopy, SAED and HRTEM. *Croatica Chemica Acta*, **81**, 391-400.
- TOMAŠIĆ, N., GAJOVIĆ, A., BERMANEC, V. & RAJIĆ, M. (2004): Recrystallization of metamict Nb-Ta-Ti-REE complex oxides: A coupled X-ray-diffraction and Raman spectroscopy study of aeschynite-(Y) and polycrase-(Y). *Canadian Mineralogist*, **42**, 1847-1857.
- TOMAŠIĆ, N., GAJOVIĆ, A., BERMANEC, V., SU, D. S., RAJIĆ LINARIĆ, M., NTAFLS, T. & SCHLOGL, R. (2006): Recrystallization mechanisms of fergusonite from metamict mineral precursors. *Physics and Chemistry of Minerals*, **33**, 145-159.
- VANCE, E. R. & ROUTCLIFFE, P. (1976): Heat treatment of some metamict allanites. *Mineralogical Magazine*, **40**, 521-523.
- VEGARD, L. (1916): LV. Results of crystal analysis.—III. *Philosophical Magazine Series 6*, **32**, 505-518.
- WANG, A., HAN, J., GUO, L., YU, J. & ZENG, P. (1994): Database of Standard Raman Spectra of Minerals and Related Inorganic Crystals. *Applied Spectroscopy*, **48**, 959-968.
- WANG, L. M., EBY, R. K., JANECZEK, J. & EWING, R. C. (1991): In situ TEM study of ion-beam-induced amorphization of complex silicate structures. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **59-60, Part 1**, 395-400.
- WANG, L. M., WANG, S. X., EWING, R. C., MELDRUM, A., BIRTCHER, R. C., NEWCOMER PROVENCIO, P., WEBER, W. J. & MATZKE, H. (2000): Irradiation-induced nanostructures. *Materials Science and Engineering: A*, **286**, 72-80.
- WANG, L. M., WANG, S. X., GONG, W. L., EWING, R. C. & WEBER, W. J. (1998): Amorphization of ceramic materials by ion beam irradiation. *Materials Science and Engineering: A*, **253**, 106-113.
- WARTEWIG, S. (2005): Evaluating. *IR and Raman Spectroscopy*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 125-158.

- WEBER, W. H., HASS, K. C. & MCBRIDE, J. R. (1993): Raman study of CeO₂: Second-order scattering, lattice dynamics, and particle-size effects. *Physical Review B Condensed Matter*, **48**, 178-185.
- WEBER, W. J. (1990): Radiation-induced defects and amorphization in zircon. *Journal of Materials Research*, **5**, 2687-2697.
- WHINSTON, C. (1996): X-ray methods, Chichester, John Wiley and Sons, 426.
- WILLIAMS, D. B. & CARTER, C. B. (2009): Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science, Springer, 760.
- ZHANG, M. & SALJE, E. K. H. (2001): Infrared spectroscopic analysis of zircon: Radiation damage and the metamict state. *Journal of Physics Condensed Matter*, **13**, 3057-3071.
- ZHANG, M., SALJE, E. K. H., EWING, R. C., FARNAN, I., RÍOS, S., SCHLÜTER, J. & LEGGO, P. (2000a): Alpha-decay damage and recrystallization in zircon: evidence for an intermediate state from infrared spectroscopy. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **12**, 5189-5199.
- ZHANG, M., SALJE, E. K. H., FARNAN, I., GRAEME-BARBER, A., DANIEL, P., EWING, R. C., CLARK, A. M. & LEROUX, H. (2000b): Metamictization of zircon: Raman spectroscopic study. *Journal of Physics Condensed Matter*, **12**, 1915-1925.

POPIS SLIKA U TEKSTU

<i>Slika 1. Kristalna struktura minerala grupe epidota (prema DOLLASE (1971)).....</i>	<i>4</i>
<i>Slika 2. Uzorci u kivetama (A), te njihovo spuštanje u kanal reaktora (B) uz istovremeno mjerenje radioaktivnosti.....</i>	<i>19</i>
<i>Slika 3. Primjer filtriranja HRTEM slike radi lakšeg uočavanja i izračuna d vrijednosti mrežnih ravnina; A – originalna HRTEM slika; B – Fourierova transformacija slike 3A; C – filtrirana Fourierova transformacija; D – inverzna Fourierova transformacija odnosno filtrirana HRTEM slika; E – filtrirani dio slike uklopljen u originalnu HRTEM sliku.....</i>	<i>33</i>
<i>Slika 4. Usporedni difraktogrami uzorka ALN1 nežarenog te žarenog kroz 24 h na zraku na 400, 650, 800, 900 i 1050°C (CER – cerijanit; HEM – hematit; BRI – britholit; AN – anortit; QTZ - kremen) .</i>	<i>35</i>
<i>Slika 5. Usporedni difraktogrami uzorka ALN1 nežarenog te žarenog kroz 24 h u inertnoj (N) i reduktivnoj (R) atmosferi na 650 i 800 °C; u slučaju žarenja u inertnoj atmosferi pri 650°C korištena su dva plina: N₂ (uzorak: ALN1_650_24_N_N₂) i Ar (uzorak: ALN1_650_24_N_Ar) (kratice vidi sliku 4).....</i>	<i>36</i>
<i>Slika 6. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka ALN1 kroz 2 h na 150, 200 i 250°C (kratice vidi sliku 4)</i>	<i>36</i>
<i>Slika 7. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka ALN1 kroz 5 h na 150, 200 i 250°C (kratice vidi sliku 4)</i>	<i>37</i>
<i>Slika 8. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka ALN1 kroz 24 h na 150 i 250°C (kratice vidi sliku 4)</i>	<i>37</i>
<i>Slika 9. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka ALN1 kroz 4 h na 400, 600 i 800°C.....</i>	<i>38</i>
<i>Slika 10. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka ALN1 kroz 24 h na 400, 600 i 800°C.....</i>	<i>38</i>
<i>Slika 11. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka ALN1 kroz 4 i 24 h na 400, 600 i 800°C.....</i>	<i>39</i>
<i>Slika 12. Usporedni difraktogrami uzorka ALN1 nežarenog te žarenog na 800°C kroz 24 h u inertnim uvjetima pri tlaku od 50MPa (ALN1_800_24_N_50MPa)</i>	<i>39</i>
<i>Slika 13. Usporedni difraktogrami uzorka ALN2 nežarenog te žarenog kroz 24 h na zraku na 400, 650, 800, 900 i 1050°C (kratice vidi slike 4 i 13)</i>	<i>40</i>
<i>Slika 14. Usporedni difraktogrami uzorka ALN2 nežarenog te žarenog kroz 24 h u inertnoj (N) i reduktivnoj (R) atmosferi na 650 i 800 °C (kratice vidi sliku 4)</i>	<i>40</i>

<i>Slika 15. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka ALN2 kroz 2 h na 150, 200 i 250°C (kratice vidi slike 4 i 13)</i>	<i>41</i>
<i>Slika 16. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka ALN2 kroz 5 h na 150, 200 i 250°C (kratice vidi sliku 13)</i>	<i>41</i>
<i>Slika 17. Usporedni difraktogrami uzorka ALN3 nežarenog te žarenog kroz 24 h na zraku na 400, 650, 800, 900 i 1050°C (kratice vidi Slika 4 4).....</i>	<i>42</i>
<i>Slika 18. Usporedni difraktogrami uzorka ALN3 nežarenog te žarenog kroz 24 h u inertnoj (N) i reduktivnoj (R) atmosferi na 650 i 800 °C</i>	<i>42</i>
<i>Slika 19. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka ALN3 kroz 2 h na 150, 200 i 250°C.....</i>	<i>43</i>
<i>Slika 20. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka ALN3 kroz 5 h na 150, 200 i 250°C.....</i>	<i>43</i>
<i>Slika 21. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka ALN3 kroz 24 h na 800°C.....</i>	<i>44</i>
<i>Slika 22. Usporedni difraktogrami uzorka ALN4 nežarenog te žarenog kroz 24 h na zraku na 400, 650, 800, 900 i 1050°C (kratice vidi Slika 4).....</i>	<i>45</i>
<i>Slika 23. Usporedni difraktogrami uzorka ALN4 nežarenog te žarenog kroz 24 h u inertnoj (N) i reduktivnoj (R) atmosferi na 650 i 800 °C</i>	<i>45</i>
<i>Slika 24. Usporedni difraktogrami uzorka ALN5 nežarenog te žarenog kroz 24 h na zraku na 650, 800, 900 i 1050°C (ATG – antigorit; ostale kratice vidi Slika 4).....</i>	<i>46</i>
<i>Slika 25. Usporedni difraktogrami uzorka ALN5 nežarenog te žarenog kroz 24 h u inertnoj (N) i reduktivnoj (R) atmosferi na 650 i 800 °C (kratice vidi sliku 4)</i>	<i>46</i>
<i>Slika 26. Usporedni difraktogrami uzorka ALN6 nežarenog te žarenog kroz 24 h na zraku na 650, 800, 900 i 1050°C (kratice vidi sliku 4 i 24)</i>	<i>47</i>
<i>Slika 27. Usporedni difraktogrami uzorka ALN6 nežarenog te žarenog kroz 24 h u inertnoj (N) i reduktivnoj (R) atmosferi na 650 i 800 °C (kratice vidi sliku 4)</i>	<i>47</i>
<i>Slika 28. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka ALN6 kroz 24 h na 400, 600 i 800°C.....</i>	<i>48</i>
<i>Slika 29. Usporedni difraktogrami uzorka ALN7 nežarenog te žarenog kroz 24 h na zraku na 400, 650, 800, 900 i 1050°C (kratice vidi sliku 4)</i>	<i>49</i>
<i>Slika 30. Usporedni difraktogrami uzorka Aln7 nežarenog te žarenog kroz 24 h u inertnoj (N) i reduktivnoj (R) atmosferi na 650 i 800 °C (kratice vidi sliku 4)</i>	<i>49</i>

<i>Slika 31. Usporedni difraktogrami uzorka ALN8 nežarenog te žarenog kroz 24 h na zraku na 400, 650, 800, 900 i 1050°C (BSN - bastnäsit; ostale kratice vidi slike 4 i 13).....</i>	<i>50</i>
<i>Slika 32. Usporedni difraktogrami uzorka ALN8 nežarenog te žarenog kroz 24 h u inertnoj (N) i reduktivnoj (R) atmosferi na 650 i 800 °C (kratice vidi sliku 4).....</i>	<i>50</i>
<i>Slika 33. Usporedni difraktogrami uzorka ALN9 nežarenog te žarenog kroz 24 h na zraku na 400, 650, 800, 900 i 1050°C (kratice vidi slike 4 i 13)</i>	<i>51</i>
<i>Slika 34. Usporedni difraktogrami uzorka ALN9 nežarenog te žarenog kroz 24 h u inertnoj (N) i reduktivnoj (R) atmosferi na 650 i 800 °C (kratice vidi slike 4 i 13).....</i>	<i>51</i>
<i>Slika 35. Usporedni difraktogrami uzorka ALN10 nežarenog te žarenog kroz 24 h na zraku na 400, 650, 800, 900 i 1050°C (kratice vidi sliku 4)</i>	<i>52</i>
<i>Slika 36. Usporedni difraktogrami uzorka ALN10 nežarenog te žarenog kroz 24 h u inertnoj (N) i reduktivnoj (R) atmosferi na 650 i 800 °C</i>	<i>52</i>
<i>Slika 37. Usporedni difraktogrami uzorka ALN11 nežarenog te izloženog manjem i većem toku neutrona (Tablica 6).....</i>	<i>53</i>
<i>Slika 38. Usporedni difraktogrami uzorka EP1 nežarenog te žarenog kroz 24 h na zraku na 400, 650, 800, 900 i 1050°C (kratice vidi sliku 4)</i>	<i>53</i>
<i>Slika 39. Usporedni difraktogrami uzorka EP1 nežarenog te žarenog kroz 24 h u inertnoj (N) i reduktivnoj (R) atmosferi na 650 i 800 °C</i>	<i>54</i>
<i>Slika 40. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka EP1 kroz 2 h na 150, 200 i 250°C.....</i>	<i>54</i>
<i>Slika 41. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka EP1 kroz 5 h na 150, 200 i 250°C.....</i>	<i>55</i>
<i>Slika 42. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka EP1 kroz 24 h na 150 i 250°C.....</i>	<i>55</i>
<i>Slika 43. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka EP1 kroz 24 h na 800°C.....</i>	<i>56</i>
<i>Slika 44. Usporedni IR spektri uzorka ALN1: (A) žarenih na zraku kroz 24 h na 400, 650, 800, 900 i 1050°C; (B) u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C; u slučaju žarenja u inertnoj atmosferi pri 650°C korištena su dva plina: N₂ (uzorak: ALN1_650_24_N_N₂) i Ar (uzorak: ALN1_650_24_N_Ar).....</i>	<i>60</i>
<i>Slika 45. Usporedni IR spektri uzorka ALN1: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 2 h na 150, 200 i 250°C.....</i>	<i>60</i>

<i>Slika 46. Usporedni IR spektri uzorka ALN1: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 5 h na 150 i 200°C.....</i>	<i>61</i>
<i>Slika 47. Usporedni IR spektri uzorka ALN1: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 24 h na 150 i 250°C.....</i>	<i>61</i>
<i>Slika 48. Usporedni IR spektri uzorka ALN1: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 4 h na 400, 600 i 800°C.....</i>	<i>62</i>
<i>Slika 49. Usporedni IR spektri uzorka ALN1: nežarenog te hidrotermalno kroz 24 h na 400, 600 i 800°C.....</i>	<i>62</i>
<i>Slika 50. Usporedni IR spektri uzorka ALN1: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 4 i 24 h na 400, 600 i 800°C.....</i>	<i>63</i>
<i>Slika 51. Usporedni IR spektri uzorka ALN1: nežarenog te tretiranog u različitim uvjetima (žaren na zraku, hidrotermalno, u inertnim uvjetima pri 50 MPa, te u inertnim i reduktivnim uvjetima) kroz 24 h na 800°C.....</i>	<i>63</i>
<i>Slika 52. Usporedni IR spektri uzorka ALN2: (A) žarenih na zraku kroz 24 h na 400, 650, 800, 900 i 1050°C; (B) u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C.....</i>	<i>64</i>
<i>Slika 53. Usporedni IR spektri uzorka ALN2: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 2 h na 150, 200 i 250°C.....</i>	<i>64</i>
<i>Slika 54. Usporedni IR spektri uzorka ALN2: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 5 h na 150, 200 i 250°C.....</i>	<i>65</i>
<i>Slika 55. Usporedni IR spektri uzorka ALN3: (A) žarenih na zraku kroz 24 h na 400, 650, 800, 900 i 1050°C; (B) u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C.....</i>	<i>65</i>
<i>Slika 56. Usporedni IR spektri uzorka ALN3: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 2 h na 150, 200 i 250°C.....</i>	<i>66</i>
<i>Slika 57. Usporedni IR spektri uzorka ALN3: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 5 h na 150, 200 i 250°C.....</i>	<i>66</i>
<i>Slika 58. Usporedni IR spektri uzorka ALN3: nežarenog te tretiranog u različitim uvjetima (žaren na zraku, hidrotermalno, te u inertnim i reduktivnim uvjetima) kroz 24 h na 800°C</i>	<i>67</i>
<i>Slika 59. Usporedni IR spektri uzorka ALN4: (A) žarenih na zraku kroz 24 h na 400, 650, 800, 900 i 1050°C; (B) u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C.....</i>	<i>67</i>
<i>Slika 60. Usporedni IR spektri uzorka ALN5: (A) žarenih na zraku kroz 24 h na 400, 650, 800, 900 i 1050°C; (B) u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C.....</i>	<i>68</i>

<i>Slika 61. Usporedni IR spektri uzorka ALN6: (A) žarenih na zraku kroz 24 h na 400, 650, 800, 900 i 1050°C; (B) u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C.....</i>	<i>68</i>
<i>Slika 62. Usporedni IR spektri uzorka ALN6: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 2 h na 150, 200 i 250°C.....</i>	<i>69</i>
<i>Slika 63. Usporedni IR spektri uzorka ALN6: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 5 h na 150, 200 i 250°C.....</i>	<i>69</i>
<i>Slika 64. Usporedni IR spektri uzorka ALN6: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 24 h na 400, 600 i 800°C.....</i>	<i>70</i>
<i>Slika 65. Usporedni IR spektri uzorka ALN7: (A) žarenih na zraku kroz 24 h na 400, 650, 800, 900 i 1050°C; (B) u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C.....</i>	<i>70</i>
<i>Slika 66. Usporedni IR spektri uzorka ALN8: (A) žarenih na zraku kroz 24 h na 400, 650, 800, 900 i 1050°C; (B) u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C.....</i>	<i>71</i>
<i>Slika 67. Usporedni IR spektri uzorka ALN9: (A) žarenih na zraku kroz 24 h na 400, 650, 800, 900 i 1050°C; (B) u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C.....</i>	<i>71</i>
<i>Slika 68. Usporedni IR spektri uzorka ALN10: (A) žarenih na zraku kroz 24 h na 400, 650, 800 i 900°C; (B) u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C.....</i>	<i>72</i>
<i>Slika 69. Usporedni IR spektri uzorka ALN11: nežareni te izloženog manjem i većem toku neutrona .</i>	<i>72</i>
<i>Slika 70. Usporedni IR spektri uzorka EP1: (A) žarenih na zraku kroz 24 h na 400, 650, 800, 900 i 1050°C; (B) u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C.....</i>	<i>73</i>
<i>Slika 71. Usporedni IR spektri uzorka EP1: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 2 h na 150, 200 i 250°C.....</i>	<i>73</i>
<i>Slika 72. Usporedni IR spektri uzorka EP1: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 5 h na 150, 200 i 250°C.....</i>	<i>74</i>
<i>Slika 73. Usporedni IR spektri uzorka EP1: nežarenog te tretiranog u različitim uvjetima (žaren na zraku, hidrotermalno, te u inertnim i reduktivnim uvjetima) kroz 24 h na 800°C</i>	<i>74</i>
<i>Slika 74. Usporedni ramanski spektri za uzorak ALN1: nežaren, te žaren 24h na 400, 650 i 800°C na zraku.....</i>	<i>75</i>
<i>Slika 75. Usporedni ramanski spektri za uzorak ALN1: nežaren, te žaren u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C; u slučaju žarenja u inertnoj atmosferi pri 650°C korištena su dva plina: N₂ (uzorak: ALN1_650_24_N_N₂) i Ar (uzorak: ALN1_650_24_N_Ar).....</i>	<i>76</i>
<i>Slika 76. Usporedni ramanski spektri uzorka ALN1: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 2 h na 150, 200 i 250°C.....</i>	<i>76</i>

<i>Slika 77. Usporedni ramanski spektri uzorka ALN1: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 5 h na 150, 200 i 250°C.....</i>	<i>77</i>
<i>Slika 78. Usporedni ramanski spektri uzorka ALN1: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 4 h na 400, 600 i 800°C.....</i>	<i>77</i>
<i>Slika 79. Usporedni ramanski spektri uzorka ALN1: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 24 h na 400, 600 i 800°C.....</i>	<i>78</i>
<i>Slika 80. Usporedni ramanski spektri uzorka ALN1: nežarenog te hidrotermalno kroz 4 i 24 h na 400, 600 i 800°C.....</i>	<i>78</i>
<i>Slika 81. Usporedni ramanski spektri uzorka ALN1: nežarenog te tretiranog u različitim uvjetima (žaren na zraku, hidrotermalno, u inertnim uvjetima pri 50 MPa, te u inertnim i reduktivnim uvjetima) kroz 24 h na 800°C.....</i>	<i>79</i>
<i>Slika 82. Usporedni ramanski spektri za uzorak ALN6: nežaren, te žaren 24h na 650 i 800°C na zraku</i>	<i>79</i>
<i>Slika 83. Usporedni ramanski spektri za uzorak ALN6: nežaren, te žaren u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C.....</i>	<i>80</i>
<i>Slika 84. Usporedni ramanski spektri uzorka ALN6: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 24 h na 400, 600 i 800°C.....</i>	<i>80</i>
<i>Slika 85. Usporedni ramanski spektri za uzorak EPI: nežaren, te žaren 24h na 650 i 800°C na zraku</i>	<i>81</i>
<i>Slika 86. Usporedni ramanski spektri za uzorak EPI: nežaren, te žaren u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C.....</i>	<i>81</i>
<i>Slika 87. Usporedni ramanski spektri uzorka EPI: nežarenog te tretiranog u različitim uvjetima (žaren na zraku, hidrotermalno, u inertnim uvjetima pri 50 MPa, te u inertnim i reduktivnim uvjetima) kroz 24 h na 800°C.....</i>	<i>82</i>
<i>Slika 88. Mössbauer spektri uzorka ALN1: nežarenog, žarenog na 400 i 650°C kroz 24 h, te hidrotermalno tretiranog na 150°C kroz 2, 5 i 24 h.....</i>	<i>83</i>
<i>Slika 89. Reprezentativni EDS spektar uzorka ALN1.....</i>	<i>86</i>
<i>Slika 90. HRTEM, BF i SAED slike uzorka ALN1_NEŽAREN</i>	<i>87</i>
<i>Slika 91. HRTEM, BF i SAED slike uzorka ALN1_650_24</i>	<i>87</i>
<i>Slika 92. HRTEM, BF i SAED slike uzorka ALN1_800_24.....</i>	<i>88</i>
<i>Slika 93. EDS spektar uzorka na Slika 92B: zamjetno je odstupanje od uobičajenog sastava allanita</i>	<i>88</i>
<i>Slika 94. HRTEM, BF i SAED slike uzorka ALN1_1050_24</i>	<i>89</i>

<i>Slika 95. EDS spektar uzorka ALN1_1050_24 na slici Slika 94a</i>	89
<i>Slika 96. EDS spektar uzorka ALN1_1050_24 na slici Slika 94b</i>	90
<i>Slika 97. EDS spektar uzorka ALN1_1050_24 na slici Slika 94c</i>	90
<i>Slika 98. EDS spektar uzorka ALN1_1050_24 na slici Slika 94d</i>	91
<i>Slika 99. HRTEM, BF i SAED slike uzorka ALN1_150_2_H₂O</i>	91
<i>Slika 100. HRTEM, BF i SAED slike uzorka: (a), (b), (c) ALN1_200_2_H₂O; (d), (e), (f) ALN1_250_2_H₂O</i>	92
<i>Slika 101. HRTEM, BF i SAED slike uzorka: (a) i (b) ALN1_150_5_H₂O; (c) i (d) ALN1_200_5_H₂O; (e) i (f) ALN1_250_5_H₂O</i>	93
<i>Slika 102. HRTEM, BF i SAED slike uzorka ALN1_400_4_H₂O</i>	94
<i>Slika 103. HRTEM, BF i SAED slike uzorka ALN1_800_24_H₂O</i>	95
<i>Slika 104. Reprezentativni EDS spektar uzorka ALN3</i>	96
<i>Slika 105. HRTEM, BF i SAED slike uzorka ALN3_NEŽAREN</i>	96
<i>Slika 106. HRTEM, BF i SAED slike uzorka ALN3_800_24</i>	97
<i>Slika 107. HRTEM, BF i SAED slike uzorka: (a) i (b) ALN3_150_5_H₂O; (c) i (d) ALN3_200_5_H₂O; (e) i (f) ALN3_250_5_H₂O</i>	98
<i>Slika 108. HRTEM, BF i SAED slike uzorka ALN3_800_24_H₂O; A3 i B3: slike dobivene filtriranjem A2 i B2 slika</i>	99
<i>Slika 109. HRTEM, BF i SAED slike uzorka ALN6_NEŽAREN</i>	100
<i>Slika 110. EDS spektar uzorka ALN6_NEŽAREN na slici Slika 109a</i>	101
<i>Slika 111. EDS spektar uzorka ALN6_NEŽAREN na slici Slika 109b</i>	101
<i>Slika 112. EDS spektar uzorka ALN6_NEŽAREN na slici Slika 109c</i>	102
<i>Slika 113. EDS spektar uzorka ALN6_NEŽAREN na slici Slika 109d</i>	102
<i>Slika 114. HRTEM, BF i SAED slike uzorka ALN6_800_24; C3 i E3 slike dobivene filtriranjem C2 i E2 slika</i>	103
<i>Slika 115. Reprezentativni EDS spektar uzorka ALN6_800_24 na slici Slika 114a, b</i>	104
<i>Slika 116. Reprezentativni EDS spektar uzorka ALN6_800_24 na slici Slika 114c, d, e i f</i>	104
<i>Slika 117. HRTEM, BF i SAED slike uzorka ALN6_250_5_H₂O</i>	105
<i>Slika 118. Reprezentativni EDS spektar uzorka ALN6_250_5_H₂O na slici Slika 117A</i>	105

<i>Slika 119. Reprezentativni EDS spektar uzorka ALN6_250_5_H₂O na slici Slika 117B.....</i>	<i>106</i>
<i>Slika 120. Reprezentativni EDS spektar uzorka ALN6_250_5_H₂O na slici Slika 117C</i>	<i>106</i>
<i>Slika 121. Reprezentativni EDS spektar uzorka ALN6_250_5_H₂O na slici Slika 117D</i>	<i>107</i>
<i>Slika 122. HRTEM, BF i SAED slike uzorka ALN6_800_24_H₂O; C3 i C4 slike dobivene filtriranjem C2, a D3 filtriranjem D2 slike.....</i>	<i>107</i>
<i>Slika 123. Reprezentativni EDS spektar uzorka ALN6_800_24_H₂O.....</i>	<i>108</i>
<i>Slika 124. Reprezentativni EDS spektar uzorka EP1.....</i>	<i>108</i>
<i>Slika 125. HRTEM, BF i SAED slike uzorka EP1_NEŽAREN</i>	<i>109</i>
<i>Slika 126. HRTEM, BF i SAED slike uzorka EP1_800_24</i>	<i>109</i>
<i>Slika 127. HRTEM, BF i SAED slike uzorka: (a) i (b) EP1_150_5_H₂O; (c) - (f) EP1_250_5_H₂O .</i>	<i>110</i>
<i>Slika 128. TGA, DSC, te krivulja derivirane mase za uzorak ALN1 žaren na zraku</i>	<i>111</i>
<i>Slika 129. TGA, DSC, te krivulja derivirane mase za uzorak ALN2 žaren na zraku</i>	<i>112</i>
<i>Slika 130. TGA, DSC, te krivulja derivirane mase za uzorak ALN3 žaren na zraku</i>	<i>112</i>
<i>Slika 131. TGA, DSC, te krivulja derivirane mase za uzorak ALN4 žaren na zraku</i>	<i>113</i>
<i>Slika 132. TGA, DSC, te krivulja derivirane mase za uzorak ALN5 žaren na zraku</i>	<i>113</i>
<i>Slika 133. TGA, DSC, te krivulja derivirane mase za uzorak ALN6 žaren na zraku</i>	<i>114</i>
<i>Slika 134. TGA, DSC, te krivulja derivirane mase za uzorak ALN7 žaren na zraku</i>	<i>114</i>
<i>Slika 135. TGA, DSC, te krivulja derivirane mase za uzorak ALN8 žaren na zraku</i>	<i>115</i>
<i>Slika 136. TGA, DSC, te krivulja derivirane mase za uzorak ALN9 žaren na zraku</i>	<i>115</i>
<i>Slika 137. TGA, DSC, te krivulja derivirane mase za uzorak ALN10 žaren na zraku</i>	<i>116</i>
<i>Slika 138. TGA, DSC, te krivulja derivirane mase za uzorak ALN11 žaren na zraku</i>	<i>116</i>
<i>Slika 139. TGA, DSC, te krivulja derivirane mase za uzorak EP1 žaren na zraku</i>	<i>117</i>
<i>Slika 140. Ovisnost volumena jediničnih ćelija o temperaturi žarenja allanita na zraku.....</i>	<i>127</i>
<i>Slika 141. Ovisnost duljine c parametra jediničnih ćelija o temperaturi žarenja allanita na zraku ..</i>	<i>128</i>
<i>Slika 142. Hiperfinski parametri (centralni pomak i kvadripolno cijepanje) za uzorak ALN1, nežaren i žaren na zraku (na 400 i 650°C kroz 24 h), te usporedba i atribucija parametara prema navedenoj literaturi; 1 - MALCZEWSKI & GRABIAS (2008); 2 - DOLLASE (1973); 3 - ŠKODA et al. (2012); 4 - NAGASHIMA & AKASAKA (2010); 5 - KARTASHOV et al. (2002)</i>	<i>129</i>

<i>Slika 143. Promjena veličine kristalita rekristaliziranih uzoraka u ovisnosti o temperaturi žarenja allanita na zraku.....</i>	<i>131</i>
<i>Slika 144. Promjena naprežanja u kristalnoj strukturi rekristaliziranih uzoraka u ovisnosti o temperaturi žarenja allanita na zraku.....</i>	<i>132</i>
<i>Slika 145. Usporedni ramanski spektri uzoraka ALN1, ALN6 i EP1 žarenih na 800°C na zraku s netretiranim uzorcima ALN_RRUFF_MET (metamiktni uzorak) i ALN_RRUFF_KR (s neoštećenom kristalnom strukturom) iz RRUFF baze (RRUFF, 2015).....</i>	<i>140</i>
<i>Slika 146. Promjena veličine kristalita rekristaliziranih uzoraka u ovisnosti o temperaturi žarenja allanita u uvjetima inertne atmosfere.....</i>	<i>143</i>
<i>Slika 147. Promjena veličine kristalita rekristaliziranih uzoraka u ovisnosti o temperaturi žarenja allanita u uvjetima reduktivne atmosfere</i>	<i>143</i>
<i>Slika 148. Promjena naprežanja u kristalnoj strukturi rekristaliziranih uzoraka u ovisnosti o temperaturi žarenja allanita u uvjetima inertne atmosfere.....</i>	<i>144</i>
<i>Slika 149. Promjena naprežanja u kristalnoj strukturi rekristaliziranih uzoraka u ovisnosti o temperaturi žarenja allanita u uvjetima reduktivne atmosfere</i>	<i>144</i>
<i>Slika 150. Hiperfina parametri (centralni pomak i kvadripolno cijepanje) za hidrotermalno tretirani uzorak ALN1 na 150°C tijekom 2, 5 i 25 h, te usporedba i atribucija prema žarenim uzorcima na 400 i 650°C kroz 24 h.....</i>	<i>149</i>
<i>Slika 151. Usporedni difraktogrami uzorka ALN1: nežarenog i žarenog pri 0,1 MPa na zraku (ALN1_800_24), u uvjetima reduktivne (ALN1_800_24_R) i inertne atmosfere (ALN1_800_24_N), pri 50 MPa u uvjetima inertne atmosfere (ALN1_800_24_N_50MPa), te hidrotermalno tretiranog (ALN1_800_24_H₂O) pri temperaturi od 800°C tijekom 24 h</i>	<i>151</i>
<i>Slika 152. Usporedni difraktogrami uzorka ALN6: nežarenog i žarenog pri 0,1 MPa na zraku (ALN6_800_24), u uvjetima reduktivne (ALN6_800_24_R) i inertne atmosfere (ALN6_800_24_N), te hidrotermalno tretiranog (ALN6_800_24_H₂O) pri temperaturi od 800°C tijekom 24 h</i>	<i>152</i>
<i>Slika 153. Usporedni difraktogrami uzorka ALN3: nežarenog i žarenog pri 0,1 MPa na zraku (ALN3_800_24), u uvjetima reduktivne (ALN3_800_24_R) i inertne atmosfere (ALN3_800_24_N), te hidrotermalno tretiranog (ALN3_800_24_H₂O) pri temperaturi od 800°C tijekom 24 h</i>	<i>153</i>
<i>Slika 154. Usporedni difraktogrami uzorka EP1: nežarenog i žarenog pri 0,1 MPa na zraku (EP1_800_24), u uvjetima reduktivne (EP1_800_24_R) i inertne atmosfere (EP1_800_24_N), te hidrotermalno tretiranog (EP1_800_24_H₂O) pri temperaturi od 800°C tijekom 24 h</i>	<i>154</i>

- Slika 155. Ovisnost volumena jediničnih ćelija o temperaturi allanita kod hidrotermalno tretiranih uzoraka tijekom 24 h (uzorak ALN1 – 4h tretiran tijekom 4h); sivo osjenčano područje: tlak 50 MPa; bijelo područje: tlak 0,1 MPa..... 155*
- Slika 156. Ovisnost duljine c parametra jediničnih ćelija o temperaturi allanita kod hidrotermalno tretiranih uzoraka tijekom 24 h (uzorak ALN1 – 4h tretiran tijekom 4h); sivo osjenčano područje: tlak 50 MPa; bijelo područje: tlak 0,1 MPa..... 156*
- Slika 157. Promjena veličine kristalita u kristalnoj strukturi uzoraka u ovisnosti o temperaturi tretmana tijekom 24 h u hidrotermalnim uvjetima; (uzorak ALN1 – 4h tretiran tijekom 4h); sivo osjenčano područje: tlak 50 MPa; bijelo područje: 0,1 MPa..... 157*
- Slika 158. Promjena naprezanja u kristalnoj strukturi uzoraka u ovisnosti o temperaturi tretmana tijekom 24 h u hidrotermalnim uvjetima; (uzorak ALN1 – 4h tretiran tijekom 4h); sivo osjenčano područje: tlak 50MPa; bijelo područje: 0,1 MPa..... 158*
- Slika 159. Dijagram ovisnosti širine vrpce 7 o temperaturi hidrotermalnog tretmana za uzorke ALN1 tretiran kroz 4 i 24 h, te uzorak ALN6 tretiran kroz 24 h..... 161*
- Slika 160. Dijagram ovisnosti širine vrpce 8 o temperaturi hidrotermalnog tretmana za uzorke ALN1 tretiran kroz 4 i 24 h, te uzorak ALN6 tretiran kroz 24 h..... 161*

POPIS TABLICA U TEKSTU

<i>Tablica 1. Prihvaćeni članovi podgrupe allanita (podebljano) s prijedlozima naziva mogućih novih članova podgrupe (ARMBRUSTER et al., 2006).....</i>	<i>5</i>
<i>Tablica 2. Popis istraživanih uzoraka s naznakom lokaliteta</i>	<i>16</i>
<i>Tablica 3. Popis eksperimenata žarenja na zraku, u inertnoj (N) i blago reduktivnoj (R) atmosferi po temperaturama (°C) (sivo osjenčani uzorci analizirani TEM-om)</i>	<i>17</i>
<i>Tablica 4. Popis eksperimenata hidrotermalnog tretmana na nižim temperaturama (150, 200 i 250 °C) tijekom 2, 5 i 24 h (sivo osjenčani uzorci analizirani su TEM-om).....</i>	<i>18</i>
<i>Tablica 5. Popis eksperimenata hidrotermalnog tretmana na višim temperaturama (400, 600 i 800 °C) tijekom 4 i 24 h (sivo osjenčani uzorci analizirani su TEM-om).....</i>	<i>19</i>
<i>Tablica 6. Oznaka uzoraka te doza neutronskog zračenja primijenjena na uzorke kroz 6 h.....</i>	<i>20</i>
<i>Tablica 7. Standardi i granice detekcije korišteni za analizu elektronskom mikroskopom</i>	<i>30</i>
<i>Tablica 8. Parametri jediničnih ćelija, te vrijednosti veličine kristalita i naprezanja u strukturi za istraživane uzorke allanita i REE-bogatog epidota.....</i>	<i>56</i>
<i>Tablica 9. Vrijednosti centralnog pomaka (CP; u mm/s) i kvadripolnog cijepanja (KC; u mm/s) za analizirane uzorke ALN1, te njihova atribucija; u zadnjem redu je prikazan omjer Fe^{3+} i Fe_{uk}.....</i>	<i>83</i>
<i>Tablica 10. Kemijski sastav uzoraka allanita analiziranih elektronskom mikroskopom</i>	<i>84</i>
<i>Tablica 11. Strukturne formule uzoraka allanita izračunate na temelju $\Sigma (A+M+T) = 8$.....</i>	<i>85</i>

PRILOZI

PRILOG 1.3. Usporedni difrakcijski podatci za uzorak ALN1 hidrotermalno tretiran na 400, 600 i 800°C kroz 4 i 24 h, te žaren u struji argona pri 800°C i 50 MPa

Table with columns: NEŽAREN, 400_4_H2O, 400_24_H2O, 600_4_H2O, 600_24_H2O, 800_4_H2O, 800_24_H2O, 800_24_N_50MPa, hkl. Rows contain diffraction data including d-spacing and relative intensity.

PRILOG 2 – UZORAK ALN2

PRILOG 2.1. Usporedni difrakcijski podatci za uzorak ALN2 žaren u zraku, te u inernim (N) i reduktivnim (R) uvjetima na različitim temperaturama; kurzivom su naznačeni podatci za difrakcijske maksimume allanita koji se preklapaju s drugim fazama

ALN2																		
NEŽAREN		400_24		650_24		650_24_N		650_24_R		800_24		800_24_N		800_24_R		900_24	1050_24	hkl
d	I _{rel}	d	I _{rel}	d	I _{rel}	d	I _{rel}	d	I _{rel}	d	I _{rel}	d	I _{rel}	d	I _{rel}			
				8,07938	36,11													100
				5,07713	16,77					5,14711	23,26	5,12219	27,96	5,11204	26,51			101
												5,04856	24,23					102
								4,66128	13,49					4,66611	13,66			110
				4,63626	12,63					4,64700	19,29	4,63119	19,68					002
														4,01840	10,83			201
														3,78950	11,67			112
3,57881	66,67																	012
3,53961	33,33	3,54238	46,61	3,53945	31,27	3,51582	33,23	3,50726	19,17	3,50567	65,55	3,50691	40,78	3,50957	30,54			211
				3,50146	27,02					3,41426	6,52	3,44874	25,66	3,44616	33,54			102
												3,34848	22,64	3,34908	11,47			210
												3,28302	20,19	3,28631	13,20			212
										3,25243	50,30	3,25709	17,37	3,21232	29,53			201
										3,18670	43,14	3,14307	32,52	3,17889	20,59			203
												3,09840	29,45					030
				2,97940	31,01	2,93799	93,28	2,94134	82,34	2,95285	100,00	2,96152	59,28	2,95005	100,00			112
2,93661	42,86	2,94123	100,00	2,93420	100,00	2,93235	100,00	2,92303	100,00	2,93324	70,93	2,94376	100,00	2,93990	91,58			302
														2,92426	40,19			113
								2,86342	28,75									020
				2,84678	46,11	2,84935	46,49			2,83929	46,06	2,82995	22,25	2,84504	26,74			211
						2,79699	33,00			2,78141	16,72			2,79332	22,25			213
						2,75198	16,53	2,72796	26,83	2,73176	59,61	2,72614	54,69	2,75555	36,59			021
2,71923	35,71	2,72287	66,73	2,72115	47,40	2,71941	43,87	2,70733	38,70	2,70978	24,50	2,70891	39,56	2,72263	49,53			013
				2,68151	56,25	2,68500	50,48			2,67402	41,18	2,67543	46,86	2,67512	50,39			303
		2,61520	34,67	2,60794	41,57	2,61190	36,26	2,60787	11,24	2,60371	32,76	2,60421	32,36	2,61029	24,85			311
						2,57303	17,68					2,55122	17,74	2,54914	27,70			202
				2,54904	20,48	2,53624	23,86	2,53499	49,47	2,53630	25,57			2,53822	29,22			103
												2,47810	36,44	2,43416	20,17			310
				2,42350	28,17	2,42763	17,08			2,43207	27,08	2,43128	22,96	2,41831	11,82			221
				2,34207	3,34													222
								2,31332	8,99	2,32240	15,07			2,32595	15,56			113
		2,18272	49,93									2,17683	22,25					401
		2,16187	61,87	2,16743	25,73	2,16984	23,99	2,17004	24,50					2,16372	40,63			311
2,15418	26,19									2,16001	25,19	2,15887	22,22					221
						2,13016	17,50	2,13030	33,49					2,13400	19,47			223
				2,12730	25,95					2,12539	22,89	2,12914	31,64	2,12879	19,23			314
				2,05619	14,66													322
								1,92528	23,64	1,92694	26,03	1,91674	19,89	1,90920	16,23			222
		1,89181	23,39	1,89359	17,65	1,89484	24,45	1,89620	19,73	1,90195	28,79	1,89577	29,54	1,89469	27,88			114
												1,88672	27,00					224
						1,71022	18,50											415
												1,66858	17,81					133
								1,65602	33,73									225
		1,64673	33,76															124
				1,64037	35,17	1,63998	24,97	1,64294	31,48			1,63951	35,75					106
										1,63775	30,47			1,63835	19,81			424
												1,62949	28,17					033
				1,59586	14,30													115
												1,54376	7,81					421
								1,47154	15,74	1,46884	18,11	1,47138	12,24					334
												1,46626	18,62					323
						1,46323	14,23							1,46310	10,77			604
				1,43665	1,30													403
						1,42410	21,34	1,42145	15,42									126
										1,41801	10,45	1,41906	12,28	1,41623	15,71			215
												1,41602	11,87					422

allanit + raspad na cerijanit, hematit, britholit, kremen,

raspad na cerijanit, hematit, anortit, britholit I kremen

PRILOG 2.2. Usporedni difrakcijski podatci za uzorak ALN2 hidrotermalno tretiran na 150, 200 i 250°C kroz 2 i 5 h; kurzivom su naznačeni podatci za difrakcijske maksimume allanita koji se preklapaju s drugim fazama

ALN2														
NEŽAREN		150_2_H ₂ O		150_5_H ₂ O		200_2_H ₂ O		200_5_H ₂ O		250_2_H ₂ O		250_5_H ₂ O		hkl
<i>d</i>	<i>I_{rel}</i>	<i>d</i>	<i>I_{rel}</i>	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>I_{rel}</i>	<i>I_{rel}</i>	<i>d</i>	<i>I_{rel}</i>	<i>d</i>	<i>I_{rel}</i>	<i>d</i>	<i>I_{rel}</i>	
3,57881	66,67	3,56286	12,23											012
3,53961	33,33			3,55354	62,28	3,53107	83,30	3,55470	97,39			3,55199	78,24	$\bar{2}$ 11
										3,45010	100,00	3,45436	66,26	102
		3,33894	9,02	3,31932	46,79					3,34137	86,16			210
				2,96541	100,00	2,93803	67,14					2,94859	98,45	112
2,93661	42,86	2,92820	21,05											$\bar{3}$ 02
						2,90127	100,00	2,91604	100,00	2,90342	86,67	2,90966	83,92	$\bar{1}$ 13
2,71923	35,71			2,70645	44,61			2,71451	86,69					013
												2,56505	100,00	202
2,15418	26,19							2,15338	29,43			2,15615	70,85	221
						2,14439	49,39							014
												1,89319	22,42	114
												1,65254	55,83	231

PRILOG 5 – UZORAK ALN6

PRILOG 5.1. Usporedni difrakcijski podatci za uzorak ALN6 hidrotermalno tretiran na 600 i 800°C kroz 24h

ALN6									
600_24_H ₂ O		800_24_H ₂ O		hkl	600_24_H ₂ O		800_24_H ₂ O		hkl
<i>d</i>	<i>I</i> _{rel}	<i>d</i>	<i>I</i> _{rel}		<i>d</i>	<i>I</i> _{rel}	<i>d</i>	<i>I</i> _{rel}	
		9,18277	26,64	001			2,20373	5,73	122
		8,07758	69,24	100	2,17855	20,59	2,17181	19,49	401
7,90737	19,74	7,92617	48,30	101			2,16004	14,05	311
		5,09612	18,01	101			2,14649	21,49	221
		4,99120	10,29	102	2,12785	34,52	2,12568	24,44	223
		4,86943	9,43	011	2,09243	17,03	2,09670	14,04	023
4,66249	29,18	4,67629	23,16	110			2,05826	7,48	321
		4,04269	7,28	200			2,04546	4,96	322
		3,96607	5,39	202			1,93814	5,82	213
		3,79933	3,80	111			1,90412	9,18	123
		3,77032	5,71	112	1,88126	15,79	1,87784	10,94	414
		3,59947	9,43	012			1,78698	4,11	132
3,51993	34,39	3,52197	29,22	211			1,77082	7,87	503
3,29758	0,66	3,30892	9,07	210			1,75876	7,18	231
		3,23314	10,16	201			1,70740	2,99	415
		2,91873	52,90	112	1,66968	11,87	1,66656	4,84	133
2,93700	59,89	2,91474	70,88	302			1,64697	5,37	231
2,91311	100,00	2,90722	100,00	113			1,63394	8,59	106
2,86878	73,38	2,87227	48,39	020	1,63088	20,80	1,62853	9,58	514
2,69964	85,97	2,70743	54,16	013	1,61574	12,33			325
2,61971	49,54	2,61591	42,16	311			1,58016	4,58	406
		2,54696	16,33	202			1,55615	6,91	412
2,52305	22,03	2,53038	28,10	103			1,55409	8,47	333
		2,49237	10,10	122	1,48262	1,85	1,48256	8,78	331
2,40774	3,18	2,40659	6,70	313			1,45838	2,74	604
		2,31880	5,41	113	1,43660	8,51	1,43584	8,29	403
		2,29142	6,54	004			1,40866	3,55	422
		2,28365	14,54	214			1,35984	3,09	502
2,28481	10,59	2,27846	15,58	304					

PRILOG 6 – UZORAK ALN8

PRILOG 6.1. Usporedni difrakcijski podatci za uzorak ALN8 žaren u zraku, te u inertnim (N) i reduktivnim (R) uvjetima na različitim temperaturama; kurzivom su naznačeni podatci za difrakcijske maksimume allanita koji se preklapaju s drugim fazama

ALN8																		
NEŽAREN		400_24		650_24		650_24_N		650_24_R		800_24		800_24_N		800_24_R		900_24	1050_24	hkl
<i>d</i>	<i>I_{rel}</i>	<i>d</i>	<i>I_{rel}</i>	<i>d</i>	<i>I_{rel}</i>	<i>d</i>	<i>I_{rel}</i>	<i>d</i>	<i>I_{rel}</i>	<i>d</i>	<i>I_{rel}</i>	<i>d</i>	<i>I_{rel}</i>	<i>d</i>	<i>I_{rel}</i>			
4,92371	70,51							5,08408	46,22			5,09130	26,34	5,09081	23,54			101
				4,63904	24,85	4,64125	28,65	4,61671	21,18	4,62732	33,79			4,63284	13,97			102
		4,48191	16,13	4,49070	25,60	4,49906	31,14	4,50340	41,42			4,48625	29,67	4,48595	26,73			002
								4,01483	30,88									201
								3,79406	30,88									202
																		112
3,57768	75,15					3,58436	3,64											012
3,55550	86,16	3,52929	32,14	3,50185	25,13	3,50698	60,61	3,50248	53,54	3,49815	33,43	3,49243	50,93	3,49929	55,90			211
3,33707	68,12	3,34209	100,00	3,34513	47,77	3,34178	85,58	3,33834	100,00	3,34558	40,36	3,34644	45,91	3,34447	68,24			210
3,23695	24,05	3,21787	65,89							3,25446	34,66	3,26115	27,91	3,25619	42,20			201
		3,20402	71,63	3,15714	72,47	3,16541	100,00	3,16145	91,26	3,14639	100,00	3,15116	100,00	3,15467	94,27			203
				2,95617	45,29	2,95224	58,16	2,94116	72,43	2,95872	88,87			2,95254	100,00			112
		2,93347	54,27	2,93392	58,49	2,93158	72,52	2,92691	99,98	2,93784	59,00	2,94581	84,82	2,93310	64,14			302
2,90540	100,00																	113
2,87756	69,48			2,82936	16,82	2,82939	22,52	2,83618	19,98	2,83343	25,35	2,82558	26,94	2,84045	33,95			020
				2,77666	100,00					2,78091	25,37			2,79061	15,22			211
																		213
2,70600	25,62	2,70035	28,74	2,72720	24,01	2,72853	43,70	2,72459	40,11	2,73290	54,31	2,72549	51,73	2,72708	52,35			013
				2,67269	29,82	2,67463	44,79	2,67267	55,24	2,66660	40,73	2,66412	45,83	2,66995	51,30			303
		2,60050	7,09			2,60284	33,22											311
		2,56248	24,04	2,59935	26,24			2,60288	49,73	2,59331	24,10	2,59350	34,95					202
				2,53811	9,86	2,53913	16,89											103
								2,53041	13,09	2,51859	22,91	2,53014	33,79	2,53175	22,50			104
								2,41795	21,50	2,43248	16,03	2,42920	24,24	2,43043	18,68			221
										2,32470	10,96							113
		2,16790	6,40			2,16639	18,09											311
				2,15100	13,00			2,15392	21,34	2,15706	12,64	2,15524	27,59	2,16035	40,91			221
						2,13647	17,88	2,14119	22,73					2,13506	13,81			014
										2,13007	23,47	2,12749	19,23					314
2,06833	24,78																	203
2,03577	28,20							1,94900	31,39									205
				1,94209	24,27	1,93671	27,95	1,93285	29,22	1,92842	36,05	1,92970	28,78	1,92896	31,51			213
1,90627	22,02																	222
				1,89685	6,52	1,89847	19,71	1,89350	22,58	1,89715	24,32			1,89783	29,27			114
1,88801	14,82					1,65841	26,94					1,89412	30,96					224
		1,65413	27,68									1,65693	26,33					225
				1,64798	14,94			1,64626	27,05	1,64602	25,82			1,64819	21,86			231
												1,63799	31,61	1,63751	37,52			124
														1,54093	11,41			424
										1,46735	17,18	1,46313	8,39	1,46519	9,74			421
														1,41783	11,89			604
																		215

raspad na cerijanit, hematit, anortit i britholit

raspad na cerijanit, hematit, anortit, britholit i kremen

PRILOG 9 – UZORAK ALN11

PRILOG 9.1. Usporedni difrakcijski podatci za uzorak ALN11 nežaren te izloženog manjem i većem toku neutrona; kurzivom su naznačeni podatci za difrakcijske maksimume allanita koji se preklapaju s drugim fazama

ALN11													
NEŽAREN		MANJI TOK		VEĆI TOK		hkl	NEŽAREN		MANJI TOK		VEĆI TOK		hkl
<i>d</i>	<i>I_{rel}</i>	<i>d</i>	<i>I_{rel}</i>	<i>d</i>	<i>I_{rel}</i>		<i>d</i>	<i>I_{rel}</i>	<i>d</i>	<i>I_{rel}</i>	<i>d</i>	<i>I_{rel}</i>	
9,26519	12,78	9,21858	11,91	9,23732	20,39	001			2,10480	12,20	2,10650	8,46	023
		8,09035	12,52	8,10682	20,41	100			2,06649	10,20	2,06669	4,68	203
8,02847	16,56	7,96049	16,21	7,97685	43,47	101	2,03121	3,99	2,02608	2,27	2,02987	2,56	205
5,13677	22,07	5,11114	18,74	5,11918	28,21	101			1,95425	3,36			323
5,02889	13,26	5,01926	6,66	5,02623	12,40	102			1,94604	3,07			213
4,92883	7,25	4,90076	7,06			011	1,92140	14,19	1,91528	14,34	1,91164	7,03	222
4,72798	23,34	4,68192	8,99	4,70732	17,63	110			1,91219	10,94			123
4,62621	12,80	4,60748	12,05	4,61319	15,99	002	1,89759	19,23			1,89469	13,42	114
		3,82817	4,72			111	1,89028	10,21	1,89305	18,37			224
3,79940	8,92	3,78683	9,66	3,79477	8,09	112			1,88530	8,75	1,88367	5,35	312
3,61518	12,35	3,60243	12,99	3,60807	12,73	012	1,84702	4,82	1,84480	1,30			315
3,54652	46,95	3,53092	55,90	3,53390	55,25	211			1,79863	4,01			024
3,33136	10,89	3,31694	16,10	3,31945	8,13	210	1,78445	7,94	1,77961	7,85	1,78000	12,78	502
3,29042	6,88	3,27904	4,66	3,28109	9,83	212	1,77499	6,62					503
3,25345	15,15	3,24143	14,96	3,24244	17,49	201			1,76718	8,37	1,76933	7,54	231
3,17433	4,59			3,16973	4,96	203			1,73920	6,13	1,74042	3,01	411
				2,93764	21,62	112	1,70916	6,38	1,70531	3,85	1,70546	1,99	415
2,92993	89,81	2,92434	63,94	2,92941	56,22	302	1,68054	12,50			1,69104	5,19	206
2,92661	100,00	2,91729	100,00	2,92052	100,00	113			1,67494	9,95	1,67560	6,32	132
2,90317	55,48	2,89034	37,01	2,89129	29,39	020			1,65877	6,52			225
2,83710	13,74	2,82680	16,26	2,82947	8,40	211	1,65434	10,42	1,65202	10,72	1,65248	12,44	231
2,76992	6,85					213			1,64634	11,16			124
2,73408	43,25	2,75823	6,58	2,75548	8,29	021	1,64295	25,80	1,64034	19,33	1,64010	31,38	106
2,70888	31,45	2,71219	49,84	2,71219	44,74	013	1,62472	8,64					216
2,63364	45,74	2,62440	59,05	2,62327	39,84	311	1,61824	9,41			1,61347	5,70	325
2,56412	28,64	2,55715	30,63	2,55969	18,51	202			1,61277	8,98			331
2,51434	17,92			2,50830	10,74	104	1,59315	6,93	1,58961	6,11	1,58910	5,74	115
		2,50547	12,27			204	1,58729	8,76	1,58463	6,58			406
				2,44954	6,53	310	1,56430	10,99	1,56042	12,24	1,56119	12,67	412
2,41817	14,64	2,44718	12,32			221			1,53085	1,53			416
		2,41173	12,31	2,41430	13,97	313			1,48001	2,94			521
		2,33885	17,08	2,33983	10,69	222	1,46472	4,94	1,46410	5,39	1,46333	6,21	604
		2,30071	8,76	2,29892	6,01	004			1,45850	6,13			226
2,29536	7,38					214			1,44552	12,23	1,44594	12,80	326
		2,28955	7,38			304			1,44027	5,76	1,43964	3,20	040
2,20405	11,00	2,21109	9,79	2,21288	9,39	122			1,42698	3,38			314
2,19670	4,62	2,19734	8,91	2,19895	8,15	123	1,41729	8,47	1,41820	7,83	1,41871	4,96	215
2,18358	22,96	2,17852	28,59	2,17963	25,35	401			1,41424	8,14	1,41438	7,74	422
2,16586	19,95					311			1,38939	2,98			134
2,16314	19,42	2,15750	20,04	2,15835	18,59	221			1,38332	3,58			611
2,14501	21,16	2,13664	19,77			014			1,36570	2,38			417
2,14252	22,48			2,13760	18,77	223			1,36171	2,54	1,36128	5,58	502

PRILOG 11.3. Usporedni podatci za IR vrpce za uzorak ALN1 hidrotermalno tretiran na 400, 600 i 800°C kroz 4 i 24 h, te u struji Ar na 800°C, 50 MPa kroz 24h

ALN1																		
R.B.	NEŽAREN		400_4_H ₂ O		400_24_H ₂ O		600_4_H ₂ O		600_24_H ₂ O		800_4_H ₂ O		800_24_H ₂ O		800_24_N_50MPa		vibracija	
	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š		
11			387sh	20,81			393sh	82,09	386vw	13,58	372vw	3,86	393vw	5,76	394w	8,45	M - O	
10													403vw	4,68				
9	450m	91,95	438m	63,85	443m	53,57	443m	37,69	443m	35,95	444m	31,24	443m	28,97	433sh	18,55		
8	513sh	73,48	492sh	78,11	498m	62,96	497m	63,58	497m	55,84	498m	54,79	498m	52,97	498m	55,48		
7					557sh	53,75	564sh	66,32	566mb	57,77	570m	40,72	571m	43,02	570m	44,42		
6					620m	32,31	621m	33,33	620m	34,11	620m	31,86	620m	31,86	622m	29,30		M3-O
					626w	55,69	644sh	35,64	645sh	40,32	641sh	46,55	644sh	41,66	647sh	33,88		
5									675sh	14,43	667sh	30,18	668sh	32,79	679sh	18,77		
	857sh	86,85	839sh	96,63	823sh	102,08	831sh	104,72	832sh	96,27	822sh	87,96	819sh	89,50	821sh	86,36		
4					861sh	80,34	875ssh	63,31	874ssh	57,58	873ssh	60,49	873ssh	64,62	874ssh	64,69		
3	922s	191,38	916s	136,21	927s	105,02	926s	69,74	925s	65,52	929s	69,36	927s	71,32	930s	75,14		
							967sh	105,51	975sh	69,15	972sh	70,47	975sh	64,35	970sh	48,46		
2	1029sh	143,36	1032sh	125,71	1035ssh	110,35	1030s	32,02	1036s	46,91	1033s	35,77	1032s	34,11	1036s	58,12	Si2-O8-M3	
							1055sh	81,43	1070sh	63,05	1059sh	62,69	1060sh	57,24	1066sh	51,87		
									1118sh	30,13	1118sh	128,28	1188sh	119,30			Si-O	
					1166sh	48,42			1156sh	98,49								
1			3180b	715,50	3154b	682,71	3109b	470,57	3118b	464,42	3115b	470,57	3089b	541,24			OH	

PRILOG 16.3. Usporedni podatci za IR vrpce za uzorak ALN6 hidrotermalno tretiran na 400, 600 i 800°C kroz 24 h

ALN6									
R.B.	NEŽAREN		400_24_ H ₂ O		600_24_ H ₂ O		800_24_ H ₂ O		vibracija
	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	
11			389sh	10,98	381vw	6,03			
10	410sh	26,47	403sh	23,77	396w	18,45	400w	17,91	
	423sh	23,32							
	431sh	9,74	438sh	35,86	436sh	22,31	433sh	16,31	
9			460w	33,24	455w	24,53	454w	31,28	
	462m	13,50							
	472sh	21,47							
			484sh	36,41	499m	49,92	494m	34,31	M-O
8	490sh	26,09							
	515sh	41,94	522m	46,20	535sh	36,60	520sh	38,55	
	532sh	15,82							
	547sh	23,05							
7			561m	52,99	573m	37,23	574m	37,06	
	583sh	18,34	598sh	66,07					
			634sh	51,51	629sh	46,06	624sh	31,49	
6			644m	32,96	653m	25,81	650m	33,57	M3-O
							682sh	12,69	
5					682sh	14,7	695sh	27,07	
	724sh	58,59							
			820sh	74,60	849sh	97,06	851sh	96,88	Si-O
4	860sh	103,07	867s	83,86	881s	60,69	883s	50,00	
3	922sh	113,66	929sh	96,96	928sh	70,36	928ssh	62,81	
			992sh	76,30	982sh	63,43	981sh	72,79	
2	1012s	121,38	1047m	68,19	1038s	57,12	1038s	31,85	Si2-O8-M3
	1111sh	100,04	1098sh	52,78	1071sh	66,19	1068sh	51,70	Si-O
			1148sh	52,51	1148sh	69,52			
1			3230b	451,29	3116b	497,57	3152b	285,65	OH

PRILOG 17 – UZORAK ALN7

PRILOG 17.1. Usporedni podatci za IR vrpce za uzorak ALN7 žaren u zraku, te u inertnim (N) i reduktivnim (R) uvjetima na različitim temperaturama

ALN7																					
R.B.	NEŽAREN		400_24		650_24		650_24_N		650_24_R		800_24		800_24_N		800_24_R		900_24		1050_24		vibracija
	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	
11			378sh	10,98	372sh	68,56	380sh	9,56	376sh	5,97	380sh	7,72					374sh	9,49	382sh	7,29	M-O
	397sh	89,77	393sh	14,31			392sh	11,48	398sh	31,94	391sh	14,71	389sh	19,28	390sh	20,13	391vw	15,92	395vw	12,58	
10	408sh	31,25			403sh	19,87	402sh	14,37	411sh	20,01	408sh	17,84	404sh	8,04	410sh	13,60			409sh	12,03	
			411sh	22,40	416sh	11,54	420sh	23,76			420sh	11,93	416sh	26,86	421sh	14,63	422sh	16,39	429sh	22,18	
9	436sh	31,63	433sh	27,55	436sh	18,70	435sh	18,43	429sh	31,22	433sh	22,45	433sh	23,86	433sh	20,91	438sh	26,22	449sh	21,20	
	455sh	21,88	452sh	23,02	448sh	15,24	449w	24,44	454w	38,75	454w	28,14	446w	16,55	449w	27,96	459w	26,01	461w	26,65	
8	467w	27,94	468w	23,59	461w	23,24	468sh	40,98	481sh	31,33	480sh	21,44	476sh	23,09	471sh	29,03	479sh	30,98	479sh	30,38	
	496sh	9,32	502sh	30,74	501sh	50,95	528sh	45,20			511sh	23,62	510sh	33,99	510sh	24,28	512sh	41,57	509sh	30,97	
7	543sh	48,05	544sh	26,93	548sh	63,08	556sh	59,02	554sh	37,52			546sh	29,35			536m	39,20	536sh	30,68	
			568sh	28,04									568vw	34,57	561sh	16,48	560sh	7,95	566sh	39,14	
6					590sh	4,31							592vw	6,26	593sh	16,33	592sh	12,94	598sh	40,52	
													604sh	10,45	609vwb	19,66	605sh	15,50		605sh	
5													630sh	9,25	626sh	36,42	620sh	12,00	625sh	27,01	
													688sh	11,47	693sh	10,94	696b	13,61			
4	724sh	117,46	728sh	118,33									737vwb	7,24	737vwb	26,37			768sh	83,49	
	850sh	103,46	840sh	91,76	841sh	85,01	837sh	80,67	841sh	79,57									836sh	64,22	
3					876sh	100,91	880sh	94,65	877sh	113,06	870sh	94,67	874sh	101,29	870sh	93,04	876sh	77,26	900sh	59,83	
	927s	127,56	907s	117,31													915s	94,46			
2					954s	131,10	944s	104,85	945s	125,23	938s	101,43	945s	106,26	941s	107,77			940s	71,48	
																	972sh	92,17			
1	1016sh	109,34	992sh	121,76															993sh	69,11	
					1056sh	116,11	1035sh	131,57	1045sh	20,39	1052ssh	77,73	1024sh	107,01	1027sh	105,26	1037ssh	89,70	1042sh	68,58	
																			1089sh	64,96	
	1095sh	98,20	1083sh	123,57									1095sh	114,76					1139sh	66,41	
					1141sh	90,15	1139sh	95,20	1139sh	88,39	1102sh	102,23			1102sh	105,99	1113sh	98,72	1139sh	66,41	
												1175sh	64,98	1173sh	63,46	1176sh	64,51	1175sh	65,06	1188sh	72,12

PRILOG 18 – UZORAK ALN8

PRILOG 18.1. Usporedni podatci za IR vrpce za uzorak ALN8 žaren u zraku, te u inertnim (N) i reduktivnim (R) uvjetima na različitim temperaturama

ALN8																					
R.B.	NEŽAREN		400_24		650_24		650_24_N		650_24_R		800_24		800_24_N		800_24_R		900_24		1050_24		vibracija
	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	
11							388sh	14,99	386sh	7,02	372sh	3,86	389sh	5,62	381sh	19,14	379vw	7,98			
10	394sh	18,18	393sh	16,42	397vw	11,04	398sh	13,91	395sh	9,73			396sh	14,03	392sh	6,01	391w	8,75	387vw	12,07	
	409sh	13,97	412sh	24,38			412sh	20,57			405sh	36,65	410sh	21,12	401sh	19,63			414sh	21,76	
			431sh	23,87			429sh	29,01	421sh	42,88	427sh	24,52	427sh	30,92	424sh	28,82					
									438sh	22,25	442m	17,76	449m	38,89	439sh	6,24	437sh	46,30	427sh	13,55	M-O
9	460m	64,50	463m	60,88	453m	69,77	451m	49,94	453m	30,06	466sh	18,24	466sh	10,99	454m	52,15	467m	63,62	457m	37,89	
8	494sh	32,61			487sh	26,36	485sh	36,18	482sh	37,76	479sh	35,46	482sh	38,23	487sh	34,00	490sh	14,44	481sh	52,16	
	514sh	34,45	524sh	61,97	516sh	47,51	514sh	45,50	515sh	36,41	514sh	35,99	516sh	42,69	516sh	39,38	517m	16,37			
7					557sh	33,01	556sh	36,66	555w	38,68	552sh	27,26	555w	29,67	554sh	42,39	533sh	35,59	535m	32,02	
6																	567sh	49,92	561msh	31,74	M3-O
																			590sh	49,04	
	635vw	66,43	645sh	15,49					638sh	15,69							624w	44,80	624sh	24,67	
5			682sh	15,41	693wb	34,47	692wb	29,40	683wb	20,32	690wb	53,55	694wb	16,20	679sh	28,98			679w	27,67	
					714sh	13,08	713sh	19,40	718sh	17,60			707sh	21,95	712w	41,80			729vw	17,14	
																			748sh	23,23	
																			761vw	28,77	
									792sh	37,08									793sh	80,66	Si-O
					853sh	81,79	855sh	86,10	839sh	55,52	842sh	49,76	843sh	64,45	837sh	40,61			845sh	45,48	
4	872sh	102,57	870sh	111,96	887sh	51,44	888sh	41,69	882sh	55,88	885sh	36,03	886sh	46,11	889sh	66,36			892sh	62,00	
3	930sh	108,80	948sh	115,66	940ssh	100,15	934s	89,07	934s	81,92	956s	148,44	944s	121,28	947s	87,63	924s	119,50	938s	82,13	
	976sh	51,80												997sh	56,55				1012ssh	79,81	
2	1020s	111,47	1023s	93,49	1023s	102,39	1020ssh	125,74	1024s	139,50	1076s	105,28	1060sh	138,84	1059s	137,05	1064s	176,34	1076sh	70,39	Si2-O8-M3
	1095sh	53,11	1092sh	109,93	1169sh	67,96	1168sh	67,60	1172sh	67,63	1177sh	85,43	1182sh	66,76	1182sh	69,90	1171sh	55,16	1139sh	105,68	Si-O

PRILOG 19 – UZORAK ALN9

PRILOG 19.1. Usporedni podatci za IR vrpce za uzorak ALN9 žaren u zraku, te u inernim (N) i reduktivnim (R) uvjetima na različitim temperaturama

ALN9																					
R.B.	NEŽAREN		400_24		650_24		650_24_N		650_24_R		800_24		800_24_N		800_24_R		900_24		1050_24		vibracija
	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	
11					382sh	18,52	375sh	5,78			372sh	3,86	372sh	14,57	375sh	14,24	372vw	10,08			
10	395vw	7,50	393vw	6,54	396vw	3,94	393sh	5,98	391vw	6,10							393vw	11,66	389w	14,09	
	422sh	11,57	414sh	13,18	410sh	12,15					425sh	3,86					417sh	10,35	414sh	7,85	
	433sh	8,06	434sh	25,76	436sh	27,99	436sh	24,34	435sh	24,17			440sh	31,43	435sh	23,79	431sh	16,8	427sh	15,14	
9			454m	33,71	457m	38,89	456m	31,96	453m	28,42	453m	46,77			455m	39,96	449m	27,12			
	461m	13,69							466sh	6,74			460m	31,69			464sh	18,97	461sh	34,80	
			475sh	39,09					478sh	31,78							475sh	20,26	470mb	16,61	
	484sh	24,39			492sh	26,93	487sh	32,69					488sh	28,39					481sh	16,02	
	499sh	15,25	501m	38,70											490sh	30,29	493sh	26,38	497sh	25,47	M-O
8	513sh	41,25	516sh	4,83	511m	27,21	509m	46,70	503m	43,26	502m	39,94	510m	33,35	512m	39,15	516m	28,11	518sh	18,24	
	536sh	33,60	526sh	44,73	534sh	30,81			528sh	40,70			535sh	26,72			540sh	25,23	535m	32,82	
					554sh	17,02	551sh	23,54	556sh	25,22	551sh	18,55	553sh	20,45	549sh	25,73	555sh	12,80	558sh	19,85	
	572w	31,75	570w	29,75													575sh	11,66	572sh	42,26	
					589w	14,75	589sh	12,09									586sh	9,85			
7					599sh	15,06	597vw	13,08	595sh	11,87	596w	23,76	594sh	21,60			598vwb	11,49			
							608sh	11,09											604sh	31,45	
	623sh	39,13	621sh	22,25	621sh	25,67	623sh	19,20	625sh	41,95	622sh	23,04	619sh	31,10	622sh	42,72	616vwb	17,60			
																	630vwb	9,91	625sh	26,55	
	649w	29,08	644w	33,20	655sh	24,47	656sh	30,09	654sh	30,17	660sh	32,57	654sh	24,80	656sh	24,12	656vw	15,01			
6	672w	3,86	679sh	30,52	678sh	14,94	678sh	19,46	684w	35,42	680sh	14,89	685m	35,16	684m	34,88	678sh	5,49	677wm	22,07	M3-O
5	685w	33,86	695sh	9,80	692m	41,19	692m	31,54	696sh	12,19	692m	27,01					690wb	26,31	692sh	31,69	
					721sh	26,89	717sh	25,97	713sh	22,84	710sh	22,11	711sh	35,73	712sh	40,62	712sh	15,65			
					737sh	13,79	735sh	17,78	730sh	22,67	730sh	37,34					721sh	18,14			
																	739sh	25,45	741sh	22,50	
																	747sh	16,28			
																	761sh	9,65	769sh	79,77	
	796sh	92,32	812sh	75,33	798sh	40,94	793sh	38,29	791sh	37,92	801sh	41,42	800sh	40,50	794sh	35,82	802sh	41,54	800sh	14,47	
					832ssh	44,75	831sh	51,46	832sh	56,26	838sh	60,46	838ssh	52,17	838ssh	58,34	833sh	45,48	841sh	48,44	
	869s	15,55	886sh	75,08	877s	52,72	881s	54,88	883s	57,3	873ssh	29,32	869sh	31,38	871s	28,85	879sh	47,36	875sh	37,44	
4												894s	31,90	891s	37,51	892sh	33,49	891sh	79,47	897sh	31,60
3	915sh	125,58	927s	83,92	944s	80,36	942sh	71,55	944s	71,39	949s	86,74	945s	76,15	948s	87,30	948s	77,03	926s	88,95	
	976s	55,26			995sh	70,01	993s	61,6	999sh	54,03	999sh	48,82	998sh	61,51	1002sh	49,08	998sh	60,58			
	1023sh	123,13	1023sh	147,95															1011sh	92,97	
2			1037s	33,10	1065s	101,33	1054s	76,83	1046s	71,64	1069s	90,10	1064s	71,80	1060sh	72,07	1069s	89,92			Si2-O8-M3
							1103sh	65,02	1091sh	72,52			1104sh	65,48	1103sh	65,59			1090s	65,21	
					1170sh	64,03	1163sh	68,02	1164sh	73,84	1173sh	70,52	1170sh	70,88	1170s	71,38	1159sh	97,43	1149sh	76,32	
	1300sh	66,31														1229sh	48,57				Si-O

PRILOG 20 – UZORAK ALN10

PRILOG 20.1. Usporedni podatci za IR vrpce za uzorak ALN10 žaren u zraku, te u inertnim (N) i reduktivnim (R) uvjetima na različitim temperaturama

ALN10																					
R.B.	NEŽAREN		400_24		650_24		650_24_N		650_24_R		800_24		800_24_N		800_24_R		900_24		1050_24		vibracija
	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	
11	379sh	5,89	377sh	6,00							381vw	8,52	380vw	18,53					379sh	5,89	M-O
	389w	12,52	384sh	7,31	383vw	5,47	389sh	15,83	389vw	15,83							387w	11,65	389w	12,52	
10	403sh	7,34	399sh	27,61	396w	14,33	396w	5,45	396vw	5,45	395vw	11,41	397vw	6,76	395vw	9,67	397sh	7,50	403sh	7,34	
	414sh	19,02	419sh	14,46	416sh	16,12													414sh	19,02	
	430sh	20,47	429sh	15,33	427sh	4,15	427sh	16,76	427sh	16,76					423sh	11,53	420sh	11,57	430sh	20,47	
	442sh	10,16	440sh	19,78	436sh	28,51	437sh	12,22	437sh	12,22	434sh	23,75	446m	33,03	444m	26,82	433sh	21,14	442sh	10,16	
9	452m	24,93	453w	21,41	452m	35,29	450m	25,14	450m	25,14	451m	30,20	467sh	33,08	463sh	29,60	462m	30,19	452m	24,93	
	464m	5,22	465sh	11,47			467sh	16,10	467sh	16,10	470sh	42,16							464m	5,22	
	472sh	27,64	475sh	22,23	475sh	40,27	476sh	23,40	476sh	23,40									472sh	27,64	
	495sh	38,55	497w	48,45															495sh	38,55	
8	515sh	27,61	513sh	7,91	507m	36,47	507m	47,84	507m	47,84	509m	42,62	507m	43,74	507m	48,79	517sh	27,19	515sh	27,61	
			527sh	38,21	527sh	27,13											536m	28,33			
	534sh	32,02	537sh	72,17	545sh	24,28	553sh	38,88	553sh	38,88	552sh	30,18	554sh	31,48	555sh	24,02	559m	23,81	534sh	32,02	
	560sh	34,03			561sh	41,14	559sh	116,31	559sh	116,31							578sh	42,19	560sh	34,03	
			597sh	18,48			590sh	101,67	590sh	101,67	596sh	13,05	606sh	29,88	608sh	27,69	600sh	19,70			
			620sh	14,73	609sh	19,19	605sh	12,02	605sh	12,02	620sh	36,11	626sh	29,13	626sh	25,24	622sh	49,31			
7			632sh	170,35	629sh	26,57	634m	24,51	634m	24,52									632sh	170,35	
					650wb	22,29	654sh	23,70	654sh	23,10	653sh	35,41	649w	31,40	649sh	30,65					
6										688sh	32,96	678w	27,88	678w	32,88	676wb	31,09			M3-O	
							709vw	11,63	709vw	11,63	704sh	37,02	709sh	31,08	706sh	34,45	779sh	193,85			
4	841sh	111,10	856sh	110,88	827sh	73,72	828sh	76,44	828sh	76,44	840sh	59,92	836sh	56,18	834sh	48,97	840sh	40,38	841sh	111,10	
					881sh	74,83	884sh	74,31	884ssh	74,31	884s	51,78	883s	56,55	882s	60,41					
3	912s	127,33	929s	99,30													915s	123,37	912s	127,33	
					941s	77,62	942s	63,14	942s	63,13	940s	66,69	941s	60,48	945s	61,38					
2							990sh	59,80	990sh	59,80	1003sh	60,49	1001sh	60,26	1002sh	72,80	1020sh	118,74			
	1025ssh	148,39	1029ssh	158,88	1010sh	92,73	1042s	72,19	1042s	72,19	1060s	63,60	1060s	65,93	1060s	59,84			1025ssh	148,39	
				1082ssh	95,23	1093sh	67,70	1093sh	67,70	1102sh	57,91	1100sh	56,32	1099sh	58,01	1089s	39,10			Si2-O8-M3	
				1175sh	64,73	1165sh	74,72	1165sh	74,72	1172sh	82,21	1169sh	88,5	1169sh	86,03	1117sh	209,97			Si-O	

PRILOG 21 – UZORAK ALN11

PRILOG 21.1. Usporedni podatci za IR vrpce za uzorak ALN11 nežaren te izloženog manjem i većem toku neutrona

ALN11								
R.B.	NEŽAREN		MANJI TOK		VEĆI TOK		vibracija	
	P	Š	P	Š	P	Š		
11					374sh	3,86	M-O	
10	397sh	27,99	395sh	21,62	399sh	23,45		
	411sh	14,19	411sh	18,63	412sh	12,90		
	422sh	17,82	424sh	16,59	424sh	21,32		
9	437msh	22,48	438msh	20,10	438sh	21,60		
	453sh	16,31	454sh	15,64				
8	466m	23,68	466sh	30,07	463sh	38,10		
	484sh	20,79	498m	26,33	489sh	35,89		
	497sh	34,89	498sh	43,10	496m	45,95		
	533w	24,91	538sh	28,51	541sh	33,26		
	559w	24,61	560m	23,18	559w	17,60		
7	575sh	22,39	574sh	21,93	573sh	22,70	M3-O	
6	618m	36,37	617m	37,84	616w	36,57		
					630sh	11,36		
	650wsh	16,18	650sh	28,43	649sh	28,79		
	665sh	14,32			661sh	7,65		
					668sh	3,86		
					677vw	19,03		
5	685w	14,17	682w	19,97	687sh	11,28		
			702sh	3,86				
	791sh	77,12	784sh	64,66	784sh	64,47		
	832sh	56,87	833sh	62,69	821sh	48,57	Si-O	
4	867s	37,85	867m	33,43	867s	57,45		
	887ssh	21,04	888sh	25,79				
					895sh	66,83		
3	907s	46,19	911m	49,41				
					929ssh	57,46		
	946sh	84,52	950sh	82,23	954sh	32,58		
					978sh	41,69		
2	1025s	40,64	1030m	36,78	1031m	43,31		Si2-O8-M3
	1047sh	60,15	1058sh	49,93	1063sh	47,31		Si-O
1	3087b	403,25	3081b	413,21	3098b	414,64	OH	

PRILOG 23 – UZORAK ALN1

PRILOG 23.1. Usporedni položaji Ramanskih vrpci za uzorak ALN1 žaren u zraku, te u inertnim (N) i reduktivnim (R) uvjetima na različitim temperaturama

ALN1								
NEŽAREN	400_24	650_24	650_24_N	650_24_N_Ar	650_24_R	800_24	800_24_N	800_24_R
	88,48	87,91		78,96		78,61		
97,79		116,42	110,53		109,84	116,45		
189,43						204,15	215,73	210,49
345,53				308,09	328,75		276,92	272,79
		438,80	421,07				438,32	
			454,04	445,26		452,12		445,19
			569,54					
		597,62	598,19		593,77	590,28		587,60
		658,46		620,46		665,83		
916,40	933,28	922,87	938,01	895,74	918,71	899,16	901,87	924,87
				962,47				
	1480,60							1266,64

PRILOG 23.2. Usporedni položaji Ramanskih vrpci za uzorak ALN1 hidrotermalno tretiran na 150, 200 i 250°C kroz 2, 5 i 24 h

ALN1						
NEŽAREN	150_2_H ₂ O	150_5_H ₂ O	200_2_H ₂ O	200_5_H ₂ O	250_2_H ₂ O	250_5_H ₂ O
			84,95		84,95	76,76
97,79	100,29			109,02		
189,43					182,15	
	286,32					294,07
345,53						371,57
			539,63		538,54	
916,40	922,36	962,51	935,14	959,44	945,92	924,69
			979,06			

PRILOG 23.3. Usporedni položaji Ramanskih vrpce za uzorak ALN1 hidrotermalno tretiran na 400, 600 i 800°C kroz 4 i 24 h, te u struji Ar na 800°C, 50 MPa kroz 24h

ALN1							
NEŽAREN	400_4_H ₂ O	400_24_H ₂ O	600_4_H ₂ O	600_24_H ₂ O	800_4_H ₂ O	800_24_H ₂ O	800_24_N_50MPa
	84,37	87,84	80,40	83,75			
97,79				113,92	113,95		119,26
						130,04	
189,43		194,61				181,23	
				204,63	203,17	217,12	
345,53	345,07				299,51	313,37	332,86
		371,59	424,89	408,77	424,21	406,91	
			443,32	438,96		434,35	431,29
							480,23
	571,93	575,71	583,37	589,41	590,77	596,24	583,68
						619,29	612,51
		640,17				679,18	
						718,38	
				837,71		838,37	820,14
						843,23	
					902,02	886,71	894,67
916,40	916,38	913,99		908,07		916,84	945,62
				979,67	1025,92	1041,33	1020,63
					1279,13		
						1480,68	

PRILOG 24 – UZORAK ALN6

PRILOG 24.1. Usporedni položaji Ramanskih vrpci za uzorak ALN6 žaren u zraku, te u inertnim (N) i reduktivnim (R) uvjetima na različitim temperaturama

ALN6						
NEŽAREN	650_24	650_24_N	650_24_R	800_24	800_24_N	800_24_R
79,02	81,74					
			222,32			
332,16	314,61	296,35	291,74	295,62		
					358,61	337,40
				455,43	461,10	
			615,53		630,97	
		677,91	671,71	682,11		661,28
952,85	983,32	968,44				

PRILOG 24.2. Usporedni položaji Ramanskih vrpci za uzorak ALN6 hidrotermalno tretiran 400, 600 i 800°C kroz 24 h

ALN6			
NEŽAREN	400_24_H ₂ O	600_24_H ₂ O	800_24_H ₂ O
79,02		131,97	
	223,60		
332,16	291,17	297,09	315,28
			365,78
	407,46		436,30
		525,02	
	604,40		619,83
	656,96	662,41	672,87
952,85			907,38
	1264,48		
	1602,97		

PRILOG 25 – UZORAK EP1

PRILOG 25.1. Usporedni položaji Ramanskih vrpca za uzorak EP1 žaren u zraku, te u inertnim (N) i reduktivnim (R) uvjetima na različitim temperaturama

EP1								
NEŽAREN	400_24	650_24	650_24_N	650_24_R	800_24	800_24_N	800_24_R	800_24_H ₂ O
91,62		85,50			90,53			
	102,16					99,91	112,63	
				218,32			215,67	
		303,67						
			330,15	343,74	346,62	332,05	332,05	325,75
		424,66	431,21	449,10		432,38	430,46	417,72
								451,05
							497,82	
							552,57	
			609,85	594,42	604,95	609,87	619,26	592,54
639,13		641,35				655,10		
	722,94							681,64
					853,13			
				900,72		908,64	908,64	909,10
932,62	948,04	943,56	930,79		941,43			959,55
				1017,79		981,53	1053,72	1051,97
			1245,17	1223,40				
				1488,01				
	1652,16	1640,59			1698,35			

ŽIVOTOPIS

Andrea Čobić je rođena 06.07.1984. god u Prijedoru, BiH. Osnovnu školu je završila u Benkovcu, a srednju u Zadru. Prirodoslovno-matematički fakultet je pohađala od 2003. te završila 2008. godine s diplomskim radom Usporedba kristalografskih i mineraloških karakteristika allanita pod mentorstvom prof. dr. sc. Vladimira Bermanca čime je stekla zvanje diplomiranog inženjera geologije.

Od 2009. godine radi kao znanstveni novak/asistent na Mineraloško-petrografskom zavodu Geološkog odsjeka PMF-a. Kao znanstveni novak sudjelovala je na projektu 119-0000000-1158 Međudjelovanje minerala i okoliša (2009. – 2013.) financiranom od strane MZOS-a, te na dva bilateralna hrvatsko – makedonska projekta: Ultranske koncentracije arsena i talija u solima Republike Makedonije (2010. – 2011. god.), te Geokemijske karakteristike hidrotermalnih rudnih ležišta Republike Makedonije (2012. – 2013. god.). Kao asistentica sudjeluje na izvođenju nastave iz većeg broja kolegija.

U koautorstvu je objavila tri izvorna znanstvena rada (dva citirana u WoS, te jedan s međunarodnom recenzijom), te 27 kongresnih priopćenja u ostalim časopisima i zbornicima skupova. Sudjelovala je na 6 međunarodnih, te jednoj domaćoj konferenciji s usmenim i posterskim priopćenjima. Sudjelovala je i u popularizaciji znanosti u sklopu Geoloških poslijepodneva, Sveučilišta za djecu te izložbe Upoznaj zemlju, zaviri u mikroskop.

Na Institutu za anorgansku kemiju Češke akademije znanosti u Pragu je boravila 5 mjeseci, gdje se obučavala za rad na visokorazlučujućem transimijском elektronskom mikroskopu (ERASMUS stipendija). Sudjelovala je na 8 radionica, te jednoj školi kristalografije. Dobitnik je dvije nagrade: treće mjesto za usmeno priopćenje na natjecanju mladih znanstvenika Instituta za anorgansku kemiju Češke akademije znanosti, te prve nagrade za postersko priopćenje na Prvoj europskoj kristalografskoj školi. Kao student je bila dobitnik Rektorove i Dekanove nagrade u akad. god. 2006./2007.

Tijekom svog znanstvenog rada uglavnom se bavi kristalokemijskim karakteristikama minerala uz korištenje različitih metoda analize. Član je Hrvatskog i Europskog mikroskopijskog društva, Hrvatske i Međunarodne kristalografske zajednice, Mineraloškog društva Amerike, te Mineraloškog i odjeka za gline u sklopu HAZU-a.

POPIS OBJAVLJENIH RADOVA

Izvorni znanstveni i pregledni radovi u CC časopisima

1. Strmić Palinkaš, Sabina; Wegner, Reinhard; **Čobić, Andrea**; Palinkaš, Ladislav; De Brito Barreto, Sandra; Váczi, Tamás; Bermanec, Vladimir (2014): The role of magmatic and hydrothermal processes in the evolution of Be-bearing pegmatites : Evidence from beryl and its breakdown products. // *American Mineralogist*. **99**, 2/3; 424-432
2. **Čobić, Andrea**; Bermanec, Vladimir; Tomašić, Nenad; Škoda, Radek (2010): The hydrothermal recrystallization of metamict allanite-(Ce). // *Canadian Mineralogist*. **48**, 3; 513-521

Znanstveni radovi u drugim časopisima

1. **Čobić, Andrea**; Zebec, Vladimir; Scholz, Ricardo; Bermanec, Vladimir; de Brito Barreto, Sandra (2011): Crystal morphology and xrd peculiarities of brazilianite from different localities. // *Natura Croatica : periodicum Musei historiae naturalis Croatici*. **20**, 1; 1-18

Kongresno priopćenje (sažeci) u ostalim časopisima

1. **Čobić, Andrea**; Zebec, Vladimir; Sijarić, Galiba; Bermanec, Vladimir (2014): Composition and morphology of hyalophanes from Busovača, Bosnia and Herzegovina // Buletini i Shkencave Gjeologjike / Beqiraj, Arjan ; Ionescu, Corina ; Christofides, G. ; Uta, A. ; Beqiraj, Goga E. ; Marku, S. (ur.). Tirana : PEGI shpk. 169-169
2. Šmajgl, D.; Strmić Palinkaš, S.; Palinkaš L. A.; Spangenberg J. E.; **Čobić, A.**; Bermanec, V.; Tasev, G.; Serafimovski, T.; Peltekovski, Z. (2014): Mineralogical, fluid inclusion and stable isotope characteristics of the Sasa Pb-Zn skarn deposit, Republic of Macedonia // Buletini i Shkencave Gjeologjike / Beqiraj, Arjan ; Ionescu, Corina ; Christofides, G. ; Uta, A. ; Beqiraj, Goga E. ; Marku, S. (ur.). Tirana : PEGI shpk. 233-233
3. **Čobić, Andrea**; De Brito Baretto, Sandra; Bermanec, Vladimir (2012): Mineralogical characteristics of ceramics // *Acta mineralogica-petrographica, Abstract series, Volume 7 / Pál-Molnár, Elemér (ur.)*. Szeged : Department of Mineralogy, Geochemistry and Petrology, University of Szeged. 27-27 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
4. **Čobić, Andrea**; Tomašić, Nenad; Bermanec, Vladimir (2012): IR spectroscopical characteristics of metamict allanite-(Ce) // *Geologica Macedonica - Zbornik na trudovi / Jovanovski, Milorad ; Boev, Blažo (ur.)*. Štip. 239-244
5. De Brito Baretto, Sandra; Zebec, Vladimir; **Čobić, Andrea**; Begić, Valentina; Wegner, Reinhard; Kampić, Štefica; Bermanec, Vladimir (2012): Preliminary study of euclase from RN, Brazil // *Acta mineralogica-petrographica, Abstract series, Volume 7 / Pál-Molnár, Elemér (ur.)*. Szeged : Department of Mineralogy, Geochemistry and Petrology, University of Szeged. 11-11

6. Zebec, Vladimir; Žigovečki Gobac, Željka; Mikulčić Pavlaković, Snježana; Šijakova-Ivanova, Tena; **Čobić, Andrea**; Bermanec, Vladimir (2012): Sanidine twins from Zvegor, Republic of Macedonia // *Acta mineralogica-petrographica, Abstract series, Volume 7* / Fehér, Béla (ur.). Szeged : Department of Mineralogy, Geochemistry and Petrology, University of Szeged. 163-163
7. Bermanec, Vladimir; **Čobić, Andrea**; Zebec, Vladimir; Mikulčić Pavlaković, Snježana; Zagorsky, Victor (2011): Morphology and pyroelectricity of tourmaline from Central Transbaikalia, Russia // *Contributions to the 5th international symposium on granitic pegmatites. Asociación Geológica Argentina, Serie D, Publicación Especial No 14* / Galliski, Miguel Ángel ; Roda Robles, Encarnación ; Hatert, Frédéric ; Márquez-Zavalía, María Florencia (ur.). Mendoza. 29-31
8. De Brito Barreto, Sandra; **Čobić, Andrea**; Žigovečki Gobac, Željka; Bermanec, Vladimir; Kniewald, Goran (2011): Chemical characterization and chromophore elements in elbaïtes from Borborema Province, Brazil // *Contributions to the 5th international symposium on granitic pegmatites. / Galliski, Miguel Ángel ; Roda Robles, Encarnación ; Hatert, Frédéric ; Márquez-Zavalía, María Florencia (ur.). Mendoza : Asociación Geológica Argentina, Serie D, Publicación Especial No 14. 41-44*
9. **Čobić, Andrea**; Mikulčić Pavlaković, Snježana; Zebec, Vladimir; Wegner, Reinhard; Bermanec, Vladimir (2010): Fluorine-rich vesuvianite from Borborema province, Brazil // *Abstracts of the 20th General Meeting of the International Mineralogical Association (IMA2010)* ; u: *Acta Mineralogica-Petrographica : Abstract Series* / Pál-Molnár, E. (ur.). Budapest. 423-423
10. **Čobić, Andrea**; Zebec, Vladimir; Scholz, Ricardo; Bermanec, Vladimir (2010): Morphology investigation of brazilianite from different localities // *Abstracts of the 20th General Meeting of the International Mineralogical Association (IMA201)* ; u: *Acta Mineralogica-Petrographica : Abstract Series* / Pál-Molnár, E. (ur.). Budapest. 424-424
11. Tomašić, Nenad; Bermanec, Vladimir; Gajović, Andreja; **Čobić, Andrea** (2010): Low-temperature samarskite modification: structural relationship between pre-metamict and recrystallised structure // *Acta mineralogica-petrographica, Abstract series, IMA2010* / Zaharia, L., Kis, A., Topa, B., Papp, G., Weiszbürg, T. G. (ur.). Szeged : Department of Mineralogy, Geochemistry and Petrology, University of Szeged. 437-437
12. Zebec, Vladimir; Bermanec, Vladimir; **Čobić, Andrea** (2010): Is the study of crystal morphology really old - fashioned? // *Abstracts of the 20th General Meeting of the International Mineralogical Association (IMA2010)* ; u: *Acta Mineralogica-Petrographica: Abstract Series* / Pál-Molnár, E. (ur.). Budapest. 439-439
13. Bermanec, Vladimir; **Čobić, Andrea**; Žigovečki Gobac, Željka; Škoda, Radek; Zebec, Vladimir; Wegner, Reinhart (2009): Non-metamict microlite subgroup mineral and mangantantalite from Alto do Giz pegmatite, Equador, Rio Grande do Norte, Brazil // *Estudos Geológicos* / Mariano, Gorki ; de Pinho Guimarães, Ignez (ur.). Recife, Brazil :

Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Departamento de Geologia. 57-61

14. **Čobić, Andrea**; Bermanec, Vladimir; Tomašić, Nenad; Škoda, Radek (2009): Hydrothermal reconstruction of crystal structure of pegmatitic allanite // Estudos Geológicos. Recife, Brazil. 95-99
15. Zebec, Vladimir; Šćavničar, Stjepan; Wegner, Reinhard; Bermanec, Vladimir; Žigovečki Gobac, Željka; **Čobić, Andrea** (2009): Unusual habit of microcline from Alto da Cabeça pegmatite, Parelhas, Rio Grande do Norte, Brazil // Estudos Geológicos / Mariano, Gorki ; de Pinho Guimarães, Ignez (ur.). Recife, Brazil : Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Departamento de Geologia. 354-356

Znanstveni radovi u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom

1. Medunić, Gordana; Juranović Cindrić, Iva; Pivčević, Nina; Kampiće, Štefica; Prohić, Esad; Goreta, Gordana; **Čobić, Andrea** (2013): Chemical and textural composition of the Krka river tufa deposits from the Dinaric karst region of Croatia// Protected karst territories - monitoring and management ; Proceedings / Stefanov, Petar ; Yordanova, Marina ; Stefanova, Dilyana ; Mikhova, Dimitrina (ur.). Sofija : Bulgarian Academy of Sciences. 128-137

Drugi radovi u zbornicima skupova s recenzijom

1. Bermanec, Vladimir; **Čobić, Andrea**; Tomašić, Nenad (2012): Promjene u strukturi metamiktinih minerala: od amorfizacije do rekristalizacije // Kristalografija u Hrvatskoj / Popović, Stanko (ur.). Zagreb : HAZU. 215-223

Sažeci u zbornicima skupova

1. **Čobić, Andrea**; Klementová, Mariana; Drábek, Milan; Tomašić, Nenad; Bermanec, Vladimir (2014): Crystal-chemical properties of complex metamict minerals - allanite //
2. Bermanec, Vladimir; Jacobson, Mark; Šoufek, Marin; **Čobić, Andrea**; Tomašić, Nenad (2014): Allanite-(Ce) alterations in the Mukinbudin Feldspar Quarries pegmatite, Mukinbudin, Western Australia // 21st meeting of the International Mineralogical Association, Abstracts / Chetty, Deshenthree (ur.). Johannesburg : Geological Society of South Africa, Mineralogical Association of South Africa. 264-264
3. **Čobić, Andrea**; Klementová, Mariana; Drábek, Milan; Tomašić, Nenad; Bermanec, Vladimir (2014): HRTEM study of recrystallization mechanisms in metamict allanite // Proceedings of the 18th International Microscopy Congress. Prag
4. Tomašić, Nenad; Bermanec, Vladimir; Scholz, Ricardo; Šoufek, Marin; Škoda, Radek; **Čobić, Andrea** (2014): Crystal-chemical constraints of U-Pb dating in monazite and xenotime from Aust-Agder pegmatites, Norway // 21st meeting of the International Mineralogical Association, Abstracts / Chetty, Deshenthree (ur.). Johannesburg : Geological Society of South Africa, Mineralogical Association of South Africa. 262-262

5. Barreto, Sandra de Brito; Zebec, Vladimir; **Čobić, Andrea**; Wegner, Reinhard; Brandão, R.; Guzzo, P.L.; Santos, L. C.M. L., Begić, Valentina; Bermanec, Vladimir (2013): Preliminary crystallography and spectroscopy data of Euclase from Northeast of Brazil // Contributions to the 6th International Symposium on Granitic Pegmatites / Simmons, William B. ; Webber, Karen L. ; Falster, Alexander U. ; Roda-Robles, Encarnacion ; Marquez-Zavalía, Maria-Florencia ; Galliski, Miguel Angel (ur.). New Orleans : Rubellite Press. 18-19
6. **Čobić, Andrea**; McCammon, Catherine; Tomašić, Nenad; Bermanec, Vladimir (2013): Preliminary ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy study of metamict allanite-(Ce) from granitic pegmatite, Fone, Aust-Agder, Norway // Contributions to the 6th International Symposium on Granitic Pegmatites / Simmons, William B. ; Webber, Karen L. ; Falster, Alexander U. ; Roda-Robles, Encarnacion ; Marquez-Zavalía, Maria-Florencia ; Galliski, Miguel Angel (ur.). New Orleans : Rubellite Press. 32-33
7. Tomašić, Nenad; Bermanec, Vladimir; Škoda, Radek; Šoufek, Marin; **Čobić, Andrea** (2013): Inclusions and intergrowths in monazite-(Ce) and xenotime-(Y): Thermal behavior and relation to crystal-chemical properties // Contributions to the 6th International Symposium on Granitic Pegmatites / Simmons, William B. ; Webber, Karen L. ; Falster, Alexander U. ; Roda-Robles, Encarnacion ; Marquez-Zavalía, Maria-Florencia ; Galliski, Miguel Angel (ur.). New Orleans : Rubellite Press. 142-143
8. Medunić, Gordana; Juranović Cindrić, Iva; Pivčević, Nina; Kampić, Štefica; Prohić, Esad; Goreta, Gordana; **Čobić, Andrea** (2012): Chemical and textural composition of the Krka River tufa deposits from the Dinaric Karst region of Croatia // Protected karst territories - monitoring and management / Yordanova, Marina ; Stefanova, Dilyana ; Mikhova, Dimitrina (ur.). Sofia : TerAr. 57-59
9. Beganović, Martina; Hrenović, Jasna; Posilović, Hrvoje; **Čobić, Andrea**; Bermanec, Vladimir (2011): Lichen influence on various mineral substrata // Anthropogenic effects on the human environment in the Neogene basins in the SE Europe - Proceedings / Serafimovski, Todor ; Boev, Blažo (ur.). Štip, Makedonija. 111-113
10. Šijakova Ivanova, Tena; **Čobić, Andrea**; Žigovečki Gobac, Željka; Zebec, Vladimir; Bermanec, Vladimir (2011): Crystal morphology of sanidine phenocrysts from Zvegor, Republic of Macedonia // Anthropogenic effects on the human environment in the Neogene basins in the SE Europe - Proceedings / Bermanec, Vladimir ; Serafimovski, Todor (ur.). Zagreb : University of Zagreb, Faculty of Science, Institute of Mineralogy and Petrography and UNESCO-IGCP Committee. 1-5