

Univerzita Karlova
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Geologie

Studijní obor: Geologie



Ondřej Cenek

Luminiscence minerálů uranylu a možnosti jejího využití jako analytické metody

Luminescence of uranyl minerals and possibilities of its use as an analytical method

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: doc. Mgr. Viktor Goliáš, Ph.D.

Praha, 2024

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 27.4. 2024

Podpis

Poděkování

Chtěl bych poděkovat na prvním místě svému školiteli doc. Mgr. Viktoru Goliášovi, Ph.D. za odborné vedení této práce, za poskytnutí mnohých rad a za pomoc při laboratorních měřeních. Další velké poděkování bych chtěl věnovat prof. RNDr. Janu Valentovi, Ph.D. za možnost použití luminiscenční spektroskopické aparatury, za poskytnutí cenných rad a za nevšední vstřícnost. Dále děkuji Mgr. Martinu Rackovi, Ph.D. za vedení při měřeních energiově disperzní spektrometrií. V neposlední řadě děkuji své rodině a přátelům za podporu při studiu i tvorbě bakalářské práce.

Obsah

1	Úvod a cíle práce	1
2	Principy a charakteristiky luminiscence	2
2.1	Fyzikální princip fotoluminiscence	2
2.2	Charakteristiky luminiscence.....	3
2.3	Fluorescence a fosforescence	4
2.4	Vliv teploty	4
3	Luminiscenční centra minerálů	5
4	Minerály uranylu	6
4.1	Luminiscence minerálů uranylu	7
4.1.1	Spojitosť luminiscence uranylu a vibračních stavů.....	8
4.1.2	Minerály skupin fosfátů a arsenátů uranylu.....	10
4.1.3	Minerály skupin karbonátů a sulfátů uranylu.....	12
4.1.4	Minerály skupiny silikátů uranylu.....	14
4.1.5	Minerály obsahující uranyl jako příměs.....	15
5	Metodika	17
5.1	Vzorky	17
5.2	Prášková rentgenová difrakce	17
5.3	Energiově disperzní spektrometrie	18
5.4	Luminiscenční spektroskopie	19
5.5	Fotografie vzorků.....	22
6	Výsledky.....	23
6.1	Metaautunit	23
6.1.1	Popis jednotlivých vzorků metaautunitu.....	24
6.2	Schröckingerit.....	35
6.2.1	Popis jednotlivých vzorků schröckingeritu	36
6.3	Natrozippeit.....	42
6.3.1	Popis jednotlivých vzorků natrozippeitu	43
6.4	Saléit.....	47
6.4.1	Popis jednotlivých vzorků saléitu	48

6.5	Statistické zhodnocení pozic luminiscenčních energetických maxim	51
7	Diskuse.....	53
7.1	Interpretace luminiscenčních spekter	53
7.2	Možnosti analytického využití	56
8	Závěr	60
9	Použitá literatura	61

Seznam obrázků

Obr. 1. Ionty figurující jako luminiscenční centra v minerálech; Gaft (2005)

Obr. 2. Schéma molekulárních orbitalů uranylu; Marfunin (1979)

Obr. 3. Luminiscenční spektra metaautunitu při 77 K a 298 K; Gorobets, Sidorenko (1974)

Obr. 4. Luminiscenční spektra fosfátů uranylu; Massuyeau et al. (2015)

Obr. 5. Luminiscenční spektrum schrockingeritu při 77 K a 298 K; Gorobets, Sidorenko (1974)

Obr. 6. Luminiscenční spektrum zippeitu při 77 K a 298 K; Gorobets, Sidorenko (1974)

Obr. 7. Luminiscenční spektra liebigitu a andersonitu; Vochten et al. (1993)

Obr. 8. Luminiscenční spektra uranofánu a β -uranofánu při 77 K a 298 K; Gorobets, Sidorenko (1974)

Obr. 9. Luminiscenční spektra boltwooditu při 77 K a 298 K; Gorobets, Sidorenko (1974)

Obr. 10. Luminiscenční spektra souboru vzorků silikátů uranylu; Stark a Noler (2023)

Obr. 11. Metaautunit, Fojtov (vzorek č. 2)

Obr. 12. Metaautunit, Fojtov, (vzorek č. 2); UV 365 nm

Obr. 13. Náhled vzorku v přístroji

Obr. 14. Náhled profilu pro měření spektra

Obr. 15. Spektrum měřeného profilu; vodorovná osa vlnová délka; světlé oblasti označují vyšší intenzitu

Obr. 16. Luminiscenční spektrum metaautunitu (vzorek č. 1)

Obr. 17. Profilové fitování spektra vzorku č. 1 v HighScore Plus; červeně měřený profil, modře fitovaný profil; ve spodní části rozdílová křivka profilového fitování

Obr. 18. Fotografie vzorku č. 1 (metaautunit Assuncao)

Obr. 19. Fotografie vzorku č. 2 (metaautunit Fojtov)

Obr. 20. Fotografie vzorku č. 3 (metaautunit Chotěboř)

Obr. 21. Fotografie vzorku č. 4 (metaautunit Kirchsberg)

Obr. 22. Zdvojené luminiscenční spektrum metaautunitu s příměsí metauranocircitu (vzorek 4)

Obr. 23. Fotografie vzorku č. 10 (metaautunit Medvědín)

Obr. 24. Fotografie vzorku č. 11 (metaautunit Commanderie)

Obr. 25. Fotografie vzorku č. 14 (metaautunit Chotěboř)

Obr. 26. Fotografie vzorku č. 17 (metaautunit na morionu, Vysoký Kámen)

Obr. 27. Fotografie vzorku č. 19 (metaautunit Kladská)

Obr. 28. Fotografie vzorku č. 20 (metaautunit Kladská)

Obr. 29. Fotografie vzorku č. 5 (schröckingerit Jáchymov)

Obr. 30. Luminiscenční spektrum schröckingeritu (vzorek č. 5);

Obr. 31. Fotografie vzorku č. 6 (schröckingerit Bukov)

Obr. 32. Fotografie vzorku č. 7 (schröckingerit Jáchymov)

Obr. 33. Fotografie vzorku č. 9 (schröckingerit Vrchoslav)

Obr. 34. Fotografie vzorku č. 13 (schröckingerit Příbram)

Obr. 35. Náhled profilového fitování vzorku č. 8 v Highscore Plus; červeně měřený profil, modře fitovaný profil; ve spodní části rozdílová křivka profilového fitování

Obr. 36. Fotografie vzorku č. 8 (natrozippeit Jáchymov)

Obr. 37. Luminiscenční spektrum natrozippeitu (vzorek č. 18); čárkovaně vyznačeny pozice maxim

Obr. 38. Fotografie vzorku č. 12 (natrozippeit Příbram)

Obr. 39. Fotografie vzorku č. 18 (natrozippeit Příbram)

Obr. 40. Fotografie vzorku č. 15 (saléit Medvědin)

Obr. 41. Luminiscenční spektrum saléitu (vzorek č. 15)

Obr. 42. Fotografie vzorku č. 16 (saléit Medvědin)

Obr. 43. Porovnání pozic maxim metaautunitu

Seznam tabulek

Tab. 1. Vzorky použité v práci a jejich lokality

Tab. 2. Luminiscenční maxima metaautunitu

Tab. 3. Luminiscenční maxima schröckingeritu

Tab. 4. Luminiscenční maxima natrozippeitu

Tab. 5. Luminiscenční maxima saléitu

Tab. 6. Základní statistické veličiny hlavních luminiscenčních maxim metaautunitu

Tab. 7. Základní statistické veličiny hlavních luminiscenčních maxim schröckingeritu

Tab. 8. Základní statistické veličiny hlavních luminiscenčních maxim natrozippeitu

Tab. 9. Základní statistické veličiny hlavních luminiscenčních maxim saléitu

Seznam příloh

Příloha 1. Difrakční záznam a vypočtené mřížkové parametry vzorku č. 1

Příloha 2. Difrakční záznam a vypočtené mřížkové parametry vzorku č. 2

Příloha 3. Difrakční záznam a vypočtené mřížkové parametry vzorku č. 3

Příloha 4. Difrakční záznam a vypočtené mřížkové parametry vzorku č. 4

Příloha 5. Difrakční záznam a vypočtené mřížkové parametry vzorku č. 10

Příloha 6. Difrakční záznam a vypočtené mřížkové parametry vzorku č. 11

Příloha 7. Difrakční záznam a vypočtené mřížkové parametry vzorku č. 14

Příloha 8. Difrakční záznam a vypočtené mřížkové parametry vzorku č. 17

Příloha 9. Difrakční záznam a vypočtené mřížkové parametry vzorku č. 19

Příloha 10. Difrakční záznam a vypočtené mřížkové parametry vzorku č. 20

Příloha 11. Difrakční záznam a vypočtené mřížkové parametry vzorku č. 5

Příloha 12. Difrakční záznam a vypočtené mřížkové parametry vzorku č. 6

Příloha 13. Difrakční záznam a vypočtené mřížkové parametry vzorku č. 7

Příloha 14. Difrakční záznam a vypočtené mřížkové parametry vzorku č. 9

Příloha 15. Difrakční záznam a vypočtené mřížkové parametry vzorku č. 13

Příloha 16. Difrakční záznam a vypočtené mřížkové parametry vzorku č. 8

Příloha 17. Difrakční záznam a vypočtené mřížkové parametry vzorku č. 12

Příloha 18. Difrakční záznam a vypočtené mřížkové parametry vzorku č. 18

Příloha 19. Difrakční záznam a vypočtené mřížkové parametry vzorku č. 15

Příloha 20. Difrakční záznam a vypočtené mřížkové parametry vzorku č. 16

Příloha 21. Luminiscenční spektrum vzorku č. 1

Příloha 22. Luminiscenční spektrum vzorku č. 2

Příloha 23. Luminiscenční spektrum vzorku č. 3

Příloha 24. Luminiscenční spektrum vzorku č. 4

Příloha 25. Luminiscenční spektrum vzorku č. 10

Příloha 26. Luminiscenční spektrum vzorku č. 11

Příloha 27. Luminiscenční spektrum vzorku č. 14

Příloha 28. Luminiscenční spektrum vzorku č. 17

Příloha 29. Luminiscenční spektrum vzorku č. 19

Příloha 30. Luminiscenční spektrum vzorku č. 20

Příloha 31. Luminiscenční spektrum vzorku č. 5

Příloha 32. Luminiscenční spektrum vzorku č. 6

Příloha 33. Luminiscenční spektrum vzorku č. 7

Příloha 34. Luminiscenční spektrum vzorku č. 9

Příloha 35. Luminiscenční spektrum vzorku č. 13

Příloha 36. Luminiscenční spektrum vzorku č. 8

Příloha 37. Luminiscenční spektrum vzorku č. 12

Příloha 38. Luminiscenční spektrum vzorku č. 18

Příloha 39. Luminiscenční spektrum vzorku č. 15

Příloha 40. Luminiscenční spektrum vzorku č. 16

Seznam použitých zkratk

EDS – Energiově disperzní spektrometrie

ICDD – The International Center for Diffraction Data

LA-ICP-MS – Laserová ablace a hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

MFF UK – Matematicko-fyzikální fakulta Univerzity Karlovy

PDF – Powder Diffraction File

PřF UK – Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy

RTG – rentgenová

ÚGMNZ – Ústav Geochemie, Mineralogie a Nerostných zdrojů

ÚPSG – Ústav Petrologie a Strukturní geologie

UV – ultrafialové

Abstrakt

Tato práce se zabývá studiem luminiscence minerálů uranilu v ultrafialovém záření. Studovány byly vzorky minerálů metaautunitu, schröckingeritu, natrozippeitu a saléieitu. Pro výzkum bylo vybráno 20 vzorků a ty byly jednoznačně určeny pomocí rentgenové difrakce a energiově disperzní spektrometrie. Pro každý vzorek bylo pořízeno luminiscenční spektrum při excitačním záření 405 nm. Luminiscenční spektra byla analyzována.

Luminiscenční spektra metaautunitu obsahují 6 energetických maxim. Maximum s nejvyšší intenzitou je na pozici průměrně 525,1 nm. Anomální hodnoty vykazují dva vzorky s příměsí metauranocircitu. Luminiscenční spektra saléieitu vykazují posun do nižších vlnových délek oproti metaautunitu, způsobený změnou hlavního kationtu (Ca – Mg). Spektra saléieitu vykazují 5-7 energetických maxim a maximum s nejvyšší intenzitou je na pozici průměrně 521,2 nm. Spektra schröckingeritu obsahují 8-9 energetických maxim a maximum s nejvyšší intenzitou je na pozici průměrně 505,4 nm. Anomální spektrum vykazuje vzorek s příměsí liebigitu. Luminiscenční spektra natrozippeitu jsou oproti ostatním minerálům použitých v této práci odlišná. Spektra nevykazují izolovaná energetická maxima, ale jeden široký asymetrický pás. Tento pás je konvolucí 3 energetických maxim. Maxima na stejné pozici mají znatelně odlišnou intenzitu. Pozice prvního maxima ve směru vzrůstající vlnové délky je průměrně 532,7 nm.

Bylo zjištěno, že luminiscenční spektra různých vzorků stejného minerálu jsou velmi podobná. Podobný je tvar křivky spektra i pozice luminiscenčních energetických maxim. Podle získaných výsledků výzkumu je možné pozic luminiscenčních energetických maxim potenciálně využít jako analytické metody pro určení minerální fáze neznámého vzorku.

Abstract

This paper deals with the study of luminescence of uranyl minerals in ultraviolet radiation. Mineral samples of metaautunite, schröckingerite, natrozippeite and saléeite were studied. Twenty samples were selected for research and they were unambiguously determined using X-ray diffraction and energy dispersive spectrometry. For each sample, a luminescence spectrum was taken at 405 nm excitation radiation. Luminescence spectra were analyzed.

The luminescence spectra of metaautunite contain 6 energy maxima. The maximum with the highest intensity is at an average position of 525.1 nm. Anomalous values are shown by two samples with an admixture of metauranocircite. The luminescence spectra of saléeite show a shift to lower wavelengths compared to metaautunite, caused by a change in the main cation (Ca – Mg). The spectra of saléeite show 5-7 energy maxima and the maximum with the highest intensity is at an average position of 521.2 nm. The spectra of schröckingerite contain 8-9 energy maxima and the maximum with the highest intensity is at an average position of 505.4 nm. An anomalous spectrum is shown by a sample with liebigite admixture. The luminescence spectra of natrozippeite are different compared to the other minerals used in this work. The spectra do not show isolated energy maxima, but one broad asymmetric band. This band is a convolution of 3 energy maxima. Maxima at the same position have noticeably different intensity. The position of the first maximum in the direction of increasing wavelength is 532.7 nm on average.

It was found that the luminescence spectra of different samples of the same mineral are very similar. The shape of the spectrum curve and the position of the luminescence energy maxima are similar. According to the obtained research results, it is possible to potentially use the positions of the luminescence energy maxima as analytical methods for determining the mineral phase of an unknown sample.

1 Úvod a cíle práce

Luminiscence je fyzikální jev, který si dnes získal zvýšenou pozornost mezi laickou i odbornou veřejností. Zásadní roli v tom hraje její široké technické využití. Zcela běžné a známé je dnes využití luminiscence v elektronice (např. luminiscenční stínítka obrazovek, LED diody, zářivky). Její využití ale najdeme v celé řadě jiných praktických oborů (luminiscenční značky v lékařství, detekce krevních stop v kriminalistice) a vědeckých disciplín (analytické metody v chemii, fluorescenční mikroskopy v biologii). Mezi laickou veřejností a popularizátory vědy je pak luminiscence velmi oblíbená pro její estetickou kvalitu a technicky nenáročné způsoby její demonstrace, ať už ve formě chemických pokusů nebo sbírek luminiscenčních předmětů v muzeích.

Využití luminiscence v geologii je velmi rozšířené a stále se objevují její nové aplikace. Široké je její použití při vyhledávání ložisek nerostných surovin. Přítomnost luminiscenčních minerálů uranylu může indikovat výchoz uranového zrudnění a luminiscence některých uhlovodíků je využívána při indikaci ropy v navrtaných horninách. Dále je luminiscence využívána například v gemologii. V mineralogii může být použita jako pomocný identifikační znak. Rozšířené je dnes také využití katodoluminiscence v elektronových mikroskopech.

Minerály uranylu jsou známé pro jejich silnou luminiscenci pod ultrafialovým zářením, přesto je moderních studií o tomto tématu nedostatek. Výzkumu luminiscence minerálů uranylu se věnovali ruští autoři v 70. a 80. letech 20. století zejména v důsledku podpory výzkumu geologie uranu pro rozvíjející se sovětskou atomovou energetiku. Od té doby zájem o toto téma upadá, ačkoliv existuje řada významných autorů a studií věnujících se výzkumu luminiscence minerálů obecně.

Tato práce si klade za cíl diskutovat možnost využití luminiscence jako analytické nebo pomocné analytické metody pro určování jednotlivých minerálů uranylu. Proto bylo vybráno 20 vzorků minerálů uranylu a ty byly následně jednoznačně určeny pomocí rentgenové difrakce a energiově disperzní spektrometrie. Pro každý vzorek bylo poté pořízeno luminiscenční spektrum. Luminiscenční spektra, přiřazená konkrétní minerální fázi, byla poté vzájemně porovnána za účelem ověření funkčnosti navrhované analytické metody. Teoretická část shrnuje základní principy luminiscence minerálů a obsahuje přehled dosavadních výzkumů luminiscence minerálů uranylu.

2 Principy a charakteristiky luminiscence

Luminiscence (z latinského *lumen* = světlo) je fyzikální jev, při kterém látka vyzařuje elektromagnetické záření po dodání energie této látce. Tato energie může být dodána mnoha způsoby, z nichž tato práce se zabývá způsobem označovaným jako fotoluminiscence. Zdrojem energie je v případě fotoluminiscence elektromagnetické záření o vhodné vlnové délce. Proces luminiscence ale zahrnuje i další způsoby přenosu energie. Například zahřívání (termoluminiscence), průchod elektrického proudu (elektroluminiscence), proud elektronů (katodoluminiscence) nebo průběh vhodné chemické reakce (chemiluminiscence). Výsledné elektromagnetické záření, které produkuje luminiscenční látka, představuje tzv. nerovnovážné záření, které těleso vyzařuje společně se zářením rovnovážným. Rovnovážné záření představuje běžné tepelné záření, které se řídí Planckovým zákonem (Valenta, Pelant 2014). Luminiscenční látkou může být jakákoliv nekovová látka, definovaná přítomností určitého luminiscenčního centra, tedy iontem nebo molekulou umožňující průběh fyzikálních dějů vedoucích k luminiscenci (Creaser, Sodeau 1990).

2.1 Fyzikální princip fotoluminiscence

Luminiscence je proces, při kterém látka vyzařuje elektromagnetické záření při přechodu elektronů z excitované energetické hladiny do základní energetické hladiny. Tomuto procesu musí předcházet *absorpce* excitační energie. Proces absorpce se pak řídí Lambert-Beerovým zákonem, který určuje absorpční – míru absorpce elektromagnetického záření látkou. Každá luminiscenční látka tak vykazuje kromě spektra emitovaného záření i absorpční pás (Marfunin 1979). Existuje řada procesů, kterými dochází k absorpci energie a excitaci elektronů. Pro studium minerálů jsou důležité elektronové přechody typu d-d a f-f vznikající v iontech obsahujících částečně zaplněný d nebo f orbital přechodných kovů nebo prvků vzácných zemin. Dále přenos náboje (charge-transfer) mezi ionty přechodných kovů, které se liší valenčním nábojem a přenos elektronové hustoty mezi ligandem a kationtem kovu (Gaft et al. 2005).

Mechanismy *excitace*, které vedou k luminiscenci určitého luminiscenčního centra, můžeme rozdělit do dvou typů. První typ je excitace tzv. intra-centrická, kdy k excitaci dochází přímo v blízkosti luminiscenčního centra. Druhým typem je nepřímá excitace luminiscenčního centra (extra-centrická). K té dochází v případě, kdy energie dopadajícího záření je vyšší než prostor pro excitaci samotného luminiscenčního centra (šířka pásma přeskočení elektronu). V takovém případě je energie zachycena na jiném centru a dochází k ionizaci. Vzniklý iont, který umožnil

záchyt energie, je v anglicky psané literatuře nazýván sensitizer. Energie je pak přenášena na luminiscenční centrum systémem rekombinací elektronů a prostor lokálního kladného náboje (Gaft et al. 2005).

Samotná luminiscence je pak návrat excitovaných elektronů do původního stavu a *emise* fotonu. V případě luminiscence se jedná o návrat, během kterého je energie vyzářena ve formě fotonu (radiative return). Daleko častější způsob ztráty energie je ale přeměna na energii tepelnou (non-radiative return). Při tomto ději je zachycená energie přeměněna do pohybu vibračního, rotačního nebo translačního a výsledkem je tedy tepelný pohyb (Marfunin 1979). Návrat doprovázený emisí fotonu může být emisí spontánní, kdy se samovolným návratem do základního kvantového stavu vyzáří foton náhodného směru a fáze nebo emisí stimulovanou, kdy se návratu do základního stavu soustavy dosáhne stimulací dopadající částic (fotonem) a výsledkem je koherentní elektromagnetické záření (Gaft et al. 2005).

S mechanismy návratu excitovaných elektronů do stavů o nižších energiích souvisí platnost Stokesova zákona. Ten říká, že vlnová délka emitovaného záření je vždy větší než vlnová délka excitačního záření. Neboli, že energie emitovaného záření je nižší než energie excitačního záření. Energetická ztráta oproti původnímu excitačnímu záření je způsobena právě transformací části energie elektronu do tepelného pohybu molekul (Valenta, Pelant 2014).

2.2 Charakteristiky luminiscence

Přítomnosti absorpčního pásu je využíváno v metodách *absorpční* spektroskopie. Využitelnost těchto technik při fotoluminiscenci je ale omezena, zejména jejich nízkou citlivostí. Rozdíl mezi intenzitou dopadajícího světla a intenzitou procházejícího světla může být v určitých případech malý a může se blížit k hranici rozlišitelnosti spektrofotometru (Gaft et al. 2005). Děje vedoucí k *excitaci* jsou zaznamenávány ve formě tzv. excitačního spektra. Toto spektrum je znázornění intenzity luminiscence jako funkce excitační vlnové délky. Toho může být využito pro výběr nejvhodnější vlnové délky excitačního záření pro luminiscenční experiment. Naproti tomu *emitované* elektromagnetické záření je zaznamenáváno do luminiscenčního spektra. To je graf zobrazující intenzitu luminiscence v závislosti na její vlnové délce. Předpokladem je fixní hodnota vlnové délky excitačního záření (Creaser, Sodeau 1990). Luminiscence je dále popsána kvantovým výtěžkem (quantum yield) a dosvitem (lifetime). Kvantový výtěžek je poměr počtu emitovaných a absorbovaných fotonů. Ten je závislý na charakteru luminiscenčního centra. Dosvit závisí na čase, po který zůstává luminiscenční centrum v excitovaném stavu. Jednou

z definicí této veličiny je doba, za kterou intenzita luminiscence klesne na $1/e$ její původní hodnoty (Gaft et al. 2005). Původní (iniciální) intenzita je intenzita ve chvíli dopadu excitačního pulsu v čase t_1 . V čase t_2 klesne intenzita luminiscence na 0,368násobek iniciální hodnoty ($1/e \doteq 0,368$). Dosvit luminiscence je pak $t_2 - t_1$ (Jameson 2014).

2.3 Fluorescence a fosforescence

Dosvit závisí také na spinu excitovaných elektronů. Tento fenomén souvisí s Pauliho principem. Základní energetický stav luminiscenčního centra je vždy v singletovém stavu, kde celkové spinové číslo je rovno 0. Pokud je elektron ze základního stavu excitován do vyšší energetické hladiny a tento elektron má opačný spin než elektron v původním orbitalu, spinové číslo je stále rovno 0 a jedná se o tzv. povolený stav. V takovém případě jeho návratem na původní energetickou hladinu dojde k tzv. fluorescenci, jejíž dosvit je definován 10^{-9} až 10^{-6} s. Pokud má excitovaný elektron stejný spin jako elektron v původním orbitalu, nachází se systém v tripletovém stavu a spinové číslo je rovno 1. V takovém případě hovoříme o tzv. zakázaném stavu a přechodem elektronu do původní energetické hladiny dojde k tzv. fosforescenci, jejíž dosvit je definován 10^{-6} až 10^2 s (Jandera 2006).

2.4 Vliv teploty

Na intenzitu a případně i vlnovou délku emitovaného záření má vliv teplota. Obecně lze říci, že s klesající teplotou ve většině případů roste intenzita luminiscence (Valenta, Pelant 2014). Konkrétní chování ale lze popsat pouze pro určité luminiscenční centrum nebo systém s obsahem více luminiscenčních center. Luminiscencí za změny teploty se zabývá řada autorů. Například Wang et al. (2021) zkoumali luminiscenční chování syntetického krystalu granátu s chemickým složením $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ dopovaný aktivátorem ve formě iontů Mn. Dominantním centrem pro teploty 75-300 K byl iont Mn^{4+} , přičemž intenzita luminiscence stoupala s klesající teplotou. Při teplotách pod 75 K ale dominoval přechod iontu Mn^{3+} s ostrým pásem ve vyšších vlnových délkách. Manh et al. (2023) zkoumali luminiscenční vlastnosti struktury CaMoO_4 dopovaný aktivátorem Eu^{3+} za vysokých teplot. S rostoucí teplotou intenzita luminiscence klesala, přičemž se prodlužoval dosvit. Obecně se tento jev (klesající intenzita s rostoucí teplotou) označuje jako teplotní zhášení (thermal quenching) a má původ v zesílení energetických hladin vibračních stavů (Lin, Bettinelli, Karlsson 2019; Krasnikov et al. 2020).

Vlivem teploty na luminiscenci minerálů uranly se zabývali například Gorobets a Sidorenko (1974) nebo Gorobets, Engoyan, Sidorenko (1976). Podrobněji je o těchto publikacích pojednáno v kapitole 4 Luminiscence minerálů uranly.

3 Luminiscenční centra minerálů

Luminiscenci určité látky způsobuje přítomnost luminiscenčního centra. Luminiscenční centra bývají někdy nazývány jako tzv. aktivátory (Obr. 1). Jedná se o prvky, ionty nebo molekuly, které způsobují luminiscenční vlastnosti dané látky. Naopak některé komponenty mohou schopnost luminiscence snižovat například v důsledku přenosu náboje z luminiscenčních center. Takové komponenty jsou nazývány centry zhášení (quenching centers). Aby byl minerál luminiscenční, musí tedy obsahovat luminiscenční centra a nesmí obsahovat přílišnou koncentraci center zhášení. Zároveň musí mít vhodný typ mřížky, který umožňuje existenci emisních center (Gaft et al. 2005). Orientace luminiscenčních center podle jednotlivých krystalografických směrů může mít vliv na intenzitu luminiscence. Tato tzv. luminiscenční anizotropie může být způsobena také defekty krystalové mřížky. Orientace luminiscenčních center a přítomnost luminiscenční anizotropie je určována technikami buzení luminiscence polarizovaným světlem (Lenci et al. 2005). Pouze malé množství luminiscenčních minerálů obsahuje luminiscenční centrum zabudované přímo ve své základní struktuře. Právě minerály uranly jsou příkladem tohoto typu luminiscenčních center. Dalšími příklady mohou být Mn minerály nebo scheelit. Častěji se setkáváme s případem, kdy luminiscenční centrum substituuje za hlavní kationty. Příkladem může být substituce aktivátoru Mn^{2+} a Pb^{2+} za Ca^{2+} nebo Mg^{2+} v mnoha karbonátech. Dále REE^{2+} a REE^{3+} substituuující za Ca^{2+} nebo Cr^{3+} substituuující za Al^{3+} (Gaft et al. 2005).

Zdaleka nejběžnějšími luminiscenčními centry jsou prvky vzácných zemin a ionty Mn, které typicky substituuji za Ca^{2+} . Tímto mechanismem získává luminiscenční vlastnosti řada obecně známých luminiscenčních minerálů. Příklady mohou být apatit, který vykazuje luminiscenci nejčastěji žluté, ale i fialové barvy v dlouhovlnném UV. Luminiscenčními centry jsou v tomto případě REE^{2+} a REE^{3+} ($REE \rightarrow Ca^{2+}$), Mn^{2+} ($Mn^{2+} \rightarrow Ca^{2+}$) a Mn^{5+} ($Mn^{5+} \rightarrow P^{5+}$). Dále scheelit vykazuje modrou luminiscenci v krátkovlnném UV. Luminiscenčním centrem je v tomto případě přímo skupina WO_4^{2-} a v některých případech REE^{2+} ($REE^{2+} \rightarrow Ca^{2+}$). Fluorit vykazuje modrou až fialovou luminiscenci v dlouhovlnném UV. Ta je spojena nejčastěji s centrem REE^{2+} , konkrétně $Eu^{2+} \rightarrow Ca^{2+}$. Posledním příkladem je kalcit, který často vykazuje

červenou až oranžovou luminiscenci v dlouhovlnném UV. Luminiscenční centra jsou nejčastěji REE^{2+} ($\text{REE}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$), Mn^{2+} ($\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$) a Pb^{2+} ($\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$) (MacRae 2008; Czaja et al. 2007).

Studium luminiscenčních center je důležité pro objasnění příčin luminiscence a jejího charakteru. U každého luminiscenčního centra je důležité interpretovat jeho složení, umístění a orientaci v krystalové mřížce, jeho energetickou interakci s dalšími komponenty ve struktuře a způsoby přenosu energie, včetně vibračních stavů (Gaft et al. 2005). Je důležité uvažovat fakt, že výsledné luminiscenční spektrum může být kombinací několika luminiscenčních center. Pro jejich odlišení je potřeba použití techniky časově rozlišitelné luminiscenční spektroskopie. Ta využívá odlišné doby dohasínání jednotlivých luminiscenčních center pro jejich odlišení (Gaft et al. 1998; Gaponenko et al. 1996).

4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Transitions elements $3d^n$							d^{10}		Heavy ions $4-6s^2$ $4-6s p$					
Ti^{3+}	V^{2+}	Cr^{2+} Cr^{3+} Cr^{4+} Cr^{5+}	Mn^{2+} Mn^{4+} Mn^{5+}	Fe^{3+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^+		Ga^+	Ge^{2+}	As^{3+}			
							Ag^+ Au^+		In^+	Sn^{2+}	Sb^{3+}			
									Tl^+	Pb^{2+}	Bi^{3+}			
	Lanthanides $4f^n-4f^{n-1} 5d$													
La	Ce^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Pm^{3+}	Sm^{3+} Sm^{2+}	Eu^{3+} Eu^{2+}	Gd^{3+}	Tb^{3+}	Dy^{3+} Dy^{2+}	Ho^{3+} Ho^{2+}	Er^{3+} Er^{2+}	Tm^{3+} Tm^{2+}	Yb^{3+} Yb^{2+}	Lu
	Actinides $5f^n$													
Ac	Th^{4+}	Pa^{4+}	U^{6+}	Np^{3+}	Pu^{3+}	Am^{3+}	Cm^{3+}	Bk^{3+}	Cf^{3+}	Es^{3+}	Fm^{3+}	Md^{3+}	No^{3+}	Lr

Obrázek 1: Ionty figurující jako luminiscenční centra v minerálech; Gaft 2005

4 Minerály uranylu

Uranylový kationt $(\text{UO}_2)^{2+}$ je běžnou součástí sekundárních minerálů obsahujících uran. Uran je v zemské kůře vázán primárně na akcesorické minerály jako zirkon, monazit, apatit nebo xenotim, kde je přítomen ve formě U^{4+} a substituuje za Zr^{4+} , Th^{4+} nebo REE^{3+} . Tyto minerály následně podléhají metamiktizaci, čímž se stávají méně odolnými vůči alteraci. Během hydrotermální alterace je uran uvolněn do roztoku a vysrážen ve formě primárních minerálů, nejčastěji uraninitu (Lauf 2016). Primární minerály, které jsou vystaveny supergenním procesům, jsou rozpouštěny, oxidovány a hydratovány v mělce podpovrchových podmínkách vlivem atmosférických plynů a povrchových vod (Petránek 1993). Vzniklé minerály obsahují U^{6+} ve formě uranylu a jsou označovány jako sekundární minerály uranu. Jedná se o různorodou skupinu čítající přes 250 minerálů uznaných IMA, mezi nimi oxidy, karbonáty, sulfáty, fosfáty,

arsenáty, vanadáty i silikáty (<https://www.mindat.org/element/Uranium>). Uranyl je ve struktuře vázán čtyřmi, pěti nebo šesti ligandy a tvoří tetragonální, pentagonální nebo hexagonální dipyramidy (Lauf 2016). Uranyl způsobuje zelenou, oranžovou, červenou a žlutou barvu sekundárních minerálů a figuruje jako luminiscenční centrum (<https://www.mindat.org/element/Uranium>).

4.1 Luminiscence minerálů uranylu

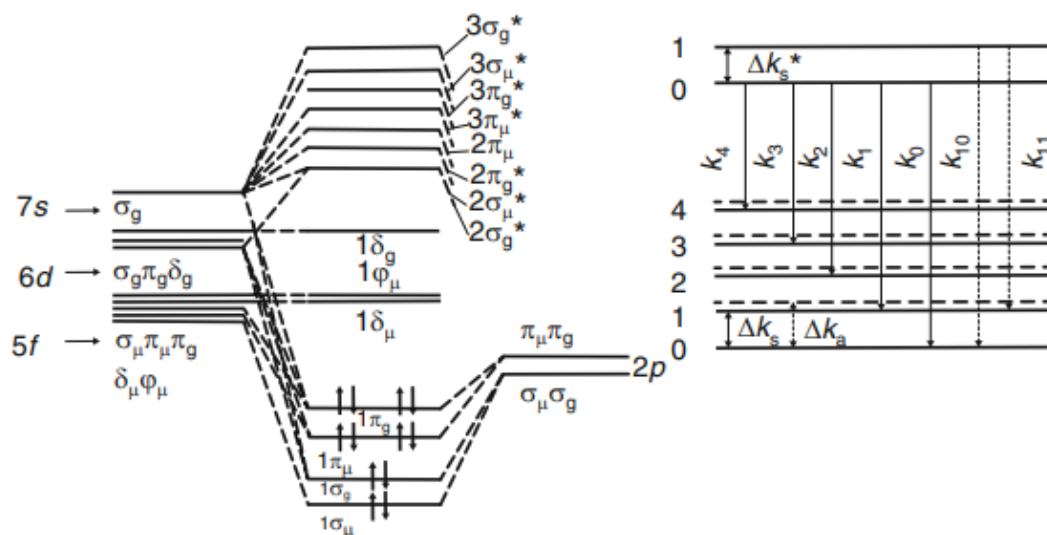
Minerály uranylu často vykazují silnou luminiscenci v blízkém ultrafialovém záření. Barva luminiscence bývá nejčastěji zelená, ale i žlutá nebo modrá. Obecně mají minerály uranylu dlouhou dobu dosvitu, řádově 60-600 μs . Luminiscenčním centrem je přímo uranylový iont. Velká část těchto minerálů vykazuje luminiscenci i za teplot okolo 300 K, ale intenzita se výrazně zvyšuje při ochlazení na 77 K. Rozdíly luminiscence mezi jednotlivými minerály uranylu jsou dány rozdíly přenosu energie mezi uranylovými kationty v jednotlivých strukturách a jednotlivými ligandy, které interagují s uranylem (Kasdan et al. 1981; Gaft et al. 2005). Společné znaky luminiscence můžeme pozorovat při rozdělení do skupin podle aniontů.

Karbonáty uranylu vykazují modrozelenou luminiscenci s dobou dosvitu průměrně 600 μs , často i za běžných laboratorních teplot. Sulfáty a fosfáty a arsenáty vykazují spíše zelenou, velmi silnou luminiscenci s velmi krátkými dobami dosvitu za běžných laboratorních teplot. Oxidy, hydroxidy, silikáty a vanadáty vykazují málokdy luminiscenci za běžných teplot. Při nízkých teplotách ale pozorujeme žlutou až oranžovou luminiscenci s dobou dosvitu průměrně 100 μs (Gaft et al. 2005).

Uranyl je molekulární luminiscenční centrum, jehož interpretace je založená na molekulárních orbitalech. Samotný uranyl je tvořen vazbami mezi uranem a kyslíkem, konkrétně mezi 5f, 6d a 7s elektrony uranu a 2p elektrony kyslíku. Molekulární orbitály uranylu jsou tvořeny překryvem orbitalů se stejnou symetrií a podobnou energií (Marfunin 1979). Základní schéma molekulárních orbitalů uranylu podle Marfunin (1979) je na Obr. 2. Znárodněny jsou zde společné orbitály 5f, 6d a 7s uranu a 2p orbital kyslíku, které představují základní energetický stav. S hvězdičkou jsou naznačeny excitované stavy orbitalů na které mohou přecházet elektrony ze základního stavu. Základní energetický stav uranylu je singletový se spinovým číslem 0 a středem symetrie. Excitovaný stav uranylu má několik energetických hladin o různých symetriích, kdy dochází k interakci elektron – fonon (Gaft et al. 2005). Fonon je

kvazičástice, která představuje kvantum vibrační energie v krystalické mřížce (Giustino 2017). Tato interakce způsobí vznik vibračních energetických hladin, které zapříčiňují vibraci atomů kyslíku v uranylu. Absorpce fotonu způsobí přeskok elektronu z nejvyššího zaplněného molekulárního orbitalu na jeden z orbitalů odpovídající excitovanému stavu, přičemž dojde ke ztrátě části energie na vibračních hladinách (Gaft et al. 2005) a k vibraci vazeb U – O. Při návratu elektronu na původní energetickou hladinu dojde k emitaci fotonu, jehož vlnověť je přibližně $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Při tomto zpětném přeskoku nedochází k interakci elektronu s fononem a tedy nedochází ke ztrátě energie na vibračních hladinách (Marfunin 1979; Gaft et al. 2005). Další interpretací je, že hlavním mechanismem luminiscence $(\text{UO}_2)^{2+}$ je přenos náboje mezi konkrétně 5f elektrony uranu a molekulárními orbitaly kyslíku (Panczer et al. 1998).

Rozdíly v luminiscenci ovlivňuje kromě jiného bazicita molekul v koordinační sféře uranylu. S narůstající bazicitou těchto molekul se přesouvají hlavní linie luminiscenčního spektra do oblastí nižších vlnových délek. To je dáno zesílením vazby uranu s ligandy a oslabením vazby U – O (Gorobets et al. 1976).



Obrázek 2: Schéma molekulárních orbitalů uranylu; vlevo 5f, 6d a 7s orbitaly U, vpravo 2p orbital kyslíku, s hvězdičkou excitované energetické hladiny; Marfunin 1979

4.1.1 Spojitost luminiscence uranylu a vibračních stavů

Luminiscenční spektra obsahují informace o vibračních stavech luminiscenčních center. Proto dnes existuje mnoho studií, zabývajících se korelací dat z Ramanovy spektroskopie a fotoluminiscenční spektroskopie. Ramanova spektroskopie se zabývá studiem vibračních

hladin molekul. Interakcí molekuly s dopadajícím fotonem může v určitém případě dojít ke ztrátě energie vyzářeného fotonu. Tento jev nastává v případě, že molekula, která byla excitována na vyšší vibrační stav, se nevrátí do svého původního vibračního stavu. To se nazývá Ramanův rozptyl a foton vzniklý tímto rozptylem nese informaci o vibračních stavech molekul. Pokud by se molekula vrátila do svého původního vibračního stavu, vyzářený foton by měl stejnou energii jako dopadající. Toto se nazývá Rayleighův rozptyl. Tento rozptyl ale nenes žádnou analytickou informaci (Dent, Smith 2004). Je zřejmé, že vibrace molekul jsou ve skutečnosti vibrace jejich vazeb a tedy elektronů, které vazby tvoří. Luminiscenční spektroskopie se zabývá elektronovými přechody a v případě pevných krystalických látek zejména přechody v molekulárních orbitalech. Jak již bylo uvedeno výše, část energie excitovaných elektronů je spotřebována právě na vibrace molekul, resp. vibrace krystalické mřížky, čemuž odpovídá Stokesův zákon (Gaft et al. 2005). Souvislost Ramanova a luminiscenčního spektra je zde tedy zřejmá. K luminiscenci dochází v případě, že energie excitačního záření se přiblíží šířce pásma přeskočků elektronu. Tomuto se snaží Ramanova spektroskopie předcházet různými barvami excitačních laserů, jelikož luminiscence by překryla Ramanův rozptyl (Dent, Smith 2004). Luminiscenční spektrum tedy částečně nese informaci o vibračních stavech elektronů, resp. vazeb tvořících molekulu (Massuyeau et al. 2015). Rozdíl mezi Ramanovým rozptylem a luminiscencí je také vysvětlován pomocí času, po který děj probíhá. V případě Ramanova rozptylu nedochází k absorpci fotonu a molekula je excitována pouze na „virtuální“ vibrační hladiny (tyto hladiny nejsou popsány kvantovým číslem). Rozptyl tedy proběhne prakticky okamžitě. Naproti tomu v případě luminiscence už dochází k opravdové excitaci elektronů na vyšší energetickou hladinu a tento proces si vyžaduje minimálně 10^{-9} s (Dent, Smith 2004).

Souvislostí luminiscenčního spektra a vibračních stavů se zabýval již Pant (1943). V této době ještě neexistovalo jednoznačně přijímané schéma elektronových přechodů v luminiscenčním centru uranuly. Bylo ale možné charakterizovat typy vibrací v molekule a určit jejich energii. Korelace luminiscenčního a Ramanova spektra obecně probíhá na principu měření vzdáleností mezi jednotlivými energetickými maximy luminiscenčního spektra. Vzdálenosti těchto „mezer“ lze spojit s energiemi jednotlivých typů vibrací v molekule. Pant (1943) uvádí pro uranyl základní hodnotu 860 cm^{-1} . To je vzdálenost jednotlivých energetických maxim luminiscenčního spektra $\text{UO}_2\text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a velmi podobnou hodnotu vykazuje energie

symetrického natahování vazeb U – O, kterou lze získat Ramanovou spektroskopií. Měření vzdáleností energetických maxim (energy gaps) se zabývá řada moderních studií. Massuyeau et al. (2015) uvádí pro metatorbernit, uranocircit, saléit a ulrichit naměřené hodnoty vzdáleností 814, 794, 826, 835 cm^{-1} , což opět spojují se symetrickou vibrací U – O. Měření pro uranofán uvádějí Frankland et al. (2022). O typické „vibrační struktuře“ s energetickými okny odpovídající symetrické vibraci U – O píše také Wang et al. (2005) v souvislosti s liebigitem, autunitem, uranofánem, boltwooditem a haiweitem.

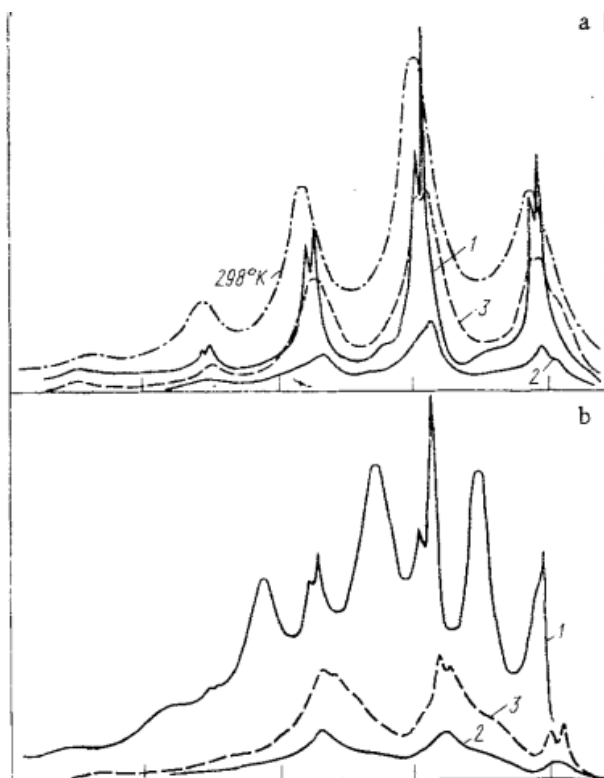
4.1.2 Minerály skupin fosfátů a arsenátů uranylu

Fosfáty a arsenáty uranylu jsou zastoupeny zejména skupinou autunitu, která je také z hlediska luminiscence nejlépe prozkoumanou skupinou minerálů uranylu. Skupina autunitu je charakterizována vzorcem $A(\text{UO}_2)_2(\text{TO}_4)_2 \cdot 8\text{-}16\text{H}_2\text{O}$, kde na pozici A vstupuje Cu, Mg, Ca, Ba, Co, Ni, Mn, Fe a na pozici T vstupuje P a As. Tyto minerály jsou charakteristické silnou zelenou luminiscencí za laboratorních teplot (<https://www.mindat.org/min-29274.html>). Minerály obsahující Cu na pozici A (torbernit $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ a zeunerit $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) nevykazují luminiscenci. Plášil et al. (2009) se zmiňují o torbernitech z Medvědína vykazujících luminiscenci. Gorobets a Sidorenko (1974) interpretují luminiscenční torbernity jako směsné Cu – Ca fáze, tvořené vrstvami Ca-autunitu v převažujícím objemu Cu-torbernitu. Podobně interpretují Gorobets et al. (1976) luminiscenční zeunerit jako vrstvy Ca-uranospinitu v převažujícím objemu Cu-zeuneritu. Moderní studie, např. Massuyeau (2015), zkoumají luminiscenci torbernitů pokročilými technologiemi, ale tato luminiscence není pozorována pouhým okem. Luminiscenční spektra autunitu $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ vykazují posun do delších vlnových délek oproti uranocircitu $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ a uranospinitu $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Nováčekit vykazuje při 298 K jiný typ spektra (asymetrické hlavní linie) než autunit, uranocircit a uranospinit (Gorobets et al. 1976; Matkovskiy et al. 1981).

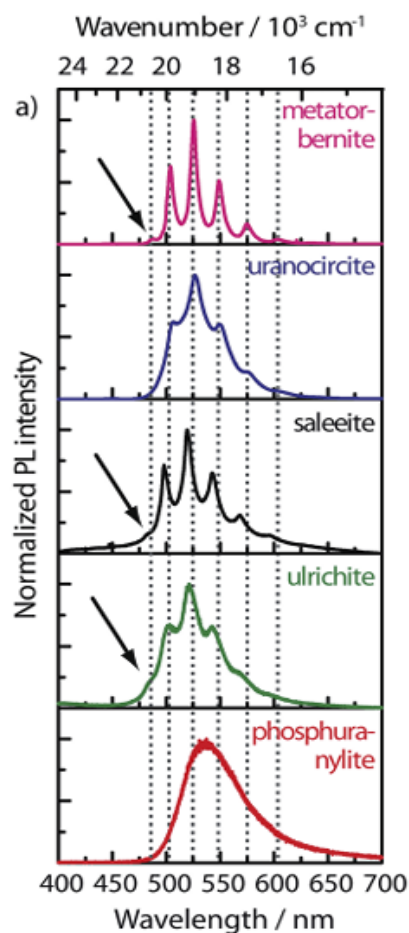
Gorobets a Sidorenko (1974) se domnívají, že charakter spektra fosfátů uranylu se mění v závislosti na nedokonalosti struktury. Syntetické analogy autunitu s téměř dokonalou strukturou vykazují jednu sérii stejně vzdálených linií. S rostoucí nedokonalostí struktury se objevují dvě série stejně vzdálených linií (Obr. 3). Dále zkoumali vliv dehydratace na luminiscenční spektrum (Obr. 3). Vycházeli přitom ze struktury metaautunitu, kde se střídají vrstvy $(\text{UO}_2)^{2+}(\text{PO}_4)^{3-}$ a vrstvy Ca^{2+} případně další substituující kationty. 4 molekuly H_2O jsou součástí první koordinační sféry kationtu a 2 molekuly vody jsou součástí druhé koordinační

sféry. Technikou zahřívání a sledování změny hmotnosti (DTG) byla stanovena posloupnost dehydratace $(2 + 4 + 0-2)\text{H}_2\text{O}$: Slabě vázaná voda druhé koordinační sféry ($2\text{H}_2\text{O}$) opouští molekulu při 50°C . Tato změna nemá vliv na luminiscenční spektrum. V intervalu $50-250^\circ\text{C}$ opouští molekulu $4\text{H}_2\text{O}$ a výsledná struktura $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 0-2\text{H}_2\text{O}$ nevykazuje luminiscenci. Toto autory vede k závěru, že hlavním luminiscenčním centrem ve fosfátech a arsenátech uranylu je komplex $(\text{UO}_2)^{2+}$ a $4\text{H}_2\text{O}$. Dalším luminiscenčním centrem, které je stabilní pouze za velmi nízkých teplot (77 K), je pak oxonium H_3O^+ a uranyl $(\text{UO}_2)^{2+}$ (Gorobets, Sidorenko 1974; Matkovskiy et al. 1981). Vliv hlavních kationtů (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+}) na luminiscenční spektrum není tak silný jako odlišné typy komplexů uranylu s vodou. Spektra autunitu, uranocircitu nebo uranispinitu tak mohou být těžko odlišitelná (Gorobets, Sidorenko 1974).

Z novějších prací se fosfáty uranylu zabývali například Massuyeau et al. (2015) a Massuyeau et al. (2017). Autoři charakterizovali vibrační stavy metatorbernit, saléieitu, fosfuranylitu, ulrichitu a metauranocircitu pomocí Ramanovy spektroskopie. Pro každý vzorek bylo pořízeno i fotoluminiscenční spektrum. Autoři označují strukturu fotoluminiscenčního spektra jako „hřebenovou strukturu“ (comb-structure) a její původ vysvětlují v symetrickém natahování vazby $\text{U} - \text{O}$. Intervaly mezi maximy hřebenové struktury odpovídají právě tomuto typu vibrace v $(\text{UO}_2)^{2+}$. Upozorňují také na přítomnost málo intenzivních maxim v oblasti vyšších energií, které označují jako „hot bands“. Ty mají původ v symetrickém natahování vazby $\text{U} - \text{O}$ odpovídající excitovanému stavu uranylu (Obr. 4) (Massuyeau et al. 2015). V navazující studii autoři doplňují kvantové výtěžky a dosvit. Dosvity jsou pro uranocircit $20\ \mu\text{s}$, saléieit $500\ \mu\text{s}$, metatorbernit $200\ \mu\text{s}$, fosfuranylit $50\ \text{ns}$ a ulrichit $2\ \text{ns}$ (Massuyeau et al. 2017).



Obrázek 3: Luminiscenční spektra metaautunitu 77 K – plná linie, 298 K – čerchovaná linie; 1 – původní spektrum, 2 – po zahřátí na 150°C, 3 – po několikadenním chladnutí vzorku; a – syntetický autunit, b – přírodní autunit; Gorobets, Sidorenko 1974

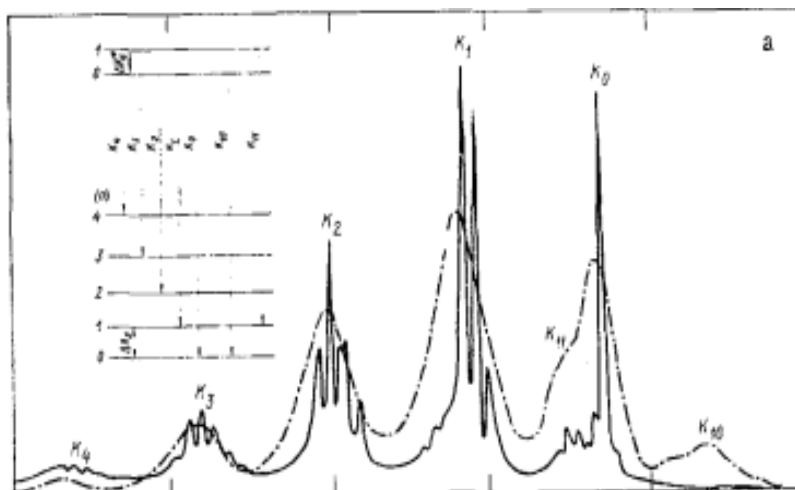


Obrázek 4: Luminiscenční spektra fosfátů uranilu; šipka označuje „hot band“; Massuyeau et al. 2015

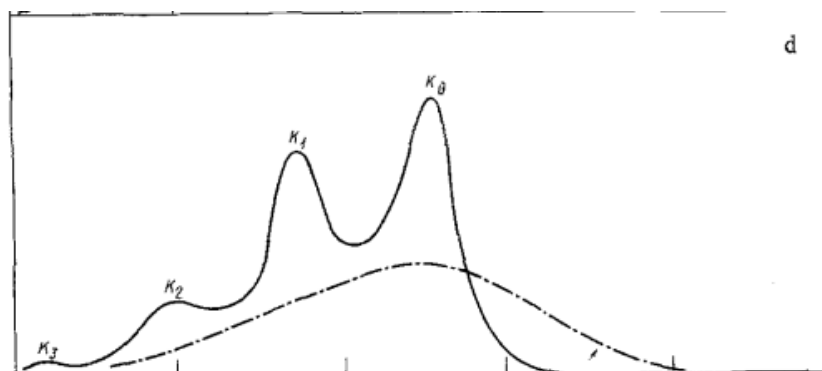
4.1.3 Minerály skupin karbonátů a sulfátů uranilu

Gorobets a Sidorenko (1974) a Gorobets et al. (1976) studovali luminiscenci schröckingeritu $\text{NaCa}_3(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3(\text{SO}_4)\text{F} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, který vykazuje modrozelenou luminiscenci za laboratorních teplot. Při teplotě 77 K vykazuje několik sérií velmi úzkých pásů, které jsou vysvětlovány vysokou symetrií struktury (Obr. 5). Rozdíly mezi spektry izostrukturálních karbonátů liebigitu $\text{Ca}_2(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ a bayleyitu $\text{Mg}_2(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ nebyly v těchto studiích zaznamenány. Vysoká intenzita luminiscence karbonátů je vysvětlována vysokou koncentrací vody a absencí OH⁻. Spektrálními anti-Stokes liniemi byla v těchto pracech charakterizována vlnová délka symetrické vibrace O – U – O a dalších iontů vázaných na uranyl. Anti-Stokes linie byly pozorovány u karbonátů za teploty 298 K. Jedná se o emitovaný foton, jehož energie je obohacena o tepelné vibrace mřížky. Ze sulfátů byly studovány zippeit $\text{K}_3(\text{UO}_2)_4(\text{SO}_4)_2\text{O}_3(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a metauranopilit $(\text{UO}_2)_6(\text{SO}_4)\text{O}_2(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Jejich luminiscenční spektra za 77 K vykazují jednu sérií linií, ale při 298 K dochází k útlumu a spektrum má charakter jednoho širokého pásu

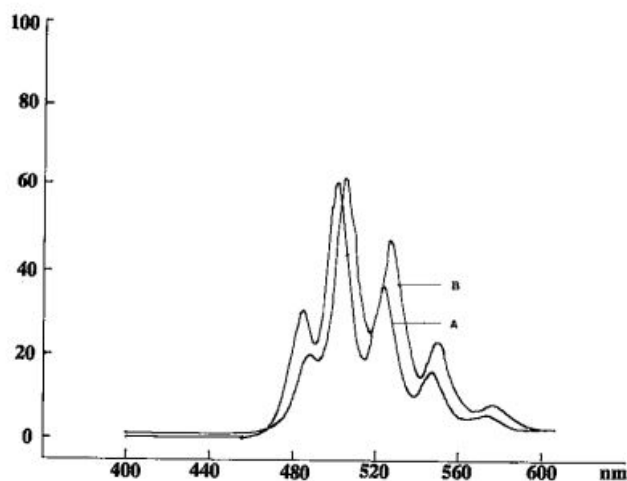
(Obr. 6). Tento útlum je vysvětlován přítomností OH⁻. Byla charakterizována symetrická vibrace O – U – O přítomností anti-Stokes linií u uranopilitu (Gorobets, Sidorenko 1974). Z novějších prací se zabývali karbonáty uranylu např. Vochten et al. (1993) a to konkrétně syntetickými analogy liebigitu a andersonitu. Zaznamenali posun spektra andersonitu do vyšších vlnových délek oproti liebigitu (Obr. 7)



Obrázek 5: Luminescenční spektrum schrockingeritu; 77 K – plná linie, 298 K – čerchovaná linie; Gorobets, Sidorenko 1974



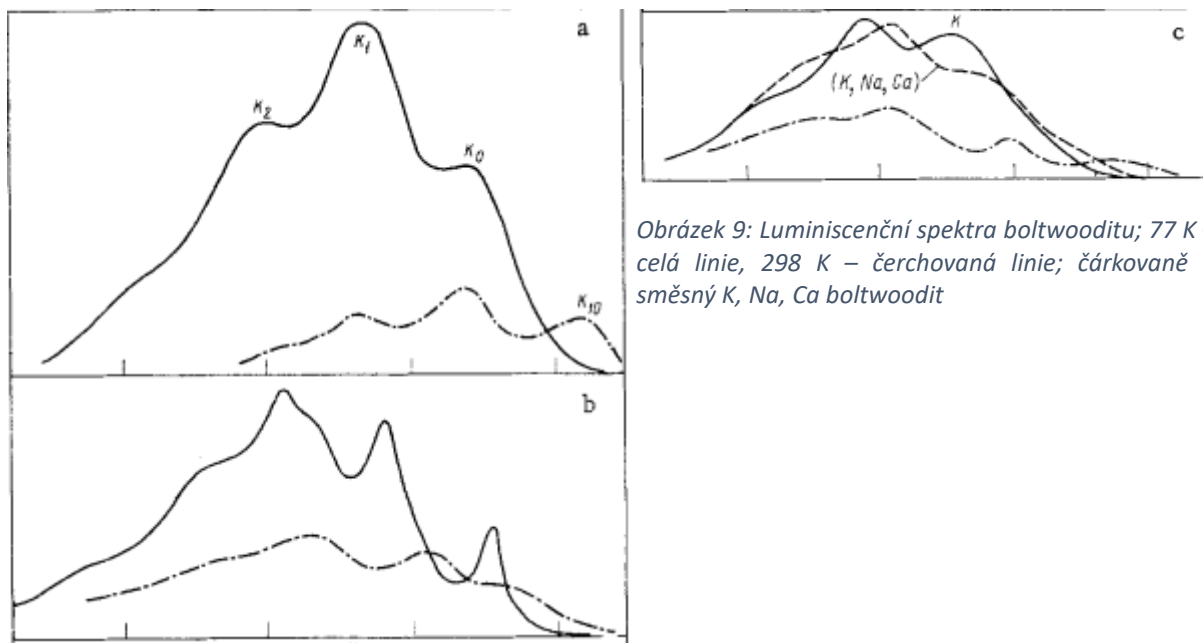
Obrázek 6: Luminescenční spektrum zippeitu; 77 K – plná linie, 298 K – čerchovaná linie; Gorobets, Sidorenko 1974



Obrázek 7: Luminescenční spektra liebigitu (a) a andersonitu (b); Vochten et al. (1993)

4.1.4 Minerály skupiny silikátů uranylu

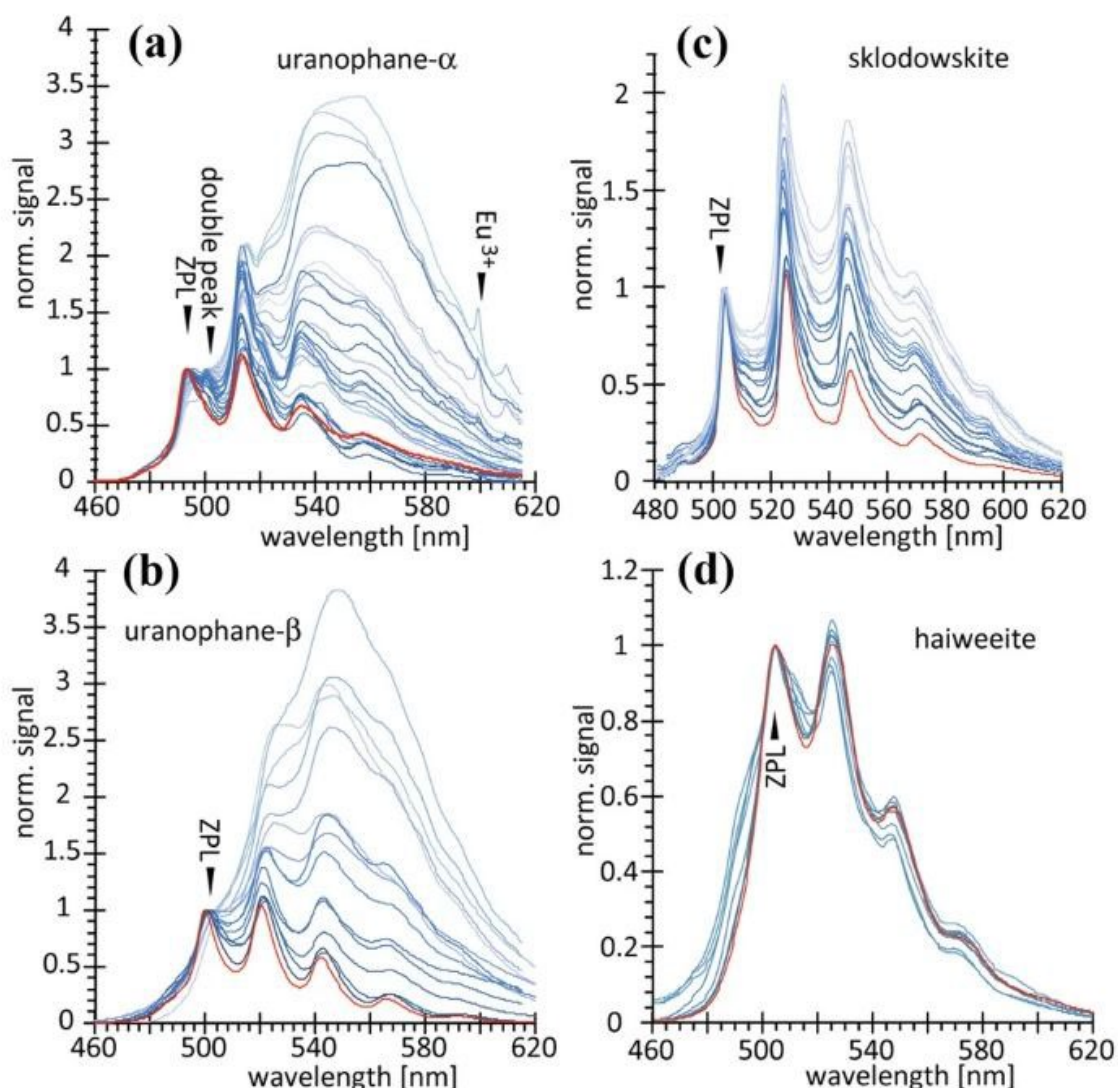
Silikáty uranylu jsou charakteristické velmi slabou luminiscencí zelené barvy při 298 K a žlutou luminiscencí při 77 K. Studovány byly uranofán a β -uranofán. Jedná se o polymorfy $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (uranofán monoklinický $P2_1$ a β -uranofán monoklinický $P2_1/b$). Jejich luminiscenční spektra jsou dobře odlišitelná při 77 K. Také při 298 K je zde ale znatelný posun spektra do vyšších vlnových délek uranofánu oproti β -uranofánu (Obr. 8). Při studiu boltwooditu $(\text{K},\text{Na})(\text{UO}_2)(\text{SiO}_3\text{OH}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ byl studován vliv kationtů K, Na, Ca na luminiscenční spektrum (Obr. 9) (Gorobets, Sidorenko 1974; Gorobets et al. 1976). Z novějších prací se silikátům uranylu věnuje Frankland et al. (2022). Uvádí rozdíly mezi spektry uranofánu a boltwooditu. Nižší intenzitu luminiscence boltwooditu vysvětlují vlivem hlavního kationtu na teplotní zhášení. Dále lze zmínit práci Stark a Noler (2023), která se věnuje zejména odlišení spekter uranofánu a β -uranofánu. Uranofán vykazuje o jedno maximum více než β -uranofánu. Práce obsahuje také měření sklodovskitu a haiweeitu (Obr. 10).



Obrázek 8: Luminiscenční spektra uranofánu a β -uranofánu; 77 K – celá linie, 298 K – čerchovaná linie; a – uranofán, b – β -uranofán; Gorobets, Sidorenko 1974

Obrázek 9: Luminiscenční spektra boltwooditu; 77 K – celá linie, 298 K – čerchovaná linie; čárkovaně – směsný K, Na, Ca boltwoodit

Obr. 7



Obrázek 10: Luminiscenční spektra souboru vzorků silikátů uranylu, červeně interpretované spektrum; modře jednotlivé vzorky; Stark a Noler (2023).

4.1.5 Minerály obsahující uranyl jako příměs

Luminiscence některých minerálů, které přímo neobsahují uranyl ve své základní struktuře, může být spojena s přítomností U^{6+} v různých formách výskytu. Například se substitucí U^{6+} za některý z kationtů v mřížce, s přítomností jemných vtoušených minerálů uranylu nebo s přítomností komplexů uranylu s vodou na povrchu minerálu. Luminiscencí přírodních apatitů spojenou s uranem se zabývali např. Panczer et al. (1998). Podle této studie jsou luminiscenční spektra některých apatitů spojeny s přítomností uranylu, jelikož vykazují podobné spektrální charakteristiky. Jedním z vysvětlení je přítomnost samostatné uranylové fáze na povrchu apatitu. Podle charakteru spektra usuzují autoři na karbonáty uranylu, pravděpodobně liebigit

nebo andersonit. Další luminiscenční spektra apatitů pak ukazují na přítomnost komplexů uranylu s vodou $(\text{UO}_2)^{2+} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ na povrchu minerálu. Dalším z vysvětlení je také přítomnost fluoritu v těsném srůstu s apatitem v přírodních fosfátových sedimentech. Luminiscenční U^{6+} by pak mohl být součástí mřížky fluoritu.

Luminiscencí karbonátů obsahujících U^{6+} se zabývá např. práce Reeder et al. (2001). Práce se zabývá studiem syntetického kalcitu a aragonitu dopovaného uranem. Spektra aragonitu vykazují oproti kalcitu posun do vyšších vlnových délek. Ze studie vyplývá že uran může být přítomný přímo ve struktuře kalcitu ve formě $(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3^{4-}$. Data neukazují na precipitaci liebigitu nebo schoepitu, jak bylo předpokládáno v předchozích studiích.

Luminiscenční vlastnosti vykazuje řada chalcedonů a achátů. Těmito SiO_2 formami se zabývá např. Götze et al. (2015). Tato studie předpokládá navázání uranylu na křemičité koloidy, v důsledku vysoké adsorpční schopnosti sloučenin křemíku. Komplexy uranylu s vodou mohou být vázány na povrch částic SiO_2 koloidních roztoků. Při pozdější tvorbě trojrozměrné sítě SiO_2 je uranylový kationt v této síti uzavřen. Uran v achátech/chalcedonech byl potvrzen pomocí LA-ICP-MS. Koncentrace U se pohybovaly od 0,1 ppm U až po 70 ppm U. (Quiers et al. 2022; Götze et al. 2015).

5 Metodika

5.1 Vzorky

Použité vzorky pochází ze soukromé sbírky autora a sbírek PŘF UK. Vzorky byly vybrány tak, aby byly zastoupeny hlavní skupiny luminiscenčních minerálů uranilu. Metaautunit a saléit zastupují skupinu fosfátů uranilu, schröckingerit skupinu karbonátů uranilu a natrozippeit skupinu sulfátů uranilu. Vzorky pochází z různých lokalit České republiky a Evropy. Seznam vzorků s lokalitami je uveden níže v Tabulce 1.

Tabulka 1: Vzorky použité v práci a jejich lokality; druhý sloupec: makroskopicky určené minerály; třetí sloupec: analyticky určené minerály

číslo vzorku	předpokládaný minerál	skutečně určený minerál	lokalita
1	autunit	metaautunit	Assuncao, Portugalsko
2	autunit	metaautunit	Fojtov, CZ
3	autunit	metaautunit	Chotěboř, CZ
4	autunit	metaautunit	Kirchsberg, Německo
5	schröckingerit	schröckingerit	Jáchymov, CZ
6	schröckingerit	schröckingerit	Bukov, CZ
7	schröckingerit	schröckingerit	Jáchymov, CZ
8	zippeit	natrozippeit	Jáchymov, CZ
9	schröckingerit	schröckingerit	Vrchoslav, CZ
10	autunit	metaautunit	Medvědín, CZ
11	autunit	metaautunit	Commanderie, Francie
12	zippeit	natrozippeit	Příbram, CZ
13	schröckingerit	schröckingerit	Příbram, CZ
14	autunit	metaautunit	Chotěboř, CZ
15	saléit	saléit	Medvědín, CZ
16	saléit	saléit	Medvědín, CZ
17	autunit	metaautunit	Vysoký Kámen, CZ
18	zippeit	natrozippeit	Příbram, CZ
19	saléit	metaautunit	Kladská, CZ
20	saléit	metaautunit	Kladská, CZ

5.2 Prášková rentgenová difrakce

Analýza minerálního složení byla provedena u všech vzorků pomocí práškové rentgenové difrakce. Vzorky byly pod binokulární lupou mechanicky separovány pro oddělení jednotlivých fází do lahvíček 1 ml Eppendorf. Vzorky byly rozetřeny v achátové misce s acetonem a naneseny na křemíkovou podložku. Použit byl přístroj X'Pert PRO (PANalytical) s měděnou rentgenovou lampou v laboratoři ÚGMNZ PŘF UK. Geometrie přístroje je typu Bragg-Brentano. Difrakční

záznamy byly naměřeny v rozmezí $3-60^\circ 2\theta$ nebo $3-80^\circ 2\theta$ s krokem $0,05^\circ 2\theta$ a časem 200 s na krok. Celkový čas pořízení záznamu byl 0,5 – 0,75 hodiny. Z důvodu menšího množství analyzovaného materiálu byla šířka RTG svazku (irradiated length) nastavena na 5 mm.

Z důvodu velmi malého množství materiálu byly tři ze vzorků (vzorky č. 5, 9 a 15) měřeny v mikrodifrakčním uspořádání, v Debye-Scherrerově geometrii. Vzorky byly nanесeny na konec skleněného vlasu pod binokulární lupou. Totožný difraktometr by překonfigurován na bodové ohnisko soustředěné monokapilárou průměru 0,8 mm na vzorek najustovaný v goniometrické hlavici. Difrakční záznamy byly snímány v rozmezí $3-80^\circ 2\theta$ s krokem $0,05^\circ 2\theta$ a časem 2000 s na krok. Celkový čas pořízení mikrodifrakčního záznamu byl 22 hodin.

Vyhodnocení záznamů a analýza fází byla provedena v programu X'Pert Highscore Plus (PANalytical), kde byly záznamy porovnány s databází PDF-2 (ICDD).

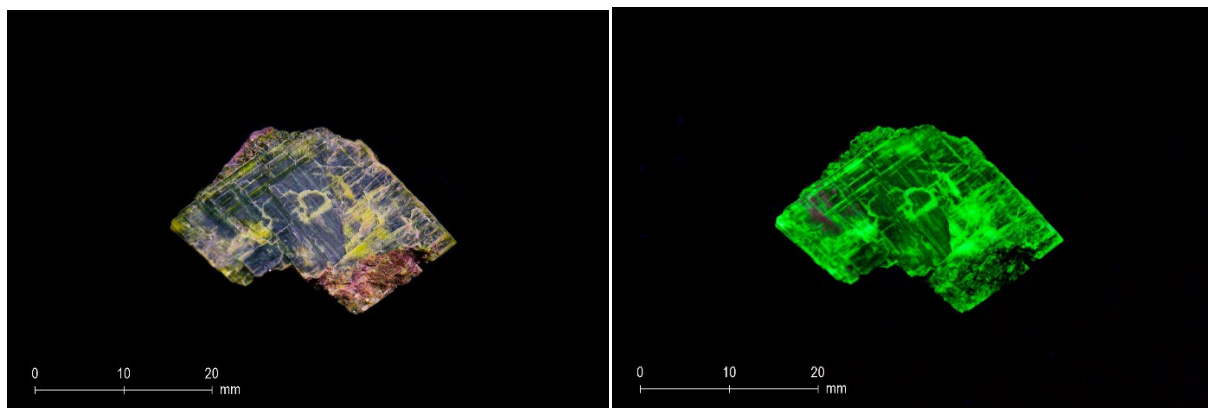
Mřížkové parametry byly počítány v programu HighScore Plus (PANalytical). Nejprve bylo proloženo pozadí, nalezeny difrakční linie a následně proběhlo zpřesnění poloh difrakcí profilovým fitováním. Difrakční záznam byl porovnán s databází PDF-2 (ICDD) a byla přiřazena odpovídající karta z této databáze. Automatickou rutinou indexování (Search unit cell) byl nalezen záznam s podobnými mřížkovými parametry jaké jsou uvedeny v přiřazené kartě. Funkcí Refine unit cell byly vypočteny konkrétní mřížkové parametry pro analyzovanou minerální fázi. Výsledné tabulky zpracovaných difrakčních záznamů, tj. naměřených a vypočtených mezivzrostů, odpovídajících *hkl* indexů a vypočtených mřížkových parametrů pro všechny analyzované vzorky, jsou uvedeny v příloze této práce.

5.3 Energiově disperzní spektrometrie

Studium vzorků energiově disperzní spektroskopii bylo provedeno v laboratoři elektronové mikroskopie a mikroanalýzy ÚPSG PŘF UK. Vzorky byly fixovány na vodivou podložku a napařeny uhlíkem. Prvkové složení minerálů bylo ověřeno pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu Tescan Vega s energiově disperzním spektroskopem Ultim Max 100 (Oxford Instruments). Spektra pro kvalitativní analýzu byla načtena při urychlovacím napětí 15 kV a proudu svazku 2 nA.

5.4 Luminiscenční spektroskopie

Luminiscence minerálů uranylu je velmi výrazná. Všechny zkoumané vzorky měly luminiscenci silnou, pozorovatelnou již při osvětlení ruční UV svítilnou 365 nm (Obr. 11, Obr. 12).



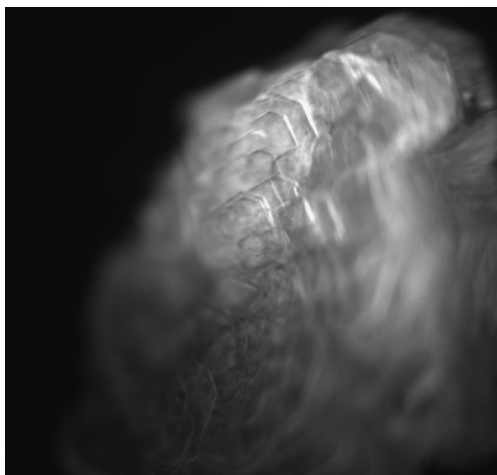
Obrázek 11: Metaautunit, Fojtov (vzorek č. 2)

Obrázek 12: Metaautunit, Fojtov, (vzorek č. 2); UV 365 nm

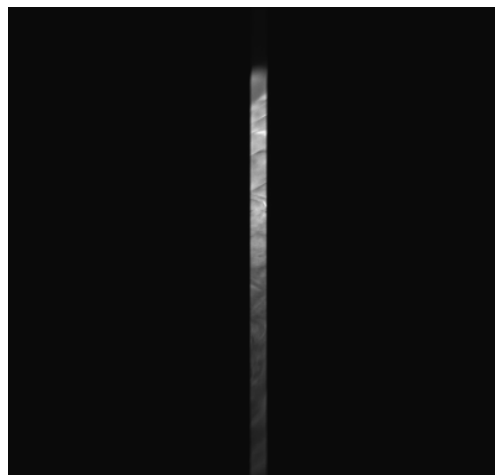
Pro získání luminiscenčního spektra byla použita metoda laserem indukované luminiscenční spektroskopie na Katedře chemické fyziky a optiky MFF UK. Unikátní mikrospektroskopická aparatura je založena na invertovaném (otočeném objektivem vzhůru) optickém mikroskopu Olympus IX-71, jehož výstup je napojen na zobrazovací spektrometr Acton SP-2300i (ohnisková vzdálenost 30 cm) s CCD detektorem Princeton Instruments Spec-10:400B (vysoce citlivá kamera chlazená kapalným dusíkem). K excitaci mohou být použity různé lasery, pro uvedená měření to byl diodový kontinuálně emitující laser Omicron LDM405.120.CWA.L s vyzařujícím paprskem o vlnové délce 405 nm. Aparaturou je možné snímat luminiscenční pole s rozlišením pod 1 mikrometr a detekovat spektra z bodů o velikosti kolem $1 \mu\text{m}^2$ (v závislosti na objektivu a vlnové délce světla). Pro tuto práci byl použit objektiv o malém zvětšení 4x (Olympus UPLFLN 4x/0.13).

Ze vzorku byl odebrán monokrystal, případně srostlice krystalů jedné fáze a ty byly fixovány na laboratorní sklíčko. Pro každý vzorek byla pořízena fotografie náhledu vzorku v přístroji (Obr. 13). Následně byl vytvořen úzký profil, na kterém probíhalo měření. Náhled profilu byl pořízen pro každý vzorek (Obr. 14). Expoziční čas byl nastaven na 1 s u metaautunitu a schröckingeritu a na 2 s u natrozippeitu, z důvodu nižší intenzity luminiscence natrozippeitu. Přístroj umožňuje měření spektra o celkové šířce 400 nm. Střední vlnová délka byla nastavena na 550 nm u metaautunitu a natrozippeitu a na 600 nm u schröckingeritu (z důvodu posunu spektra

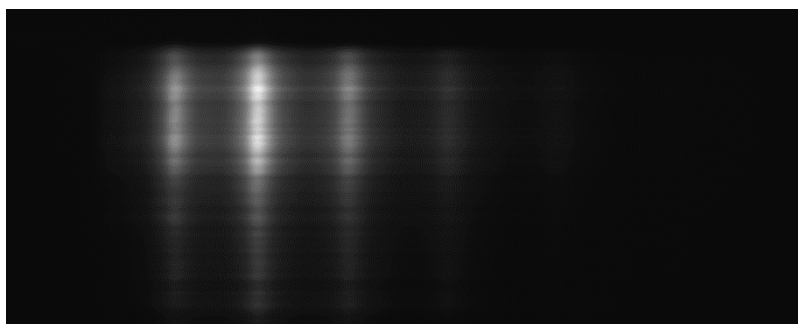
schrockingeritu do nižších vlnových délek). Následně proběhlo měření spektra po celém profilu a pro každý vzorek byl uložen náhled (Obr 15). Funkcí Cross section byla následně integrována vybraná část profilu a z těchto hodnot bylo vytvořeno luminiscenční spektrum. Spektrum zobrazuje na vodorovné ose vlnovou délku v nm a na svislé ose intenzitu v relativních jednotkách (Obr. 16).



Obrázek 13: Náhled vzorku v přístroji



Obrázek 14: Náhled profilu pro měření spektra

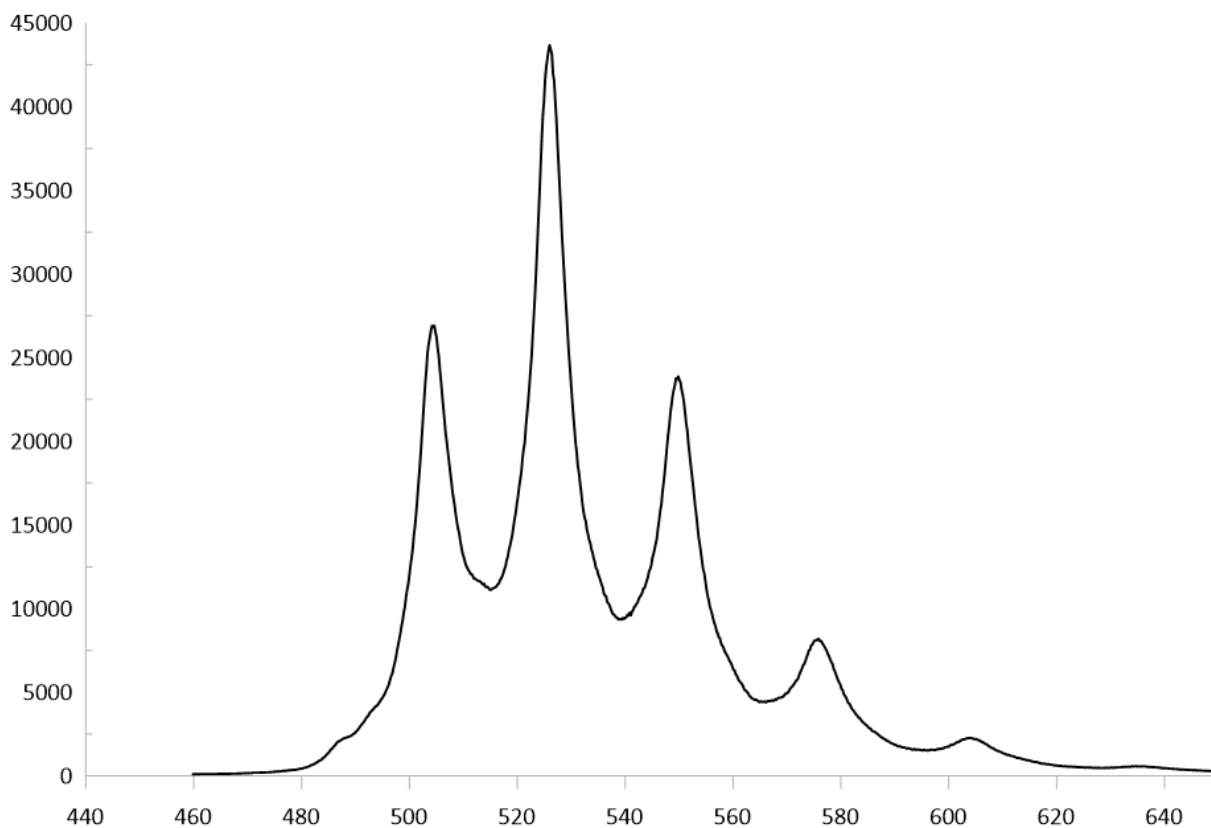


Obrázek 15: Spektrum měřeného profilu; vodorovná osa vlnová délka; světlé oblasti označují vyšší intenzitu

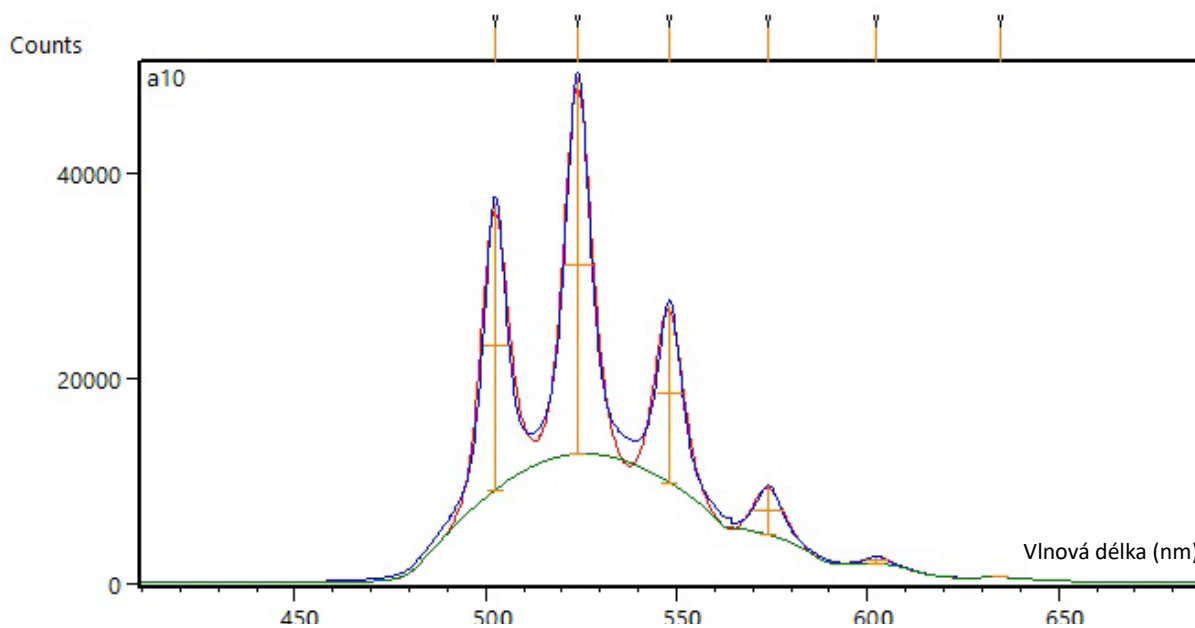
Vyhodnocení luminiscenčních spekter bylo provedeno v programu HighScore Plus (PANalytical). Tento software byl vybrán proto, že umožňuje provést velmi pokročilou proceduru automatického profilového fitování. Program je původně určen pro práci s daty z rentgenové difrakce, která jsou zapsána ve 2θ . Proto byly hodnoty vlnové délky vyděleny 10 a po analýze v programu byla výsledná data zpět vynásobena pro získání původních hodnot. Pro každý záznam byly nalezeny pozice a intenzity jednotlivých energetických maxim. V záznamu bylo proloženo pozadí a nalezena maxima. Následovalo profilové fitování funkcí Pseudo-Voigt, která nejlépe odpovídá tvaru energetických maxim a umožňuje jejich

dekonvoluci (Obr. 17). Z důvodu rozdílných expozičních časů byly získané intenzity jednotlivých energetických maxim převedeny na relativní intenzitu normalizovanou na základ 100.

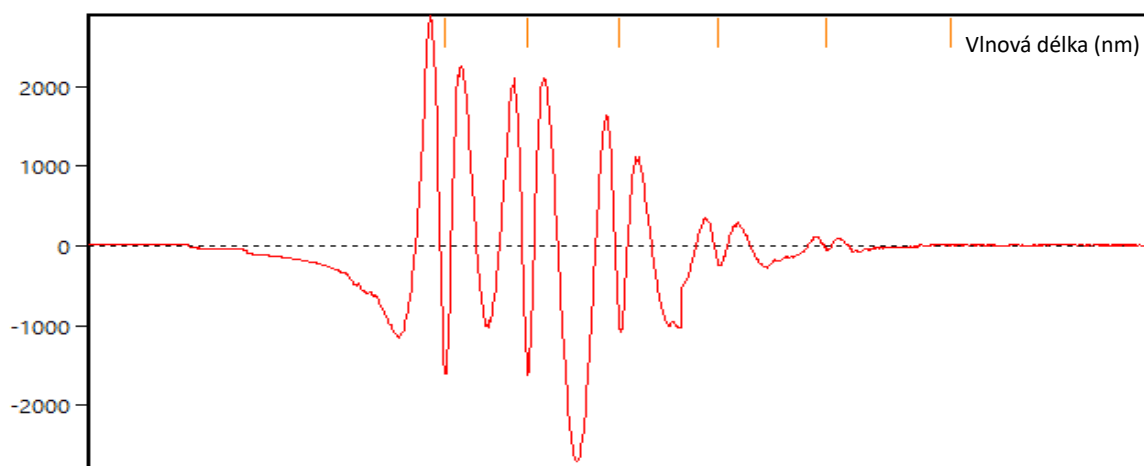
Pro vytvoření grafů luminiscenčních spekter byl použit program Grapher (Golden Software).



Obrázek 16: Luminiscenční spektrum metaautunitu (vzorek č. 1)



Obrázek 17a: Profilové fitování spektra vzorku č. 1 v HighScore Plus; červeně měřený profil, modře fitovaný profil



Obrázek 17b: Rozdílová křivka profilového fitování

5.5 Fotografie vzorků

Mikrofotografie vzorků byly pořízeny pomocí stereomikroskopu Nikon SMZ800N s objektivem Nikon ED Plan 1.5x a aperturní clonou, v kombinaci s digitálním fotoaparátem Nikon Z50. Fotoaparát byl ovládán pomocí softwaru Helicon Remote (HeliconSoft). Fotografie byly pořízeny metodou skládané fotografie. Výsledný snímek je složen z 20 – 125 expozic. Pro skládání expozic byl použit program Helicon Focus (HeliconSoft). Postprodukce (kontrast, jas, ořez) fotografií byla provedena v programu Adobe Lightroom.

Makrofotografie byly pořízeny digitálním fotoaparátem Nikon Z50 s objektivem Pentax macro 100. Využity byly mezikroužky Pentax a makrosáňky s mikroposunem. Fotografie jsou složeny z 5 – 30 expozic v programu Helicon Focus (HeliconSoft) a upraveny v Adobe Lightroom.

6 Výsledky

6.1 Metaautunit

Pro výzkum bylo vybráno 8 vzorků autunitu. U dvou vzorků z lokality Kladská, které byly makroskopicky určeny jako saléit se však rentgenovou difrakcí i ED analýzou prokázalo, že jsou ve skutečnosti metaautunit. Následné vyhodnocení luminiscenčního spektra potvrdilo hodnoty odpovídající ostatním vzorkům metaautunitu. U všech vzorků rentgenová difrakce ukázala na částečně dehydratovanou formu autunitu (metaautunit). Celkem bylo tedy použito 10 vzorků metaautunitu.

Luminiscenční spektra metaautunitu jsou složena zpravidla z šesti dobře rozeznatelných maxim. Maxima jsou vždy stejně seřazena podle intenzity. Nejintenzivnější maximum u metaautunitu je vždy druhé v pořadí ve směru vzrůstající vlnové délky (Tab. 2). Pozice nejintenzivnějšího maxima je mezi 524,0 – 526,0 nm. Do tohoto rozmezí nejsou zahrnuty vzorky, které vykazují anomální odlehle hodnoty, tedy vzorky č. 4 a 17 (důvody jsou uvedeny v kapitole 7. Diskuse). V oblasti nízkých vlnových délek se nachází málo intenzivní maximum (Obr 22), jehož pozici nelze určit s dostatečnou přesností, proto není zahrnuto do Tab. 2.

Anomální hodnoty vykazují spektra vzorků č. 17 (metaautunit Vysoký Kámen) a č. 4 (metaautunit Kirchsberg). Vzorek č. 17 vykazuje posun do nižších vlnových délek. Nejintenzivnější maximum má hodnotu 520,4 nm. Vzorek č. 4 vykazuje zdvojený charakter spektra. Rozeznatelné jsou zde dvě série energetických maxim (Obr. 22).

Tabulka 2: Luminiscenční maxima metaautunitu; první sloupec: čísla vzorků podle tab. 1; pořadí maxim podle vzrůstající vlnové délky

Číslo vzorku	Pořadí energetického maxima	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Vlnová délka [nm]		504,5		526,0		550,0		576,1	604,2	635,0
	Relativní intenzita		58,3		100,0		48,0		13,5	2,4	0,17
2	Vlnová délka [nm]		503,8		525,6		549,5		575,7	604,0	636,0
	Relativní intenzita		74,6		100,0		45,9		12,5	2,1	0,04
3	Vlnová délka [nm]		503,3		525,3		549,1		575,2	603,7	641,5
	Relativní intenzita		82,2		100,0		49,1		14,0	2,3	0,001
4	Vlnová délka [nm]	500,8	504,9	522,1	526,4	545,4	550,0	571,0	576,0	603,5	
	Relativní intenzita	39,5	77,7	46,6	100,0	19,0	47,7	4,2	11,1	1,3	
10	Vlnová délka [nm]		502,5		524,2		548,3		574,2	602,5	634,8
	Relativní intenzita		76,3		100,0		47,2		13,0	1,9	0,04

11	Vlnová délka [nm]		503,2		524,4		548,4		574,8	602,8	
	Relativní intenzita		59,8		100,0		49,9		12,5	1,6	
14	Vlnová délka [nm]		502,4		524,0		548,0		574,3	602,8	634,2
	Relativní intenzita		77,3		100,0		46,1		12,2	1,8	0,01
17	Vlnová délka [nm]		498,8		520,4		544,2		570	597,5	611,3
	Relativní intenzita		92,7		100,0		46,9		12,4	1,7	0,7
19	Vlnová délka [nm]		503,8		525,5		549,6		575,7	603,8	638,0
	Relativní intenzita		77,2		100,0		47,8		13,1	2,0	0,001
20	Vlnová délka [nm]		504,2		525,6		549,7		576,1	604,4	
	Relativní intenzita		87,8		100,0		40,2		8,7	0,7	

6.1.1 Popis jednotlivých vzorků metaautunitu

Vzorek č. 1 pochází z lokality Assuncao v Portugalsku. Krystaly metaautunitu narůstají na křemen asociovaný pravděpodobně s barytem. Dosahují velikosti řádově 1-3 mm a jsou průsvitné, světle zelené (Obr. 18).

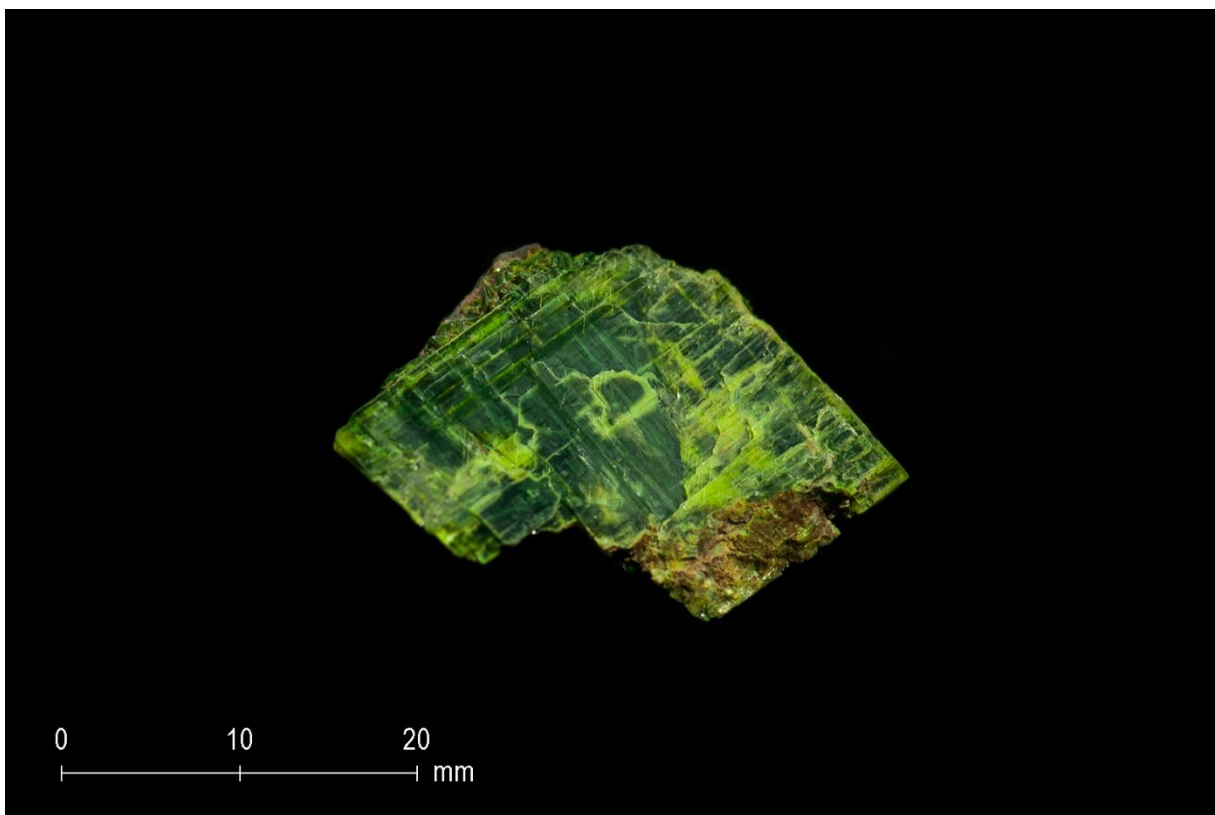


Obrázek 18: Fotografie vzorku č. 1 (metaautunit Assuncao)

Orientační ED analýza prokázala dominantní přítomnost Ca, U a P. Rentgenová difrakce potvrdila metaautunit; difrakční záznam s vypočtenými mřížkovými parametry je uveden v Příloze 1.

Luminiscenční spektrum obsahuje 6 rozeznatelných maxim. Maximum s nejvyšší intenzitou je na pozici 526,0 nm (Tab. 2). Luminiscenční spektrum je v Příloze 21.

Vzorek č. 2 pochází z lokality Fojtov. Metaautunit tvoří srůsty destičkovitých krystalů dosahujících velikosti až několik cm. Krystaly jsou tmavě zelené a neprůsvitné (Obr. 19).

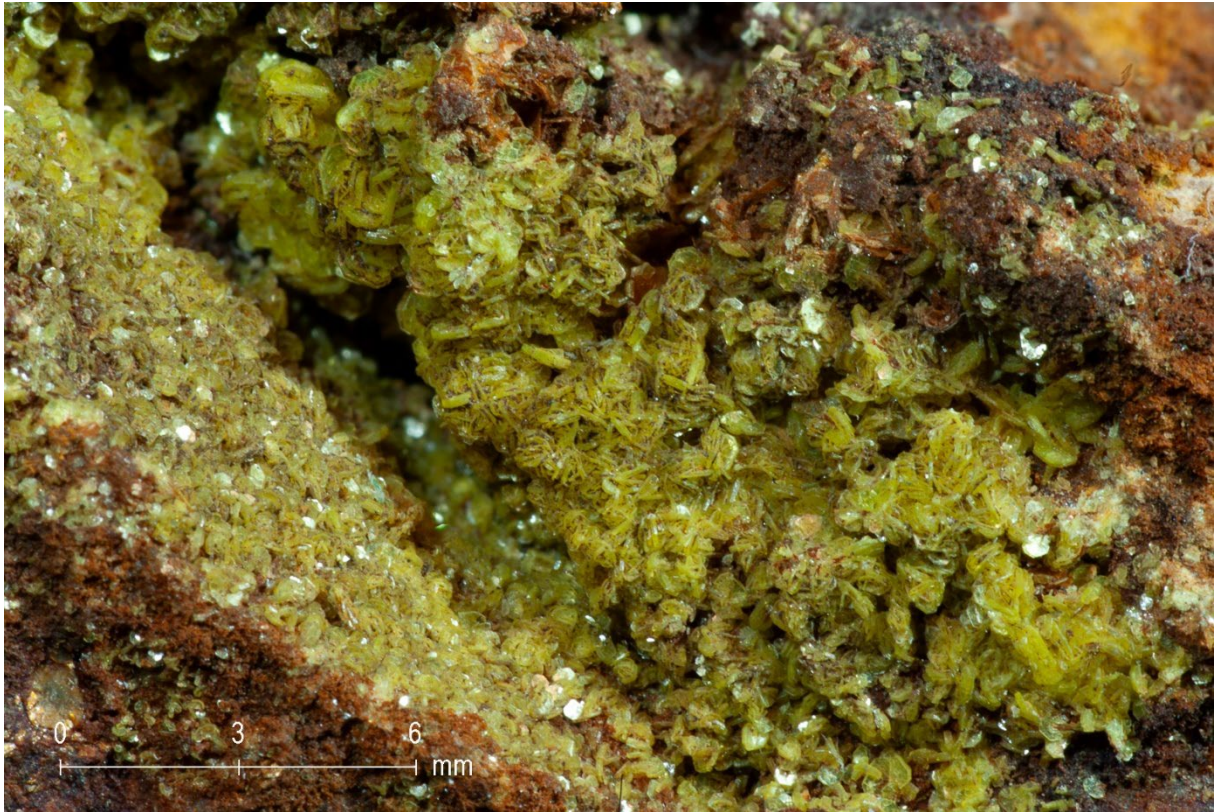


Obrázek 19: Fotografie vzorku č. 2 (metaautunit Fojtov)

Orientační ED analýza prokázala dominantní přítomnost Ca, U a P. Rentgenová difrakce potvrdila metaautunit; difrakční záznam s vypočtenými mřížkovými parametry je uveden v Příloze 2.

Luminiscenční spektrum obsahuje 6 rozeznatelných maxim. Maximum s nejvyšší intenzitou je na pozici 525,6 nm. Luminiscenční spektrum je v Příloze 22.

Vzorek č. 3 pochází z lokality Chotěboř. Tmavě zelené krystaly metaautunitu jsou částečně alterované a pokryté povlaky pravděpodobně hydratovaných oxidů železa. Dosahují velikosti max. 0,5 mm (Obr. 20).



Obrázek 20: Fotografie vzorku č. 3 (metaautunit Chotěboř)

Orientační ED analýza prokázala dominantní přítomnost Ca, U a P. Rentgenová difrakce potvrdila metaautunit; difrakční záznam s vypočtenými mřížkovými parametry je uveden v Příloze 3.

Spektrum je charakteristické pro metaautunit, složené z 6 maxim. Maximum s nejvyšší intenzitou je na pozici 525,3 nm. Luminiscenční spektrum je obsaženo v příloze 23.

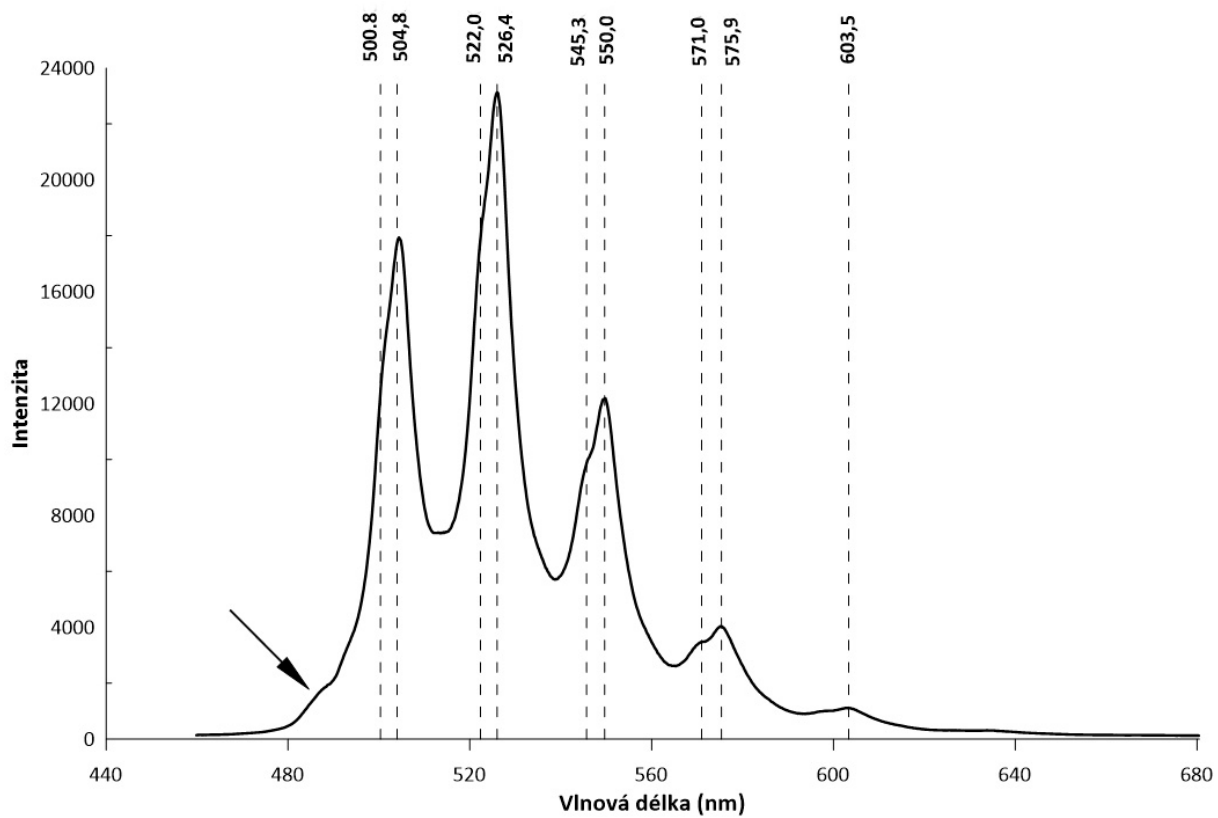
Vzorek č. 4 je tvořen radiálními drúzami krystalů metaautunitu dosahujících velikosti až 1 cm. Vzorek pochází z lokality Kirchsberg v Německu. Krystaly jsou světle zelené a neprůhledné (Obr. 21).



Obrázek 21: Fotografie vzorku č. 4 (metaautnit Kirchsberg)

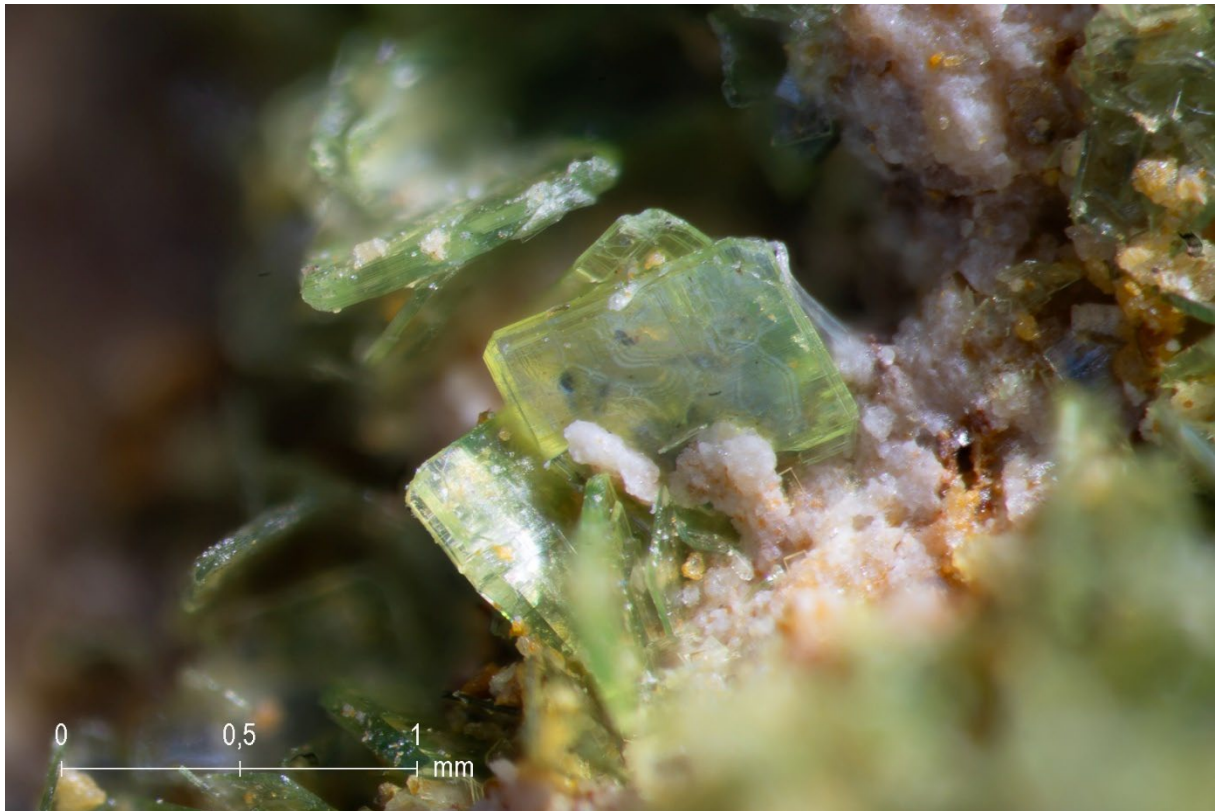
Orientační ED analýza prokázala dominantní přítomnost Ca, Ba, U a P. Rentgenová difrakce potvrdila metaautunit jako hlavní fázi, ale některé difrakční linie v záznamu byly přiřazeny metauranocircitu. Difrakční záznam s vypočtenými mřížkovými parametry je uveden v Příloze 4.

Luminiscenční spektrum vykazuje anomální dvě série maxim (Obr. 22). Nejintenzivnější maximum je na pozici 526,4 nm. Luminiscenční spektrum je v Příloze 24.



Obrázek 22: Zdvojené luminiscenční spektrum metaautunitu s příměsí metauranocircitu (vzorek 4), čárkovaně vyznačeny pozice maxim, šipka označuje maximum s nízkou intenzitou, ale nejvyšší energií - „hot band“

Vzorek č. 10 představuje dokonale omezené destičkovité krystaly metaautunitu z lokality Medvědín. Krystaly dosahují velikosti průměrně 1 mm a jsou průsvitné až průhledné. Barva je tmavě zelená (Obr. 23).



Obrázek 23: Fotografie vzorku č. 10 (metaautunit Medvědín)

Orientační ED analýza prokázala dominantní přítomnost Ca, U a P, minoritně také Sr. Rentgenová difrakce potvrdila metaautunit; difrakční záznam s vypočtenými mřížkovými parametry je uveden v Příloze 5.

Luminiscenční spektrum vykazuje 6 rozeznatelných maxim. Maximum s nejvyšší intenzitou je na pozici 524,2 nm. Luminiscenční spektrum je obsaženo v příloze 25.

Vzorek č. 11 je metaautunit pocházející z Commanderie ve Francii. Metaautunit tvoří světle zelené, neprůsvitné krystaly, dosahující velikosti až 2 mm (Obr. 24).

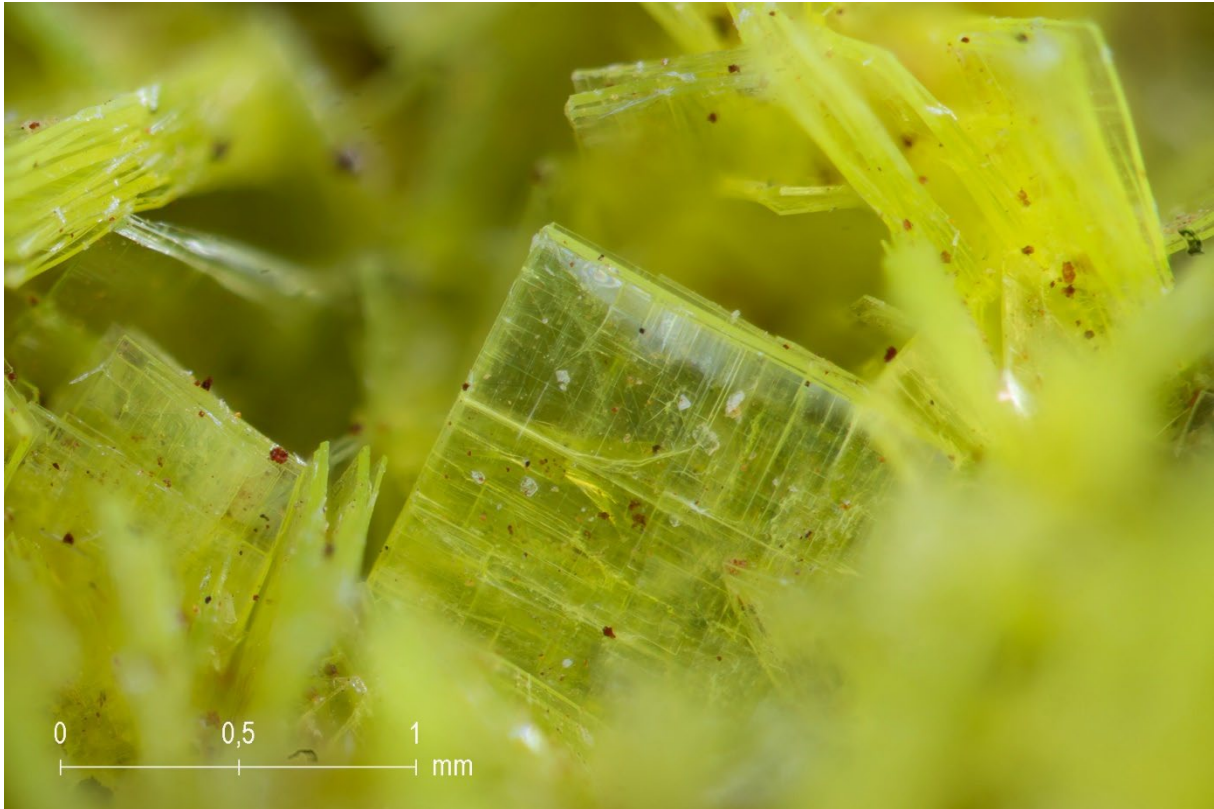


Obrázek 24: Fotografie vzorku č. 11 (metaautunit Commanderie)

Orientační ED analýza prokázala dominantní přítomnost Ca, U a P, minoritně obsahuje také As. Rentgenová difrakce potvrdila metaautunit; difrakční záznam s vypočtenými mřížkovými parametry je uveden v Příloze 6.

Spektrum je složeno z 6 energetických maxim. Z důvodu nízké intenzity nebyla nalezena pozice posledního šestého maxima. V Tab. 2 je tedy uvedeno pouze 5 maxim. Maximum s nejvyšší intenzitou je na pozici 524,4 nm. Luminiscenční spektrum je obsaženo v příloze 26.

Vzorek č. 14 je metaautunit z lokality Chotěboř. Krystaly metaautunitu jsou destičkovité a dokonale omezené. Mají světle zelenou barvu a jsou průhledné. Dosahují velikosti průměrně 2 mm (Obr. 25).

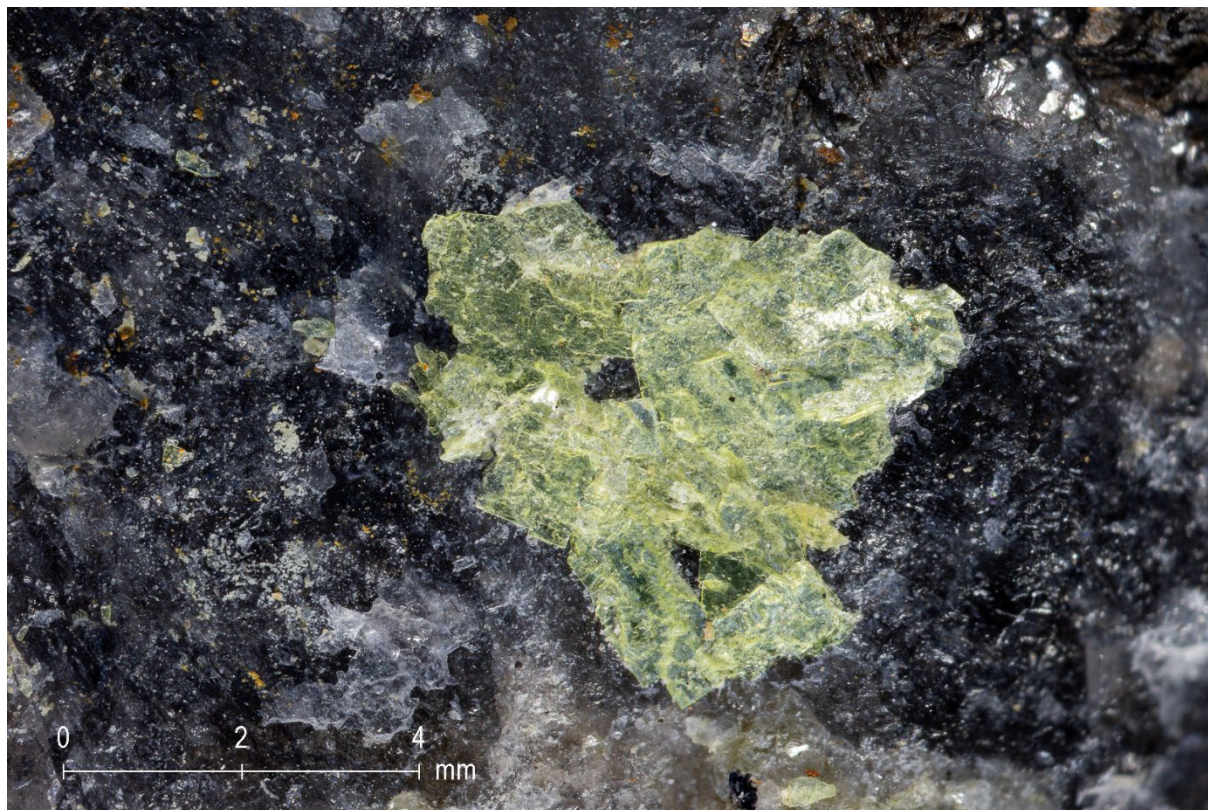


Obrázek 25: Fotografie vzorku č. 14 (metaautunit Chotěboř)

Orientační ED analýza prokázala dominantní přítomnost Ca, U a P. Rentgenová difrakce potvrdila metaautunit; difrakční záznam s vypočtenými mřížkovými parametry je uveden v Příloze 7.

Luminiscenční spektrum je složeno z 6 maxim a maximum s nejvyšší intenzitou je na pozici 524,0 nm. Luminiscenční spektrum je obsaženo v Příloze 27.

Vzorek č. 17 pochází z lokality Vysoký Kámen. Jedná se o světle zelené, neprůsvitné destičkovité krystaly. Velikost krystalů je max. 3 mm (Obr. 26).

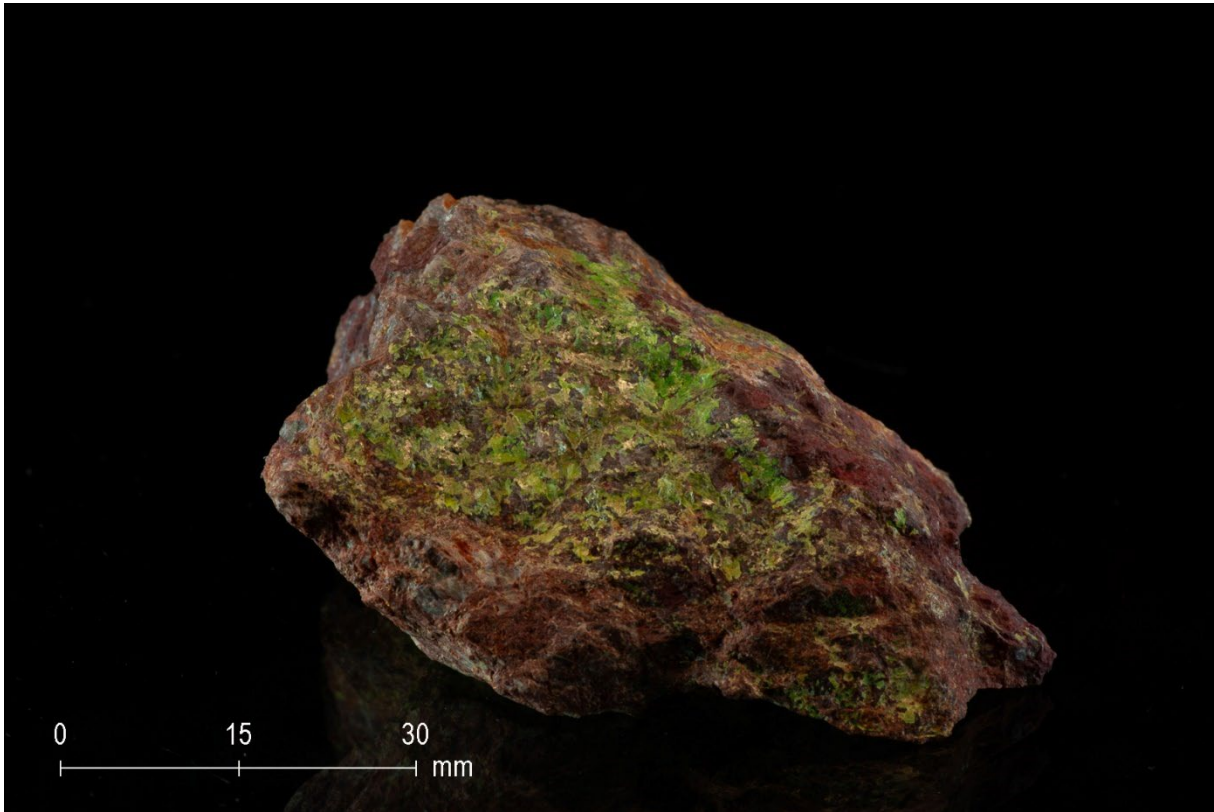


Obrázek 26: Fotografie vzorku č. 17 (metaautunit na morionu, Vysoký Kámen)

Orientační ED analýza ukázala dominantní přítomnost Ca, U a P, minoritně obsahuje také As a Ba. Rentgenová difrakce potvrdila metaautunit jako hlavní fázi, ale záznam obsahuje také difrakční linie metauranocircitu. Difrakční záznam s vypočtenými mřížkovými parametry je uveden v Příloze 8.

Luminiscenční spektrum vykazuje oproti ostatním metaautunitům anomální hodnoty s posuny do nižších vlnových délek. Spektrum je složeno z 6 maxim a maximum s nejvyšší intenzitou je na pozici 520,4 nm. Luminiscenční spektrum je v Příloze 28.

Vzorek č. 19 pochází z lokality Kladská. Makroskopicky byl tento vzorek původním nálezcem určen jako saléit, ale naše analýzy ukázaly, že se je to metaautunit. Krystaly jsou špatně omezené a narůstají na křemen. Mají tmavě zelenou barvu a jsou průsvitné. Dosahují velikosti cca 3 mm (Obr. 27).



Obrázek 27: Fotografie vzorku č. 19 (metaautunit Kladská)

Orientační ED analýza prokázala dominantní přítomnost Ca, U a P, minoritně obsahuje také As. Rentgenová difrakce potvrdila metaautunit; difrakční záznam s vypočtenými mřížkovými parametry je uveden v Příloze 9.

Luminiscenční spektrum je složeno z 6 maxim. Maximum s nejvyšší intenzitou je na pozici 525,5 nm. Luminiscenční spektrum je obsaženo v Příloze 29.

Vzorek č. 20 pochází z lokality Kladská a makroskopicky byl tento vzorek původním nálezcem určen také jako saléit. Naše analýzy ukázaly, že je to metaautunit. Vzorek je tvořen průměrně 1 mm velkými, světle zelenými krystaly. Krystaly jsou dobře omezené. Často jsou pokryty hnědými povlaky, pravděpodobně hydratovanými oxidy železa (Obr. 28).



Obrázek 28: Fotografie vzorku č. 20 (metaautunit Kladská)

Orientační ED analýza prokázala dominantní přítomnost Ca, U a P. Rentgenová difrakce potvrdila metaautunit; některé difrakční linie byly přiřazeny metauranocircitu; difrakční záznam s vypočtenými mřížkovými parametry je uveden v Příloze 10.

Luminiscenční spektrum je tvořeno 6 energetickými maximy. Z důvodu nízké intenzity nebyla nalezena pozice posledního maxima. V Tab. 2 je tedy uvedeno pouze 5 maxim. Luminiscenční spektrum je v Příloze 30.

6.2 Schröckingerit

Pro výzkum bylo použito celkem 5 vzorků schröckingeritu z lokalit Jáchymov, Příbram a Vrchoslav. U všech vzorků bylo analytickými metodami prokázáno, že je to schröckingerit, přestože schröckingerit vytváří agregáty v těsném srůstu s jinými minerály, což znesnadňuje jeho separaci. Luminiscenční spektra jsou velmi charakteristická. Oproti metaautunitu se vyznačují přítomností většího množství energetických maxim. Spektra schröckingeritů vykazují 8-9 rozeznatelných maxim. Pozice maxima s nejvyšší intenzitou je poměrně stabilní, v rozmezí 505,3 – 506,0 nm (Tab.3). Toto nejvíce intenzivní maximum je vždy páté v pořadí podle narůstající vlnové délky.

Anomální luminiscenční spektrum vykazuje vzorek č. 5 – schröckingerit z Jáchymova. Některá maxima zde vykazují zdvojený charakter (Obr. 30). V důsledku toho zde bylo rozeznáno 11 maxim.

Tabulka 3: Luminiscenční maxima schröckingeritu; první sloupec: čísla vzorků podle tab. 1; pořadí maxim podle vzrůstající vlnové délky

Číslo vzorku	Pořadí energetického maxima	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
5	Vlnová délka [nm]	466,1	470,0	484,2	489,0	505,5	527,9	552,2	579,4	610,0	643,1	680,4
	Relativní intenzita	11,2	3,4	90,8	27,8	100	57,0	20,1	5,5	1,3	0,2	0,001
6	Vlnová délka [nm]	465,7		483,7	488,2	505,3	527,8	552,1	579,6	610,0	642,1	
	Relativní intenzita	14,2		92,2	41,4	100	55,1	19,0	5,0	1,4	0,2	
7	Vlnová délka [nm]	466,1		484,9		505,5	527,9	552,2	579,4	610,0	641,7	
	Relativní intenzita	10,9		81,7		100	59,1	21,1	5,8	1,5	0,004	
9	Vlnová délka [nm]	466,1		484,7		505,4	527,9	552,2	579,3	609,9	643,0	678,0
	Relativní intenzita	17,6		95,9		100	54,9	18,7	4,5	1,1	0,02	0,007
13	Vlnová délka [nm]	466,2		484,8		505,3	527,8	552,2	579,5	609,8	643,3	
	Relativní intenzita	14,5		95,0		100	55,8	19,5	5,2	1,2	0,1	

6.2.1 Popis jednotlivých vzorků schröckingeritu

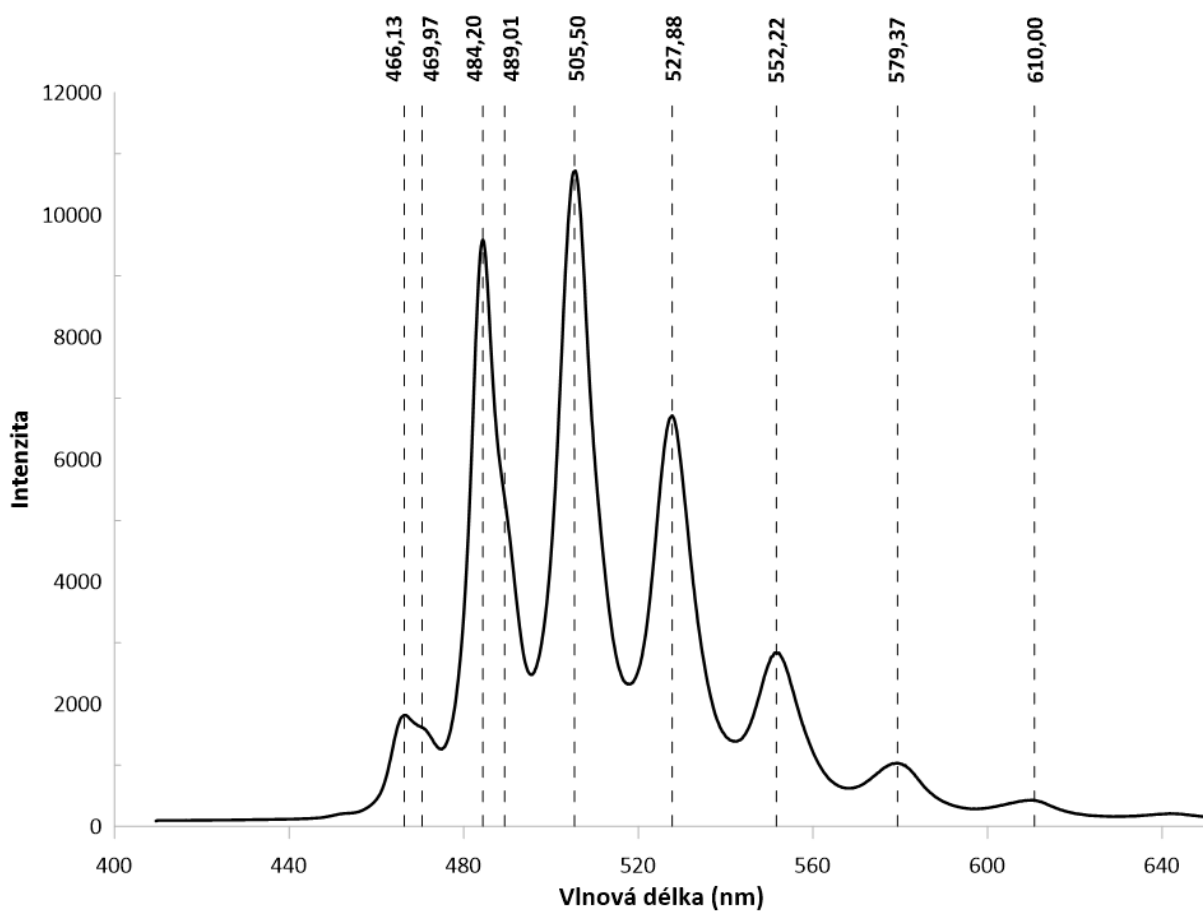
Vzorek č. 5 je schröckingerit z Jáchymova. Schröckingerit vytváří žluté kulovité agregáty o průměru až 3 mm, složené z krystalů o rozměrech řádově desetin mm. Součástí agregátů, na jejich povrchu a v části na kontaktu s horninovou podložkou, jsou krystaly sádrovce a kalcitu (Obr. 29).



Obrázek 29: Fotografie vzorku č. 5 (schröckingerit Jáchymov)

Orientační ED analýza prokázala dominantní přítomnost Ca, U, S a Na. Rentgenová difrakce potvrdila schröckingerit. Některé difrakční linie byly přiřazeny liebigitu; difrakční záznam s vypočtenými mřížkovými parametry je uveden v Příloze 11.

Luminiscenční spektrum je oproti ostatním záznamům anomální přítomností zdvojených maxim. Pozorovatelné je to u prvního a druhého maxima (Obr. 30). Spektrum obsahuje celkem 11 maxim. Maximum s nejvyšší intenzitou je na pozici 505,50 nm. Luminiscenční spektrum je v Příloze 31.



Obrázek 30: Luminiscenční spektrum schrockingeritu (vzorek č. 5); čárkovaně vyznačeny pozice maxim

Vzorek č. 6 je schröckingerit z lokality Bukov. Agregáty mají klasický sférický tvar a složené jsou z krystalů o rozměrech max 0,3 mm. Mají čířkově zelenou barvu a asociují s karbonáty (Obr. 31).



Obrázek 31: Fotografie vzorku č. 6 (schröckingerit Bukov)

Orientační ED analýza prokázala dominantní přítomnost Ca, Na, U, S a F. Rentgenová difrakce potvrdila schröckingerit; difrakční záznam s vypočtenými mřížkovými parametry je uveden v Příloze 12.

Spektrum vykazuje 9 maxim a jejich pozice jsou srovnatelné s ostatními spektry. Druhé maximum vykazuje zdvojený charakter. Maximum s nejvyšší intenzitou se nachází na pozici 505,3 nm. Luminiscenční spektrum je v Příloze 32.

Vzorek č. 7 je schröckingerit z Jáchymova. Vytváří typické sférické agregáty o velikosti cca 1,5 mm. Jsou složeny z čízkově zelených krystalů o velikosti řádově desetin mm. Asociuje s kalcitem (Obr. 32).



Obrázek 32: Fotografie vzorku č. 7 (schröckingerit Jáchymov)

Orientační ED analýza prokázala dominantní přítomnost Ca, Na, U, S a F. Rentgenová difrakce potvrdila schröckingerit; difrakční záznam s vypočtenými mřížkovými parametry je uveden v Příloze 13.

Luminiscenční spektrum vykazuje 8 maxim. Maximum s nejvyšší intenzitou je na pozici 505,5 nm. Luminiscenční spektrum je v Příloze 33.

Vzorek č. 9 (obr. 33) pochází z lokality Vrchoslav. Schröckingerit vytváří zelené agregáty o velikosti průměrně 1 mm. Velikost krystalů je v řádu desetin mm.



Obrázek 33: Fotografie vzorku č.9 (schröckingerit Vrchoslav)

Orientační ED analýza prokázala dominantní přítomnost Ca, Na, U, S a F. Rentgenová difrakce potvrdila schröckingerit; difrakční záznam s vypočtenými mřížkovými parametry je uveden v Příloze 14.

Luminiscenční spektrum vykazuje 9 maxim. Maximum s nejvyšší intenzitou je na pozici 505,4 nm. Luminiscenční spektrum je v Příloze 34.

Vzorek č. 13 (Obr. 34) pochází z Příbrami. Schröckingerit vytváří sférické agregáty z jemných krystalů o velikosti desetin mm. Barva krystalů je čízkově zelená. Narůstá na částečně zvětralý povrch uranonosného antraxolitu.



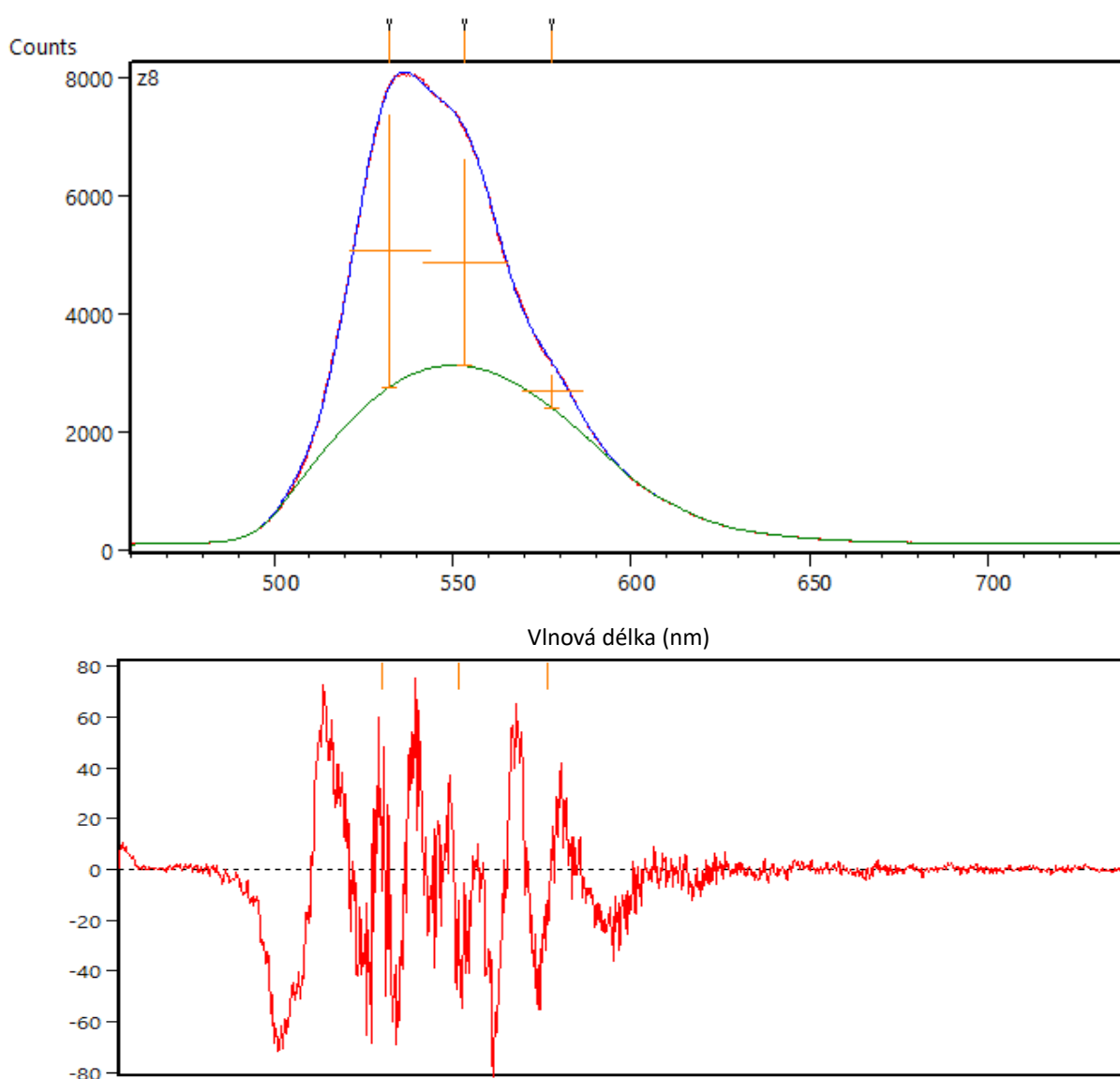
Obrázek 34: Fotografie vzorku č. 13 (schröckingerit Příbram)

Orientační ED analýza prokázala dominantní přítomnost Ca, Na, U, S a F. Rentgenová difrakce potvrdila schröckingerit; difrakční záznam s vypočtenými mřížkovými parametry je uveden v Příloze 15.

Luminiscenční spektrum je charakteristické a je složené z 8 maxim. Maximum s nejvyšší intenzitou se nachází na pozici 505,3 nm. Luminiscenční spektrum je v Příloze 35.

6.3 Natrozippeit

Pro výzkum byly vybrány 3 vzorky natrozippeitu z lokalit Jáchymov a Příbram. U všech tří vzorků bylo analytickými metodami potvrzeno, že je to natrozippeit. Luminiscenční spektra natrozippeitu jsou oproti metaautunitu, schröckingeritu a saléitu odlišné. Spektrum totiž nevykazuje izolovaná maxima, ale pouze jeden asymetrický široký pás (Obr. 37). Podle jeho tvaru lze tušit pozice tří maxim, z nichž je křivka složena, ale jejich přesnější pozice lze nalézt až dekonvolucí a profilovým fitováním (Obr. 35). Energetická maxima na stejné pozici nevykazují podobnou intenzitu (Tab. 4)



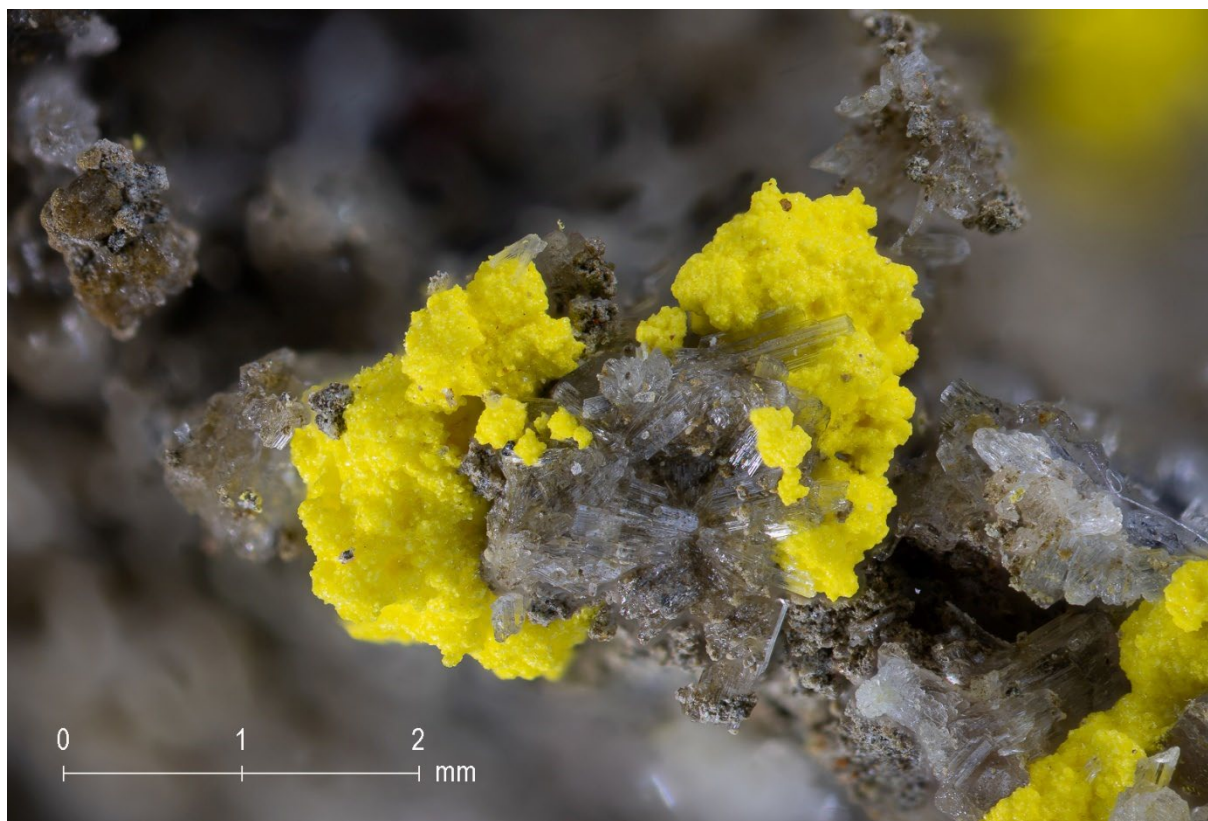
Obrázek 35: Náhled profilového fitování vzorku č. 8 v Highscore Plus; červeně měřený profil, modře fitovaný profil; ve spodní části rozdílová křivka profilového fitování

Tabulka 4: Luminiscenční maxima natrozipeitu; první sloupec čísla vzorků podle tab. 1; pořadí podle vzrůstající vlnové délky

Číslo vzorku	Pořadí energetického maxima	1	2	3
8	Vlnová délka [nm]	532,3	553,2	577,6
	Relativní intenzita	100	76,2	12,3
12	Vlnová délka [nm]	533,1	552,4	578,7
	Relativní intenzita	83,0	100	13,8
18	Vlnová délka [nm]	532,6	552,2	577,3
	Relativní intenzita	100	60,8	14,6

6.3.1 Popis jednotlivých vzorků natrozipeitu

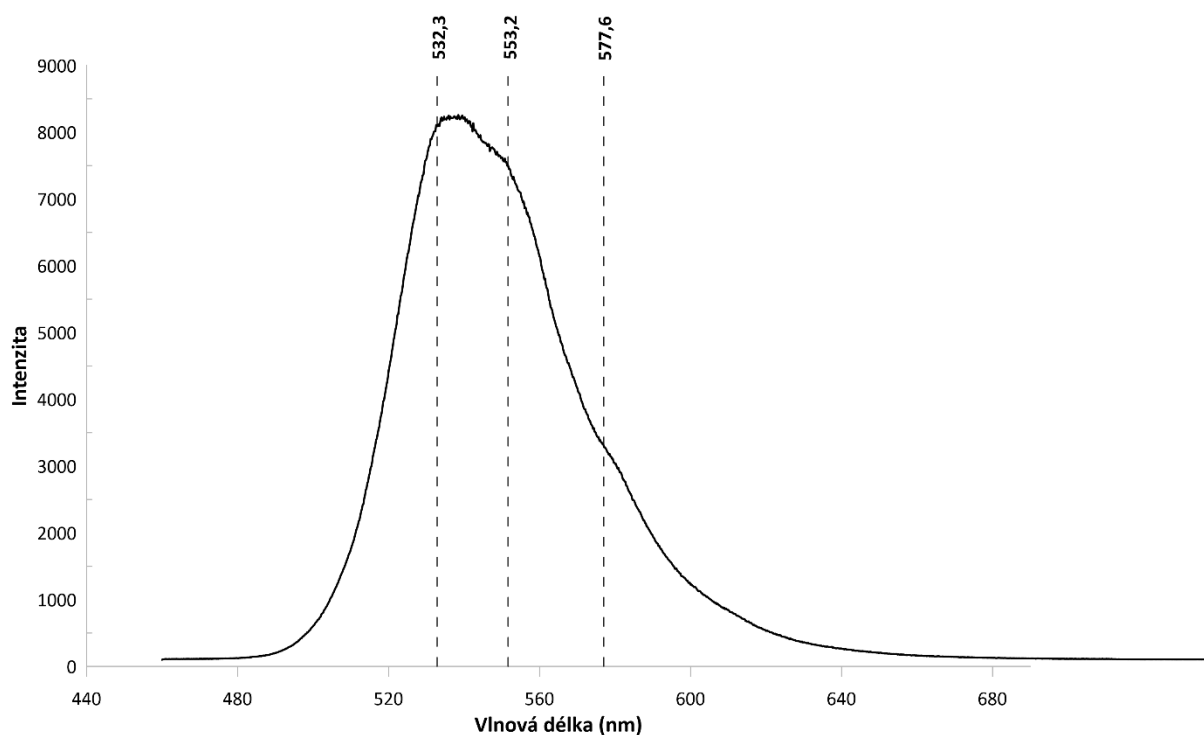
Vzorek č. 8 je natrozipeit z Jáchymova. Natrozipeit vytváří světle žluté hrudkovité agregáty složené z mikroskopických krystalů asociujících se sádrovcem. Agregáty dosahují velikosti průměrně 1 mm (Obr. 36).



Obrázek 36: Fotografie vzorku č. 8 (natrozipeit Jáchymov)

Orientační ED analýza prokázala dominantní přítomnost Na, U a S. Rentgenová difrakce potvrdila natrozippeit; difrakční záznam s vypočtenými mřížkovými parametry je uveden v Příloze 16.

Luminiscenční spektrum má tvar křivky složené ze tří maxim. Pozice maxima s nejvyšší intenzitou je 532,3 nm. Luminiscenční spektrum je v Příloze 36.



Obrázek 37: Luminiscenční spektrum natrozippeitu (vzorek č. 18); čárkovaně vyznačeny pozice maxim

Vzorek č. 12 pochází z Příbrami. Natrozippeit vytváří hrudkovité agregáty složené z mikroskopických krystalů. Agregáty natrozippeitu narůstají na uranonosný antraxolit. Natrozippeit má žlutou až oranžovou barvu a agregáty dosahují velikosti 1 mm (Obr. 38).



Obrázek 38: Fotografie vzorku č. 12 (natrozippeit Příbram)

Orientační ED analýza prokázala dominantní přítomnost Na, U a S. Rentgenová difrakce potvrdila natrozippeit; difrakční záznam s vypočtenými mřížkovými parametry je uveden v Příloze 17.

Luminiscenční spektrum je velmi podobné ostatním spektrům natrozippeitu. Složená křivka je tvořena třemi hůře rozeznatelnými maximy. Pozice maxima s nejvyšší intenzitou je 533,1 nm. Luminiscenční spektrum je v Příloze 37.

Vzorek č. 18 je natrozippeit z Příbrami. Natrozippeit narůstá na křemen a asociuje se sádrovcem. Agregáty jsou sférické a světle žluté. Dosahují velikosti cca 1 mm (Obr. 39).



Obrázek 39: Fotografie vzorku č. 18 (natrozippeit Příbram)

Orientační ED analýza prokázala dominantní přítomnost Na, U a S, minoritně také Mg. Rentgenová difrakce potvrdila natrozippeit; difrakční záznam s vypočtenými mřížkovými parametry je uveden v Příloze 18.

Luminiscenční spektrum je podobné ostatním spektrům natrozippeitu. Křivka je tvořena třemi špatně rozeznatelnými maximy. Maximum s nejvyšší intenzitou je na pozici 532,6 nm. Luminiscenční spektrum je v Příloze 38.

6.4 Saléit

Pro výzkum byly vybrány celkem 4 vzorky saléitu. U dvou z nich se analytickými metodami prokázalo, že je to ve skutečnosti metaautunit. Celkem tedy byly k dispozici pouze 2 vzorky saléitu z lokality Medvědín. Luminiscenční spektra saléitu jsou podobná spektrům metaautunitu

, ovšem polohově posunutá. Oproti metaautunitu ale vykazují posun do nižších vlnových délek (Tab.5). Stejně jako u metaautunitu se objevuje maximum s nízkou intenzitou v oblasti nízkých vlnových délek (Obr. 41), jehož pozici nelze s dostatečnou přesností určit, proto není uvedeno v přehledové tabulce.

Tabulka 5: Luminiscenční maxima saléitu; první sloupec čísla vzorků podle tab. 1; pořadí podle vzrůstající vlnové délky

Číslo vzorku	Pořadí energetického maxima	1	2	3	4	5	6	7
15	Vlnová délka [nm]	499,9	521,2	544,8	570,6	598,1		
	Relativní intenzita	74,8	100	45,8	15,5	1,8		
16	Vlnová délka [nm]	499,0	521,1	544,3	569,9	597,7	611,0	657,0
	Relativní intenzita	91,1	100	47,9	12,3	1,5	0,7	0,4

6.4.1 Popis jednotlivých vzorků saléitu

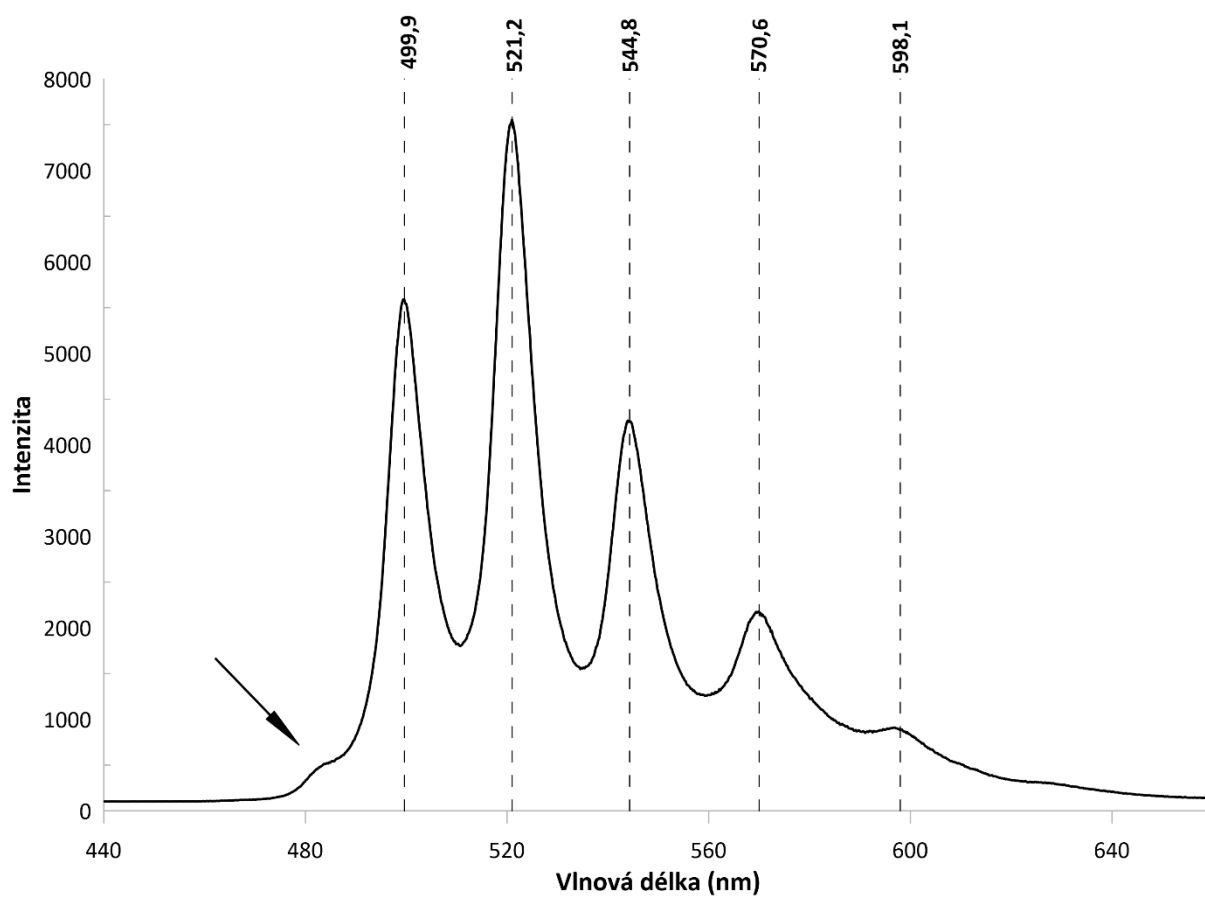
Vzorek č. 15 je saléit z Medvědína. Saléit tvoří olivově zelené, destičkovité krystaly, dosahující velikosti okolo 1 mm. Na saléit narůstají drobné krystaly torbernitů (Obr. 40), který je přítomen i v difrakčním záznamu.



Obrázek 40: Fotografie vzorku č. 15 (saléit Medvědína)

Orientační ED analýza prokázala dominantní přítomnost Mg, U a P. Rentgenová difrakce potvrdila saléit; difrakční záznam s vypočtenými mřížkovými parametry je uveden v Příloze 19.

Luminiscenční spektrum je složeno z 5 maxim. Maximum s nejvyšší intenzitou je na pozici 521,2 nm. Luminiscenční spektrum je v Příloze 39.



Obrázek 41: Luminiscenční spektrum saléitu (vzorek č. 15); čárkovaně vyznačeny pozice maxim; šipka označuje maximum s nízkou intenzitou, ale s nejvyšší energií – „hot band“

Vzorek č. 16 je saléit z Medvědína. Vytváří olivově zelené krystaly o velikosti průměrně 1 mm. Nachází se v asociaci s torbernitem (Obr. 42).



Obrázek 42: Fotografie vzorku č. 16 (saléit Medvědína)

Orientační ED analýza prokázala dominantní přítomnost Mg, U a P, minoritně také As. Rentgenová difrakce potvrdila saléit; difrakční záznam s vypočtenými mřížkovými parametry je uveden v Příloze 20.

Luminiscenční spektrum je složeno z 6 maxim. Maximum s nejvyšší intenzitou se nachází na pozici 521,1 nm. Luminiscenční spektrum je v Příloze 40.

6.5 Statistické zhodnocení pozic luminiscenčních energetických maxim

Pro lepší představu o variabilitě naměřených dat byly vytvořeny tabulky se základními statistickými veličinami pro metaautunit (Tab. 6), schröckingerit (Tab. 7), Natrozippeit (Tab. 8) a saléit (Tab. 9). Tyto hodnoty byly vypočteny pro tři nejintenzivnější energetická maxima luminiscenčních spekter. Maxima jsou v tabulkách číslována podle Tab. 3 (metaautunit), Tab. 4 (schröckingerit), Tab. 5 (natrozippeit) a Tab. 6 (saléit). Výjimkou je natrozippeit, jehož spektrum vykazuje maxima na podobné pozici, ale s rozdílnými intenzitami. Maxima jsou v tomto případě seřazena podle vzrůstající vlnové délky.

V případě metaautunitu nebyly zahrnuty do výpočtů vzorky č. 4 a č. 17, jelikož vykazují anomální odlehle hodnoty vlivem příměsi RTG difrakcí prokázaného metauranocircitu.

Tabulka 6: Základní statistické veličiny hlavních luminiscenčních maxim metaautunitu; pořadí maxim podle Tab.2; hodnoty [nm]

Pořadí maxima	Průměr	Medián	Rozptyl	Směrodatná odchylka
4	525,1	525,4	0,51	0,71
2	503,5	503,6	0,50	0,71
6	549,1	549,3	0,50	0,71

Tabulka 7: Základní statistické veličiny hlavních luminiscenčních maxim schröckingeritu; pořadí maxim podle Tab 3; hodnoty [nm]

Pořadí maxima	Průměr	Medián	Rozptyl	Směrodatná odchylka
5	505,4	505,4	0,005	0,07
3	484,4	484,7	0,19	0,44
6	527,8	527,9	0,004	0,06

Tabulka 8: Základní statistické veličiny hlavních luminiscenčních maxim natrozippeitu; pořadí maxim podle Tab 4; hodnoty [nm]

Pořadí maxima	Průměr	Medián	Rozptyl	Směrodatná odchylka
1	532,7	532,6	0,11	0,33
2	552,6	552,4	0,19	0,44
3	577,9	577,6	0,36	0,60

Tabulka 9: Základní statistické veličiny hlavních luminiscenčních maxim saléeitu; pořadí maxim podle Tab. 5; hodnoty [nm]

Pořadí maxima	Průměr	Medián	Rozptyl	Směrodatná odchylka
2	521,2	521,2	0,002	0,05
1	499,5	499,5	0,002	0,44
3	570,3	570,3	0,11	0,34

Z tohoto jednoduchého rozboru vyplývá, že vlnové délky emitovaného luminiscenčního záření jsou u různých skupin minerálů uranuly velmi rozdílné. Vizuální podobnost spekter stejného minerálu byla potvrzena a dokládají jí nízké hodnoty rozptylu i směrodatných odchylek odpovídajících si maxim. Velmi podobná jsou si spektra obou členů minerálů skupiny autunitu, tj. metaautunitu a saléeitu. Vlnové délky jejich nejintenzivnějšího luminiscenčního maxima jsou i po odečtení a přičtení 3σ stále vzdáleny ještě o 1,92 nm a nelze je tak zaměnit.

7 Diskuse

7.1 Interpretace luminiscenčních spekter

Interpretace luminiscenčních spekter není triviální úkol ani s dnešními pokročilými technologiemi luminiscenční spektroskopie. Dodnes neexistuje jednotný názor na původ luminiscenčního spektra. Je zřejmé, že luminiscence je zapříčiněna elektronovými přeskoky mezi energetickými hladinami, ale výsledné spektrum ovlivňuje řada faktorů. Jedním z nich jsou vibrační stavy molekul. Jejich interpretací pomocí luminiscenčního spektra v kombinaci s Ramanovým spektrem se dnes zabývá řada autorů (více v kapitole 4.1.1. „Spojitost luminiscence uranylu a vibračních stavů“). Mnoho prací se pokouší vysvětlit jednotlivé fenomény (zhášení luminiscence, pozici a tvar energetických maxim) pomocí ligandů, které se váží na uranyl, případně pomocí struktury krystalické látky. Většina z těchto interpretací ale dodnes zůstává na úrovni hypotéz.

Interpretace luminiscenčních spekter je založena zejména na znalosti vibračních stavů uranylu, jelikož přímo ovlivňují výsledný tvar křivky luminiscenčního spektra. Tato interpretace je pokusem o korelaci luminiscenčních spekter a vibračních stavů $(\text{UO}_2)^{2+}$, jak je vysvětleno v kapitole 4.1.1. „Spojitost luminiscence uranylu a vibračních stavů“. V případě fosfátů uranylu byla luminiscenční spektra interpretována Massuyeau et al. (2015) a Massuyeau et al. (2017). Luminiscenční spektra saléieitu měřená v této práci (Obr. 41) odpovídají spektru publikovaném v Massuyeau et al. (2015). Charakter spektra odpovídá pravděpodobně symetrickému natahování vazeb O – U – O, jak je uvedeno v Massuyeau et al. (2015). Metaautunit nebyl ve výše zmiňovaných studiích zařazen. Měřená spektra metaautunitu v této práci vykazují stejnou „hřebenovou“ strukturu jako saléit a metatorbernit v práci Massuyeau et al. (2015) (obr. 4). To potvrzuje, že fosfáty uranylu, včetně metaautunitu, mají stejný nebo velmi podobný styl vibrací uranylového kationtu. Spektra se stejnou strukturou můžeme nalézt i v práci Wang et al. (2005).

V práci Massuyeau et al. (2015) se píše o tzv. hot-bands. Jsou to maxima s nízkou intenzitou v oblasti vysokých energií. Tato maxima byla zaznamenána i ve spektrech metaautunitu a saléieitu měřených v této práci (Obr. 22 a 41). Jejich nízká intenzita a částečné překrytí následujícím maximem však znemožňuje určit přesněji jejich polohu. Podle Massuyeau et al. (2015) jsou tyto hot-bands přiřazeny symetrickému natahování vazby U – O excitovaného uranylu, což dokládají vzdálenosti tohoto maxima od nejbližšího dalšího maxima. Tato hodnota

údajně odpovídá energii symetrické vibrace U – O excitovaného uranylu. Toto tvrzení ale lze považovat za značně spekulativní. Frankland et al. (2022), Colmenero et al. (2018) a Wang et al. (2005), kteří se zabývali interpretací vibračních stavů minerálů uranylu na základě Ramanova a luminiscenčního spektra, většinou tuto interpretaci neuvádějí, přestože se podobná maxima objevují v jejich luminiscenčních spektrech.

Interpretace luminiscenčních spekter na základě vibračních stavů molekul se neomezují pouze na minerály. Např. Oher et al. 2021 se zabývají charakteristikou vibračních stavů $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L})_2$ (L = H_2O nebo DEiBA) v roztoku (DEiBA = N,N-di-(ethyl- 2-hexyl)isobutyramid). Porovnávají cis a trans uspořádání molekuly a zkoumají vliv na její luminiscenční spektrum v obou médiích. Mění se pouze intenzita luminiscence, nikoli však vlnová délka.

S měnícím se kationtem na hlavní pozici skupiny metaautunitu se posouvá celé spektrum do vyšších nebo nižších vlnových délek. To potvrzuje měření spektra metaautunitu a saléeitu v této práci, kdy průměrná pozice maxima s nejvyšší intenzitou je 525,1 v případě metaautunitu a 521,2 u saléeitu. Tomuto odporuje tvrzení Gorobets a Sidorenko (1974), kteří uvádějí, že vliv hlavních kationtů je na hranici rozlišitelnosti. Matkovskiy et al. (1981) už ale uvádí rozdíly mezi spektry fosfátů uranocircitu a metaautunitu, které se liší právě hlavním kationtem, přičemž uranocircit vykazuje posun do vyšších vlnových délek. Také Massuyeau et al. (2015) uvádí rozdíly mezi saléeitem, metatorbernittem a uranocircitem. Z měření provedených v této práci a z dat z dostupné literatury lze interpretovat vztah velikosti kationtu a vlnové délky centrálního maxima. Se zvětšujícím se iontovým poloměrem se spektra posouvají do delších vlnových délek: 521,2 nm saléeit (hořčík), 525,1 nm metaautunit (vápník), 527,0 nm uranocircit (baryum) (hodnota pro uranocircit převzata z Massuyeau et al. (2015)).

Gorobets a Sidorenko (1974) zaznamenali rozdíl mezi spektry syntetického metaautunitu a přírodního vzorku s nedokonalou strukturou. Spektra měřená v této práci se ale neshodují se spektrem přírodního metaautunitu uváděného v práci Gorobets a Sidorenko (1974). Na rozdíl od Gorobets a Sidorenko (1974) není známý přesný empirický vzorec minerálů použitých v této práci. Proto nelze naše spektra srovnat se spektry uváděnými Gorobets a Sidorenko (1974) a jejich tvrzení tak nelze jednoznačně zpochybnit. Ale i přesto v této práci nebyl zaznamenán žádný rozdíl mezi spektry autunitů, jejichž struktura nejspíše také není dokonalá. Tento fakt neukazuje na jakoukoliv souvislost výskytu více sérií maxim s dokonalostí struktury, jak uvádějí Gorobets a Sidorenko (1974). Novější práce Massuyeau et al. (2015), Massuyeau et al. (2017)

a Wang et al. (2005) také nespojují luminiscenci s dokonalostí krystalové struktury, ale spíše s přítomností různých komponent v kontaktu s uranylem, které mění jeho vibrační stavy, což je vysvětlení mnohem pravděpodobnější.

Na rozdíl od dostupné literatury, ve které jsou uvedena luminiscenční spektra metaautunitu, byl v této práci zaznamenán fenomén „zdvojených maxim“. Gorobets a Sidorenko (1974) a Gorobets et al. (1976) uvádějí spektra, která obsahují dvě série stejně vzdálených maxim, která vysvětlují rozdíly ve struktuře metaautunitu (obr. 3). Maxima publikovaného spektra, na rozdíl od spektra měřeného v této práci (obr. 22), jsou ale zřetelně oddělená bodem lokálního minima. Naším výzkumem však docházíme k jednoduššímu vysvětlení: Pravděpodobnější je v případě spektra vzorku č. 4 přítomnost samostatné fáze uranocircitu. Difrakční linie uranocircitu jsou prokazatelně v RTG difrakčním záznamu vzorku č. 4 (Příloha 4). Podobné vysvětlení je možné i u vzorku č. 17, který vykazuje oproti ostatním metaautunitům anomální odlehle hodnoty. Metauranocirit byl identifikován v RTG difrakčním záznamu i tohoto vzorku. Na rozdíl od vzorku č. 4 ale není možné provést dekonvoluci maxim (spektrum neobsahuje viditelně zdvojená maxima). To může být způsobeno poměrem jednotlivých fází. Pokud je příměsí méně, nemusí spektrum vykazovat viditelně zdvojená maxima, ale může ovlivňovat výslednou polohu maxima, které je ve skutečnosti konvolucí dvou energetických maxim. Frankland et al. (2022) také zmiňují zdvojené maximum, ale označují ho za charakteristický znak uranofánu. V této práci byla zdvojená maxima zaznamenána pouze u jednoho z deseti vzorků metaautunitu, proto je jasné, že anomální maxima patří metaautunitu s příměsí jiného minerálu ze skupiny autunitu. Příměs metauranocircitu může být důvodem pro asymetrický tvar maxim vzorku č. 20. Difrakční linie metauranocircitu byly nalezeny i v RTG difrakčním záznamu vzorku č. 20.

V případě natrozippeitu je charakter luminiscenčního spektra podle Gorobets et al. (1976) vysvětlován přítomností (OH)⁻. Toto tvrzení ale není podloženo dostatečnými argumenty. Při 298 K vykazuje konvoluci několika maxim a při ochlazení na 77 K se objevují ve spektru jasně rozeznatelné struktury (Gorobets, Sidorenko 1974). Spektrum natrozippeitu v této práci bylo interpretováno jako konvoluce 3 maxim (obr. 35 a 37). Jednotlivá maxima však nelze identifikovat podle lokálního minima mezi dvěma vrcholy, ale pouze dekonvolucí sumárního maxima.

Luminiscenční spektra schröckingeritu vykazují dobře detekovatelná maxima a jejich pozice lze nalézt i v oblastech vyšších vlnových délek. Spektra schröckingeritu vykazují minimálně o dvě rozeznatelná maxima více než metaautunit. Ostrý charakter maxim je vysvětlován symetrií struktury schröckingeritu (Gorobets et al. 1976). Toto vysvětlení je ale pochybné, neboť dnes je již zřejmé, že schröckingerit je triklinický, zatímco v čase publikování tohoto článku byl považován ještě za hexagonální a později za monoklinický.

Spektrum vzorku č. 5 vykazuje zdvojená maxima. V případě vzorku č. 5 je zřejmým vysvětlením příměs dalšího karbonátu uranylu – liebigitu, který se objevuje i v RTG difrakčním záznamu.

7.2 Možnosti analytického využití

Fotoluminiscence a časově rozlišitelné spektroskopie se dnes běžně využívá při detekci a identifikaci prvků vzácných zemin přítomných v minerálech (Gaft et al. 2005). Některé práce, např. Panczer et al. (1998) a Gaft et al. (2005), připouští využití fotoluminiscenčních vlastností minerálů uranylu pro jejich částečnou identifikaci nebo pomocnou metodu při jejich identifikaci. Na rozlišení jednotlivých morfologicky podobných minerálů uranylu se zaměřili např. Frankland et al. (2022), když studovali spektra uranofánu a β -uranofánu. Jak již bylo uvedeno v kapitole 4.1 „Luminiscence minerálů uranylu“, lze základní luminiscenční vlastnosti rozdělit podle aniontových skupin (Gaft et al. 2005).

Podle pozorování provedených v rámci této práce se vlnová délka metaautunitu a schröckingeritu výrazně liší. Tento rozdíl je snadno pozorovatelný pouhým okem jako barva luminiscence, zvláště při současném pozorování obou vzorků. To koresponduje s výše uvedeným hrubým rozdělením minerálů do jednotlivých skupin, kdy karbonáty a sulfáty vykazují spíše namodralou luminiscenci a fosfáty zelenou až žlutozelenou. V případě autunitu a schröckingeritu lze rozdíl definovat posunem centrálního maxima o nejvyšší intenzitě. U metaautunitu je tato pozice průměrně 525,1 nm a u schröckingeritu 505,4 nm. Spektra tedy vykazují posun o řádově 20 nm. Toho lze snadno využít pro odlišení těchto dvou minerálů. Samozřejmě není vyloučena záměna schröckingeritu za jiný minerál, zejména ze skupiny karbonátů.

V případě saléeitu a metaautunitu je situace komplikovanější. Průměrná pozice centrálního maxima saléeitu je 521,2 nm a u metaautunitu to je 525,1. Nejvyšší naměřená hodnota u saléeitu je 521,2 a nejnižší hodnota u metaautunitu je 524,0. V tomto případě je rozdíl

pouhých 2,8 nm, přičemž s centrálním maximem se stejným způsobem posouvají ostatní maxima. Vzhled a charakter spektra je u těchto dvou minerálů prakticky identický, a proto je nelze rozeznat ani podle tvaru maxim, počtu maxim, nebo pořadí maxim podle intenzity. Rozdíl je ale přesto měřitelný a rozlišení těchto dvou minerálů je možné. Je samozřejmě nutné mít na paměti, že existuje možnost, že některý minerál má stejnou nebo podobnou pozici centrálního maxima jako některý z této dvojice. V případě, že tento jiný minerál je ze skupiny autunitu, je možné, že neznámý minerál má podobný tvar křivky spektra a tvar maxim. Vyloučení této možnosti záměny by vyžadovalo další výzkum. Pokud by to však nebyl fosfát uranilu, záměna by byla téměř vyloučena. Situace, kdy by daný minerál měl stejné pozice maxim i jejich tvar, je nepravděpodobná.

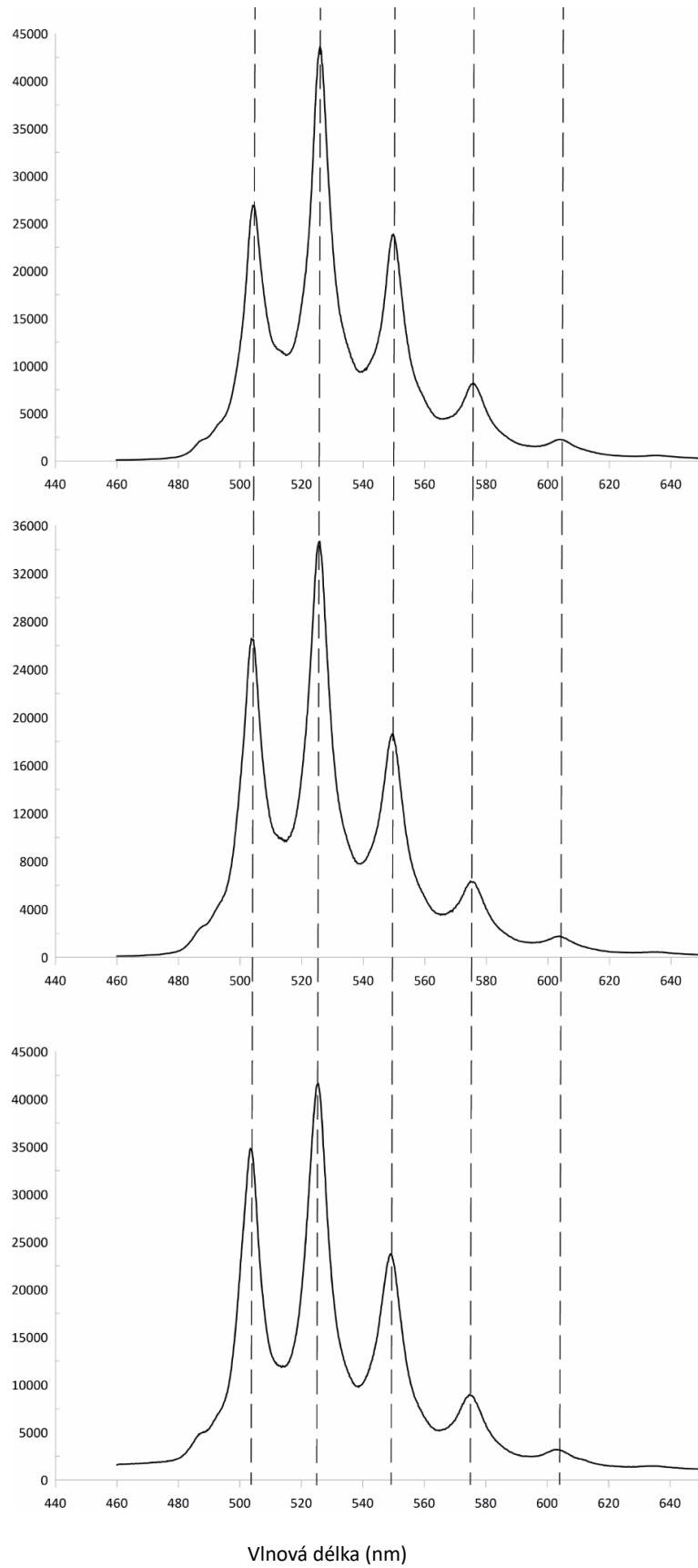
Rozlišení natrozippeitu je možné zejména na základě tvaru křivky spektra. Jako jediný ze čtyř zkoumaných fází nevykazuje izolovaná maxima, což může být bráno jako jeho charakteristický znak (obr. 37). Pokud by však metoda byla založena na porovnávání pozic centrálního maxima nebo ostatních maxim, možnost identifikace by se výrazně snížila. Existence tří maxim je pouze interpretována a automatické procedury vyhodnocovacích programů mají problém s nalezením jejich pozic. Řešením by mohlo být předem definovat očekávané pozice maxim a v případě, že naměřené spektrum má podobný tvar křivky jako natrozippeit, aplikovat tyto předem definované pozice. Pokud by to opravdu byl natrozippeit, procedura automatického profilového fitování by proběhla bez potíží. Výsledek profilového fitování by se pak musel zkontrolovat např. pomocí rozdílové křivky.

Z naměřených dat bylo zjištěno, že ve většině případů je luminiscenční spektrum stabilní v rámci jedné fáze (obr. 43) (tab. 6). Pokud spektrum vykazuje jednu sérii maxim, porovnání s případnou databází by nebylo problematické. Pokud však spektrum obsahuje více sérií nebo tzv. zdvojená maxima (obr. 22), porovnání s případnou databází nemusí přinést dobrý výsledek.

Teoretickým problémem metody by mohla být změna teploty. Jak bylo uvedeno v kapitole 2.4 „Vliv teploty“ a v kapitole 4.1 „Luminiscence minerálů uranilu“, luminiscenční spektra se mění s měnící se teplotou. Většina studií využívá extrémního podchlazení na teploty blízké se 70 K, při porovnání s běžnou teplotou okolo 300 K. Není ovšem jasné, jaký vliv má menší změna teploty, řádově 10-20 °C. Podle Drobot et al. (2014) se v intervalu 1 – 40 °C mění intenzita luminiscence komplexu uranilu s (OH)⁻. Změna pozic energetických maxim zde není uvedena, ale není jasné, zda by v případě minerálů uranilu v tomto malém rozmezí teplot nemohla

nastat. Případná změna luminiscenčního spektra by mohla představovat problém, zejména při zamýšleném terénním využití metody pomocí kompaktního spektrometru. Na tuto problematiku je nutné se dále soustředit.

Pro úspěšné využití jakékoliv metody založené na pořízení fotoluminiscenčního spektra chybí databáze hodnot. Pro porovnávání spekter je zapotřebí znát konkrétní hodnoty intenzity v závislosti na vlnové délce emitovaného záření, přičemž dostupná literatura tato data většinou nezahrnuje.



Vlnová délka (nm)

Obrázek 43: Porovnání pozic maxim metaautunitu; nahoře vzorek č. 1 (metaautunit Assuncao), uprostřed vzorek č. 2 (metaautunit Fojtov), dole vzorek č. 3 (metaautunit Chotěboř)

8 Závěr

Mechanismus luminiscence minerálů a sloučenin uranylu není doposud objasněn. Existuje několik různých hypotéz podpořených rozdílně silnými argumenty, které však doposud nebyly potvrzeny matematicky. Vzdálené je zřejmě i modelování luminiscenčních spekter a jejich energetických maxim. Přesto je experimentální metodika dobře rozvinutá a umožňuje aplikaci v praxi, jak ukázal i tento výzkum.

Rozlišení metaautunitu, schröckingeritu, natrozipeitu a saléeitu na základě jejich luminiscenčního spektra za laboratorní teploty je možné. Minerály lze rozlišit podle pozice energetických maxim na ose znázorňující vlnovou délku.

Metodu lze použít také pro orientační rozlišení minerálů uranylu na jednotlivé skupiny. Zejména lze odlišit skupiny fosfátů a arsenátů uranylu od skupin karbonátů a sulfátů uranylu.

Pokud se pozice všech nalezených energetických maxim neznámého vzorku shodují s daty naměřenými v této práci, lze s vysokou pravděpodobností označit neznámý vzorek za konkrétní minerál. Zvláště užitečná je možnost odlišení metaautunitu a saléeitu. Tyto minerály lze špatně odlišit podle barvy, morfologie krystalů i dalších základních identifikačních znaků, viditelných pouhým okem nebo pod binokulární lupou. Luminiscence tak může být cenným pomocným rozlišovacím znakem. Schröckingerit a natrozipeit už lze makroskopicky odlišit lépe, i tak ale není vyloučena jejich záměna. Na základě luminiscenčního spektra lze tyto minerály odlišit velice snadno a s přihlédnutím k makroskopickému pozorování je správnost výsledku vysoce pravděpodobná. Záměna těchto dvojic mezi sebou (metaautunit a saléit oproti natrozipeitu a schröckingeritu) je pak v kombinaci makroskopického pozorování a porovnání luminiscenčního spektra prakticky vyloučena.

V rámci čtyř minerálů, které byly studovány v této práci, lze s jistotou říct, že jednotlivé minerály je možné jednoznačně identifikovat pomocí jejich fotoluminiscenčního spektra. Domnívám se, že tato analytická metoda je perspektivní a měla by být dále rozvíjena.

9 Použitá literatura

Colmenero, Francisco, Vicente Timón, Laura J. Bonales, Joaquín Cobos, 2018. Structural, mechanical and Raman spectroscopic characterization of the layered uranyl silicate mineral, uranophane- α , by density functional theory methods. *Clay Minerals*. 53(3), 377-392

Creaser, C.S a J.R. Sodeau, 1990. Luminescence Spectroscopy, In: *Perspectives in Modern Chemical Spectroscopy*. Berlin: Springer, 103-104. ISBN 978-3-540-52218-8

Czaja, M., S. Bodyl, P. Gluchowski, Z. Mazurak, W. Strek, 2007. Luminescence properties of rare earth ions in fluorite, apatite and scheelite minerals. *Journal of Alloys and Compounds*. 451, 290-292.

Dent, Geoffrey, Ewen Smith, 2004. *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*. John Willey & Sons Ltd.

Drobot, Björn, Robin Steudtner, Johannes Raff, Gerhard Geipel, Vinzenz Brendler, Satoru Tsuschima, 2014. Combining luminescence spectroscopy, parallel factor analysis and quantum chemistry to reveal metal speciation – a case study of uranyl(vi) hydrolysis. *Chemical Science*, 6, 964-972

Frankland Victoria L., Sam P. Rickman, Antoni E. Milodowski, David Read, 2022. Characterisation of Uranophane and Boltwoodite by Raman, luminescence and laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Geochemistry*, 138, 105-183

Gaft, M., G. Panczer, R. Reisfeld a E. Uspensky, 2001. Laser-induced time-resolved luminescence as a tool for rare-earth element identification in minerals. *Physics and Chemistry of Minerals*. 28, 347-363.

Gaft, M., R. Reisfeld, G. Panczer, Ph. Blank, G. Boulon, 1998. Laser-induced time-resolved luminescence of minerals. *Spectrochimica Acta Part A*. 54, 290-292.

Gaft, Michael, Renata Reisfeld a Gerard Panczer, 2005. *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*. 2nd edition. Springer, London. ISBN 978-3-319-24763-2.

Gaponenko, S.V., E.P. Petrov, U. Woggon, O. Wind, C. Klingshirn, Y.H. Xie, I.N. Germanenko, A.P. Stupak, 1996. Steady-state and time-resolved spectroscopy of porous silicon. *Journal of Luminescence*. 70, 364-376.

Giustino, Feliciano, 2017. Electron-phonon interactions from first principles. *Rev. Mod. Phys.*, 89. ISSN 0034-6861.

Gorobets, B. S. a G. A. Sidorenko, 1974. Luminescence of secondary uranium minerals at low temperatures. *Atomnaya Énergiya*, 36(1), 6-13.

Gorobets, B.S., S.S. Engoyan a G.A. Sidorenko, 1976. Investigation of uranium and uranium-containing minerals by their luminescence spectra. *Atomnaya Énergiya*. 42(3), 177-182.

Götze, Jens, Michael Gaft, Robert Möckel, 2015. Uranium and uranyl luminescence in agate/chalcedony. *Mineralogical Magazine*. 79(4), 985-995.

Jameson, D.M., 2014. *Introduction to Fluorescence*. CRC Press, Taylor and Francis, New York

- Jandera, Pavel, 2006. Atomová a molekulová spektroskopie se zaměřením na stopovou analýzu kontaminantů, 59-72, Univerzita Pardubice, Pardubice
- Kasdan, A., L. Chimenti a P. Deneufville, 1981. Selective detection of uranium by laser-induced fluorescence: a potential remote-sensing technique. 2: Experimental assessment of the remote sensing of uranyl geologic targets. *Applied Optics*. 20, 1297-1307.
- Krasnikov, Aleksei, Eva Mihokova, Martin Nikl, Svetlana Zazubovich, Yaroslav Zhydachevsky, 2020. Luminescence Spectroscopy and Origin of Luminescence Centers in Bi-Doped Materials. *Crystals*., 10, 208-261.
- Lauf, Robert J., 2016. Mineralogy of uranium and thorium. Schiffler Publishing Ltd., Atglen
- Lenci F., G. Checcucci, A. Sgarbossa, M.M. Martin, P. Plaza, N. Angelini, 2005. Fluorescent Biomolecules, *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*, Elsevier, Amsterdam. 222-235
- Lin, Yuan-Chih, Marco Betinelli, Maths Karlsson, 2019. Unraveling the Mechanisms of Thermal Quenching of Luminescence in Ce³⁺-Doped Garnet Phosphors. *Chem. Mater.* 31(11), 3851–3862.
- MacRae, Colin a Nicholas Wilson, 2008. Luminescence Database I—Minerals and Materials. *Microscopy and Microanalysis*. 14, 184-204.
- Manh, Nhung Chu, Lan T.H. Nguyen, Truong Mai Xan, 2023. Temperature affects on the photoluminescence and Judd-Ofelt intensity parameters of CaMoO₄:Eu³⁺ nanophosphor. *Journal of Luminescence*. 258. ISSN 0022-2313.
- Marfunin A, 1979. *Physics of minerals and inorganic materials*. Berlin/ Heidelberg/New York: Springer
- Massuyeau, F., D.L. Perry, N. Kalashnyk a E. Fauques, 2017. Spectroscopic markers for uranium(VI) phosphates. Part II: the use of time-resolved photoluminescence. *RCS Adv.*, (7), 919-926.
- Massuyeau, F., Fauques, E., G. Panczer, N. Kalashnyk a D.L. Perry, 2015. Spectroscopic markers for uranium(VI) phosphates: a vibronic study. *RCS Adv.* 5, 71219–71227.
- Matkovskiy, A.O., G.A. Sidorenko, A.N. Taraschan, 1981. Uranocircite: luminescence and crystal structure. *International Geology Review*. 23, 91-95.
- Mindat.org Mineralogy of uranium. <https://www.mindat.org/element/Uranium> (15.4. 2024)
- Mindat.org. Autunite group. <https://www.mindat.org/min-29274.html> (15.4. 2024)
- Oher, Hanna, Geoffroy Ferru, Laurent Couston, Laurence Berthon, Dominique Guillaumont, Florent Réal, Thomas Vercouter, Valérie Vallet, 2021. *Inorg. Chem.* 61(2), 890–901
- Panczer, G., M. Gaft, R. Reisfeld, S. Shoval, G. Boulon a B. Champagnon, 1998. Luminescence of uranium in natural apatites. *Journal of Alloys and Compounds*. 275, 269-272.
- Pant, D., 1943 Luminescence spectra and vibrations in crystal lattices. *Proc. Indian Acad. Sci. (Math. Sci.)* 18, 309–326

Pelant, Ivan a Valenta, Jan, 2014. Luminiscence doma, v přírodě a v laboratoři. Průhledy (Academia), Academia, Praha. ISBN 978-80-200-2394-0.

Petránek, Jan, 1993. Malá encyklopedie geologie. Jih, České Budějovice.

Plášil, Jakub, Jiří Sejkora, Jiří Čejka, Radek Škoda, Viktor Goliáš, 2009. Supergene mineralization of the Medvědí uranium deposit, Krkonoše Mountains, Czech Republic. *Journal of Geoscience*. 54, 15-56.

Quiers, Marine, Claire Chanteraudc, Andréa Maris-Froelichm, Emilie Calmin, Stéphane Jailet, 2022. Light in the Cave: Opal coating detection by UV-light illumination and fluorescence in a rock art context. Methodological development and application in Points Cave (Gard, France).

Reeder, Richard, Melissa Nugent, C. Drew Tait, David E. Morris, Steve M. Heald, Kenneth Beck, Wayne P. Hess a Anthony Lanzirotti, 2001. Coprecipitation of Uranium(VI) with Calcite: XAFS, micro-XAS, and luminescence characterization. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 65, 3491–3503.

Stark, M., Noller, M., 2023. Spectral variability of the uranyl silicates uranophane- α and uranophane- β : polymorphism and luminescence. *Phys. Chem. Minerals*, 50

Vochten, Renaud, Laurent Van Haverbeke, Karel Van Springel, 1993. Synthesis of liebigite and andersonite, and study of their thermal behavior and luminescence, *Canadian Mineralogist*, 31, 167-171

Wang, Yongjie, Damian Wlodarczyk, Mikhail G. Brik, Justyna Barzowska, A. N. Shevkhotsov, K. N. Belikov, Wojciech Paskowicz, Li Li, Xianju Zhou, A. Suchocki, 2021. Effect of Temperature and High Pressure on Luminescence Properties of Mn³⁺ Ions in Ca₃Ga₂Ge₃O₁₂ Single Crystals, *The Journal of Physical Chemistry*. 125 (9), 5146-5157

Wang, Zheming, John M. Zachara, Paul L. Gassman, Chongxuan Liu, Odeta Qafoku, Wassana Yantasee, Jeff G. Catalano, 2005. Fluorescence spectroscopy of U(VI)-silicates and U(VI)-contaminated Hanford sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(6), 1391-1403