Karakterizacija metamiktnih minerala kompleksnih kristalokemijskih svojstava primjer allanita

Čobić, Andrea

Doctoral thesis / Disertacija

2015

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:876230

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-18**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno – matematički fakultet

Andrea Čobić

Karakterizacija metamiktnih minerala kompleksnih kristalokemijskih svojstava – primjer allanita

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2015.

University of Zagreb

Faculty of Science

Andrea Čobić

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

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2015

Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno – matematički fakultet

Andrea Čobić

Karakterizacija metamiktnih minerala kompleksnih kristalokemijskih svojstava – primjer allanita

DOKTORSKI RAD

Mentor: Dr. sc. Vladimir Bermanec, redoviti profesor

Zagreb, 2015.

University of Zagreb

Faculty of Science

Andrea Čobić

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

DOCTORAL THESIS

Supervisor: PhD Vladimir Bermanec, professor

Zagreb, 2015

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

Zahvale

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

Mentoru akademiku Vladimiru Bermancu na prilici, ukazanom povjerenju i slobodi prilikom izrade rada, kao i na temi, te korisnim sugestijama i raspravama.
Članovima komisije za ocjenu i obranu rada:

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

Dr. sc. Mariani Klementovoj s Češke akademije znanosti u Pragu na nesebično utrošenom vremenu na moje obučavanje prilikom rada na transimijskom elektronskom mikroskopu. Iznimno sam joj zahvalna na omogućavanju nesmetanog i neograničenog korištenja instrumenta i svih ostalih resursa potrebnih prilikom rada na TEM-u.
Dr. sc. Milanu Dràbeku s Geološkog instituta u Pragu sam također iznimno zahvalna za ustupanje opreme na kojoj su provedeni eksperimenti u hidrotermalnim uvjetima.
Dr. sc. Radeku Škodi s Masarykovog sveučilišta u Brnu na mikroanalizama elektronskom sondom.
Dr. sc. Catherine McCammon s Geološkog instituta u Bayreuthu na analizama Mössbauerovom spektroskopijom i njihovoj interpretaciji.
Dr. sc. Maši Rajić-Linarić iz Plive na termogravimetrijskim analizama, te pomoći u interpretaciji istih.
Dr. sc. Jiří Ploceku s Češke akademije znanosti u Pragu na ustupanju opreme za potrebe eksperimetalnog tretmana uzoraka u inertnim i reduktivnim uvjetima.
Dr. sc. Tomásu Bílý iz nuklearnog reaktora Vrabac s Češkog tehničkog sveučilišta u Pragu koji je nesebično utrošio 80% energije od ukupne godišnje potrošnje na uništavanje mojih uzoraka.

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

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

SADRŽAJ

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

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

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

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

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

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

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

HRTEM (eng. *high resolution trasmission electron microscopy*) - visokorazlučujuća transimijska elektronska mikroskopija

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

kristalit – jedinični kristal od mikrometarskih do nanometamirskih dimenzija

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

p.g. – prostorna grupa

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

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

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

Dio definicija preuzet iz:

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

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Doktorska disertacija

KARAKTERIZACIJA METAMIKTNIH MINERALA KOMPLEKSNIH KRISTALOKEMIJSKIH SVOJSTAVA – PRIMJER ALLANITA

Andrea Čobić

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

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

Ključne riječi:	allanit, kompleksna kristalokemijska svojstva, metamiktizacija, rekristalizacija
Rad sadrži:	193 + XLVII stranica, 160 slika, 11 tablica, 112 literaturnih navoda, 25 priloga s 40 tablica
Jezik izvornika:	hrvatski
Rad je pohranjen u:	Središnjoj geološkoj knjižnici, Horvatovac 102a, Zagreb
Mentor:	Dr.sc. Vladimir Bermanec, redoviti profesor, akademik, PMF
Ocjenjivači:	Dr.sc. Nenad Tomašić, izvanredni profesor, PMF Dr.sc. Goran Kniewald, znanstveni savjetnik, naslovni redoviti profesor, Institut Ruđer Bošković Dr.sc. Andreja Gajović, znanstvena savjetnica, Institut Ruđer Bošković
Rad prihvaćen:	08. svibnja 2015.

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

Doctoral Thesis

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

Andrea Čobić

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

Abstract: Recrystallization of allanite with different degrees of metamictization is induced by annealing of samples in air, inert and reductive atmosphere at chosen temperatures. Up to 800°C metamict samples of allanite partially recrystallize to allanite crystal structure, but with heavily metamictized samples, already at these temperatures, new phases such as cerianite and hematite, occur. It is impossible to accomplish complete recrystallization in these conditions due to oxidation of Fe^{2+} and Ce^{3+}, and escape of OH^- anion from the structure, and at higher temperatures (> 900°C), allanite crystal structure breaks down to a mixture of simple oxides (cerianite an hematite), phosphate (britholite) and silicate (anorthite). Thus, chosen samples were hydrothermally treated at lower (150 -250°C), and higher (400-800°C) temperatures when complete recrystallization, without additional phases and regardless of the degree of metamictization, occurs. One allanite sample was bombarded with neutron flux, in order to destroy its crystal structure, what was partially accomplished. All processes were monitored by X-ray powder diffraction, high-resolution transmission electron microscopy coupled with electron diffraction, IR, Raman and Mössbauer spectroscopy, and thermal methods.

Keywords:	allanite, complex crystal-chemical properties, metamictization, recrystallization
Thesis contains:	193 + XLVII pages, 160 images, 11 tables, 112 references, 25 appendixes with 40 tables
Original in:	Croatian
Thesis deposited in:	Central Geology library, Horvatovac 102a, Zagreb
Supervisor:	PhD Vladimir Bermanec, professor, academician, Faculty of Science
Reviewers:	PhD Nenad Tomašić, associate professor, Faculty of Science PhD Goran Kniewald, senior scientist, adjunct professor, Ruđer Bošković Institute PhD Andreja Gajović, senior scientist, Ruđer Bošković Institute
Thesis accepted:	May 8, 2015

1. UVOD

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

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

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

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

1.1. CILJ ISTRAŽIVANJA

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

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

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

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

2. OPĆI DIO

2.1. GRUPA EPIDOTA

Minerali grupe epidota pripadaju tipu sorosilikata, što znači da su glavne gradbene jedinice $[Si_2O_7]^{6-}$ grupe, no prisutne su i $[SiO_4]^{4-}$ grupe. Kristaliziraju u monoklinskom sustava, p.g. *$P2_1/m$*. Opća formula minerala grupe je:

$$A_2M_3[TO_4 \mid T_2O_7] (O, F) (OH, O)$$

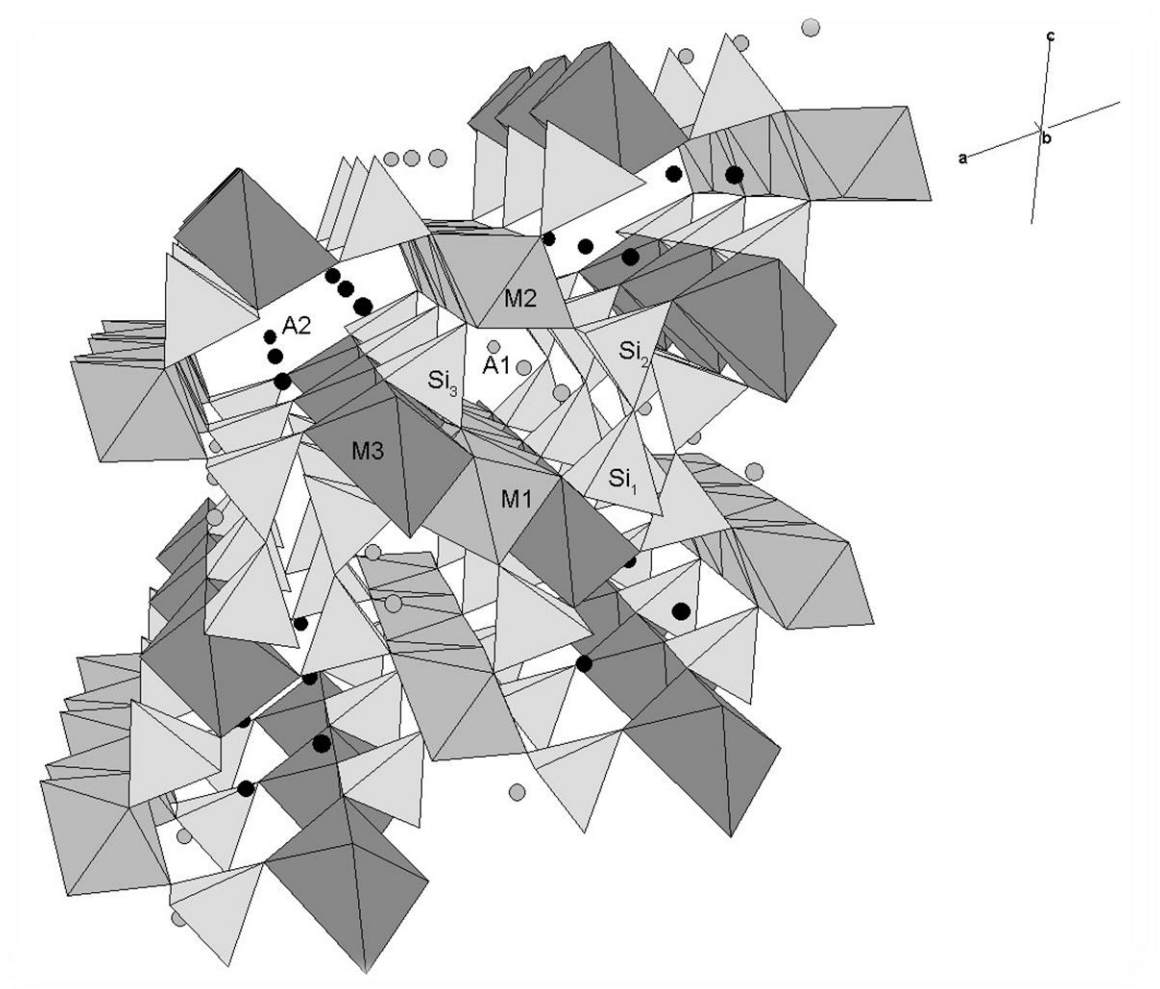
gdje su: **A** = Ca, REE, Th, U, Na, Sr, Pb; **M** = Al, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mg, Mn^{3+}, Mn^{2+}, Cr^{3+}, V^{3+}; **T** = Si, Al, P (**DOLLASE**, 1971).

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

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

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

Kristalnu strukturu grupe epidota (slika 1) čine jednostruki lanci M2 oktaedara međusobno povezanih preko jednog ruba te paralelnih *b*. Također, paralelno s *b* se nalaze i kompleksni lanci M1-M3 oktaedara, međusobno poslaganih slijedeći cik-cak obrazac tako da jedan M3 oktaedar dijeli po jedan brid s dva M1 oktaedra. M2 i M1-M3 oktaedri su međusobno povezani preko $[SiO_4]^{4-}$ i $[Si_2O_7]^{6-}$ grupa s kojima dijele samo vrhove, ali ne i bridove. Na taj način nastaju velike šupljine koje tvore A1 i A2 položaje.



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

2.2. NOMENKLATURA PODGRUPE ALLANITA

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

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

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

$$^{A2}(REE)^{3+} + {}^{M3}M^{2+} \rightarrow {}^{A2}Ca^{2+} + {}^{M3}M^{3+}.$$

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

A1 = M^{2+}, **A2= M^{3+},** M1 = M^{3+}, M2 = M^{3+}, **M3 = M^{2+}**, O4 = O^{2-}, O10 = $(OH)^{-}$, a da bi se mineral klasificirao kao član podgrupe allanita, mora zadovoljavati uvjete:

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

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

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

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

NAGASHIMA *et al. (2013)

2.2. METAMIKTNI MINERALI

2.2.1 KRATKI POVIJESNI PREGLED ISTRAŽIVANJA METAMIKTNIH MINERALA

Jedan od najznačajnijih znanstvenika svog doba, JÖNS JACOB BERZELIUS je još 1814. godine zamijetio neobično ponašanje minerala koji sadrže radioaktivne elemente Th i U, konkretno gadolinita ($(REE)_2FeBe_2Si_2O_{10}$) (**BERZELIUS**, 1815). Naime, uočio je da prilikom zagrijavanja takvi minerali sjaje te otpuštaju, ponekad i vrlo burno, velike količine energije te je takvo ponašanje minerala nazvano pirognomskim. Prva definicija pojma METAMIKTNI MINERAL potječe iz 1893. godine, te je ponovljena 1915. godine, a djelomično se temeljila na saznanju da postoji velika skupina minerala koji pokazuju pirognomsko ponašanje. **BRØGGER** (1915) je, na kraju teksta u kojem objašnjava pojam „amorfan“, definirao metamiktni mineral kao amorfnu tvar koja je prije bila kristalinična. Kao dokaze kristaliničnosti navodi očuvane kristalne plohe, dok su dokazi za amorfno stanje smanjena specifična gustoća u odnosu na nemetamiktne primjerke iste vrste, staklasti sjaj, nepravilni lom i izotropnost materijala u optičkom mikroskopu. Osim navedenog, BRØGGER u svom radu nagađa da su uzroci procesa „vanjski“ te pretpostavlja da bi složenije strukture mogle biti podložnije procesu metamiktizacije što se može smatrati ***prvim*** literaturnim zapisom o složenosti strukture kao uzroka metamiktizacije.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Zaključke rada se također može sažeti u nekoliko točaka:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- prva tehnika se odnosi na proučavanje „prirodnih" uzoraka - metamiktnih minerala čija je kristalna struktura oštećena radioaktivnim raspadom elemenata sadržanih u samoj strukturi tijekom određenog perioda vremena. U ovoj eksperimentalnoj tehnici se uobičajeno određuje doza radioaktivnog zračenja (jedinica: α - događaj/g) potrebna za amorfizaciju kristalne strukture, a promjene kristalne strukture se evidentiraju koristeći razne metode analize: XRD, Ramanovu i IR spektroskopiju, razne TEM metode (**HOLLAND & GOTTFRIED**, 1955, **HEADLEY *et al.***, 1981, **MURAKAMI *et al.***, 1991, **ZHANG *et al.***, 2000a, **ZHANG *et al.***, 2000b). Prednost ovog načina istraživanje je što potencijalni rezultati obuhvaćaju podatke o oštećenjima kristalnih struktura nastalih kroz veoma dugo razdoblje (u stotinama milijunima godina) uz vrlo niske doze radioaktivnog zračenja ($<10^{-17}$ dpa/sec), a niske doze zračenja ih ujedno čine i pogodnima za proučavanje različitim metodama. Negativna strana proučavanja metamiktnih minerala je da je ponekad teško zapaziti da li su bili pod utjecajem termalnih i drugih alteracija koje mogu obnoviti narušenu kristalnu strukturu te tako zamaskirati proces metamiktizacije. Studije niza uzoraka omogućavaju da se takvi procesi otkriju i dokumentiraju te je onda „obnovljene" uzorke relativno lako otkriti (**LUMPKIN *et al.***, 1998, **LUMPKIN *et al.***, 1999).
- druga eksperimentalna tehnika je dopiranje sintetskih kristala kratkoživućim radioaktivnim izotopima kao npr. ^{238}Pr (τ = 87,7 god) ili ^{244}Cm (τ = 18,1 god). Pri koncentracijama od 10 tež. %, uzorci postaju metamiktni kroz 5 - 10 godina uz dozu od 10^{-10} do 10^{-8} dpa/s (**WEBER**, 1990). Doza se također izražava u jedinicama α - događaj/g. Prednost ove tehnike je što se eksperimentiranjem mogu dobiti metamiktizirani uzorci s različitim stupnjevima štete u relativno kratkom vremenskom razdoblju, te se termalna povijest ovih uzoraka kontrolira i poznaje. Negativna strana je što su uzorci uobičajeno vrlo radioaktivni te su mogućnosti analize takvih uzoraka relativno ograničene.

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

2.2.2. UZROCI METAMIKTIZACIJE

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

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

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

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

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

2.2.3. METODE REKRISTALIZACIJE

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

2.2.4. MEHANIZMI REKRISTALIZACIJE

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

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

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

2.2.5. AMORFIZACIJA KRISTALNE STRUKTURE

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

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

Si-O vezu, odnosno SiO_4 polimerizaciju (DOSP – dimensionality of SiO_4 polymerization) kao „slabu točku“ pri amorfizaciji, te pakiranje atoma; ionske veze.

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

– amorfizacija je uspješnija pri nižim temperaturama zbog nemogućnosti dinamičke rekristalizacije,

– amorfizaciji pogoduje veća gustoća štete bilo u vremenu ili prostoru te veća doza primljenog zračenja,

– prisutnost defekata i odstupanje od idealne stehiometrije pogoduje amorfizaciji,

– amorfizacija nastaje nakon što materijal primi kritičnu dozu zračenja,

– amorfizacija ne ovisi o dugoročnoj difuziji defekata,

– materijali koji su amorfizirani su stabilni u slučaju daljnjeg ozračivanja.

Nadalje, **WANG *et al.*** (1998) zaključuju da se kritična doza amorfizacije povećava s povišenjem temperature iradijacije što je u skladu sa zaključcima **MOTTA** (1997). **WANG *et al.*** (1998) su razvili poluempirijski parametar (za Al_2O_3-MgO-SiO_2 sustav) prema kojem se može odrediti koliko su pojedine kristalne strukture (ne)otporne na iradijaciju te povezali kritičnu temperaturu amorfizacije (temperatura iznad koje nije moguće postići potpunu amorfizaciju) s temperaturom prijelaza određenog materijala u staklo.

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

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

3. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA

3.1. ISTRAŽIVANI UZORCI

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

Tablica 2. Popis istraživanih uzoraka s naznakom lokaliteta

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

*(**ČOBIĆ *et al.***, 2010)

3.2. EKSPERIMENTALNA PROCEDURA

Kristalna struktura metamiktnih minerala se obnavlja zagrijavanjem na određenim temperaturama (**ARNOTT**, 1950, **BERMAN**, 1955), a koja ovisi o kojem mineralu je riječ. Uobičajeno se minerali zagrijavaju na zraku, ali u slučaju da se želi spriječiti oksidacija pojedinih elemenata u kristalnoj strukturi minerala, oni se zagrijavaju u različitim atmosferama, npr. u struji N_2 ili Ar (inertna atmosfera).

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

Osim na zraku, uzorci metamiktnih allanita su žareni i u inertnoj (N_2) i blago reduktivnoj (95% N_2 + 5% H_2 ili 95% Ar + 5% H_2) atmosferi na 650 i 800°C tijekom 24 h pri tlaku od 0,1 MPa (tablica 3). Uzorak ALN1 je žaren na 650°C i u struji N_2 (ALN1_650_24_N) i Ar (ALN1_650_24_N_Ar) pri istom tlaku i u istom vremenskom periodu da bi se uvidjelo da li postoji razlika u slučaju korištenja različitog inertnog plina na rekristalizaciju (tablica 3). Ovi eksperimenti su provedeni na Institutu za anorgansku kemiju Češke akademije znanosti u Husinec-Řež, Češka Republika.

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

žarenje	nežaren	400	650	650_N	650_N_Ar	650_R	800	800_N	800_R	800_N_ 50 MPa	900	1050
ALN1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
ALN2	+	+	+	+		+	+	+	+		+	+
ALN3	+	+	+	+		+	+	+	+		+	+
ALN4	+	+	+	+		+	+	+	+		+	+
ALN5	+	+	+	+		+	+	+	+		+	+
ALN6	+	+	+	+		+	+	+	+		+	+
ALN7	+	+	+	+		+	+	+	+		+	+
ALN8	+	+	+	+		+	+	+	+		+	+
ALN9	+	+	+	+		+	+	+	+		+	+
ALN10	+	+	+	+		+	+	+	+		+	+
EP 1	+	+	+	+		+	+	+	+		+	+

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

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

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

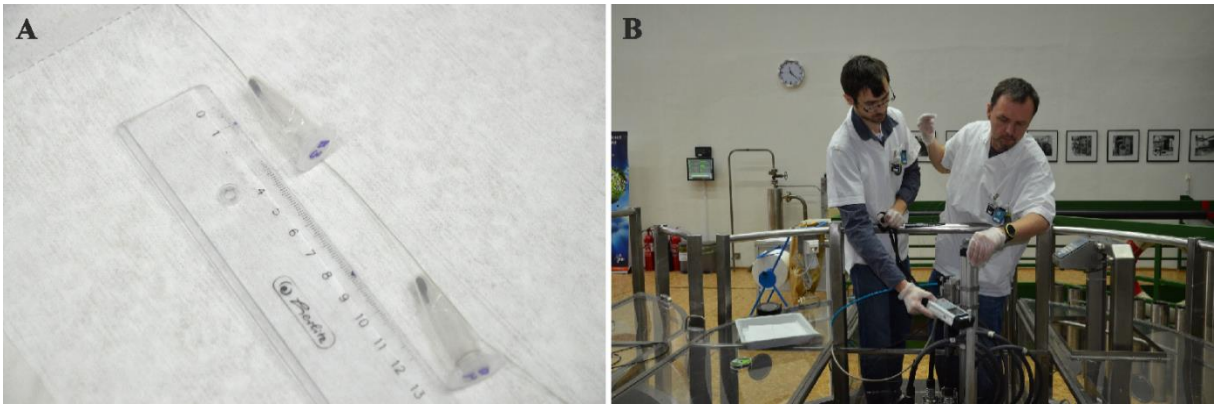
→ u H_2O	t (h)	150°C	200°C	250°C
ALN1	**2**	+	+	+
	5	+	+	+
	24	+		
ALN3	**2**	+	+	+
	5	+	+	+
	24			+
ALN6	**2**	+	+	+
	5	+	+	+
	24			
EP 1	**2**	+	+	+
	5	+	+	+
	24	+		+

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

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

→ u H_2O	t (h)	400°C	600°C	800°C
ALN1	**4**	+	+	+
	24	+	+	+
ALN3	**4**			
	24			+
ALN6	**4**			
	24	+	+	+
EP 1	**4**			
	24			+

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



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

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

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

Uzorci nakon tretiranja su označeni na sljedeći način:

Osnovna oznaka uzorka - temperatura tretmana (°C) – vrijeme tretmana (u satima) – atmosfera u kojoj je eksperiment proveden (reduktivna atmosfera: R; inertna atmosfera: N; hidrotermalni uvjeti: H_2O; u slučaju žarenja na zraku atmosfera nije naznačena).

Tako npr. uzorak ALN1 koji je hidrotermalno tretiran na 800°C kroz 24 h nosi oznaku: ALN1_800_24_H_2O. Uzorak tretiran na istoj temperaturi podjednako dugo, ali na zraku nosi oznaku: ALN1 _800_24.

3.3. DIFRAKCIJA RENTGENSKIH ZRAKA (XRD)

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

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

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

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

3.3.1. IZRAČUN PARAMETARA JEDINIČNE ĆELIJE

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

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

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

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

3.3.2. IZRAČUN VELIČINE KRISTALITA I NAPREZANJA U STRUKTURI

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

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

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

podataka te profilnoj funkciji korištenoj za utočnjavanje. Kao standard, korišten je NIST SRM 674b CeO_2, a korištena profilna funkcija je pseudo-Voigtova. Voigtova funkcija, kao konvolucija Gaussove (opisuje instrumentalne doprinose proširenju difrakcijskih linija) i Lorentzove (opisuje doprinose proširenju difrakcijskih linija vezane uz sami uzorak – npr. proširenje zbog veličine kristalita) funkcije, je matematički pogodna funkcija za opisivanje konačnog oblika difrakcijskog maksimuma (**DAVID**, 1986). No, s obzirom na kompleksnost Voigtove funkcije, uputnije je koristiti pseudo – Voigtovu funkciju za računanje veličine kristalita i naprezanja u kristalnoj strukturi zbog njene jednostavnosti i funkcionalne sličnosti Voigtovoj funkciji (**POST & BISH**, 1989).

3.3.3. INSTRUMENTALNI UVJETI

Difrakcijski podatci za sve uzorke su prikupljeni pomoću difraktometra za prah Philips PW 3040/60 X'Pert PRO. Korišteno je bakreno zračenje ($\lambda_{CuK\alpha1}$ = 1,54055 Å) pri 40 kV i 40 mA.

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

3.4. VIBRACIJSKA SPEKTROSKOPIJA

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

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

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

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

3.4.1. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA (IR)

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

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

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

3.4.1.1. TEHNIKE MJERENJA U IR SPEKTROSKOPIJI

(1) TRANSMISIJSKA IR SPEKTROSKOPIJA

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

$$T = I/I_0$$

Transmitancija je vezana za apsorbanciju izrazom:

$$A = -\log T$$

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

$$A = \varepsilon lc$$

gdje je ε molarni apsorpcijski koeficijent.

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

(2) REFLEKSIJSKA IR SPEKTROSKOPIJA

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

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

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

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

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

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

3.4.1.2. INSTRUMENTALNI UVJETI

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

količina samog uzorka koji se pravljenjem KBr pastila nepovratno gubi dok se nakon snimanja ATR tehnikom, uzorak može naknadno ponovno koristiti za daljnje analize. Za analizu su korišteni uzorci u prahu postavljeni na refleksijski kristal te sponom za prešanje pritisnuti uz kristal, a svi spektri su prikupljeni pri sobnoj temperaturi. Prije prikupljanja spektra svakog pojedinog uzorka, snimljen je spektar pozadinskog zračenje uz iste uvjete, te oduzet od spektra uzorka snimljenog neposredno nakon da bi se umanjio utjecaj atmosferilija (vodene pare, CO_2 i sl.). U pravilu je utjecaj pozadinskog zračenja uspješno uklonjen.

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

3.4.2. RAMANOVA SPEKTROSKOPIJA (RS)

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

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

3.4.2.1. INSTRUMENTALNI UVJETI

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

3.5. MÖSSBAUEROVA SPEKTROSKOPIJA (MS)

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

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

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

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

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

3.5.1. INSTRUMENTALNI UVJETI

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

3.6. MIKROANALIZA ELEKTRONSKOM SONDOM (EPMA)

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

3.6.1. INSTRUMENTALNI UVJETI

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

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

ELEMENT	STANDARD	GRANICA DETEKCIJE (PPM)	ELEMENT	STANDARD	GRANICA DETEKCIJE (PPM)
Si	sanidin, spessartin	218-436	Ce	$CePO_4$, $CeAl_2$	621-1162
P	fluorapatit	163-221	La	$LaPO_4$, LaB_6	609-1040
Al	sanidin, spessartin	200-380	Y	YAG	426-681
Fe	almandin, andradit	530-909	Nd	$NdPO_4$, NdF_3	1711-1934
Mg	Mg_2SiO_4, $MgAl_2O_4$	201-279	Sm	$SmPO_4$, SmF_3	774-1497
Mn	spessartin, rodonit	413-569	Pr	$PrPO_4$, PrF_3	1430-1699
Ti	anatas, titanit	329-434	Gd	$GdPO_4$, GdF_3	1180-1518
Zr	cirkon	416-527	Er	$ErPO_4$	699-1096
Sc	$ScVO_4$	182-358	Ho	$HoPO_4$	130-929
Ca	wollastonit, fluorapatit, andradit	175-578	Yb	$YbPO_4$	996-1094
Na	albit	394-623	Dy	$DyPO_4$	1242-1706
K	sanidin	222-354	Th	brabantit, Th	468-1082
F	topaz, CaF_2	362-490	U	U	607-637
Cl	vanadinit	167-207			

3.7. TRANSMISIJSKA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA (TEM)

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

3.7.1. VISOKORAZLUČUJUĆA TRANSMISIJSKA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA (HRTEM)

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

3.7.2. ELEKTRONSKA DIFRAKCIJA U ODABRANOME PODRUČJU (SAED)

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

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

3.7.3. INSTRUMENTALNI UVJETI

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

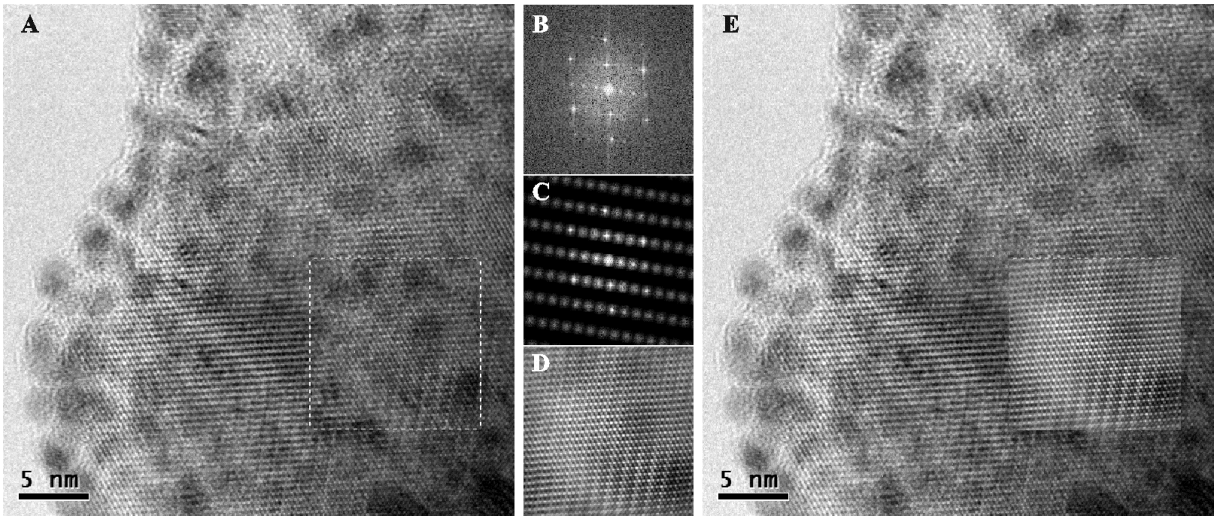
Visokorazlučujuće (HRTEM) slike elektronske difrakcije u odabranome području (SAED), te slike transmisijske elektronske mikroskopije svijetlog polja (eng. *bright-field (BF) images*) su načinjene visokorazlučujućim transmisijskim elektronskim mikroskopom JEOL JEM 3010 opremljenim EDS sustavom pri naponu od 300 kV, izvorom zračenja LaB_6, te rezolucijom od 1,8 Å. Za svaki analizirani uzorak je načinjeno minimalno 10 analiza tj. minimalno je 10 zrna po uzorku analizirano da bi se dobili reprezentativni i statistički vjerodostojni rezultati. Također, nakon svake HRTEM, SAED i BF analize načinjena je i EDS analiza dotičnog područja da bi se utvrdio kemijski sastav. Važnost neposrednog utvrđivanja kemijskog sastava svakog pojedinog zrna leži u činjenici da su istraživani uzorci heterogeni i metamiktni u prirodnom stanju, te je otežano tj. nemoguće utvrditi njihovu kristalnu strukturu u prirodnom stanju, pa određivanje kemijskog sastava ostaje jedina mogućnost potvrde mogućoj pripadnosti istraživanoj fazi. Također, prilikom različitih tretmana uzoraka može doći do određenih promjena sastava (raspad na jednostavnije faze), a time i do promjena kristalne strukture tj. istraživane faze. Isto tako moguće su alteracije netretiranih uzoraka.

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

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

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

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



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

3.8. METODE TERMIČKE ANALIZE

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

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

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

3.8.1. INSTRUMENTALNI UVJETI

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

4. REZULTATI

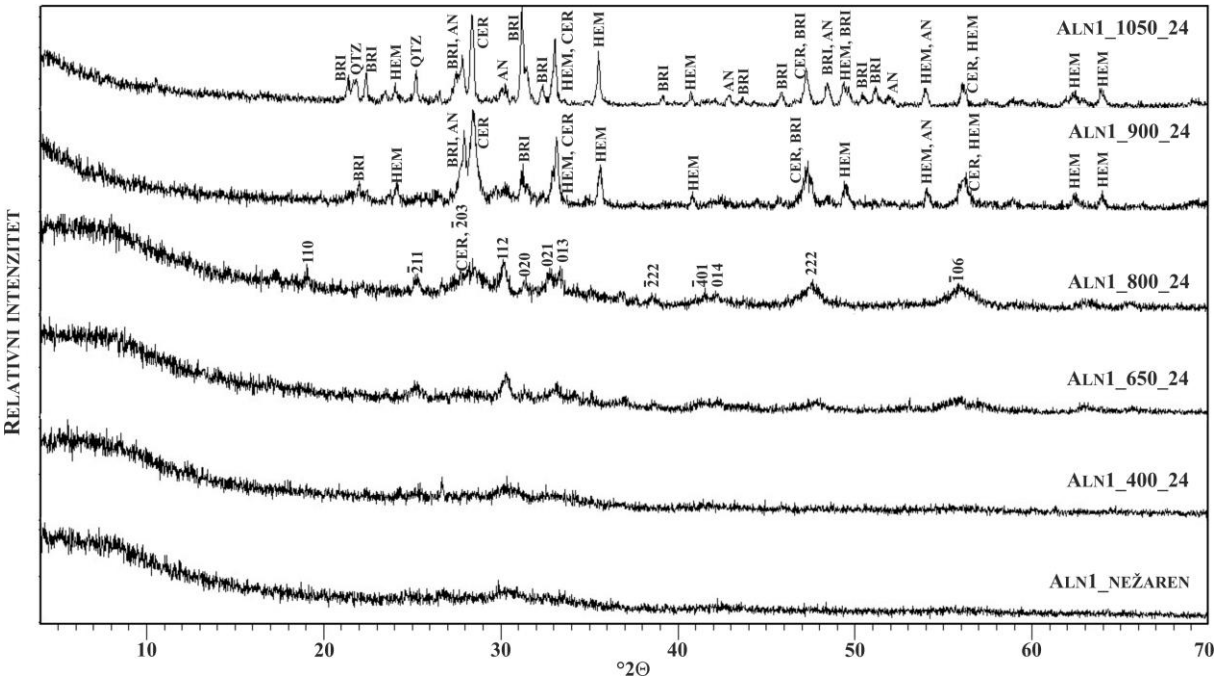
4.1. REZULTATI ANALIZE DIFRAKCIJOM RENTGENSKIH ZRAKA

Rezultati analize difrakcijom rentgenskih zraka prikazani su na tri načina: usporednim difrakcijskim dijagramima (difraktogramima; slike 4 - 43), tablično (tablica 8; PRILOZI 1-10), te u vidu usporednih grafova ovisnosti volumena jedinične ćelije, kristalografske osi *c*, veličine čestica te naprezanja u kristalnoj strukturi o temperaturi tretmana (u poglavlju RASPRAVA).

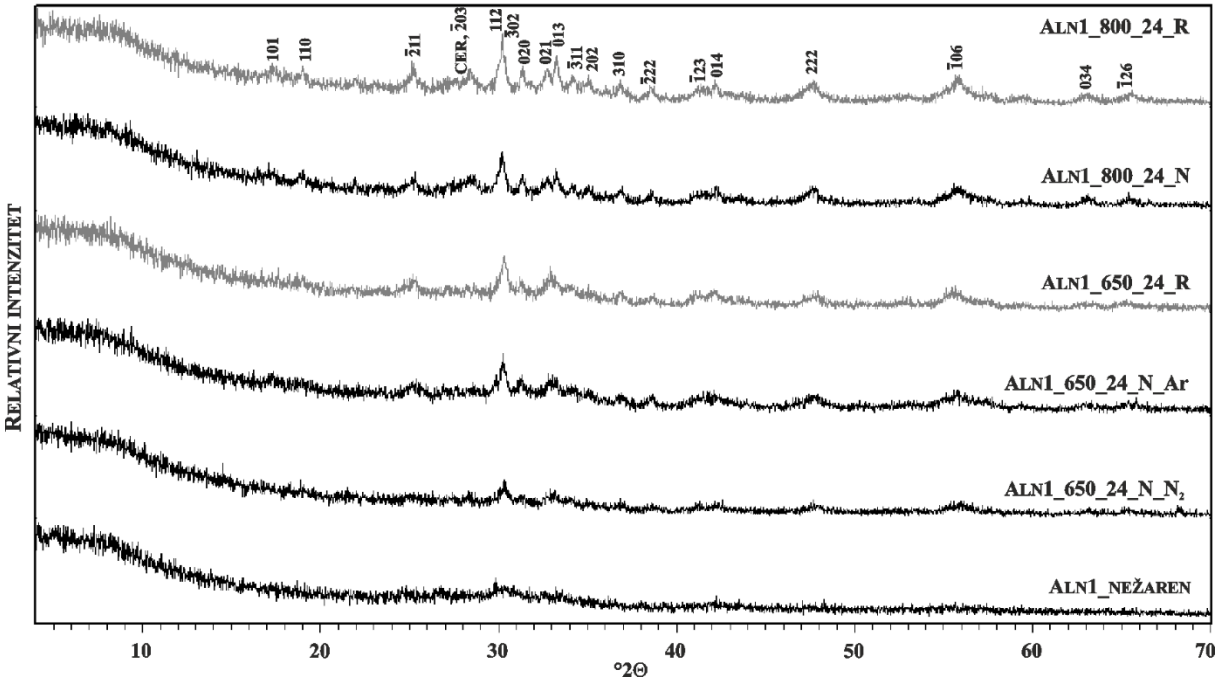
Usporedni difrakcijski dijagrami prikazuju slijed rekristalizacije uzoraka žarenih na zraku, u inertnoj i reduktivnoj atmosferi, te tretiranih u hidrotermalnim uvjetima, prema porastu temperature tretmana s naznačenim Millerovim indeksima za allanitnu fazu, fazama u vidu onečišćenja te fazama koje nastaju raspadom allanitne kristalne strukture na višim temperaturama. Difraktogrami uzoraka tretiranih u vodi su naznačeni plavom bojom radi lakšeg uočavanja.

Tablično su dani usporedni prikazi međumrežnih razmaka (*d*), pripadajućih relativnih intenziteta (I_{rel}), te Millerovih indeksa (hkl) uzoraka pri određenoj temperaturi, te pod određenim uvjetima (PRILOZI 1-10). Također, u tablicama su dani parametri jediničnih ćelija, te veličina kristalita i naprezanje u kristalnoj strukturi allanita za uzorke za koje je bilo moguće izračunati dane parametre (tablica 8).

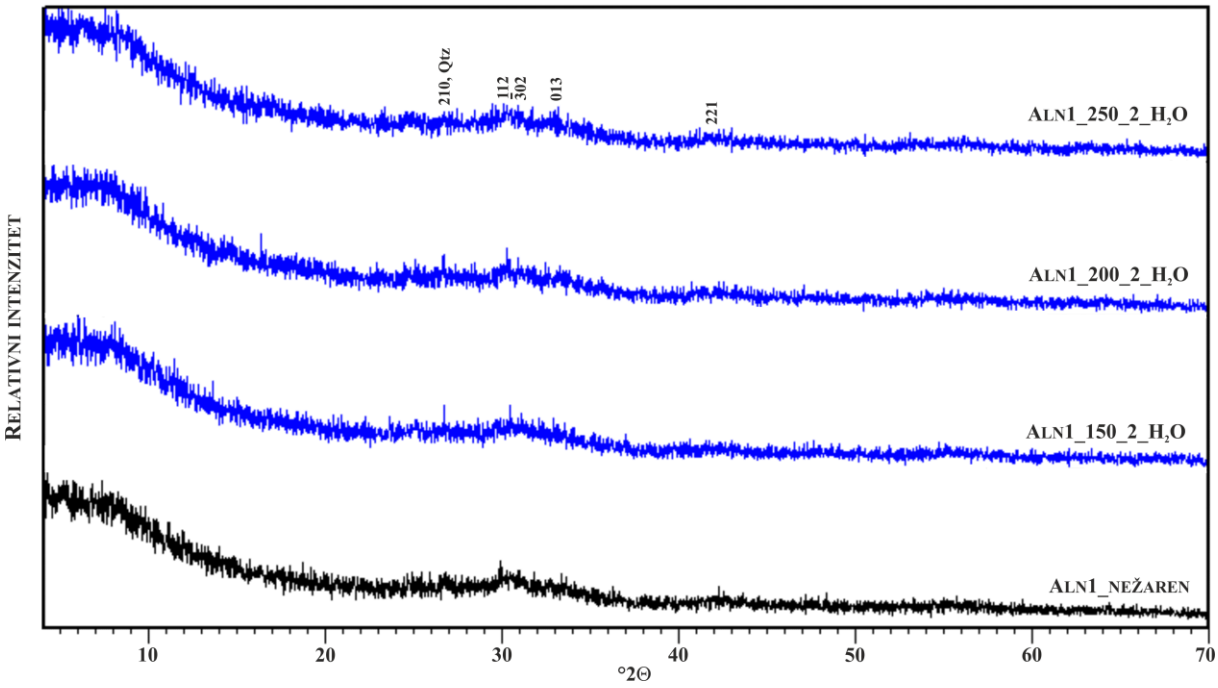
UZORAK ALN1



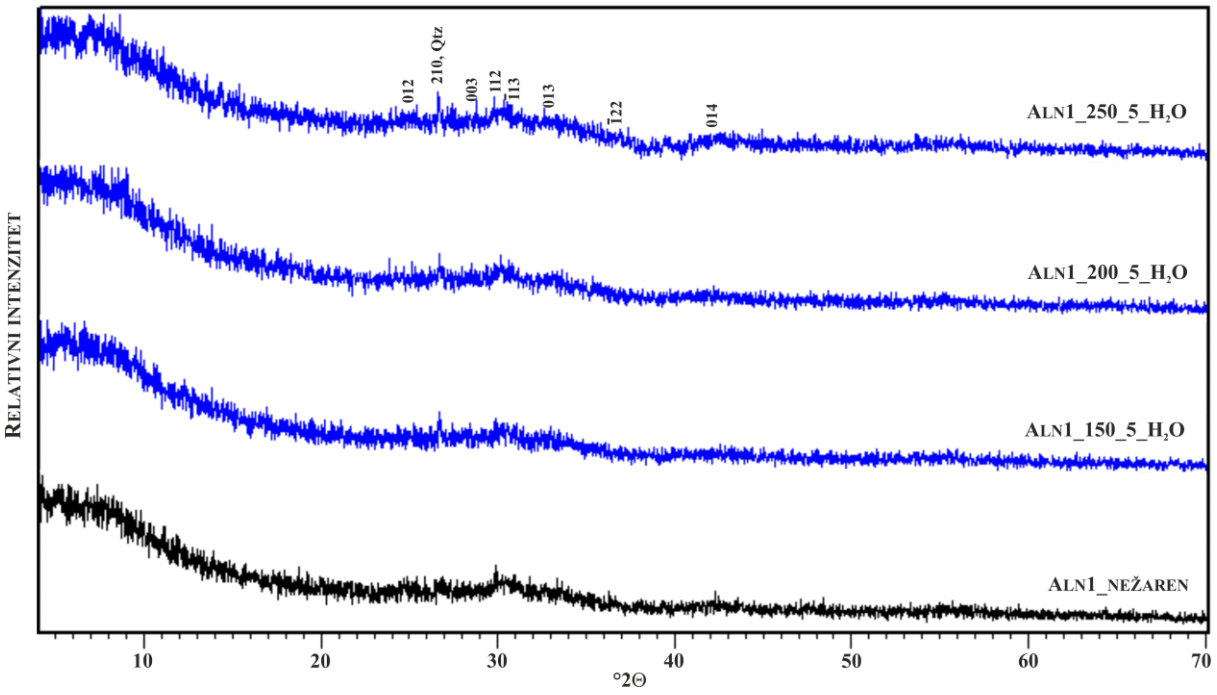
Slika 4. Usporedni difraktogrami uzorka ALN1 nežarenog te žarenog kroz 24 h na zraku na 400, 650, 800, 900 i 1050°C (CER – cerijanit; HEM – hematit; BRI – britholit; AN – anortit; QTZ - kremen)



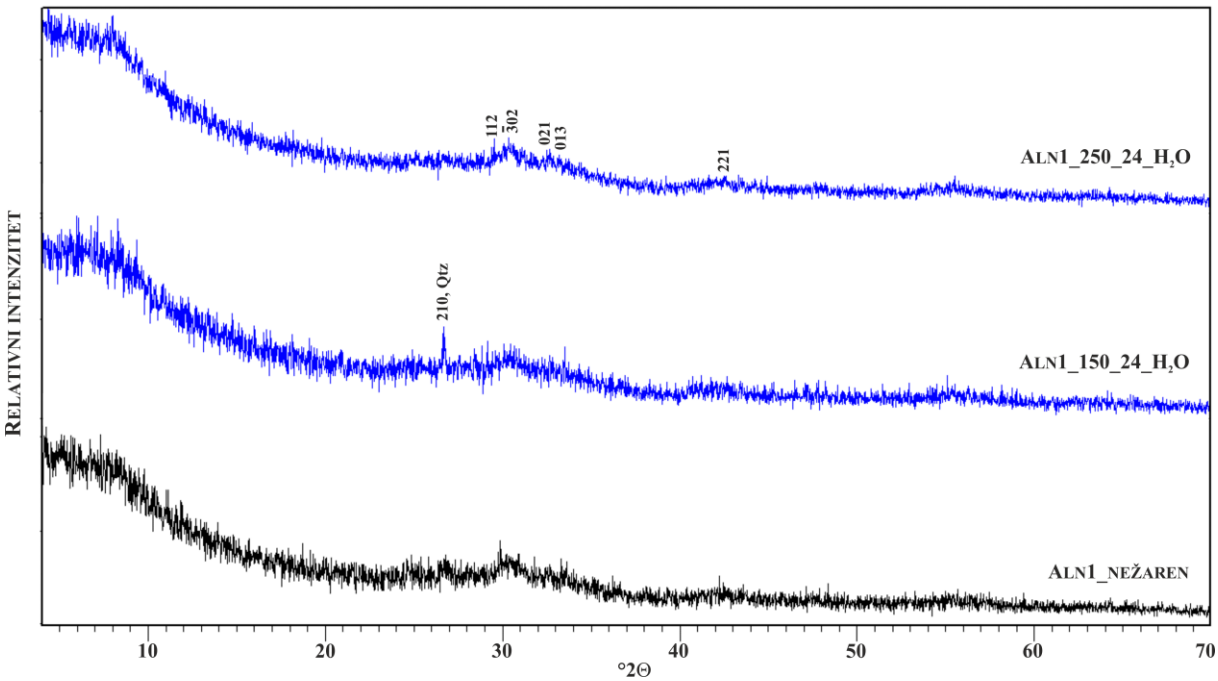
Slika 5. Usporedni difraktogrami uzorka ALN1 nežarenog te žarenog kroz 24 h u inertnoj (N) i reduktivnoj (R) atmosferi na 650 i 800 °C; u slučaju žarenja u inertnoj atmosferi pri 650°C korištena su dva plina: N_2 (uzorak: ALN1_650_24_N_N_2) i Ar (uzorak: ALN1_650_24_N_Ar) (kratice vidi sliku 4)



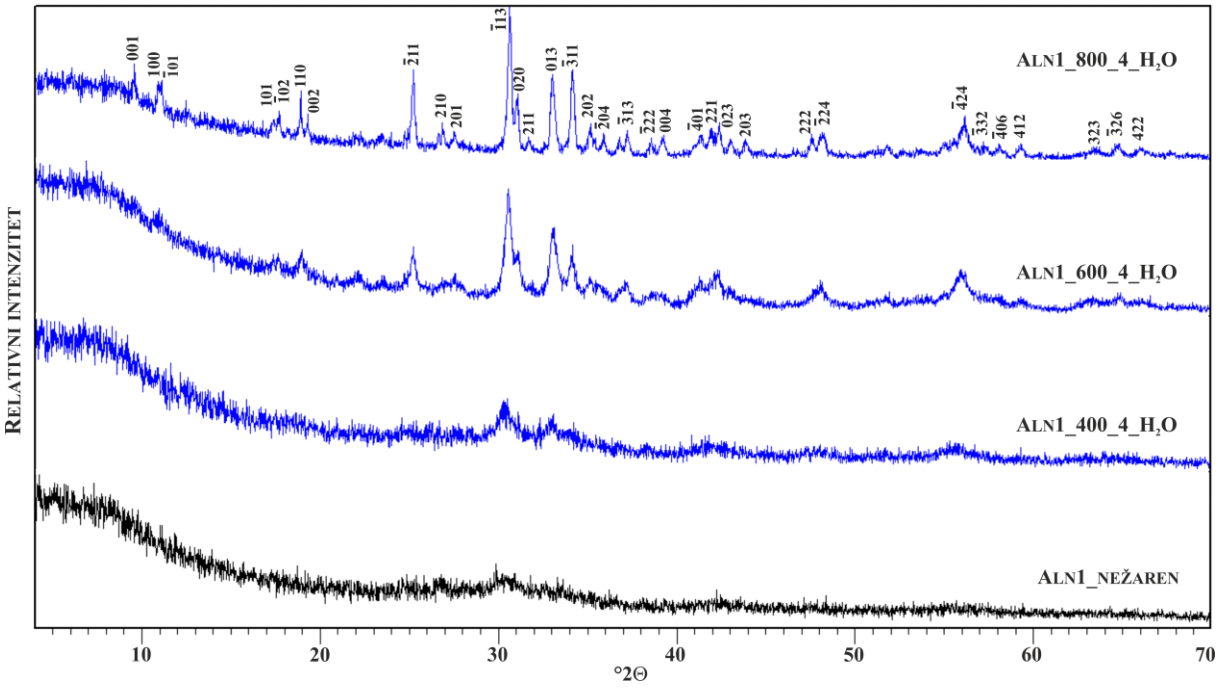
Slika 6. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka ALN1 kroz 2 h na 150, 200 i 250°C (kratice vidi sliku 4)



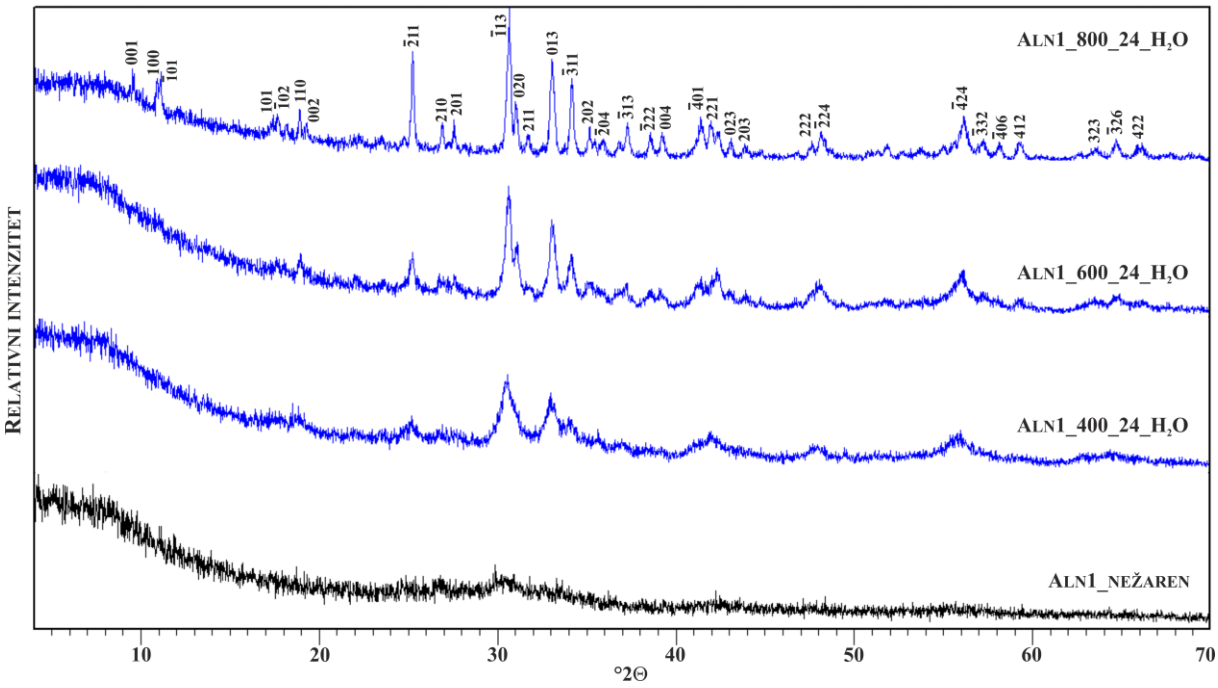
Slika 7. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka ALN1 kroz 5 h na 150, 200 i 250°C (kratice vidi sliku 4)



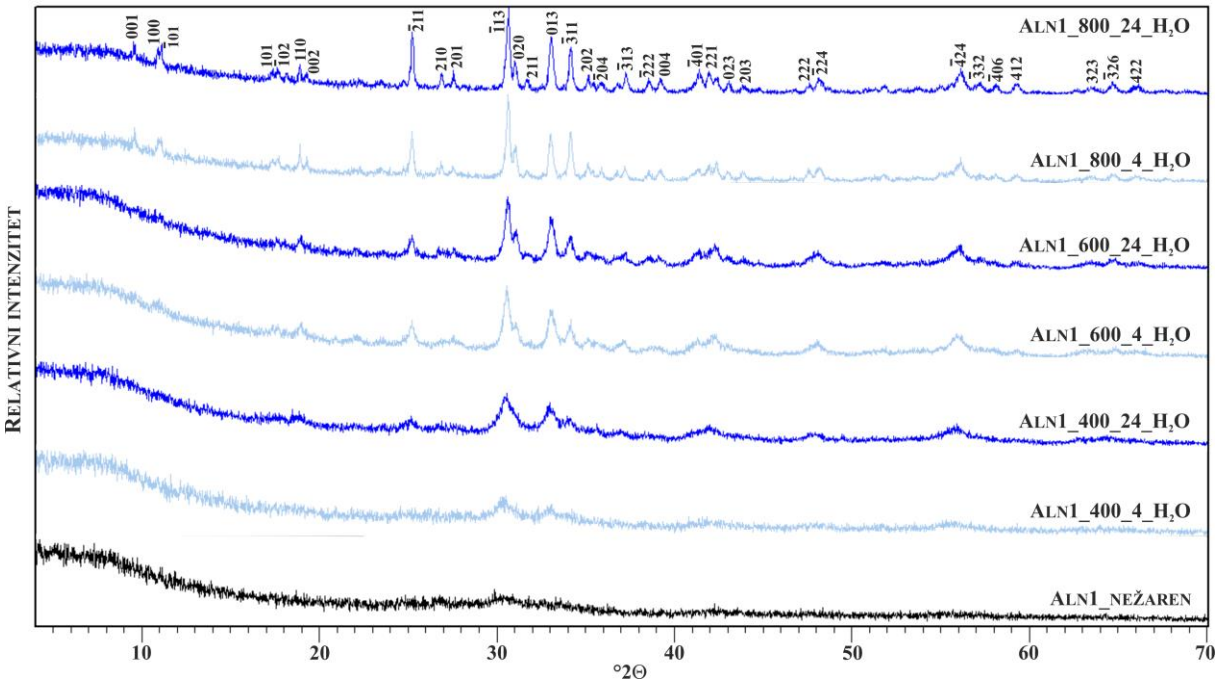
Slika 8. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka ALN1 kroz 24 h na 150 i 250°C (kratice vidi sliku 4)



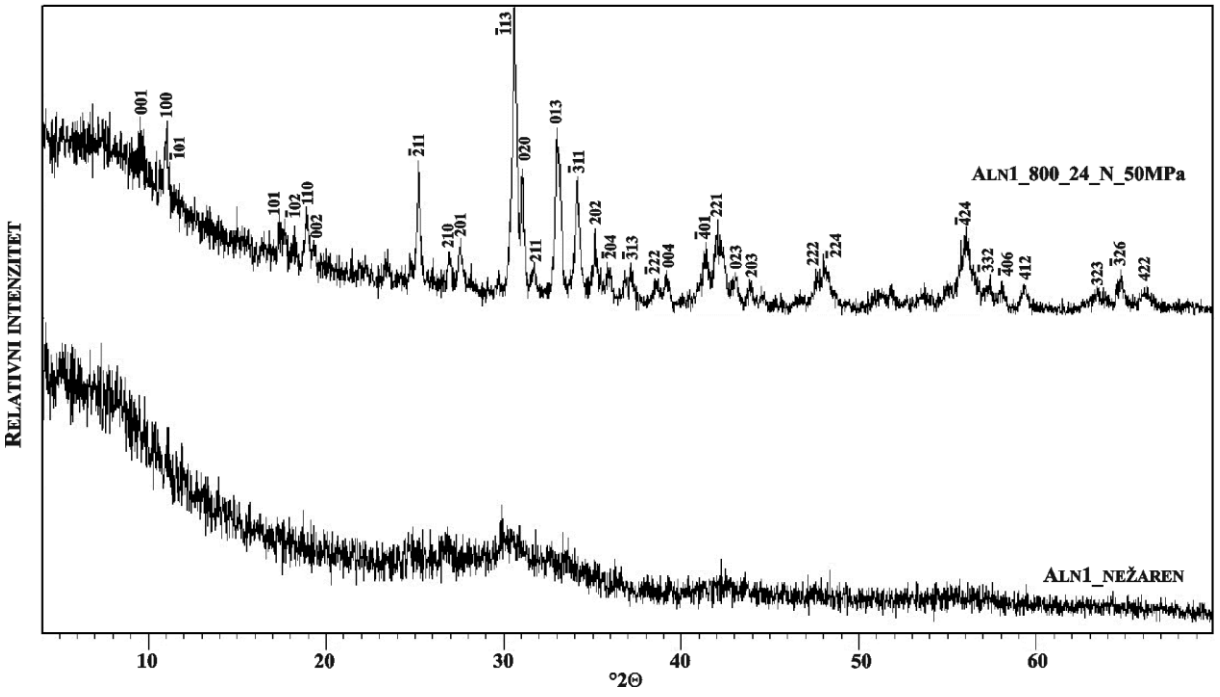
Slika 9. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka ALN1 kroz 4 h na 400, 600 i 800°C



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

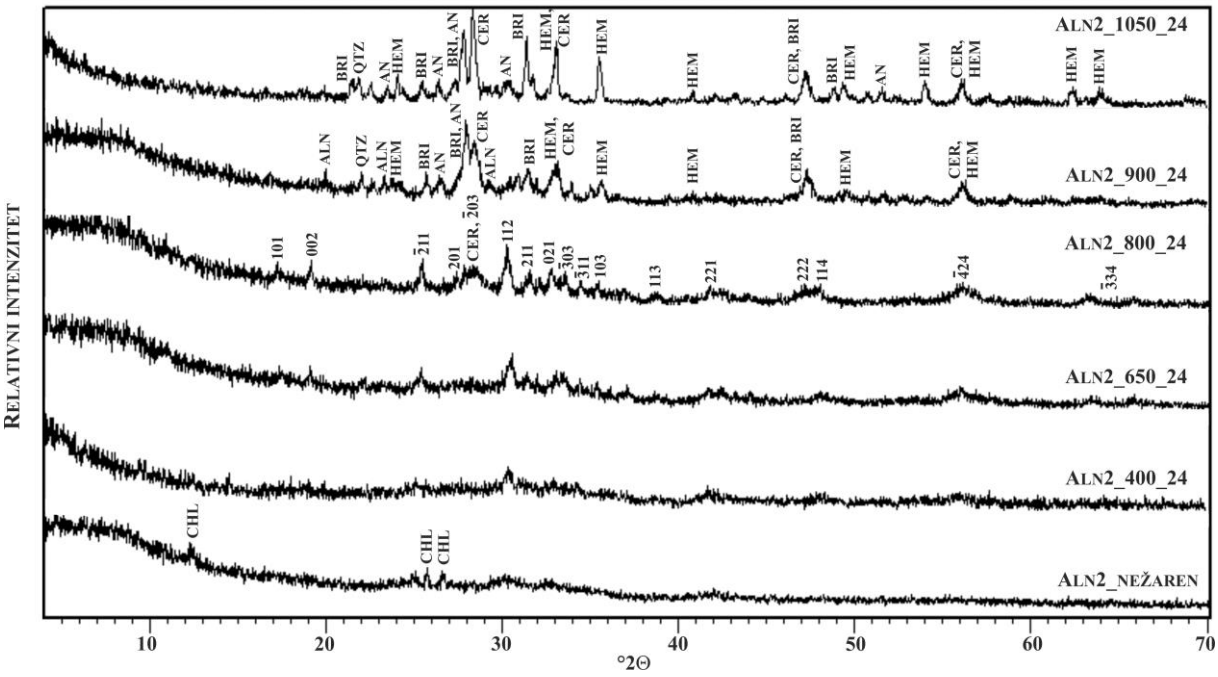


Slika 11. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka ALN1 kroz 4 i 24 h na 400, 600 i 800°C

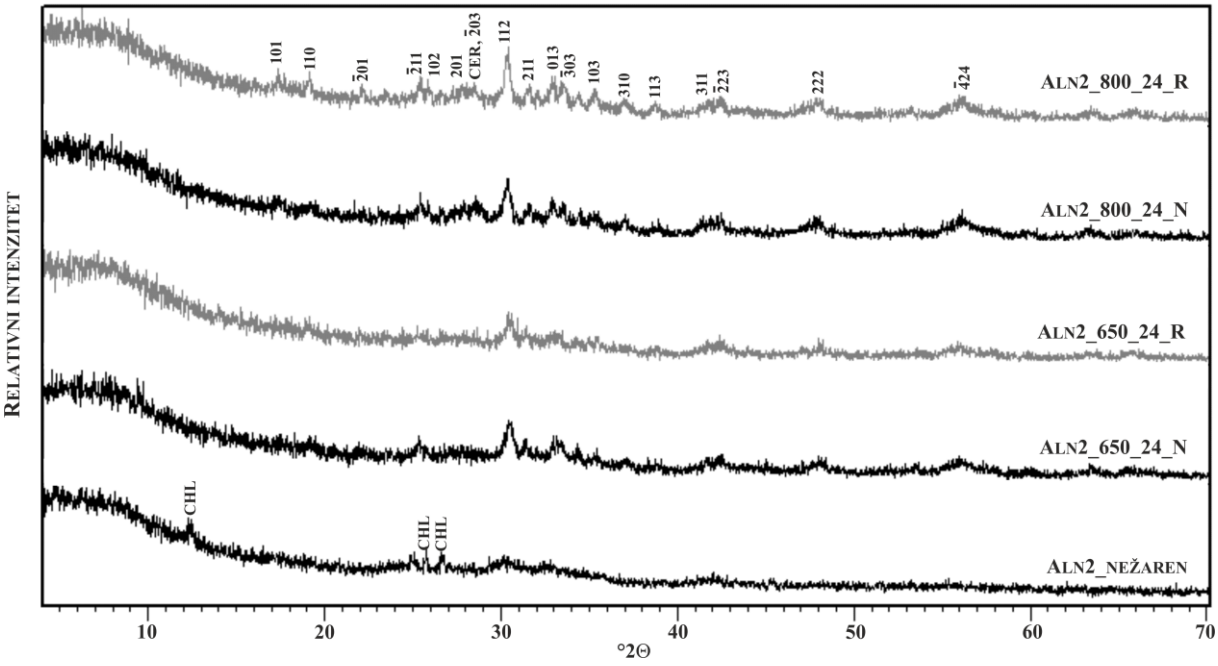


Slika 12. Usporedni difraktogrami uzorka ALN1 nežarenog te žarenog na 800°C kroz 24 h u inertnim uvjetima pri tlaku od 50MPa (ALN1_800_24_N_50MPa)

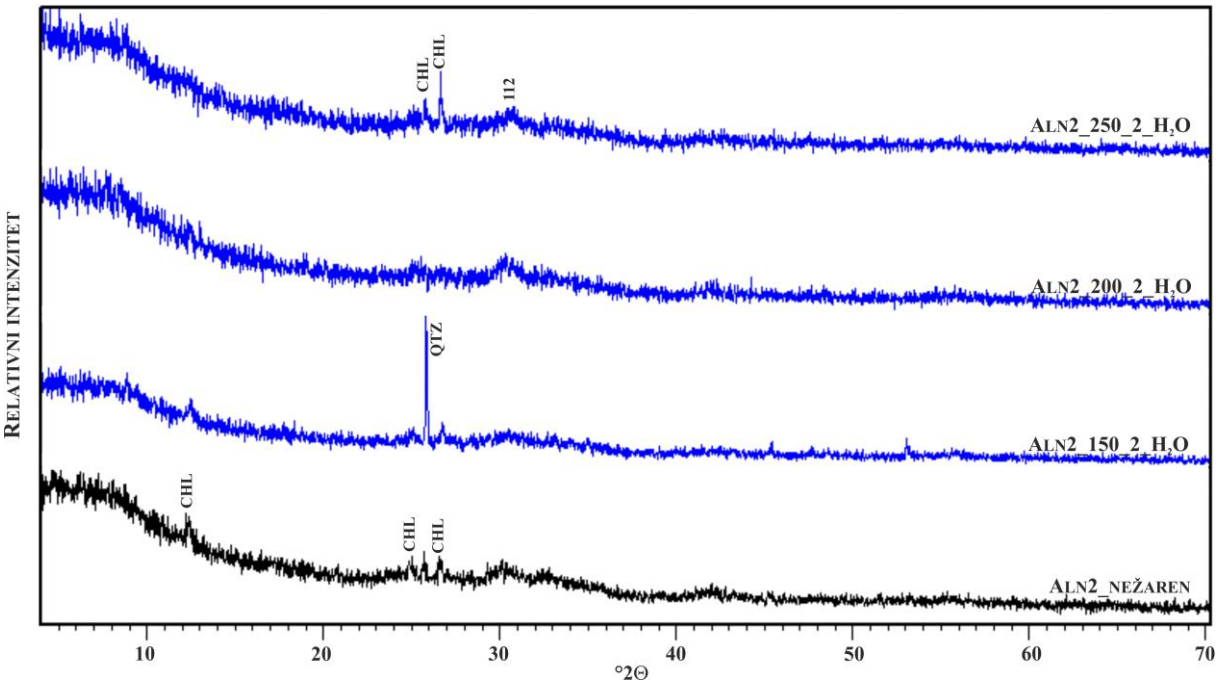
UZORAK ALN2



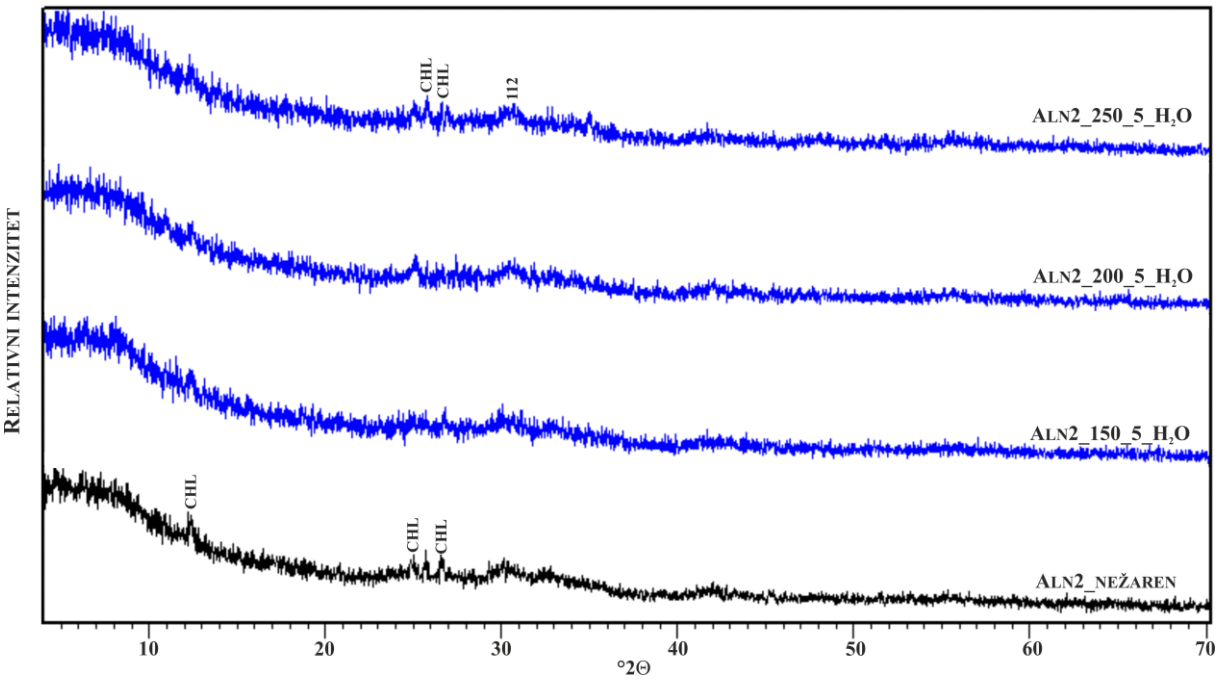
Slika 13. Usporedni difraktogrami uzorka ALN2 nežarenog te žarenog kroz 24 h na zraku na 400, 650, 800, 900 i 1050°C (kratice vidi slike 4 i 13)



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

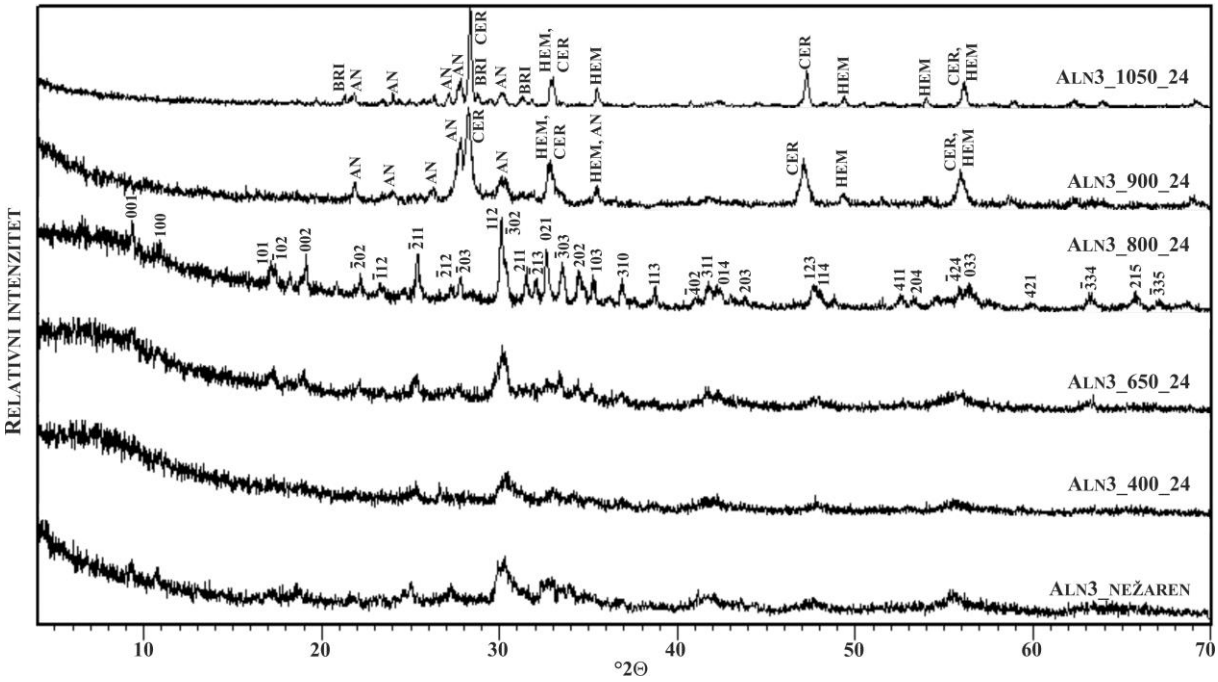


Slika 15. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka ALN2 kroz 2 h na 150, 200 i 250°C (kratice vidi slike 4 i 13)

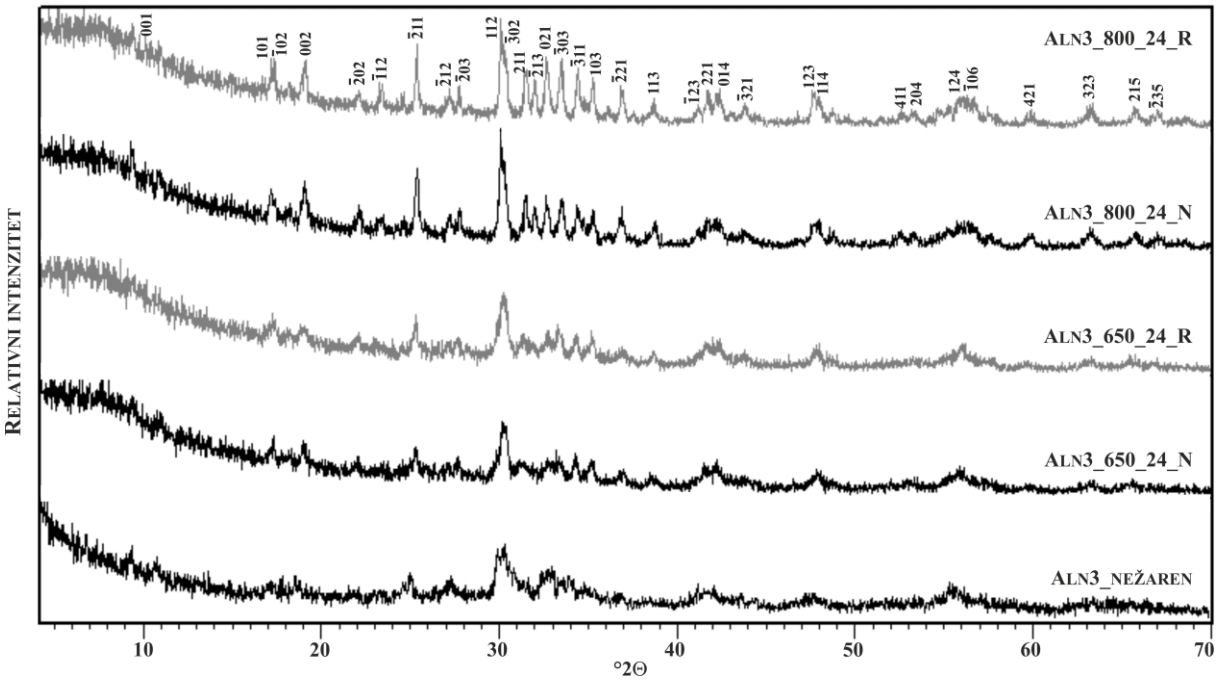


Slika 16. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka ALN2 kroz 5 h na 150, 200 i 250°C (kratice vidi sliku 13)

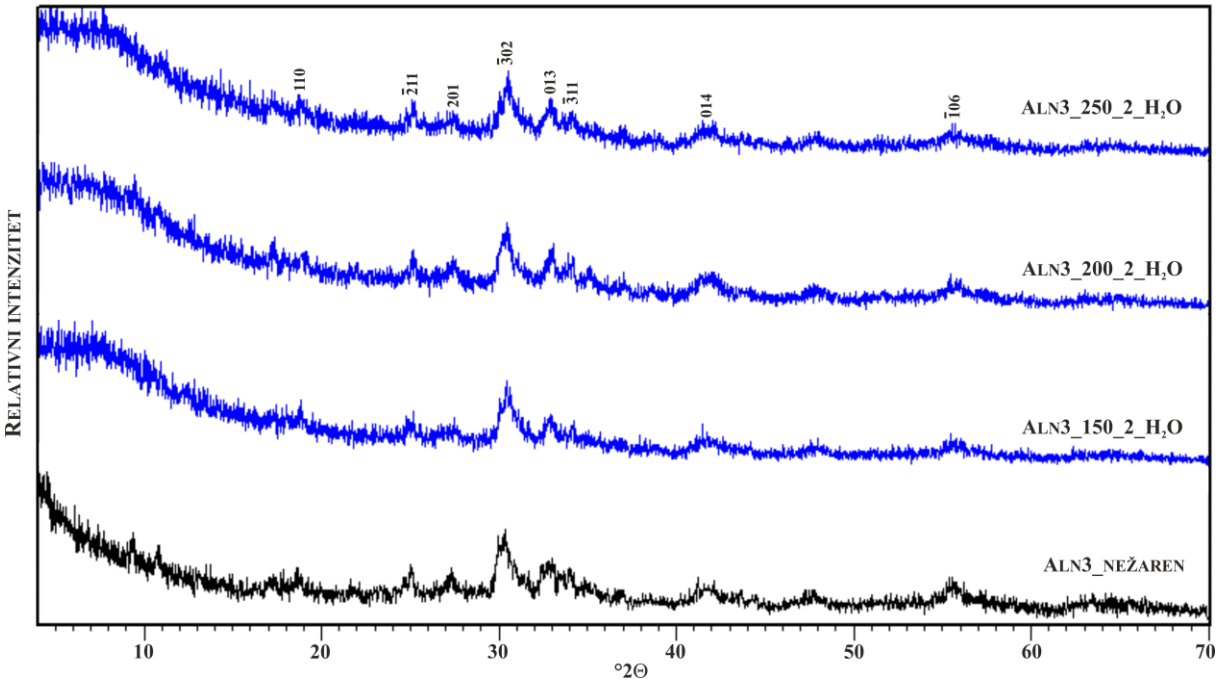
UZORAK ALN3



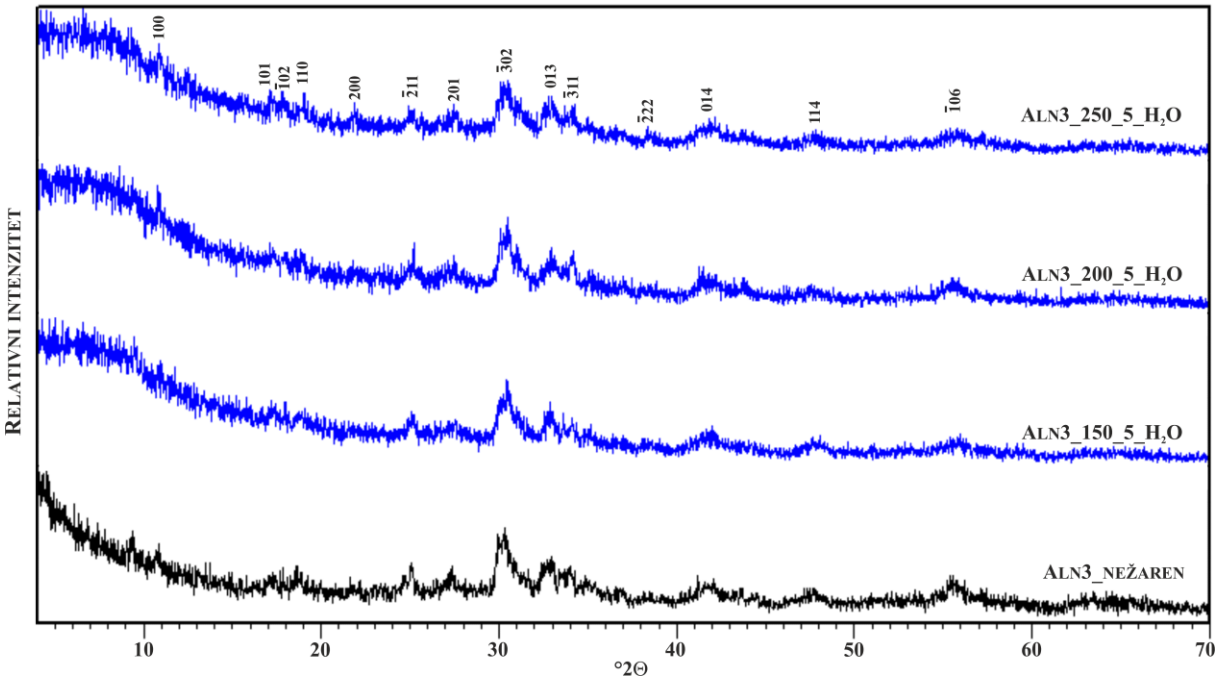
Slika 17. Usporedni difraktogrami uzorka ALN3 nežarenog te žarenog kroz 24 h na zraku na 400, 650, 800, 900 i 1050°C (kratice vidi sliku 4)



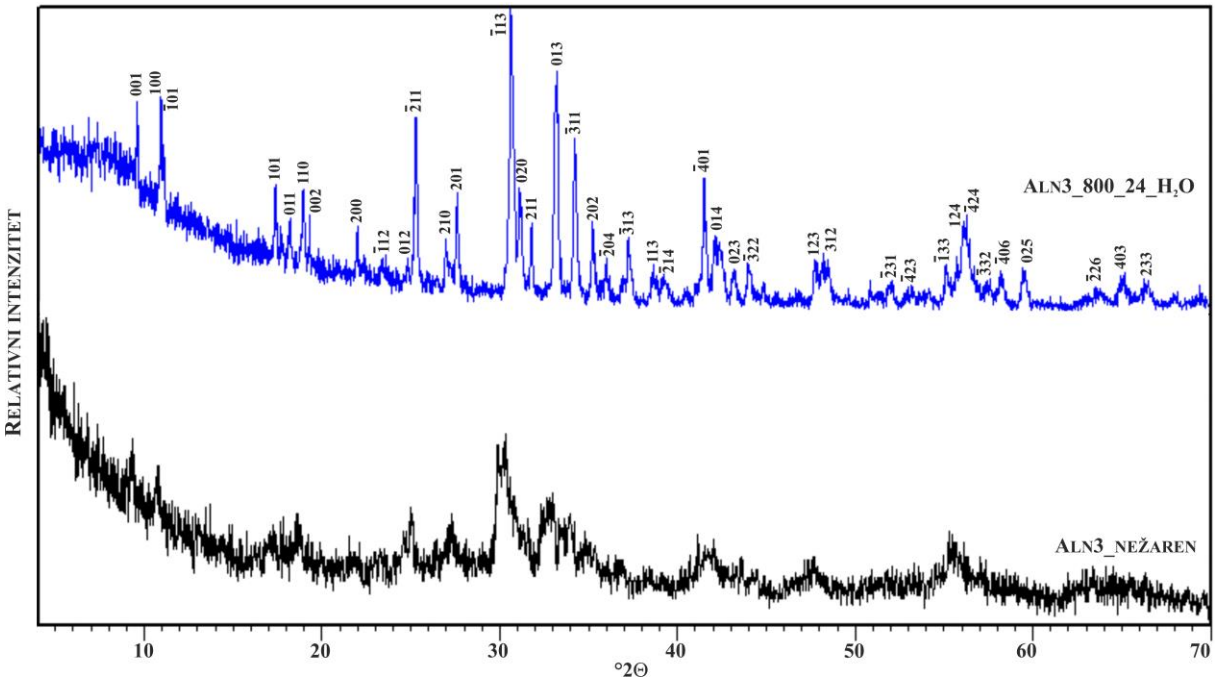
Slika 18. Usporedni difraktogrami uzorka ALN3 nežarenog te žarenog kroz 24 h u inertnoj (N) i reduktivnoj (R) atmosferi na 650 i 800 °C



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

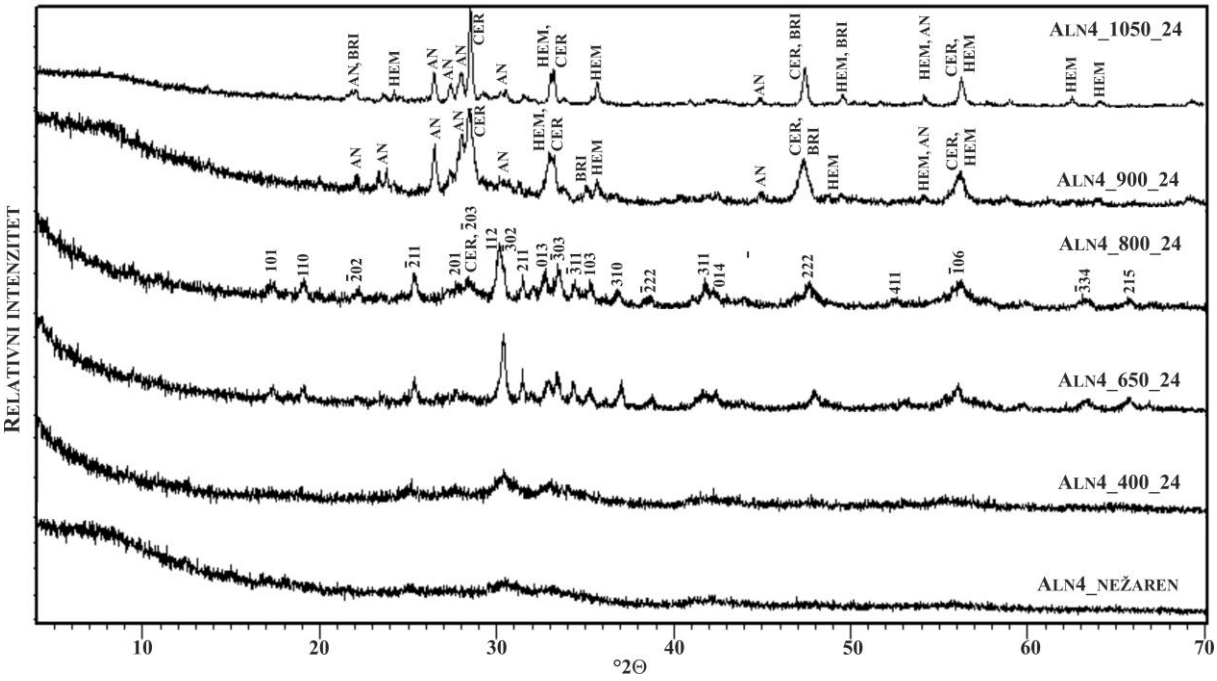


Slika 20. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka ALN3 kroz 5 h na 150, 200 i 250°C

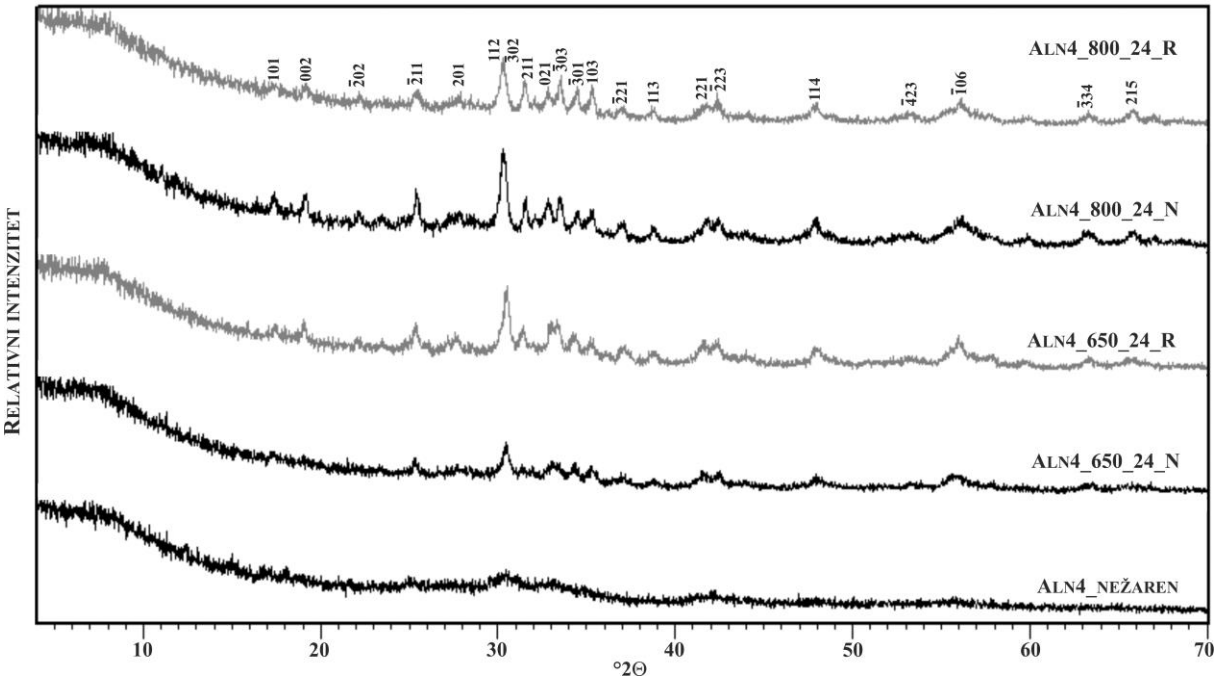


Slika 21. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka ALN3 kroz 24 h na 800°C

UZORAK ALN4

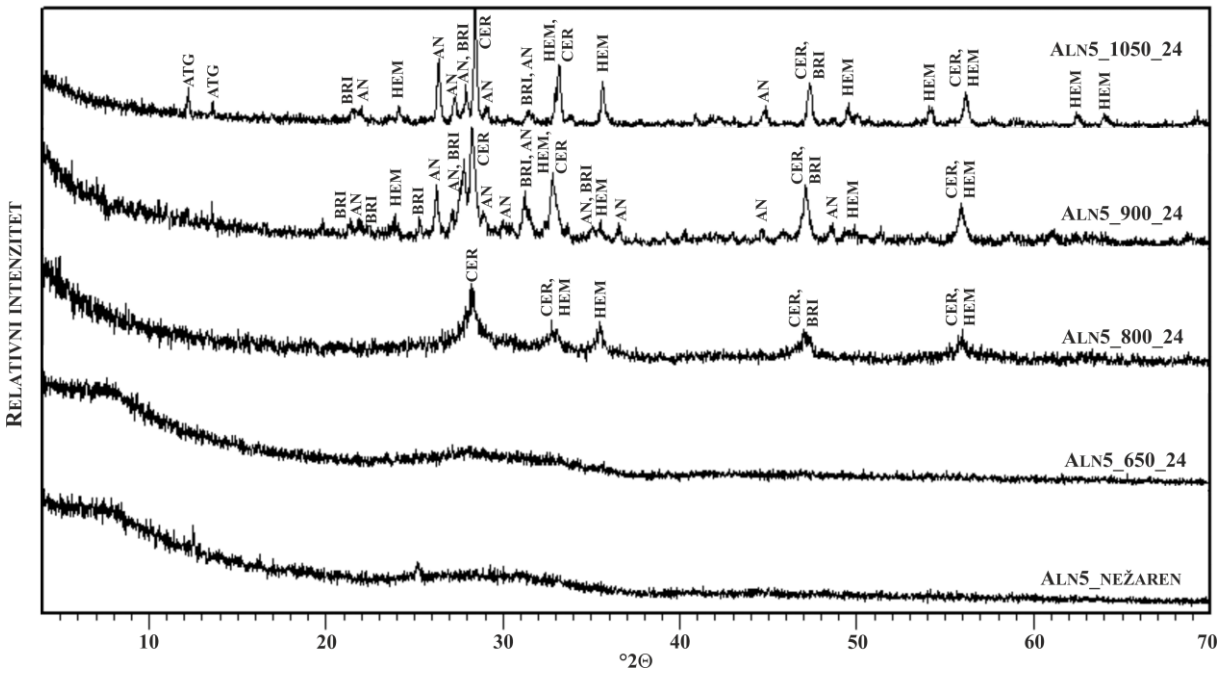


Slika 22. Usporedni difraktogrami uzorka ALN4 nežarenog te žarenog kroz 24 h na zraku na 400, 650, 800, 900 i 1050°C (kratice vidi sliku 4**Error! Reference source not found.**)

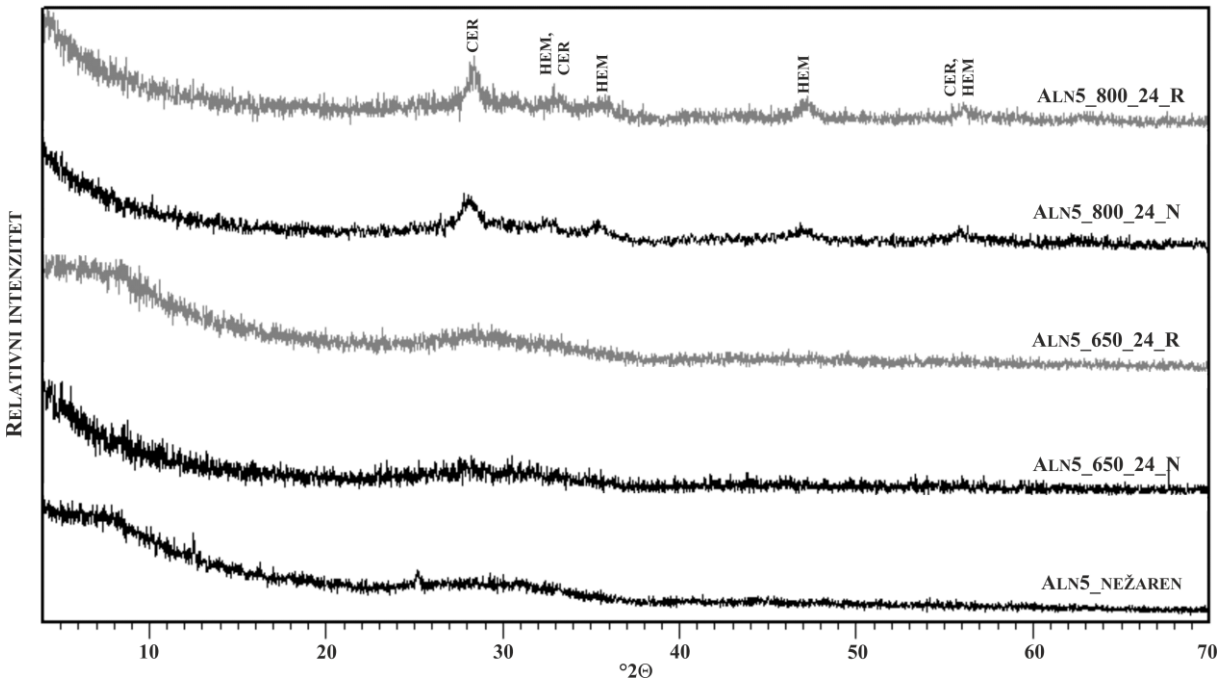


Slika 23. Usporedni difraktogrami uzorka ALN4 nežarenog te žarenog kroz 24 h u inertnoj (N) i reduktivnoj (R) atmosferi na 650 i 800 °C

UZORAK ALN5

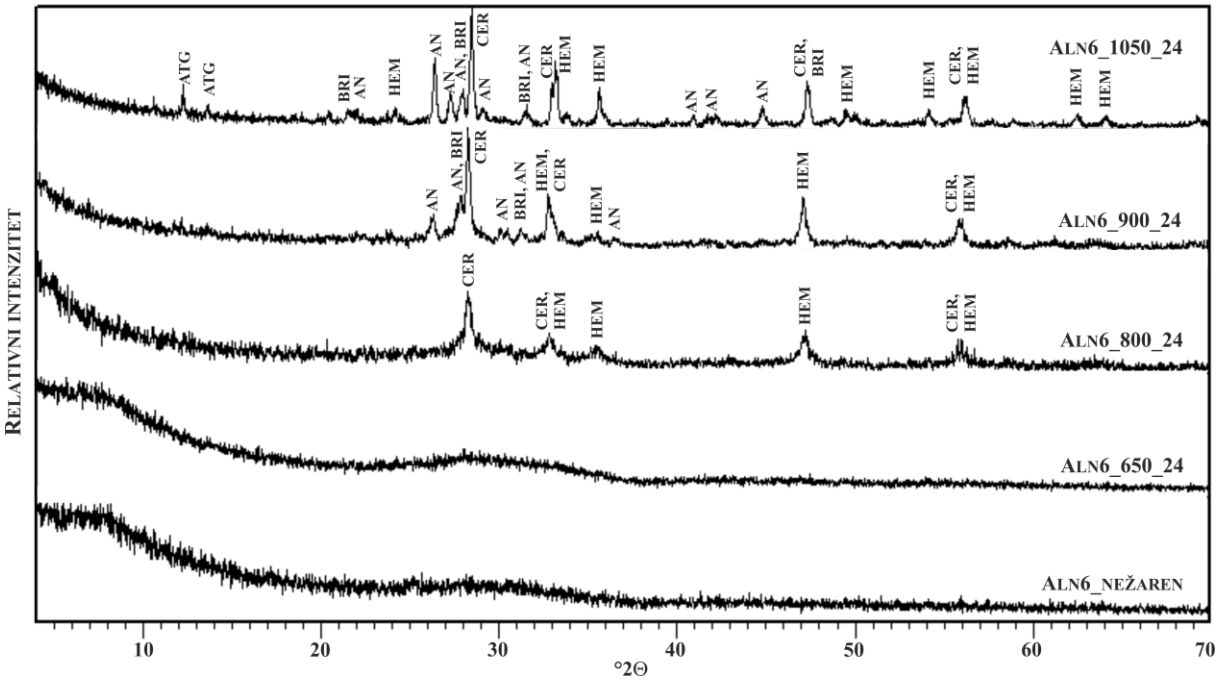


Slika 24. Usporedni difraktogrami uzorka ALN5 nežarenog te žarenog kroz 24 h na zraku na 650, 800, 900 i 1050°C (ATG – antigorit; ostale kratice vidi sliku 4)

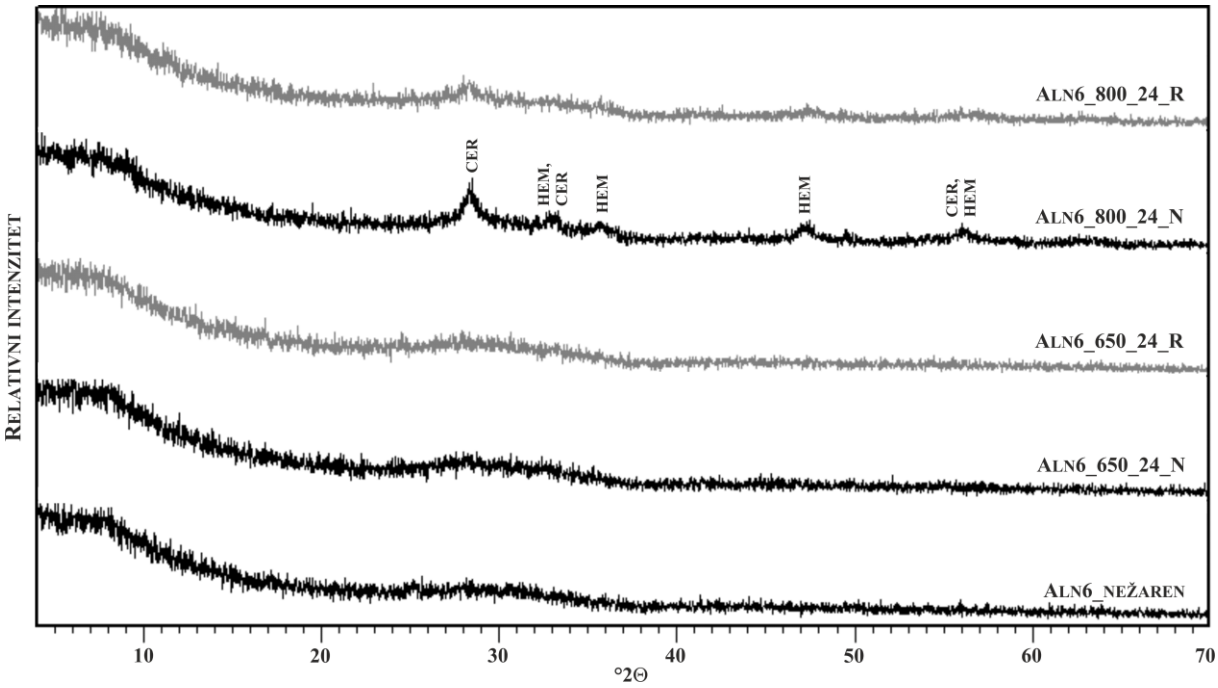


Slika 25. Usporedni difraktogrami uzorka ALN5 nežarenog te žarenog kroz 24 h u inertnoj (N) i reduktivnoj (R) atmosferi na 650 i 800 °C (kratice vidi sliku 4)

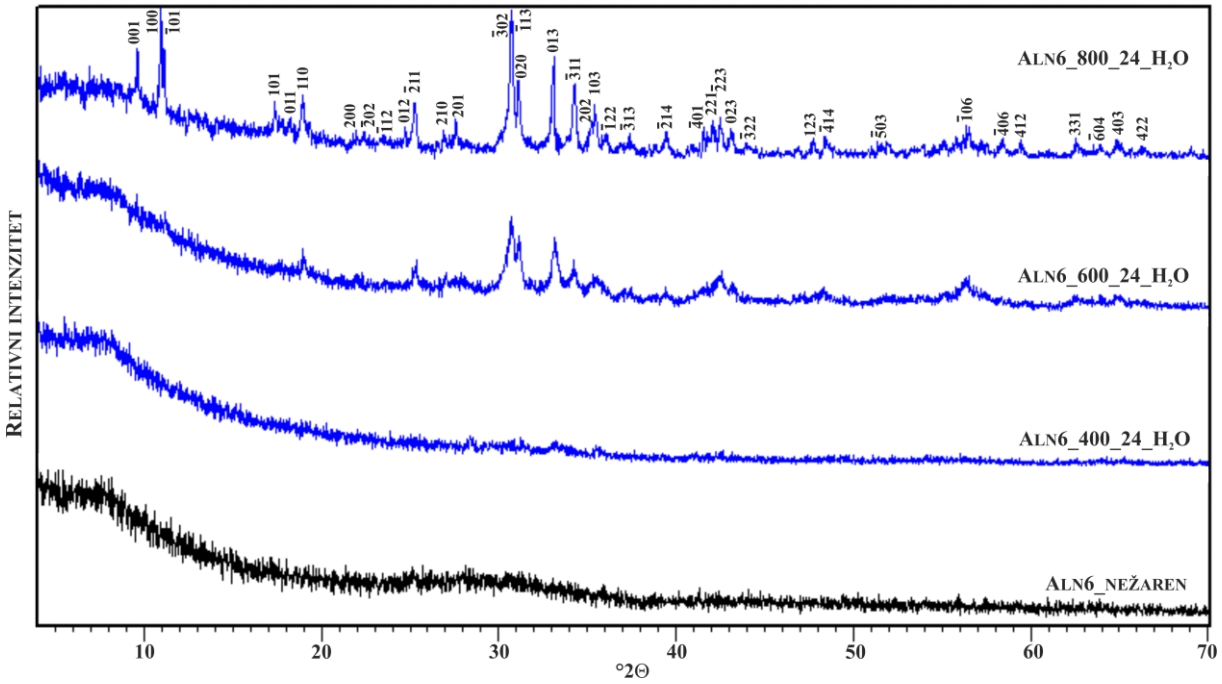
UZORAK ALN6



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

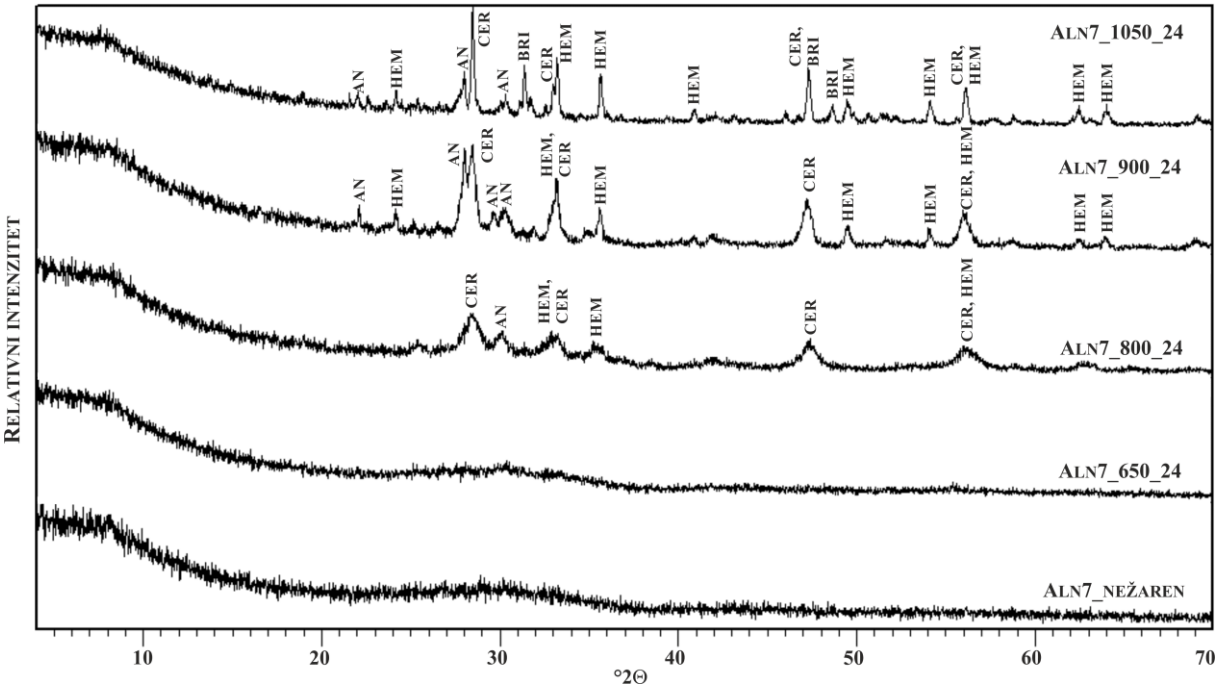


Slika 27. Usporedni difraktogrami uzorka ALN6 nežarenog te žarenog kroz 24 h u inertnoj (N) i reduktivnoj (R) atmosferi na 650 i 800 °C (kratice vidi sliku 4)

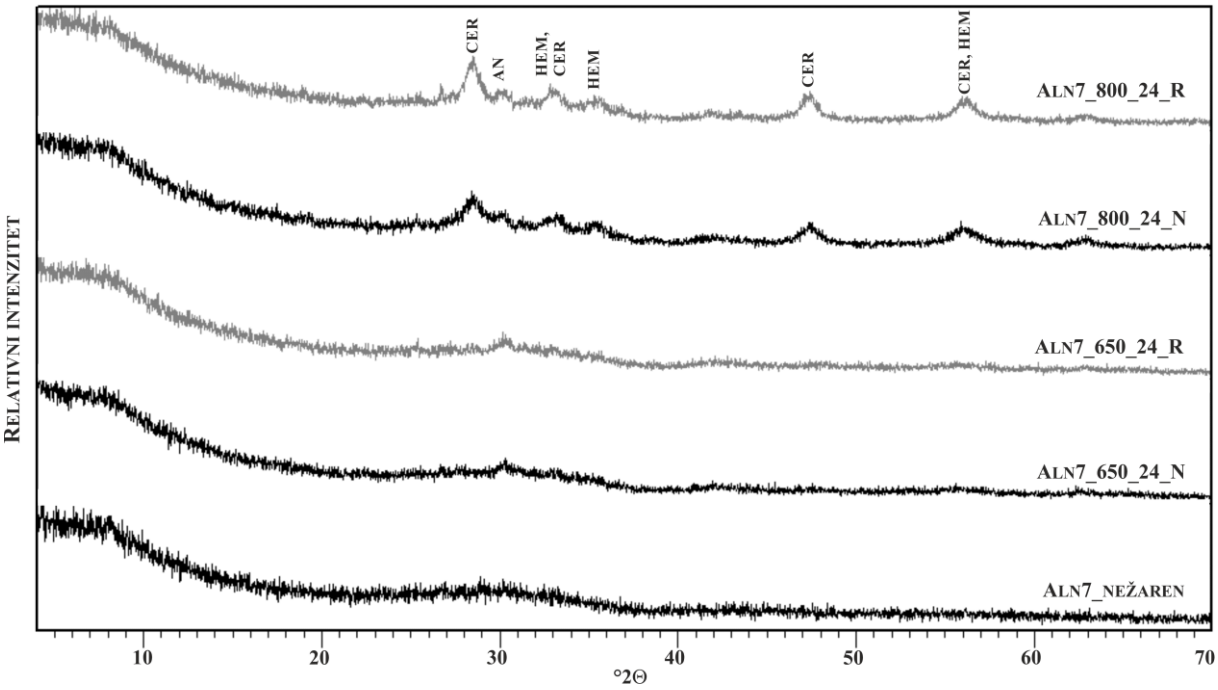


Slika 28. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka ALN6 kroz 24 h na 400, 600 i 800°C

UZORAK ALN7

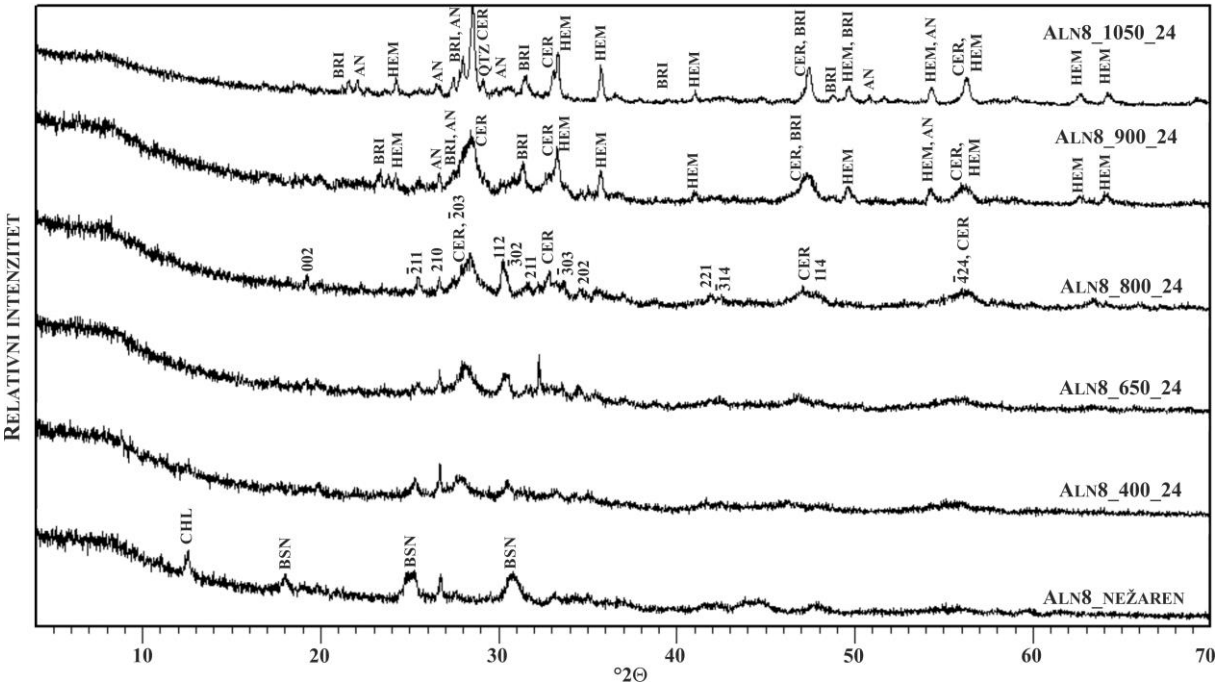


Slika 29. Usporedni difraktogrami uzorka ALN7 nežarenog te žarenog kroz 24 h na zraku na 650, 800, 900 i 1050°C (kratice vidi sliku 4)

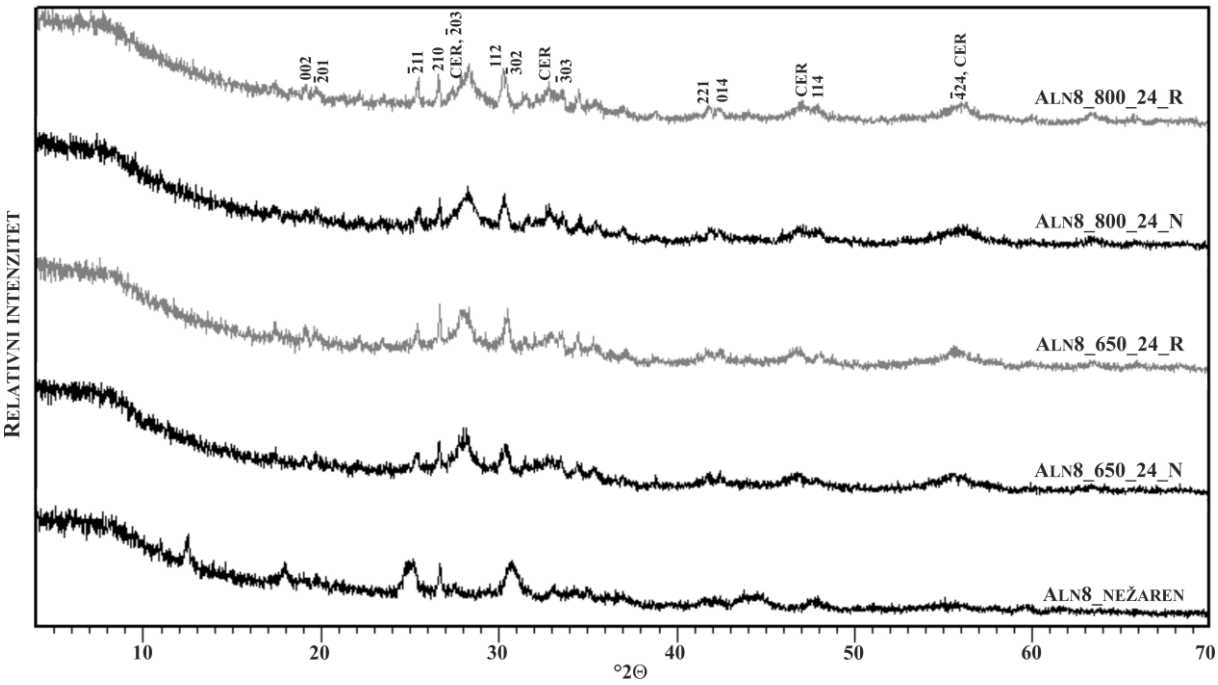


Slika 30. Usporedni difraktogrami uzorka ALN7 nežarenog te žarenog kroz 24 h u inertnoj (N) i reduktivnoj (R) atmosferi na 650 i 800 °C (kratice vidi sliku 4)

UZORAK ALN8

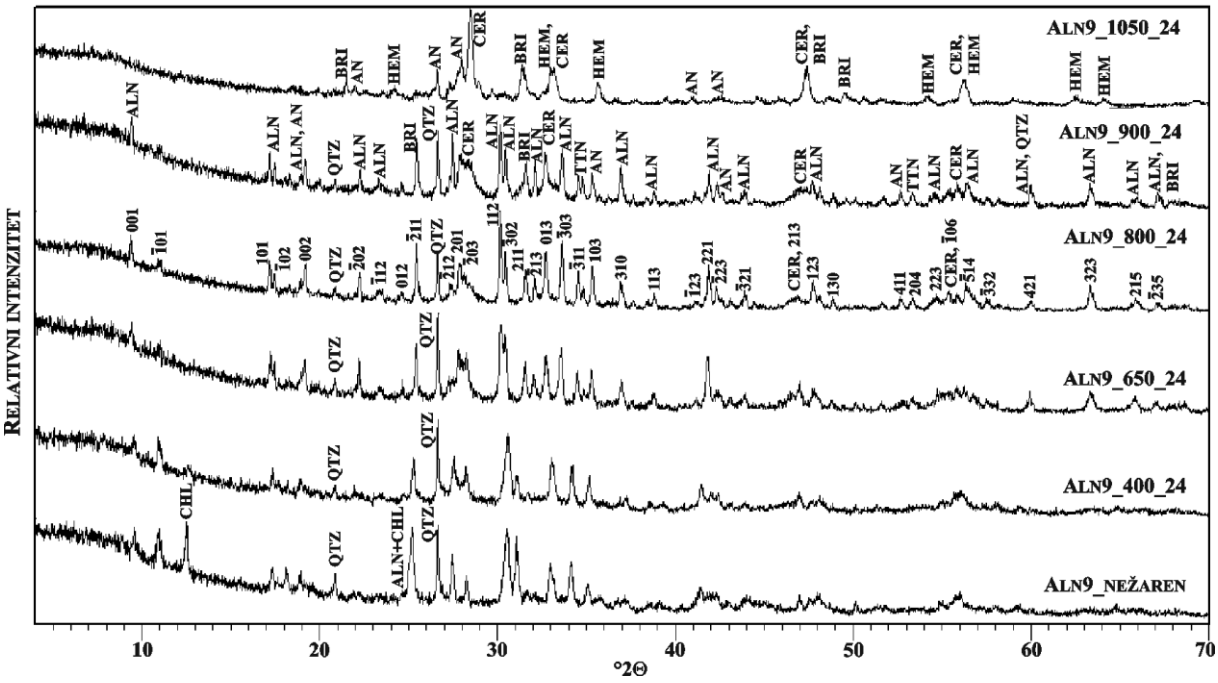


Slika 31. Usporedni difraktogrami uzorka ALN8 nežarenog te žarenog kroz 24 h na zraku na 400, 650, 800, 900 i 1050°C (BSN - bastnäsit; ostale kratice vidi slike 4 i 13)

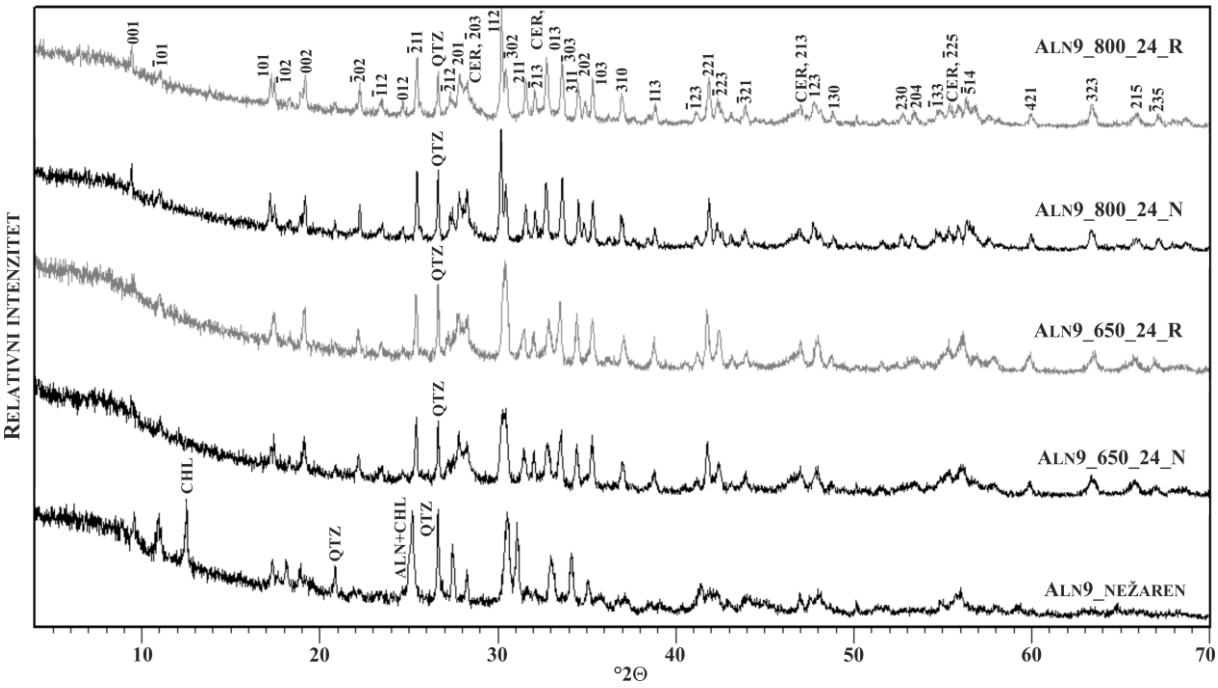


Slika 32. Usporedni difraktogrami uzorka ALN8 nežarenog te žarenog kroz 24 h u inertnoj (N) i reduktivnoj (R) atmosferi na 650 i 800 °C (kratice vidi sliku 4)

UZORAK ALN9

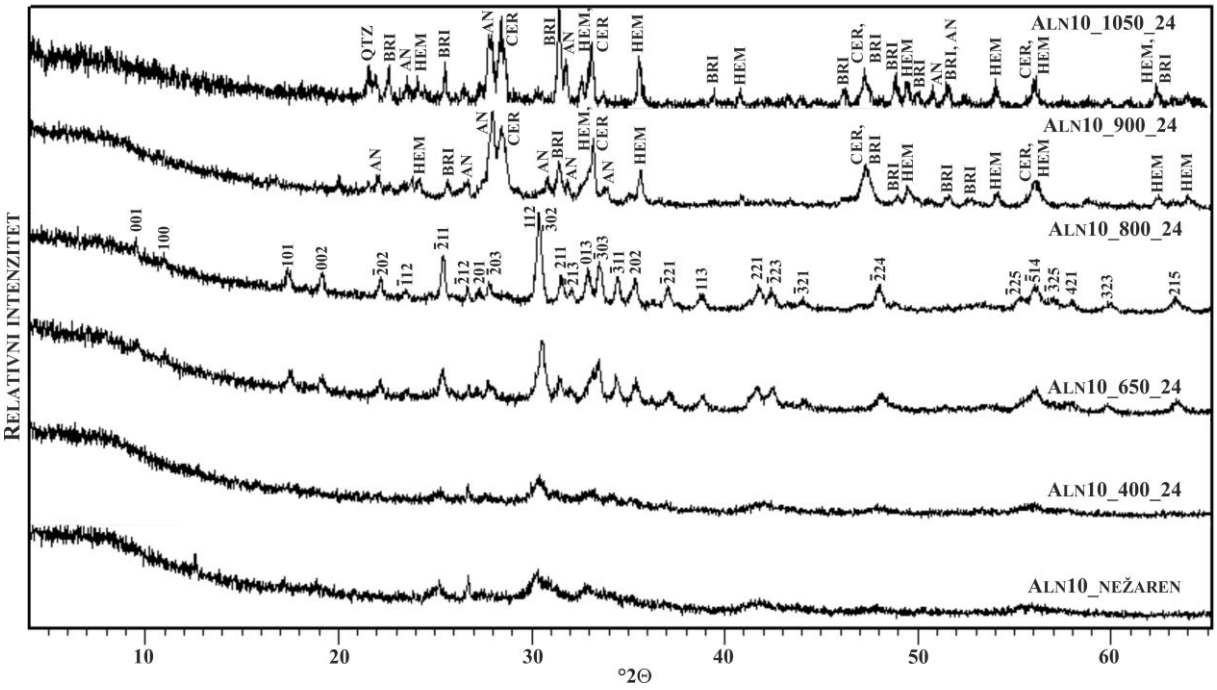


Slika 33. Usporedni difraktogrami uzorka ALN9 nežarenog te žarenog kroz 24 h na zraku na 400, 650, 800, 900 i 1050°C (kratice vidi slike 4 i 13)

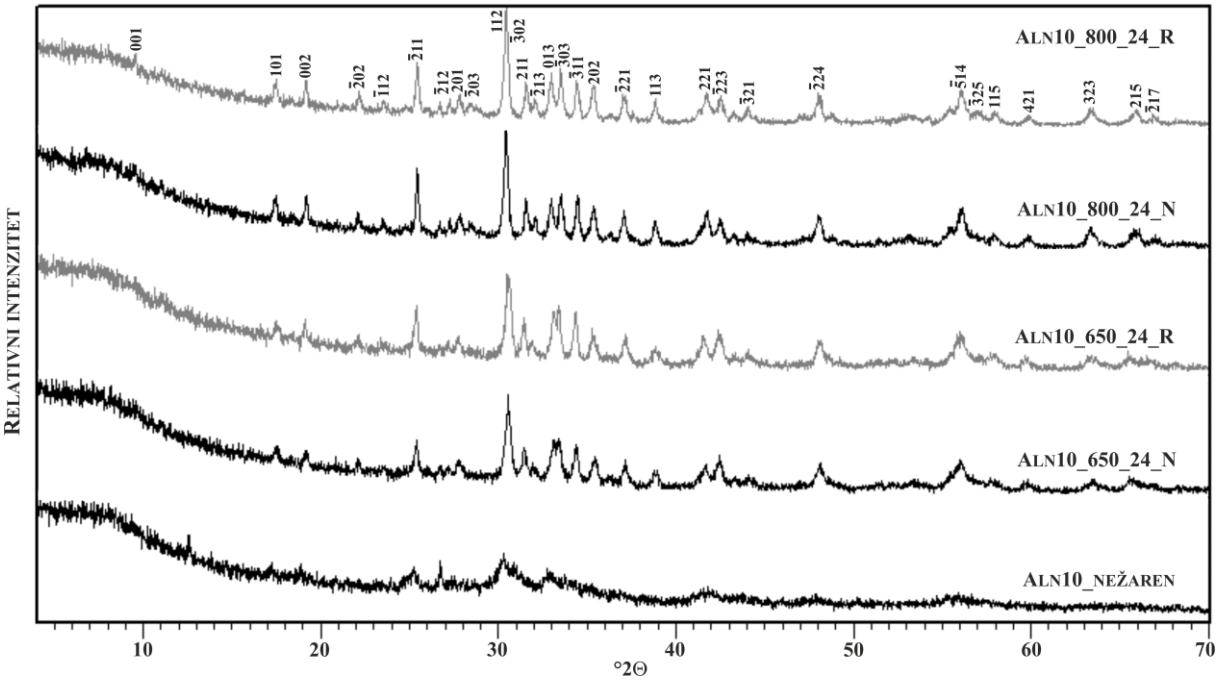


Slika 34. Usporedni difraktogrami uzorka ALN9 nežarenog te žarenog kroz 24 h u inertnoj (N) i reduktivnoj (R) atmosferi na 650 i 800 °C (kratice vidi slike 4 i 13)

UZORAK ALN10

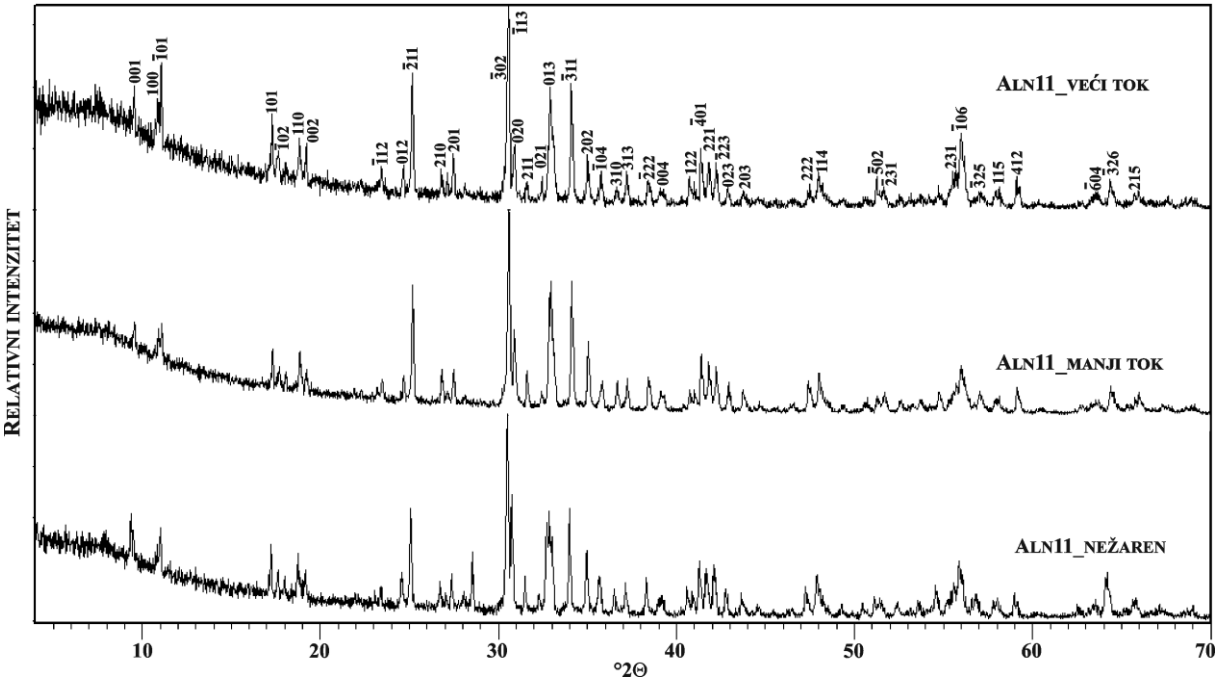


Slika 35. Usporedni difraktogrami uzorka ALN10 nežarenog te žarenog kroz 24 h na zraku na 400, 650, 800, 900 i 1050°C (kratice vidi sliku 4)



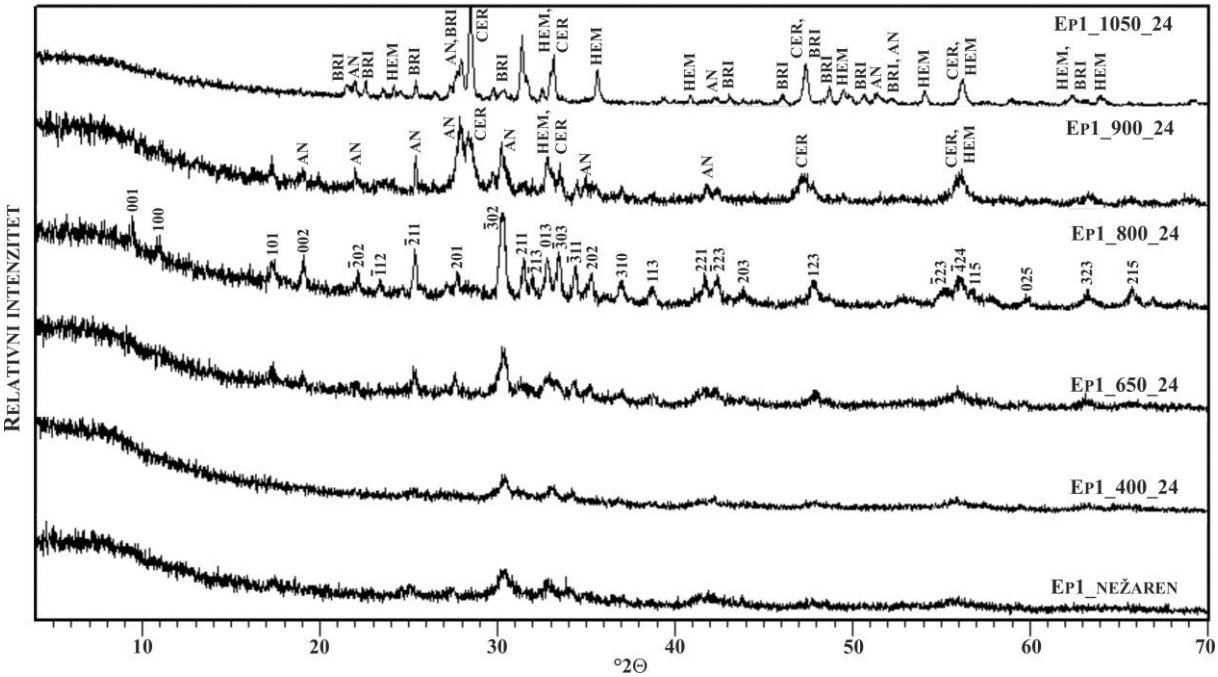
Slika 36. Usporedni difraktogrami uzorka ALN10 nežarenog te žarenog kroz 24 h u inertnoj (N) i reduktivnoj (R) atmosferi na 650 i 800 °C

UZORAK ALN11

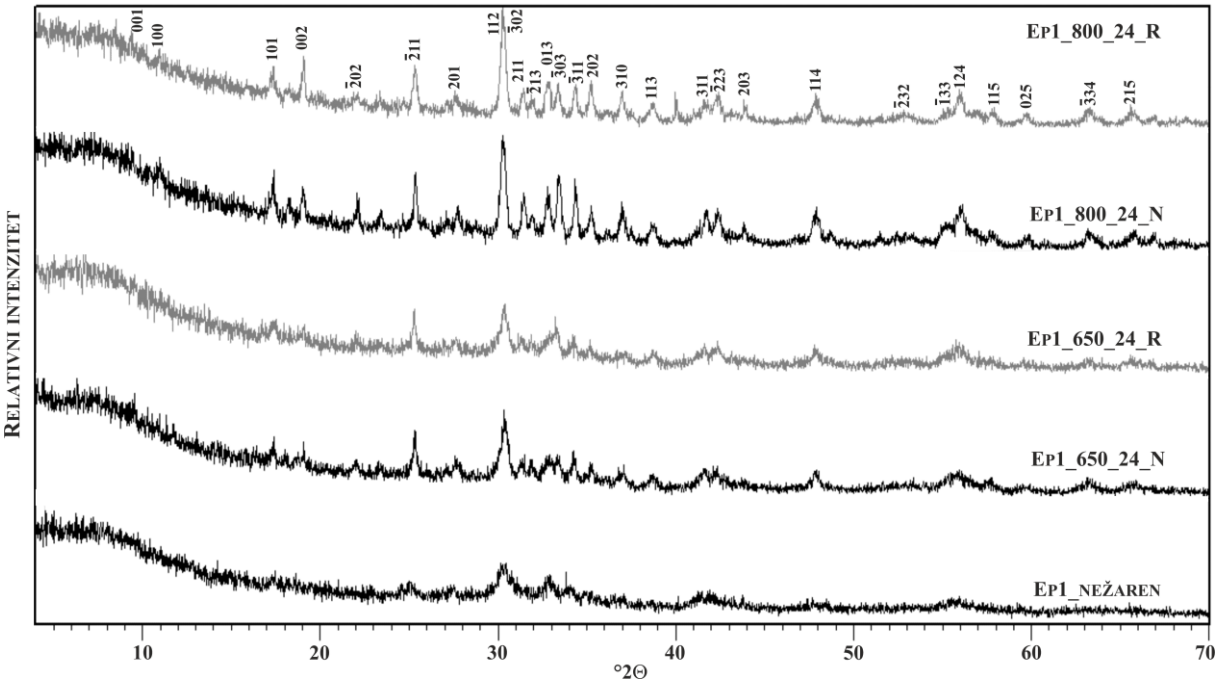


Slika 37. Usporedni difraktogrami uzorka ALN11 nežarenog te izloženog manjem i većem fluksu

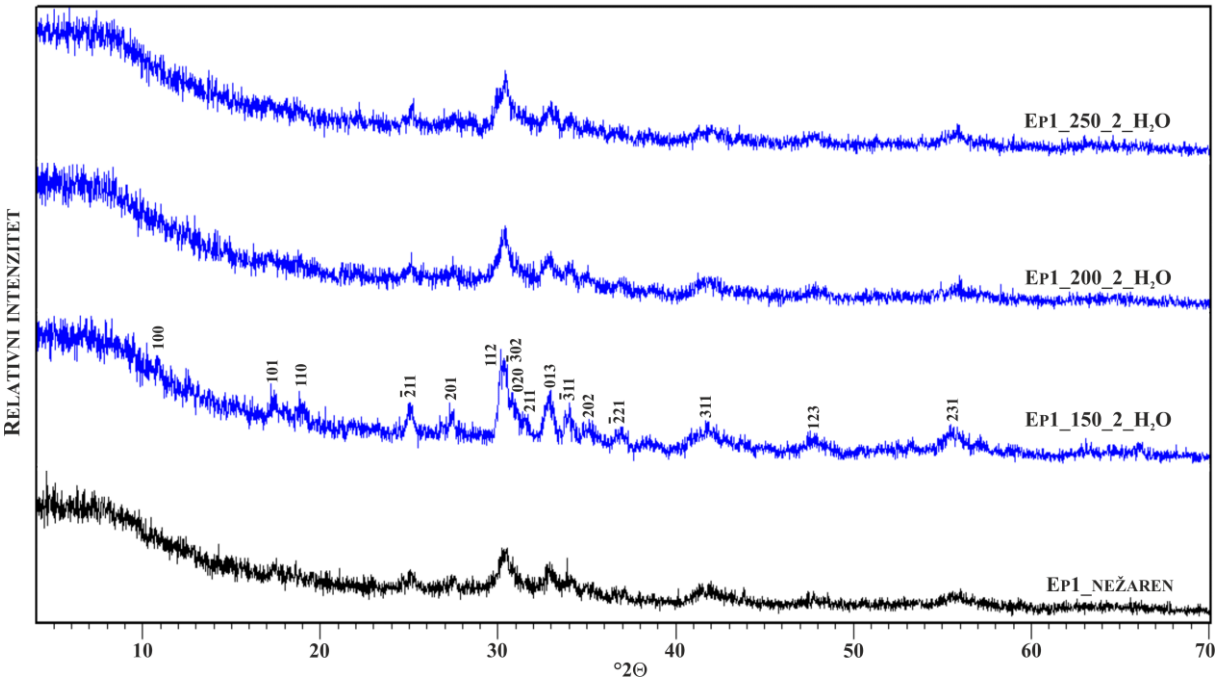
UZORAK EP1



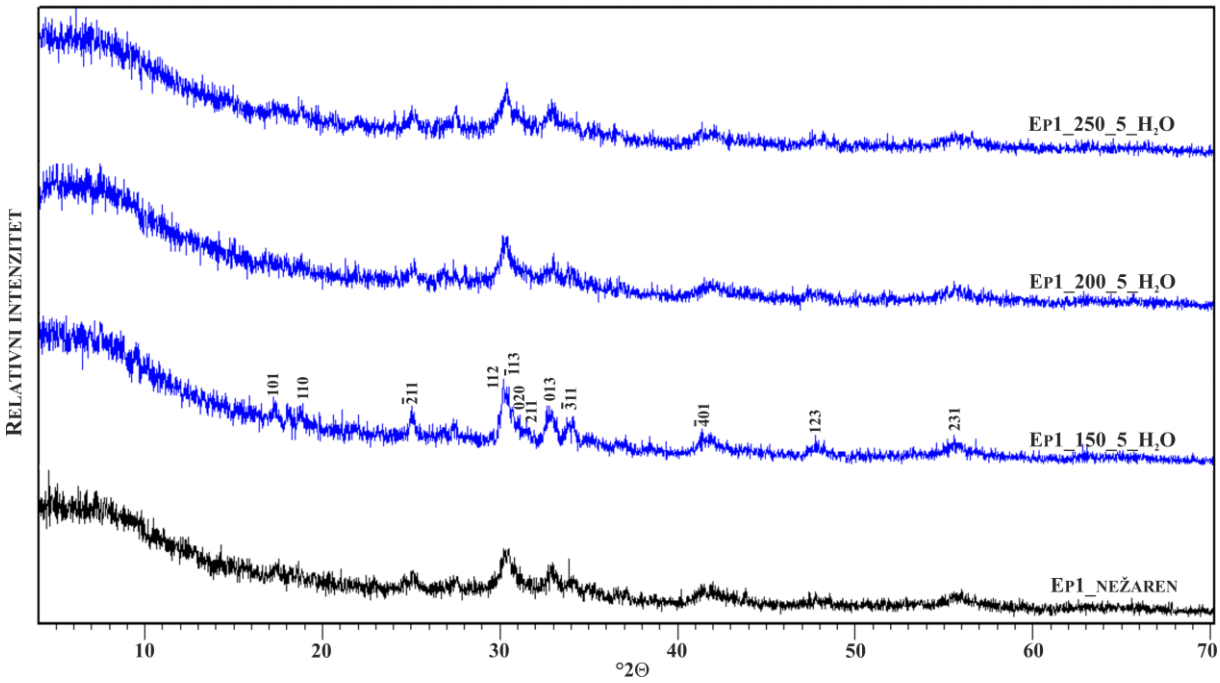
Slika 38. Usporedni difraktogrami uzorka EP1 nežarenog te žarenog kroz 24 h na zraku na 400, 650, 800, 900 i 1050°C (kratice vidi sliku 4)



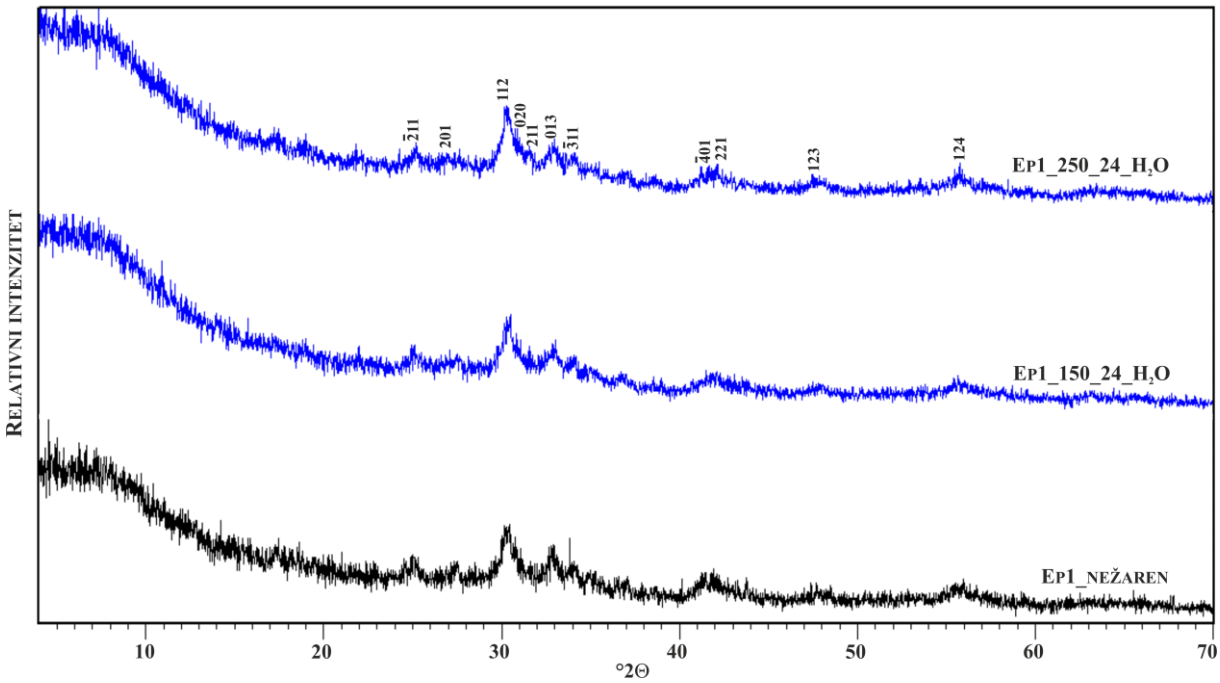
Slika 39. Usporedni difraktogrami uzorka EP1 nežarenog te žarenog kroz 24 h u inertnoj (N) i reduktivnoj (R) atmosferi na 650 i 800 °C



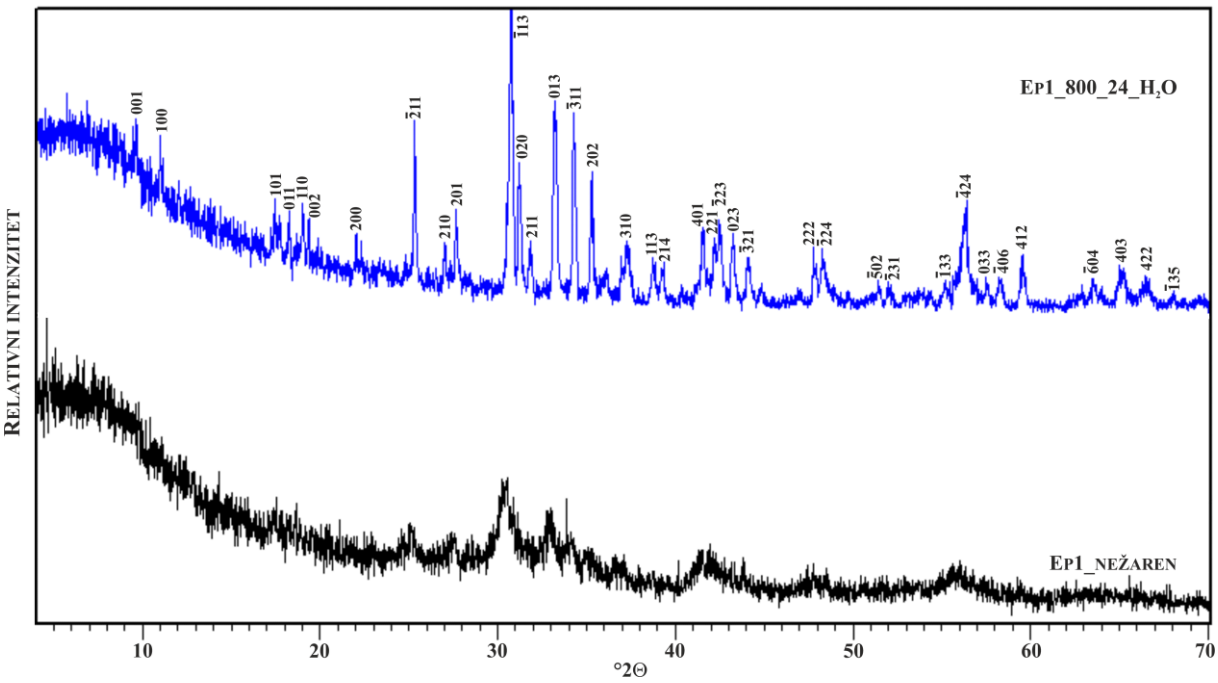
Slika 40. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka EP1 kroz 2 h na 150, 200 i 250°C



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



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



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

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

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å^3)	veličina kristalita (Å)	naprezanje (%)
ALN1							
ALN1_650_24	8,954 (7)	5,768 (7)	10,21 (2)	115,1 (1)	477,9 (6)	235,5	0,639
ALN1_800_24	8,9161 (7)	5,7879 (5)	10,1755 (7)	114,881 (7)	476,37 (5)	278,9	0,414
ALN1_650_24_N_N_2	8,9506 (8)	5,7583 (4)	10,1591 (9)	115,051 (7)	474,34 (5)	174,9	0,545
ALN1_650_24_N_Ar	8,95 (1)	5,734 (8)	10,21 (2)	115.2 (1)	474,0 (9)	197,8	0,437
ALN1_800_24_N_N_2	8,9297 (7)	5,7466 (5)	10,165 (1)	114,953 (8)	472,92 (5)	226,3	0,307
ALN1_800_24_N_50 MPa	8,9256 (4)	5,7628 (3)	10,1465 (6)	114,862 (4)	473,55 (4)	395,8	0,155
ALN1_650_24_R	8,95 (1)	5,755 (8)	10,17 (4)	115,2 (2)	473,4 (1)	188,8	0,414
ALN1_800_24_R	8,936 (8)	5,758 (5)	10,19 (1)	114,8 (1)	476,0 (9)	266,0	0,361
ALN1_250_5_H_2O						70,5	1,076
ALN1_250_24_H_2O						59,1	1,032
ALN1_400_4_H_2O	8,940 (9)	5,755 (8)	10,166 (2)	114,8 (1)	475 (2)	109,7	0,736
ALN1_400_24_H_2O	8,9162 (9)	5,7418 (7)	10,1563 (9)	114,710 (8)	471,97 (5)	116,2	0,265
ALN1_600_4_H_2O	8,9266 (8)	5,7559 (6)	10,1561 (8)	114,911 (6)	473,28 (4)	297,5	0,354
ALN1_600_24_H_2O	8,9167 (6)	5,7504 (3)	10,1321 (6)	114,780 (6)	471,68 (3)	293,7	0,222
ALN1_800_4_H_2O	8,920 (3)	5,762 (2)	10,141 (3)	114,82 (3)	473,0 (2)	456,3	0,097
ALN1_800_24_H_2O	8,9262 (4)	5,7567 (4)	10,1316 (9)	114,903 (5)	472,21 (4)	528,8	0,099

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å^3)	veličina kristalita (Å)	naprezanje (%)
ALN2							
ALN2_400_24	8,9606 (9)	5,760 (3)	10,253 (3)	115,48 (1)	477,7 (1)		
ALN2_650_24	8,9164 (8)	5,7733 (6)	10,1636 (7)	114,807 (6)	474,92 (4)	228,4	0,195
ALN2_800_24	8,9230 (7)	5,7293 (6)	10,1491 (7)	114,768 (4)	473,23 (4)	373,6	0,152
ALN2_650_24_N	8,9437 (8)	5,7501 (6)	10,1424 (6)	114,585 (5)	473,27 (5)	271,5	0,486
ALN2_800_24_N	8,9336 (4)	5,7597 (3)	10,1429 (4)	114,771 (4)	474,82 (3)	379,0	0,405
ALN2_650_24_R	8,9837 (9)	5,7737 (5)	10,2111 (8)	114,761 (7)	480,94 (5)	201,2	0,365
ALN2_800_24_R	8,9003 (4)	5,7526 (4)	10,1649 (5)	114,972 (3)	471,79 (3)	337,2	0,273
ALN3							
ALN3_NEŽAREN	8,955 (1)	5,7021 (6)	10,045 (1)	113,800 (9)	469,30 (6)	129,4	0,454
ALN3_400_24	8,8787 (9)	5,7875 (5)	10,128 (5)	114,45 (1)	473.76 (7)	145,8	0,302
ALN3_650_24	8,9234 (8)	5,7086 (5)	10,266 (1)	115,265 (6)	472,91 (6)	207,5	0,201
ALN3_800_24	8,9167 (5)	5,7372 (3)	10,1719 (5)	114,895 (4)	472,01 (3)	438,9	0,116
ALN3_650_24_N	8,9402 (6)	5,7307 (4)	10.2558 (9)	115,232 (6)	475,31 (4)	314,7	0,424
ALN3_800_24_N	8,989 (5)	5,7404 (3)	10,1702 (5)	114,879 (4)	472,38 (3)	453,1	0,199
ALN3_650_24_R	8,9203 (9)	5,7053 (5)	10,291 (1)	115,425 (9)	473,01 (5)	340,8	0,340
ALN3_800_24_R	8,9354 (5)	5,7413 (3)	10,1407 (4)	114,783 (3)	472,33 (3)	704,4	0,226
ALN3_150_2_H_2O	8,9493 (9)	5,7726 (7)	10,166 (1)	114,85 (1)	476,66 (7)	163,4	0,689
ALN3_150_5_H_2O	8,9224 (8)	5,7280 (5)	10,160 (1)	114,976 (7)	470,70 (5)	185,3	0,641
ALN3_200_2_H_2O	8,9129 (2)	5,7330 (9)	10,171 (1)	114,806 (7)	471,77 (6)	214,9	0,657
ALN3_200_5_H_2O	8,9044 (7)	5,7528 (6)	10,129 (2)	114,695 (8)	471,42 (7)	225,6	0,821
ALN3_250_2_H_2O	8,9028 (9)	5,7392 (8)	10,129 (1)	114,66 (1)	470,32 (6)	131,2	0,449
ALN3_250_5_H_2O	8,9634 (9)	5,7832 (6)	10,1453 (8)	114,429 (8)	478,82 (6)	203,8	0,640
ALN3_800_24_H_2O	8,9115 (4)	5,7580 (3)	10,1588 (4)	114,831 (3)	473,08 (2)	521,4	0,147
ALN4							
ALN4_NEŽAREN	9,113 (2)	5,745 (2)	10,350 (2)	113,93 (1)	495,3 (1)		
ALN4_400_24	9,027 (1)	5,7701 (6)	10,205 (2)	225,29 (1)	482,76 (9)	87,1	0,450
ALN4_650_24	8,9945 (8)	5,7684 (6)	10,1756 (5)	114,747 (5)	476,80 (4)	340,3	0,224
ALN4_800_24	8,9467 (6)	5,7407 (4)	10,2330 (8)	115,101 (5)	475,94 (3)	464,3	0,259
ALN4_650_24_N	9,0004 (8)	5,7747 (9)	10,2545 (8)	115,307 (6)	481,82 (6)	305,5	0,526
ALN4_800_24_N	8,9535 (7)	5,7564 (6)	10,1758 (6)	114,833 (5)	475,96 (4)	330,1	0,313
ALN4_650_24_R	8,9584 (5)	5,7316 (7)	10,1858 (5)	115,026 (4)	476,38 (5)	275,5	0,257
ALN4_800_24_R	8,987 (1)	5,7250 (4)	10,1388 (5)	114,869 (5)	473,26 (4)	334,6	0,353
ALN6							
ALN6_600_24_H_2O	8,9478 (7)	5,7593 (5)	10,188 (1)	114,873 (5)	476,32 (5)	351,3	0,273
ALN6_800_24_H_2O	8,9104 (3)	5,7526 (2)	10,1203 (4)	114,743 (3)	471,12 (2)	490,3	0,015
ALN8							
ALN8_650_24	8,935 (1)	5,729 (1)	10,153 (1)	114,909 (9)	471,37 (9)		
ALN8_800_24	8,9382 (6)	5,757 (1)	10,160 (2)	114,880 (9)	474,3 (1)		
ALN8_650_24_N	8,9418 (9)	5,665 (2)	10,173 (1)	114,914 (9)	467,4 (1)		
ALN8_800_24_N	8,9379 (5)	5,7433 (7)	10,1745 (8)	114,427 (6)	476,00 (5)		

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å^3)	veličina kristalita (Å)	naprezanje (%)
ALN8_650_24_R	8,977 (1)	5,7262 (9)	10,143 (1)	114,902 (8)	472,92 (7)		
ALN8_800_24_R	8,9130 (5)	5,7530 (7)	10,151 (1)	114,929 (6)	472,83 (6)		
ALN9							
ALN9_NEŽAREN	8,9264 (7)	5,7563 (4)	10,1552 (8)	114,894 (6)	473,32 (4)	463,5	0,158
ALN9_400_24	8,9335 (7)	5,7578 (5)	10,1797 (7)	114,993 (5)	474,58 (4)	547,0	0,110
ALN9_650_24	8,9550 (8)	5,7401 (4)	10,1625 (7)	115,056 (5)	473,22 (4)	641,5	0,071
ALN9_800_24	8,9250 (7)	5,7312 (3)	10,1493 (5)	114,902 (4)	470,88 (3)	1741,0	0,085
ALN9_650_24_N	8,9540 (6)	5,7469 (2)	10,1709 (6)	114,967 (4)	474,46 (3)	728,4	0,147
ALN9_800_24_N	8,9301 (6)	5,7333 (3)	10,1399 (4)	114,891 (4)	470,93 (3)	1645,5	0,088
ALN9_650_24_R	8,9550 (6)	5,7483 (4)	10,1659 (6)	114,893 (4)	474,69 (3)	771,4	0,189
ALN9_800_24_R	8,9151 (5)	5,7388 (3)	10,1377 (4)	114,841 (3)	470,67 (3)	1139,3	0,073
ALN10							
ALN10_NEŽAREN	9,0126 (8)	5,7970 (8)	10,240 (1)	115,677 (8)	482,23 (5)	334,3	0,872
ALN10_400_24	8,949 (2)	5,780 (1)	10,174 (1)	114,58 (1)	478,6 (1)	174,1	0,547
ALN10_650_24	8,9786 (9)	5,6971 (9)	10,2456 (9)	114,083 (5)	474,65 (5)	280,9	0,222
ALN10_800_24	8,9580 (8)	5,7613 (7)	10,1538 (5)	115,023 (4)	474,85 (4)	387,5	0,166
ALN10_650_24_N	9,0049 (9)	5,654 (1)	10,362 (1)	115,671 (7)	475,50 (8)	316,7	0,188
ALN10_800_24_N	8,9894 (8)	5,7408 (6)	10,1577 (5)	114,948 (4)	474,76 (4)	400,7	0,110
ALN10_650_24_R	8,211 (7)	5,6909 (6)	10,2004 (7)	115,601 (7)	467,02 (4)	374,4	0,166
ALN10_800_24_R	8,9590 (7)	5,7591 (4)	10,1355 (5)	114,844 (4)	474,55 (3)	426,7	0,140
ALN11							
ALN11_NEŽAREN	8,9262 (3)	5,7724 (3)	10,1417 (3)	114,761 (2)	474,51 (2)	1488,4	0,031
ALN11_MANJI FLUKS	8,9267 (2)	5,7791 (2)	10,1489 (2)	114,778 (2)	475,36 (2)	1482,0	0,051
ALN11_VEĆI FLUKS	8,9242 (3)	5,7822 (3)	10,1491 (3)	114,774 (2)	475,51 (2)	1245,3	0,059
EP1							
EP1_NEŽAREN	8,8959 (7)	5,740 (1)	10,1217 (9)	115,22 (1)	467,59 (9)	202,3	0,714
EP1_400_24	8,9806 (5)	5,7793 (5)	10,183 (1)	114,93 (1)	479,28 (5)	196,6	0,308
EP1_650_24	8,9427 (8)	5,6957 (5)	10,301 (1)	115,56 (1)	473,37 (7)	215,9	0,238
EP1_800_24	8,8882 (6)	5,7076 (4)	10,2818 (9)	115,417 (5)	471,11 (3)	379,8	0,158
EP1_650_24_N	8,9333 (7)	5,7020 (5)	10,302 (1)	115,495 (8)	473,66 (5)	394,4	0,404
EP1_800_24_N	8,9733 (8)	5,7514 (5)	10,1590 (4)	114,860 (4)	475,70 (4)	419,1	0,230
EP1_650_24_R	8,9208 (9)	5,6975 (5)	10,259 (1)	115,43 (1)	470,88 (6)	464,1	0,485
EP1_800_24_R	8,9012 (7)	5,6912 (7)	10,288 (1)	115,549 (6)	470,27 (4)	479,1	0,252
EP1_150_2_H_2O	8,998 (1)	5,7545 (4)	10,293 (5)	115,56 (1)	480,8 (2)	377,5	0,593
EP1_150_5_H_2O	8,9738 (7)	5,7694 (4)	10,1846 (9)	114,641 (8)	479,27 (4)	188,1	0,427
EP1_150_24_H_2O	8,9457 (6)	5,7272 (5)	10,138 (1)	114,741 (8)	471,73 (5)	137,8	0,447
EP1_200_2_H_2O	9,0017 (9)	5,7945 (6)	10,294 (2)	115,17 (1)	475,98 (8)	226,8	0,572
EP1_200_5_H_2O	8,890 (1)	5,7325 (8)	10,102 (1)	114,58 (1)	468,18 (6)	202,8	0,665
EP1_250_2_H_2O	8,8848 (9)	5,7254 (5)	10,061 (1)	114,45 (1)	465,91 (6)	320,9	0,798
EP1_250_5_H_2O	8,9254 (8)	5,7410 (6)	10,112 (1)	115,09 (1)	469,24 (8)	137,0	0,722
EP1_250_24_H_2O	9,22 (1)	5,6897 (5)	10,340 (7)	117,38 (7)	481,7 (5)	154,7	0,275
EP1_800_24_H_2O	8,9273 (3)	5,7394 (2)	10,1480 (6)	115,062 (3)	470,99 (2)	704,4	0,132

4.2. REZULTATI ANALIZE INFRACRVENOM SPEKTROSKOPIJOM

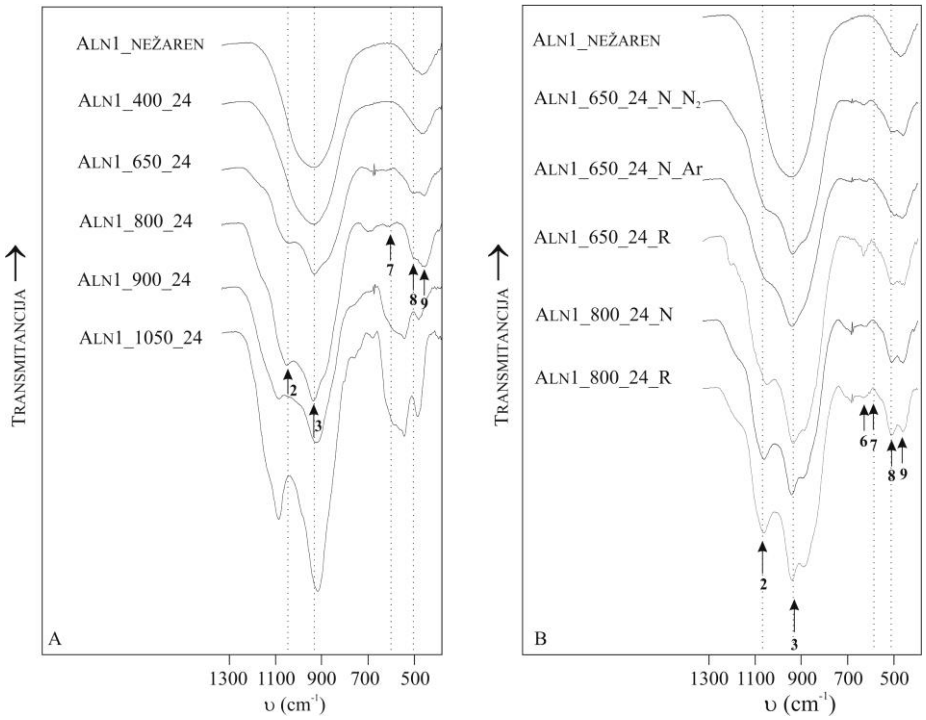
Rezultati analize IR spektroskopijom prikazani su na tri načina: usporednim IR spektrima (slike 44 - 73), tablično (PRILOZI 11-22), te u vidu usporednih grafova ovisnosti širine izabranih vibracijskih vrpci o temperaturi tretmana (u poglavlju RASPRAVA).

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

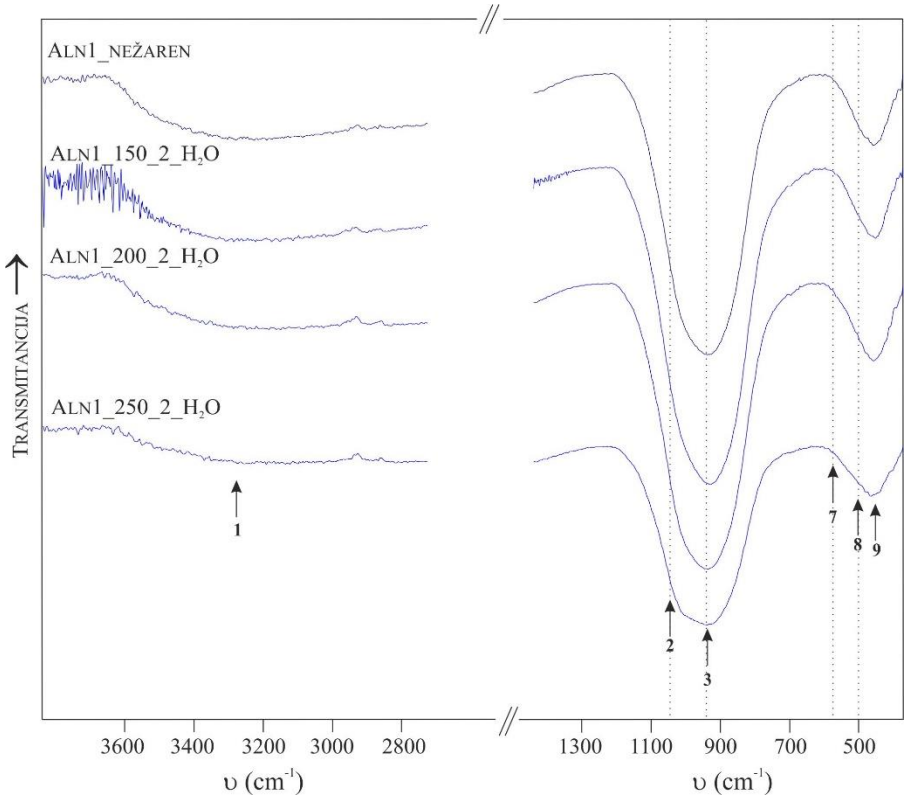
S obzirom na značaj vode u rekristalizaciji istraživanih uzoraka, a čije se vibracijske vrpce pojavljuju na višim valnim brojevima (raspon 3600 – 3000 cm^{-1}), kod hidrotermalno tretiranih uzoraka prikazan je cijeli spektar s prekidom u središnjem dijelu spektra gdje se ne pojavljuju značajane vrpce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

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

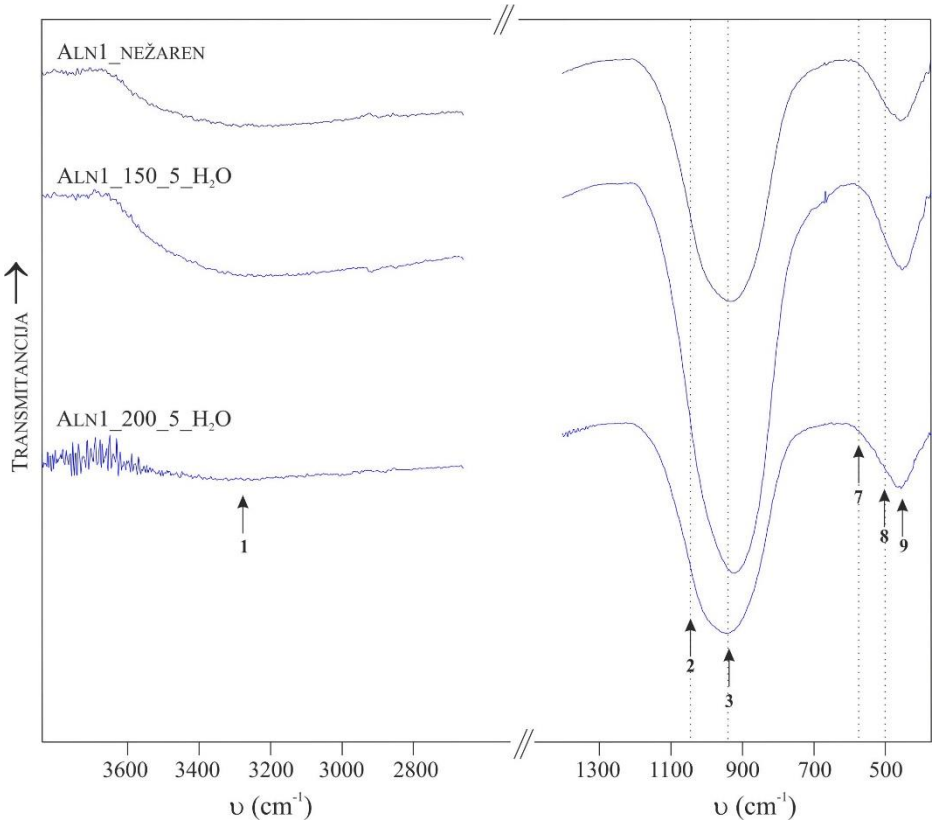
UZORAK ALN 1



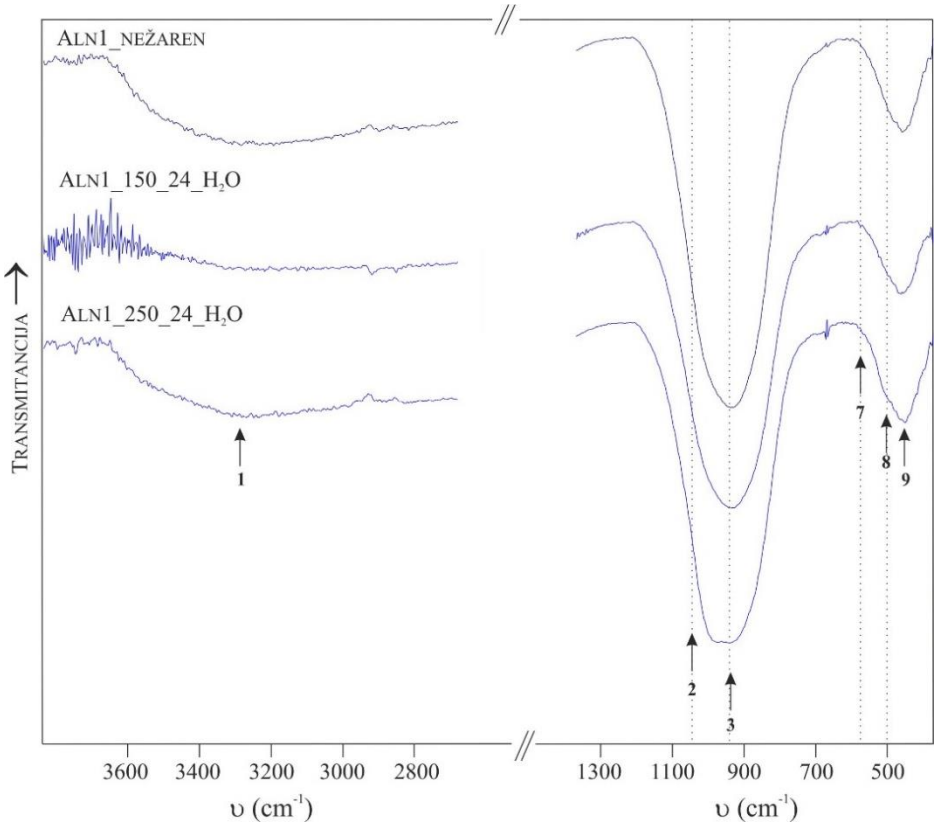
Slika 44. Usporedni IR spektri uzorka ALN1: (A) žarenih na zraku kroz 24 h na 400, 650, 800, 900 i 1050°C; (B) u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C; u slučaju žarenja u inertnoj atmosferi pri 650°C korištena su dva plina: N_2 (uzorak: ALN1_650_24_N_N_2) i Ar (uzorak: ALN1_650_24_N_Ar)



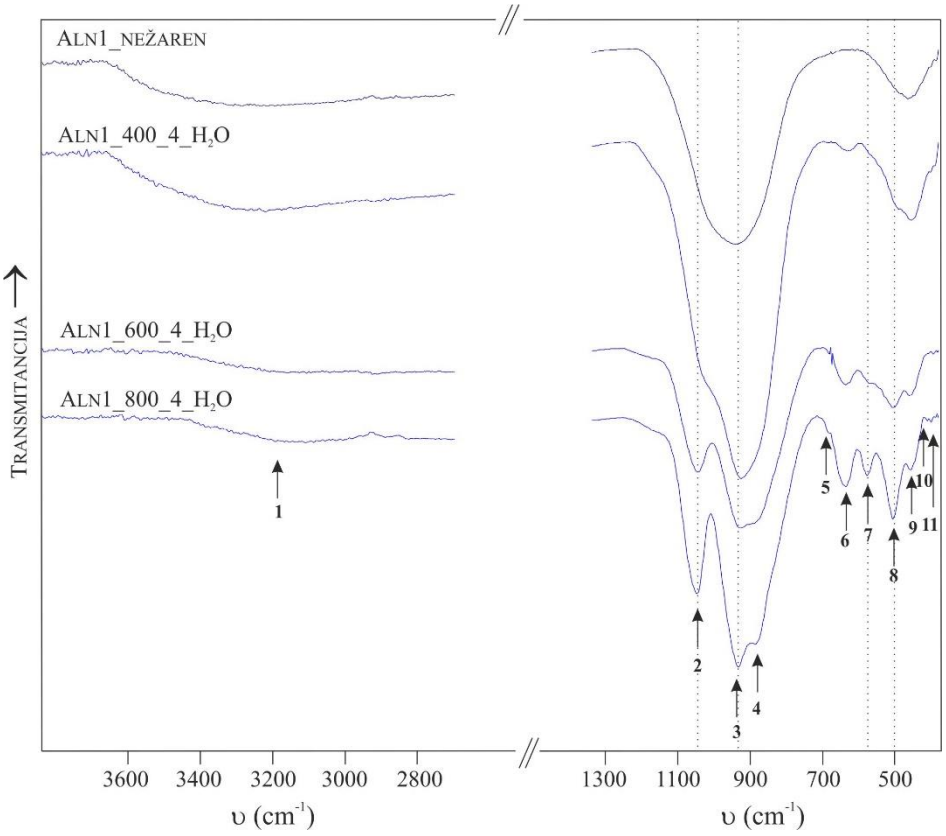
Slika 45. Usporedni IR spektri uzorka ALN1: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 2 h na 150, 200 i 250°C



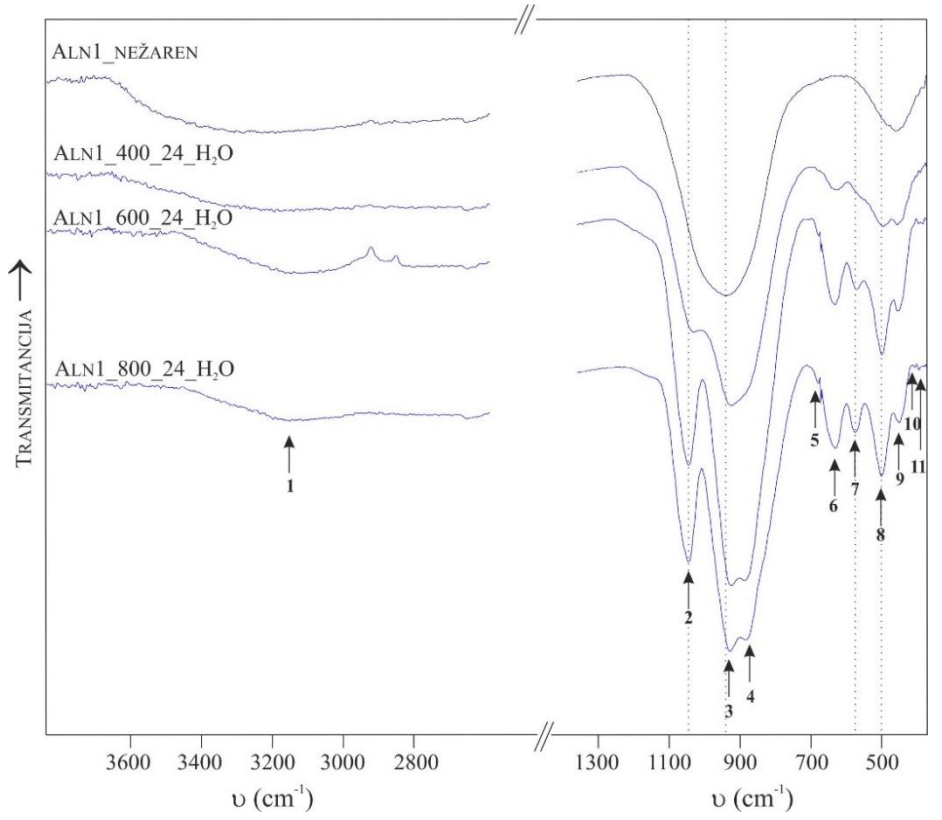
Slika 46. Usporedni IR spektri uzorka ALN1: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 5 h na 150 i 200°C



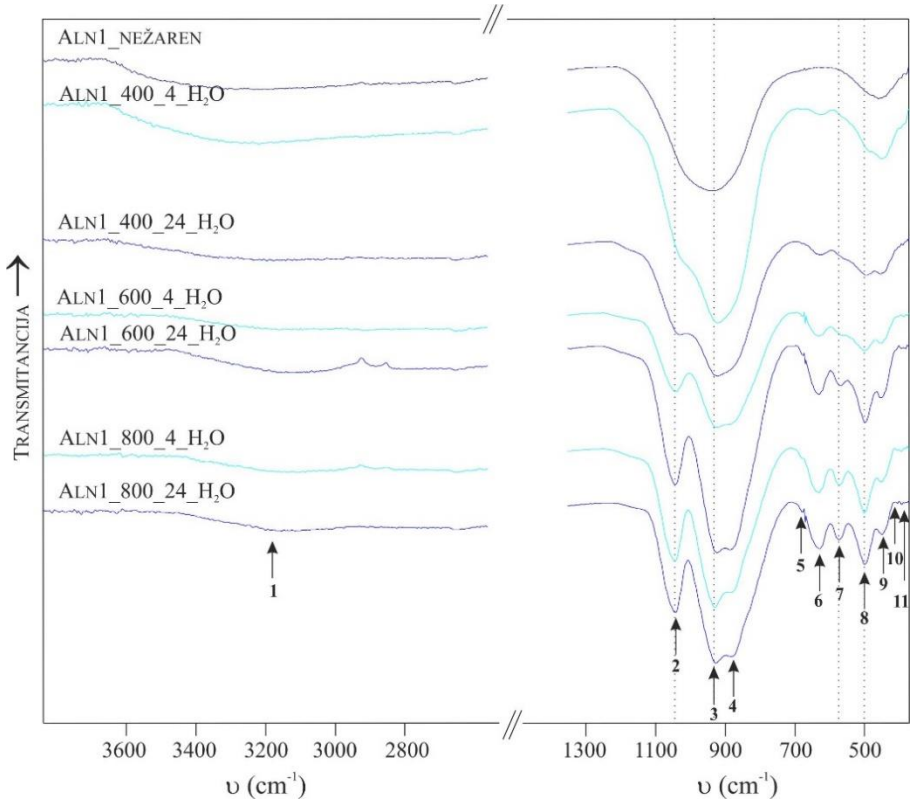
Slika 47. Usporedni IR spektri uzorka ALN1: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 24 h na 150 i 250°C



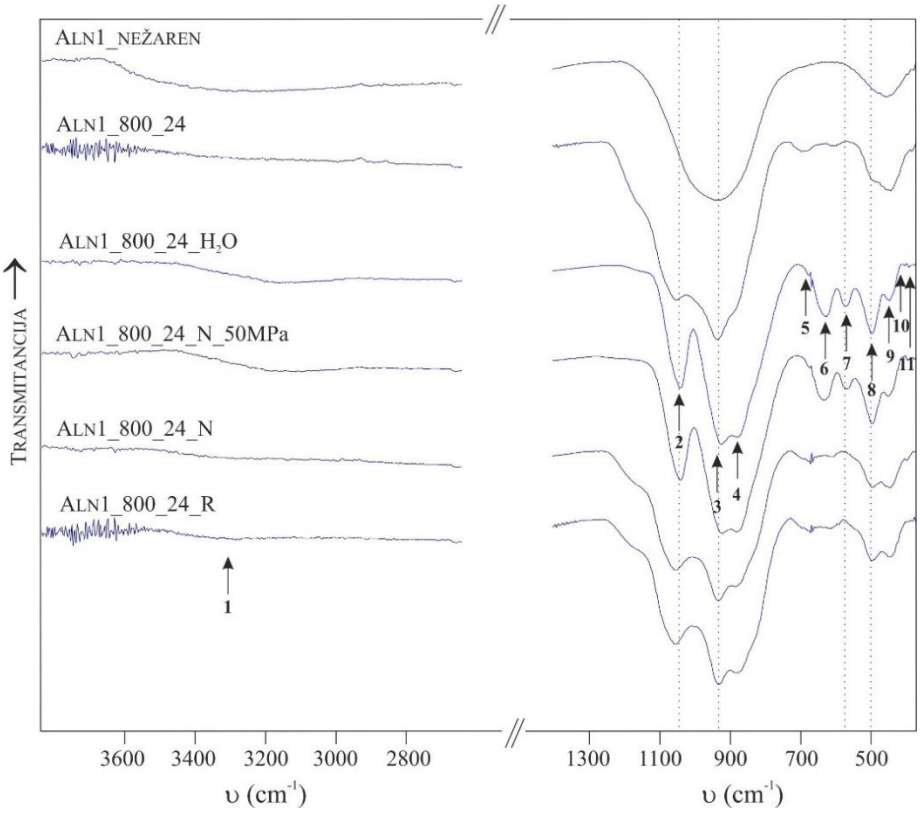
Slika 48. Usporedni IR spektri uzorka ALN1: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 4 h na 400, 600 i 800°C



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

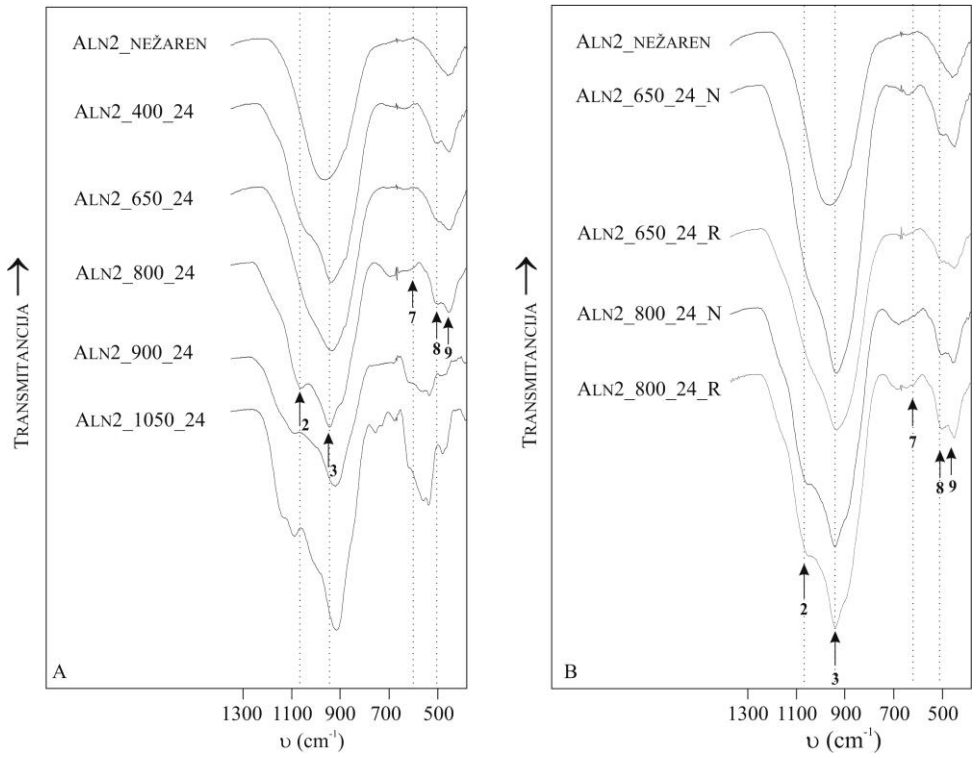


Slika 50. Usporedni IR spektri uzorka ALN1: nežarenog te hidrotermalno kroz 4 i 24 h na 400, 600 i 800°C

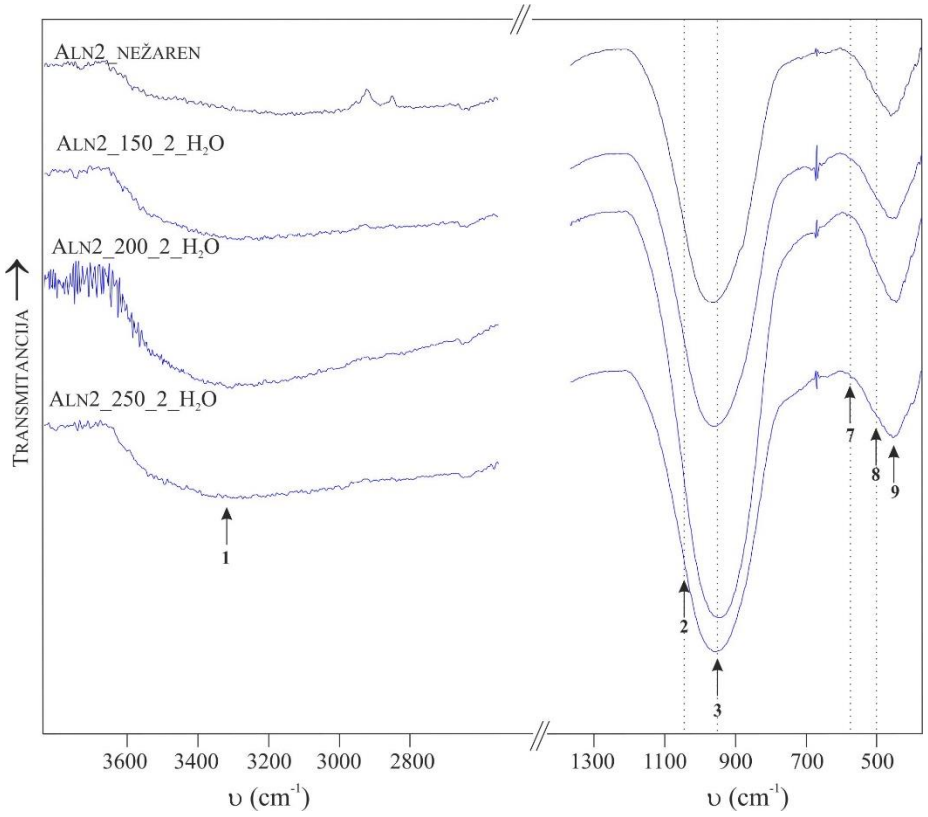


Slika 51. Usporedni IR spektri uzorka ALN1: nežarenog te tretiranog u različitim uvjetima (žaren na zraku, hidrotermalno, u inertnim uvjetima pri 50 MPa, te u inertnim i reduktivnim uvjetima) kroz 24 h na 800°C

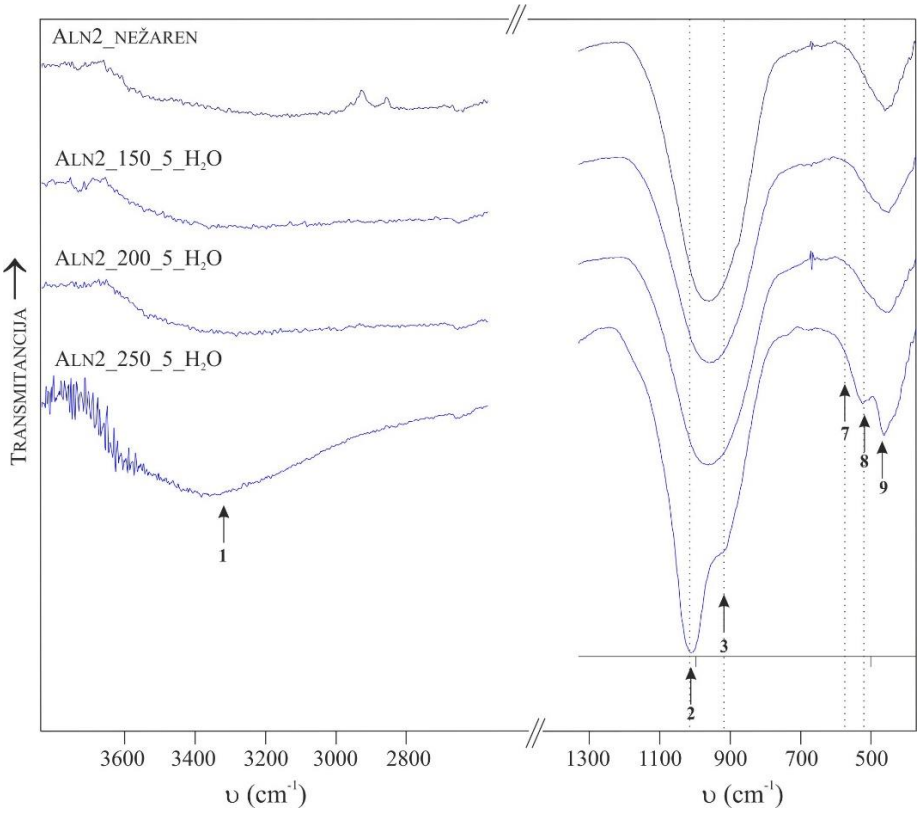
UZORAK ALN 2



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

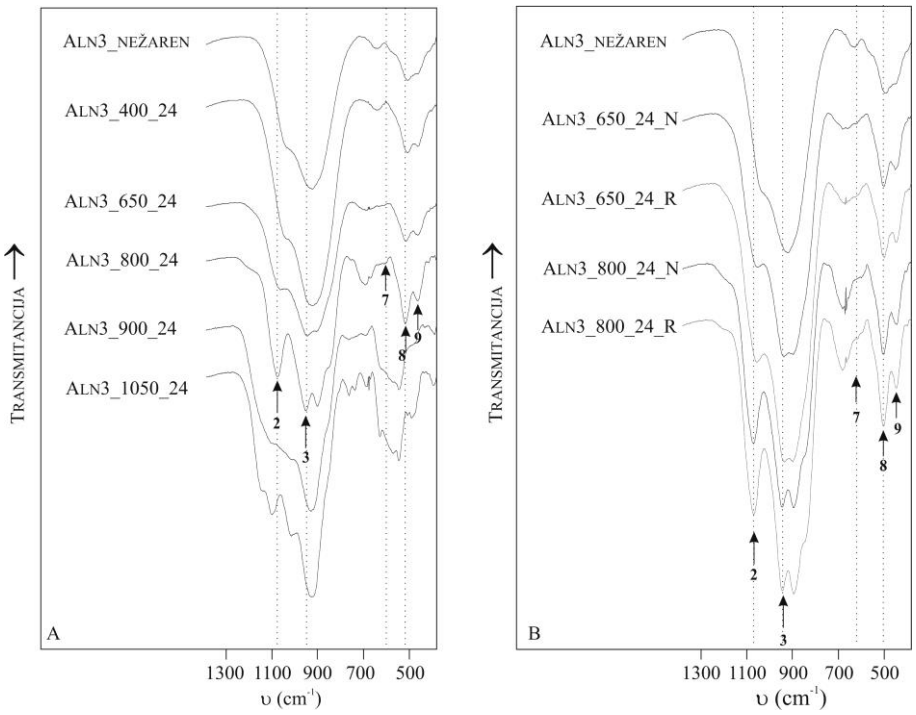


Slika 53. Usporedni IR spektri uzorka ALN2: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 2 h na 150, 200 i 250°C

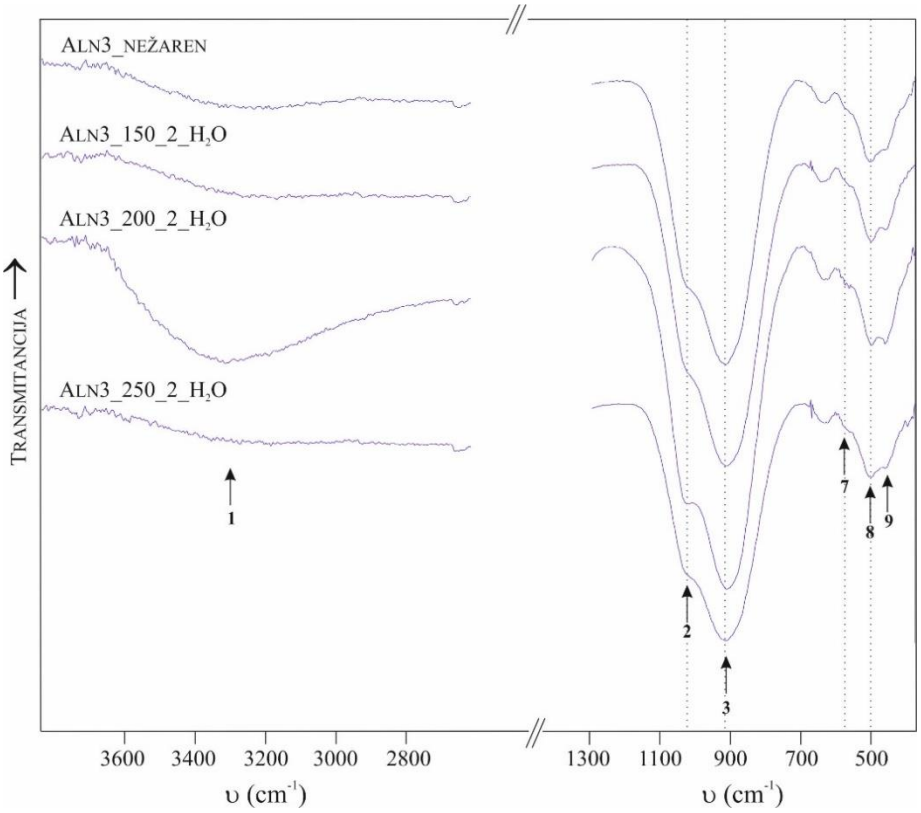


Slika 54. Usporedni IR spektri uzorka ALN2: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 5 h na 150, 200 i 250°C

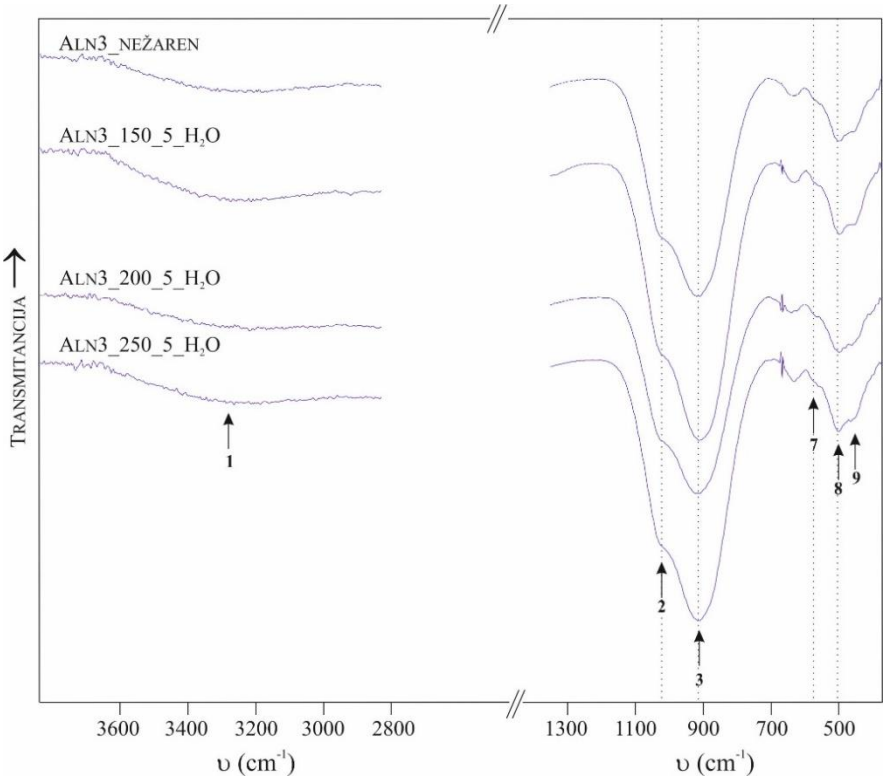
UZORAK ALN 3



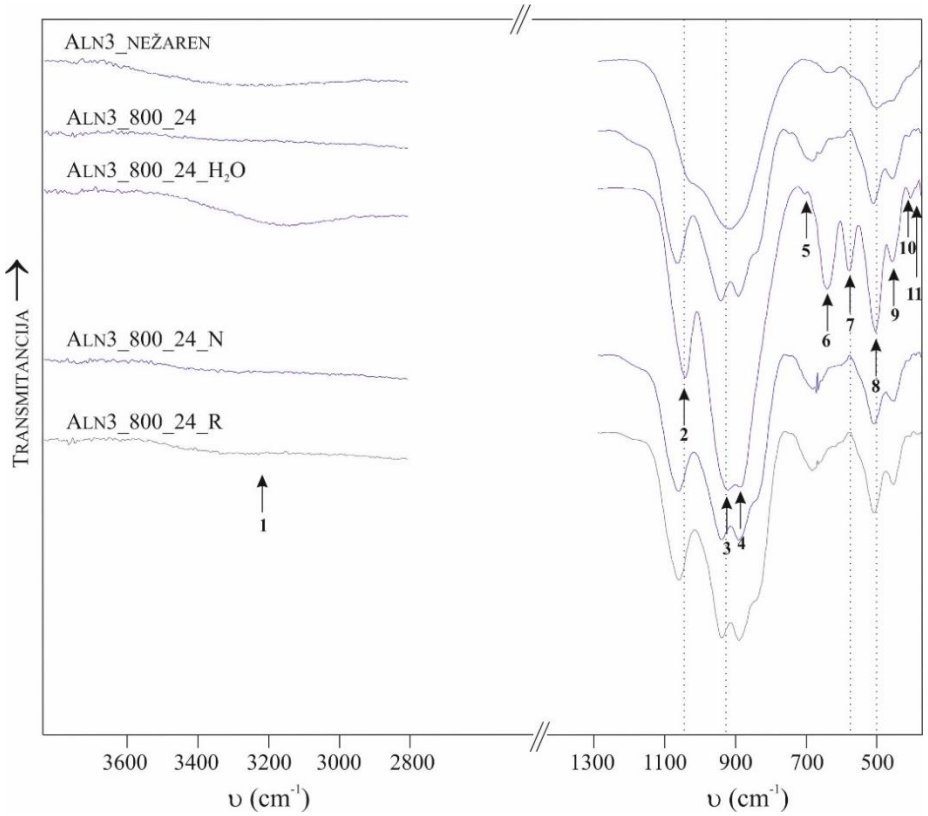
Slika 55. Usporedni IR spektri uzorka ALN3: (A) žarenih na zraku kroz 24 h na 400, 650, 800, 900 i 1050°C; (B) u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C



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

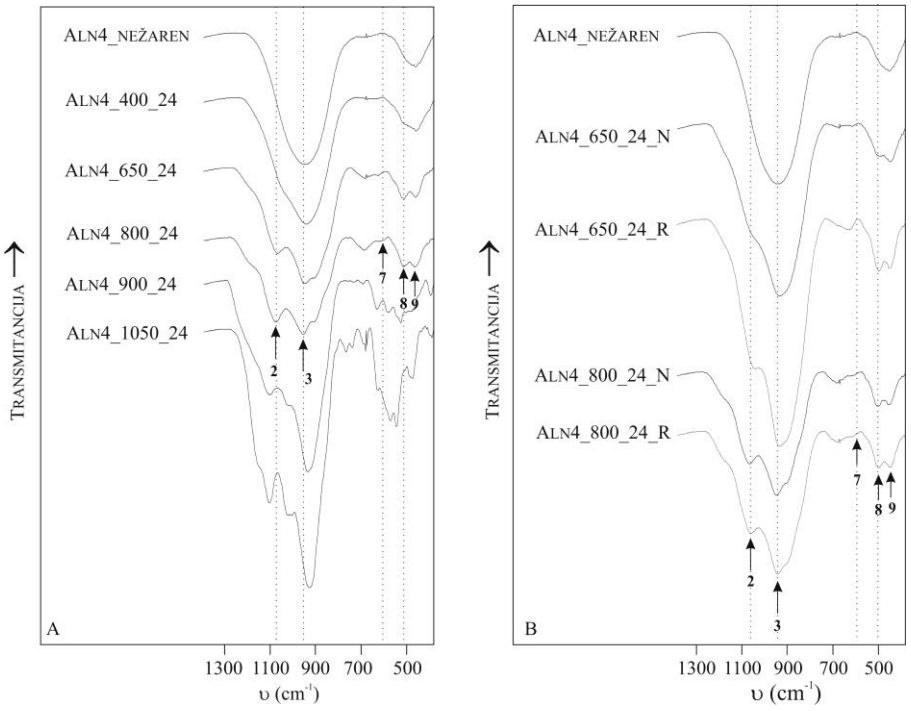


Slika 57. Usporedni IR spektri uzorka ALN3: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 5 h na 150, 200 i 250°C



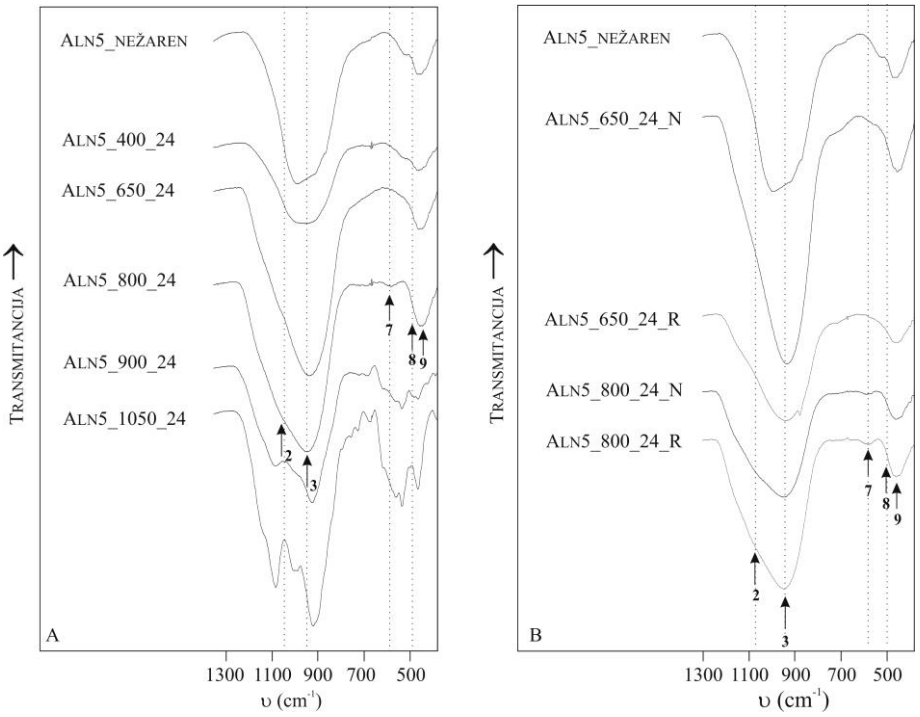
Slika 58. Usporedni IR spektri uzorka ALN3: nežarenog te tretiranog u različitim uvjetima (žaren na zraku, hidrotermalno, te u inertnim i reduktivnim uvjetima) kroz 24 h na 800°C

UZORAK ALN 4



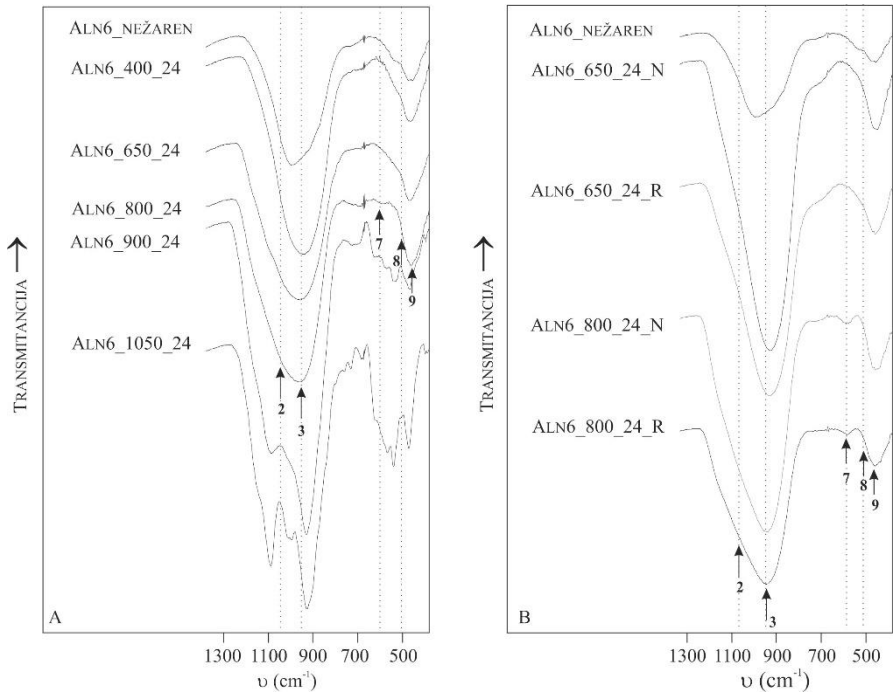
Slika 59. Usporedni IR spektri uzorka ALN4: (A) žarenih na zraku kroz 24 h na 400, 650, 800, 900 i 1050°C; (B) u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C

UZORAK ALN 5

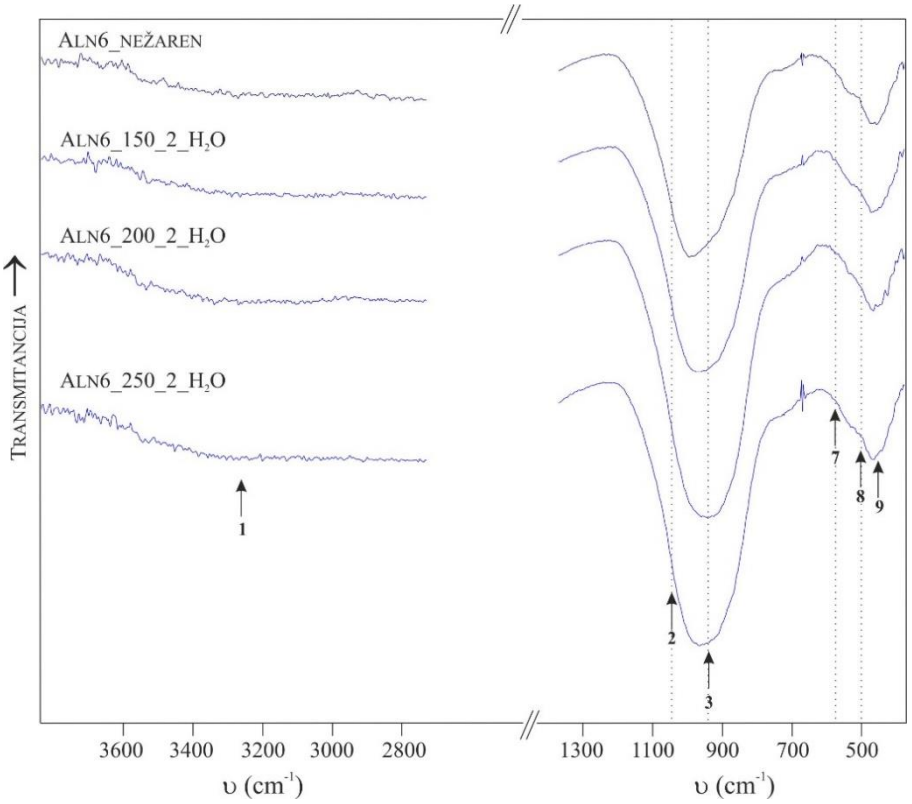


Slika 60. Usporedni IR spektri uzorka ALN5: (A) žarenih na zraku kroz 24 h na 400, 650, 800, 900 i 1050°C; (B) u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C

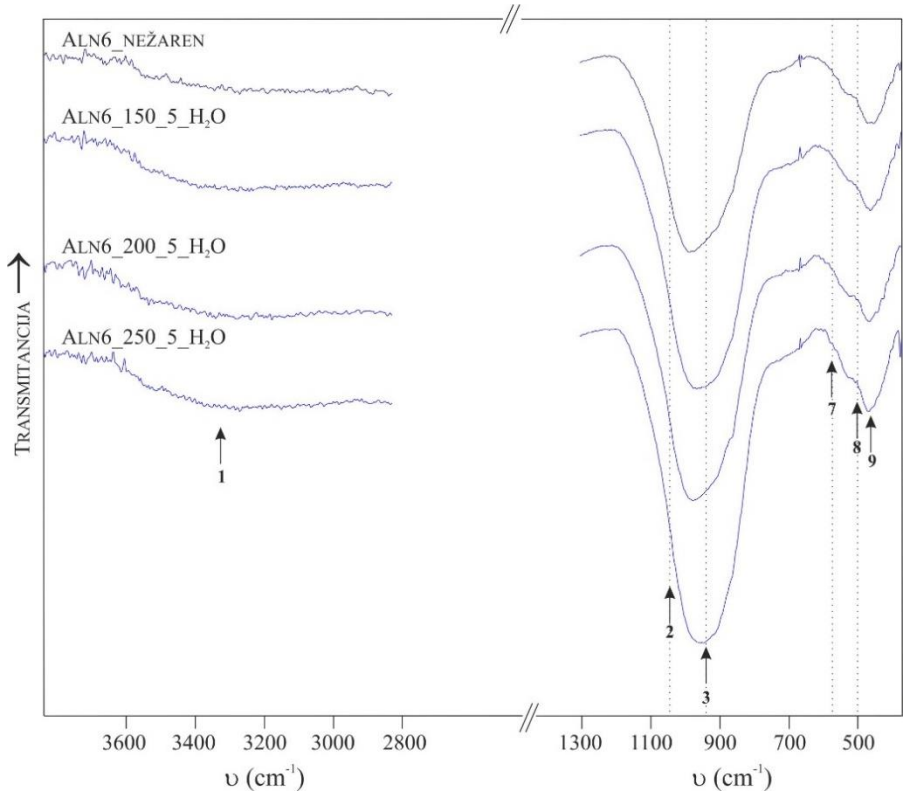
UZORAK ALN 6



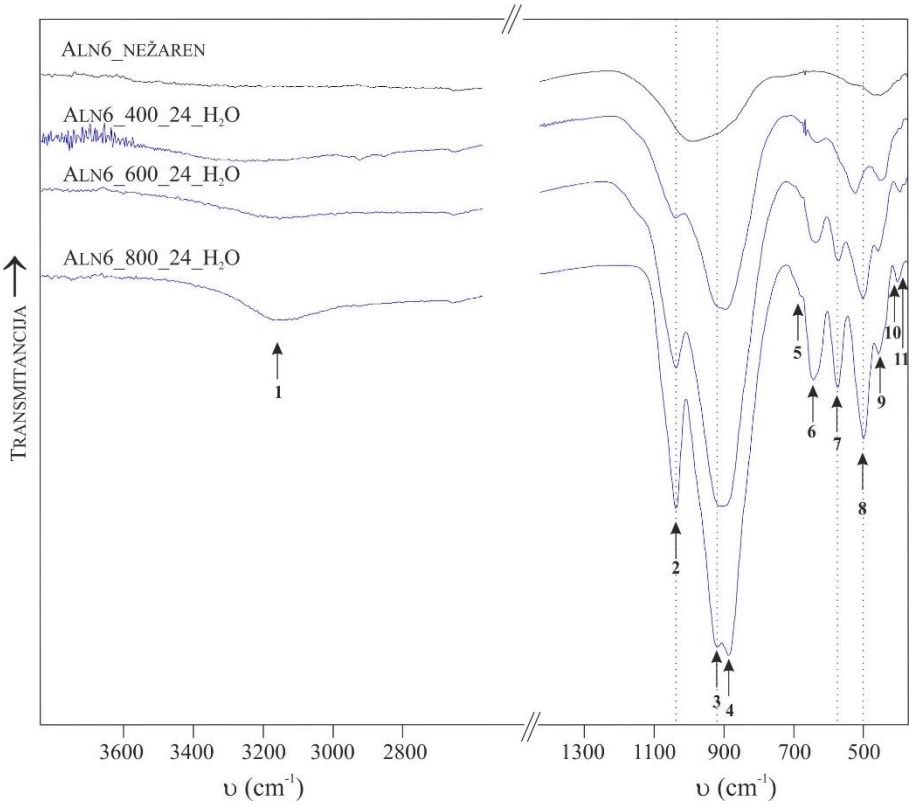
Slika 61. Usporedni IR spektri uzorka ALN6: (A) žarenih na zraku kroz 24 h na 400, 650, 800, 900 i 1050°C; (B) u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C



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

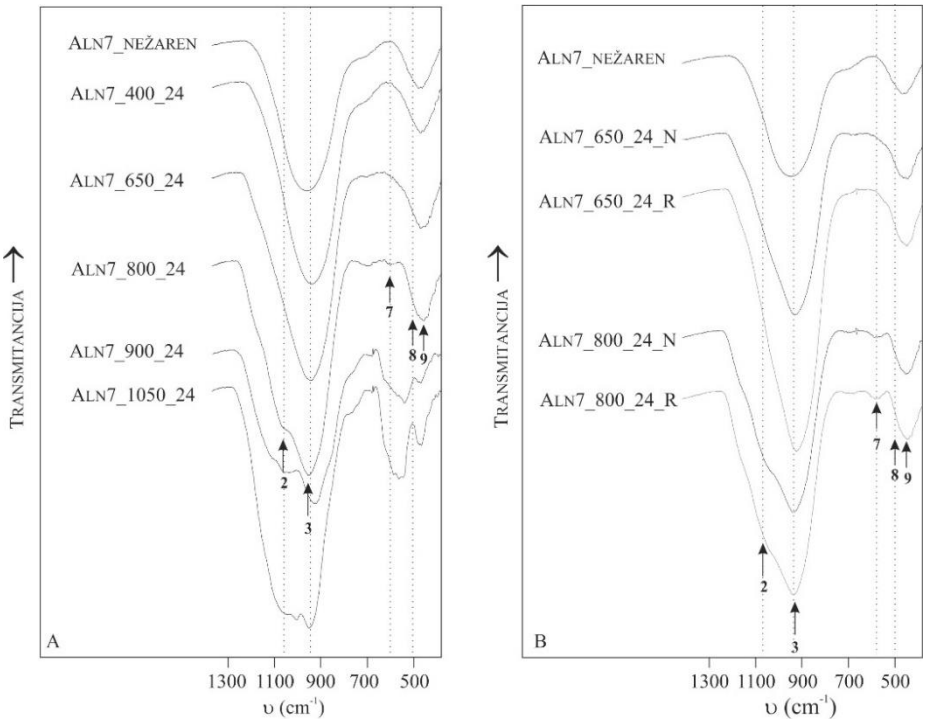


Slika 63. Usporedni IR spektri uzorka ALN6: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 5 h na 150, 200 i 250°C



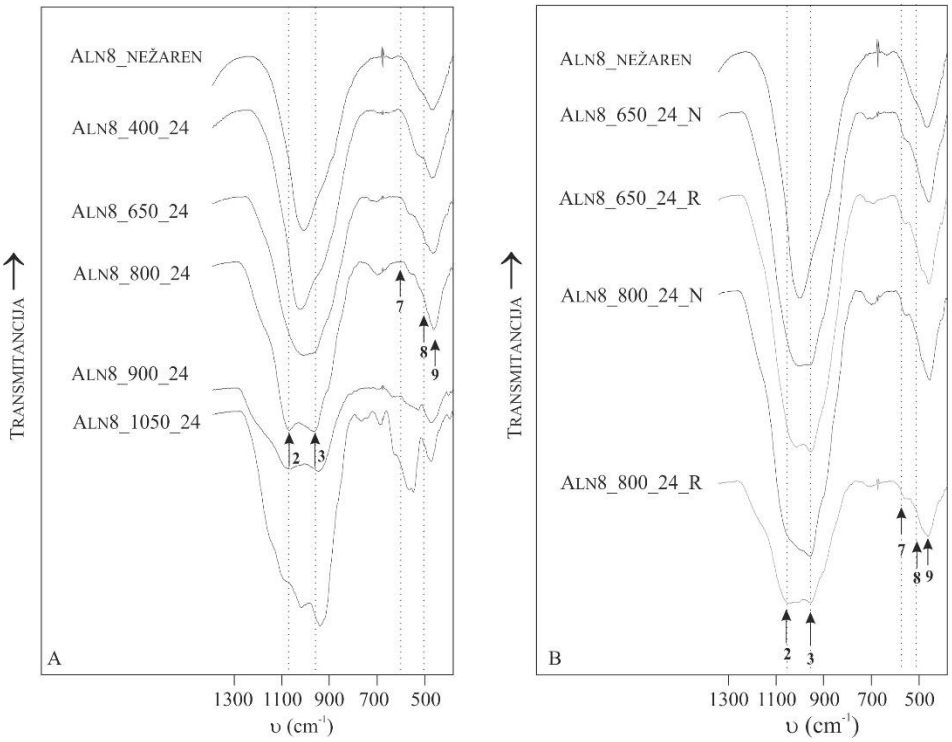
Slika 64. Usporedni IR spektri uzorka ALN6: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 24 h na 400, 600 i 800°C

UZORAK ALN 7



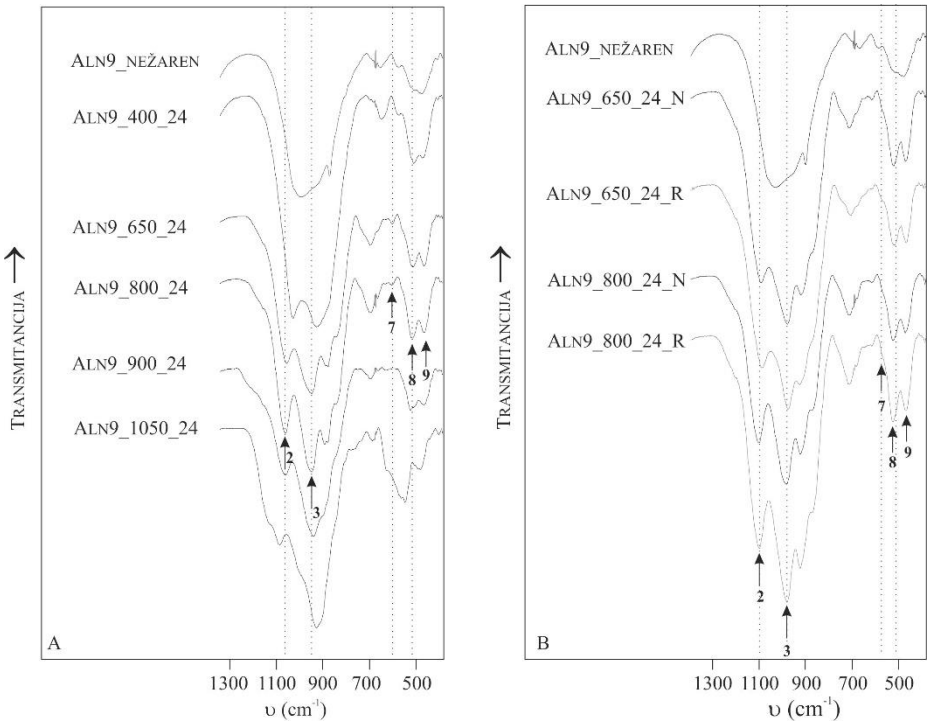
Slika 65. Usporedni IR spektri uzorka ALN7: (A) žarenih na zraku kroz 24 h na 400, 650, 800, 900 i 1050°C; (B) u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C

UZORAK ALN 8



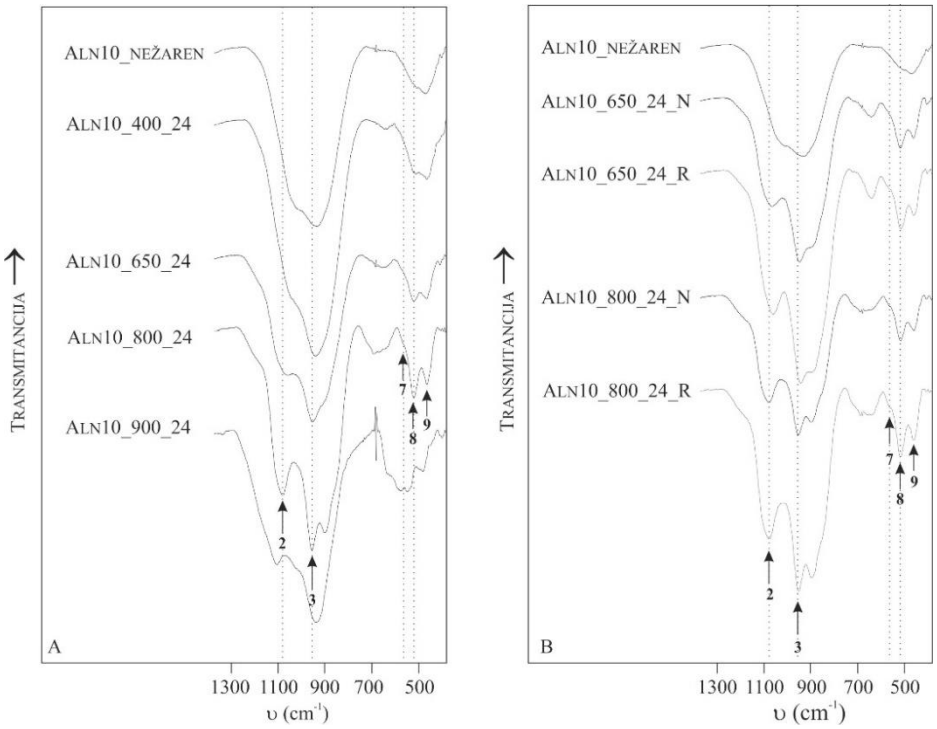
Slika 66. Usporedni IR spektri uzorka ALN8: (A) žarenih na zraku kroz 24 h na 400, 650, 800, 900 i 1050°C; (B) u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C

UZORAK ALN 9



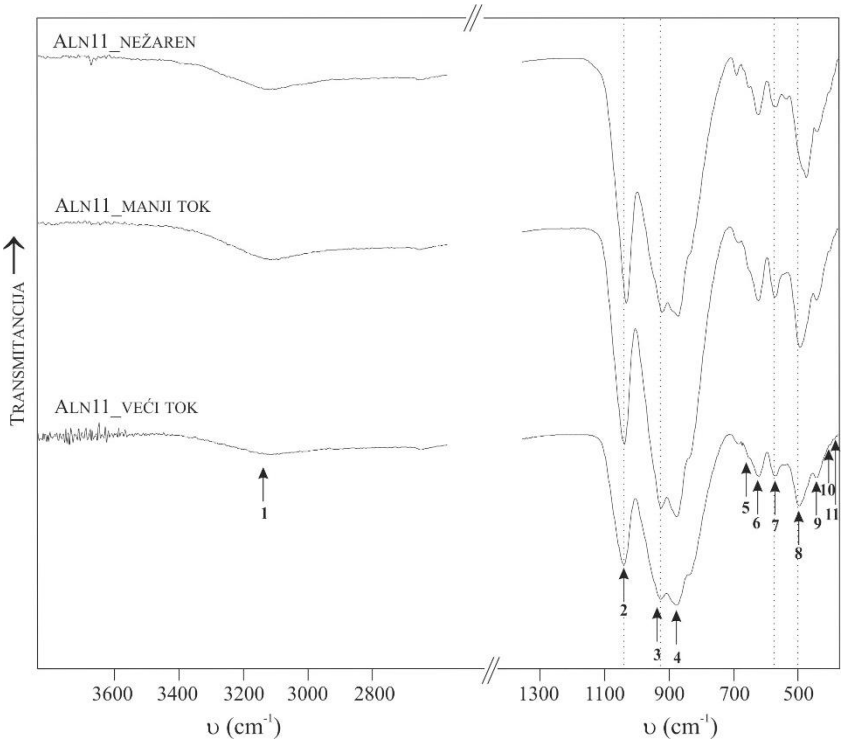
Slika 67. Usporedni IR spektri uzorka ALN9: (A) žarenih na zraku kroz 24 h na 400, 650, 800, 900 i 1050°C; (B) u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C

UZORAK ALN 10



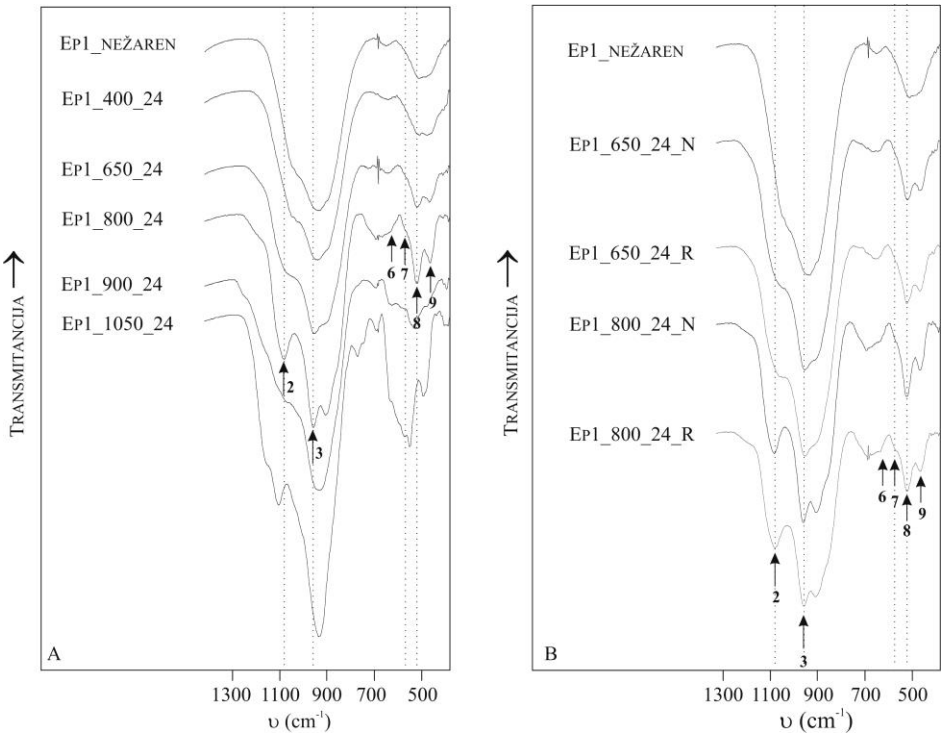
Slika 68. Usporedni IR spektri uzorka ALN10: (A) žarenih na zraku kroz 24 h na 400, 650, 800 i 900°C; (B) u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C

UZORAK ALN 11

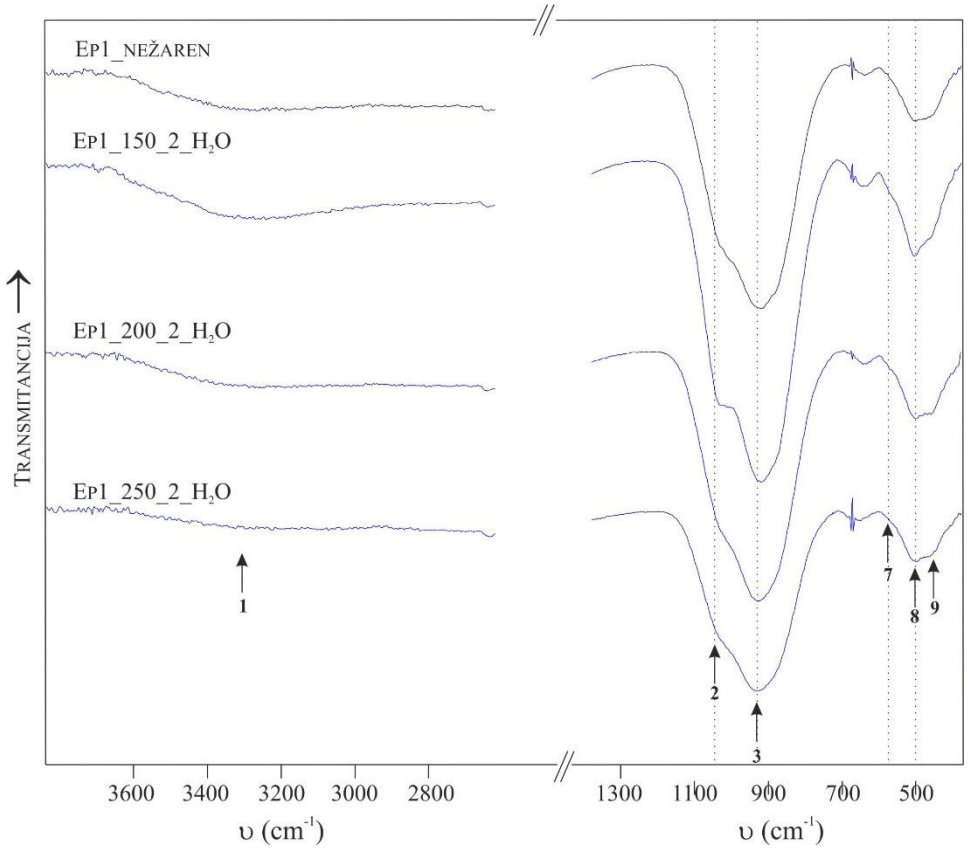


Slika 69. Usporedni IR spektri uzorka ALN11: nežareni te izloženog manjem i većem toku neutrona

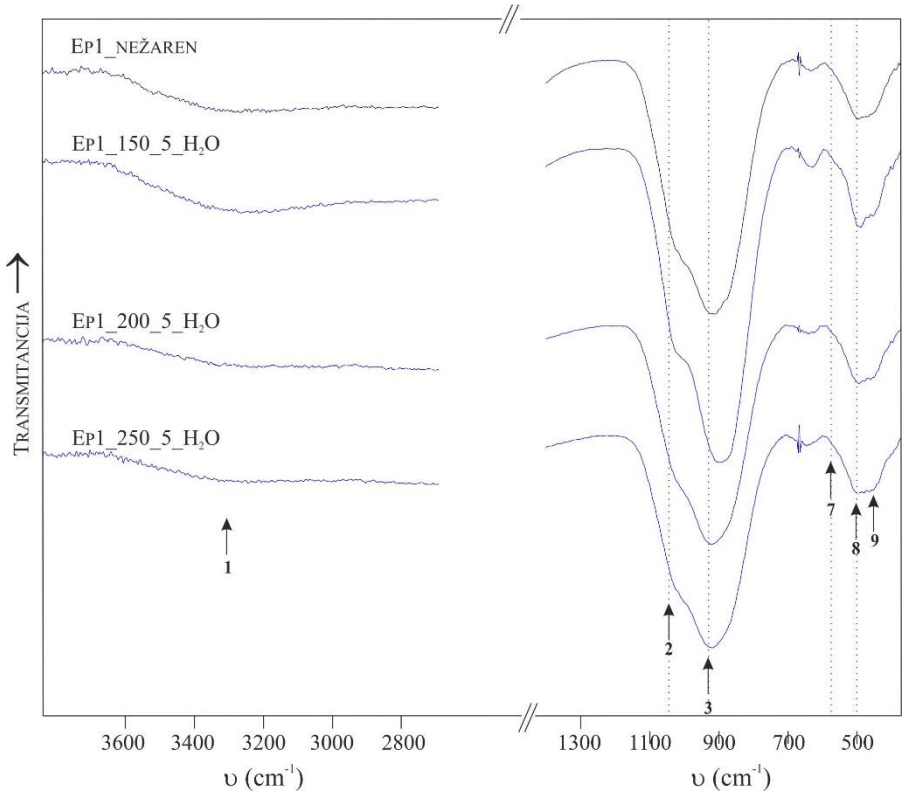
UZORAK EP1



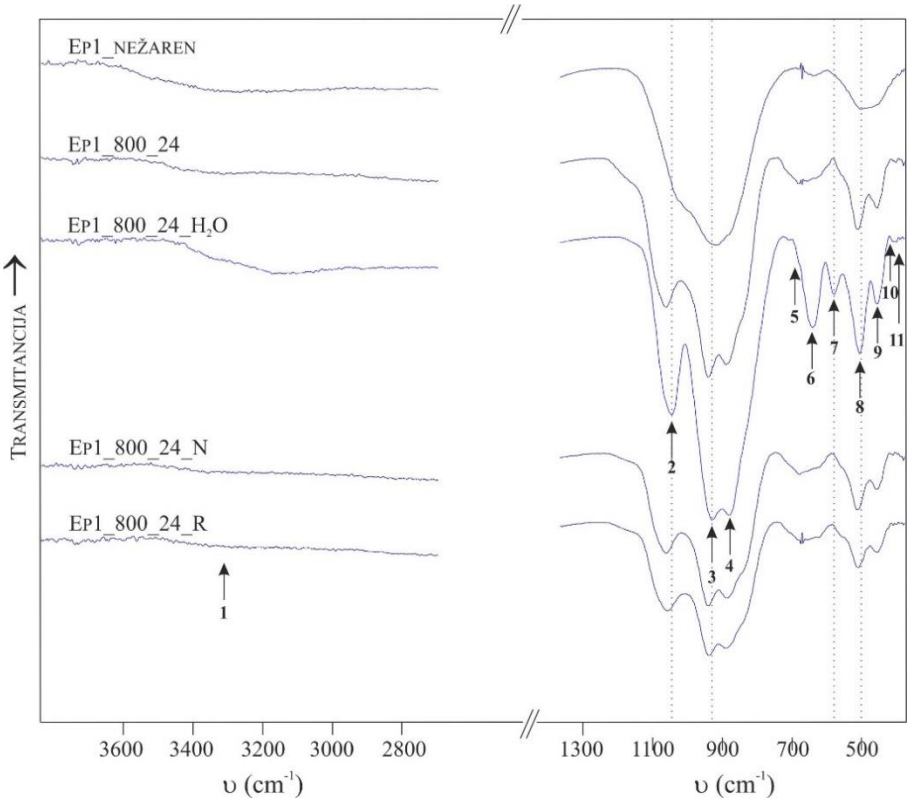
Slika 70. Usporedni IR spektri uzorka EP1: (A) žarenih na zraku kroz 24 h na 400, 650, 800, 900 i 1050°C; (B) u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C



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



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

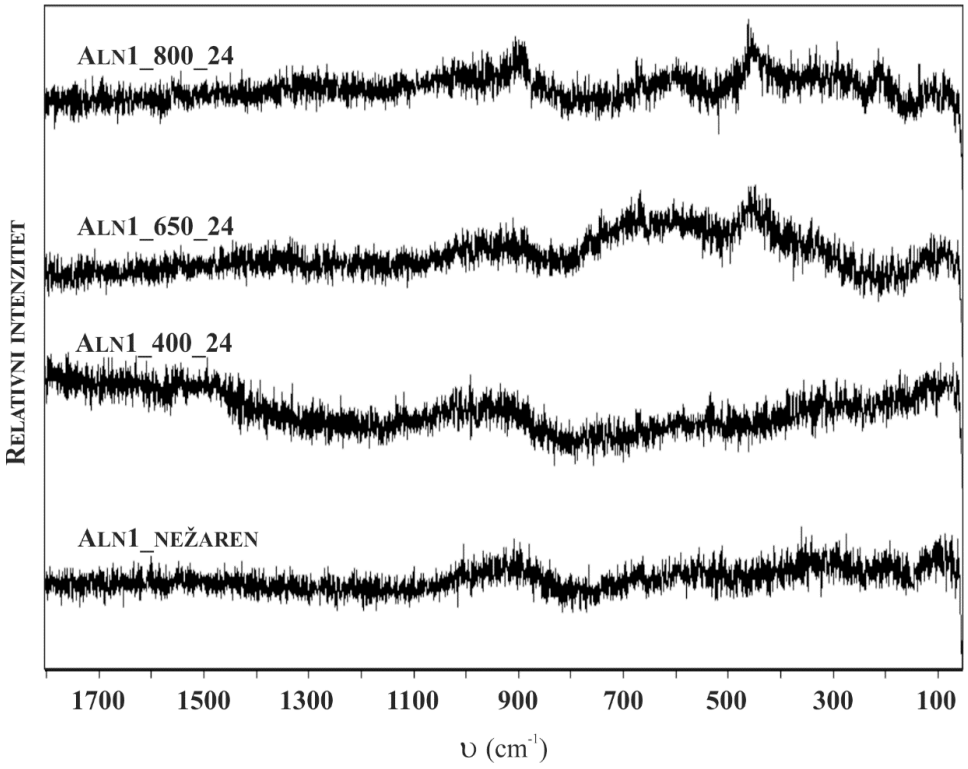


Slika 73. Usporedni IR spektri uzorka EP1: nežarenog te tretiranog u različitim uvjetima (žaren na zraku, hidrotermalno, te u inertnim i reduktivnim uvjetima) kroz 24 h na 800°C

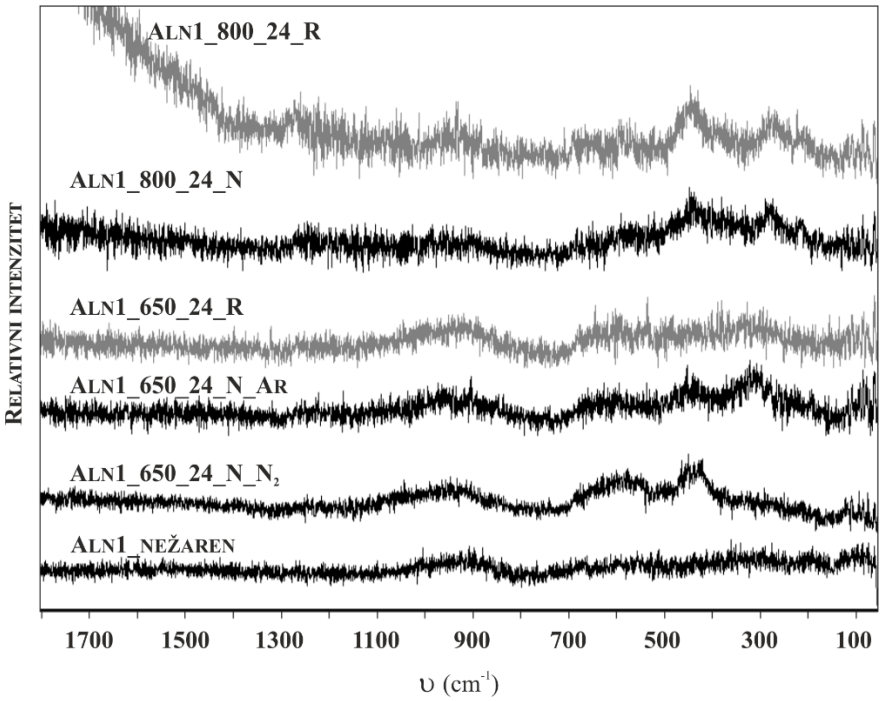
4.3. REZULTATI ANALIZE RAMANOVOM SPEKTROSKOPIJOM

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

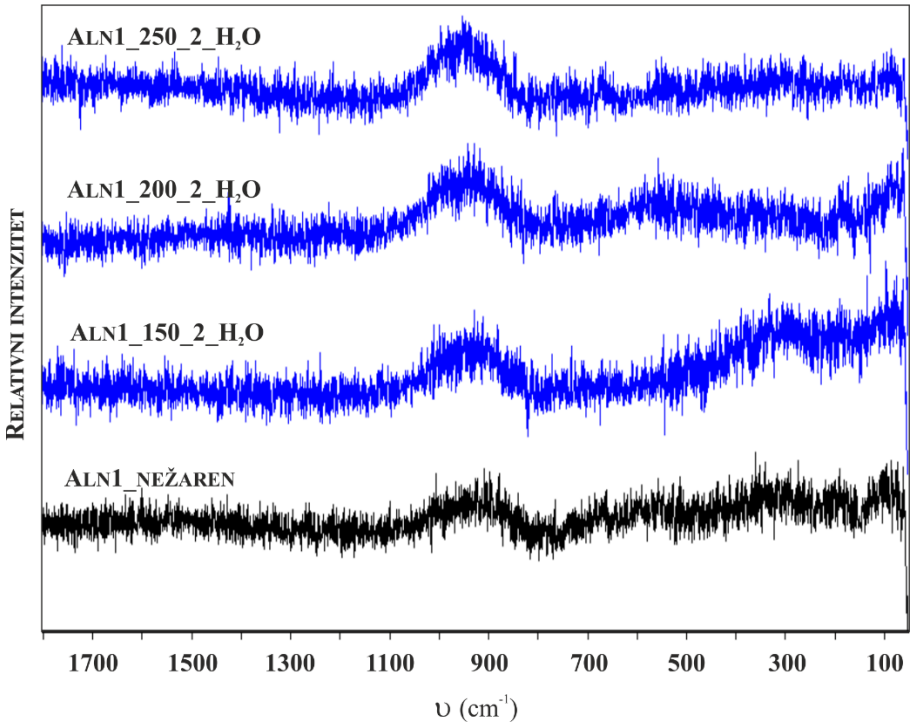
UZORAK ALN1



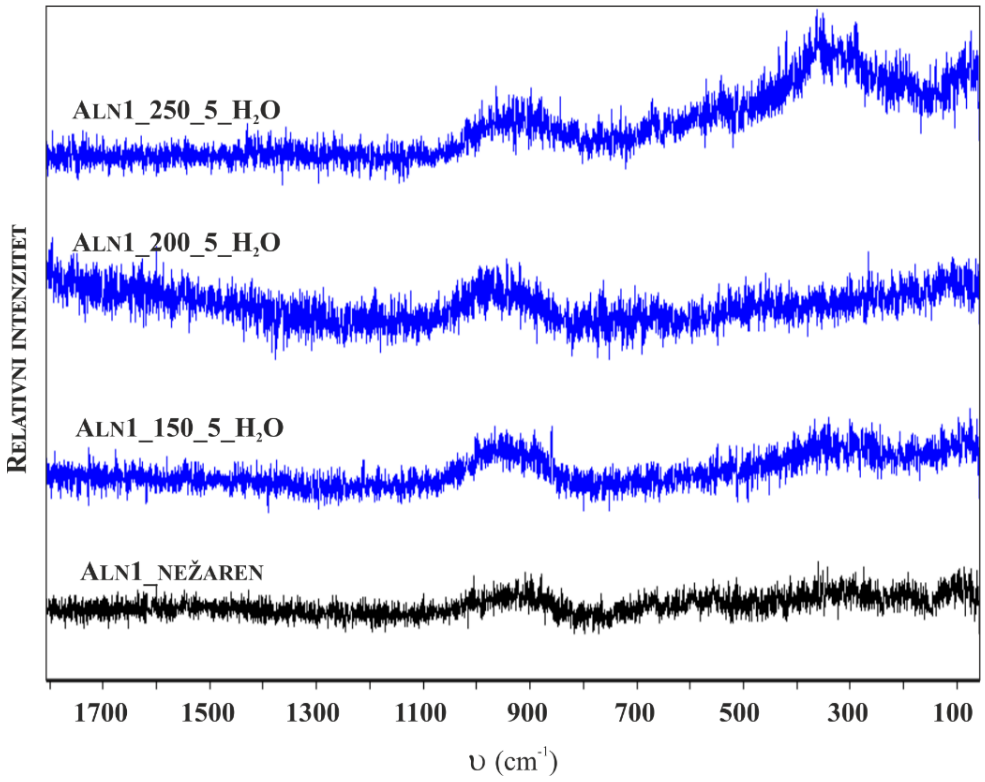
Slika 74. Usporedni ramanski spektri za uzorak ALN1: nežaren, te žaren 24h na 400, 650 i 800°C na zraku



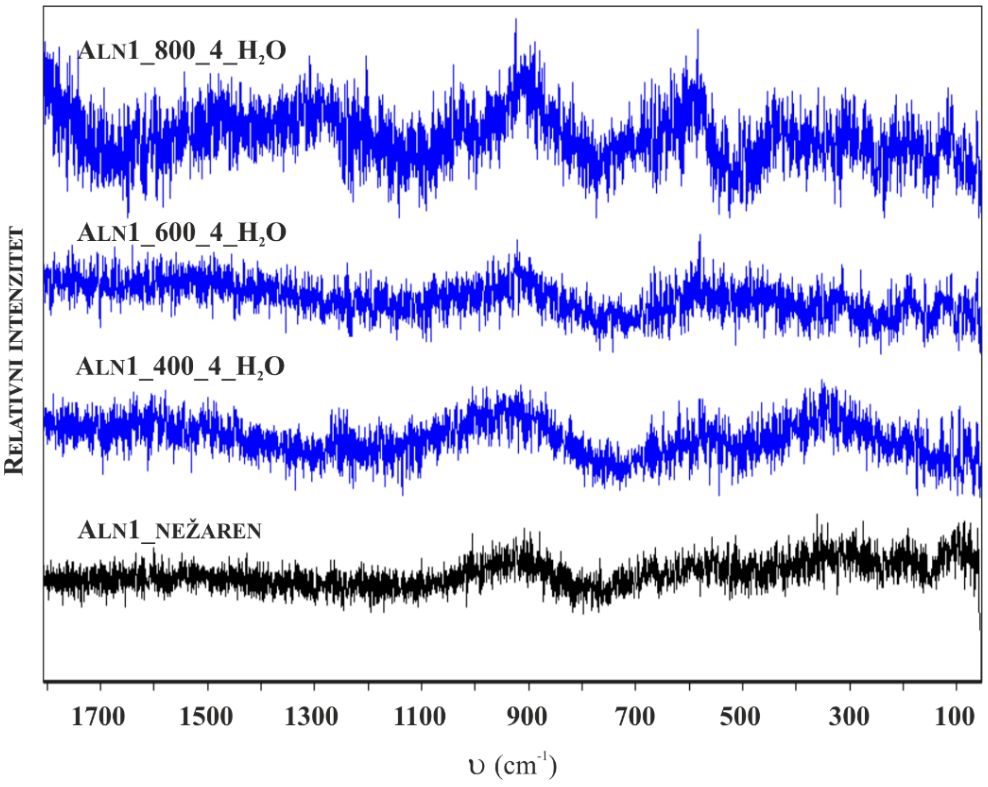
Slika 75. Usporedni ramanski spektri za uzorak ALN1: nežaren, te žaren u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C; u slučaju žarenja u inertnoj atmosferi pri 650°C korištena su dva plina: N_2 (uzorak: ALN1_650_24_N_N_2) i Ar (uzorak: ALN1_650_24_N_Ar)



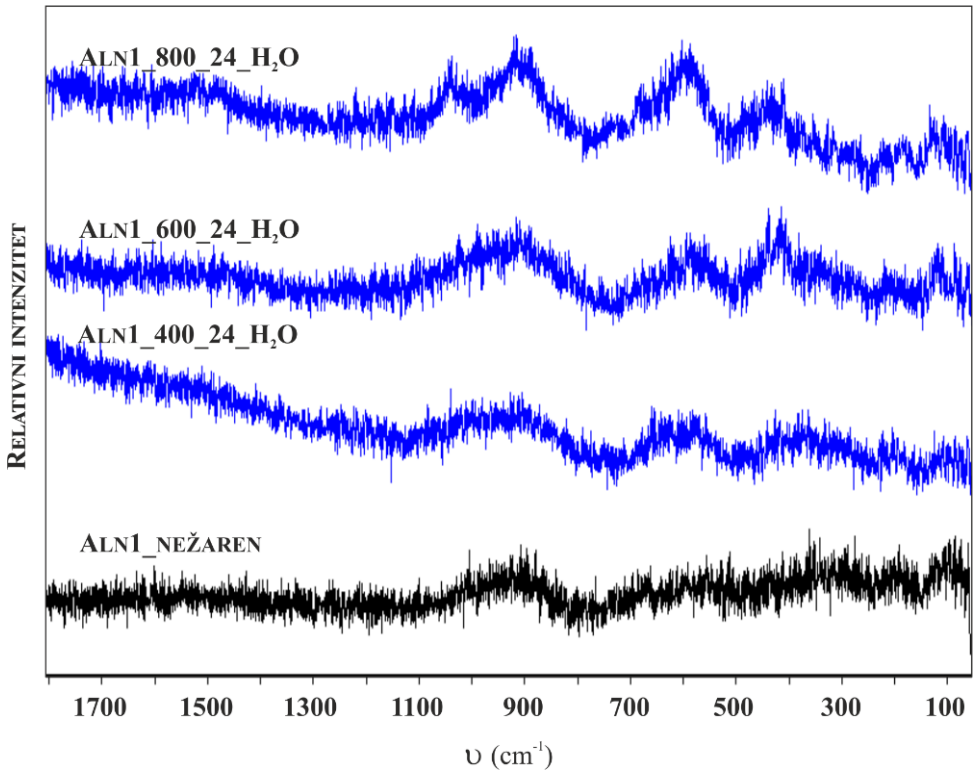
Slika 76. Usporedni ramanski spektri uzorka ALN1: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 2 h na 150, 200 i 250°C



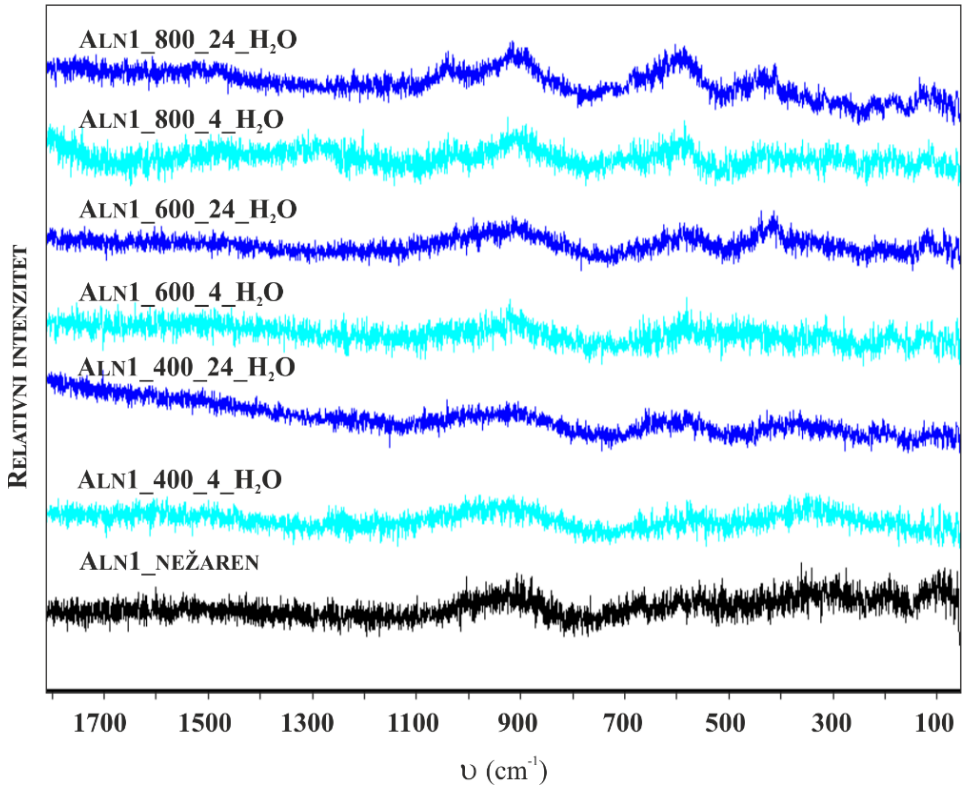
Slika 77. Usporedni ramanski spektri uzorka ALN1: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 5 h na 150, 200 i 250°C



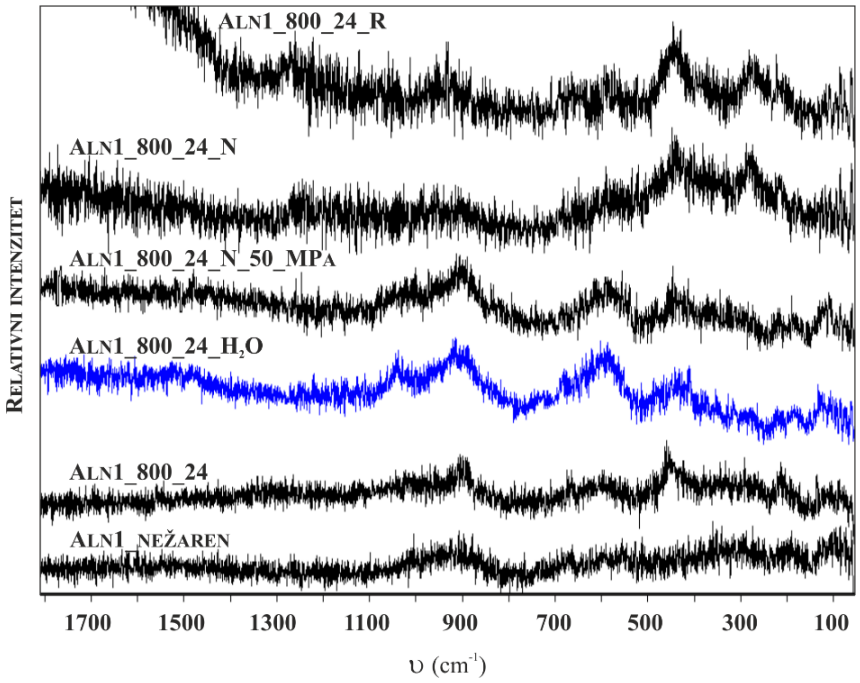
Slika 78. Usporedni ramanski spektri uzorka ALN1: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 4 h na 400, 600 i 800°C



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

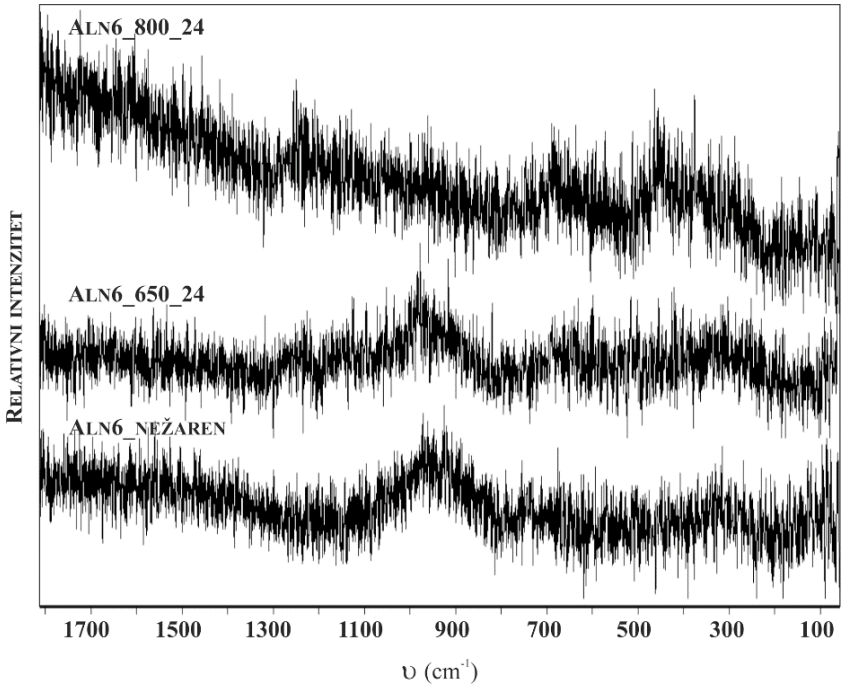


Slika 80. Usporedni ramanski spektri uzorka ALN1: nežarenog te hidrotermalno kroz 4 i 24 h na 400, 600 i 800°C

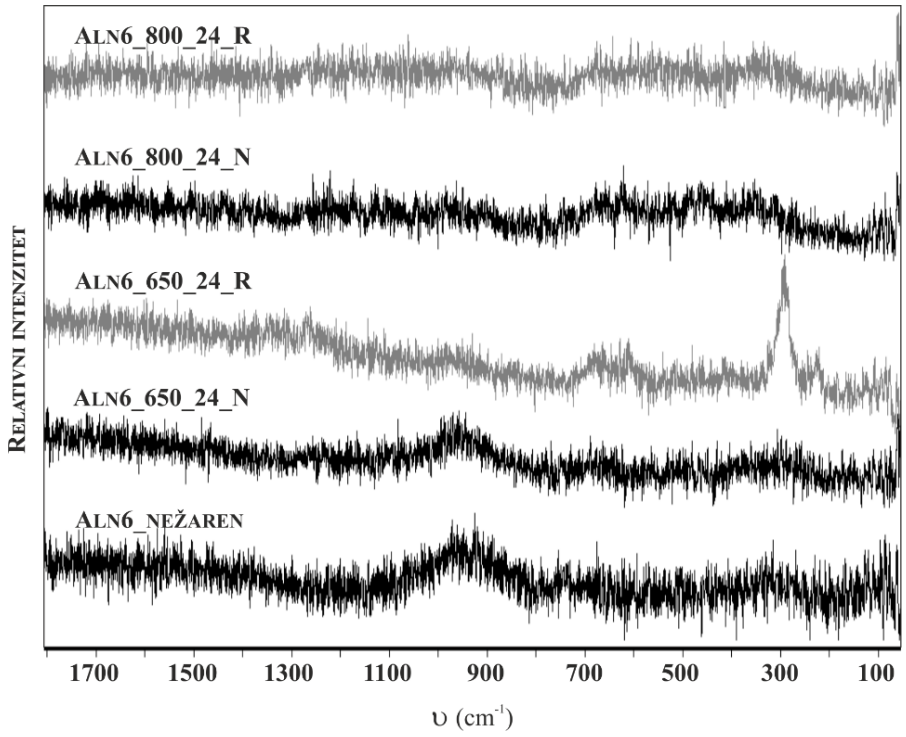


Slika 81. Usporedni ramanski spektri uzorka ALN1: nežarenog te tretiranog u različitim uvjetima (žaren na zraku, hidrotermalno, u inertnim uvjetima pri 50 MPa, te u inertnim i reduktivnim uvjetima) kroz 24 h na 800°C

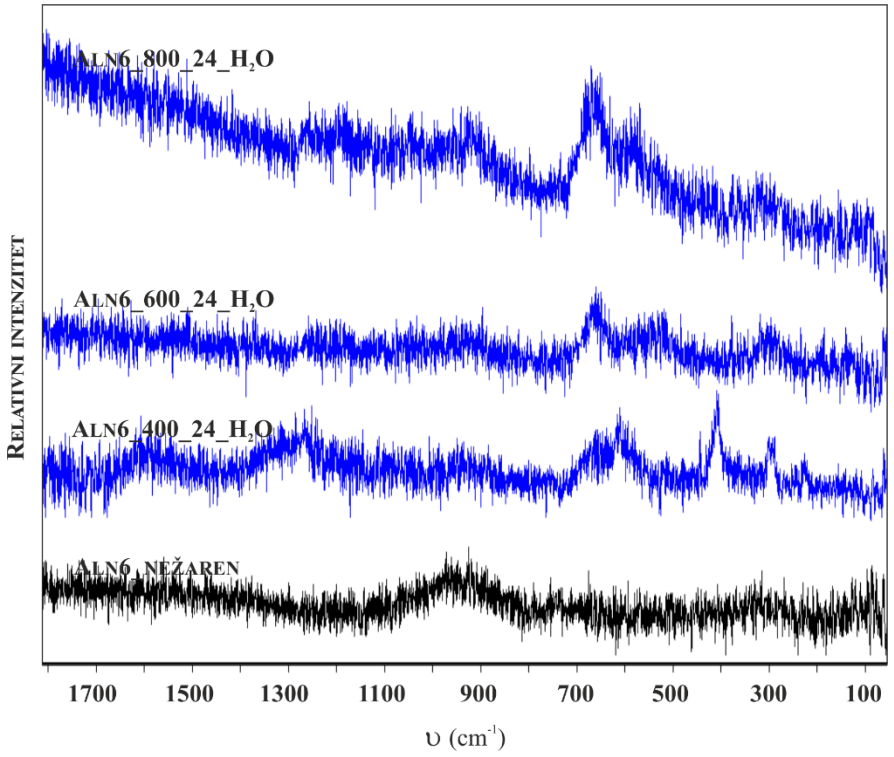
UZORAK ALN6



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

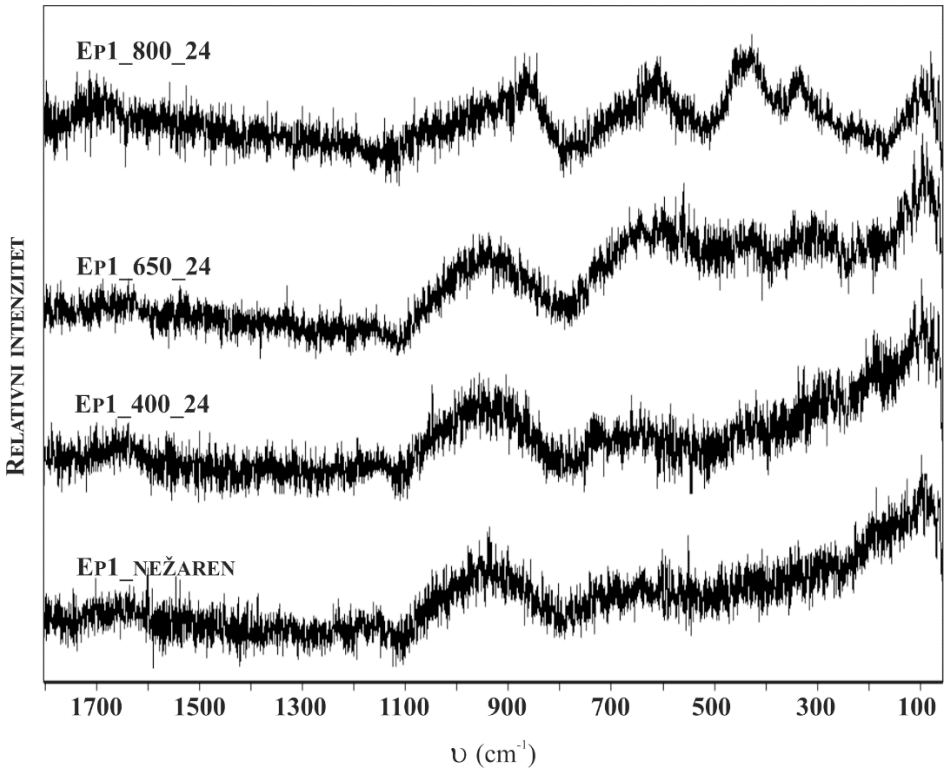


Slika 83. Usporedni ramanski spektri za uzorak ALN6: nežaren, te žaren u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C

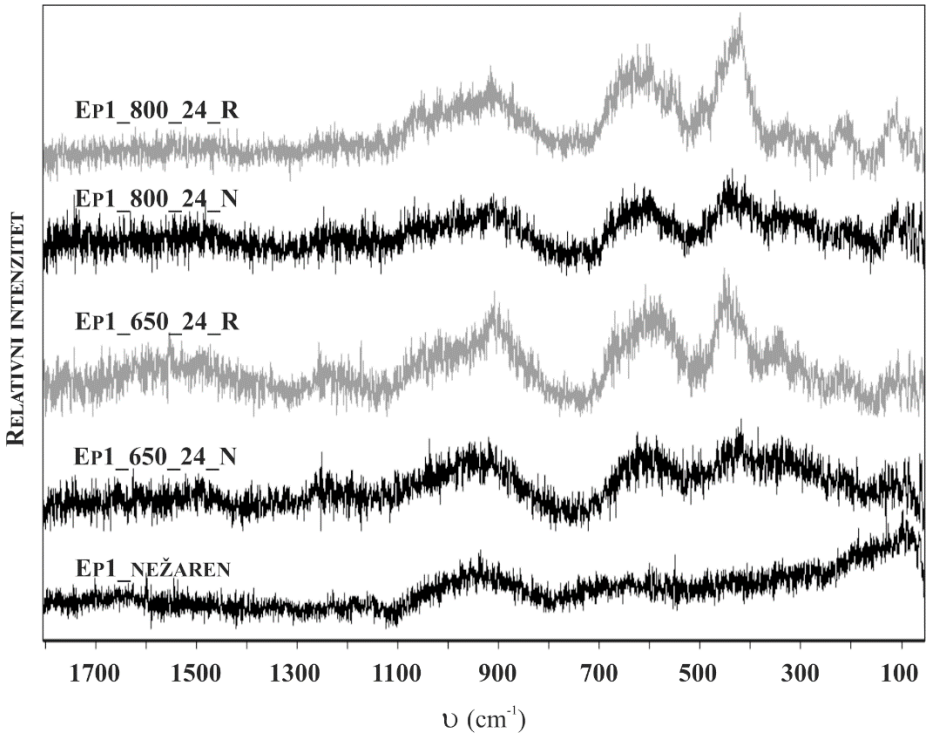


Slika 84. Usporedni ramanski spektri uzorka ALN6: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 24 h na 400, 600 i 800°C

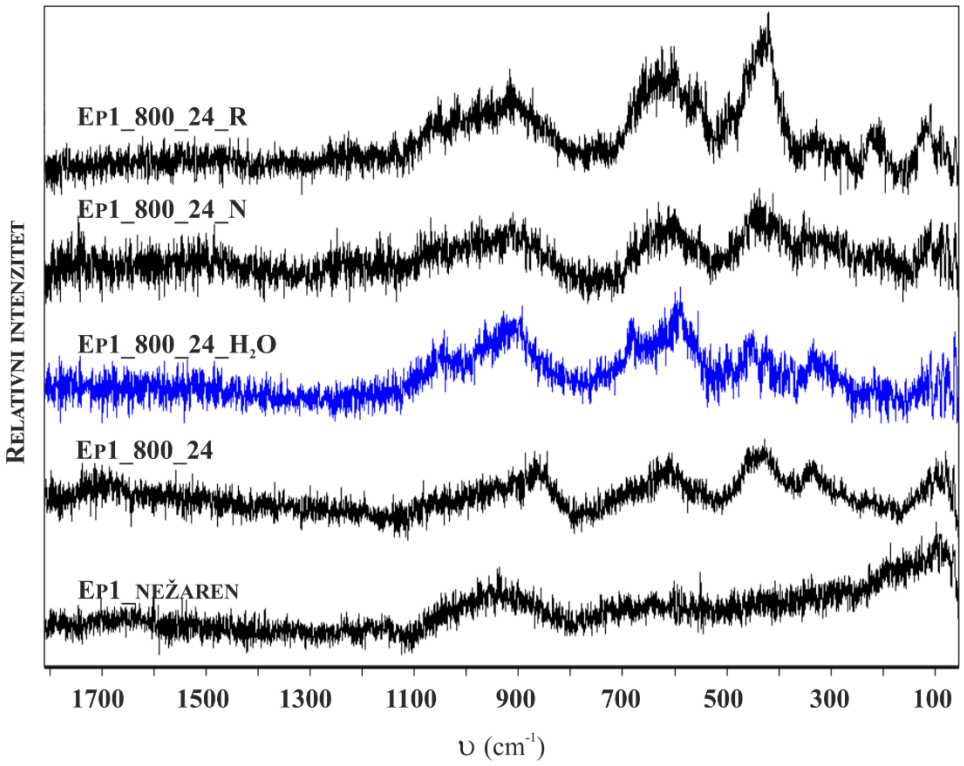
UZORAK EP1



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



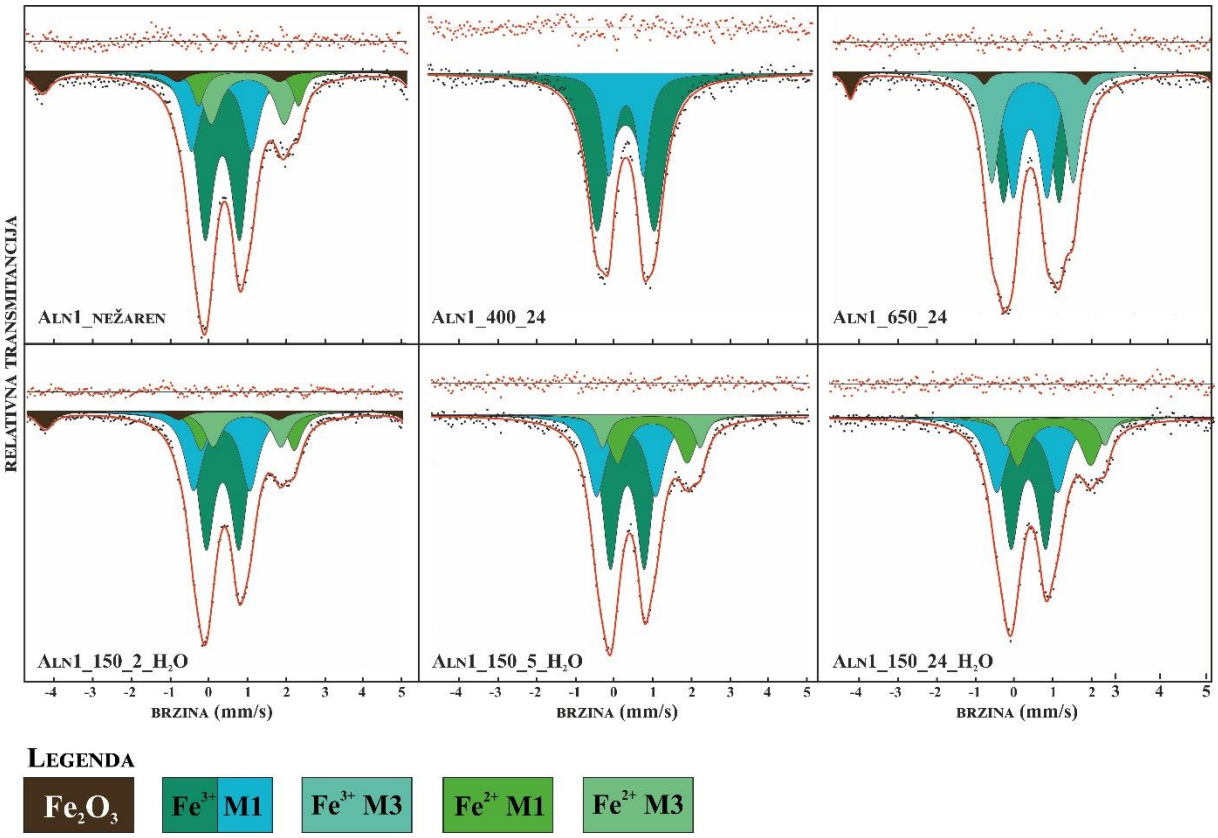
Slika 86. Usporedni ramanski spektri za uzorak EP1: nežaren, te žaren u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C



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

4.4. REZULTATI ANALIZE MÖSSBAUEROVOM SPEKTROSKOPIJOM

Rezultati analize Mössbauerovom spektroskopijom prikazani su u vidu spektara (slika 88), te tablično (tablica 9) gdje su naznačene vrijednosti centralnog pomaka i kvadripolnog cijepanja, te atribucija određenom ionu željeza te određenom položaju u kristalnoj strukturi.



Slika 88. Mössbauer spektri uzorka ALN1: nežarenog, žarenog na 400 i 650°C kroz 24 h, te hidrotermalno tretiranog na 150°C kroz 2, 5 i 24 h

Tablica 9. Vrijednosti centralnog pomaka (CP; u mm/s) i kvadripolnog cijepanja (KC; u mm/s) za analizirane uzorke ALN1, te njihova atribucija; u zadnjem redu je prikazan omjer Fe^{3+} i Fe_{uk}

	ALN1_nežaren		ALN1_400_24		ALN1_650_24		ALN1_150_2_H_2O		ALN1_150_5_H_2O		ALN1_150_24_H_2O		ATRIBUCIJA
	CP	KC	CP	KC	CP	KC	CP	KC	CP	KC	CP	KC	
1	0,41	-0,21			0,32	-0,21	0,49	-0,21					Fe_2O_3
2	0,35	0,90	0,33	0,89	0,30	0,88	0,35	0,86	0,35	0,90	0,35	0,90	Fe^{3+} M1
3	0,33	1,54	0,32	1,48	0,33	1,44	0,33	1,48	0,32	1,58	0,32	1,56	
4					0,36	2,10							Fe^{3+} M3
5	1,01	1,89					0,99	1,78	1,02	1,88	1,01	1,84	Fe^{2+} M3
6	1,03	2,59					1,01	2,45	1,04	2,58	0,99	2,58	Fe^{2+} M1
	0,745		1,000		1,000		0,749		0,733		0,744		Fe^{3+}/Fe_{uk}

4.5. REZULTATI MIKROANALIZE ELEKTRONSKOM SONDOM

Rezultati kemijske mikroanalize elektronskom sondom prikazani su u težinskim postotcima analiziranih elemenata (tablica 10). Niže sume kod pojedinih uzoraka su vjerojatno posljedica izluživanja elemenata zbog metamiktizacije (koja uzrokuje poroznost strukture), te prisutnosti neizraženih udjela OH^- skupina. Dvo- i trovalentno željezo je ukupno analizirano kao FeO, no prilikom izračuna formula, izjednačen je negativni i pozitivni naboj tako da je Fe^{2+} oksidirano u Fe^{3+}, te je u skladu s navedenim i ukupno FeO preračunato na $FeO + Fe_2O_3$.

Tablica 10. Kemijski sastav uzoraka allanita analiziranih elektronskom mikrosondom

TEŽ. %	ALN1*	ALN2*	ALN3*	ALN4	ALN5	ALN6	ALN7	ALN9	ALN10	ALN11	EP1*
SiO_2	29,73	30,28	31,75	31,12	29,64	30,14	30,79	31,35	31,54	29,71	33,43
P_2O_5	0,02	0,02	i.g.	i.g.	0,02	0,02	i.g.	0,02	0,03	i.g.	0,02
Al_2O_3	11,32	14,94	16,25	15,11	12,35	12,98	11,46	15,08	15,18	9,31	17,62
FeO	11,89	12,64	12,34	11,60	14,26	15,04	8,64	10,68	10,96	10,48	5,34
Fe_2O_3#	3,39	6,03	1,38	0,00	4,00	2,78	8,96	3,75	2,94	10,71	9,97
MgO	0,61	1,09	0,70	0,33	i.g.	i.g.	0,29	0,19	0,17	0,99	0,36
MnO	0,21	0,34	0,36	2,07	1,36	1,61	4,10	1,27	1,00	0,24	0,61
TiO_2	1,04	0,22	0,55	0,23	0,14	0,13	1,30	0,46	0,68	i.g.	0,12
Sc_2O_3	i.g.	0,32	i.g.	0,15	i.g.	n.a.	i.g.	i.g.	i.g.	i.g.	0,03
CaO	8,78	7,23	8,24	8,35	7,46	7,25	10,20	11,02	11,65	9,15	16,43
Na_2O	0,16	0,20	0,10	0,12	0,05	i.g.	0,05	0,05	0,06	i.g.	i.g.
K_2O	i.g.	0,04	i.g.	i.g.	i.g.	i.g.	i.g.	i.g.	i.g.	i.g.	i.g.
PbO	n.a.	n.a.	n.a.	0,05	0,07	i.g.	0,09	0,18	0,24	i.g.	n.a.
Ce_2O_3	11,32	5,57	10,75	10,56	11,73	10,96	9,17	7,75	7,35	13,59	4,31
La_2O_3	8,75	2,15	5,32	3,56	4,96	4,46	6,70	3,32	3,11	7,22	2,23
Y_2O_3	0,04	1,11	0,27	0,75	0,96	1,01	i.g.	1,17	1,05	0,05	0,53
Nd_2O_3	1,76	3,98	3,49	5,60	5,04	5,15	1,18	3,90	3,73	4,19	1,49
Sm_2O_3	0,19	1,42	0,53	1,01	0,75	0,98	0,00	0,85	0,78	0,41	0,29
Pr_2O_3	0,74	0,82	1,07	1,54	1,39	1,31	0,55	1,05	0,99	1,39	0,44
Gd_2O_3	i.g.	0,89	0,24	0,49	0,50	0,53	i.g.	0,75	0,77	0,20	0,19
Er_2O_3	0,07	0,14	0,07	i.g.	i.g.	0,17	i.g.	i.g.	i.g.	i.g.	0,10
Ho_2O_3	i.g.	i.g.	i.g.	0,10	0,12	n.a.	i.g.	0,25	0,27	i.g.	0,02
Dy_2O_3	i.g.	0,18	i.g.	i.g.	i.g.	0,17	0,18	i.g.	i.g.	i.g.	i.g.
ThO_2	1,29	1,28	0,98	1,13	1,37	1,30	2,93	1,73	2,26	i.g.	2,37
UO_2	i.g.	i.g.	i.g.	i.g.	i.g.	i.g.	0,09	0,08	0,11	i.g.	0,08
F	0,26	0,08	0,31	0,20	0,30	0,39	i.g.	0,14	0,16	0,03	0,11
Cl	n.a.	n.a.	n.a.	0,07	0,02	n.a.	i.g.	0,04	0,14	0,01	n.a.
SUM	91,57	90,93	94,71	94,13	96,48	96,21	96,70	95,04	95,10	97,68	96,09

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

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

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

	ALN1*	ALN2*	ALN3*	ALN4*	ALN5	ALN6*	ALN7	ALN9*	ALN10*	ALN11	EP1
Si	3,00	3,00	3,00	3,00	3,03	3,00	3,03	3,00	3,00	3,01	3,00
P											
Σ T	3,00	3,00	3,00	3,00	3,03	3,00	3,03	3,00	3,00	3,01	3,00
Al	1,35	1,75	1,81	1,72	1,49	1,52	1,33	1,70	1,70	1,11	1,86
Fe^{2+}	1,23	1,05	0,98	0,93	1,22	1,25	0,71	0,85	0,87	0,89	0,40
Fe^{3+} #	0,33	0,45	0,10		0,31	0,21	0,66	0,27	0,21	0,82	0,67
Mg	0,09	0,16	0,10	0,05			0,04	0,03	0,02	0,15	0,05
Mn	0,02	0,03	0,03	0,17	0,12	0,14	0,34	0,10	0,08	0,24	0,05
Ti	0,08	0,02	0,04	0,02	0,01	0,01	0,10	0,03	0,05		0,01
Sc		0,01		0,01							
Σ M	3,09	3,46	3,06	2,89	3,14	3,13	3,18	2,99	2,94	2,99	3,04
Ca	0,95	0,77	0,85	0,86	0,82	0,77	1,07	1,13	1,19	0,99	1,58
Na	0,03	0,04	0,02	0,02	0,01		0,01	0,01	0,01		
K											
Pb									0,01		
Ce	0,42	0,20	0,38	0,37	0,44	0,40	0,33	0,27	0,26	0,50	0,14
La	0,33	0,08	0,19	0,13	0,19	0,16	0,24	0,12	0,11	0,27	0,07
Y		0,06	0,01	0,04	0,05	0,05		0,06	0,05		0,03
Nd	0,06	0,14	0,12	0,19	0,18	0,18	0,04	0,13	0,13	0,15	0,05
Sm	0,01	0,05	0,02	0,03	0,03	0,03		0,03	0,03	0,01	0,01
Pr	0,03	0,03	0,04	0,05	0,05	0,05	0,02	0,04	0,03	0,05	0,01
Gd		0,03	0,01	0,02	0,02	0,02		0,02	0,02	0,01	0,01
Er											
Ho								0,01	0,01		
Dy		0,01				0,01	0,01				
Th	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0,07	0,04	0,05		0,05
U											
REE+ Th	0,88	0,63	0,79	0,86	0,98	0,93	0,70	0,72	0,69	1,00	0,37
Σ A	1,86	1,43	1,65	1,75	1,82	1,71	1,79	1,86	1,89	2,00	1,86
F	0,08	0,03	0,09	0,06	0,10	0,12		0,04	0,05		0,03
Cl				0,01				0,01	0,02		

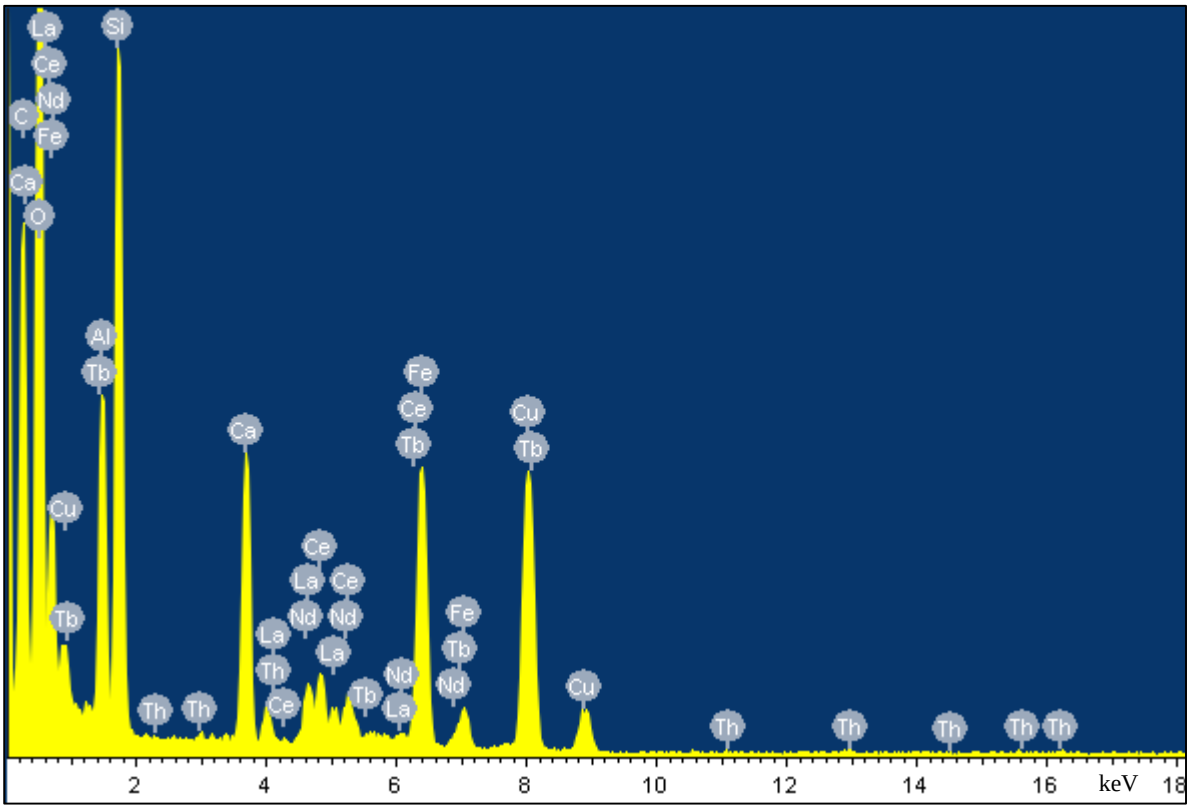
*renormalizirana formula na Si = 3; # izračunato izjednačavanjem naboja

4.6. REZULTATI ANALIZE TRANSMISIJSKOM ELEKTRONSKOM MIKROSKOPIJOM

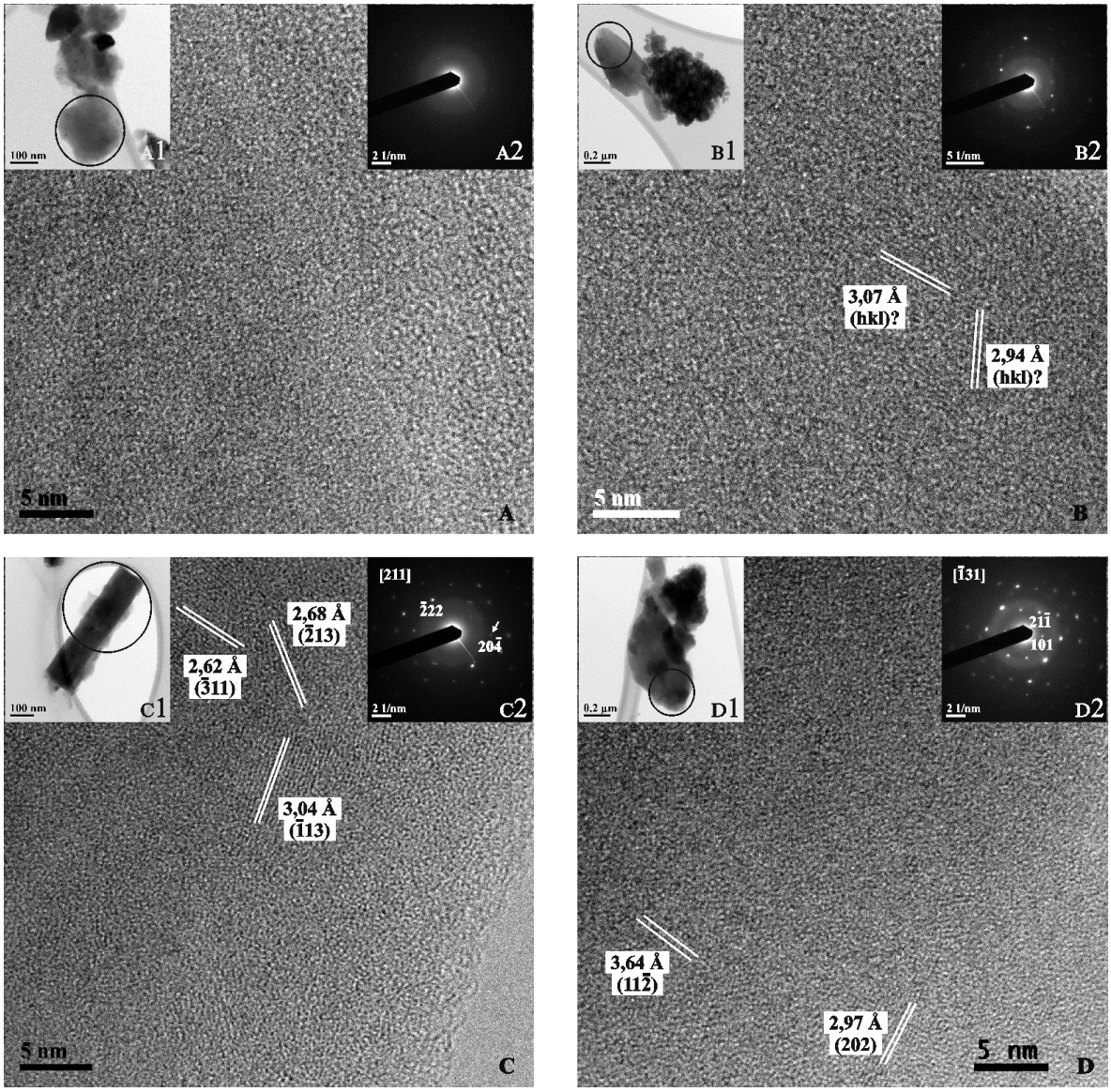
Rezultati analize transmisijskom elektronskom mikroskopijom prikazani su HRTEM, BF i SAED slikama, te reprezentativnom slikom EDS spektra istraživanih uzoraka. U slučaju da je sastav istraživanih uzoraka odstupao od sastava allanita, prikazana je dodatna slika EDS spektra.

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

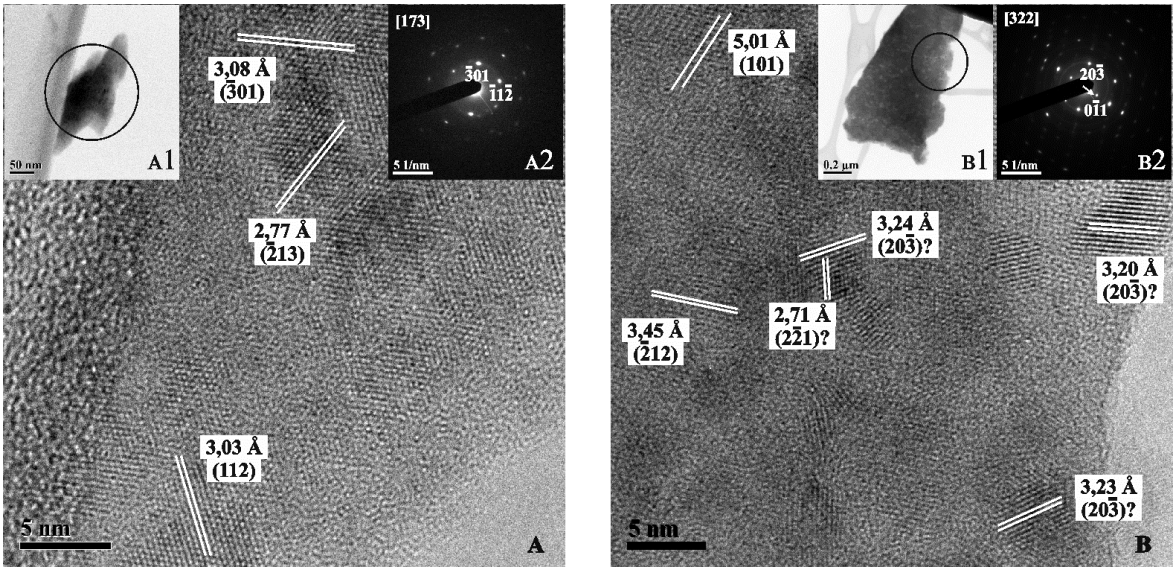
UZORAK ALN 1



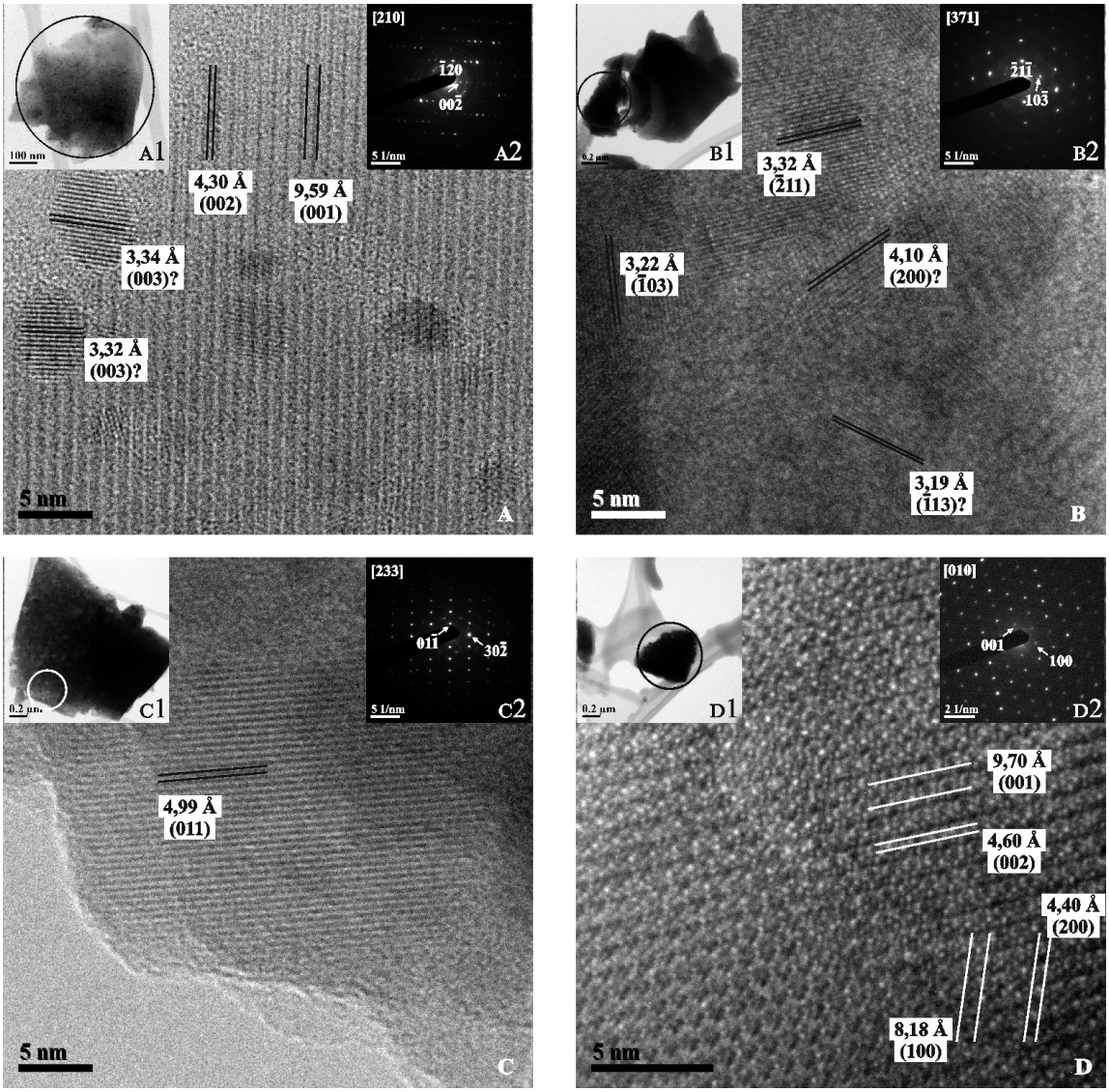
Slika 89. Reprezentativni EDS spektar uzorka ALN1



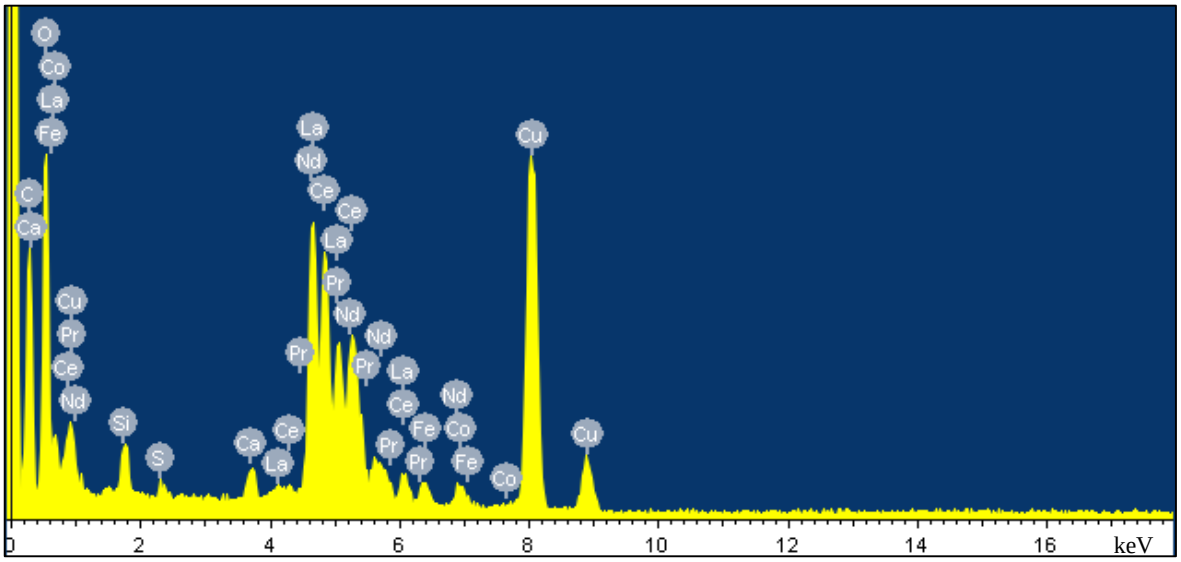
Slika 90. HRTEM, BF i SAED slike četiri ulomka uzorka ALN1_NEŽAREN



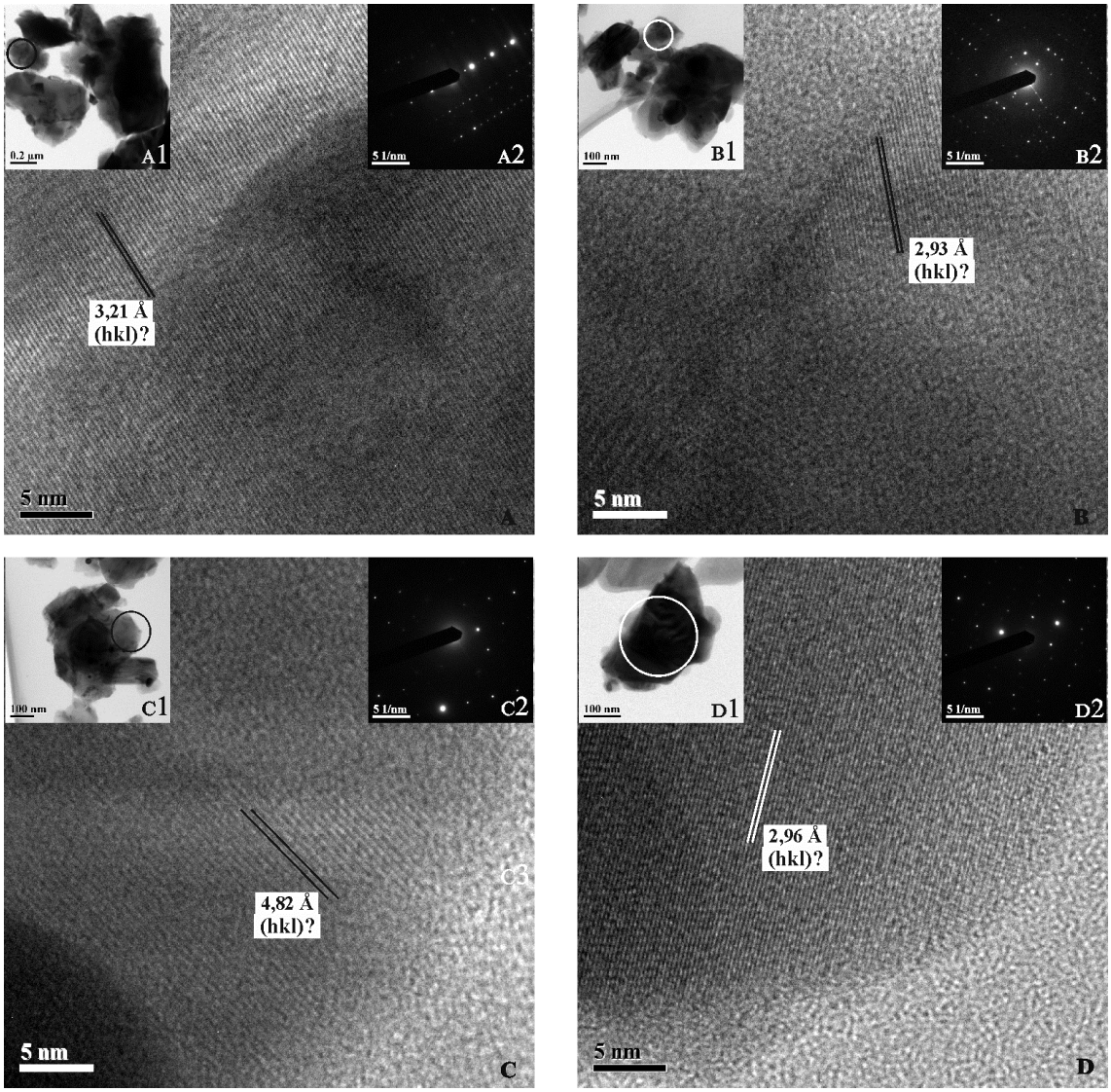
Slika 91. HRTEM, BF i SAED slike sva ulomka uzorka ALN1_650_24



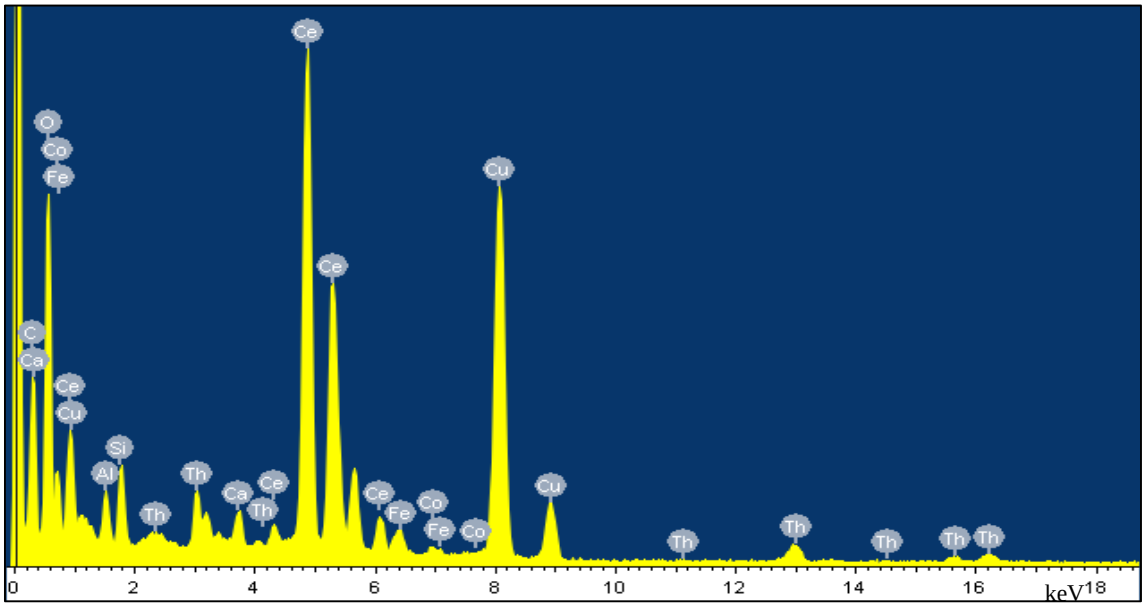
Slika 92. HRTEM, BF i SAED slike četiri ulomka uzorka ALN1_800_24



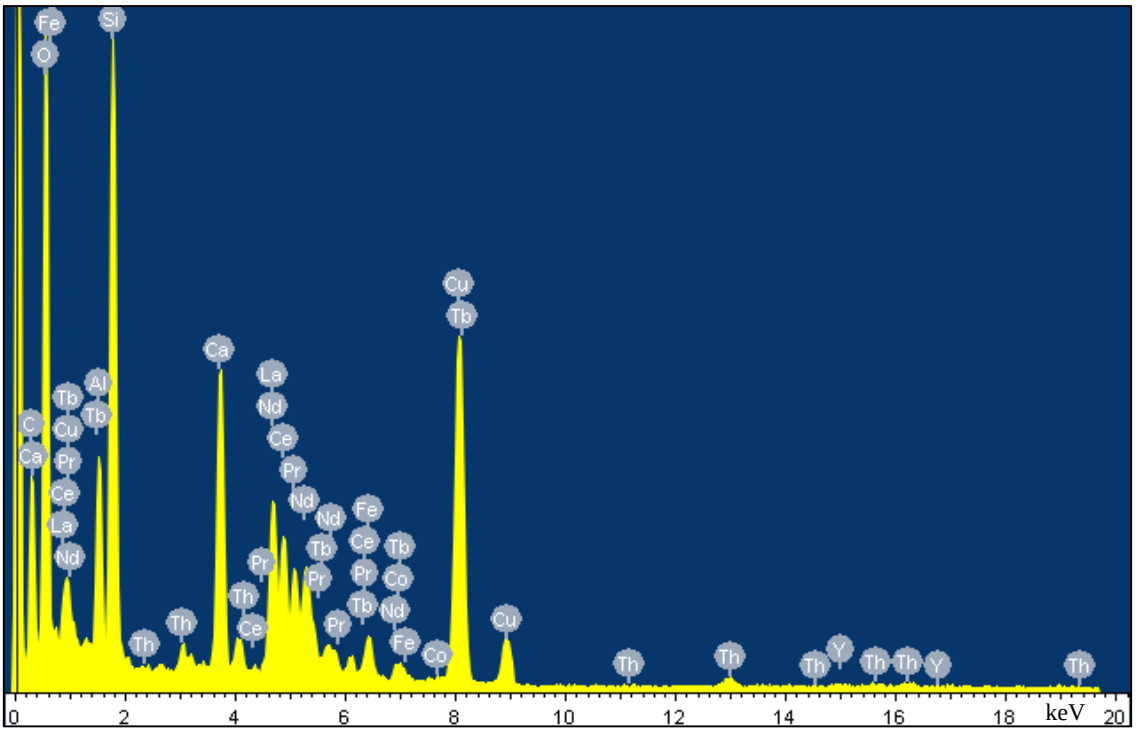
Slika 93. EDS spektar ulomka uzorka ALN1_800_24 na 92B: zamjetno je odstupanje od uobičajenog sastava allanita



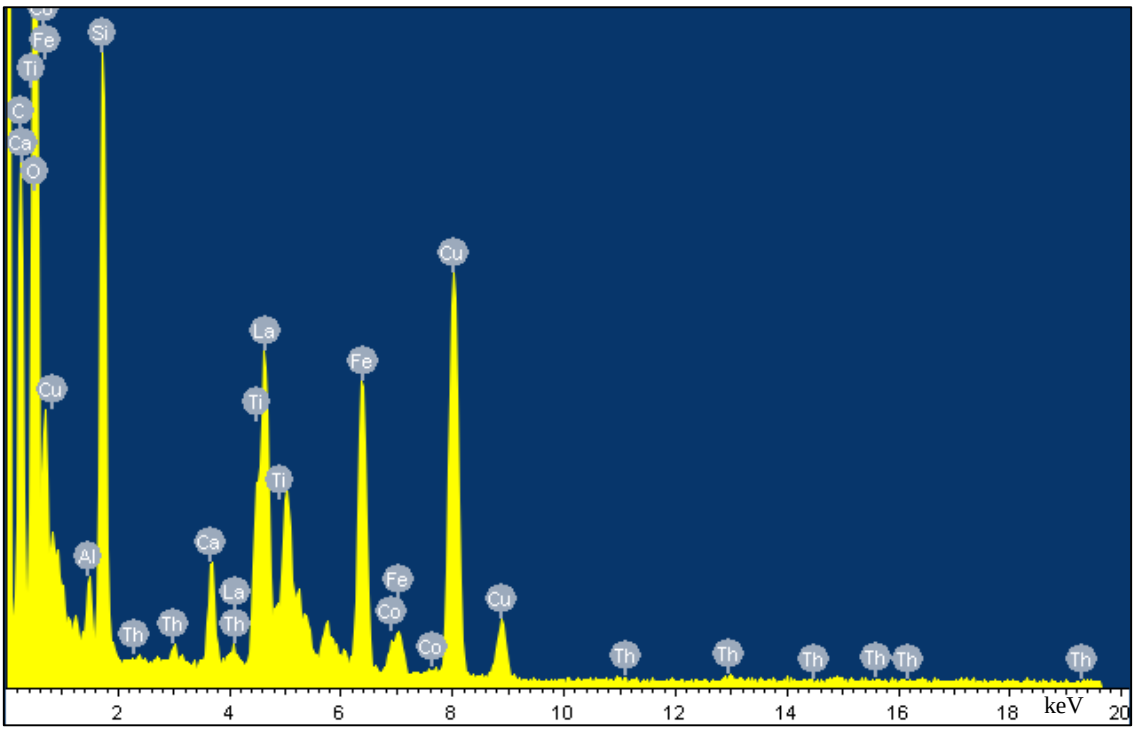
Slika 94. HRTEM, BF i SAED slike četiri ulomka uzorka ALN1_1050_24



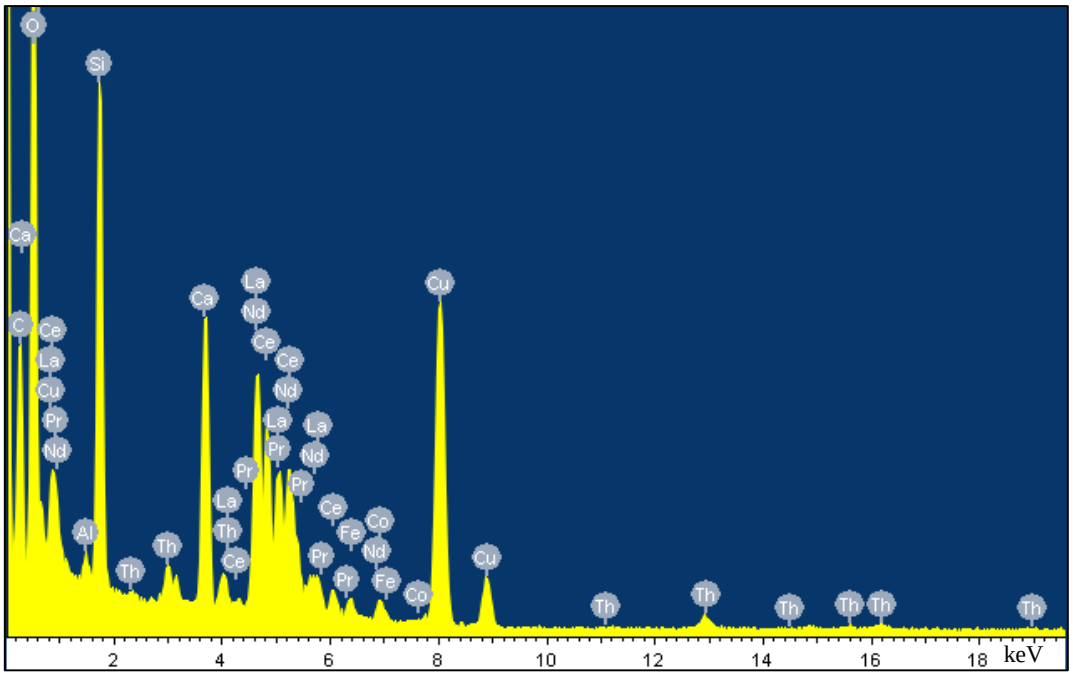
Slika 95. EDS spektar ulomka uzorka ALN1_1050_24 na slici 94A



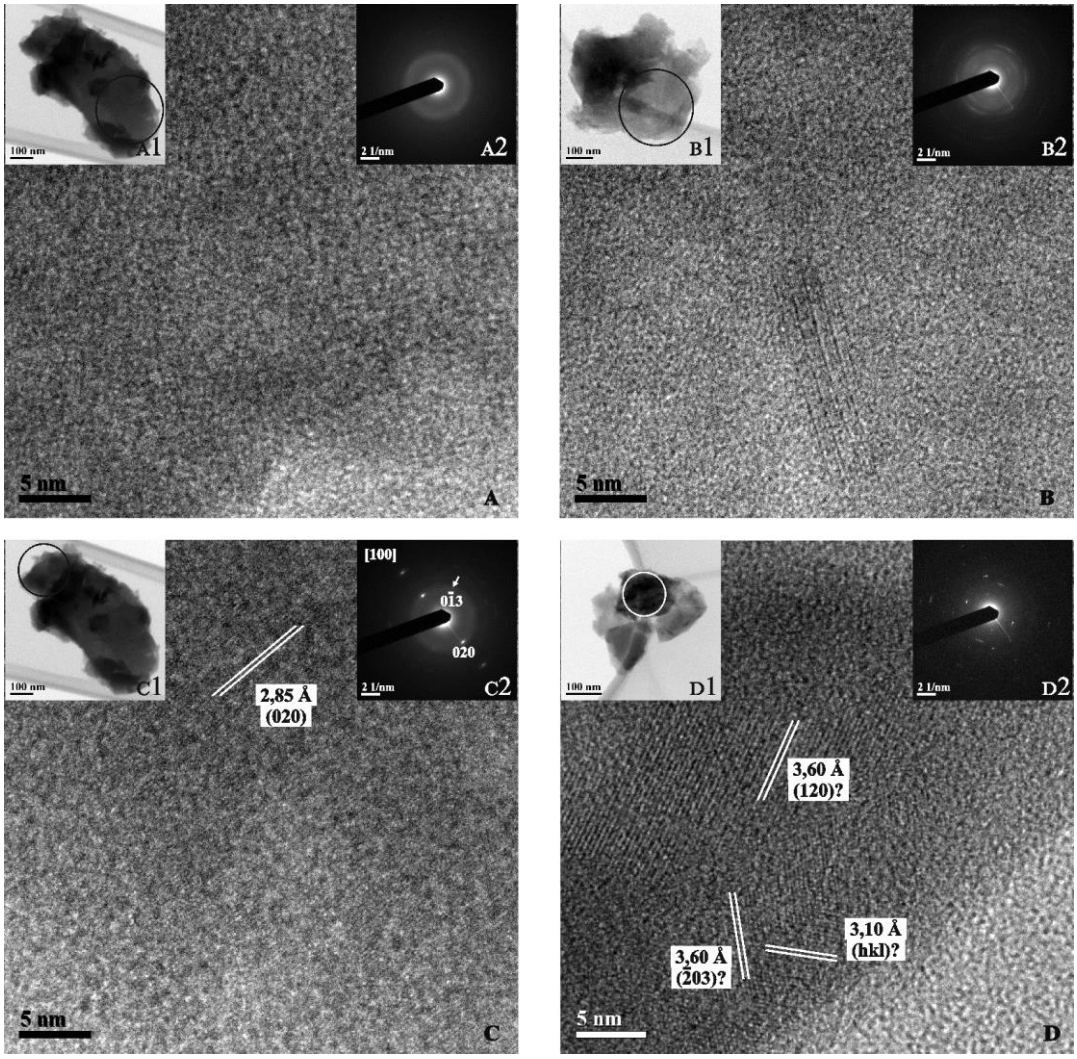
Slika 96. EDS spektar ulomka uzorka ALN1_1050_24 na slici 94B



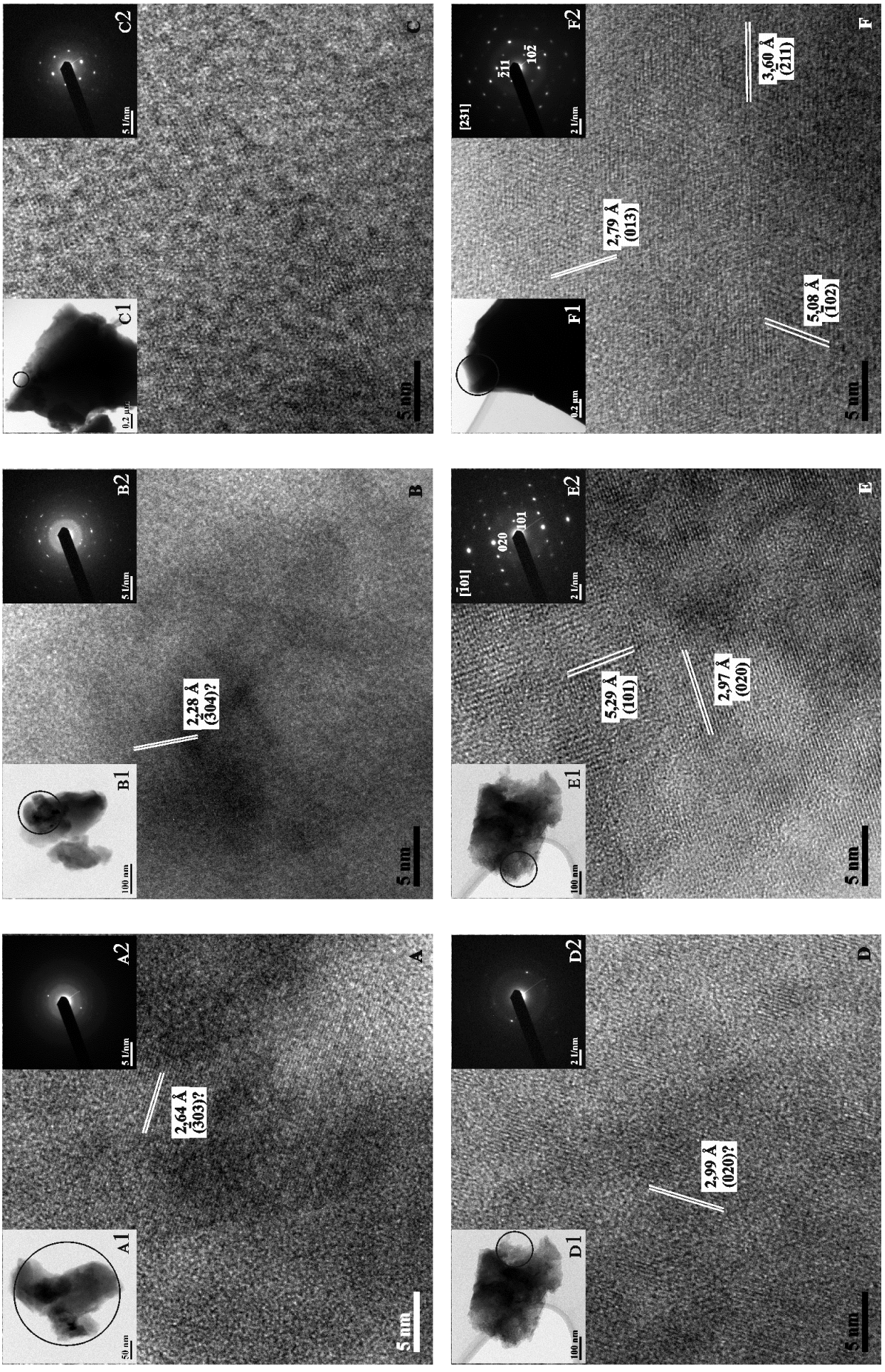
Slika 97. EDS spektar ulomka uzorka ALN1_1050_24 na slici 94C



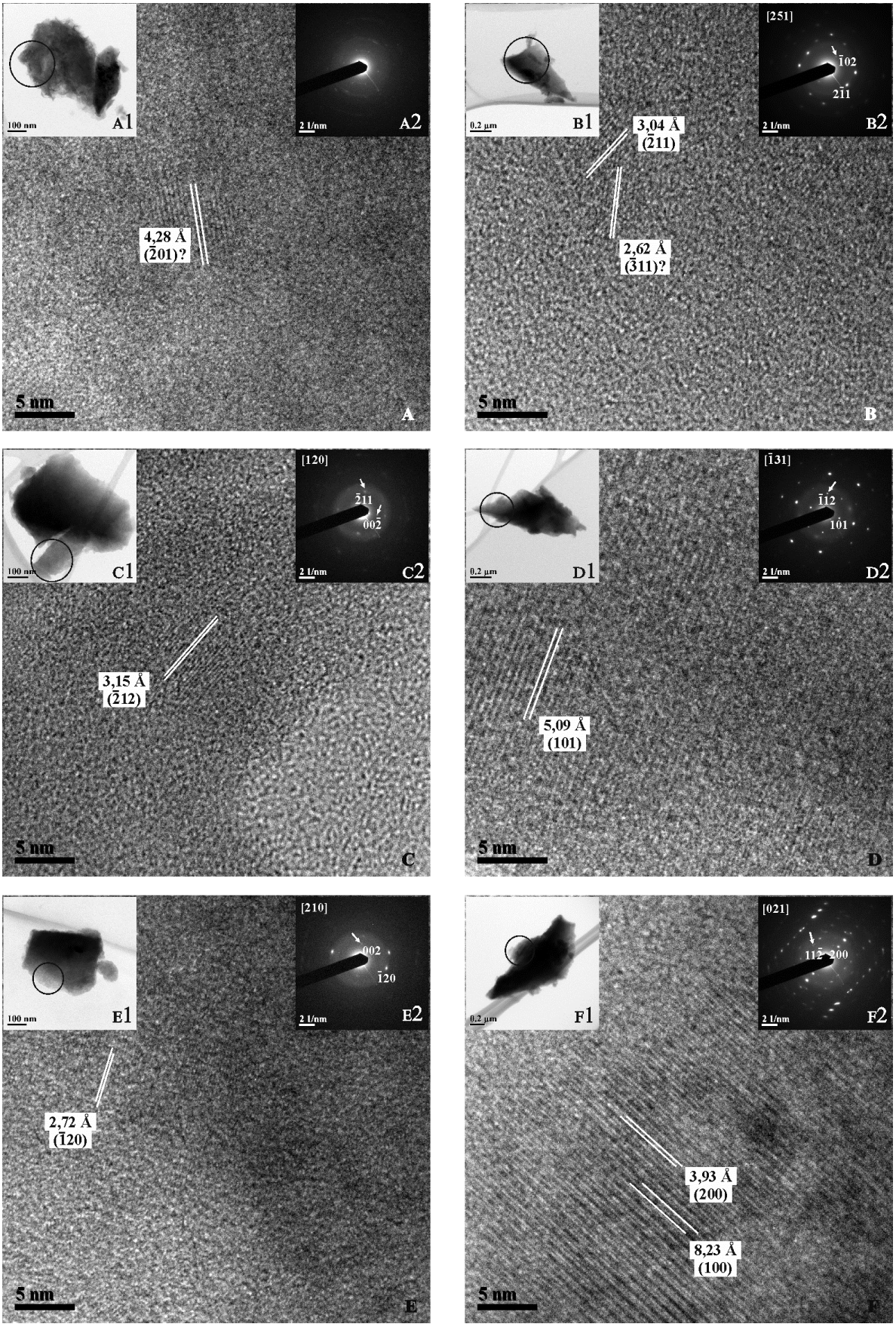
Slika 98. EDS spektar ulomka uzorka ALN1_1050_24 na slici 94D



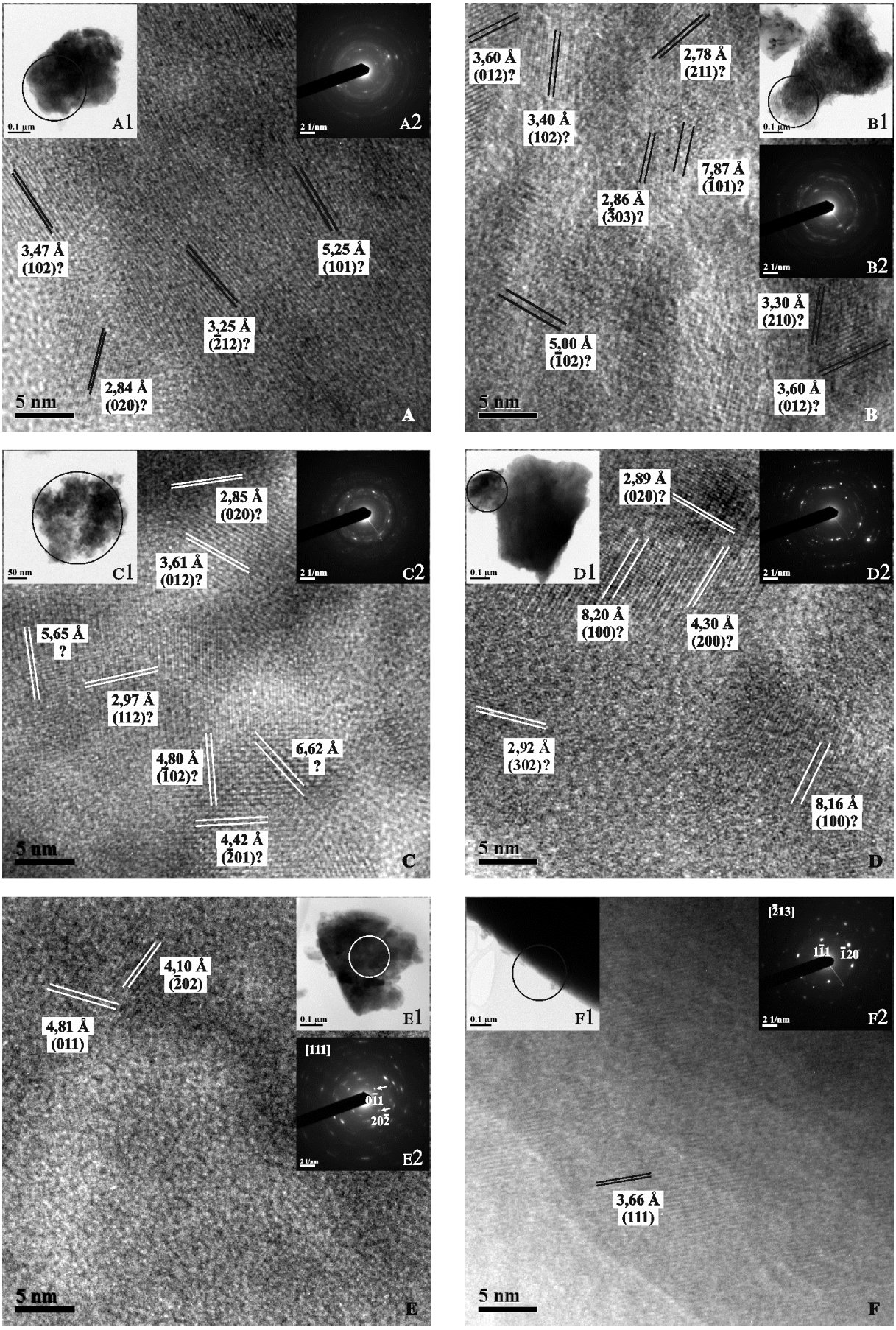
Slika 99. HRTEM, BF i SAED slike tri ulomka uzorka ALN1_150_2_H_2O



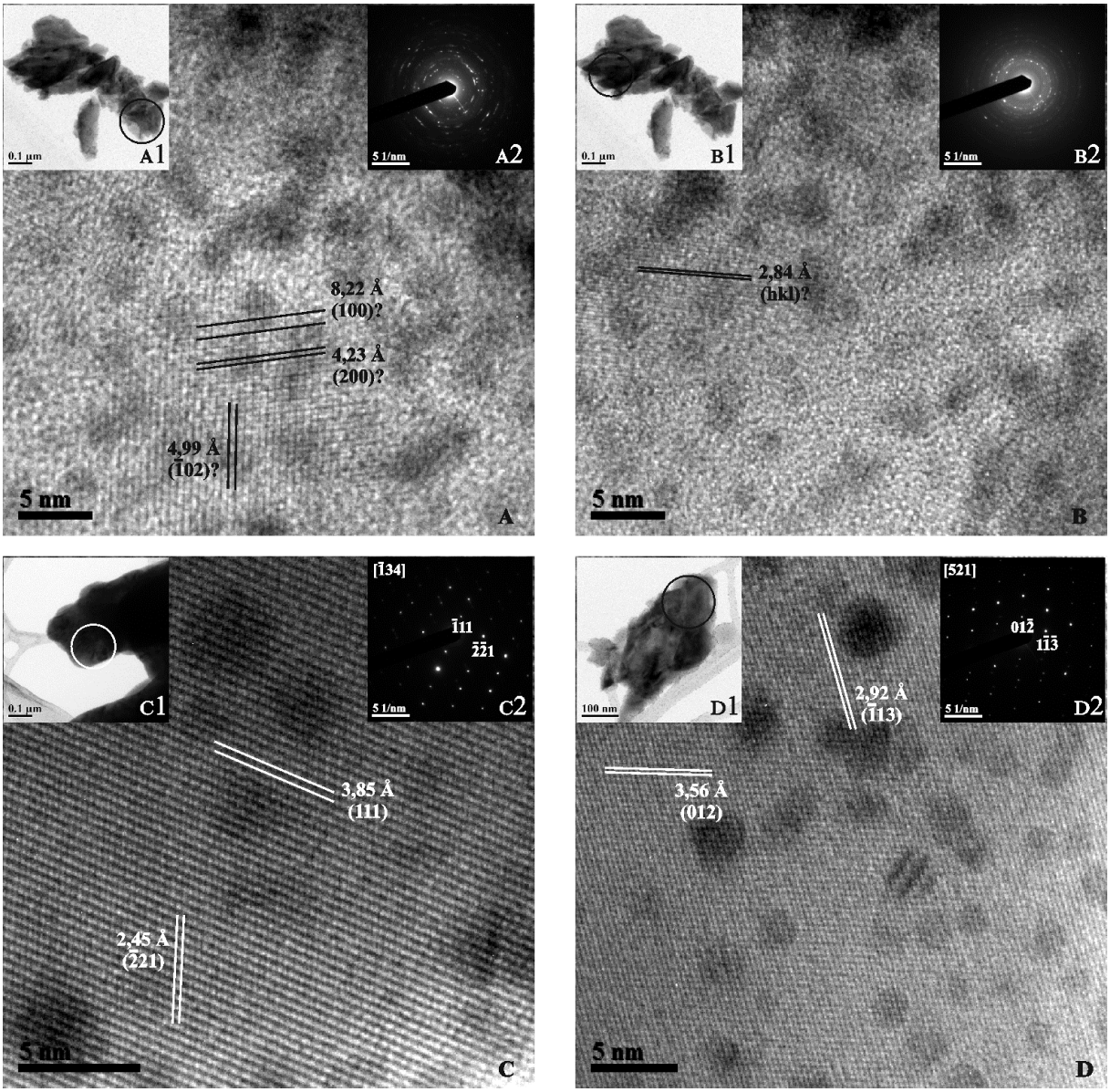
Slika 100. HRTEM, BF i SAED slike po tri ulomka uzorka: (a), (b), (c) ALN1_200_2_H_2O; (d), (e), (f) ALN1_250_2_H_2O



Slika 101. HRTEM, BF i SAED slike po dva ulomka uzorka: (a) i (b) ALN1_150_5_H_2O; (c) i (d) ALN1_200_5_H_2O; (e) i (f) ALN1_250_5_H_2O

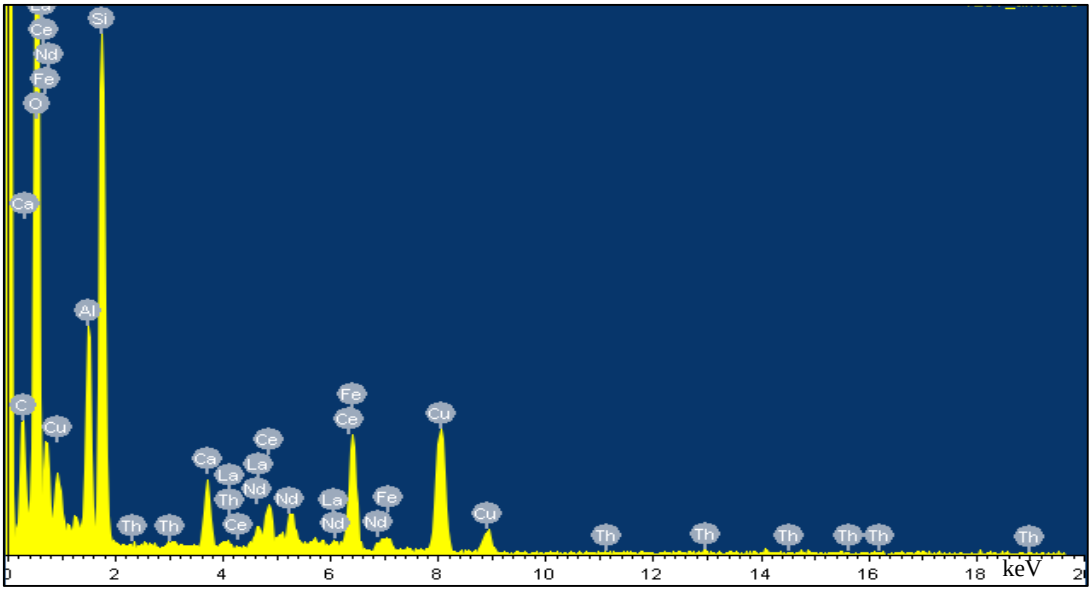


Slika 102. HRTEM, BF i SAED slike šest ulomaka uzorka ALN1_400_4_H_2O

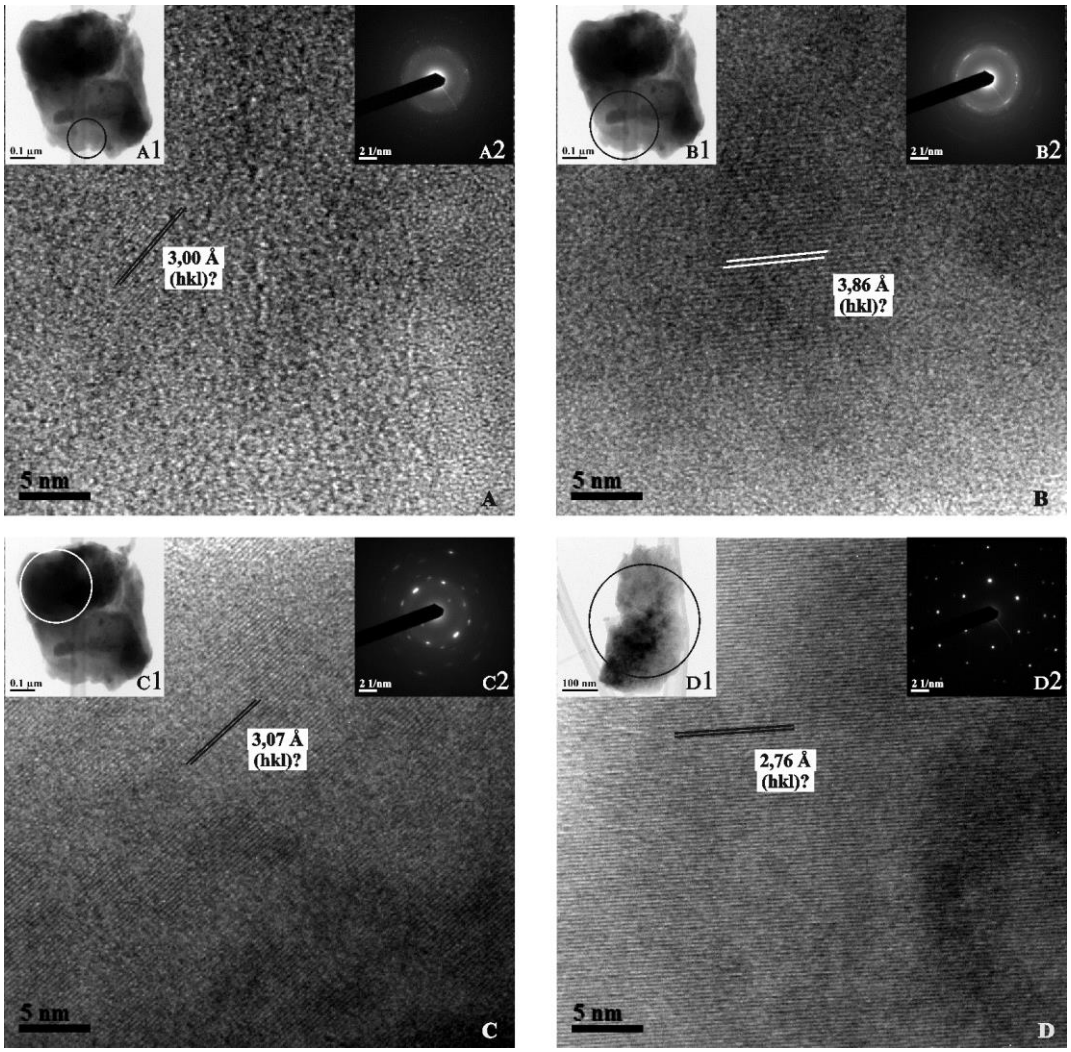


Slika 103. HRTEM, BF i SAED slike tri ulomka uzorka ALN1_800_24_H_2O

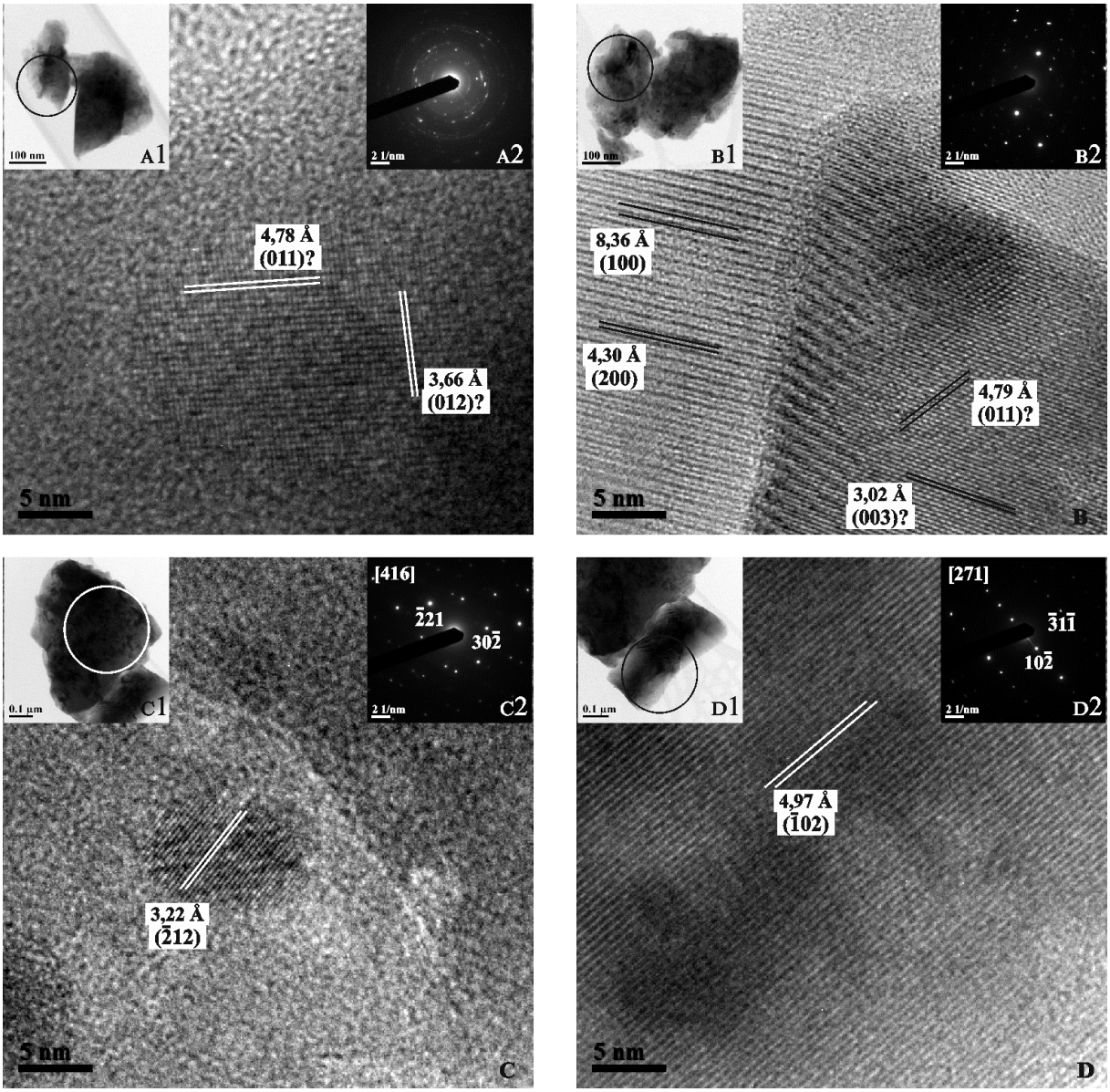
UZORAK ALN 3



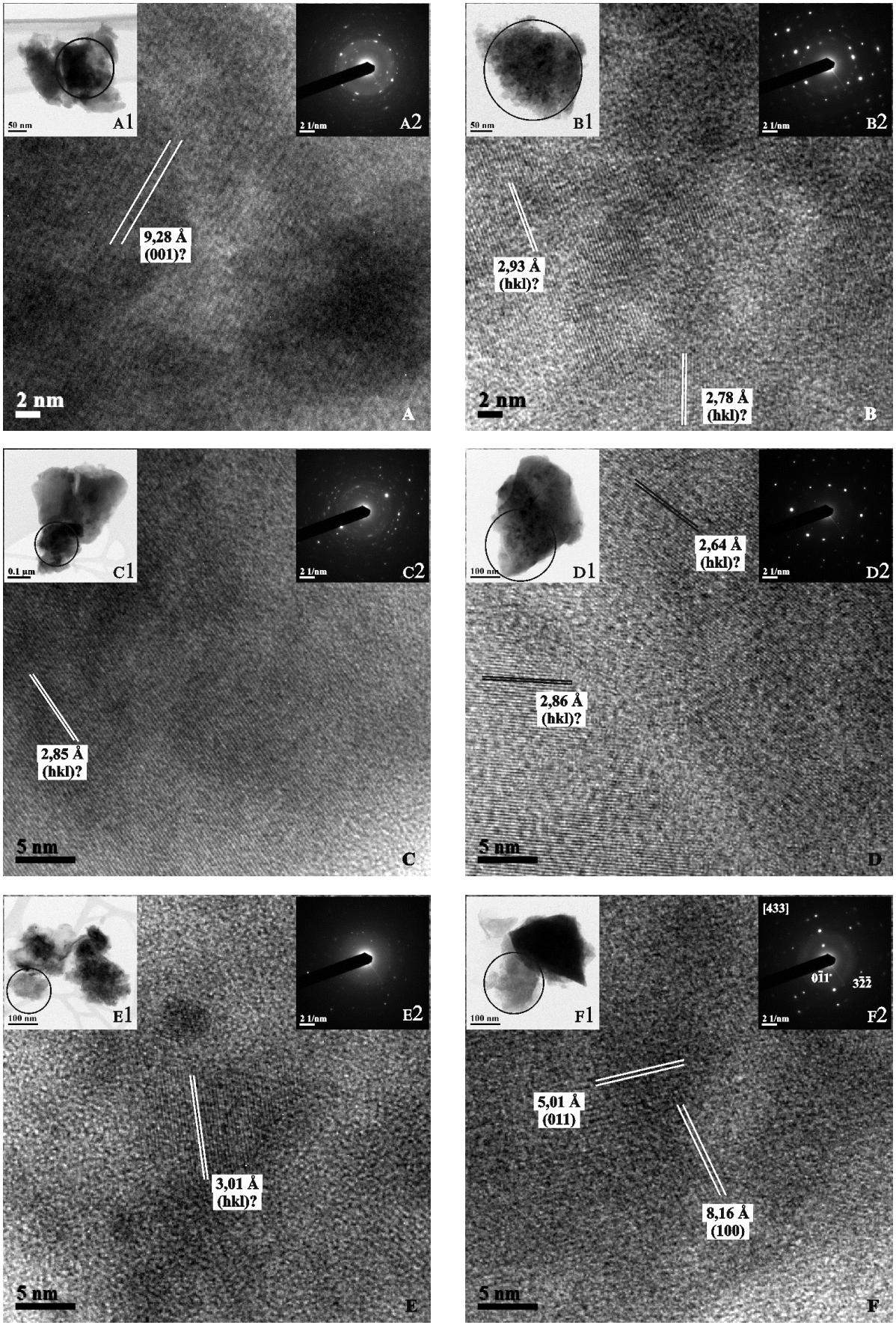
Slika 104. Reprezentativni EDS spektar uzorka ALN3



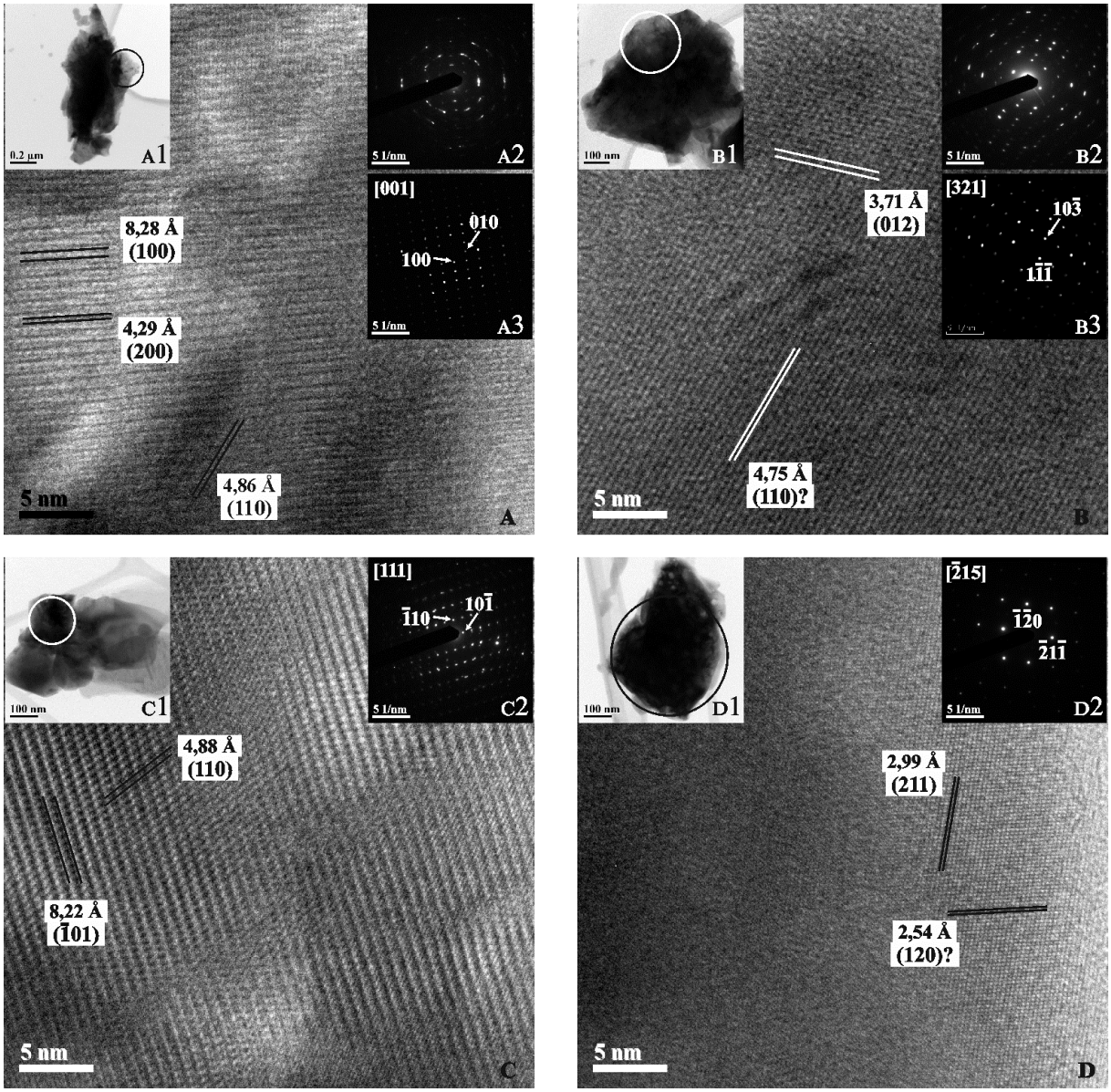
Slika 105. HRTEM, BF i SAED slike dva ulomka uzorka ALN3_NEŽAREN



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



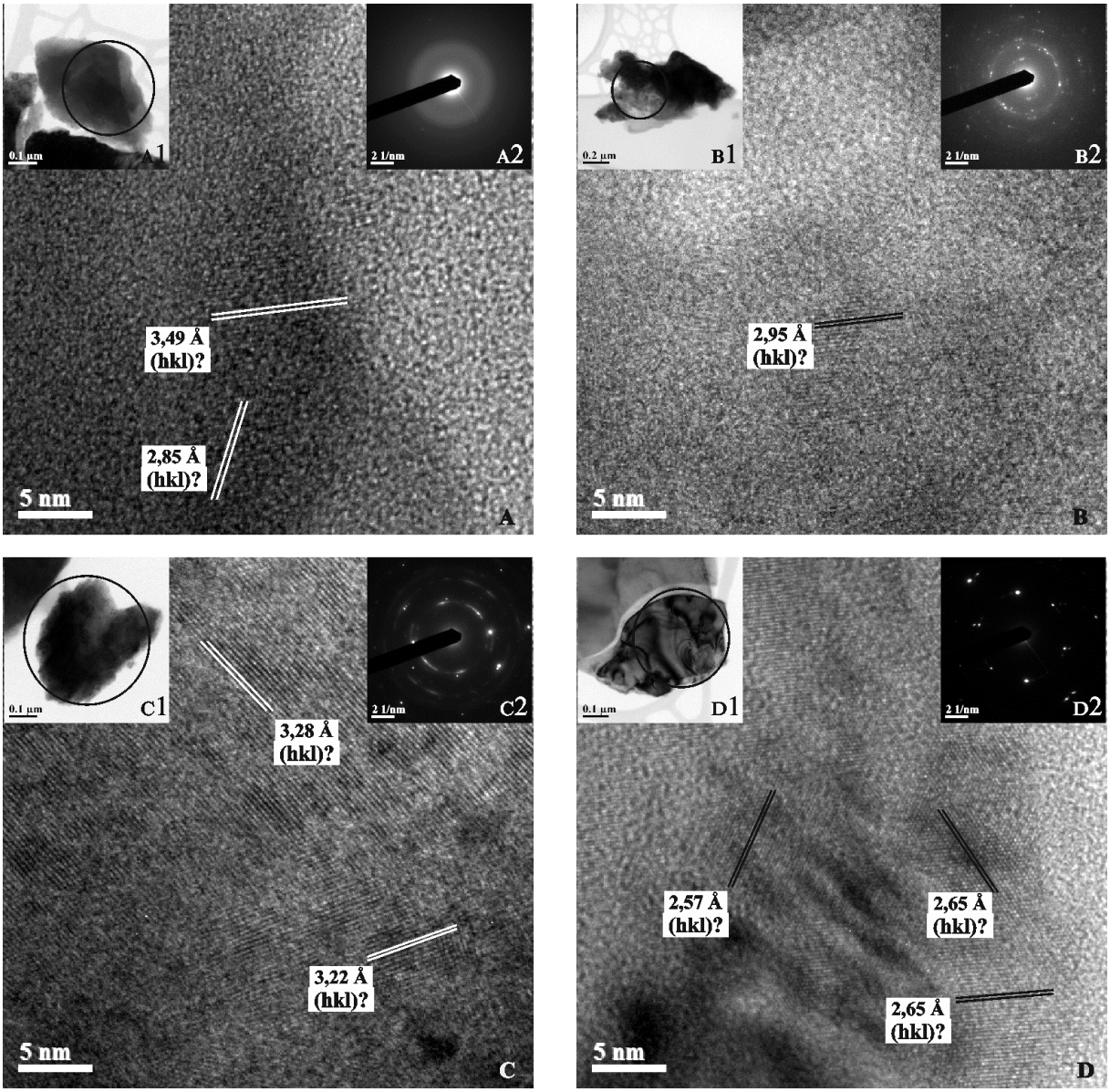
Slika 107. HRTEM, BF i SAED slike po dva ulomka uzorka: (a) i (b) ALN3_150_5_H_2O; (c) i (d) ALN3_200_5_H_2O; (e) i (f) ALN3_250_5_H_2O



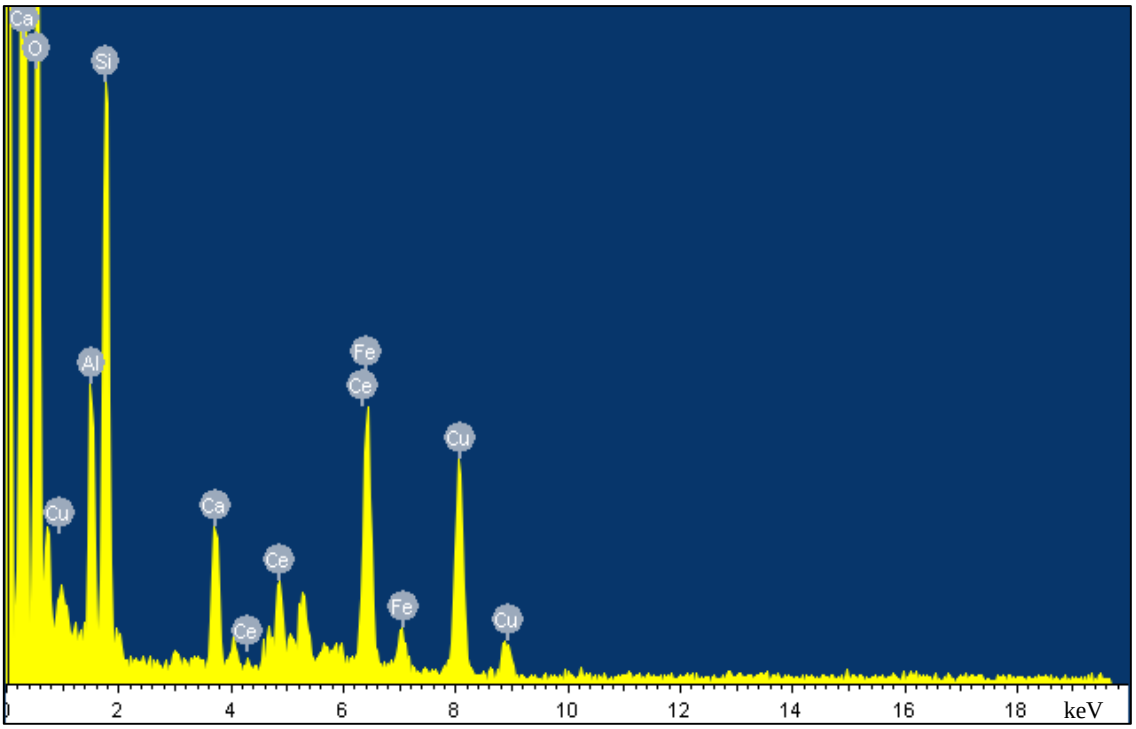
Slika 108. HRTEM, BF i SAED slike četiri ulomka uzorka ALN3_800_24_H_2O; A3 i B3: slike dobivene filtriranjem A2 i B2 slika

UZORAK ALN 6

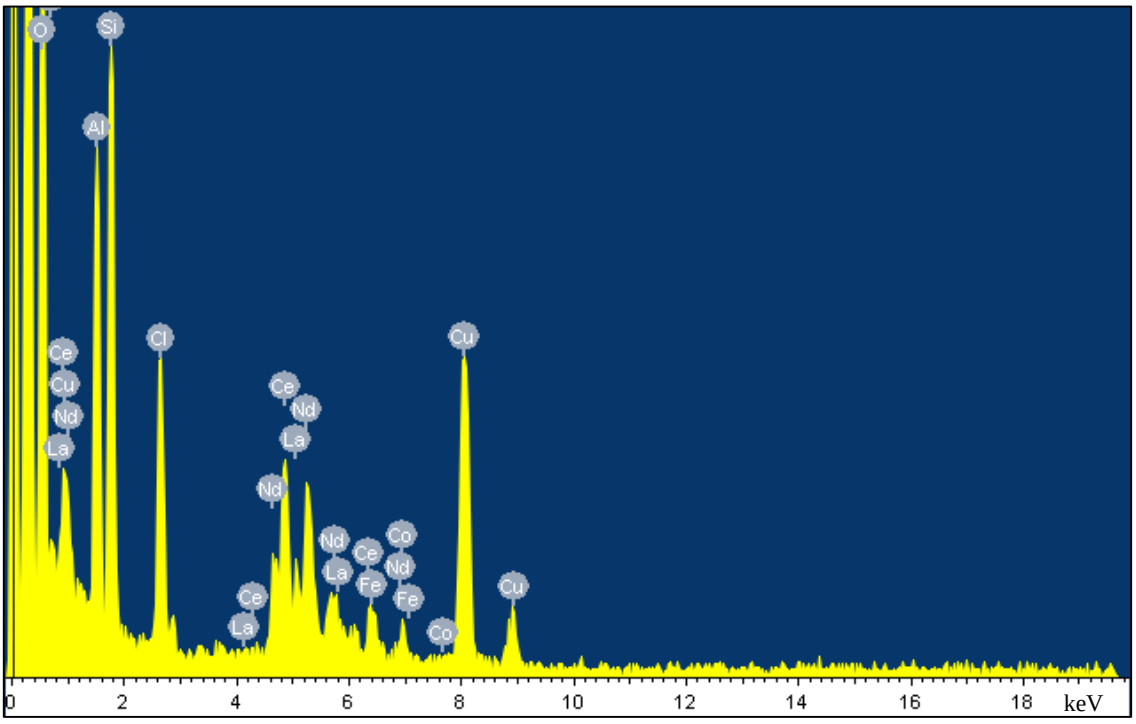
Uzorak ALN 6 pokazuje odstupanje od uobičajenog sastava allanita tako da je za svako analizirano zrno dana posebna slika EDS spektra analiziranog područja.



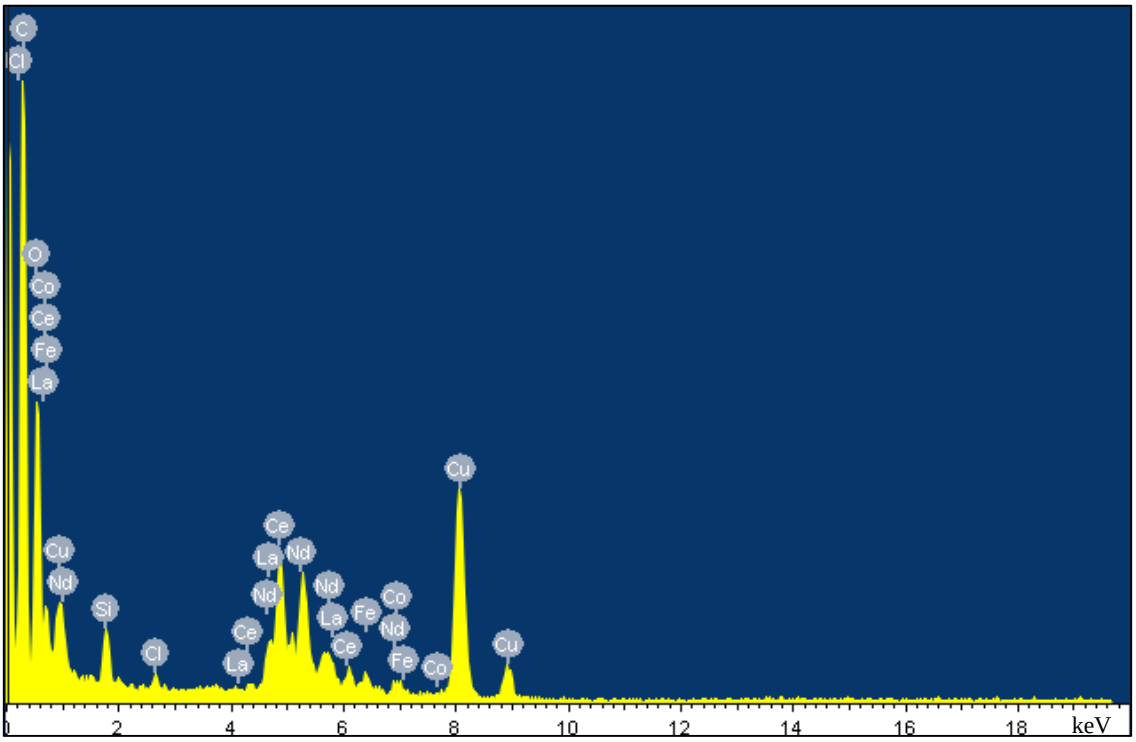
Slika 109. HRTEM, BF i SAED slike četiri ulomka uzorka ALN6_NEŽAREN



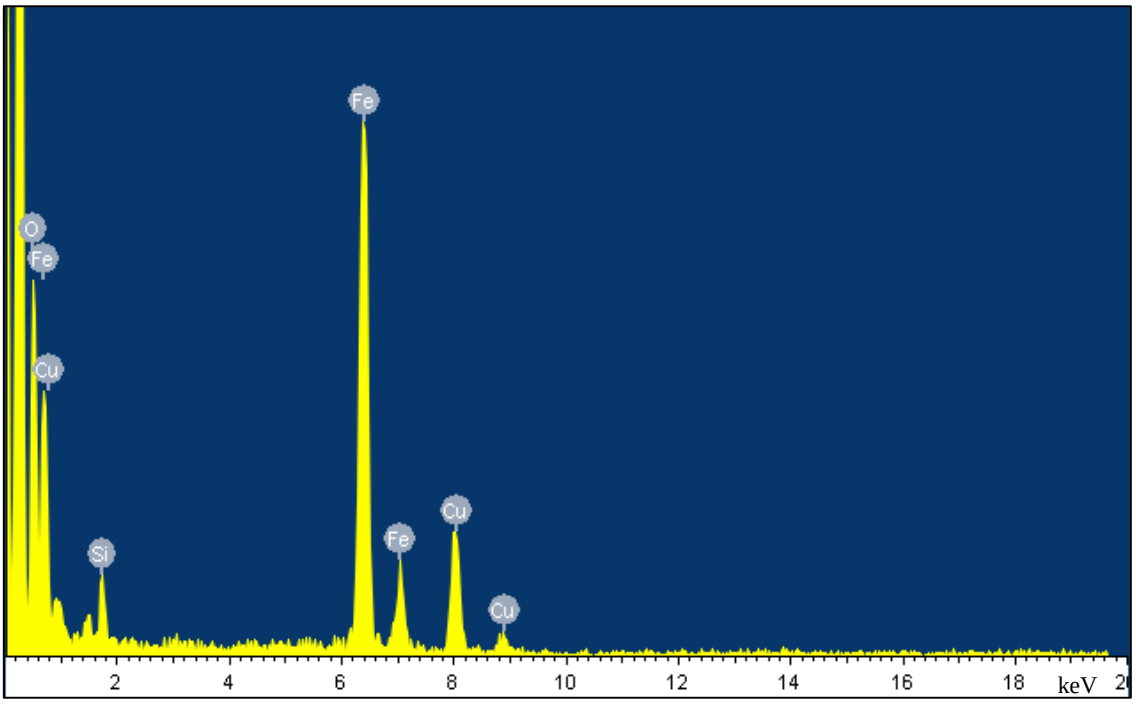
Slika 110. EDS spektar uzorka ALN6_NEŽAREN na slici 109a



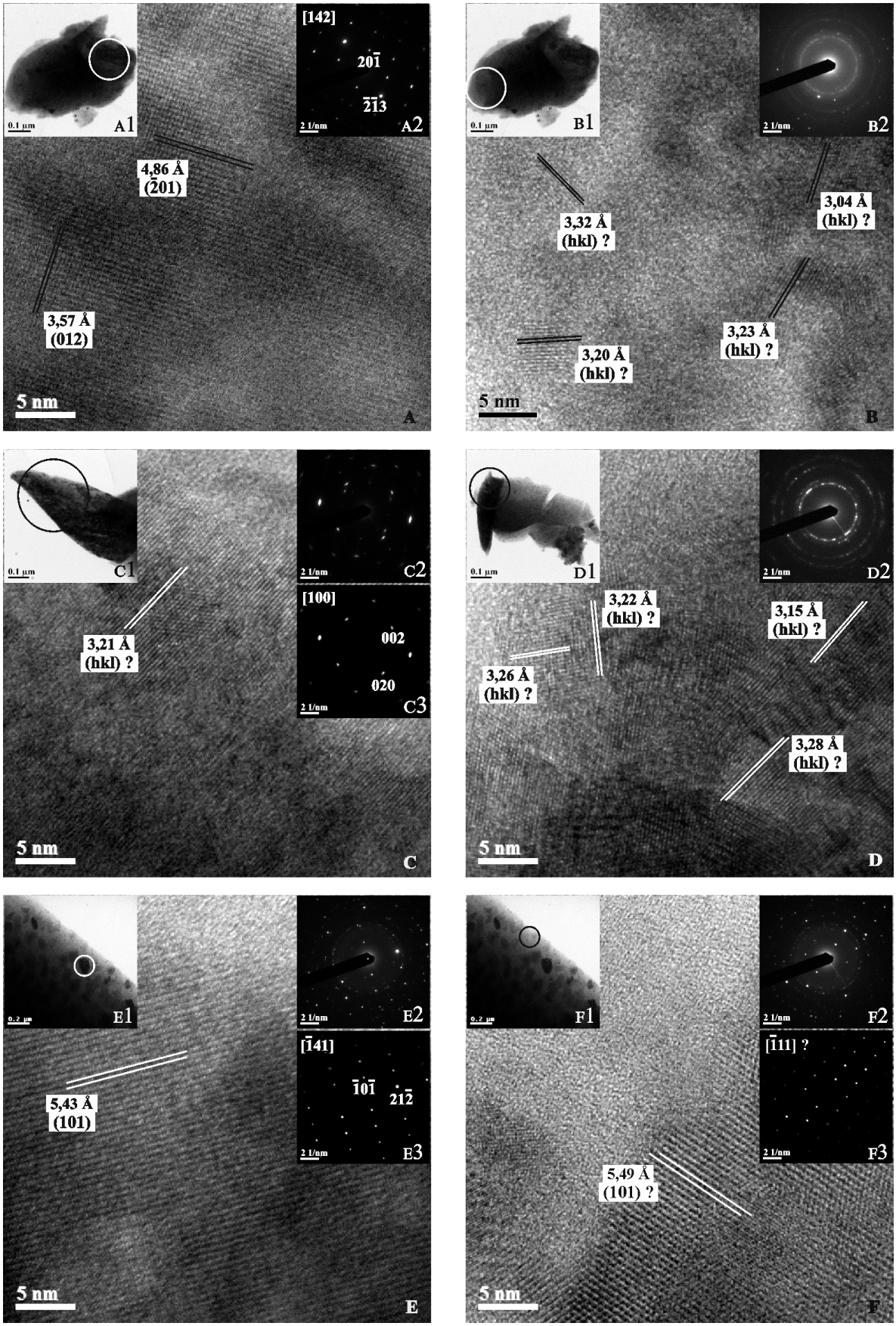
Slika 111. EDS spektar uzorka ALN6_NEŽAREN na slici 109b



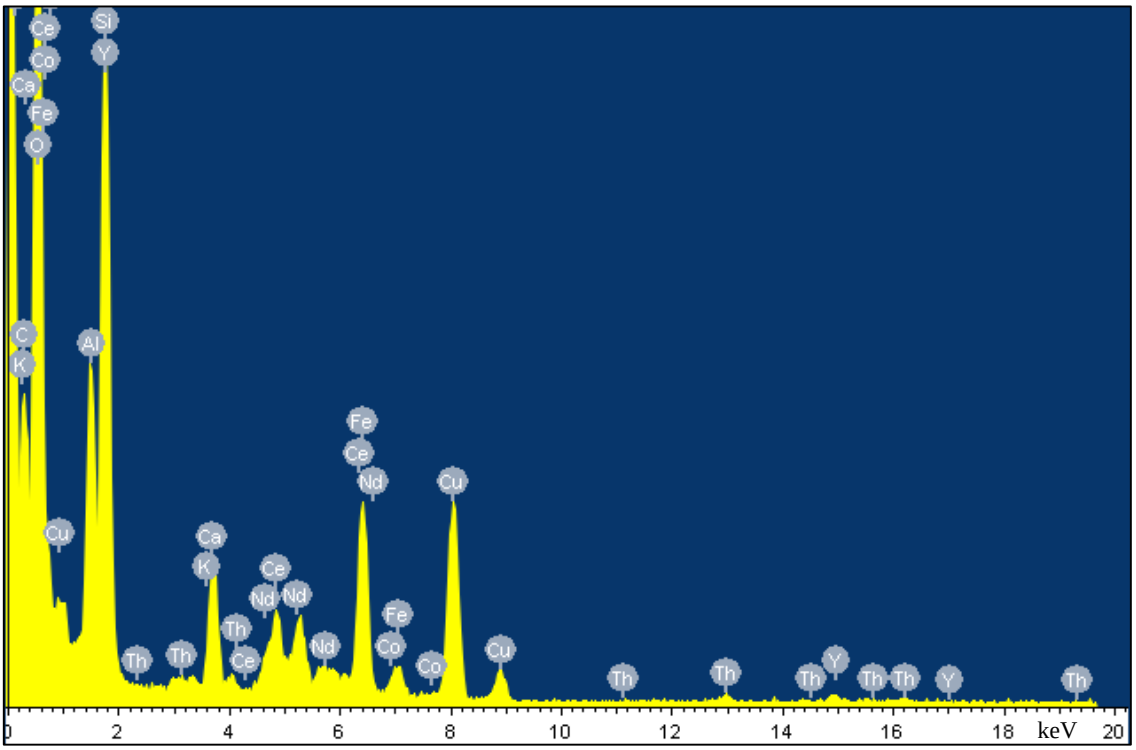
Slika 112. EDS spektar uzorka ALN6_NEŽAREN na slici 16c



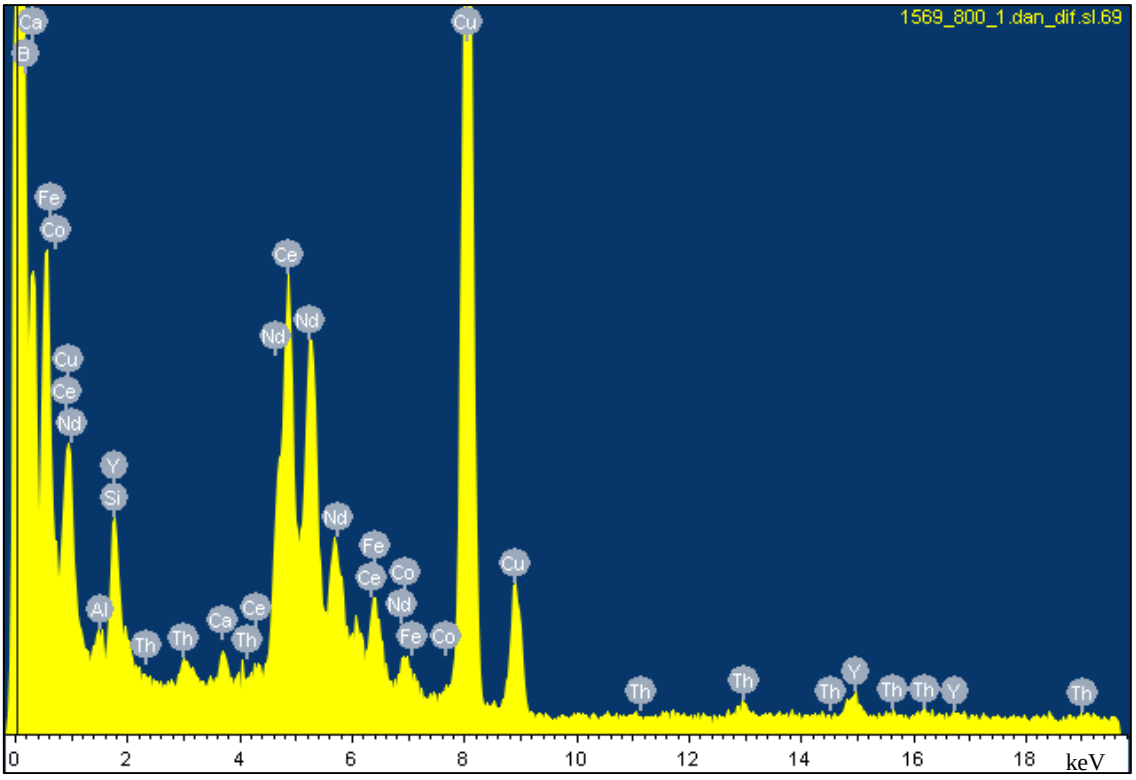
Slika 113. EDS spektar uzorka ALN6_NEŽAREN na slici 16d



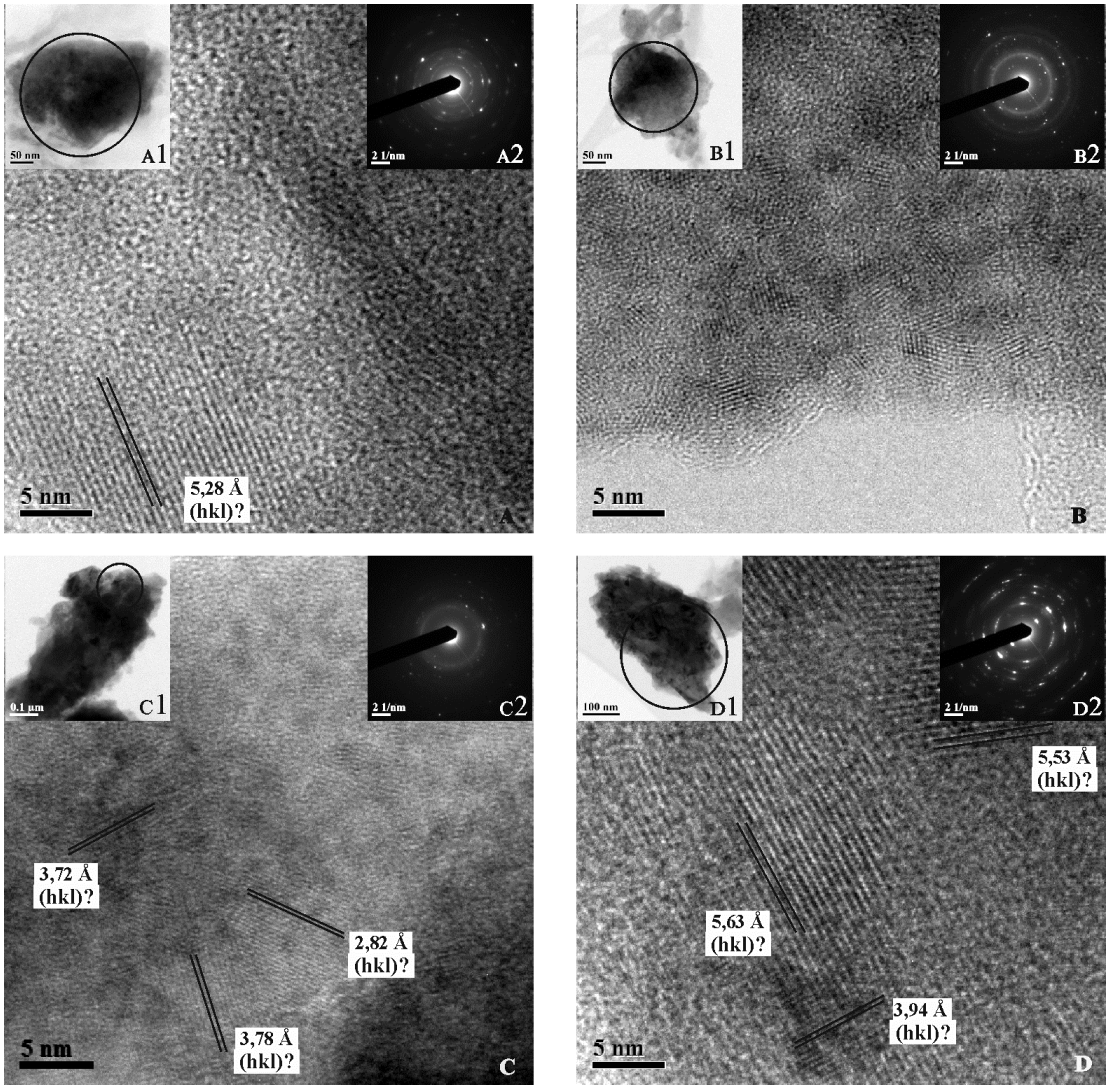
Slika 114. HRTEM, BF i SAED slike četiri ulomka uzorka ALN6_800_24; C3 i E3 slike dobivene filtriranjem C2 i E2 slika



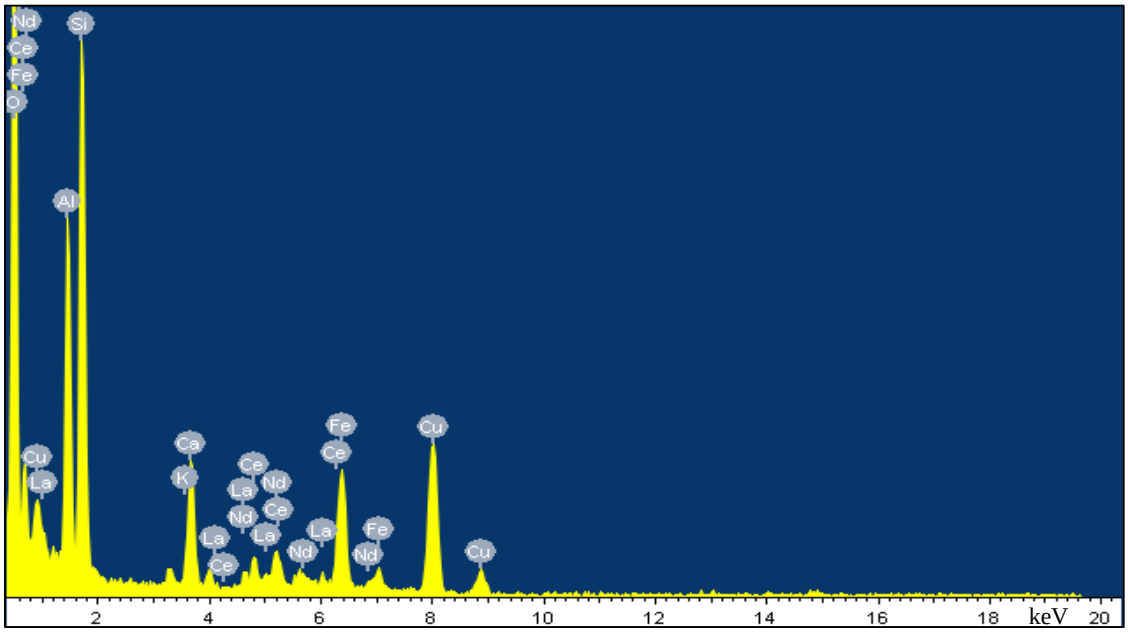
Slika 115. Reprezentativni EDS spektar uzorka ALN6_800_24 na slici 114a i 114b



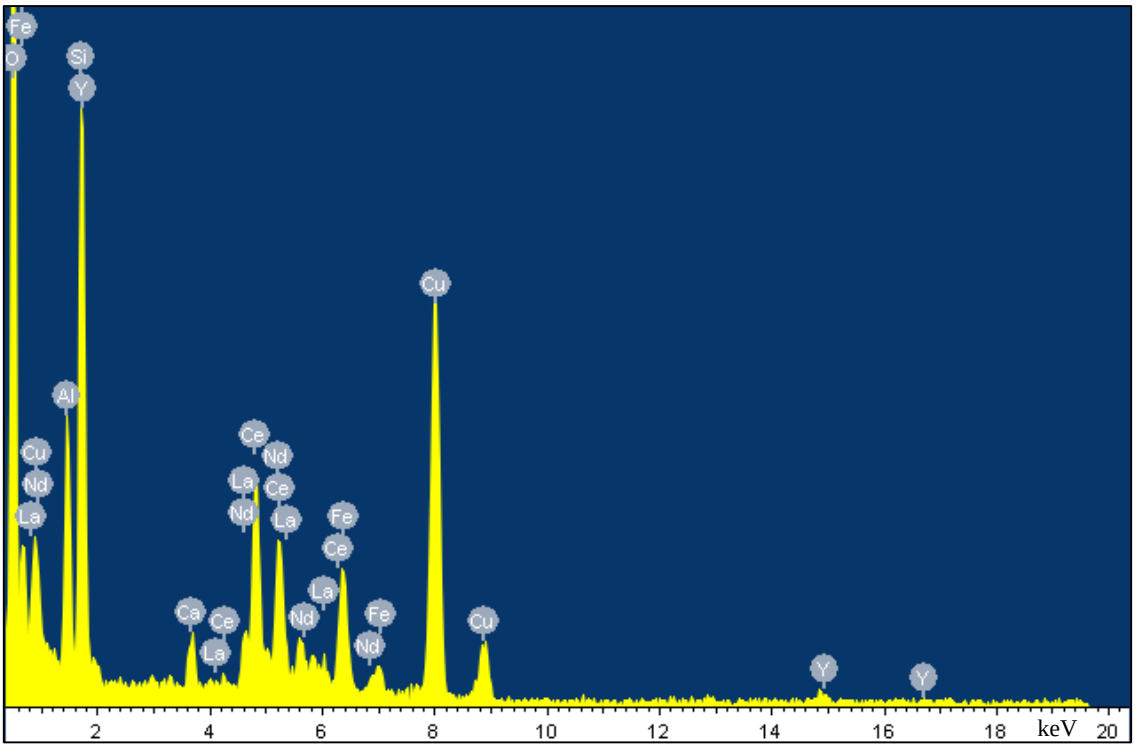
Slika 116. Reprezentativni EDS spektar uzorka ALN6_800_24 na slici 114c, 114d, 114e i 114f



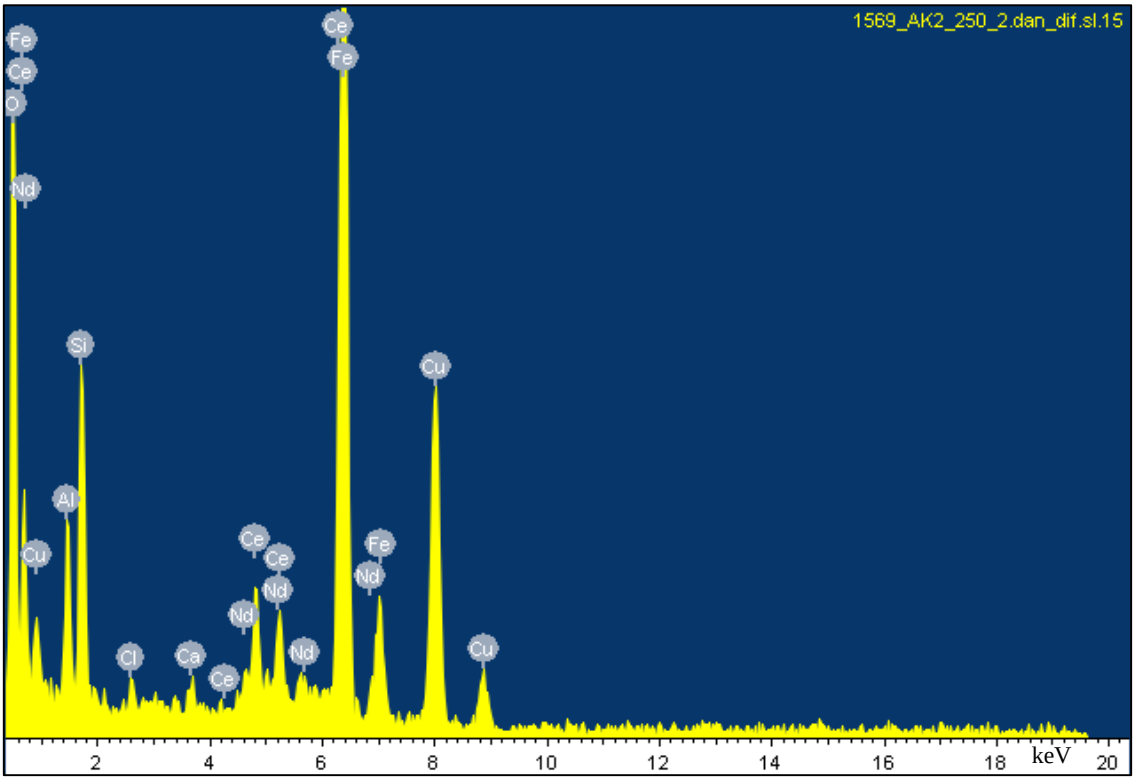
Slika 117. HRTEM, BF i SAED slike četiri ulomka uzorka ALN6_250_5_H_2O



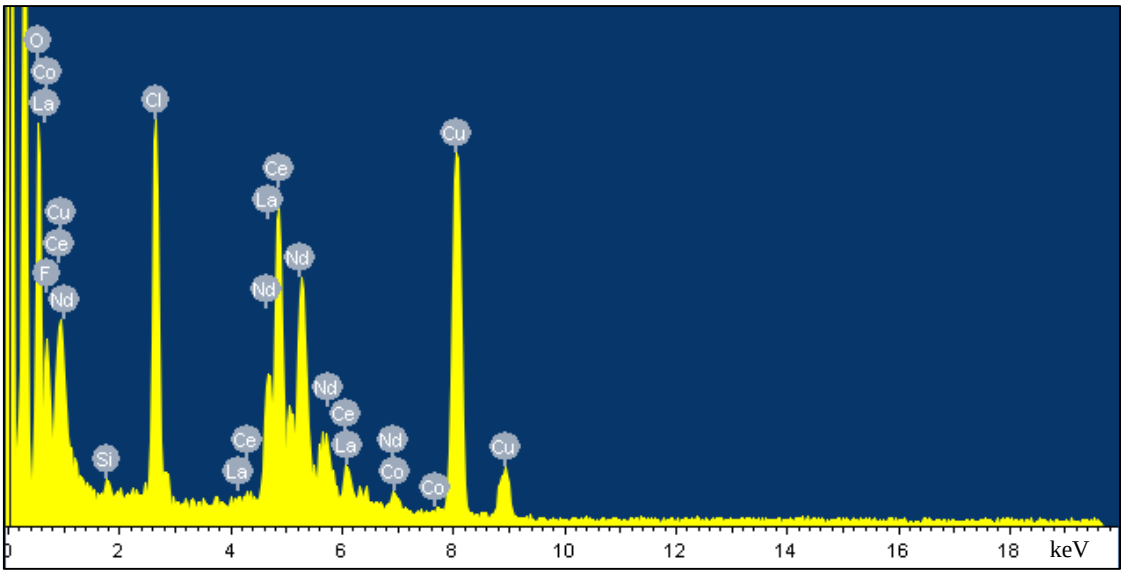
Slika 118. Reprezentativni EDS spektar uzorka ALN6_250_5_H_2O na slici 117A



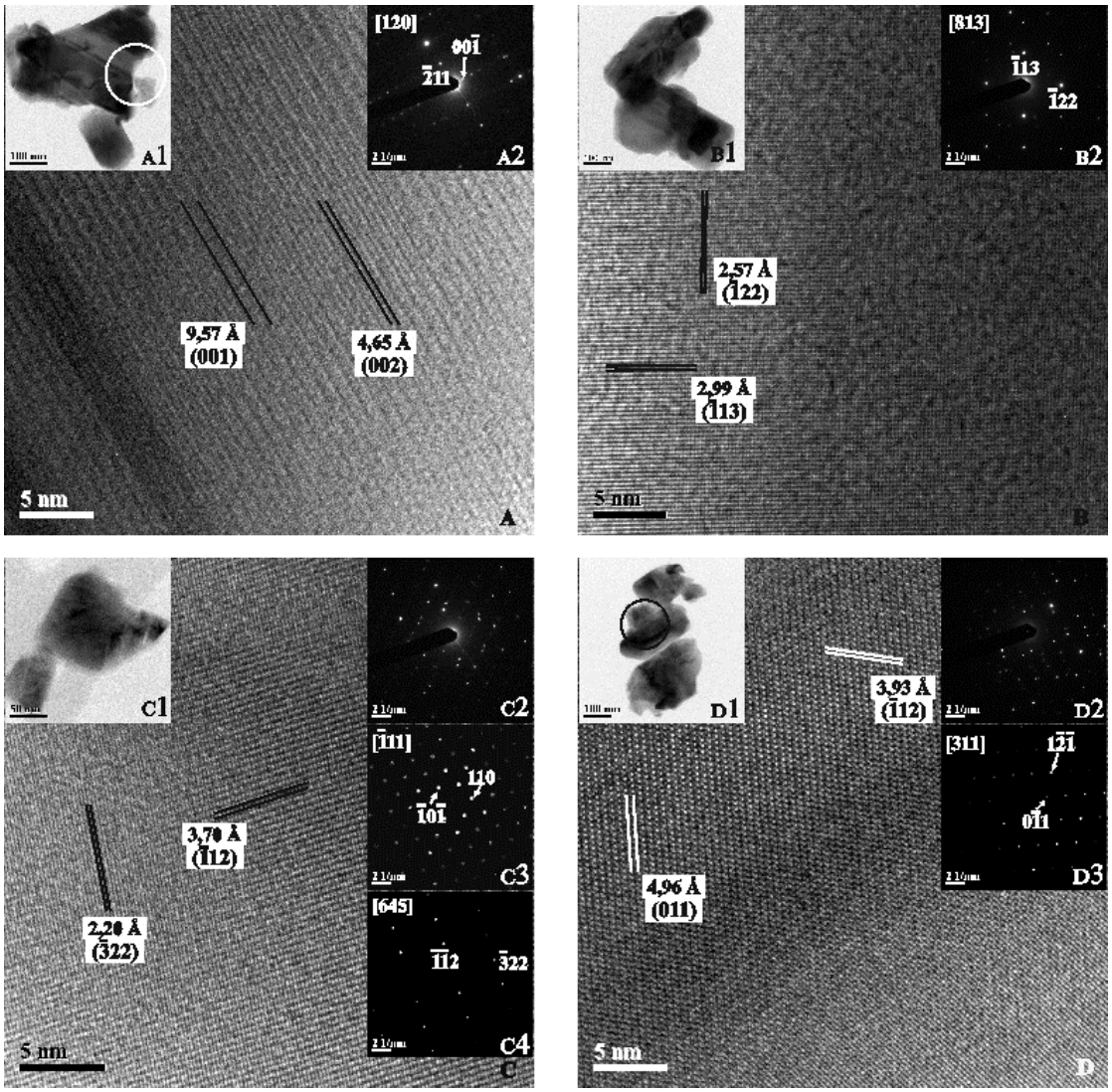
Slika 119. Reprezentativni EDS spektar uzorka ALN6_250_5_H_2O na slici 117B



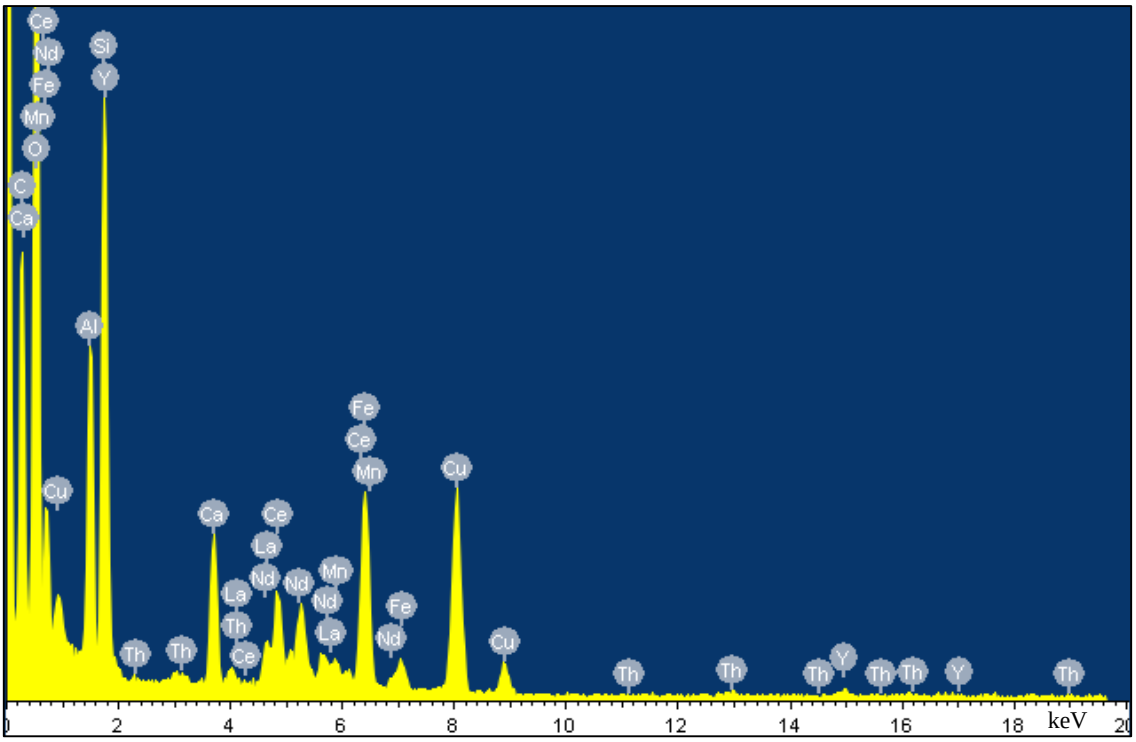
Slika 120. Reprezentativni EDS spektar uzorka ALN6_250_5_H_2O na slici 117C



Slika 121. Reprezentativni EDS spektar uzorka ALN6_250_5_H_2O na slici 117D

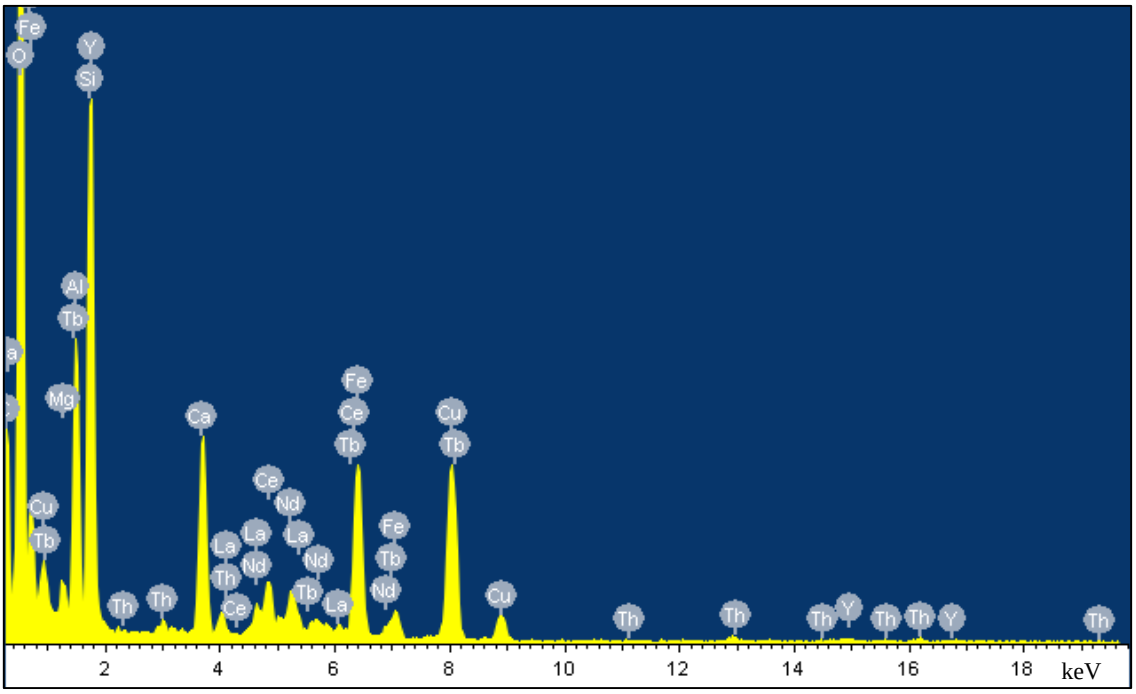


Slika 122. HRTEM, BF i SAED slike četiri ulomka uzorka ALN6_800_24_H_2O; C3 i C4 slike dobivene filtriranjem C2, a D3 filtriranjem D2 slike

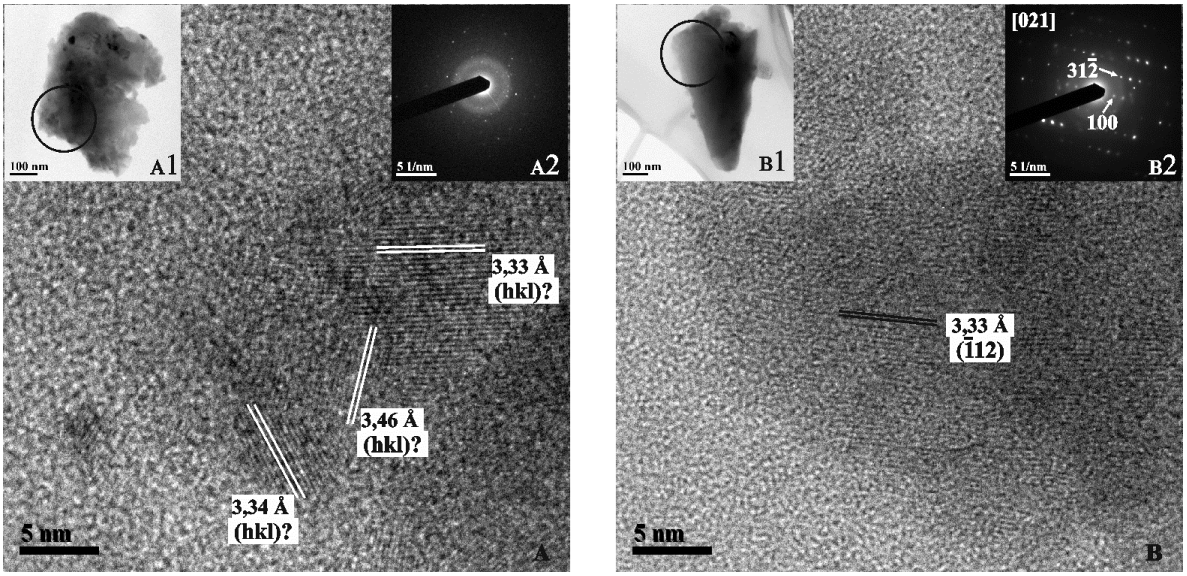


Slika 123. Reprezentativni EDS spektar uzorka ALN6_800_24_H_2O

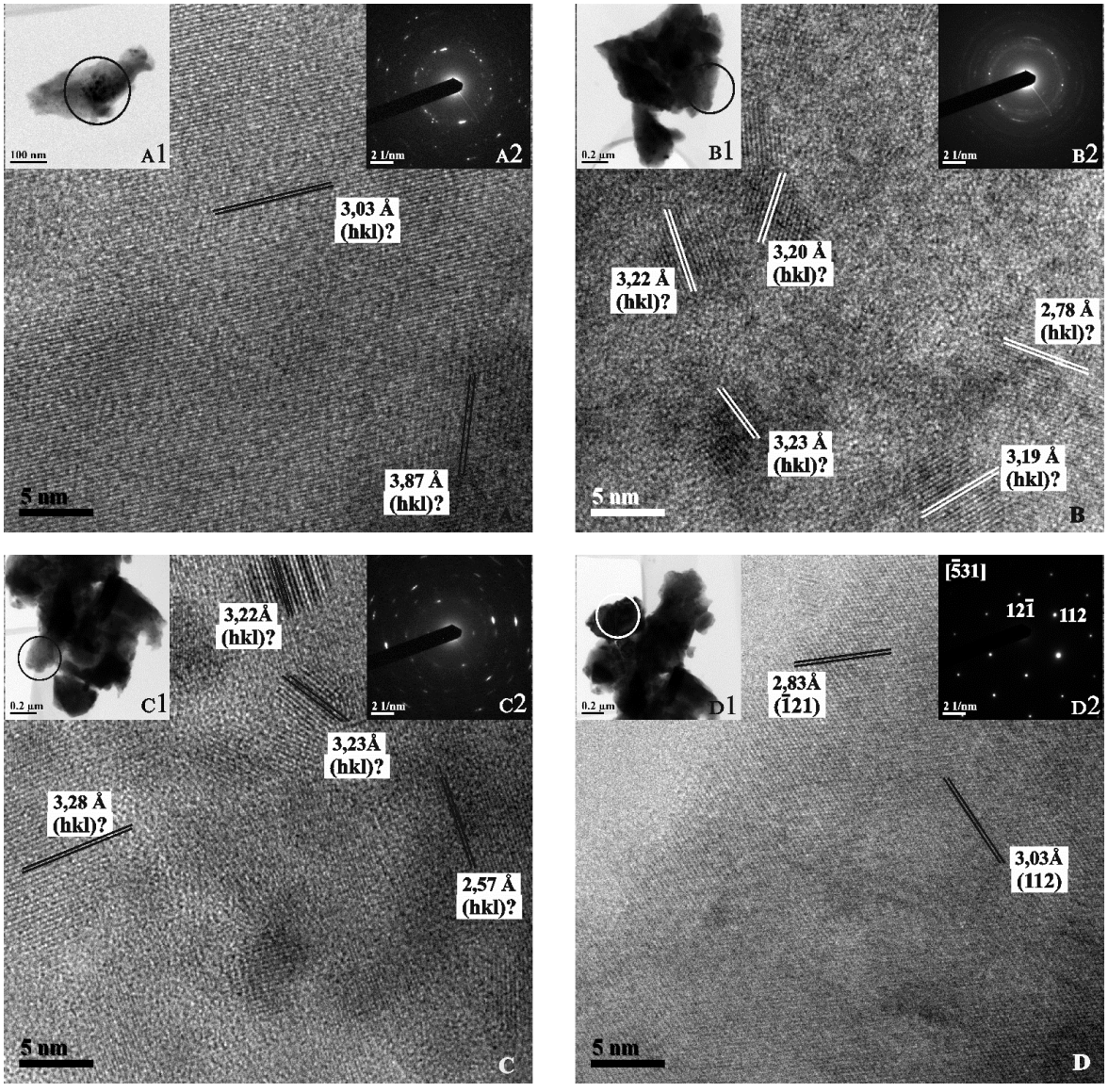
UZORAK EP1



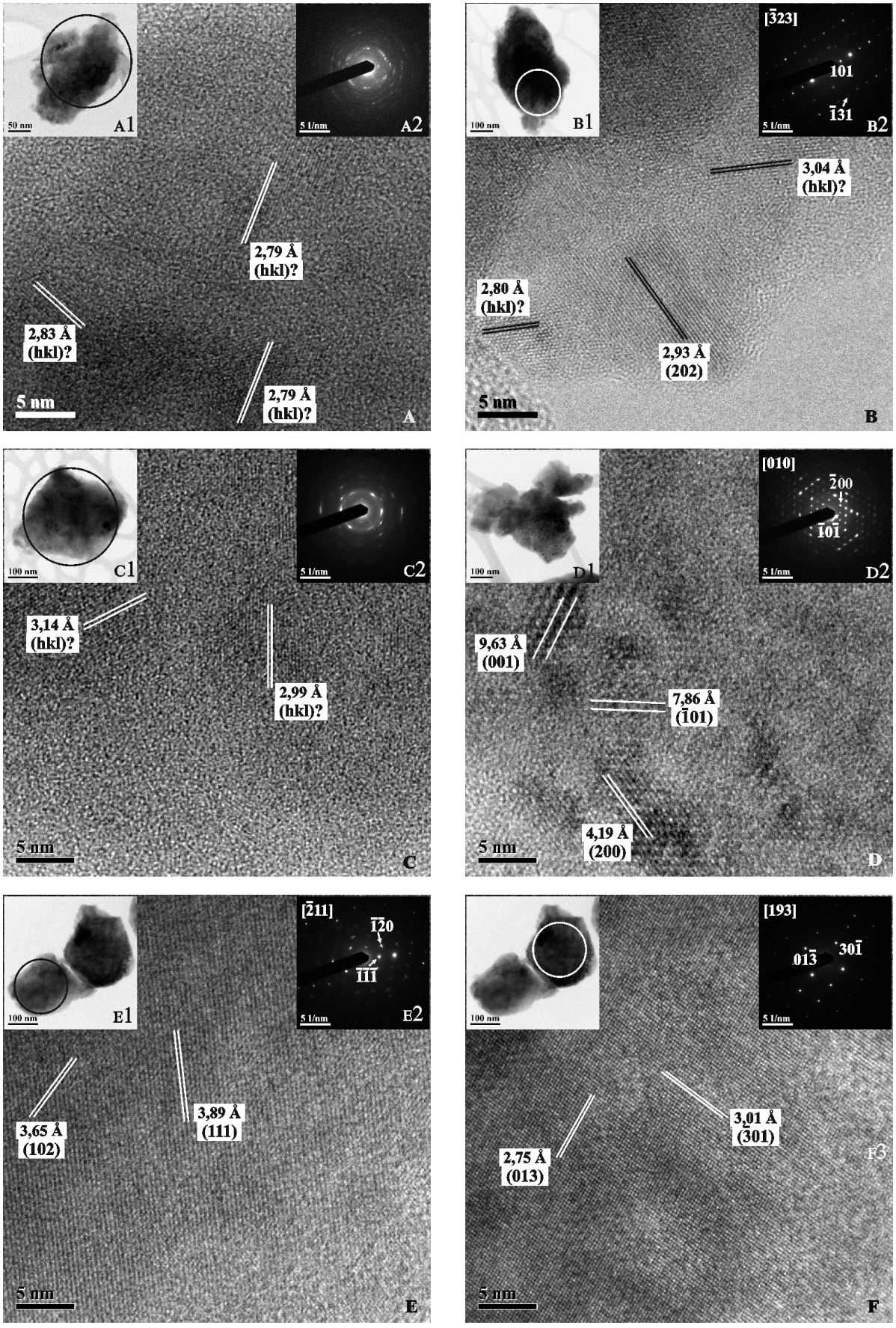
Slika 124. Reprezentativni EDS spektar uzorka EP1



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



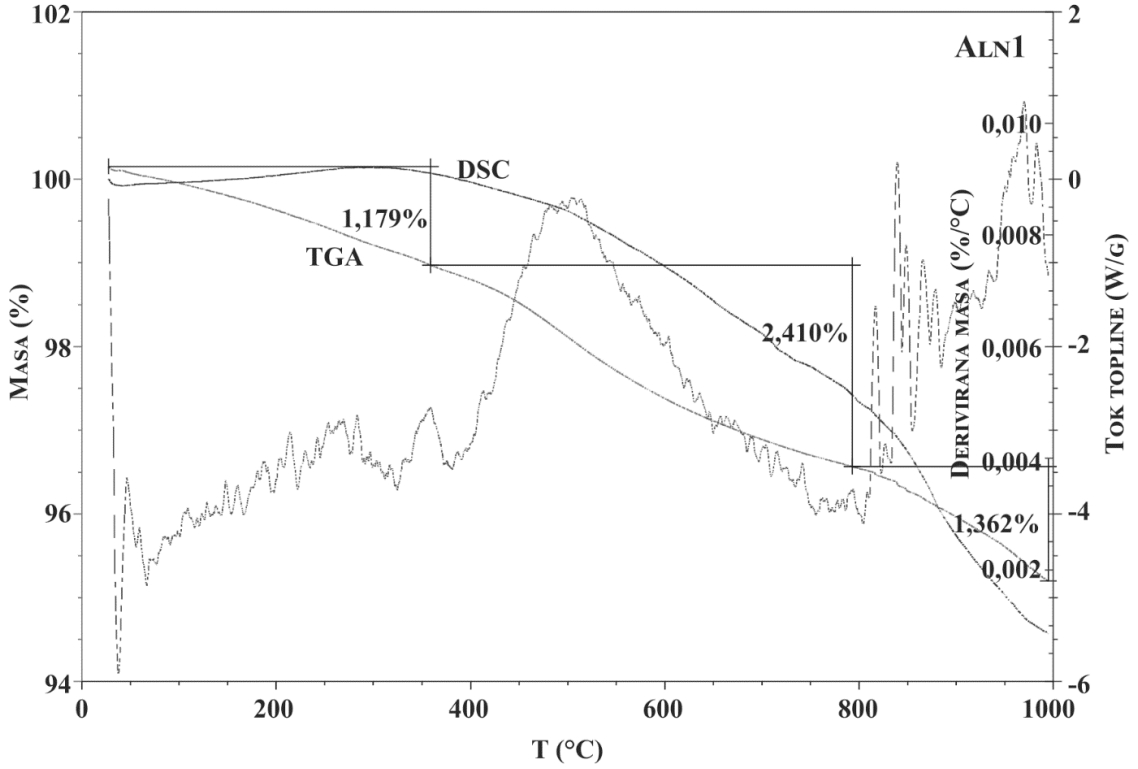
Slika 126. HRTEM, BF i SAED slike četiri ulomka uzorka EP1_800_24



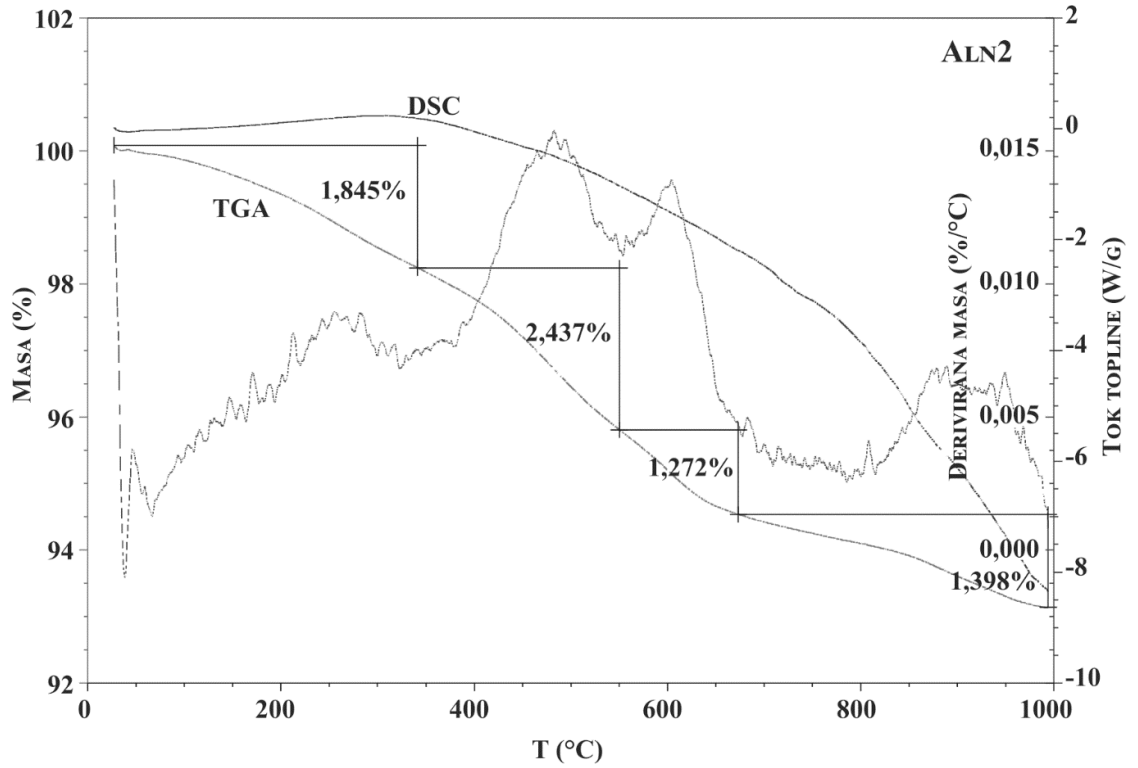
Slika 127. HRTEM, BF i SAED slike uzorka: (a) i (b) EP1_150_5_H_2O (dva ulomka); (c) - (f) EP1_250_5_H_2O (tri ulomka)

4.7. REZULTATI ANALIZE TERMIČKIM METODAMA

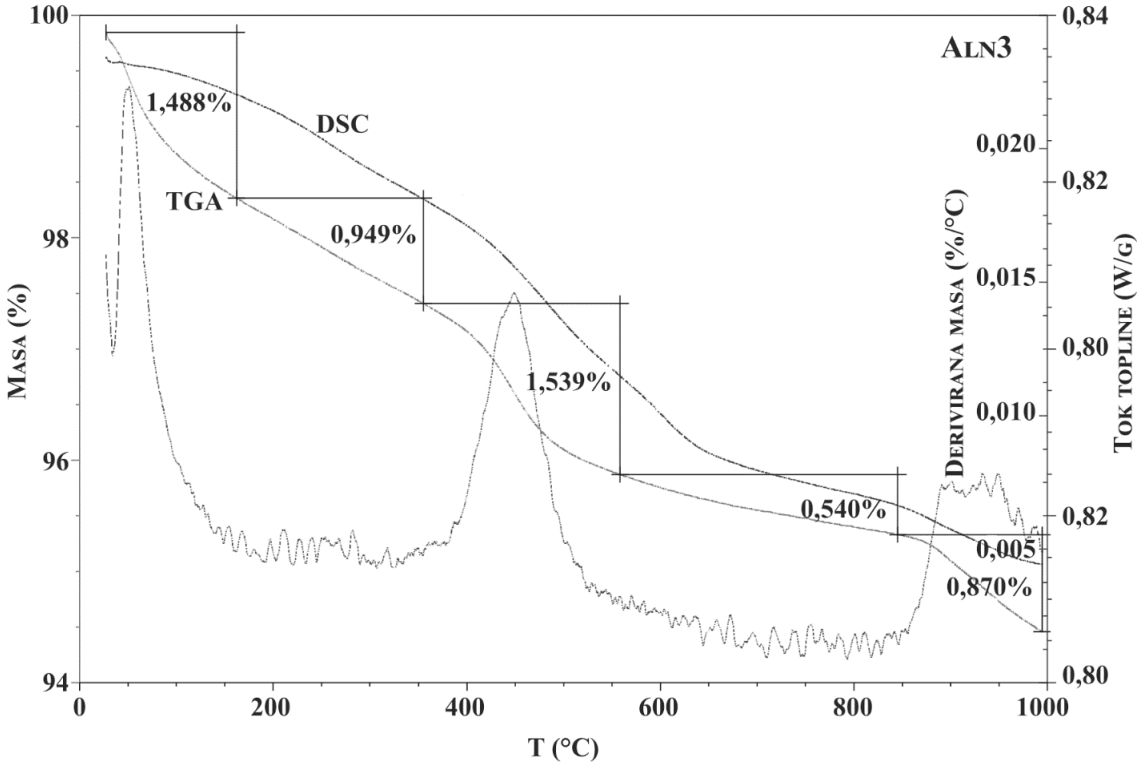
Rezultati analize termičkim metoda prikazani su termogravimetrijskim krivuljama, krivuljama diferencijske pretražne kalorimetrije te krivuljama s prikazom derivirane mase. Svi uzorci su žareni na zraku u temperaturnom rasponu od sobne temperature do 1000°C, a krivulje su prikazane na slikama 128 - 139.



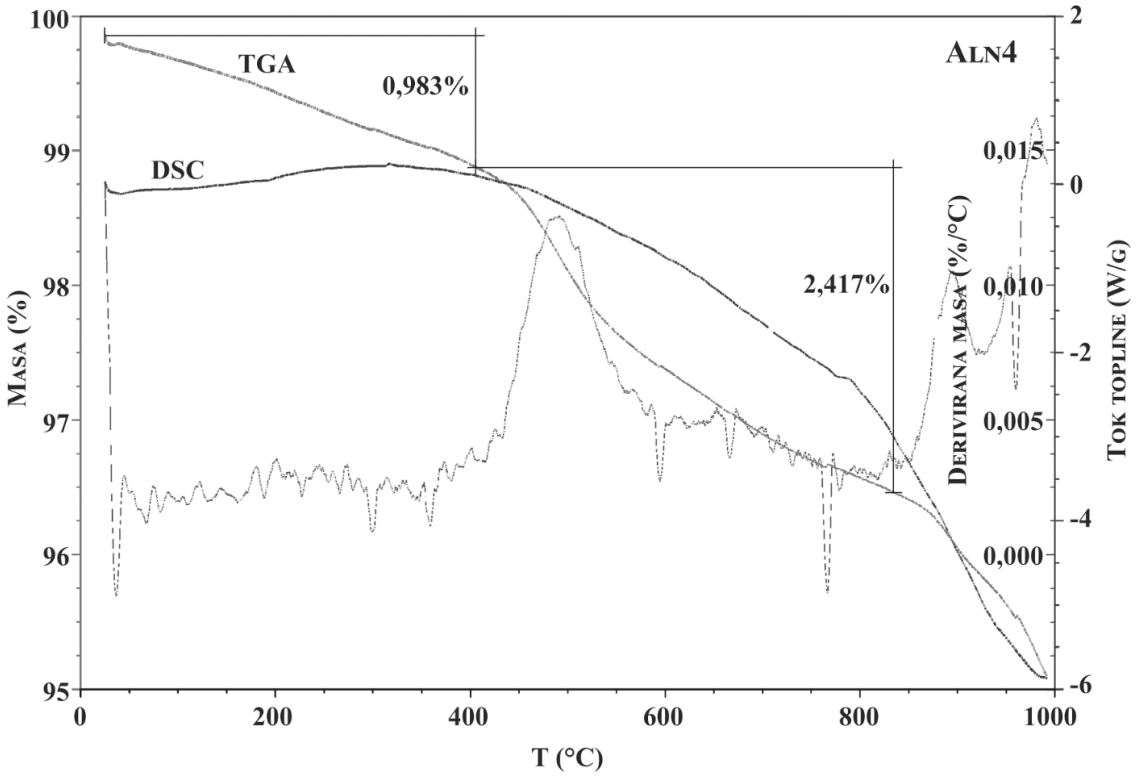
Slika 128. TGA, DSC, te krivulja derivirane mase za uzorak ALN1 žaren na zraku



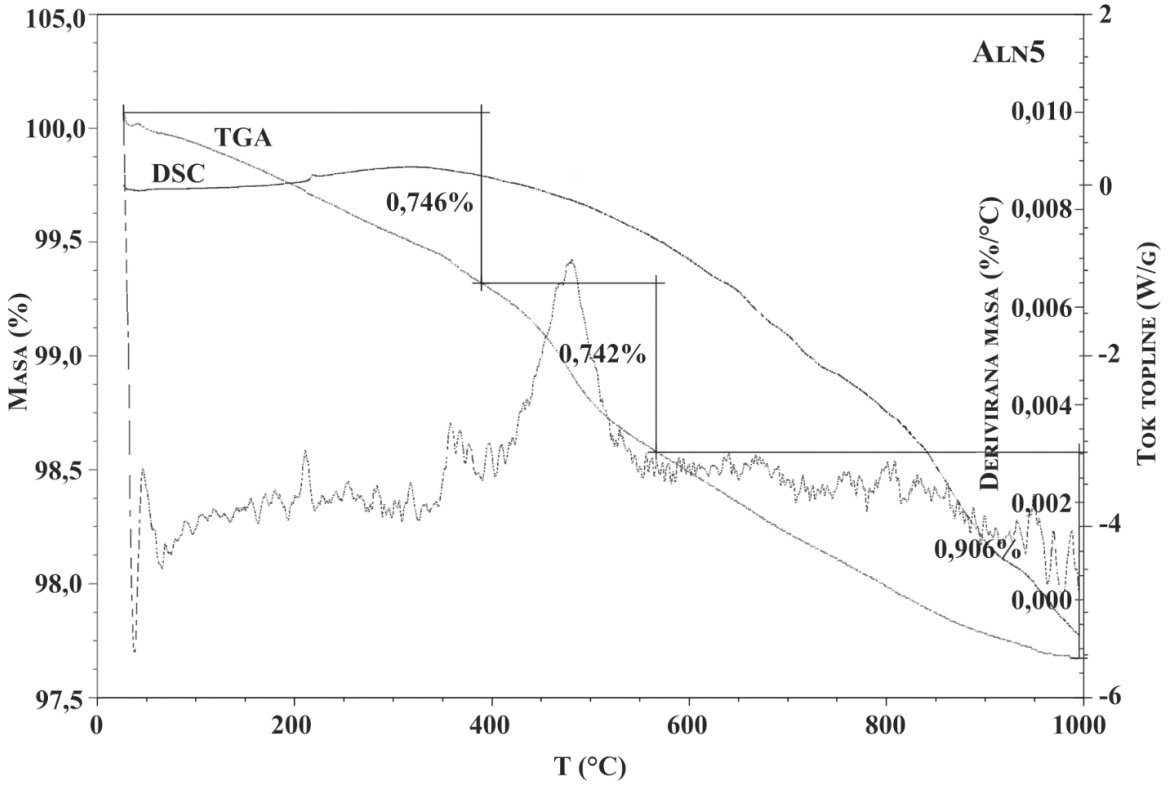
Slika 129. TGA, DSC, te krivulja derivirane mase za uzorak ALN2 žaren na zraku



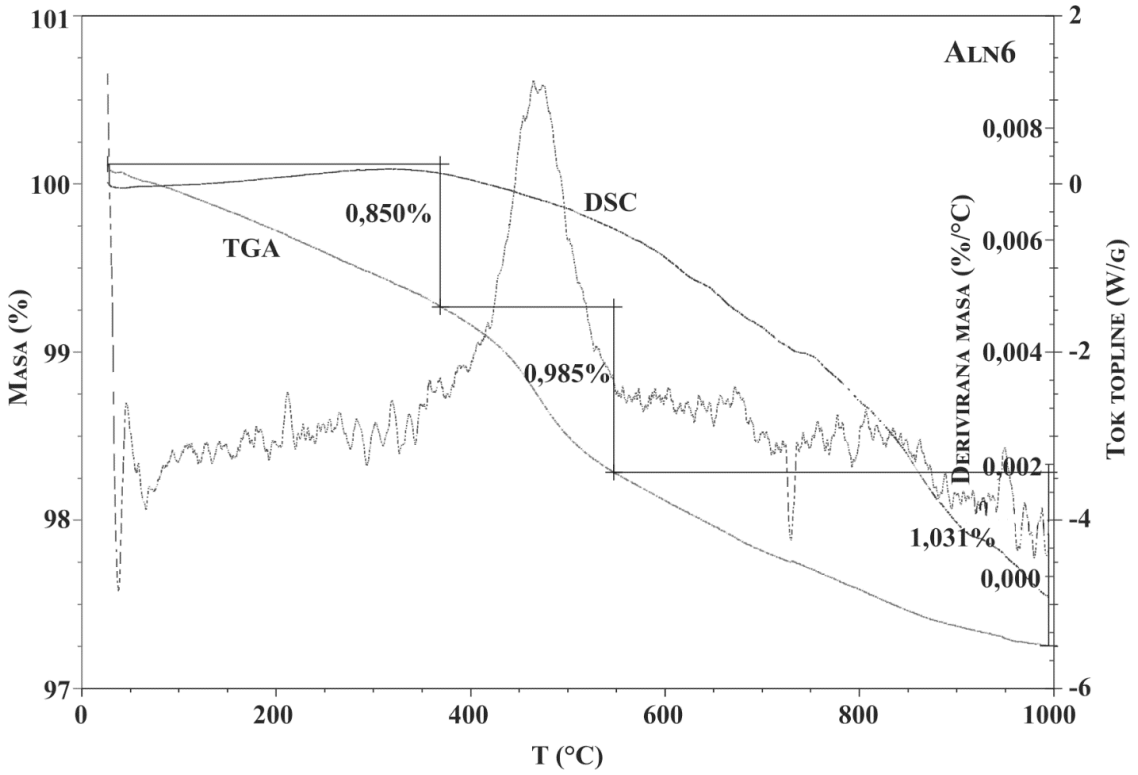
Slika 130. TGA, DSC, te krivulja derivirane mase za uzorak ALN3 žaren na zraku



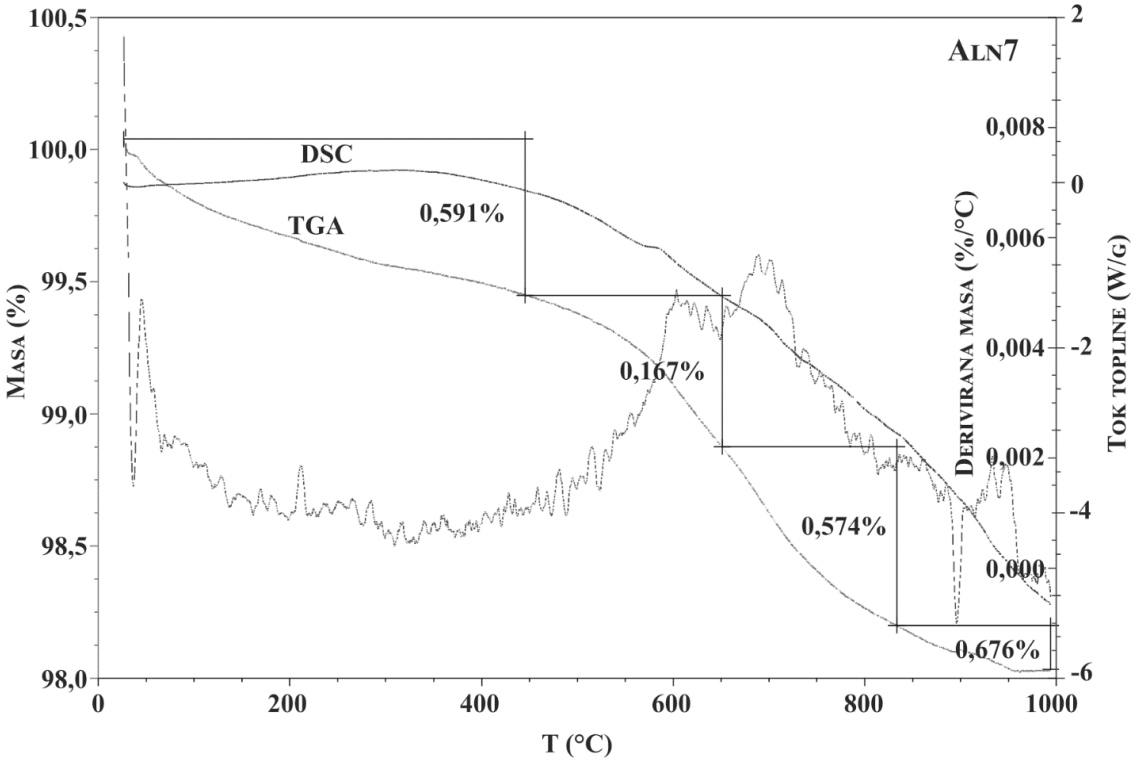
Slika 131. TGA, DSC, te krivulja derivirane mase za uzorak ALN4 žaren na zraku



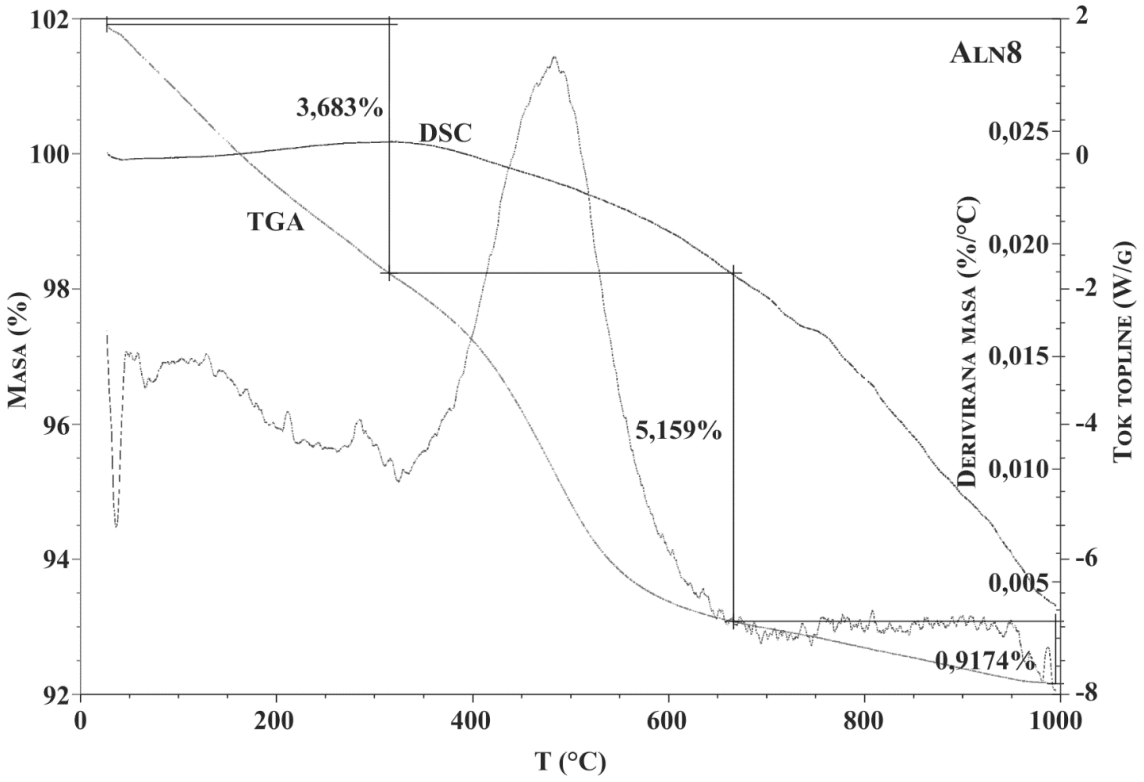
Slika 132. TGA, DSC, te krivulja derivirane mase za uzorak ALN5 žaren na zraku



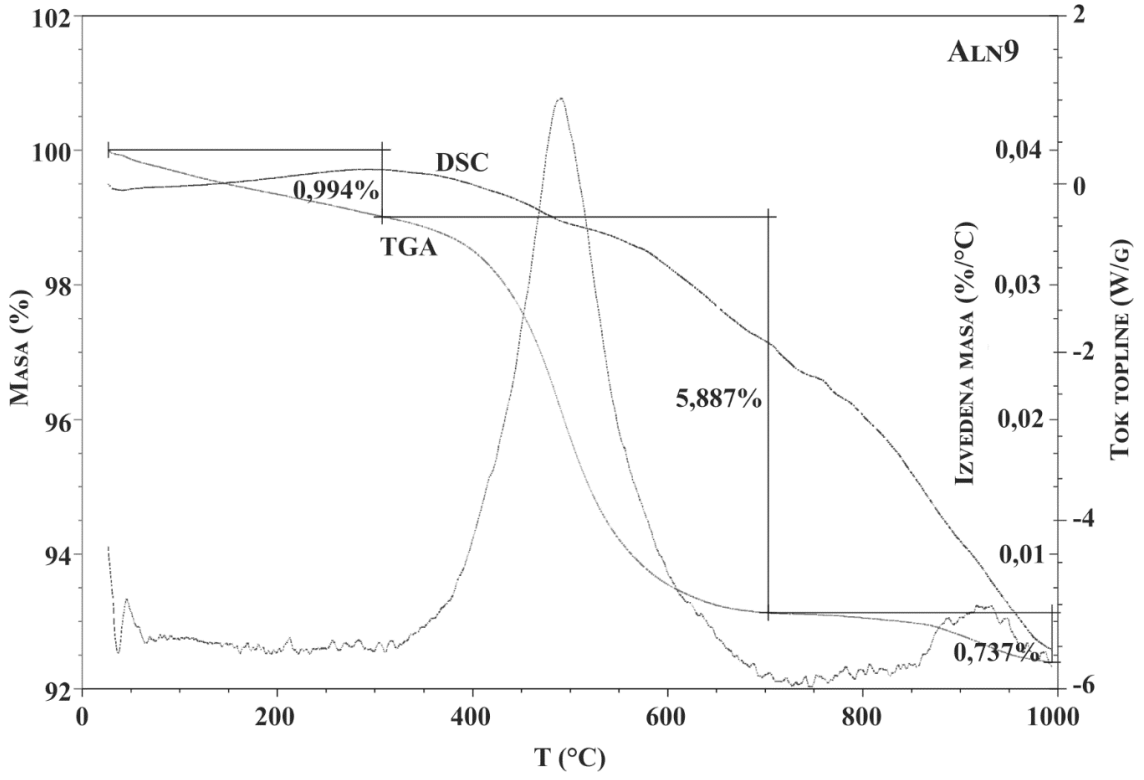
Slika 133. TGA, DSC, te krivulja derivirane mase za uzorak ALN6 žaren na zraku



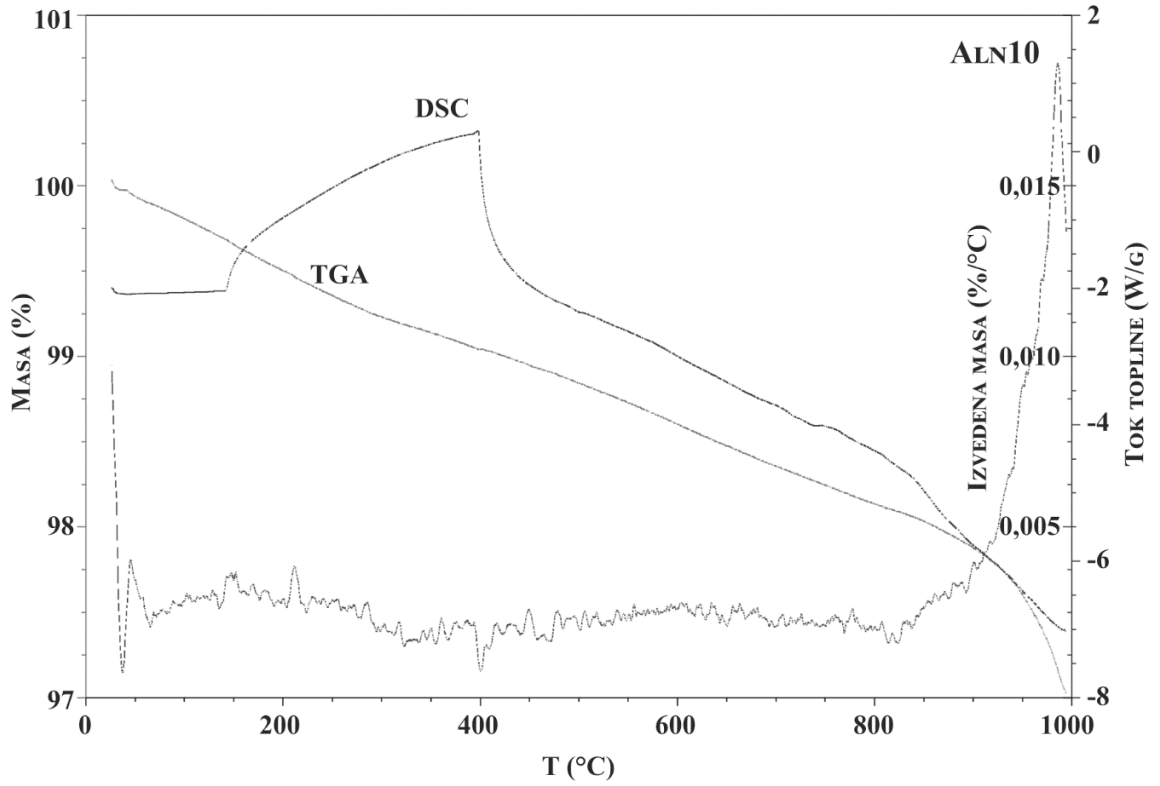
Slika 134. TGA, DSC, te krivulja derivirane mase za uzorak ALN7 žaren na zraku



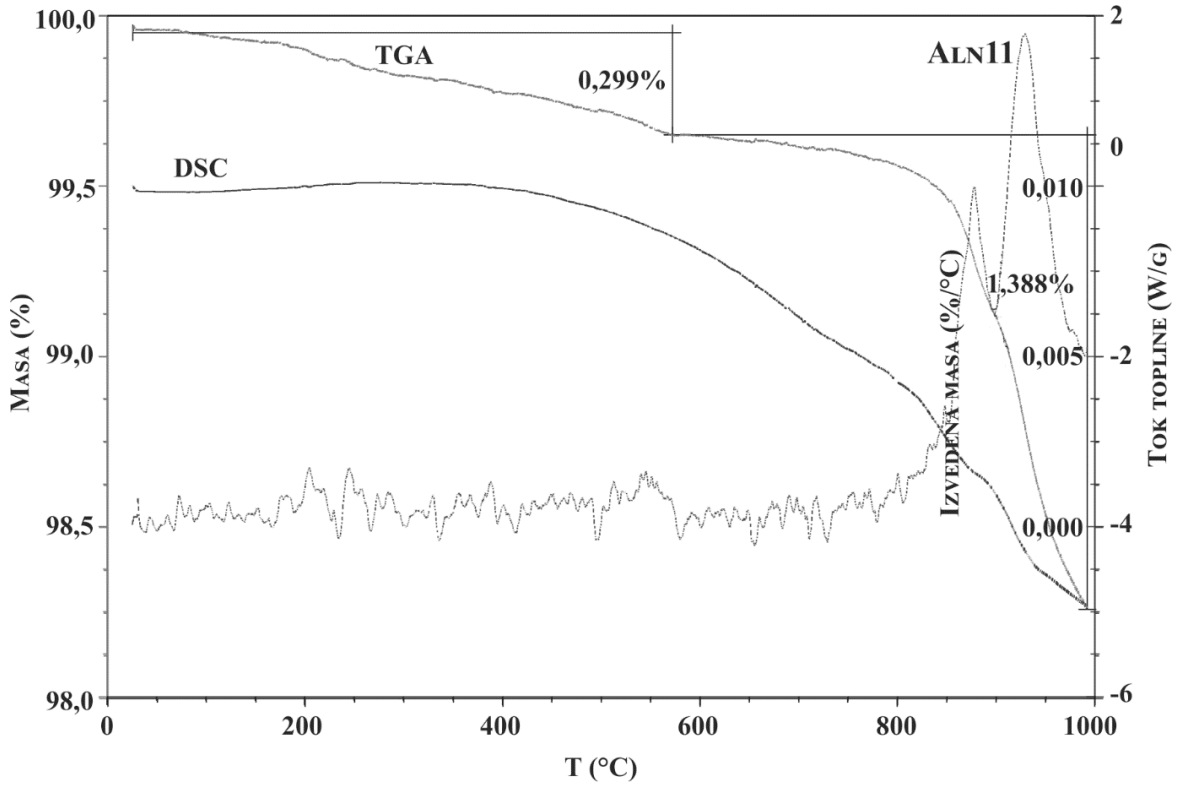
Slika 135. TGA, DSC, te krivulja derivirane mase za uzorak ALN8 žaren na zraku



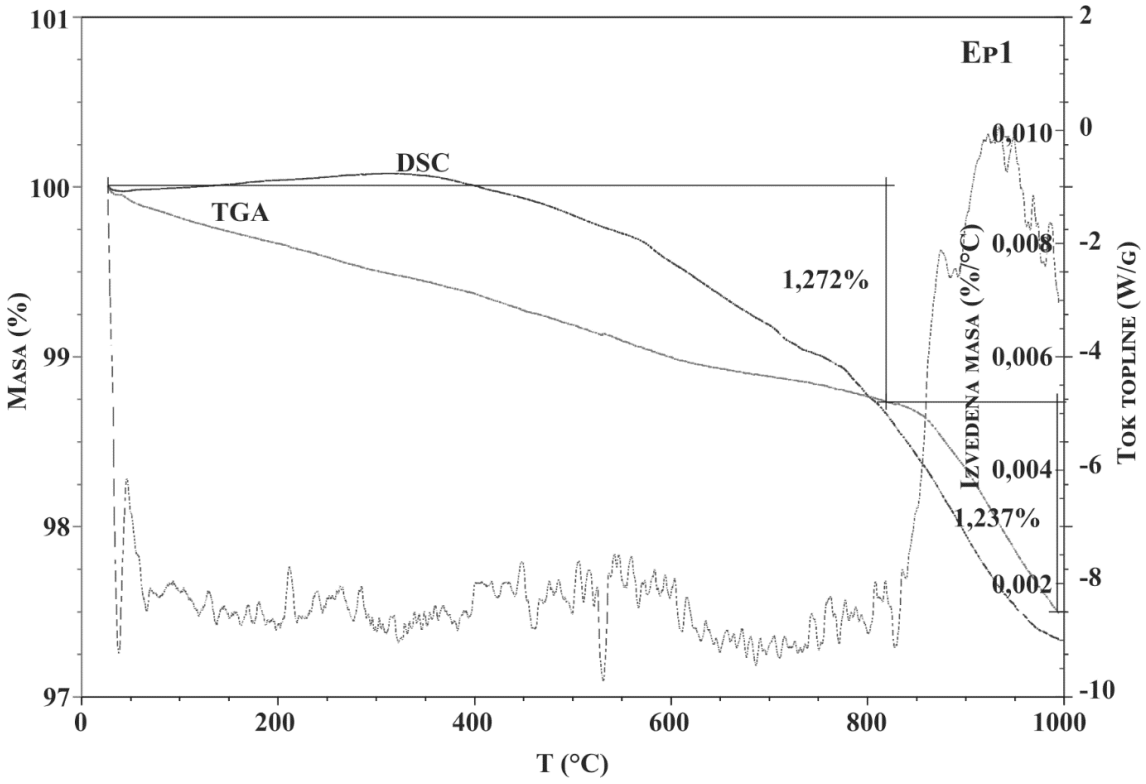
Slika 136. TGA, DSC, te krivulja derivirane mase za uzorak ALN9 žaren na zraku



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



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



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

5. RASPRAVA

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

NEŽARENI UZORCI

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

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

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

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

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

također s vidljivim mrežnim ravninama u amorfnom matriksu (slika 125b). EDS spektar ukazuje na sastav vrlo blizak sastavu allanita (slika 124), ali ako uzmemo u obzir povišeni sadržaj Ca, te mikroanalizu elektronskom sondom (tablica 10), govorimo o REE-bogatom epidotu (tablice 2 i 11; **ARMBRUSTER *et al.*** (2006), **ČOBIĆ *et al.*** (2010)). Epidot može biti obogaćen na REE i radioaktivnim elementima (**FREI *et al.***, 2004), no dosad najveći zabilježeni udio ThO_2 iznosi 1,01 tež% (**SAKAI *et al.***, 1984) za razliku od 2,37 tež.% utvrđenih za uzorak EP1.

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

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

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

5.1. REKRISTALIZACIJA ŽARENJEM NA ZRAKU

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

UZORCI ŽARENI NA 400°C

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

UZORCI ŽARENI NA 650°C

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

Većina istraživanih uzoraka djelomično rekristalizira na ovoj temperaturi, što je vidljivo bilo prvim pojavljivanjem (ALN1; slika 4), bilo višim intenzitetom i manjom širinom (ALN2, ALN3, ALN4, ALN9, ALN10, EP1; slike 13, 17, 22, 33, 35 i 38, redom) difrakcijskih maksimuma. Uzorak ALN8 također pokazuje rekristalizaciju kristalne strukture, no uz pojavu cerijanita, CeO_2 već na ovoj relativno niskoj temperaturi. Pojava ove faze prilikom rekristalizacije allanita na temperaturama nižim od preporučenih za rekristalizaciju isključivo allanitne kristalne strukture - 700 – 850 °C (**BERMAN**, 1955, **KUMSKOVA & KHVOSTOVA**, 1964, **MITCHELL**, 1966) je zabilježena u literaturi isključivo za potpuno metamiktne allanite, i to na 500 i 700°C (**VANCE & ROUTCLIFFE**, 1976). U ovom slučaju, uzrok ovako ranog pojavljivanja cerijanitne faze vjerojatno leži u činjenici da je uzorak ALN8 iznimno alteriran tijekom ili nakon procesa metamiktizacije (usmeno priopćenje, R. Škoda), a na što upućuje pojava uobičajenih produkata alteracije, kao npr. bastnäsita-(Ce), (Ce, La)(CO_3)F (slika 31). Visokorazlučujuće slike uzorka ALN1 (slika 91) ukazuju na djelomičnu rekristalizaciju. Na slici 91a uočavaju se lijepo razvijene mrežne ravnine, sa zonom difrakcije [173] (slika 91a2). No, slika 91b ukazuje na kombinaciju rekristalizacije: većim dijelom su razvijene domene većeg raspona kontinuirane periodičnosti

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

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

UZORCI ŽARENI NA 800°C

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

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

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

(2) Sljedeći obrazac ponašanja uzoraka obuhvaća nepotpunu rekristalizaciju allanita, no uz pojavu dodatne faze cerijanita, CeO_2. Prva naznaka pojavljivanja cerijanita je u vidu širokog difrakcijskog maksimuma na kutovima °2θ karakterističnima za najintenzivnije difrakcijske maksimume spomenute faze (~28°2θ), te označava početak raspada kristalne strukture ovih uzoraka. Temperatura početka raspada je u skladu s literaturnim navodima za početak raspada kristalne strukture allanita koji se procjenjuje na raspon 700 - 850°C, a gdje se cerijanit navodi kao jedna od osnovnih i najučestalijih faza (**BERMAN**, 1955, **KUMSKOVA & KHVOSTOVA**, 1964, **MITCHELL**, 1966). Uzorci koji slijede koji ovaj obrazac rekristalizacije (ALN1, ALN2, ALN4, ALN8) su potpuno metamiktni tj. difraktogrami nežarenih uzoraka pokazuju povišenu baznu liniju bez vidljivih difrakcijskih maksimuma (slike 4, 13, 22 i 31, redom). Kemijska analiza elektronskom sondom za uzorke ALN1, ALN2 i ALN4 upućuje na uobičajeni kemijski sastav allanita, s nešto nižom ukupnom sumom za uzorke ALN1 i ALN2 koja se dijelom može objasniti nedostatkom analize za udio OH^- skupina, a dijelom alteracijom kojoj su metamiktni

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

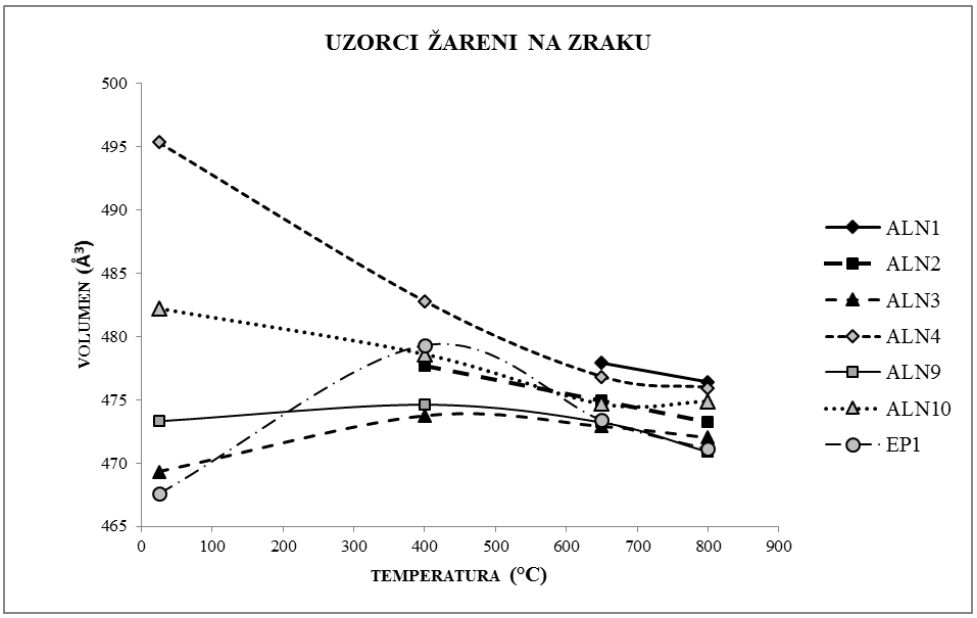
(3) Preostali potpuno metamiktni uzorci koji nisu pokazivali obnavljanje kristalne strukture na 650°C slijede treći obrazac rekristalizacije (ALN5, ALN6, ALN7; slike 24, 26 i 29, redom). Tijekom žarenja na 800°C ne dolazi do pojave kristalne strukture allanita, već (re?)kristaliziraju dva oksida jednostavnih kristalokemijskih svojstava, cerijanit (CeO_2) te podređeno hematit

(Fe_2O_3) što je također zabilježeno u literaturi kod potpuno metamiktnih uzoraka (**VANCE & ROUTCLIFFE**, 1976). Kemijski sastav ova tri uzorka prije žarenja utvrđen mikroanalizom elektronskom sondom odgovara uobičajenom kemijskom sastavu allanita (tablica 10), a ne cerijanita ili hematita u koje (re)kristaliziraju (slike 24, 26 i 29) dok EDS analize uzorka ALN6, načinjene tijekom HRTEM analiza na manjim područjima pa ih možemo smatrati i detaljnijim, ukazuju na odstupanja od kemijskog sastava allanita (slike 110 - 113). Difraktogrami ova tri uzorka prije žarenja ukazuju na potpuno metamiktne minerale (slike 24, 26 i 29), a potvrdu tome možemo uočiti na visokorazlučujućim slikama uzorka ALN6 (slika 109) gdje je zamjetan ili potpuni nedostatak kristalnih domena (slike 109a i 109a2) ili su ograničenog kratkog dometa (eng. *short – range ordering*; slike 109b, 109c i 109d), tj. presitne za difrakciju rentgenskih zraka. HRTEM slike ukazuju da se žarenjem uzorka ALN6 samo mjestimično pojavljuju (re)kristalizirane domene (slike 114a, 114a2, 114c i 114c2) čiji kemijski sastav odgovara izmijenjenom sastavu allanita (slika 115). Češće su zamijećena područja nasumično orijentiranih kristalita u amorfnom matriksu (slike 114b i 114d), a čije se difrakcijske slike odlikuju slabije (slika 114b2) ili jače (slika 114d2) izraženim prstenovima koje nije bilo moguće sa sigurnošću pripisati allanitnoj kristalnoj strukturi, a čiji kemijski sastav odgovara onom izmijenjenog allanita (slika 115). Također, vrlo često su zamijećena područja potpuno izmijenjenog sastava koji više odgovara sastavu cerijanita (slika 116), s razvijenim mrežnim ravninama (slika 114e), mjestimično okruženim amorfnim matriksom (slika 114f). Također, difrakcijske slike ovakvih područja ukazuju na postojanje amorfnih domena (slike 114e2 i 114f2). Iz opaženog se može zaključiti da je dominantni mehanizam (re)kristalizacije uzorka ALN6 nukleacijski rast, te rezultira stvaranjem isključivo faze cerijanita uz daljnje prisustvo amorfnog matriksa (povišena bazna linija – slika 26; amorfni matriks – slika 114f vidljiv i na slikama elektronske difrakcije u vidu zamućenog centralnog dijela – slika 114e2 i 114f2). Energija inducirana u sustav primjenom temperature od 800°C žarenjem na zraku nije dovoljna da bi inducirala bilo nukleacijski bilo epitaksijalni rast kristalne strukture allanita iz gotovo potpuno metamiktnog matriksa ovih uzoraka, ali je dovoljna da bi potaknula kristalizaciju tj. nukleacijski rast faza koje iziskuju nižu energiju, kao što su cerijanit i hematit.

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

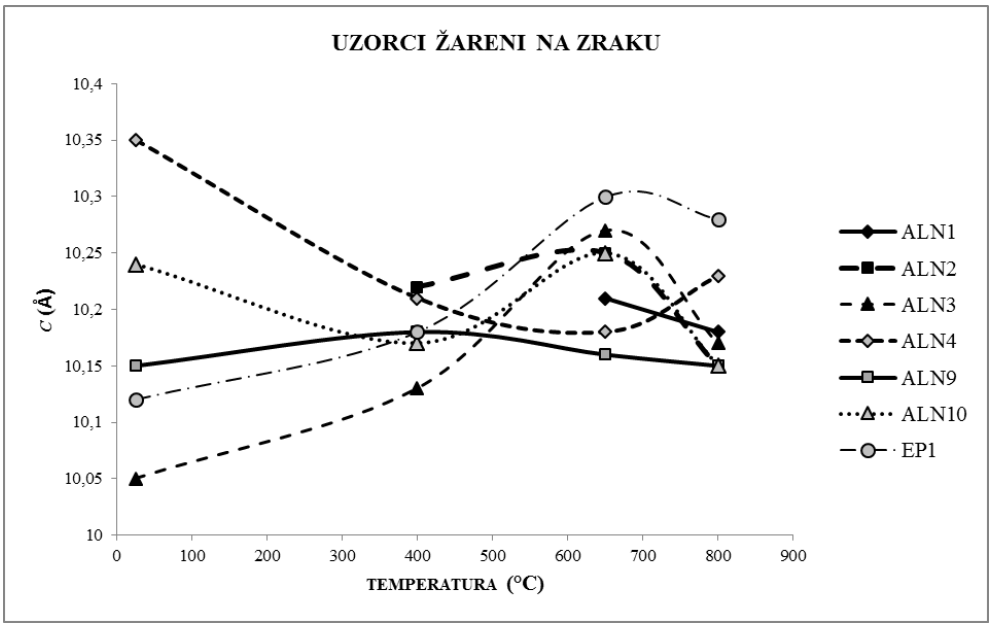
Volumen jediničnih ćelija metamiktnih minerala se tijekom rekristalizacije smanjuje (**JANECZEK & EBY**, 1993), a upravo takav slučaj je i prilikom rekristalizacije svih istraživanih

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



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

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



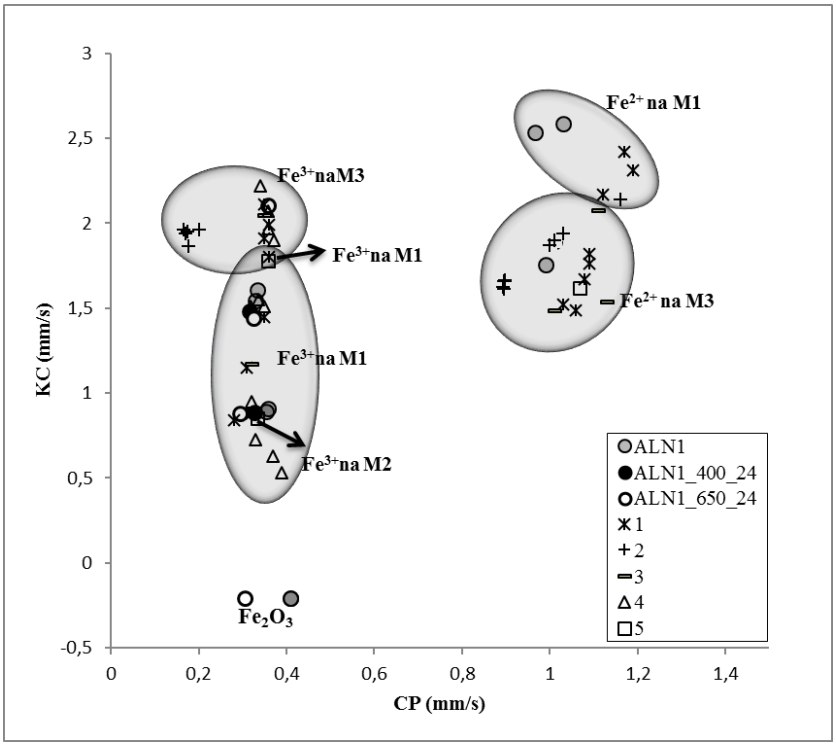
Slika 141. Ovisnost duljine *c* parametra jediničnih ćelija o temperaturi žarenja allanita na zraku

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

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

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

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



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

Omjer Fe^{3+}/Fe_{tot} u nežarenom uzorku iznosi 0,745 što je proturječno podatcima iz literature gdje je omjer $Fe^{3+}/Fe_{tot} = 0,3$ (**DOLLASE**, 1971). Također, dominanti kation željeza u kemijskom sastavu allanita bi trebao biti Fe^{2+} na M3 (tablica 1; **ARMBRUSTER *et al.*** (2006)). Veći udio trovalentnog Fe bi mogao biti posljedica alteracije uzorka tijekom ili nakon metamiktizacije. S obzirom da metamiktni minerali imaju „rahlu" i poroznu strukturu, time je omogućena apsorpcija većih količina vode koja može imati oksidirajući utjecaj na pojedine elemente. Na alteraciju uzorka upućuje i niža suma oksida dobivena mikroanalizom elektronskom sondom (tablica 10). Omjer dobiven Mössbauerovom spektroskopijom je u suprotnosti s omjerom dobivenim mikroanalizom elektronskom sondom (tablica 10) što je također vjerojatno posljedica nepotpune analize (niža suma oksida), ali i preračuna ukupnog FeO u $FeO+Fe_2O_3$ rezultata mikroanalize elektronskom sondom.

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

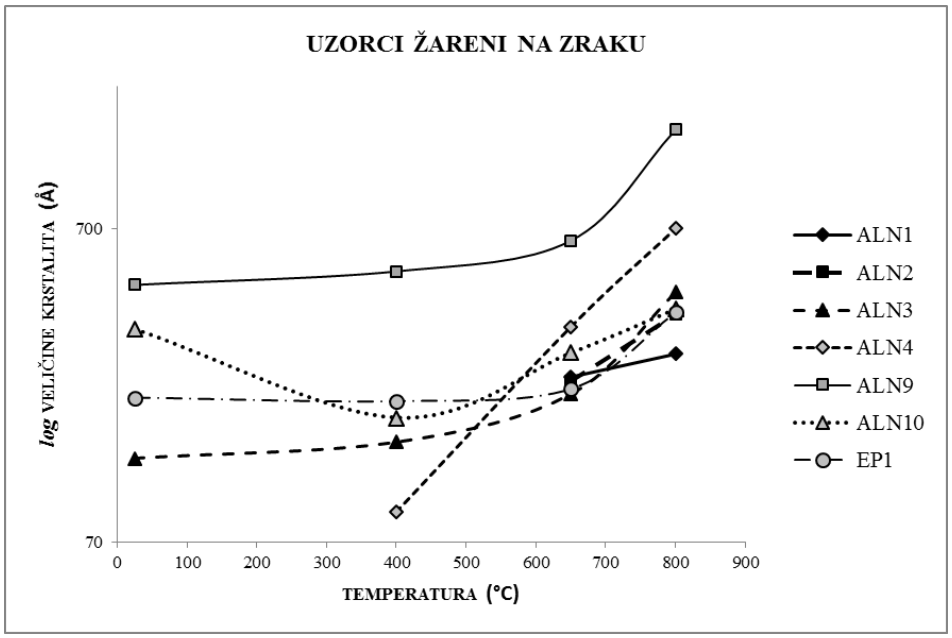
Spektar uzorka žarenog na 650°C se sastoji od 3 dobro razlučena dubleta, od kojih se dva s vrijednostima CP = 0,296 (dublet 2) i 0,326 (dublet 3), te KC = 0,88 (dublet 2) i 1,44 (dublet 3) mogu atribuirati Fe^{3+} kationima na M1, a treći s vrijednostima CP = 0,36, te KC = 2,10 Fe^{3+} kationu na M3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

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

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

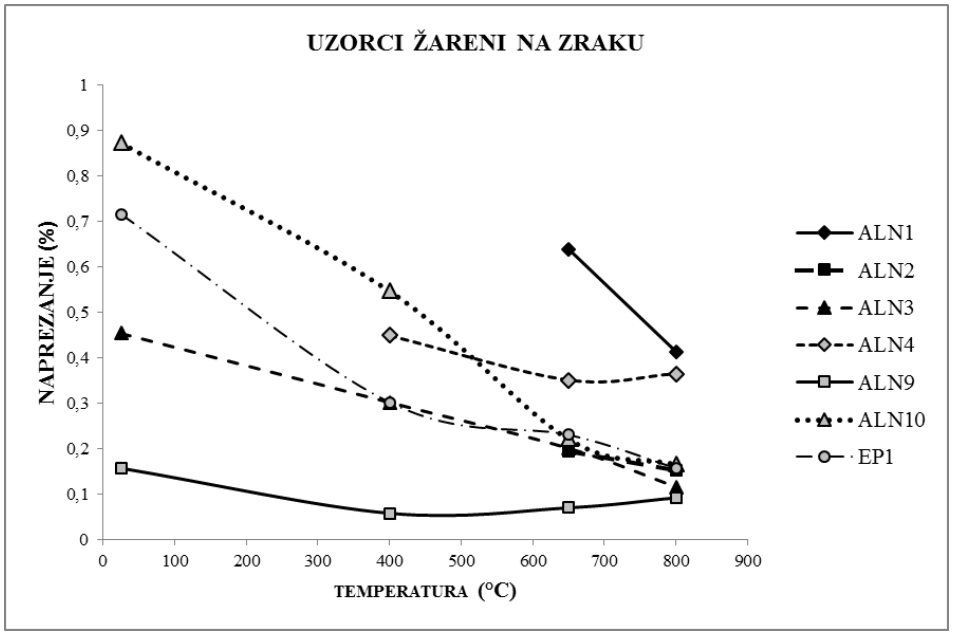
Praćenjem promjene veličine kristalita i naprezanja u kristalnoj strukturi je, uz praćenje promjena parametara jedinične ćelije istraživanih uzoraka, još jedan način na koji možemo pratiti rekristalizaciju metamiktnih minerala.

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



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

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



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

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

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

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

UZORCI ŽARENI NA 900°C

Žarenjem na 900°C dolazi do raspada kristalne strukture svih uzoraka, neovisno o početnom stupnju metamiktizacije ili tijeku rekristalizacije. Kristalne strukture se raspadaju na smjesu jednostavnijih oksida (cerijanit, hematit), silikata (anortit), te fosfata (britholit - $Ca_2(Ce,Ca)_3(SiO_4,PO_4)_3(OH,F)$). Cerijanit i hematit su dominantne faze tijekom raspada kristalne strukture na 900°C, anortit i britholit podređene, s tim da britholit nije zamijećen prilikom raspada tri uzorka: ALN3, ALN7 i EP1. Jedino je kod dobro kristaliziranog uzorka ALN9

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

UZORCI ŽARENI NA 1050°C

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

TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA UZORAKA ŽARENIH NA ZRAKU

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

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

proces, te vjerojatno i oksidacija (slika 88), isto tako egzotermni proces. S obzirom da na DSC krivuljama nije moguće jasno uočiti egzotermne maksimume u spomenutom rasponu, dapače prije bi se dalo naslutiti da se pojavljuju endotermni unatoč činjenici da su vrlo slabog intenziteta (npr. slika 136), dominantan proces je dehidratacija, a što indirektno potvrđuje djelomičnu rekristalizaciju uzoraka, te upućuje na činjenicu da oksidacija moguće nije potpuna na ovim temperaturama. Za većinu uzoraka je vidljiv drugi značajniji (nešto veći – slike 128 - 131, te 137 - 139; ili nešto manji – slike 132 - 136) gubitak mase na temperaturama većim od 800°C, a čemu prethodi, uglavnom dosta široki, egzotermni maksimum (slike 128 - 139), a koji se pojavljuje na oko 800°C. Egzotermni maksimum je kod svih uzoraka povezan s procesima potpune oksidacije: $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ i $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$, prilikom čega nastaju hematit, Fe_eO_3 i cerijanit, CeO_2, a s čijim nastankom je povezano potpuno otpuštanje OH^-, te istovremeni početak raspada kristalne strukture na smjesu oksida, te silikata i fosfata što se očituje u povećanom i postupnom gubitku mase.

VIBRACIJSKA SPEKTROSKOPIJA UZORAKA ŽARENIH NA ZRAKU

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

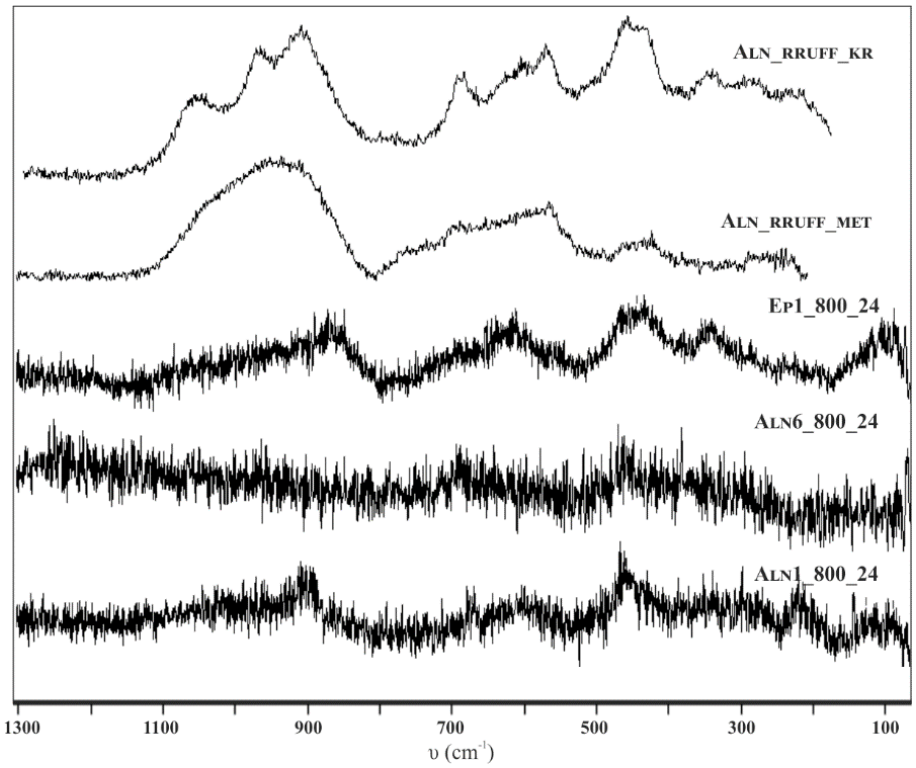
Vrpca 1, koja se nalazi na položajima OH vibracija, se na većini spektara nežarenih uzoraka uočava u obliku vrlo širokog „trbuha“, te se ne može sa sigurnošću tvrditi da se zapravo i radi o vrpci (slike 45, 53, 56, 62 i 71). Jedino se na spektru uzorka ALN11 izražena na valnim brojevima ~ 3080 cm^{-1}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

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

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

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

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



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

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

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

5.2. REKRISTALIZACIJA U UVJETIMA INERTNE I REDUKTIVNE ATMOSFERE

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

UZORCI ŽARENI NA 650°C

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

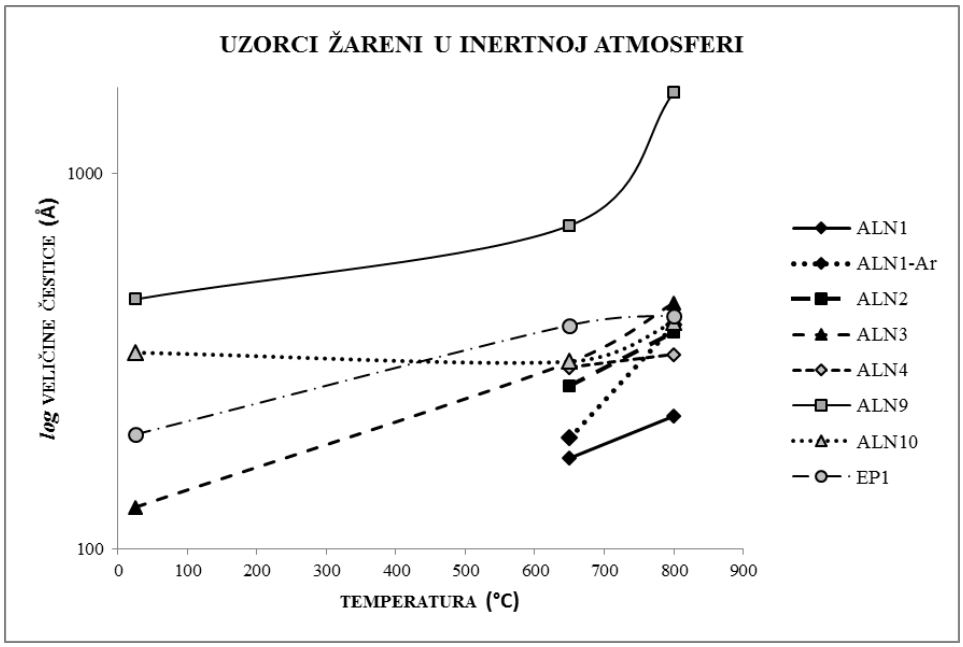
Uzorak ALN1 je žaren u strujama argona i dušika kao medijima inertne atmosfere, no razlika u parametrima jediničnih ćelija, te veličine kristalita i naprezanja u strukturi je vrlo mala.

UZORCI ŽARENI NA 800°C

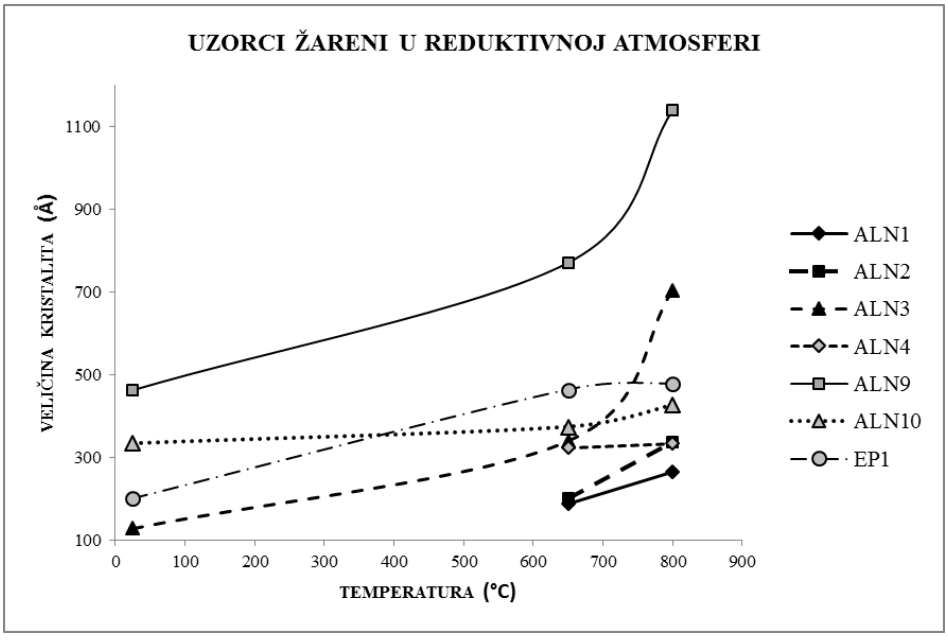
Uzorci allanita žareni na 800°C općenito pokazuju sličan karakter rekristalizacije kao i uzorci žareni na zraku (ALN1, ALN2, ALN3, ALN4, ALN5, ALN6, ALN7, ALN8, ALN9, ALN10, EP1; slike 5, 14, 18, 23, 25, 27, 30, 32, 34, 36 i 39, redom), no uz jednu značajnu razliku, a to je da se cerijanit, te poglavito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

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

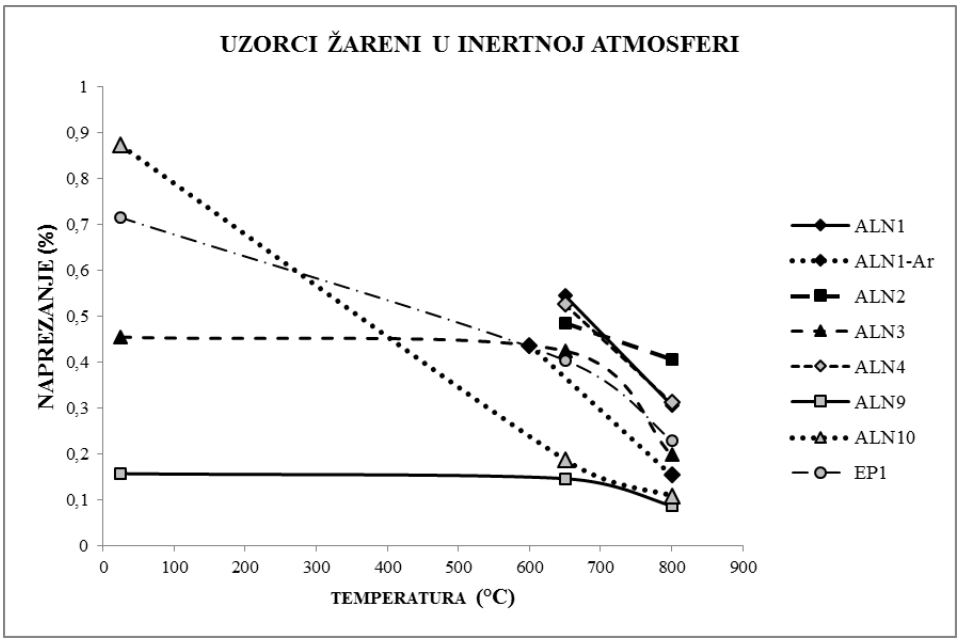
Rekristalizacija uzoraka u inertnoj i reduktivnoj atmosferi se također najbolje prati kroz promjenu veličine kristalita i naprezanja u kristalnoj strukturi. Trend rasta veličina kristalita s porastom temperature žarenja i u inertnim (slika 146) i u reduktivnim uvjetima (slika 147) je vrlo sličan trendu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



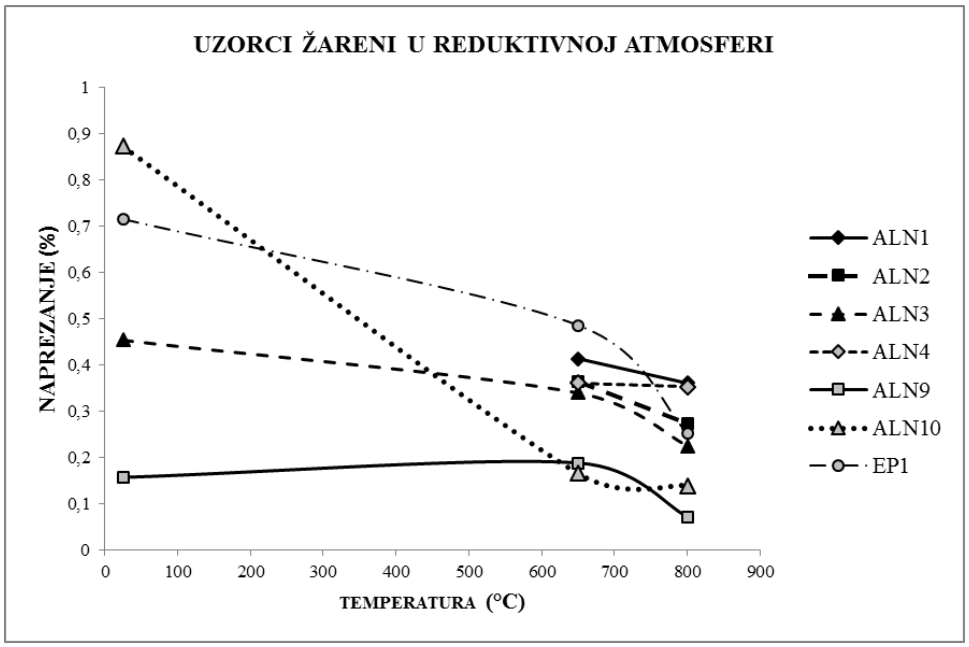
Slika 146. Promjena veličine kristalita rekristaliziranih uzoraka u ovisnosti o temperaturi žarenja allanita u uvjetima inertne atmosfere



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



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



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

Uzorak ALN1, koji je žaren u struji Ar na 800°C pri tlaku od 50 MPa, pokazuje značajniju rekristalizaciju u odnosu na uzorke žarene u struji N_2 (slika 146). Naime, ALN1 žaren u struji N_2 na 800°C rekristalizira u vidu manjih kristalita (226,3 Å), nego onaj žaren u struji Ar (395,8 Å; tablica 8) što ukazuje na puno veću aktivacijsku energiju. No, s obzirom da rekristalizacija žarenjem na 650°C u struji Ar i N_2 ne pokazuje značajnu razliku (slika 5), osobito ako uzmemo u obzir veličinu kristalita i naprezanje u kristalnoj strukturi (u struji Ar – 197,8 Å; u struji N_2 – 174,9 Å; tablica 8), nema razloga vjerovati da bi isključivo medij u kojem je žarenje provedeno utjecao na rezultat rekristalizacije. Osim atmosfere, razlika u uvjetima žarenja je bila i u tlaku (tablica 3) koji je za uzorak žaren na 800°C u N_2 bio ~ 0,1MPa, dok za onaj žaren u struji Ar 50 MPa. Stoga se može zaključiti da tlak ima značajnu ulogu prilikom procesa rekristalizacije metamiktnih minerala kompleksnih kristalokemijskih karakteristika.

VIBRACIJSKA SPEKTROSKOPIJA UZORAKA ŽARENIH U UVJETIMA INERTNE I REDUKTIVNE ATMOSFERE

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

Tako se postupna rekristalizacija najbolje prati kroz razvoj vrpci 2, 3, 6, 7, 8 i 9 koje s porastom temperature žarenja postaju intenzivnije, a pojedine vrpce se i razdvajaju, no ne u potpunosti (slike 44b, 52b, 55b, 59b, 60b, 61b, 65b, 66b, 67b, 68b, 69b i 70b). Atribucija vrpci se može provesti u skladu s interpretacijom vrpci za uzorke žarene na zraku. Stoga se vibracijske vrpce 2 – 5 mogu pripisati Si-O vibracijama istezanja i svijanja SiO_4 i Si_2O_7 funkcionalnih grupa, a vrpce 7 – 11 vibracijama M – O oktaedrijskih položaja.

Razlika u rekristalizacija se može vidjeti promatranjem vrpce 6 na primjeru rekristalizacije uzorka ALN1 žarenog na 650°C kroz 24 h u uvjetima reduktivne atmosfere, i u uvjetima inertne atmosfere. Vibracije na valnim brojevima koji odgovaraju vrpci 6 pripisane su vibracijama unutar M3 oktaedrijskog položaja. Naime, vrpca 6 se značajnije razvija u uvjetima reduktivne atmosfere (slika 44b), a što bi mogla biti posljedica redukcije $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, te posljedično i uređivanja oktaedrijskog položaja s najvećom distorzijom, M3 na koji se akomodira Fe^{2+}, uz ostale katione uključujući i Fe^{3+}. Kao potvrda sređivanju kristalne strukture vezane uz M3 oktaedrijski položaj je i veći intenzitet, te bolje razlučivanje vibracijske vrpce 2 koja je vezana uz razvoj vrpce 6.

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

5.3. REKRISTALIZACIJA U HIDROTERMALNIM UVJETIMA

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

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

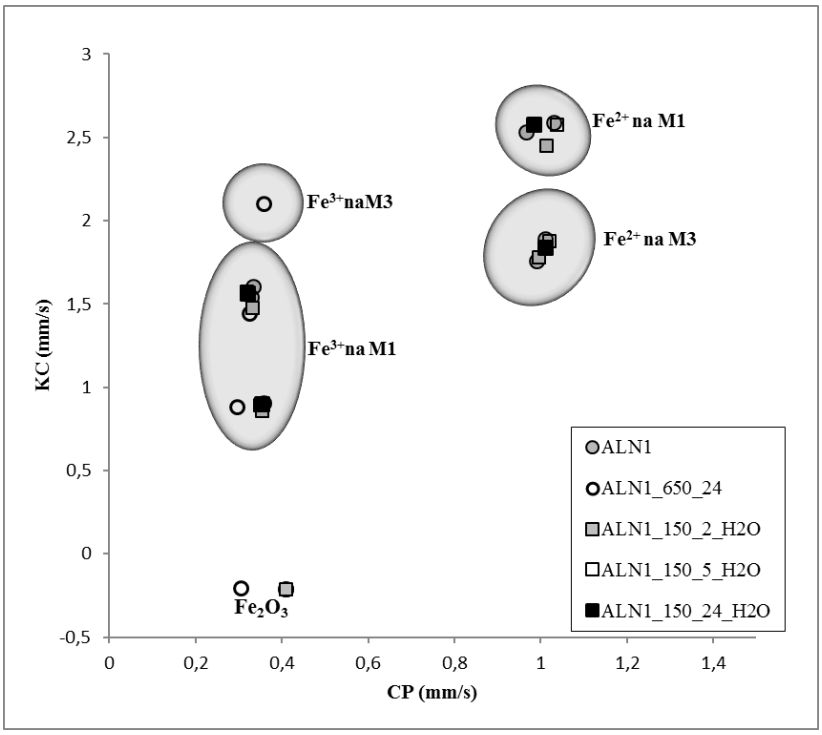
oksidacije Fe^{2+} i Ce^{3+}, koja vjerojatno inhibira daljnju rekristalizaciju, a što se očituje u povećanju naprezanja u kristalnoj strukturi (**ČOBIĆ *et al.***, 2010).

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

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

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

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



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

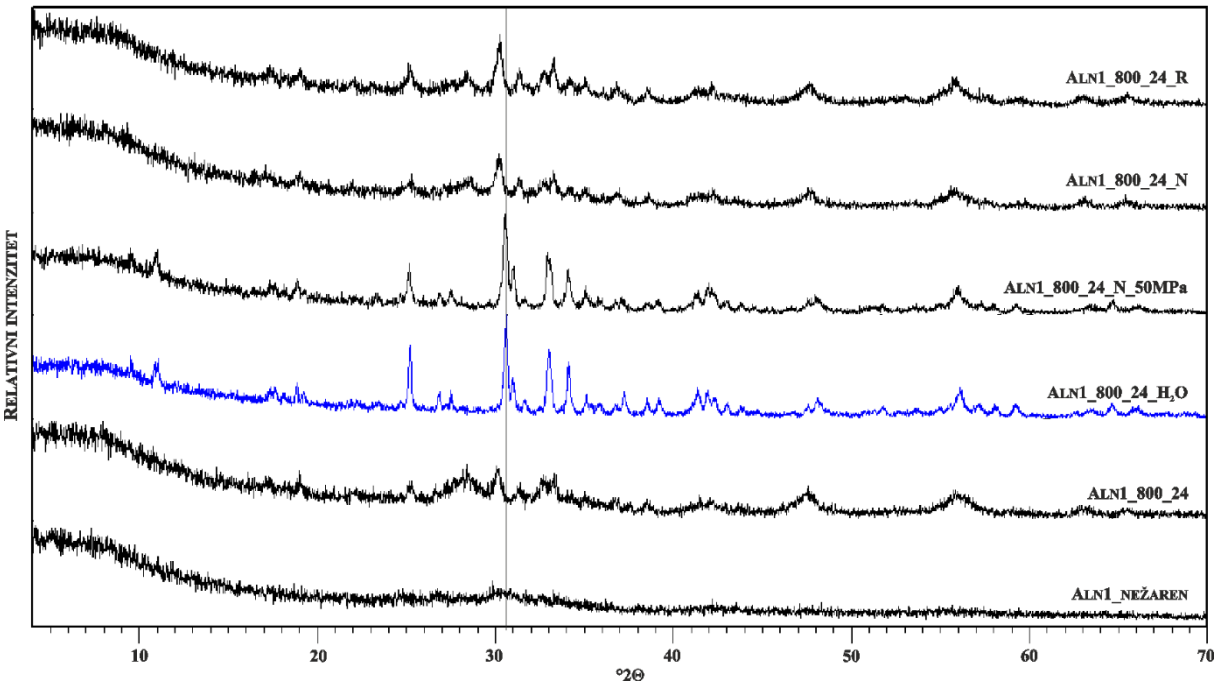
Nasuprot nepotpunoj rekristalizaciji na nižim temperaturama u hidrotermalnim uvjetima, rekristalizacija na višim temperaturama pokazuje trend postupne rekristalizacije, no ne jednakog stupnja za sve tretirane uzorke. Na temperaturama od 400, 600 i 800°C, te tlaku od 50 MPa kroz 24 h hidrotermalno su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

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

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

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

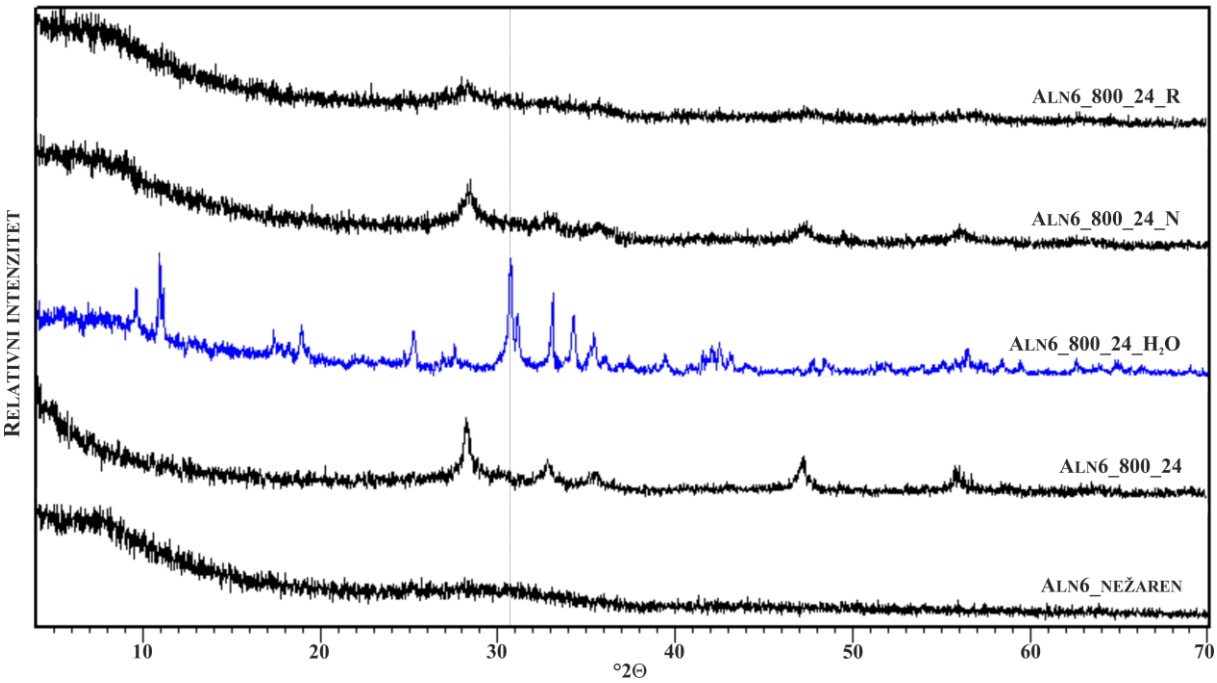
kristalne strukture allanita, te se vrlo jednostavno može uočiti da su difrakcijski maksimumi uzoraka žarenih na zraku, te u uvjetima inertne i reduktivne atmosfere pri nižem tlaku od 0,1 MPa pomaknuti prema manjih kutovima 2θ odnosno prema većim *d* vrijednostima, a što, ako uzmemo u obzir i pojavljivanje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



Slika 151. Usporedni difraktogrami uzorka ALN1: nežarenog i žarenog pri 0,1 MPa na zraku (ALN1_800_24), u uvjetima reduktivne (ALN1_800_24_R) i inertne atmosfere (ALN1_800_24_N), pri 50 MPa u uvjetima inertne atmosfere (ALN1_800_24_N_50MPa), te hidrotermalno tretiranog (ALN1_800_24_H_2O) pri temperaturi od 800°C tijekom 24 h

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

cerijanit i hematit (slike 26 i27). (Re)kristalizaciju u različite faze najlakše je uočiti na usporednom difraktogramu (slika 152) kroz potpuno različite difraktograme uzorka ALN6 tretiranog u spomenutim uvjetima s obzirom na različite faze koje nastaju.

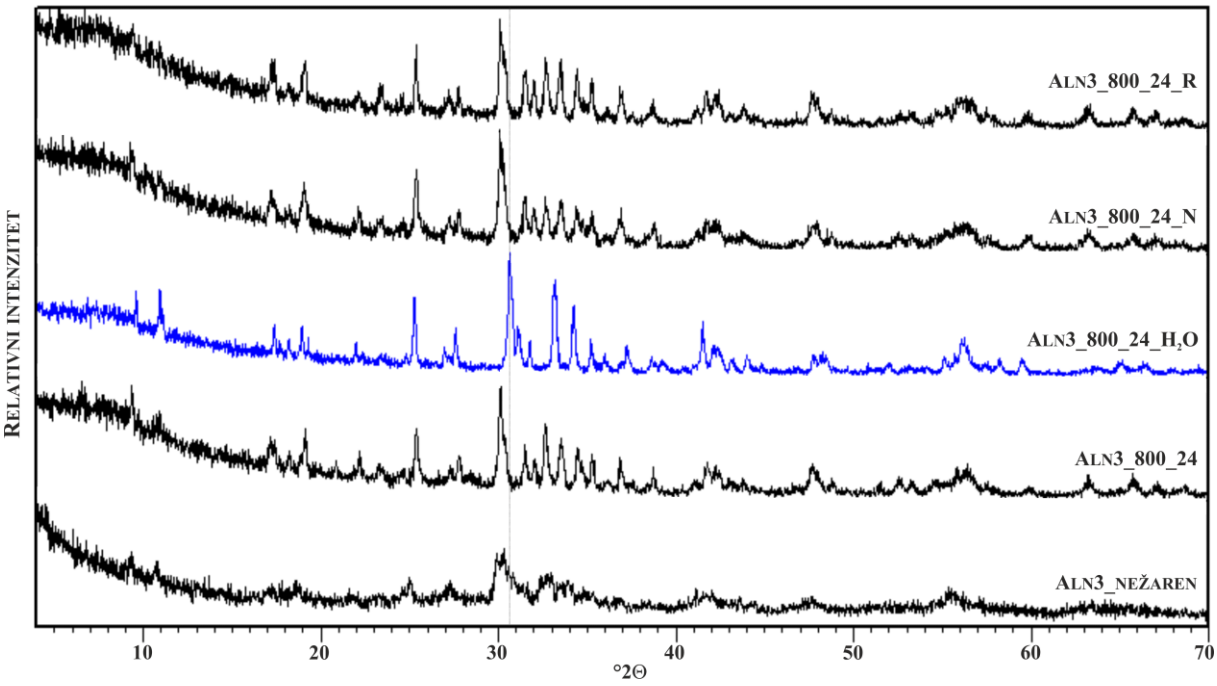


Slika 152. Usporedni difraktogrami uzorka ALN6: nežarenog i žarenog pri 0,1 MPa na zraku (ALN6_800_24), u uvjetima reduktivne (ALN6_800_24_R) i inertne atmosfere (ALN6_800_24_N), te hidrotermalno tretiranog (ALN6_800_24_H_2O) pri temperaturi od 800°C tijekom 24 h

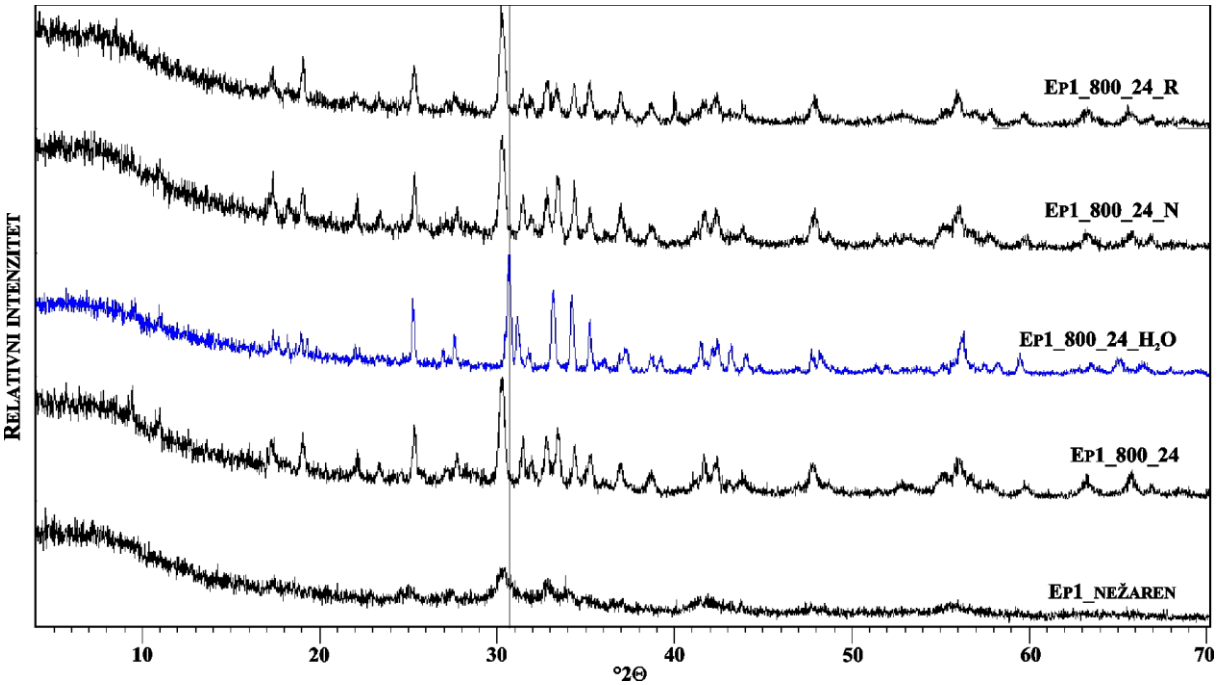
Iz opaženog se može zaključiti da se tijekom tretmana u hidrotermalnim uvjetima pri višim temperaturama razvija dovoljna aktivacijska energija da bi potaknula rekristalizaciju originalne kristalne strukture allanita, vjerojatno dominantno mehanizmom epitaksijalnog rasta. Naime, s obzirom da se pri nižim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

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

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



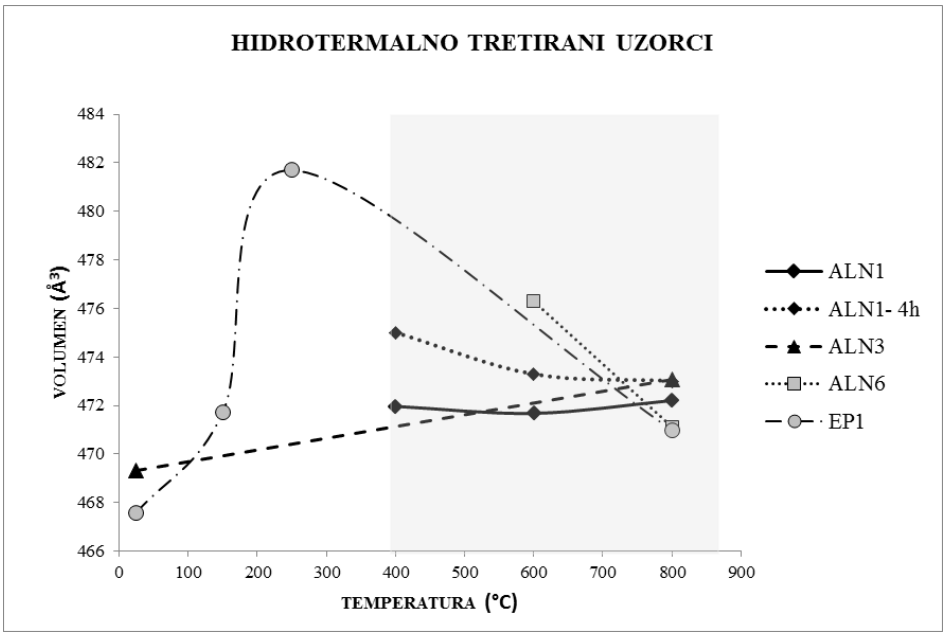
Slika 153. Usporedni difraktogrami uzorka ALN3: nežarenog i žarenog pri 0,1 MPa na zraku (ALN3_800_24), u uvjetima reduktivne (ALN3_800_24_R) i inertne atmosfere (ALN3_800_24_N), te hidrotermalno tretiranog (ALN3_800_24_H_2O) pri temperaturi od 800°C tijekom 24 h



Slika 154. Usporedni difraktogrami uzorka EP1: nežarenog i žarenog pri 0,1 MPa na zraku (EP1_800_24), u uvjetima reduktivne (EP1_800_24_R) i inertne atmosfere (EP1_800_24_N), te hidrotermalno tretiranog (EP1_800_24_H_2O) pri temperaturi od 800°C tijekom 24 h

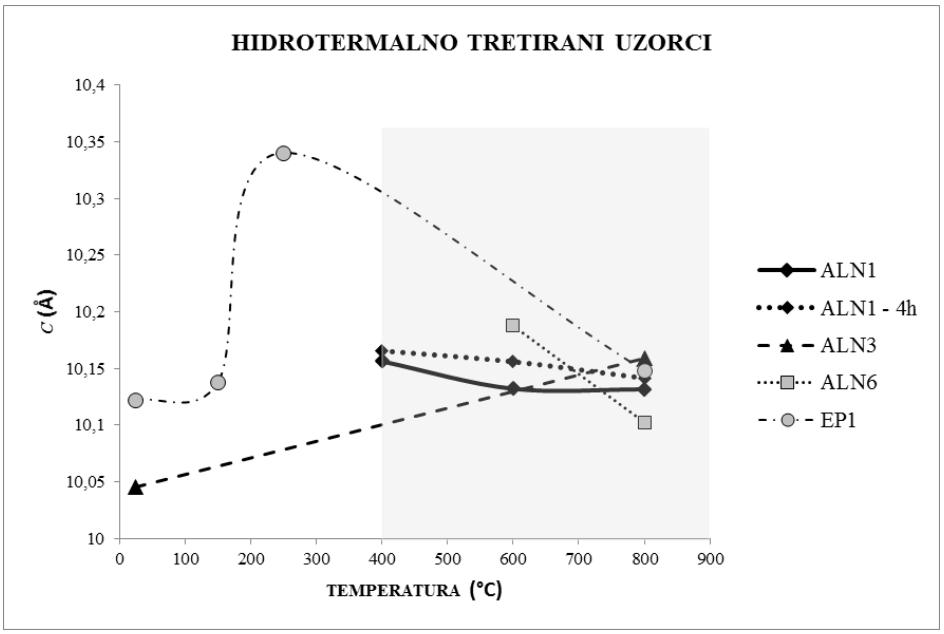
Rekristalizacija hidrotermalno tretiranih uzoraka se također može pratiti kroz promjenu parametara jedinične ćelije (tablica 8, slika 155, te veličine kristalita i naprezanja u kristalnoj strukturi (tablica 8).

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



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

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

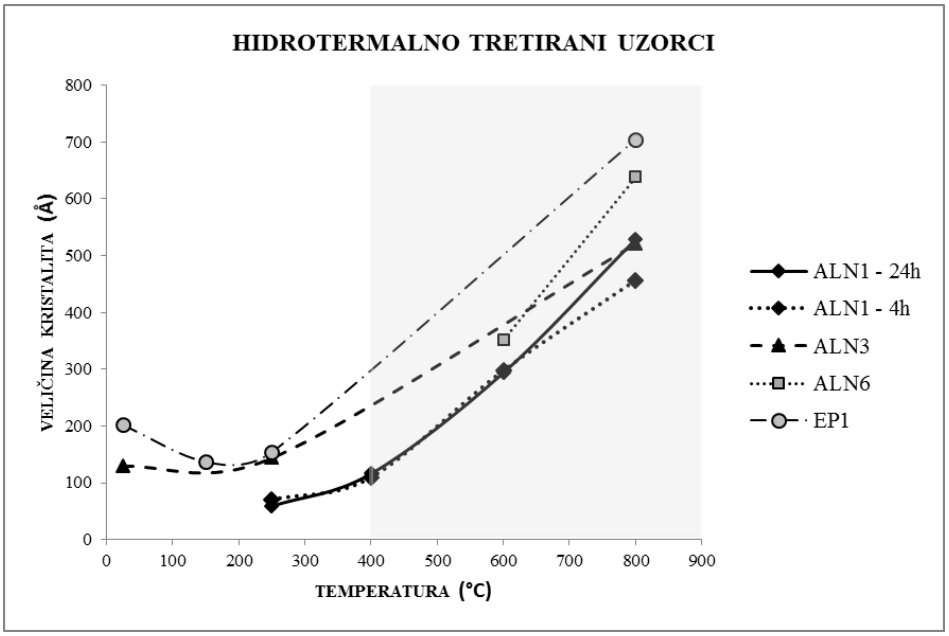


Slika 156. Ovisnost duljine *c* parametra jediničnih ćelija o temperaturi allanita kod hidrotermalno tretiranih uzoraka tijekom 24 h (uzorak ALN1 – 4h tretiran tijekom 4h); sivo osjenčano područje: tlak 50 MPa; bijelo područje: tlak 0,1 MPa

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

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

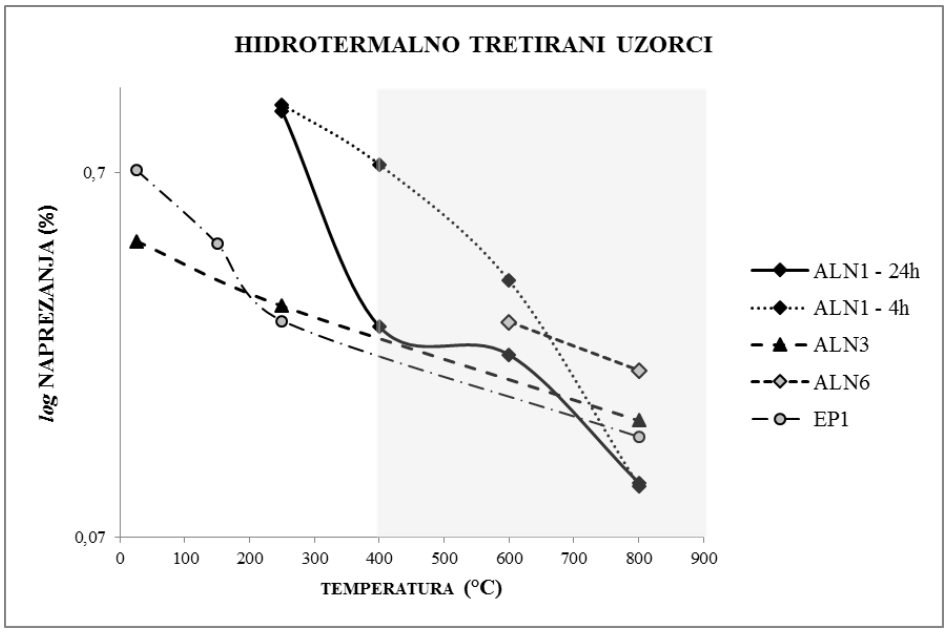
800°C pri 50 MPa. Usporedbom veličine kristalita, ali i naprezanje u kristalnoj strukturi prilikom rekristalizacije pri tlaku od 50 MPa u hidrotermalnim te uvjetima inertne atmosfere pri 800°C (tablica 8), možemo zaključiti da je rekristalizacija nedvojbeno zamjetno uspješnija u hidrotermalnim uvjetima.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



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

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

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



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

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

VIBRACIJSKA SPEKTROSKOPIJA HIDROTERMALNO TRETIRANIH UZORAKA

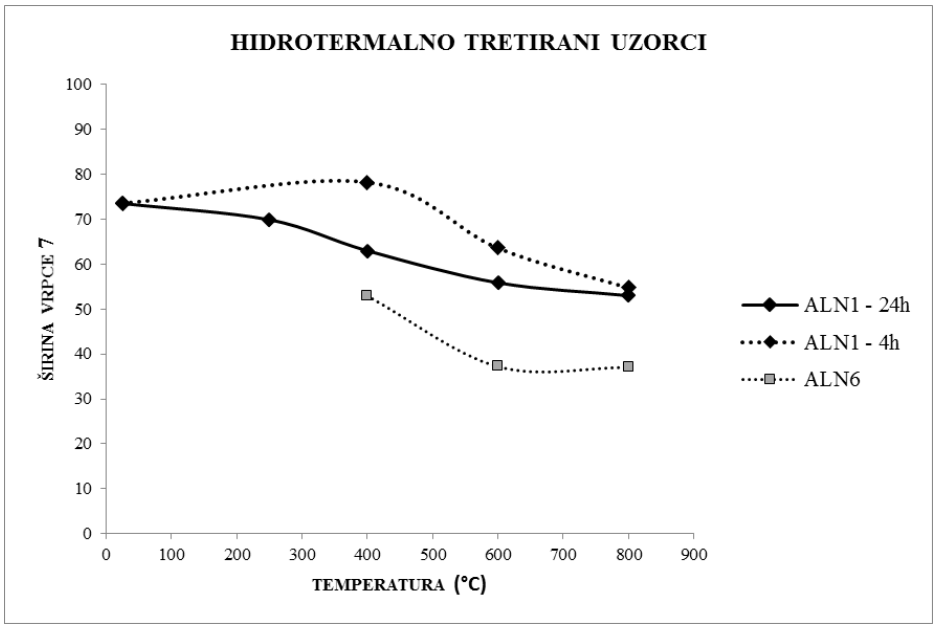
IR spektri uzoraka hidrotermalno tretiranih na nižim temperaturama (ALN1, ALN2, ALN3, ALN6, EP1), od 150 do 250°C, su vrlo slični IR spektrima nežarenih uzoraka. Spektar uzorka

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

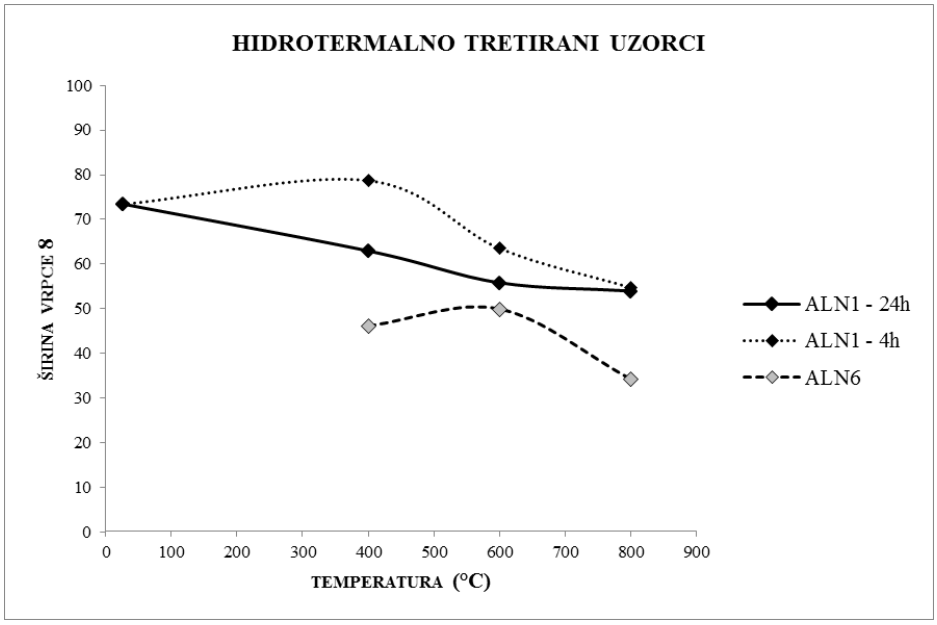
Za razliku od IR spektara uzoraka žarenih na zraku, u uvjetima inertne i reduktivne atmosfere, te hidrotermalno tretiranih uzorka na nižim temperaturama (150 - 250°C), IR spektri hidrotermalno tretiranih uzoraka na temperaturama >400°C ukazuju i na značajnu rekristalizaciju „kratkog dometa“, a također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

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

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



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



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

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

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

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

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

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

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

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

zagrijavanja (24 h). Isto tako, ako usporedimo navedeni spektar koji je pokazivao najintenzivniju rekristalizaciju (ALN1_800_24_H_2O) sa spektrom uzorka žarenog u istim uvjetima, s razlikom atmosfere žarenja (inertna; uzorak (ALN1_800_24_N_50MPa; Slika 81), jednostavno je opaziti zamjetno niži intenzitet pojedinih vrpci (npr. na valnim brojevima ~1040 cm^{-1}) kod potonjeg. Iz opaženog se može zaključiti da je rekristalizacija metamiktnih allanita najuspješnija u hidrotermalnim uvjetima.

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

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

5.4. AMORFIZACIJA KRISTALNE STRUKTURE KRISTALIZIRANOG ALLANITA

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

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

6. ZAKLJUČAK

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

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

- Kristalizacija kristalokemijski jednostavnijih faza (prvenstveno cerijanita) prilikom žarenja na zraku se odvija putem mehanizma nukleacijskog rasta, a pri čemu se ne odvija rekristalizacija originalne kristalne strukture.
- U uvjetima inertne i reduktivne atmosfere pri niskim tlakovima se također postiže samo djelomična rekristalizacija, u skladu s rekristalizacijom prilikom žarenja na zraku s malim razlikama u parametrima jediničnih ćelija, te manjim udjelom dodatnih faza uzrokovanih oksidacijom kao npr. cerijanita.
- U inertnim uvjetima na visokoj temperaturi (800°C) te pri visokim tlakovima (50 MPa) se odvija potpuna rekristalizacija metamiktnog allanita
- U hidrotermalnim uvjetima na niskim temperaturama tretmana (150 – 250 °C), te pri niskim tlakovima (0,1 MPa), rekristalizacija se odvija djelomično, a što je vidljivo iz HRTEM te SAED slika.
- U hidrotermalnim uvjetima pri višim temperaturama tretmana (400 – 800°C), te višem tlaku (50 MPa) postupno se odvija potpuna rekristalizacija allanita neovisno o inicijalnoj količini relikata originalne kristalne strukture što je posljedica dovoljno visoke energije za induciranje rekristalizacije, te nemogućnosti oksidacije, prvenstveno Fe^{2+} i Ce^{3+}, inhibirane zlatnom cjevčicom u kojoj se provodio tretman.
- U središnjem dijelu temperaturnog raspona (400 – 600°C) prilikom rekristalizacije značajnu ulogu ima vrijeme tretmana tako da je rekristalizacija potpunija s produljenim vremenom tretmana.
- Pri višim temperaturama (800°C), sama temperatura igra ključnu ulogu u potpunoj rekristalizaciji originalne kristalne strukture, odnosno aktivacijska energija primijenjena kroz temperaturu je dovoljna za potpunu rekristalizaciju, dok vrijeme tretmana pada u drugi plan.
- Visoki tlak također igra značajnu ulogu u potpunoj rekristalizaciji allanita, no u kombinaciji s hidrotermalnim medijem uzrokuje najintenzivniju rekristalizaciju, a što se da uočiti na usporednim ramanskim spektrima, te kroz veličinu kristalita i naprezanje u kristalnoj strukturi rekristaliziranih uzoraka.
- Metamiktniji uzorci rekristaliziraju brže u hidrotermalnim uvjetima na visokim temperaturama i tlaku.
- Dominantni mehanizam rekristalizacije tijekom hidrotermalnog tretmana je epitaksijalni rast koji rezultira rekristalizacijom originalne kristalne strukture.

7. PROŠIRENI SAŽETAK

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Amorfizacijom kristalne strukture allanita određena je inicijalna doza neutrona za početak narušavanja kristalne strukture allanita, a koja je reda veličine $3{,}07 \times 10^{14}$ neutrona/cm^2.

8. SUMMARY

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Hydrothermal treatment at lower temperatures (150 – 250°C) and low pressure (0,1 MPa), induces partial recrystallization which is evident exclusively at HRTEM and SAED images. Recrystallization is evident by the increase of crystalline portions, sharpening of diffraction spots, and lack of blurred central portions indicating metamict matrix on SAED patterns. XRPD patterns, IR and Raman bands, unit cell parameters, as well as strain and size do not indicate recrystallization as well. Mössbauer analyses do not indicate any change in oxidation state of Fe^{2+} cation or positions.

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

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

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

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

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

Via amorphization of allanite crystal structure, it was determined that the initial neutron dose for onset of allanite metamictization was in the order of magnitude $3{,}07 \times 10^{14}$ neutrons/cm^2.

LITERATURA

ADAMS, J. W. & SHARP, W. N. (1970): A convenient nonoxidazing heating method for metamict minerals. *American Mineralogist,* **55,** 1440-1443.

ALLAN, T. (1808): Remarks on a Mineral from Greenland, supposed to be Crystallised Gadolinite. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh,* **6,** 345-351.

AMTHAUER, G., GRODZICKI, M., LOTTERMOSER, W. & REDHAMMER, G. (2004): Mössbauer spectroscopy: Basic principles. *In:* LIBOWITZKY, A. B. A. E. (ed.) *EMU Notes in Mineralogy: Spectroscopic Methods in Mineralogy.* Beč, 345-368.

ARMBRUSTER, T., BONAZZI, P., AKASAKA, M., BERMANEC, V., CHOPIN, C., GIERE, R., HEUSS-ASSBICHLER, S., LIEBSCHER, A., MENCHETTI, S., PAN, Y. & PASERO, M. (2006): Recommended nomenclature of epidote-group minerals. *European Journal of Mineralogy,* **18,** 551-567.

ARNOTT, R. J. (1950): X-ray diffraction data on some radioactive oxide minerals *American Mineralogist,* **35,** 386-400.

AZÁROFF, L. V. (1968): Elements of X Ray Crystallography, McGraw Hill, 610.

BAYLISS, P. & LEVINSON, A. A. (1988): A system of nomenclature for rare-earth mineral species; revision and extension. *American Mineralogist,* **73,** 422-423.

BEIRAU, T., PAULMANN, C. & BISMAYER, U. (2011): Recrystallization of metamict allanite. *Mineralogical Magazine,* **75,** 2393-2399.

BERMAN, J. (1955): Identification of metamict minerals by x-ray diffraction *American Mineralogist,* **40,** 805-827.

BERZELIUS, J. J. (1815): Undersökning af Gadolinitens sammansättning. *Afahandel. Fys. Kem. Min.,* **4,** 217-236.

BONAZZI, P., HOLTSTAM, D., BINDI, L., NYSTEN, P. & CAPITANI, G. (2009): Multi-analytical approach to solve the puzzle of an allanite-subgroup mineral from Kesebol, Västra Götaland, Sweden. *American Mineralogist,* **94,** 121-134.

BONAZZI, P. & MENCHETTI, S. (1994): Structural variations induced by heat treatment in allanite and REE-bearing piemontite. *American Mineralogist,* **79,** 1176-1184.

BRADBURY, S. E. & WILLIAMS, Q. (2003): Contrasting bonding behavior of two hydroxyl-bearing metamorphic minerals under pressure: Clinozoisite and topaz. *American Mineralogist,* **88,** 1460-1470.

BRØGGER, W. C. (1893): Amorf. *Salmonsens Konversations Leksikon.* 1st ed. København J. H. Schultz Forlagsboghandel,

BRØGGER, W. C. (1915): Amorf. *Salmonsens Konversations Leksikon.* 2nd ed. København J. H. Schultz Forlagsboghandel, 654-655.

BRUKER (2009): OPUS ver. 6.5, Billerica, Massachusetts, United States, Bruker Optik GmbH.

CARTZ, L., KARIORIS, F. G. & GOWDA, K. A. (1981): Metamict states of $ThSiO_4$ dimorphs, huttonite and thorite. *Radiation Effects Letters,* **67,** 83-85.

CHAKOUMAKOS, B. C., MURAKAMI, T., LUMPKIN, G. R. & EWING, R. C. (1987): Alpha-Decay—Induced Fracturing in Zircon: The Transition from the Crystalline to the Metamict State. *Science,* **236,** 1556-1559.

CHUKANOV, N. V. (2014): Infrared spectra of mineral species: Extended library, Dordrecht, Springer 1726.

ČOBIĆ, A., BERMANEC, V., TOMAŠIĆ, N. & ŠKODA, R. (2010): The hydrothemal recrystallization of metamict allanite-(Ce). *The Canadian Mineralogist,* **48,** 513-521.

DAVID, W. (1986): Powder diffraction peak shapes. Parameterization of the pseudo-Voigt as a Voigt function. *Journal of Applied Crystallography,* **19,** 63-64.

DEER, W. A., HOWIE, R. A. & ZUSSMANN, J. (1986): Allanite. *Rock-forming minerals, vol. 1 B: Disilicates and ring silicates.* Harlow, Ujedinjeno Kraljevstvo: Longman, 629.

DOLLASE, W. A. (1968): Refinement and comparison of the structures of zoisite and clinozoisite. *American Mineralogist,* **53,** 1882-1898.

DOLLASE, W. A. (1971): Refinement of the crystal structures of epidote, allanite and hancockite. *American Mineralogist,* **56,** 447-464.

DOLLASE, W. A. (1973): Mössbauer spectra and iron distribution in the epidote-group minerals. *Zeitschrift für Kristallographie,* **138,** 41-63.

EBY, R. K., EWING, R. C. & BIRTCHER, R. C. (1992): The amorphization of complex silicates by ion-beam irradiation. *Journal of Materials Research,* **7,** 3080-3102.

EWING, R. C. (1975): The Crystal Chemistry of Complex Niobium and Tantalum Oxides. IV. The Metamict State: Discussion. *American Mineralogist,* **60,** 728-733.

EWING, R. C. (1994): The metamict state: 1993 — the centennial. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms,* **91,** 22-29.

EWING, R. C., MELDRUM, A., WANG, L. & WANG, S. (2000): Radiation-Induced Amorphization. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry,* **39,** 319-361.

EWING, R. C. & WANG, L. M. (1992): Amorphization of zirconolite: alpha-decay event damage versus krypton ion irradiation. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B,* **65,** 319-323.

FARMER, V. C. (1974): The Infrared Spectra of Minerals, London, Mineralogical Society.

FREI, D., LIEBSCHER, A., FRANZ, G. & DULSKI, P. (2004): Trace Element Geochemistry of Epidote Minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry,* **56,** 553-605.

GATAN (2013): Gatan Microscopy Suite - Digital Micrograph, version 2.30.542.0, Pleasanton, United States, Gatan Inc.

GEISLER, T., ZHANG, M. & SALJE, E. K. H. (2003): Recrystallization of almost fully amorphous zircon under hydrothermal conditions: An infrared spectroscopic study. *Journal of Nuclear Materials,* **320,** 280-291.

GRAHAM, J. & THORNBER, M. R. (1974): The Crystal Chemistry of Complex Niobium and Tantalum Oxides lV. The Metamict State. *American Mineralogist,* **59,** 1047-1050.

HAAKER, R. F. & EWING, R. C. (1979): Differential thermal analysis of some irradiated materials; discussion. *American Mineralogist,* **64,** 1131-1132.

HAMBERG, A. (1913): Die radioaktiven Substanzen und die geologische Forschung. *Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar,* **36,** 31-96.

HEADLEY, T. J., EWING, R. C. & HAAKER, R. F. (1981): Amorphous structure of metamict minerals observed by TEM. *Nature,* **293,** 449-450.

HOLLAND, H. D. & GOTTFRIED, D. (1955): The effect of nuclear radiation on the structure of zircon. *Acta Crystallographica,* **8,** 291-300.

HOLLAND, H. D. & KULP, J. L. (1950): Geologic Age from Metamict Minerals. *Science,* **111,** 312.

HOLLAND, T. J. B. & REDFERN, S. A. T. (1997): Unit cell refinement from powder diffraction data; the use of regression diagnostics. *Mineralogical Magazine,* **61,** 65-77.

ICDD (2004): Powder Diffraction file, PDF-2 Database Sets 1-46, Pennsylvania.

JANECZEK, J. & EBY, R. K. (1993): Annealing of radiation damage in allanite and gadolinite. *Physics and Chemistry of Minerals,* **19,** 343-356.

KARTASHOV, P. M., FERRARIS, G., IVALDI, G., SOKOLOVA, E. & MCCAMMON, C. A. (2002): Ferriallanite-(Ce), $CaCeFe^{3+}AlFe^{2+}(SiO_4)(Si_2O_7)O(OH)$, a new member of the epidote group: description, X-ray and Mössbauer study. *Can Mineral,* **40,** 1641-1648.

KERAMIDAS, V. G. & WHITE, W. B. (1973): Raman spectra of oxides with the fluorite structure. *The Journal of Chemical Physics,* **59,** 1561-1562.

KLUG, H. P. & ALEXANDER, L. E. (1974): X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials, New York, John Wiley & Sons, 966.

KULLERUD, G. (1971): Experimental techniques in dry sulfide research. *In:* ULMER, G. C. (ed.) *Research techniques for high pressure and temperature.* New York: Springer - Verlag, 289 - 315.

KULP, J. L., VOLCBOK, H. L. & HOLLAND, H. D. (1952): Age from metamict minerals *American Mineralogist,* **37,** 709-718.

KUMSKOVA, N. M. & KHVOSTOVA, V. A. (1964): X-ray study of the epidote-allanite group of minerals. *Geochemie International,* **4,** 676-686.

LANGER, K. & RAITH, M. (1974): Infrared absorption spectra of Al-Fe(III) epidotes and zoisites, $Ca_2(Al_{1-p}Fe^{3+p})Al_2O(OH)(Si_2O_7)(SiO_4)$. *American Mineralogist,* **59,** 1249-1258.

LE CLÉAC'H, A. & GILLET, P. (1990): IR and Raman spectroscopic study of natural lawsonite. *European Journal of Mineralogy,* **2,** 43-54.

LE CLÉAC'H, A., GILLET, P. & PUTNIS, A. (1988): IR, Raman spectra and thermodynamic properties of zoisite and clinozoisite. *Terra Cognita,* **8,** 70.

LEVINSON, A. A. (1966): A system of nomenclature for rare-earth mineral species. *American Mineralogist,* **51,** 152-158.

LIAN, J., WANG, S. X., WANG, L. M. & EWING, R. C. (2001): Radiation damage and nanocrystal formation in uranium–niobium titanates. *Journal of Nuclear Materials,* **297,** 89-96.

LIEBSCHER, A. (2004): Spectroscopy of Epidote Minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry,* **56,** 125-170.

LIMA-DE-FARIA, J. (1958): Heat Treatment of Metamict Euxenites, Polymignites, Yttrotantalites, Samarskites, Pyrochlores, and Allanites. *Mineralogical Magazine,* **31,** 937-942.

LIMA-DE-FARIA, J. (1962): Heat Treatment of Chevkinite and Perrierite. *Mineralogical Magazine,* **33,** 42-47.

LIMA-DE-FARIA, J. (1964): Identification of metamict minerals by X-ray powder photographs Lisabon, Junta de Investigaçoes Do Ultramar; Estudos, Ensaios e documentos, 74.

LIPKA, J., PETRIK, I., TOTH, I. & GAJDOŠOVA, M. (1995): Mossbauer study of allanite. *Acta Physica Slovaca,* **45,** 61-66.

LÓPEZ, A. & FROST, R. L. (2015): Identification of allanite (Ce, Ca, Y)2(Al, Fe3+)3(SiO4)3OH found in marble from Chillagoe, Queensland using Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,* **138,** 229-233.

LUMPKIN, G. R. (2001): Alpha-decay damage and aqueous durability of actinide host phases in natural systems. *Journal of Nuclear Materials,* **289,** 136-166.

LUMPKIN, G. R., BLACKFORD, M. G. & COLELLA, M. (2013): Chemistry and radiation effects of davidite. *American Mineralogist,* **98,** 275-278.

LUMPKIN, G. R., CHAKOUMAKOS, B. C. & EWING, R. C. (1986): Mineralogy and radiation effects of microlite from the Harding pegmatite, Taos County, New Mexico *American Mineralogist,* **71,** 569-588.

LUMPKIN, G. R., DAY, R. A., MCGLINN, P. J., PAYNE, T. E., GIERÉ, R. & WILLIAMS, C. T. (1999): Investigation of the Long -Term Performance of Betafite and Zirconolite in Hydrothermal Veins From Adamello, Italy. *MRS Online Proceedings Library,* **556,** null-null.

LUMPKIN, G. R. & EWING, R. C. (1988): Alpha-decay damage in minerals of the pyrochlore group. *Physics and Chemistry of Minerals,* **16,** 2-20.

LUMPKIN, G. R., SMITH, K. L., BLACKFORD, M. G., GIERÉ, R. & WILLIAMS, C. T. (1998): The Crystalline-Amorphous Transformation in Natural Zirconolite: Evidence for Long-Term Annealing. *MRS Online Proceedings Library,* **506,** 215-222.

MALCZEWSKI, D. & GRABIAS, A. (2008): ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy of radiation damaged allanites. *Acta Physica Polonica A,* **114,** 1683-1690.

MCCAMMON, C. A. (2004): Mössbauer spectroscopy: Applications. *In:* LIBOWITZKY, A. B. A. E. (ed.) *EMU Notes in Mineralogy: Spectroscopic Methods in Mineralogy.* 369-398.

MCMILLAN, P. F. & HOFMEISTER, A. (1988): Infrared and Raman spectroscopy. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry,* **18,** 99-159.

MINGSHENG, P. & DIEN, L. (1987): Spectroscopy, genesis and process property of partly-metamict allanite. *J. Centr. -South Inst. Min. Metall.,* **18,** 362-368.

MITCHELL, R. S. (1966): Virginia metamict minerals: allanite. *Southeastern Geology,* **7,** 183-195.

MOENKE, H. (1962): Mineralspektren, Berlin, Deutsche Akademie der Wissenschaften zu.

MOTTA, A. T. (1997): Amorphization of intermetallic compounds under irradiation — A review. *Journal of Nuclear Materials,* **244,** 227-250.

MÜGGE, O. (1922): Über isotrop Gewordene Kristalle. *Cbl. Min.*, 721-739, 753-765.

MURAKAMI, T., CHAKOUMAKOS, B. C., EWING, R. C., LUMPKIN, G. R. & WEBER, W. J. (1991): Alpha-decay event damage in zircon. *American Mineralogist,* **76,** 1510-1532.

NAGASHIMA, M. & AKASAKA, M. (2010): X-ray Rietveld and ^{57}Fe Mössbauer studies of epidote and piemontite on the join $Ca_2Al_2Fe^{3+}Si_3O_{12}(OH)$-$Ca_2Al_2Mn^{3+}Si_3O_{12}(OH)$ formed by hydrothermal synthesis. *American Mineralogist,* **95,** 1237-1246.

NASDALA, L., IRMER, G. & WOLF, D. (1995): The degree of metamictization in zircon: a Raman spectroscopic study. *European Journal of Mineralogy,* **7,** 471-478.

NICKEL, E. H. (1995): The definition of a mineral. *The Canadian Mineralogist,* **33,** 689-690.

PABST, A. (1952): The metamict state. *American Mineralogist*, **37,** 137-157.
PANALYTICAL (2004): X'Pert HighScore Plus, version 2.1, Almelo, Nizozemska, Panalytical.
POST, J. E. & BISH, D. L. (1989): Rietveld refinement of crystal structures using powder X-ray diffraction data. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **20,** 277-308.
POTTS, P. J. (1987): A Handbook of Silicate Rock Analysis, Glasgow, Blackie.
RIETVELD, H. (1969): A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, **2,** 65-71.
RRUFF (2015). *http://rruff.info/* [Online]. Department of Geosciences.
SAKAI, C., HIGASHINO, T. & ENAMI, M. (1984): REE-bearing epidote from Sanbagawa pelitic schists, central Shikoku, Japan. *GEOCHEMICAL JOURNAL*, **18,** 45-53.
SHAPE (2000): ATOMS, V. 5.1 Programme for atomic-structure display, Kingsport, Tennessee, Shape Software.
SKOOG, D. A. & LEARY, J. J. (1992): Principles of Instrumental Analysis (4th edition), Fort Worth, Saunders College Publishing, 700.
STACKELBERG, M., V & ROTTENBACH, E. (1940a): Dichte und Struktur des Zirkons. III.Die Natur der Lamellen-Zirkone. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, **102,** 173.
STACKELBERG, M., V & ROTTENBACH, E. (1940b): Dichte und Struktur des Zirkons. IV. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, **102,** 207.
STADELMANN, P. A. (2004): JEMS - EMS java version V4, Saas-Fee, Switzerland.
STRENS, R. G. J. (1964): Epidotes of the Borrowdale Volcanic Rocks of Central Borrowdale. *Mineralogical Magazine*, **33,** 868-886.
ŠKODA, R., CEMPÍREK, J., FILIP, J., NOVÁK, M., VESELOVSKÝ, F. & ČTVRTLÍK, R. (2012): Allanite-(Nd), $CaNdAl_2Fe^{2+}(SiO_4)(Si_2O_7)O(OH)$, a new mineral from Åskagen, Sweden. *American Mineralogist*, **97,** 983-988.
TAYLOR, M. & EWING, R. C. (1978): The crystal structures of the $ThSiO_4$ polymorphs: huttonite and thorite. *Acta Crystallographica Section B*, **34,** 1074-1079.
THOMSON, T. (1810): Experiments on allanite, a new mineral from Greenland. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, **6,** 371-386.
TOMAŠIĆ, N., BERMANEC, V., GAJOVIĆ, A. & LINARIĆ, M. R. (2008): Metamict minerals: An insight into a relic crystal structure using XRD, raman spectroscopy, SAED and HRTEM. *Croatica Chemica Acta*, **81,** 391-400.
TOMAŠIĆ, N., GAJOVIĆ, A., BERMANEC, V. & RAJIĆ, M. (2004): Recrystallization of metamict Nb-Ta-Ti-REE complex oxides: A coupled X-ray-diffraction and Raman spectroscopy study of aeschynite-(Y) and polycrase-(Y). *Canadian Mineralogist*, **42,** 1847-1857.
TOMAŠIĆ, N., GAJOVIĆ, A., BERMANEC, V., SU, D. S., RAJIĆ LINARIĆ, M., NTAFLOS, T. & SCHLOGL, R. (2006): Recrystallization mechanisms of fergusonite from metamict mineral precursors. *Physics and Chemistry of Minerals*, **33,** 145-159.
VANCE, E. R. & ROUTCLIFFE, P. (1976): Heat treatment of some metamict allanites. *Mineralogical Magazine*, **40,** 521-523.
VEGARD, L. (1916): LV. Results of crystal analysis.—III. *Philosophical Magazine Series 6*, **32,** 505-518.
WANG, A., HAN, J., GUO, L., YU, J. & ZENG, P. (1994): Database of Standard Raman Spectra of Minerals and Related Inorganic Crystals. *Applied Spectroscopy*, **48,** 959-968.
WANG, L. M., EBY, R. K., JANECZEK, J. & EWING, R. C. (1991): In situ TEM study of ion-beam-induced amorphization of complex silicate structures. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **59-60, Part 1,** 395-400.
WANG, L. M., WANG, S. X., EWING, R. C., MELDRUM, A., BIRTCHER, R. C., NEWCOMER PROVENCIO, P., WEBER, W. J. & MATZKE, H. (2000): Irradiation-induced nanostructures. *Materials Science and Engineering: A*, **286,** 72-80.
WANG, L. M., WANG, S. X., GONG, W. L., EWING, R. C. & WEBER, W. J. (1998): Amorphization of ceramic materials by ion beam irradiation. *Materials Science and Engineering: A*, **253,** 106-113.
WARTEWIG, S. (2005): Evaluating. *IR and Raman Spectroscopy*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 125-158.

WEBER, W. H., HASS, K. C. & MCBRIDE, J. R. (1993): Raman study of CeO_2: Second-order scattering, lattice dynamics, and particle-size effects. *Physical Review B Condensed Matter,* **48,** 178-185.

WEBER, W. J. (1990): Radiation-induced defects and amorphization in zircon. *Journal of Materials Research,* **5,** 2687-2697.

WHINSTON, C. (1996): X-ray methods, Chichester, John Wiley and Sons, 426.

WILLIAMS, D. B. & CARTER, C. B. (2009): Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science, Springer, 760.

ZHANG, M. & SALJE, E. K. H. (2001): Infrared spectroscopic analysis of zircon: Radiation damage and the metamict state. *Journal of Physics Condensed Matter,* **13,** 3057-3071.

ZHANG, M., SALJE, E. K. H., EWING, R. C., FARNAN, I., RÍOS, S., SCHLÜTER, J. & LEGGO, P. (2000a): Alpha-decay damage and recrystallization in zircon: evidence for an intermediate state from infrared spectroscopy. *Journal of Physics: Condensed Matter,* **12,** 5189-5199.

ZHANG, M., SALJE, E. K. H., FARNAN, I., GRAEME-BARBER, A., DANIEL, P., EWING, R. C., CLARK, A. M. & LEROUX, H. (2000b): Metamictization of zircon: Raman spectroscopic study. *Journal of Physics Condensed Matter,* **12,** 1915-1925.

POPIS SLIKA U TEKSTU

*Slika 1. Kristalna struktura minerala grupe epidota (prema **DOLLASE** (1971)* *4*

Slika 2. Uzorci u kivetama (A), te njihovo spuštanje u kanal reaktora (B) uz istovremeno mjerenje radioaktivnosti *19*

Slika 3. Primjer filtriranja HRTEM slike radi lakšeg uočavanja i izračuna d vrijednosti mrežnih ravnina; A – originalna HRTEM slika; B – Fourierova transformacija slike 3A; C – filtrirana Fourierova transformacija; D – inverzna Fourierova transformacija odnosno filtrirana HRTEM slika; E – filtrirani dio slike uklopljen u originalnu HRTEM sliku *33*

Slika 4. Usporedni difraktogrami uzorka ALN1 nežarenog te žarenog kroz 24 h na zraku na 400, 650, 800, 900 i 1050°C (CER – cerijanit; HEM – hematit; BRI – britholit; AN – anortit; QTZ - kremen) . *35*

Slika 5. Usporedni difraktogrami uzorka ALN1 nežarenog te žarenog kroz 24 h u inertnoj (N) i reduktivnoj (R) atmosferi na 650 i 800 °C; u slučaju žarenja u inertnoj atmosferi pri 650°C korištena su dva plina: N_2 (uzorak: ALN1_650_24_N_N_2) i Ar (uzorak: ALN1_650_24_N_Ar) (kratice vidi sliku 4) *36*

Slika 6. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka ALN1 kroz 2 h na 150, 200 i 250°C (kratice vidi sliku 4) *36*

Slika 7. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka ALN1 kroz 5 h na 150, 200 i 250°C (kratice vidi sliku 4) *37*

Slika 8. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka ALN1 kroz 24 h na 150 i 250°C (kratice vidi sliku 4) *37*

Slika 9. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka ALN1 kroz 4 h na 400, 600 i 800°C *38*

Slika 10. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka ALN1 kroz 24 h na 400, 600 i 800°C *38*

Slika 11. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka ALN1 kroz 4 i 24 h na 400, 600 i 800°C *39*

Slika 12. Usporedni difraktogrami uzorka ALN1 nežarenog te žarenog na 800°C kroz 24 h u inertnim uvjetima pri tlaku od 50MPa (ALN1_800_24_N_50MPa) *39*

Slika 13. Usporedni difraktogrami uzorka ALN2 nežarenog te žarenog kroz 24 h na zraku na 400, 650, 800, 900 i 1050°C (kratice vidi slike 4 i 13) *40*

Slika 14. Usporedni difraktogrami uzorka ALN2 nežarenog te žarenog kroz 24 h u inertnoj (N) i reduktivnoj (R) atmosferi na 650 i 800 °C (kratice vidi sliku 4) *40*

Slika 15. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka ALN2 kroz 2 h na 150, 200 i 250°C (kratice vidi slike 4 i 13) *41*

Slika 16. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka ALN2 kroz 5 h na 150, 200 i 250°C (kratice vidi sliku 13) *41*

Slika 17. Usporedni difraktogrami uzorka ALN3 nežarenog te žarenog kroz 24 h na zraku na 400, 650, 800, 900 i 1050°C (kratice vidi Slika 4 4) *42*

Slika 18. Usporedni difraktogrami uzorka ALN3 nežarenog te žarenog kroz 24 h u inertnoj (N) i reduktivnoj (R) atmosferi na 650 i 800 °C *42*

Slika 19. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka ALN3 kroz 2 h na 150, 200 i 250°C *43*

Slika 20. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka ALN3 kroz 5 h na 150, 200 i 250°C *43*

Slika 21. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka ALN3 kroz 24 h na 800°C *44*

Slika 22. Usporedni difraktogrami uzorka ALN4 nežarenog te žarenog kroz 24 h na zraku na 400, 650, 800, 900 i 1050°C (kratice vidi Slika 4) *45*

Slika 23. Usporedni difraktogrami uzorka ALN4 nežarenog te žarenog kroz 24 h u inertnoj (N) i reduktivnoj (R) atmosferi na 650 i 800 °C *45*

Slika 24. Usporedni difraktogrami uzorka ALN5 nežarenog te žarenog kroz 24 h na zraku na 650, 800, 900 i 1050°C (ATG – antigorit; ostale kratice vidi Slika 4) *46*

Slika 25. Usporedni difraktogrami uzorka ALN5 nežarenog te žarenog kroz 24 h u inertnoj (N) i reduktivnoj (R) atmosferi na 650 i 800 °C (kratice vidi sliku 4) *46*

Slika 26. Usporedni difraktogrami uzorka ALN6 nežarenog te žarenog kroz 24 h na zraku na 650, 800, 900 i 1050°C (kratice vidi sliku 4 i 24) *47*

Slika 27. Usporedni difraktogrami uzorka ALN6 nežarenog te žarenog kroz 24 h u inertnoj (N) i reduktivnoj (R) atmosferi na 650 i 800 °C (kratice vidi sliku 4) *47*

Slika 28. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka ALN6 kroz 24 h na 400, 600 i 800°C *48*

Slika 29. Usporedni difraktogrami uzorka ALN7 nežarenog te žarenog kroz 24 h na zraku na 400, 650, 800, 900 i 1050°C (kratice vidi sliku 4) *49*

Slika 30. Usporedni difraktogrami uzorka Aln7 nežarenog te žarenog kroz 24 h u inertnoj (N) i reduktivnoj (R) atmosferi na 650 i 800 °C (kratice vidi sliku 4) *49*

Slika 31. Usporedni difraktogrami uzorka ALN8 nežarenog te žarenog kroz 24 h na zraku na 400, 650, 800, 900 i 1050°C (BSN - bastnäsit; ostale kratice vidi slike 4 i 13) *50*

Slika 32. Usporedni difraktogrami uzorka ALN8 nežarenog te žarenog kroz 24 h u inertnoj (N) i reduktivnoj (R) atmosferi na 650 i 800 °C (kratice vidi sliku 4) *50*

Slika 33.Usporedni difraktogrami uzorka ALN9 nežarenog te žarenog kroz 24 h na zraku na 400, 650, 800, 900 i 1050°C (kratice vidi slike 4 i 13) *51*

Slika 34. Usporedni difraktogrami uzorka ALN9 nežarenog te žarenog kroz 24 h u inertnoj (N) i reduktivnoj (R) atmosferi na 650 i 800 °C (kratice vidi slike 4 i 13) *51*

Slika 35. Usporedni difraktogrami uzorka ALN10 nežarenog te žarenog kroz 24 h na zraku na 400, 650, 800, 900 i 1050°C (kratice vidi sliku 4) *52*

Slika 36. Usporedni difraktogrami uzorka ALN10 nežarenog te žarenog kroz 24 h u inertnoj (N) i reduktivnoj (R) atmosferi na 650 i 800 °C *52*

Slika 37. Usporedni difraktogrami uzorka ALN11 nežarenog te izloženog manjem i većem toku neutrona (Tablica 6)..... *53*

Slika 38. Usporedni difraktogrami uzorka EP1 nežarenog te žarenog kroz 24 h na zraku na 400, 650, 800, 900 i 1050°C (kratice vidi sliku 4) *53*

Slika 39. Usporedni difraktogrami uzorka EP1 nežarenog te žarenog kroz 24 h u inertnoj (N) i reduktivnoj (R) atmosferi na 650 i 800 °C *54*

Slika 40. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka EP1 kroz 2 h na 150, 200 i 250°C..... *54*

Slika 41. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka EP1 kroz 5 h na 150, 200 i 250°C..... *55*

Slika 42. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka EP1 kroz 24 h na 150 i 250°C..... *55*

Slika 43. Usporedni difraktogrami nežarenog te hidrotermalno tretiranog uzorka EP1 kroz 24 h na 800°C..... *56*

Slika 44. Usporedni IR spektri uzorka ALN1: (A) žarenih na zraku kroz 24 h na 400, 650, 800, 900 i 1050°C; (B) u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C; u slučaju žarenja u inertnoj atmosferi pri 650°C korištena su dva plina: N_2 (uzorak: ALN1_650_24_N_N_2) i Ar (uzorak: ALN1_650_24_N_Ar)..... *60*

Slika 45. Usporedni IR spektri uzorka ALN1: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 2 h na 150, 200 i 250°C..... *60*

Slika 46. Usporedni IR spektri uzorka ALN1: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 5 h na 150 i 200°C..... 61

Slika 47. Usporedni IR spektri uzorka ALN1: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 24 h na 150 i 250°C..... 61

Slika 48. Usporedni IR spektri uzorka ALN1: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 4 h na 400, 600 i 800°C..... 62

Slika 49. Usporedni IR spektri uzorka ALN1: nežarenog te hidrotermalno kroz 24 h na 400, 600 i 800°C..... 62

Slika 50. Usporedni IR spektri uzorka ALN1: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 4 i 24 h na 400, 600 i 800°C..... 63

Slika 51. Usporedni IR spektri uzorka ALN1: nežarenog te tretiranog u različitim uvjetima (žaren na zraku, hidrotermalno, u inertnim uvjetima pri 50 MPa, te u inertnim i reduktivnim uvjetima) kroz 24 h na 800°C..... 63

Slika 52. Usporedni IR spektri uzorka ALN2: (A) žarenih na zraku kroz 24 h na 400, 650, 800, 900 i 1050°C; (B) u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C..... 64

Slika 53. Usporedni IR spektri uzorka ALN2: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 2 h na 150, 200 i 250°C..... 64

Slika 54. Usporedni IR spektri uzorka ALN2: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 5 h na 150, 200 i 250°C..... 65

Slika 55. Usporedni IR spektri uzorka ALN3: (A) žarenih na zraku kroz 24 h na 400, 650, 800, 900 i 1050°C; (B) u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C..... 65

Slika 56. Usporedni IR spektri uzorka ALN3: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 2 h na 150, 200 i 250°C..... 66

Slika 57. Usporedni IR spektri uzorka ALN3: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 5 h na 150, 200 i 250°C..... 66

Slika 58. Usporedni IR spektri uzorka ALN3: nežarenog te tretiranog u različitim uvjetima (žaren na zraku, hidrotermalno, te u inertnim i reduktivnim uvjetima) kroz 24 h na 800°C 67

Slika 59. Usporedni IR spektri uzorka ALN4: (A) žarenih na zraku kroz 24 h na 400, 650, 800, 900 i 1050°C; (B) u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C..... 67

Slika 60. Usporedni IR spektri uzorka ALN5: (A) žarenih na zraku kroz 24 h na 400, 650, 800, 900 i 1050°C; (B) u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C..... 68

Slika 61. Usporedni IR spektri uzorka ALN6: (A) žarenih na zraku kroz 24 h na 400, 650, 800, 900 i 1050°C; (B) u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C 68

Slika 62. Usporedni IR spektri uzorka ALN6: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 2 h na 150, 200 i 250°C 69

Slika 63. Usporedni IR spektri uzorka ALN6: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 5 h na 150, 200 i 250°C 69

Slika 64. Usporedni IR spektri uzorka ALN6: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 24 h na 400, 600 i 800°C 70

Slika 65. Usporedni IR spektri uzorka ALN7: (A) žarenih na zraku kroz 24 h na 400, 650, 800, 900 i 1050°C; (B) u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C 70

Slika 66. Usporedni IR spektri uzorka ALN8: (A) žarenih na zraku kroz 24 h na 400, 650, 800, 900 i 1050°C; (B) u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C 71

Slika 67. Usporedni IR spektri uzorka ALN9: (A) žarenih na zraku kroz 24 h na 400, 650, 800, 900 i 1050°C; (B) u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C 71

Slika 68. Usporedni IR spektri uzorka ALN10: (A) žarenih na zraku kroz 24 h na 400, 650, 800 i 900°C; (B) u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C 72

Slika 69. Usporedni IR spektri uzorka ALN11: nežareni te izloženog manjem i većem toku neutrona . 72

Slika 70. Usporedni IR spektri uzorka EP1: (A) žarenih na zraku kroz 24 h na 400, 650, 800, 900 i 1050°C; (B) u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C 73

Slika 71. Usporedni IR spektri uzorka EP1: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 2 h na 150, 200 i 250°C 73

Slika 72. Usporedni IR spektri uzorka EP1: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 5 h na 150, 200 i 250°C 74

Slika 73. Usporedni IR spektri uzorka EP1: nežarenog te tretiranog u različitim uvjetima (žaren na zraku, hidrotermalno, te u inertnim i reduktivnim uvjetima) kroz 24 h na 800°C 74

Slika 74. Usporedni ramanski spektri za uzorak ALN1: nežaren, te žaren 24h na 400, 650 i 800°C na zraku 75

Slika 75. Usporedni ramanski spektri za uzorak ALN1: nežaren, te žaren u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C; u slučaju žarenja u inertnoj atmosferi pri 650°C korištena su dva plina: N_2 (uzorak: ALN1_650_24_N_N_2) i Ar (uzorak: ALN1_650_24_N_Ar) 76

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

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

Slika 78. Usporedni ramanski spektri uzorka ALN1: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 4 h na 400, 600 i 800°C *77*

Slika 79. Usporedni ramanski spektri uzorka ALN1: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 24 h na 400, 600 i 800°C *78*

Slika 80. Usporedni ramanski spektri uzorka ALN1: nežarenog te hidrotermalno kroz 4 i 24 h na 400, 600 i 800°C *78*

Slika 81. Usporedni ramanski spektri uzorka ALN1: nežarenog te tretiranog u različitim uvjetima (žaren na zraku, hidrotermalno, u inertnim uvjetima pri 50 MPa, te u inertnim i reduktivnim uvjetima) kroz 24 h na 800°C *79*

Slika 82. Usporedni ramanski spektri za uzorak ALN6: nežaren, te žaren 24h na 650 i 800°C na zraku *79*

Slika 83. Usporedni ramanski spektri za uzorak ALN6: nežaren, te žaren u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C *80*

Slika 84. Usporedni ramanski spektri uzorka ALN6: nežarenog te hidrotermalno tretiranih kroz 24 h na 400, 600 i 800°C *80*

Slika 85. Usporedni ramanski spektri za uzorak EP1: nežaren, te žaren 24h na 650 i 800°C na zraku *81*

Slika 86. Usporedni ramanski spektri za uzorak EP1: nežaren, te žaren u reduktivnim i inertnim uvjetima kroz 24 h na 650 i 800°C *81*

Slika 87. Usporedni ramanski spektri uzorka EP1: nežarenog te tretiranog u različitim uvjetima (žaren na zraku, hidrotermalno, u inertnim uvjetima pri 50 MPa, te u inertnim i reduktivnim uvjetima) kroz 24 h na 800°C *82*

Slika 88. Mössbauer spektri uzorka ALN1: nežarenog, žarenog na 400 i 650°C kroz 24 h, te hidrotermalno tretiranog na 150°C kroz 2, 5 i 24 h *83*

Slika 89. Reprezentativni EDS spektar uzorka ALN1 ..... *86*

Slika 90. HRTEM, BF i SAED slike uzorka ALN1_NEŽAREN *87*

Slika 91. HRTEM, BF i SAED slike uzorka ALN1_650_24 ..... *87*

Slika 92. HRTEM, BF i SAED slike uzorka ALN1_800_24 ..... *88*

Slika 93. EDS spektar uzorka na Slika 92B: zamjetno je odstupanje od uobičajenog sastava allanita *88*

Slika 94. HRTEM, BF i SAED slike uzorka ALN1_1050_24 ..... *89*

Slika 95. EDS spektar uzorka ALN1_1050_24 na slici Slika 94a *89*

Slika 96. EDS spektar uzorka ALN1_1050_24 na slici Slika 94b *90*

Slika 97. EDS spektar uzorka ALN1_1050_24 na slici Slika 94c *90*

Slika 98. EDS spektar uzorka ALN1_1050_24 na slici Slika 94d *91*

Slika 99. HRTEM, BF i SAED slike uzorka ALN1_150_2_H_2O *91*

Slika 100. HRTEM, BF i SAED slike uzorka: (a), (b), (c) ALN1_200_2_H_2O; (d), (e), (f) ALN1_250_2_H_2O *92*

Slika 101. HRTEM, BF i SAED slike uzorka: (a) i (b) ALN1_150_5_H_2O; (c) i (d) ALN1_200_5_H_2O; (e) i (f) ALN1_250_5_H_2O *93*

Slika 102. HRTEM, BF i SAED slike uzorka ALN1_400_4_H_2O *94*

Slika 103. HRTEM, BF i SAED slike uzorka ALN1_800_24_H_2O *95*

Slika 104. Reprezentativni EDS spektar uzorka ALN3 ..... *96*

Slika 105. HRTEM, BF i SAED slike uzorka ALN3_NEŽAREN *96*

Slika 106. HRTEM, BF i SAED slike uzorka ALN3_800_24 ..... *97*

Slika 107. HRTEM, BF i SAED slike uzorka: (a) i (b) ALN3_150_5_H_2O; (c) i (d) ALN3_200_5_H_2O; (e) i (f) ALN3_250_5_H_2O *98*

Slika 108. HRTEM, BF i SAED slike uzorka ALN3_800_24_H_2O; A3 i B3: slike dobivene filtriranjem A2 i B2 slika *99*

Slika 109. HRTEM, BF i SAED slike uzorka ALN6_NEŽAREN *100*

Slika 110. EDS spektar uzorka ALN6_NEŽAREN na slici Slika 109a *101*

Slika 111. EDS spektar uzorka ALN6_NEŽAREN na slici Slika 109b *101*

Slika 112. EDS spektar uzorka ALN6_NEŽAREN na slici Slika 109c *102*

Slika 113. EDS spektar uzorka ALN6_NEŽAREN na slici Slika 109d *102*

Slika 114. HRTEM, BF i SAED slike uzorka ALN6_800_24; C3 i E3 slike dobivene filtriranjem C2 i E2 slika *103*

Slika 115. Reprezentativni EDS spektar uzorka ALN6_800_24 na slici Slika 114a, b *104*

Slika 116. Reprezentativni EDS spektar uzorka ALN6_800_24 na slici Slika 114c, d, e i f *104*

Slika 117. HRTEM, BF i SAED slike uzorka ALN6_250_5_H_2O *105*

Slika 118. Reprezentativni EDS spektar uzorka ALN6_250_5_H_2O na slici Slika 117A *105*

Slika 119. Reprezentativni EDS spektar uzorka ALN6_250_5_H_2O na slici Slika 117B..... 106

Slika 120. Reprezentativni EDS spektar uzorka ALN6_250_5_H_2O na slici Slika 117C 106

Slika 121. Reprezentativni EDS spektar uzorka ALN6_250_5_H_2O na slici Slika 117D 107

Slika 122. HRTEM, BF i SAED slike uzorka ALN6_800_24_H_2O; C3 i C4 slike dobivene filtriranjem C2, a D3 filtriranjem D2 slike..... 107

Slika 123. Reprezentativni EDS spektar uzorka ALN6_800_24_H_2O..... 108

Slika 124. Reprezentativni EDS spektar uzorka EP1..... 108

Slika 125. HRTEM, BF i SAED slike uzorka EP1_NEŽAREN 109

Slika 126. HRTEM, BF i SAED slike uzorka EP1_800_24 109

Slika 127. HRTEM, BF i SAED slike uzorka: (a) i (b) EP1_150_5_H_2O; (c) - (f) EP1_250_5_H_2O . 110

Slika 128. TGA, DSC, te krivulja derivirane mase za uzorak ALN1 žaren na zraku 111

Slika 129. TGA, DSC, te krivulja derivirane mase za uzorak ALN2 žaren na zraku 112

Slika 130. TGA, DSC, te krivulja derivirane mase za uzorak ALN3 žaren na zraku 112

Slika 131. TGA, DSC, te krivulja derivirane mase za uzorak ALN4 žaren na zraku 113

Slika 132. TGA, DSC, te krivulja derivirane mase za uzorak ALN5 žaren na zraku 113

Slika 133. TGA, DSC, te krivulja derivirane mase za uzorak ALN6 žaren na zraku 114

Slika 134. TGA, DSC, te krivulja derivirane mase za uzorak ALN7 žaren na zraku 114

Slika 135. TGA, DSC, te krivulja derivirane mase za uzorak ALN8 žaren na zraku 115

Slika 136. TGA, DSC, te krivulja derivirane mase za uzorak ALN9 žaren na zraku 115

Slika 137. TGA, DSC, te krivulja derivirane mase za uzorak ALN10 žaren na zraku 116

Slika 138. TGA, DSC, te krivulja derivirane mase za uzorak ALN11 žaren na zraku 116

Slika 139. TGA, DSC, te krivulja derivirane mase za uzorak EP1 žaren na zraku 117

Slika 140. Ovisnost volumena jediničnih ćelija o temperaturi žarenja allanita na zraku..... 127

Slika 141. Ovisnost duljine c parametra jediničnih ćelija o temperaturi žarenja allanita na zraku .. 128

*Slika 142. Hiperfini parametri (centralni pomak i kvadripolno cijepanje) za uzorak ALN1, nežaren i žaren na zraku (na 400 i 650°C kroz 24 h), te usporedba i atribucija parametara prema navedenoj literaturi; 1 - **MALCZEWSKI & GRABIAS** (2008); 2 - **DOLLASE** (1973); 3 - **ŠKODA et al.** (2012); 4 - **NAGASHIMA & AKASAKA** (2010); 5 - **KARTASHOV et al.** (2002) 129*

Slika 143. Promjena veličine kristalita rekristaliziranih uzoraka u ovisnosti o temperaturi žarenja allanita na zraku..... 131

Slika 144. Promjena naprezanja u kristalnoj strukturi rekristaliziranih uzoraka u ovisnosti o temperaturi žarenja allanita na zraku..... 132

*Slika 145. Usporedni ramanski spektri uzoraka ALN1, ALN6 i EP1 žarenih na 800°C na zraku s netretiranim uzorcima ALN_RRUFF_MET (metamiktni uzorak) i ALN_RRUFF_KR (s neoštećenom kristalnom strukturom) iz RRUFF baze (**RRUFF**, 2015)..... 140*

Slika 146. Promjena veličine kristalita rekristaliziranih uzoraka u ovisnosti o temperaturi žarenja allanita u uvjetima inertne atmosfere..... 143

Slika 147. Promjena veličine kristalita rekristaliziranih uzoraka u ovisnosti o temperaturi žarenja allanita u uvjetima reduktivne atmosfere..... 143

Slika 148. Promjena naprezanja u kristalnoj strukturi rekristaliziranih uzoraka u ovisnosti o temperaturi žarenja allanita u uvjetima inertne atmosfere..... 144

Slika 149. Promjena naprezanja u kristalnoj strukturi rekristaliziranih uzoraka u ovisnosti o temperaturi žarenja allanita u uvjetima reduktivne atmosfere..... 144

Slika 150. Hiperfini parametri (centralni pomak i kvadripolno cijepanjenje) za hidrotermalno tretirani uzorak ALN1 na 150°C tijekom 2, 5 i 25 h, te usporedba i atribucija prema žarenim uzorcima na 400 i 650°C kroz 24 h..... 149

Slika 151. Usporedni difraktogrami uzorka ALN1: nežarenog i žarenog pri 0,1 MPa na zraku (ALN1_800_24), u uvjetima reduktivne (ALN1_800_24_R) i inertne atmosfere (ALN1_800_24_N), pri 50 MPa u uvjetima inertne atmosfere (ALN1_800_24_N_50MPa), te hidrotermalno tretiranog (ALN1_800_24_H_2O) pri temperaturi od 800°C tijekom 24 h..... 151

Slika 152. Usporedni difraktogrami uzorka ALN6: nežarenog i žarenog pri 0,1 MPa na zraku (ALN6_800_24), u uvjetima reduktivne (ALN6_800_24_R) i inertne atmosfere (ALN6_800_24_N), te hidrotermalno tretiranog (ALN6_800_24_H_2O) pri temperaturi od 800°C tijekom 24 h..... 152

Slika 153. Usporedni difraktogrami uzorka ALN3: nežarenog i žarenog pri 0,1 MPa na zraku (ALN3_800_24), u uvjetima reduktivne (ALN3_800_24_R) i inertne atmosfere (ALN3_800_24_N), te hidrotermalno tretiranog (ALN3_800_24_H_2O) pri temperaturi od 800°C tijekom 24 h..... 153

Slika 154. Usporedni difraktogrami uzorka EP1: nežarenog i žarenog pri 0,1 MPa na zraku (EP1_800_24), u uvjetima reduktivne (EP1_800_24_R) i inertne atmosfere (EP1_800_24_N), te hidrotermalno tretiranog (EP1_800_24_H_2O) pri temperaturi od 800°C tijekom 24 h..... 154

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

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

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

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

Slika 159. Dijagram ovisnosti širine vrpce 7 o temperaturi hidrotermalnog tretmana za uzorke ALN1 tretiran kroz 4 i 24 h, te uzorak ALN6 tretiran kroz 24 h..... 161

Slika 160. Dijagram ovisnosti širine vrpce 8 o temperaturi hidrotermalnog tretmana za uzorke ALN1 tretiran kroz 4 i 24 h, te uzorak ALN6 tretiran kroz 24 h..... 161

POPIS TABLICA U TEKSTU

*Tablica 1. Prihvaćeni članovi podgrupe allanita (podebljano) s prijedlozima naziva mogućih novih članova podgrupe (**ARMBRUSTER et al.**, 2006)* 5

Tablica 2. Popis istraživanih uzoraka s naznakom lokaliteta 16

Tablica 3. Popis eksperimenata žarenja na zraku, u inertnoj (N) i blago reduktivnoj (R) atmosferi po temperaturama (°C) (sivo osjenčani uzorci analizirani TEM-om) 17

Tablica 4. Popis eksperimenata hidrotermalnog tretmana na nižim temperaturama (150, 200 i 250 °C) tijekom 2, 5 i 24 h (sivo osjenčani uzorci analizirani su TEM-om) 18

Tablica 5. Popis eksperimenata hidrotermalnog tretmana na višim temperaturama (400, 600 i 800 °C) tijekom 4 i 24 h (sivo osjenčani uzorci analizirani su TEM-om) 19

Tablica 6. Oznaka uzoraka te doza neutronskog zračenja primijenjena na uzorke kroz 6 h 20

Tablica 7. Standardi i granice detekcije korišteni za analizu elektronskom mikrosondom 30

Tablica 8. Parametri jediničnih ćelija, te vrijednosti veličine kristalita i naprezanja u strukturi za istraživane uzorke allanita i REE-bogatog epidota 56

Tablica 9. Vrijednosti centralnog pomaka (CP; u mm/s) i kvadripolnog cijepanja (KC; u mm/s) za analizirane uzorke ALN1, te njihova atribucija; u zadnjem redu je prikazan omjer Fe^{3+} i Fe_{uk} 83

Tablica 10. Kemijski sastav uzoraka allanita analiziranih elektronskom mikrosondom 84

Tablica 11. Strukturne formule uzoraka allanita izračunate na temelju Σ (A+M+T) = 8 85

PRILOZI

PRILOG 1 – UZORAK ALN1

PRILOG 1.1. Usporedni difrakcijski podatci za uzorak ALN1 žaren u zraku, te u inertnim (N) i reduktivnim (R) uvjetima na različitim temperaturama; kurzivom su naznačeni podatci za difrakcijske maksimume allanita koji se preklapaju s drugim fazama

ALN1																			
NEŽAREN		400_24		650_24		650_24_N_N2		650_24_N_Ar		650_24_R		800_24		800_24_N		800_24_R		900_24	1050_24	hkl
d	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}			
								5,11	14			5,12	19	5,16	41	5,11	14			101
								4,67	59	4,67	16	4,66	27	4,67	24	4,66	24			110
																4,04	11			$\bar{2}01$
		3,67	9																	012
		3,49	84	3,54	55			3,53	27	3,54	27	3,53	36	3,53	28	3,53	35			$\bar{2}11$
3,34	93											3,33	33							210
												3,29	29							$\bar{2}12$
												3,22	49			3,25	17			201
						3,15	43			3,16	10	*3,13*	*86*	*3,14*	*30*	*3,14*	*36*			$\bar{2}03$
2,98	100	2,95	52	2,97	93	2,95	100			2,97	50	2,97	100	2,96	93	2,95	100			112
				2,95	100			2,95	79	2,95	100			2,95	100	2,94	67			$\bar{3}02$
2,93	96	2,91	39			2,92	41	2,94	100	2,92	26			2,95	89					$\bar{1}13$
				2,85	46	2,86	59	2,86	26			2,85	46	2,85	46	2,85	44			020
						2,86	56									2,81	18			211
										2,79	19									$\bar{2}13$
												2,73	75	2,74	37	2,73	41			021
				2,71	47	2,71	62	2,71	44	2,70	44	2,69	80	2,69	49	2,69	70			013
				2,62	46	2,63	40	2,63	29	2,64	28			2,62	25	2,62	32			$\bar{3}11$
						2,56	22	2,57	11			2,56	27	2,56	23	2,56	20			202
										2,44	20	2,44	21	2,44	23	2,44	23			310
				2,43	54			2,44	11											$\bar{2}21$
								2,33	18			2,33	23			2,33	22			$\bar{2}22$
										2,33	15			2,33	18					113
														2,20	19					122
								2,19	18	2,19	25					2,19	20			$\bar{1}23$
				2,18	56	2,18	7					2,17	32							$\bar{4}01$
														2,17	25	2,17	21			311
								2,14	21	2,15	24			2,15	26					221
												2,14	32	2,13	25	2,14	27			014
				2,13	17	2,13	28													$\bar{2}23$
												1,92	64	1,91	35	1,91	34			222
						1,90	35	1,91	23	1,90	24	1,90	54							123
				1,90	41									1,90	38					114
				1,65	43					1,65	30									231
						1,64	39	1,64	23					1,64	31					124
												1,64	57			1,64	24			$\bar{1}06$
				1,61	5															$\bar{3}25$
				1,48	25	1,47	24	1,47	11	1,47	9			1,47	19	1,48	11			034
												1,47	16							$\bar{3}34$
										1,43	11									314
						1,43	18					1,42	16	1,43	10	1,42	13			$\bar{1}26$
				1,42	22															215
						1,37	54													042

raspad na cerijanit, hematit, anortit i britholit

raspad na cerijanit, hematit, anortit, britholit i kremen

PRILOG 1.2. Usporedni difrakcijski podatci za uzorak ALN1 hidrotermalno tretiran na 150, 200 i 250°C kroz 2, 5 i 24 h; kurzivom su naznačeni podatci za difrakcijske maksimume allanita koji se preklapaju s drugim fazama

ALN1																		
NEŽAREN		150_2_H_2O		150_5_H_2O		150_24_H_2O		200_2_H_2O		200_5_H_2O		250_2_H_2O		250_5_H_2O		250_24_H_2O		hkl
d	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	
								3,57772	69,87					3,57103	24,49			012
		3,53066	48,42															$\bar{2}11$
3,33536	92,84			*3,34260*	*71,39*	*3,34379*	*100,00*	*3,33935*	*65,32*	*3,33043*	*81,09*	*3,34309*	*39,91*	*3,34825*	*100,00*			210
														3,08845	34,99			003
2,97569	100,00	2,98621	88,24	2,95644	100,00	2,94456	61,61	2,97587	93,19	2,96565	100,00	2,95868	100,00	2,94913	73,79	2,98364	71,15	112
				2,92722	40,92							2,94149	5949			2,93184	100,00	$\bar{3}02$
2,93191	96,28			2,89577	38,36			2,89845	91,50	2,90685	83,29			2,90044	60,43			$\bar{1}13$
		2,87652	100,00															020
								2,75409	86,72							2,75270	65,43	021
								2,69946	100,00	2,69552	55,93	2,68905	35,59	2,70062	52,08	2,69238	50,72	013
				2,65243	69,82									2,67797	50,98			$\bar{3}03$
														2,48885	30,06			$\bar{1}22$
												2,15554	34,86			2,14880	53,31	221
														2,13632	13,54			014
																		$\bar{2}23$
																2,12375	43,61	$\bar{3}14$
						1,65794	17,68									1,65712	70,27	$\bar{2}25$

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

ALN1																
NEŽAREN		400_4_H_2O		400_24_H_2O		600_4_H_2O		600_24_H_2O		800_4_H_2O		800_24_H_2O		800_24_N_50MPa		hkl
d	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	
		9,04638	100,00					9,26953	11,94	9,24601	20,44	9,27506	9,99	9,29040	16,30	001
		8,11218	88,18			8,10613	15,37	8,22084	7,17	8,12523	16,58	8,09874	11,16	8,07009	9,18	100
										8,04839	21,27	7,96933	16,16			$\bar{1}01$
										5,10642	8,03	5,11734	18,40	5,09622	10,23	101
						5,05277	10,32	5,03545	8,72	5,04724	7,60	5,02794	11,96	5,01496	11,48	$\bar{1}02$
						4,79344	3,50			4,88291	11,61	4,88964	5,58			011
				4,69573	14,22	4,68613	19,02	4,69485	15,60	4,69704	24,85	4,69868	15,70	4,69528	7,60	110
								4,67691	12,65	4,60476	12,38	4,60733	7,81	4,58819	6,43	002
						4,02380	13,14	4,04064	4,54	4,03353	8,97					200
						3,91357	5,60			3,99576	8,48	3,97657	7,95			$\bar{2}02$
										3,78354	10,58	3,78850	1,34			$\bar{1}12$
								3,61866	4,60			3,59373	11,29	3,60047	6,53	012
				3,54934	24,00	3,53770	36,14	3,53680	27,99	3,53382	47,12	3,53092	52,77	3,53593	15,83	$\bar{2}11$
										3,34907	4,71					$\bar{1}03$
3,33536	92,84							3,33119	10,98	3,31826	12,66	3,31742	13,62	3,31260	4,85	210
						3,25843	8,28					3,27136	7,44			$\bar{2}12$
								3,23161	16,28	3,24058	6,57	3,23946	9,91	3,23861	6,28	201
2,97569	100,00	2,96262	96,14			2,95049	42,12	2,93167	68,23					2,93890	100,00	112
		2,93634	47,40	2,93209	100,00	2,92805	100,00	2,92206	98,87	2,93766	20,74	2,92293	45,27	2,92293	41,24	$\bar{3}02$
2,93191	96,28	2,90900	77,79					2,92013	100,00	2,91924	100,00	2,91547	100,00	2,90992	52,18	$\bar{1}13$
				2,87542	43,86	2,88074	33,82	2,87811	45,79	2,88212	18,23	2,88200	28,15	2,88120	19,09	020
								2,81950	7,95			2,82368	9,83	2,82088	6,68	211
		2,72102	39,24	2,71342	72,42	2,70961	66,72	2,71051	67,97	2,71259	51,48	2,71059	53,23	2,71176	25,04	013
		2,65436	43,29	2,65589	32,40			2,64886	14,48			2,65225	9,11			$\bar{3}03$
		2,62653	24,77	2,62886	40,47	2,62981	38,58	2,62737	38,84	2,62632	27,33	2,62581	41,31	2,62710	16,39	$\bar{3}11$
						2,55869	15,40			2,55465	14,99	2,55348	12,20	2,55508	6,82	202
								2,54955	13,76	2,53314	9,16	2,53288	8,55			103
				2,52424	17,69	2,51754	13,00			2,50824	6,51					$\bar{1}04$
								2,50238	8,73	2,50237	10,10	2,50271	8,00	2,50434	4,26	$\bar{2}04$
				2,44502	5,61					2,44433	8,35	2,44228	7,07	2,44243	4,40	310
												2,41261	16,86	2,42040	4,33	$\bar{3}13$
						2,42383	17,54	2,42555	12,10	2,42069	10,96					$\bar{2}21$
										2,41571	12,84					$\bar{3}13$
										2,33625	8,93	2,33491	10,46	2,33426	4,45	$\bar{2}22$
						2,31283	3,69	2,32087	8,64					2,30137	3,96	113
										2,29871	11,71	2,29717	11,40			004
										2,28901	7,19					$\bar{3}04$
										2,20488	4,78	2,20728	4,35			122
						2,19082	18,66			2,19237	8,25	2,19219	12,46			$\bar{1}23$
								2,18853	1909	2,18362	18,76	2,18156	17,18	2,18431	6,77	$\bar{4}01$
				2,16717	25,31											311
		2,15093	6,90	2,15102	33,16			2,15070	20,10	2,15675	9,60	2,15268	19,45	2,15233	10,95	221
						2,14248	24,19	2,13671	32,97			2,13517	14,62	2,13557	7,35	014
								2,13072	24,78	2,13268	19,57					$\bar{2}23$
												2,12771	16,20	2,12093	2,59	$\bar{3}14$
				2,09095	13,57	2,09328	9,13	2,10251	15,44	2,10236	10,15	2,10095	8,29	2,10217	3,67	023
										2,06522	8,88					203
								2,06160	6,95	2,06032	8,27	2,06085	3,70	2,06354	2,62	$\bar{3}21$
												2,02098	4,35			$\bar{4}13$
										1,95134	3,43					$\bar{3}23$
										1,94169	4,56					213
								1,91343	11,44	1,91184	12,13	1,91527	5,22			222
				1,90481	9,49					1,90673	9,03	1,90892	5,32	1,90773	3,54	123
		1,89645	13,79			1,89580	16,82	1,89365	19,38	1,89179	13,76			1,89601	4,33	114
										1,89029	14,61	1,88908	11,42	1,88512	7,93	$\bar{2}24$
												1,87078	4,64			130
												1,79683	4,35			024
												1,79025	2,90			$\bar{1}32$
												1,77918	3,77	1,77887	1,69	$\bar{5}02$
								1,76752	4,03	1,76507	3,17	1,76591	5,56	1,76445	2,26	$\bar{2}31$
												1,73579	2,90			230
										1,70344	3,08	1,70568	3,99			$\bar{4}15$
										1,66717	14,05	1,66924	5,29			$\bar{1}33$
										1,65705	7,69	1,65740	3,19			$\bar{2}25$
		1,65279	42,62					1,65229	19,79	1,64957	9,89	1,65073	8,01			231
				1,64633	30,92	1,64279	25,06					1,64159	21,21	1,64196	7,28	124
								1,64063	31,43	1,63935	21,17	1,64024	25,29			$\bar{1}06$
								1,63576	25,44			1,63760	32,56			$\bar{4}24$
												1,63461	23,47			$\bar{5}14$
												1,61353	6,90			$\bar{3}25$
										1,60635	5,48	1,60660	11,72	1,60584	3,07	$\bar{3}32$
										1,58706	11,72	1,58667	7,80	1,58711	4,59	$\bar{4}06$
						1,55926	6,79			1,56439	1,41	1,55978	11,78	1,55787	3,29	412
										1,55833	6,55	1,55671	12,39	1,55057	1,05	$\bar{3}33$
												1,48293	2,90			331
						1,47007	9,32									$\bar{3}34$
										1,46675	4,75	1,46493	5,11	1,46812	2,61	323
				1,45803	10,17			1,45067	5,88			1,45871	3,77			$\bar{2}26$
				1,44286	10,40							1,44475	5,80	1,44415	3,31	$\bar{3}26$
						1,44093	8,01	1,43912	11,90	1,44148	6,25	1,44091	9,40	1,44026	4,76	040
										1,43753	6,95	1,43680	8,91			403
												1,41910	10,04			215
										1,41234	0,48	1,41462	6,26	1,41590	1,75	422
										1,41012	0,48					233
										1,38394	2,02	1,38235	2,61			$\bar{6}11$
												1,36321	2,07			$\bar{4}17$

PRILOG 2 – UZORAK ALN2

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

ALN2																		
NEŽAREN		400_24		650_24		650_24_N		650_24_R		800_24		800_24_N		800_24_R		900_24	1050_24	hkl
d	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}			
				8,07938	36,11													100
				5,07713	16,77					5,14711	23,26	5,12219	27,96	5,11204	26,51			101
												5,04856	24,23					$\bar{1}02$
								4,66128	13,49					4,66611	13,66			110
				4,63626	12,63					4,64700	19,29	4,63119	19,68					002
														4,01840	10,83			$\bar{2}01$
														3,78950	11,67			$\bar{1}12$
3,57881	66,67																	012
3,53961	33,33	3,54238	46,61	3,53945	31,27	3,51582	33,23	3,50726	19,17	3,50567	65,55	3,50691	40,78	3,50957	30,54			$\bar{2}11$
				3,50146	27,02					3,41426	6,52	3,44874	25,66	3,44616	33,54			102
												3,34848	22,64	3,34908	11,47			210
												3,28302	20,19	3,28631	13,20			$\bar{2}12$
										3,25243	50,30	3,25709	17,37	3,21232	29,53			201
										3,18670	*43,14*	*3,14307*	*32,52*	*3,17889*	*20,59*			$\bar{2}03$
												3,09840	29,45					030
				2,97940	31,01	2,93799	93,28	2,94134	82,34	2,95285	100,00	2,96152	59,28	2,95005	100,00			112
2,93661	42,86	2,94123	100,00	2,93420	100,00	2,93235	100,00	2,92303	100,00	2,93324	70,93	2,94376	100,00	2,93990	91,58			$\bar{3}02$
														2,92426	40,19			$\bar{1}13$
								2,86342	28,75									020
				2,84678	46,11	2,84935	46,49			2,83929	46,06	2,82995	22,25	2,84504	26,74			211
						2,79699	33,00			2,78141	16,72			2,79332	22,25			$\bar{2}13$
						2,75198	16,53	2,72796	26,83	2,73176	59,61	2,72614	54,69	2,75555	36,59			021
2,71923	35,71	2,72287	66,73	2,72115	47,40	2,71941	43,87	2,70733	38,70	2,70978	24,50	2,70891	39,56	2,72263	49,53			013
				2,68151	56,25	2,68500	50,48			2,67402	41,18	2,67543	46,86	2,67512	50,39			$\bar{3}03$
		2,61520	34,67	2,60794	41,57	2,61190	36,26	2,60787	11,24	2,60371	32,76	2,60421	32,36	2,61029	24,85			$\bar{3}11$
						2,57303	17,68					2,55122	17,74	2,54914	27,70			202
				2,54904	20,48	2,53624	23,86	2,53499	49,47	2,53630	25,57			2,53822	29,22			103
												2,47810	36,44	2,43416	20,17			310
				2,42350	28,17	2,42763	17,08			2,43207	27,08	2,43128	22,96	2,41831	11,82			$\bar{2}21$
				2,34207	3,34													$\bar{2}22$
								2,31332	8,99	2,32240	15,07			2,32595	15,56			113
		2,18272	49,93									2,17683	22,25					$\bar{4}01$
		2,16187	61,87	2,16743	25,73	2,16984	23,99	2,17004	24,50					2,16372	40,63			311
2,15418	26,19									2,16001	25,19	2,15887	22,22					221
						2,13016	17,50	2,13030	33,49					2,13400	19,47			$\bar{2}23$
				2,12730	25,95					2,12539	22,89	2,12914	31,64	2,12879	19,23			$\bar{3}14$
				2,05619	14,66													$\bar{3}22$
								1,92528	23,64	1,92694	26,03	1,91674	19,89	1,90920	16,23			222
		1,89181	23,39	1,89359	17,65	1,89484	24,45	1,89620	19,73	1,90195	28,79	1,89577	29,54	1,89469	27,88			114
												1,88672	27,00					$\bar{2}24$
						1,71022	18,50											$\bar{4}15$
												1,66858	17,81					$\bar{1}33$
								1,65602	33,73									$\bar{2}25$
		1,64673	33,76															124
				1,64037	35,17	1,63998	24,97	1,64294	31,48			1,63951	35,75					$\bar{1}06$
										1,63775	30,47			1,63835	19,81			$\bar{4}24$
												1,62949	28,17					033
				1,59586	14,30													115
												1,54376	7,81					421
								1,47154	15,74	1,46884	18,11	1,47138	12,24					$\bar{3}34$
												1,46626	18,62					323
						1,46323	14,23							1,46310	10,77			$\bar{6}04$
				1,43665	1,30													403
						1,42410	21,34	1,42145	15,42									$\bar{1}26$
										1,41801	10,45	1,41906	12,28	1,41623	15,71			215
												1,41602	11,87					422

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

raspad na cerijanit, hematit, anortit, britholit I kremen

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

ALN2														
NEŽAREN		150_2_H_2O		150_5_H_2O		200_2_H_2O		200_5_H_2O		250_2_H_2O		250_5_H_2O		hkl
d	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	*d*	I_{rel}	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	
3,57881	66,67	3,56286	12,23											012
3,53961	*33,33*			*3,55354*	*62,28*	*3,53107*	*83,30*	*3,55470*	*97,39*			*3,55199*	*78,24*	$\bar{2}$11
										3,45010	*100,00*	*3,45436*	*66,26*	102
		3,33894	*9,02*	*3,31932*	*46,79*					*3,34137*	*86,16*			210
				2,96541	100,00	2,93803	67,14					2,94859	98,45	112
2,93661	42,86	2,92820	21,05											$\bar{3}$02
						2,90127	100,00	2,91604	100,00	2,90342	86,67	2,90966	83,92	$\bar{1}$13
2,71923	35,71			2,70645	44,61			2,71451	86,69					013
												2,56505	100,00	202
2,15418	26,19							2,15338	29,43			2,15615	70,85	221
						2,14439	49,39							014
												1,89319	22,42	114
												1,65254	55,83	231

PRILOG 3 – UZORAK ALN3

PRILOG 3.1. Usporedni difrakcijski podatci za uzorak ALN3 žaren u zraku, te u inertnim (N) i reduktivnim (R) uvjetima na različitim temperaturama

ALN3																		
NEŽAREN		400_24		650_24		650_24_N		650_24_R		800_24		800_24_N		800_24_R		900_24	1050_24	hkl
d	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}			
9,51261	20,07			9,46548	63,19	9,36465	43,25			9,46905	35,58	9,42658	35,18	9,38135	34,42			001
8,18289	26,09	8,11227	53,90	8,13740	28,54					8,13819	20,19	8,12854	13,59					100
						7,97901	52,97											$\bar{1}01$
5,17834	19,33			5,13832	26,71	5,11154	18,25	5,12019	19,91	5,15879	24,84	5,12750	24,22	5,14164	30,49			101
										5,08613	17,99			5,08711	40,57			$\bar{1}02$
				4,90495	15,16					4,85840	16,50			4,85457	17,56			011
4,76910	17,43			4,67684	26,95	4,65806	34,39	4,66334	25,68									110
										4,63841	38,76	4,64662	33,12	4,64333	45,79			002
				4,02057	16,43													$\bar{2}01$
						4,03059	17,70	4,02405	15,76									200
										4,00188	21,22	4,01005	18,64	4,01688	12,52			$\bar{2}02$
										3,81943	12,00	3,80437	14,28					111
										3,78537	9,85			3,79812	23,05			$\bar{1}12$
3,60271	26,57											3,61185	11,01					012
3,55354	61,66	3,52540	36,59	3,51587	40,95	3,51696	29,00	3,51696	41,48	3,50394	56,80	3,50500	70,05	3,50811	62,99			$\bar{2}11$
3,26738	23,00					3,27435	11,52			3,26609	15,13	3,27233	19,24	3,27524	21,33			$\bar{2}12$
				3,23474	10,97	3,21952	26,29	3,23771	13,80									201
										3,20703	30,36	3,20819	25,17	3,21084	27,21			$\bar{2}03$
2,98564	95,43	2,97431	64,66	2,98805	96,67	2,96655	76,07	2,95224	100,00	2,96563	100,00	2,96622	100,00	2,96379	100,00			112
2,95245	100,00	2,94518	95,58	2,95137	100,00	2,95521	100,00	2,93802	90,78	2,93915	55,84	2,94381	73,81	2,94065	69,45			$\bar{3}02$
2,89927	46,40	2,92608	100,00	2,93642	94,87	2,93604	99,78											$\bar{1}13$
		2,90592	75,10	2,86972	23,12	2,86043	25,08	2,85221	28,51									020
		2,86417	46,61	2,83990	26,99			2,80508	19,73	2,83651	34,67	2,83874	40,50	2,83804	56,45			211
2,76107	42,12			2,80718	16,20					2,79211	28,12	2,79424	31,37	2,79450	36,68			$\bar{2}13$
2,72642	59,71			2,73378	28,64	2,73105	34,28	2,73064	31,89	2,73931	67,58	2,73783	40,15	2,73684	64,13			021
2,67520	26,33	2,71252	45,45	2,72895	28,47			2,68483	45,33			2,72664	33,06					013
2,63722	35,40			2,67986	49,72	2,68282	36,23			2,67011	50,13	2,66733	43,00	2,67438	67,01			$\bar{3}03$
		2,62231	31,00	2,60719	25,27	2,61279	41,20	2,61223	32,84			2,59986	27,23	2,60276	61,88			$\bar{3}11$
		2,56163	25,89			2,54896	36,71			2,59821	40,36							202
				2,55132	24,84			2,54780	36,84	2,54174	35,19	2,54239	26,99	2,54310	48,71			103
										2,53383	22,56							$\bar{1}04$
				2,43927	17,34	2,43267	20,36	2,43272	16,77	2,43386	26,29	2,44118	20,14					310
												2,43105	28,17	2,43384	34,55			$\bar{2}21$
												2,33693	8,29					$\bar{2}22$
						2,32993	15,96	2,32609	17,12	2,32329	18,36	2,32087	22,54	2,32587	17,75			113
										2,19548	10,65							$\bar{4}02$
														2,19182	16,01			$\bar{1}23$
		2,17750	15,93									2,17444	13,42					$\bar{4}01$
				2,16516	24,55	2,16551	42,63	2,16437	29,88	2,16670	24,95	2,16395	28,85					311
2,15299	19,57									2,15813	27,27			2,16292	35,36			221
		2,14394	15,93			2,14385	30,63			2,13783	25,17	2,13836	24,77	2,13518	34,99			014
				2,13056	23,68			2,13116	34,36									$\bar{2}23$
								2,12587	29,93			2,12559	16,71					$\bar{3}14$
										2,09852	11,03							023
										2,06685	7,14	2,06310	20,21					203
														2,06417	18,95			$\bar{3}21$
1,90862	17,2			1,90694	0,03					1,90855	28,11	1,90556	22,87	1,90739	38,80			123
		1,90267	21,03	1,89606	24,43	1,89765	19,77	1,89970	22,82	1,90042	23,80	1,89683	19,18	1,89815	25,94			114
										1,86401	12,02	1,86492	13,66	1,86656	14,43			130
										1,82620	1,43							401
										1,73964	13,91			1,73882	10,35			411
										1,71698	8,88	1,71782	12,01	1,71895	11,73			204
										1,67601	11,46			1,67730	0,05			132
												1,66340	16,34	1,65988	0,35			$\bar{2}25$
1,65186	26,71	1,65829	16,65									1,65106	15,28					231
				1,64949	34,08	1,64655	28,86					1,64462	20,18	1,64513	33,86			124
				1,64321	5,35			1,64214	20,01	1,64202	20,08	1,64075	20,29	1,63881	28,94			$\bar{1}06$
										1,63647	20,60							$\bar{4}24$
														1,63317	37,44			$\bar{5}14$
						1,62723	18,52			1,63064	25,29	1,62793	21,96					033
														1,62181	30,87			$\bar{2}16$
										1,60334	6,11			1,60073	12,22			$\bar{3}32$
												1,59892	13,56					115
										1,54338	6,02	1,54451	11,90	1,54445	8,63			421
						1,50923	1,22											$\bar{5}23$
						1,48206	6,02											331
												1,47290	6,44					034
				1,47139	12,00	1,46899	13,69	1,47091	13,54	1,46940	13,51	1,46944	14,19					$\bar{3}34$
												1,46737	12,54	1,47006	17,63			323
						1,42446	12,68											$\bar{1}26$
								1,41994	8,13	1,41926	15,99	1,42032	10,91	1,42035	15,57			215
														1,41856	16,53			422
						1,40478	5,39											233
										1,39413	8,31	1,39471	7,29	1,39589	9,86			$\bar{2}35$
										1,36868	6,18							$\bar{3}35$

raspad na cerijanit, hematit, i anortit

raspad na cerijanit, hematit, anortit i britholit

PRILOG 3.2. Usporedni difrakcijski podatci za uzorak ALN3 hidrotermalno tretiran na 150, 200 i 250°C kroz 2 i 5 h, te na 800°C kroz 24 h

ALN3																
NEŽAREN		150_2_H_2O		150_5_H_2O		200_2_H_2O		200_5_H_2O		250_2_H_2O		250_5_H_2O		800_24_H_2O		hkl
d	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	
9,51261	20,07			9,32951	64,71	9,33174	67,24							9,20862	25,32	001
8,18289	26,09					8,21866	38,18	8,16377	36,69			8,15208	39,28	8,07633	34,09	100
														7,94816	9,60	$\bar{1}01$
5,17834	19,33			5,13425	22,89	5,13839	40,01			5,13439	10,67	5,15128	22,67	5,09560	25,54	101
												4,97343	34,88	5,01250	6,91	$\bar{1}02$
		4,92526	23,81											4,87318	15,12	011
4,76910	17,43	4,72311	32,29	4,68478	15,44	4,70146	34,23	4,70061	39,21	4,70380	28,58	4,68918	29,49	4,67858	26,82	110
														4,59285	14,40	002
												4,06255	61,05	4,03930	15,80	200
														3,79685	4,31	$\bar{1}12$
3,60271	26,57	3,59171	31,24											3,58523	7,75	012
3,55354	61,66	3,54970	28,56	3,55440	38,17	3,54288	38,76	3,54410	29,31	3,54227	31,33	3,55784	30,15	3,51944	60,21	$\bar{2}11$
														3,30249	18,41	210
3,26738	23,00					3,26273	23,15			3,26429	22,84			3,27496	8,38	$\bar{2}12$
		3,24334	24,76					3,25602	21,58			3,25356	30,15	3,22854	31,34	201
2,98564	95,43	2,97426	63,26	2,97984	69,68	2,95782	97,68	2,97070	75,38	2,97751	43,44	2,95400	96,66			112
2,95245	100,00	2,93983	100,00	2,96051	71,02	2,93202	100,00	2,93057	100,00	2,94142	100,00	2,92908	100,00			$\bar{3}02$
2,89927	46,40	2,91777	87,13	2,93321	100,00	2,88872	50,71	2,88447	97,82	2,91750	89,51	2,92249	93,92	2,91390	100,00	$\bar{1}13$
		2,88647	49,88	2,87346	44,19			2,86980	35,38	2,88154	49,58	2,86757	55,28	2,86931	37,01	020
				2,84663	20,45			2,83497	41,56	2,85746	29,10			2,81316	24,41	211
2,76107	42,12															$\bar{2}13$
2,72642	59,71	2,73009	50,01	2,74335	40,25					2,72420	55,31	2,75602	43,33			021
2,67520	26,33			2,71683	49,88	2,72036	64,17	2,72010	39,10	2,71363	49,55	2,71684	63,92	2,69897	90,25	013
2,63722	35,40			2,66598	36,59	2,66294	29,16	2,65361	38,74							$\bar{3}03$
		2,62791	42,81	2,62914	36,35	2,62537	60,83	2,62750	58,14	2,62651	78,45	2,63461	42,77	2,61687	56,88	$\bar{3}11$
				2,55880	41,88	2,56078	27,46					2,57048	19,59	2,54517	25,64	202
														2,49439	9,47	$\bar{2}04$
														2,41187	16,88	$\bar{3}13$
												2,33661	31,37			$\bar{2}22$
														2,32713	10,89	113
														2,29329	9,17	$\bar{2}14$
												2,18703	30,73			$\bar{1}23$
				2,18073	16,95			2,18338	35,53	2,17997	24,80			2,17367	33,99	$\bar{4}01$
						2,17177	43,08									311
2,15299	19,57	2,15901	24,54	2,15189	24,43			2,15673	31,34			2,16114	34,09			221
										2,14444	24,63	2,14812	41,19	2,14092	21,78	014
						2,13157	25,39									$\bar{2}23$
														2,12692	17,02	$\bar{3}14$
														2,09420	11,47	023
								2,06796	22,22							203
														2,05482	14,24	$\bar{3}22$
				1,90897	17,70			1,91061	12,76							222
1,90862	17,2													1,90348	15,81	123
		1,90004	15,66			1,90164	18,72			1,89752	14,10	1,90118	16,25			114
				1,88988	18,70									1,88744	11,51	$\bar{2}24$
														1,88282	15,57	312
														1,75922	6,89	$\bar{2}31$
														1,72124	4,48	$\bar{4}23$
														1,66343	11,86	$\bar{1}33$
										1,65660	24,12					$\bar{2}25$
1,65186	26,71							1,65471	25,09							231
		1,64913	20,19	1,64361	18,59	1,64794	22,48			1,64564	20,59			1,64700	19,47	124
												1,63933	20,80			$\bar{1}06$
														1,63714	41,22	$\bar{4}24$
														1,62907	30,54	033
														1,60462	7,31	$\bar{3}32$
														1,59821	6,26	115
														1,58387	10,32	$\bar{4}06$
														1,55252	12,26	025
														1,46024	4,59	$\bar{2}26$
				1,43542	3,08									1,43273	9,13	403
														1,40840	6,74	233
														1,37858	3,63	$\bar{1}35$
														1,35394	2,62	026
														1,31850	2,88	$\bar{6}23$

PRILOG 4 – UZORAK ALN4

PRILOG 4.1. Usporedni difrakcijski podatci za uzorak ALN4 žaren u zraku, te u inertnim (N) i reduktivnim (R) uvjetima na različitim temperaturama; kurzivom su naznačeni podatci za difrakcijske maksimume allanita koji se preklapaju s drugim fazama

ALN4																		
NEŽAREN		400_24		650_24		650_24_N		650_24_R		800_24		800_24_N		800_24_R		900_24	1050_24	hkl
d	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}			
												8,02896	16,38					$\bar{1}01$
				5,11573	17,27	5,11237	18,55	5,08795	14,91	5,15737	13,72	5,10106	25,52	5,13841	10,86			101
										5,09553	22,68							$\bar{1}02$
												4,82390	5,21					011
								4,66678	19,13	4,65550	23,04							110
				4,65421	23,40							4,63615	37,40	4,62997	27,71			002
				3,93021	3,12			4,02671	11,16	4,02204	9,61	4,01133	15,27	4,02408	6,49			$\bar{2}02$
												3,79297	10,80					$\bar{1}12$
3,56752	24,50																	012
		3,54998	33,13	3,51654	34,65	3,51790	32,54	3,51502	31,05	3,51457	45,39	3,50403	42,12	3,50775	30,33			$\bar{2}11$
								3,28136	12,92	3,27425	16,40							$\bar{2}12$
		3,21379	28,52	3,20946	9,15	3,23621	17,63	3,22389	22,57	3,21555	35,69	3,21813	16,45	3,20691	12,12			201
										3,14297	*29,85*	3,15319	8,69					$\bar{2}03$
2,95507	25,22	2,96792	82,60	2,94468	100,00			2,95646	45,67	2,96399	100,00	2,95292	100,00	2,95120	100,00			112
2,92437	99,47	2,94351	100,00			2,93699	91,01	2,94464	71,55	2,93793	53,32	2,93858	97,32	2,91363	21,06			$\bar{3}02$
				2,91308	58,00	2,93159	100,00	2,92858	100,00									$\bar{1}13$
		2,85865	48,25															020
				2,84498	41,48	2,85399	31,63	2,84558	22,55	2,84437	36,38	2,83599	39,63	2,83783	61,47			211
				2,79951	16,67	2,80487	21,32			2,79618	21,87	2,78744	20,70					$\bar{2}13$
		2,73953	53,48											2,73683	25,97			021
2,71883	63,67	2,69921	56,48	2,72276	34,56	2,71598	43,50	2,69826	14,27	2,73631	33,73	2,72830	43,45	2,72804	48,66			013
				2,68149	44,70	2,68074	38,94	2,67028	14,05	2,67512	62,10	2,67422	50,71	2,67446	62,77			$\bar{3}03$
				2,61253	31,66	2,62298	27,78	2,61487	29,14	2,60528	27,49			2,60669	36,01			$\bar{3}11$
								2,54707	24,11			2,60210	27,98					202
				2,54572	22,65	2,54379	35,90	2,53034	12,61	2,54442	29,54	2,54453	30,50	2,54219	53,08			103
						2,52341	28,28											$\bar{1}04$
				2,43770	16,36					2,44036	21,42							310
				2,42665	33,78	2,42615	15,64	2,42209	18,52			2,43026	19,83	2,42795	14,55			$\bar{2}21$
										2,33631	6,90							$\bar{2}22$
				2,32423	14,56	2,32527	10,95	2,32186	15,09			2,32267	15,16	2,32372	19,03			113
										2,19924	19,30			2,19305	14,11			$\bar{1}23$
				2,17042	21,32	2,17016	30,81	2,17458	28,86	2,16260	39,49	2,16387	28,27					311
		2,15254	33,14											2,15435	30,28			221
								2,13868	25,08	2,14479	22,95	2,13517	19,93					014
				2,13384	29,47									2,13283	36,06			$\bar{2}23$
2,12681	92,54					2,12937	27,42											$\bar{3}14$
2,09667	100,00																	023
				2,07202	8,23													203
								2,06007	11,32	2,06079	11,61							$\bar{3}21$
										1,90948	30,79							222
				1,89501	18,22	1,89415	23,82	1,89361	19,40	1,89702	28,09	1,89900	26,87	1,89913	24,17			114
										1,74070	11,50							411
												1,72580	9,06	1,72463	12,88			$\bar{4}23$
				1,72076	8,10													204
										1,66964	12,29							$\bar{1}33$
1,66092	31,62													1,65563	26,05			$\bar{2}25$
		1,64686	16,32			1,64562	33,26											124
				1,64204	24,22			1,64288	37,29	1,63902	42,91	1,63836	29,68	1,64057	32,54			$\bar{1}06$
								1,62593	24,60									$\bar{2}16$
										1,60753	12,11							$\bar{3}31$
						1,59345	6,68	1,59414	19,00			1,59850	11,54					115
				1,54840	7,33			1,54564	6,95	1,54283	7,93	1,54591	7,73	1,54621	9,54			421
				1,47001	14,82	1,47088	11,35			1,47170	16,19	1,47009	16,99	1,46826	14,72			$\bar{3}34$
								1,46559	6,81									$\bar{6}04$
				1,45921	6,32													$\bar{2}26$
								1,42366	11,87									$\bar{1}26$
				1,42137	17,76					1,42167	15,86	1,41907	15,95	1,41955	24,10			215
						1,41531	10,17	1,41147	8,43									422
														1,40227	7,72			$\bar{3}17$
				1,40019	7,87													$\bar{2}17$

raspad na cerijanit, hematit, anortit i britholit

raspad na cerijanit, hematit, anortit, britholit i kremen

PRILOG 5 – UZORAK ALN6

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

ALN6									
600_24_H_2O		800_24_H_2O		hkl	600_24_H_2O		800_24_H_2O		hkl
d	I_{rel}	*d*	I_{rel}		*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	
		9,18277	26,64	001			2,20373	5,73	122
		8,07758	69,24	100	2,17855	20,59	2,17181	19,49	$\bar{4}01$
7,90737	19,74	7,92617	48,30	$\bar{1}01$			2,16004	14,05	311
		5,09612	18,01	101			2,14649	21,49	221
		4,99120	10,29	$\bar{1}02$	2,12785	34,52	2,12568	24,44	$\bar{2}23$
		4,86943	9,43	011	2,09243	17,03	2,09670	14,04	023
4,66249	29,18	4,67629	23,16	110			2,05826	7,48	$\bar{3}21$
		4,04269	7,28	200			2,04546	4,96	$\bar{3}22$
		3,96607	5,39	$\bar{2}02$			1,93814	5,82	213
		3,79933	3,80	111			1,90412	9,18	123
		3,77032	5,71	$\bar{1}12$	1,88126	15,79	1,87784	10,94	$\bar{4}14$
		3,59947	9,43	012			1,78698	4,11	$\bar{1}32$
3,51993	34,39	3,52197	29,22	$\bar{2}11$			1,77082	7,87	$\bar{5}03$
3,29758	0,66	3,30892	9,07	210			1,75876	7,18	$\bar{2}31$
		3,23314	10,16	201			1,70740	2,99	$\bar{4}15$
		2,91873	52,90	112	1,66968	11,87	1,66656	4,84	$\bar{1}33$
2,93700	59,89	2,91474	70,88	$\bar{3}02$			1,64697	5,37	231
2,91311	100,00	2,90722	100,00	$\bar{1}13$			1,63394	8,59	$\bar{1}06$
2,86878	73,38	2,87227	48,39	020	1,63088	20,80	1,62853	9,58	$\bar{5}14$
2,69964	85,97	2,70743	54,16	013	1,61574	12,33			$\bar{3}25$
2,61971	49,54	2,61591	42,16	$\bar{3}11$			1,58016	4,58	$\bar{4}06$
		2,54696	16,33	202			1,55615	6,91	412
2,52305	22,03	2,53038	28,10	103			1,55409	8,47	$\bar{3}33$
		2,49237	10,10	$\bar{1}22$	1,48262	1,85	1,48256	8,78	331
2,40774	3,18	2,40659	6,70	$\bar{3}13$			1,45838	2,74	$\bar{6}04$
		2,31880	5,41	113	1,43660	8,51	1,43584	8,29	403
		2,29142	6,54	004			1,40866	3,55	422
		2,28365	14,54	$\bar{2}14$			1,35984	3,09	502
2,28481	10,59	2,27846	15,58	$\bar{3}04$					

PRILOG 6 – UZORAK ALN8

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

ALN8																		
NEŽAREN		400_24		650_24		650_24_N		650_24_R		800_24		800_24_N		800_24_R		900_24	1050_24	hkl
d	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}			
								5,08408	46,22			5,09130	26,34	5,09081	23,54			101
4,92371	70,51																	$\bar{1}02$
				4,63904	24,85	4,64125	28,65	4,61671	21,18	4,62732	33,79			4,63284	13,97			002
		4,48191	16,13	4,49070	25,60	4,49906	31,14	4,50340	41,42			4,48625	29,67	4,48595	26,73			$\bar{2}01$
								4,01483	30,88									$\bar{2}02$
								3,79406	30,88									$\bar{1}12$
3,57768	*75,15*					3,58436	3,64											012
3,55550	*86,16*	3,52929	32,14	3,50185	25,13	3,50698	60,61	3,50248	53,54	3,49815	33,43	3,49243	50,93	3,49929	55,90			$\bar{2}11$
3,33707	68,12	3,34209	100,00	3,34513	47,77	3,34178	85,58	3,33834	100,00	3,34558	40,36	3,34644	45,91	3,34447	68,24			210
3,23695	24,05	3,21787	65,89							3,25446	34,66	3,26115	27,91	3,25619	42,20			201
		3,20402	*71,63*	*3,15714*	*72,47*	*3,16541*	*100,00*	*3,16145*	*91,26*	*3,14639*	*100,00*	*3,15116*	*100,00*	*3,15467*	*94,27*			$\bar{2}03$
				2,95617	45,29	2,95224	58,16	2,94116	72,43	2,95872	88,87			2,95254	100,00			112
		2,93347	54,27	2,93392	58,49	2,93158	72,52	2,92691	99,98	2,93784	59,00	2,94581	84,82	2,93310	64,14			$\bar{3}02$
2,90540	100,00																	$\bar{1}13$
2,87756	69,48																	020
				2,82936	16,82	2,82939	22,52	2,83618	19,98	2,83343	25,35	2,82558	26,94	2,84045	33,95			211
				2,77666	100,00					2,78091	25,37			2,79061	15,22			$\bar{2}13$
2,70600	25,62	*2,70035*	*28,74*	*2,72720*	*24,01*	*2,72853*	*43,70*	*2,72459*	*40,11*	*2,73290*	*54,31*	*2,72549*	*51,73*	*2,72708*	*52,35*			013
				2,67269	29,82	2,67463	44,79	2,67267	55,24	2,66660	40,73	2,66412	45,83	2,66995	51,30			$\bar{3}03$
		2,60050	7,09			2,60284	33,22											$\bar{3}11$
		2,56248	24,04	2,59935	26,24			2,60288	49,73	2,59331	24,10	2,59350	34,95					202
				2,53811	9,86	2,53913	16,89											103
								2,53041	13,09	2,51859	22,91	2,53014	33,79	2,53175	22,50			$\bar{1}04$
								2,41795	21,50	2,43248	16,03	2,42920	24,24	2,43043	18,68			$\bar{2}21$
										2,32470	10,96							113
		2,16790	6,40			2,16639	18,09											311
				2,15100	13,00			2,15392	21,34	2,15706	12,64	2,15524	27,59	2,16035	40,91			221
						2,13647	17,88	2,14119	22,73					2,13506	13,81			014
										2,13007	23,47	2,12749	19,23					$\bar{3}14$
2,06833	24,78																	203
2,03577	28,20																	$\bar{2}05$
								1,94900	31,39									213
				1,94209	*24,27*	*1,93671*	*27,95*	*1,93285*	*29,22*	*1,92842*	*36,05*	*1,92970*	*28,78*	*1,92896*	*31,51*			222
1,90627	*22,02*																	123
				1,89685	6,52	1,89847	19,71	1,89350	22,58	1,89715	24,32			1,89783	29,27			114
1,88801	14,82											1,89412	30,96					$\bar{2}24$
						1,65841	*26,94*					1,65693	26,33					$\bar{2}25$
		1,65413	27,68															231
				1,64798	*14,94*			*1,64626*	*27,05*	*1,64602*	*25,82*			1,64819	21,86			124
												1,63799	*31,61*	*1,63751*	*37,52*			$\bar{4}24$
														1,54093	11,41			421
										1,46735	17,18	1,46313	8,39	1,46519	9,74			$\bar{6}04$
														1,41783	11,89			215

raspad na cerijanit, hematit, anortit i britholit

raspad na cerijanit, hematit, anortit, britholit i kremen

PRILOG 7 – UZORAK ALN9

PRILOG 7.1. Usporedni difrakcijski podatci za uzorak ALN9 žaren u zraku, te u inertnim (N) i reduktivnim (R) uvjetima na različitim temperaturama; kurzivom su naznačeni podatci za difrakcijske maksimume allanita koji se preklapaju s drugim fazama

ALN9																		
NEŽAREN		400_24		650_24		650_24_N		650_24_R		800_24		800_24_N		800_24_R		900_24	1050_24	hkl
d	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}			
9,28855	19,01	9,23410	22,80	9,38075	24,64	9,32021	28,52	9,27393	21,44	9,38503	29,50	9,38688	20,80	9,37818	15,99			001
8,07153	40,27	8,07212	32,26									8,05406	4,32					100
		7,94845	21,86	8,02606	17,46	8,01388	16,65	8,03157	23,00	8,06734	5,19			8,02478	9,70			$\bar{1}01$
5,10259	20,07	5,09980	16,68	5,13567	32,78	5,12066	22,32	5,08479	30,82	5,14623	32,44	5,14477	27,72	5,13479	23,12			101
				5,07880	29,40	5,08192	41,11			5,07566	20,06	5,07033	17,86	5,07376	20,47			$\bar{1}02$
4,88782	28,83	4,86982	13,06									4,83965	8,19					011
4,67332	16,47	4,67650	15,35			4,66518	16,49			4,67934	11,55	4,68021	14,21	4,67526	13,48			110
				4,63315	30,74	4,63296	43,28	4,63641	41,58	4,61982	33,91	4,62231	31,24	4,62174	28,98			002
		4,03593	11,20															200
		3,99069	5,98	3,99955	37,79	4,00278	29,22	4,00687	24,77	3,99256	28,17	3,99105	28,96	3,99226	22,70			$\bar{2}02$
										3,80920	9,74	3,80622	7,01					111
				3,79596	10,31	3,79044	19,76	3,79147	13,58	3,77700	10,38	3,77743	11,91	3,79116	11,24			$\bar{1}12$
				3,60437	10,08					3,61139	7,76	3,60720	9,73	3,60394	9,54			012
3,53461	*90,21*	3,52177	55,73	3,49964	64,01	3,50175	82,28	3,50186	67,55	3,49517	56,54	3,49464	59,34	3,49514	50,86			$\bar{2}11$
										3,34211	*49,20*							210
		3,23519	53,30			3,26926	27,76	3,26059	17,73	3,25816	19,83	3,25119	20,97	3,25962	16,12			$\bar{2}12$
3,26008	11,20	3,21960	32,21	3,20991	31,76	3,20656	54,00	3,20908	45,56	3,19919	45,00	3,20086	39,76	3,20028	36,17			201
3,15466	32,41	3,15603	43,95	*3,17300*	*54,86*	*3,15460*	*47,72*	*3,16224*	*35,38*	*3,16787*	*26,73*	*3,15702*	*33,42*	*3,16316*	*26,30*			$\bar{2}03$
				2,95683	96,67			2,95060	64,65	2,95942	100,00	2,95846	100,00	2,95509	100,00			112
2,93652	63,23	2,94022	34,48			2,95423	92,43	2,94265	91,77	2,93220	54,61	2,93154	49,95	2,93083	45,32			$\bar{3}02$
2,92306	100,00	2,92202	85,42	2,93243	79,10	2,93278	100,00	2,92889	100,00									$\bar{1}13$
2,87475	78,40	2,87310	36,47															020
		2,81518	8,94	2,83384	41,88	2,83978	42,00	2,84248	32,31	2,83061	35,28	2,83127	31,16	2,83119	34,01			211
				2,79059	31,69	2,79277	39,75	2,79364	27,34	2,78494	22,39	2,78598	25,72	2,78675	21,49			$\bar{2}13$
2,71093	50,49	2,70589	55,28	*2,73443*	*49,53*	*2,72909*	*53,95*	*2,72272*	*38,34*	*2,73500*	*54,42*	*2,73501*	*54,33*	*2,73229*	*50,10*			013
				2,66897	64,01	2,67140	70,34	2,67385	61,31	2,66307	69,55	2,66357	55,63	2,66445	51,58			$\bar{3}03$
2,62471	54,86	2,62016	50,78	2,59895	38,66	2,60162	56,88	2,60132	49,32	2,59451	36,47	2,59422	38,23	2,59563	31,40			$\bar{3}11$
2,55565	27,47	2,55126	38,26	2,56592	9,52	2,54064	60,61			2,57417	19,33	2,57254	19,48	2,56799	16,91			202
		2,54917	33,64	2,54029	40,94			2,53991	46,91	2,53771	44,80	2,53718	40,04	2,53721	35,57			103
2,51212	13,87																	$\bar{1}04$
		2,43702	5,65							2,43088	26,42			2,42851	25,02			310
2,42351	12,77					2,42694	37,15					2,43016	26,21					$\bar{2}21$
		2,41419	13,95	2,42976	28,68			2,42266	30,08									$\bar{3}13$
2,33665	8,47	2,33260	9,47			2,32122	22,93					2,34085	7,97	2,33385	4,23			$\bar{2}22$
				2,32080	13,66			2,32039	25,79	2,31869	9,66	2,31761	15,79	2,31694	17,27			113
2,30084	6,91																	004
		2,29334	6,58															$\bar{2}14$
														2,19084	10,12			$\bar{1}23$
2,17977	26,17	2,17649	30,47			2,19128	14,52	2,18874	17,64			2,18870	5,43					$\bar{4}01$
																		311
2,15680	20,90	2,14754	17,34	2,15865	68,18	2,16026	65,49	2,16066	62,07	2,15508	41,80	2,15488	41,63	2,15600	39,16			221
2,13856	21,05																	014
		2,12875	19,38	2,13723	12,78	2,13088	35,46	2,13268	33,91	2,13415	23,67	2,13369	20,87	2,13271	18,62			$\bar{2}23$
								2,12975	42,28	2,12002	9,67	2,12066	14,66	2,12111	11,81			$\bar{3}14$
2,10393	9,52	2,09945	6,48	2,09683	13,26	2,09670	11,21	2,09367	13,91	2,09666	7,78	2,09661	11,02	2,09626	4,84			023
								2,05886	16,37									203
		2,06061	7,56	2,06171	14,61	2,06123	15,86			2,06062	13,95	2,06138	13,38	2,06030	13,28			$\bar{3}21$
2,04883	11,25																	$\bar{3}22$
						1,96175	8,68											320
												1,95283	6,15					$\bar{3}23$
		1,93937	10,83	1,94785	15,90	1,95064	19,54	*1,93672*	*17,96*	*1,93970*	*11,25*	*1,93541*	*12,57*	*1,93896*	*9,94*			213
1,91069	10,86													1,93066	16,15			222
						1,89953	24,09			1,90330	27,62	1,90313	21,76	1,90162	19,84			123
1,89528	16,25			1,90034	18,54													114
		1,89046	13,45			1,89308	31,19	1,89564	31,56			1,88988	11,20	1,88887	12,16			$\bar{2}24$
										1,88847	11,64							312
				1,86530	6,47	1,86637	11,09	1,86745	12,78	1,86219	10,41	1,86226	9,20	1,86316	10,52			130
				1,81715	8,98													321
				1,77019	6,44													$\bar{5}03$
										1,76853	5,23	1,76971	4,47					$\bar{2}31$
				1,73640	8,41					1,73652	10,78	1,73626	11,53					411
														1,73449	8,45			230
				1,71536	9,43	1,71820	11,98			1,71577	10,85	1,71610	11,05	1,71403	10,59			204
								1,71329	6,10									$\bar{4}15$
										1,67778	11,65							223
1,67105	12,76					1,67223	15,73	1,67083	13,28			1,67555	12,96	1,67472	11,96			$\bar{1}33$
				1,66601	20,46	1,66007	26,21	1,66011	23,97	1,65814	17,65	1,65857	15,64	*1,65737*	*12,43*			$\bar{2}25$
1,64460	15,79	1,64655	19,23	*1,64457*	*27,60*													124
		1,64112	21,16			*1,63904*	*36,49*	*1,63914*	*35,18*	*1,64404*	*14,50*	*1,64454*	*14,92*	1,64318	17,96			$\bar{1}06$
										1,63119	27,41	1,63071	27,29	1,63198	21,96			$\bar{5}14$
				1,62284	15,12	1,62064	14,84			1,62364	15,80	1,62257	16,36	1,62032	15,59			$\bar{2}16$
								1,61727	12,88									$\bar{3}25$
		1,61206	6,52															$\bar{3}31$
										1,59967	5,86	1,60101	4,53					$\bar{3}32$
1,58849	7,11			1,59589	7,09	1,59280	11,90	1,59290	12,42					1,59875	7,35			115
		1,58355	4,40											1,58480	4,07			$\bar{4}06$
1,55908	7,02																	412
				1,54189	16,18	1,54391	17,56	1,54418	20,03	1,54094	8,10	1,54099	12,94	1,54119	9,64			421
1,47012	5,32																	$\bar{3}34$
		1,46612	4,55	1,46713	20,77	1,46645	21,43			1,46712	26,03	1,46699	17,05	1,46633	17,68			323
								1,46535	18,82									$\bar{6}04$
1,43912	9,28	1,43649	5,81															403
				1,41821	13,30	1,41959	16,76	1,41955	12,03	1,41668	9,46	1,41671	8,97	1,41710	9,17			215
								1,39714	10,71									$\bar{2}17$
				1,39560	10,08	1,39710	11,81			1,39351	7,84	1,39340	9,41	1,39373	9,43			$\bar{2}35$
												1,37847	3,19	1,37875	4,20			$\bar{1}35$
						1,37368	6,38											042
												1,36613	7,23	1,36755	3,97			$\bar{4}17$

Ostatci strukture allanita + raspad na cerijanit, anortit, britholit I titanit

raspad na cerijanit, hematit, anortit i britholit

PRILOG 8 – UZORAK ALN10

PRILOG 8.1. Usporedni difrakcijski podatci za uzorak ALN10 žaren u zraku, te u inertnim (N) i reduktivnim (R) uvjetima na različitim temperaturama; kurzivom su naznačeni podatci za difrakcijske maksimume allanita koji se preklapaju s drugim fazama

ALN10																		
NEŽAREN		400_24		650_24		650_24_N		650_24_R		800_24		800_24_N		800_24_R		900_24	1050_24	hkl
d	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}			
				9,27427	15,04									9,33876	11,46			001
										5,10114	20,96	5,09477	20,62	5,09073	20,25			101
				5,06740	22,05	5,08219	5,77	5,07046	16,08									$\bar{1}02$
				4,64256	17,94	4,63248	10,55	4,64829	22,20	4,63693	22,45	4,63377	21,95	4,63464	23,72			002
				4,01318	21,18	4,01539	6,77	4,02744	10,88	4,00930	20,35	4,02255	11,98	4,01486	14,72			$\bar{2}02$
										3,78928	5,64	3,78534	7,78	3,77955	4,09			$\bar{1}12$
				3,50867	37,72	3,51214	23,95	3,51461	55,47	3,50523	50,90	3,50589	57,11	3,50602	42,41			$\bar{2}11$
				3,33548	17,31					3,34214	17,97			3,34011	8,79			210
								3,28839	15,10	3,27005	4,93	3,27629	11,63	3,27499	9,53			$\bar{2}12$
						3,21921	6,20	3,22579	9,73			3,21266	17,55	3,21262	16,17			201
										3,20582	15,56	*3,13835*	*8,31*					$\bar{2}03$
2,94593	100,00	2,94328	100,00	2,95777	26,92					2,96269	29,70	2,94183	95,73	2,94747	62,57			112
								2,92780	100,00	2,94484	100,00	2,93680	100,00	2,93618	100,00			$\bar{3}02$
				2,92451	100,00	2,92877	100,00	2,91624	66,12	2,93135	74,02							$\bar{1}13$
2,88246	81,02																	020
		2,85888	35,40	2,83881	19,66	2,84687	20,30	2,84699	40,07	2,83795	28,83	2,83616	33,76	2,83546	28,80			211
										2,79192	14,89	2,79321	17,02	2,79381	14,83			$\bar{2}13$
2,71561	63,64	2,70870	41,54	2,70842	32,82	2,70584	24,64	2,70083	58,21	2,72065	37,09	2,71863	32,89	2,71800	35,98			013
				2,67869	54,01	2,69022	31,99	2,68308	68,33	2,67413	47,13	2,67566	40,83	2,67601	41,05			$\bar{3}03$
2,62511	52,69	2,61758	23,84	2,60763	35,46	2,61120	29,90	2,61387	57,90	2,60443	32,95	2,60546	39,20	2,60650	34,46			$\bar{3}11$
		2,55089	28,24			2,53700	19,88	2,54170	31,48			2,54093	29,94	2,54112	30,46			202
				2,53623	30,26					2,54037	29,79							103
												2,42660	23,69	2,42543	21,57			$\bar{2}21$
				2,42139	17,07	2,42236	14,36	2,42216	28,85	2,42672	21,35							$\bar{3}13$
				2,31890	17,30	2,31988	10,12	2,31921	18,05	2,32100	15,83	2,32076	19,66	2,32038	17,14			113
								2,18060	24,33									$\bar{1}23$
				2,18634	17,86			2,17394	32,84									$\bar{4}01$
2,16495	43,54																	311
		2,15325	39,28	2,16745	29,50	2,17059	14,01			2,16214	19,76	2,16737	24,95	2,16675	21,58			221
																		014
				2,12877	29,52	2,13085	19,98	2,13127	40,47	2,12830	19,05	2,12847	22,52	2,12766	22,87			$\bar{2}23$
2,10612	24,05			2,05474	10,93							2,09321	8,36	2,08805	4,41			023
2,08627	23,88																	$\bar{4}12$
														2,05617	11,87			$\bar{4}13$
1,90238	22,22																	123
		1,89951	23,40															114
				1,89031	19,16	1,89098	12,85	1,89313	32,25	1,89596	22,75	1,89543	16,21	1,89475	23,70			$\bar{2}24$
								1,87918	12,82					1,86747	6,72			130
1,66172	31,40									1,66042	14,58	1,65822	14,10					$\bar{2}25$
														1,65921	12,33			231
		1,64296	30,37					1,64307	35,45	1,64064	27,43							$\bar{1}06$
1,63819	18,48			1,64174	26,88	1,64278	18,81					1,64036	33,78	1,64036	28,71			$\bar{4}24$
								1,62937	18,22									033
										1,61910	11,26	1,62214	8,90	1,61592	10,23			$\bar{3}25$
				1,59613	11,16	1,59652	6,19	1,60124	8,32	1,59038	10,26	1,59117	8,98	1,59101	9,98			115
								1,54939	10,52									$\bar{3}33$
				1,53950	4,60	1,54728	5,31			1,54368	9,06	1,54586	8,42	1,54560	6,65			421
				1,46683	15,32			1,46684	11,67	1,46824	13,00	1,46802	14,89	1,46784	12,75			323
						1,46595	6,62											$\bar{6}04$
								1,42482	12,33									$\bar{1}26$
						1,42179	7,63			1,41873	12,48	1,41828	13,95	1,41821	11,74			215
												1,39840	3,65	1,39718	3,30			$\bar{2}17$

Ostatci strukture allanita + raspad na cerijanit, anortit, britholit i kremen

raspad na cerijanit, hematit, anortit, britholit i kremen

PRILOG 9 – UZORAK ALN11

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

ALN11													
NEŽAREN		MANJI TOK		VEĆI TOK		hkl	NEŽAREN		MANJI TOK		VEĆI TOK		hkl
d	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}		*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	
9,26519	12,78	9,21858	11,91	9,23732	20,39	001			2,10480	12,20	2,10650	8,46	023
		8,09035	12,52	8,10682	20,41	100			2,06649	10,20	2,06669	4,68	203
8,02847	16,56	7,96049	16,21	7,97685	43,47	$\bar{1}01$	2,03121	3,99	2,02608	2,27	2,02987	2,56	$\bar{2}05$
5,13677	22,07	5,11114	18,74	5,11918	28,21	101			1,95425	3,36			$\bar{3}23$
5,02889	13,26	5,01926	6,66	5,02623	12,40	$\bar{1}02$			1,94604	3,07			213
4,92883	7,25	4,90076	7,06			011	1,92140	14,19	1,91528	14,34	1,91164	7,03	222
4,72798	23,34	4,68192	8,99	4,70732	17,63	110			1,91219	10,94			123
4,62621	12,80	4,60748	12,05	4,61319	15,99	002	1,89759	19,23			1,89469	13,42	114
		3,82817	4,72			111	1,89028	10,21	1,89305	18,37			$\bar{2}24$
3,79940	8,92	3,78683	9,66	3,79477	8,09	$\bar{1}12$			1,88530	8,75	1,88367	5,35	312
3,61518	12,35	3,60243	12,99	3,60807	12,73	012	1,84702	4,82	1,84480	1,30			$\bar{3}15$
3,54652	46,95	3,53092	55,90	3,53390	55,25	$\bar{2}11$			1,79863	4,01			024
3,33136	10,89	3,31694	16,10	3,31945	8,13	210	1,78445	7,94	1,77961	7,85	1,78000	12,78	$\bar{5}02$
3,29042	6,88	3,27904	4,66	3,28109	9,83	$\bar{2}12$	1,77499	6,62					$\bar{5}03$
3,25345	15,15	3,24143	14,96	3,24244	17,49	201			1,76718	8,37	1,76933	7,54	$\bar{2}31$
3,17433	4,59			3,16973	4,96	$\bar{2}03$			1,73920	6,13	1,74042	3,01	411
				2,93764	21,62	112	1,70916	6,38	1,70531	3,85	1,70546	1,99	$\bar{4}15$
2,92993	89,81	2,92434	63,94	2,92941	56,22	$\bar{3}02$	1,68054	12,50			1,69104	5,19	$\bar{2}06$
2,92661	100,00	2,91729	100,00	2,92052	100,00	$\bar{1}13$			1,67494	9,95	1,67560	6,32	132
2,90317	55,48	2,89034	37,01	2,89129	29,39	020			1,65877	6,52			$\bar{2}25$
2,83710	13,74	2,82680	16,26	2,82947	8,40	211	1,65434	10,42	1,65202	10,72	1,65248	12,44	231
2,76992	6,85					$\bar{2}13$			1,64634	11,16			124
2,73408	43,25	2,75823	6,58	2,75548	8,29	021	1,64295	25,80	1,64034	19,33	1,64010	31,38	$\bar{1}06$
2,70888	31,45	2,71219	49,84	2,71219	44,74	013	1,62472	8,64					$\bar{2}16$
2,63364	45,74	2,62440	59,05	2,62327	39,84	$\bar{3}11$	1,61824	9,41			1,61347	5,70	$\bar{3}25$
2,56412	*28,64*	2,55715	30,63	2,55969	18,51	202			1,61277	8,98			$\bar{3}31$
2,51434	17,92			2,50830	10,74	$\bar{1}04$	1,59315	6,93	1,58961	6,11	1,58910	5,74	115
		2,50547	12,27			$\bar{2}04$	1,58729	8,76	1,58463	6,58			$\bar{4}06$
				2,44954	6,53	310	1,56430	10,99	1,56042	12,24	1,56119	12,67	412
2,41817	14,64	2,44718	12,32			$\bar{2}21$			1,53085	1,53			$\bar{4}16$
		2,41173	12,31	2,41430	13,97	$\bar{3}13$			1,48001	2,94			$\bar{5}21$
		2,33885	17,08	2,33983	10,69	$\bar{2}22$	1,46472	4,94	1,46410	5,39	1,46333	6,21	$\bar{6}04$
		2,30071	8,76	2,29892	6,01	004			1,45850	6,13			$\bar{2}26$
2,29536	7,38					$\bar{2}14$			1,44552	12,23	1,44594	12,80	$\bar{3}26$
		2,28955	7,38			$\bar{3}04$			1,44027	5,76	1,43964	3,20	040
2,20405	11,00	2,21109	9,79	2,21288	9,39	122			1,42698	3,38			314
2,19670	4,62	2,19734	8,91	2,19895	8,15	$\bar{1}23$	1,41729	8,47	1,41820	7,83	1,41871	4,96	215
2,18358	22,96	2,17852	28,59	2,17963	25,35	$\bar{4}01$			1,41424	8,14	1,41438	7,74	422
2,16586	19,95					311			1,38939	2,98			134
2,16314	19,42	2,15750	20,04	2,15835	18,59	221			1,38332	3,58			$\bar{6}11$
2,14501	21,16	2,13664	19,77			014			1,36570	2,38			$\bar{4}17$
2,14252	22,48			2,13760	18,77	$\bar{2}23$			1,36171	2,54	1,36128	5,58	502

PRILOG 10 – UZORAK EP1

PRILOG 10.1. Usporedni difrakcijski podatci za uzorak EP1 žaren u zraku, te u inertnim (N) i reduktivnim (R) uvjetima na različitim temperaturama

EP1																		
NEŽAREN		400_24		650_24		650_24_N		650_24_R		800_24		800_24_N		800_24_R		900_24	1050_24	hkl
d	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}			
										9,39909	19,41			9,40469	10,46			001
										8,08872	9,70	8,04531	14,94	8,07044	12,13			100
				5,12040	21,66	5,10456	22,96	5,12748	22,42	5,11389	22,81	5,10624	30,36	5,11210	15,97			101
												4,85526	19,25					011
								4,68163	19,87									110
				4,66333	18,07	4,64868	18,47	4,64771	37,77	4,65214	28,91	4,65390	27,84	4,64857	29,33			002
						4,03281	16,82											200
										4,01590	15,51	4,02047	22,28	4,02316	5,36			$\bar{2}02$
						3,80389	12,34											111
										3,80267	12,94	3,79714	12,73					$\bar{1}12$
										3,61493	8,13							012
3,55350	32,19	3,52430	19,78	3,51500	43,33	3,51576	54,45	3,51907	71,31	3,50989	46,91	3,51023	51,01	3,51301	33,00			$\bar{2}11$
				3,23271	23,85	3,28436	12,35			3,27828	11,75	3,28692	11,93					$\bar{2}12$
3,24515	26,32					3,22250	22,27	3,23659	40,81	3,21371	21,48	3,21360	14,62	3,22654	7,45			201
2,95660	95,02	2,99728	26,64	2,96449	55,41	2,97040	36,62	2,98640	25,27			2,95057	100,00	2,94876	100,00			112
2,94438	100,00	2,97436	41,12	2,94622	100,00	2,93940	100,00	2,94102	100,00	2,94959	100,00	2,93456	78,37	2,93986	79,22			$\bar{3}02$
2,93725	95,96	2,93749	100,00			2,92583	80,25	2,90982	30,68									$\bar{1}13$
		2,87047	36,46	2,85162	27,92	2,85061	24,81	2,85436	31,57									020
		2,84536	29,90	2,81517	13,12	2,80384	33,40	2,80479	24,30	2,84084	38,76	2,84177	40,76	2,84542	17,70			211
										2,79859	21,57	2,79993	21,38	2,80168	10,79			$\bar{2}13$
		2,72385	37,75	2,72503	35,16			2,72834	8,11									021
2,72377	55,35	2,70265	55,86	2,68275	36,05	2,72357	34,03	2,69887	31,40	2,72831	42,42	2,72717	43,41	2,72731	27,13			013
						2,68066	34,26			2,67754	47,68	2,67789	65,71	2,68208	21,40			$\bar{3}03$
2,63829	42,08	2,62423	32,55	2,61347	37,96	2,61420	33,29	2,61815	33,12	2,60723	32,25	2,60715	51,17	2,60922	23,45			$\bar{3}11$
				2,54998	24,14			2,54947	22,32	2,54520	25,70	2,54506	28,27	2,54638	24,75			202
						2,54450	20,70											103
				2,43154	20,71	2,43068	15,86			2,43146	21,96			2,42929	17,76			310
								2,42601	15,57	2,41557	6,95	2,42904	31,29					$\bar{2}21$
										2,33086	13,14							$\bar{2}22$
				2,32454	17,97	2,32550	7,12	2,32214	7,31	2,32030	16,26	2,32414	18,58	2,32603	11,75			113
								2,19156	19,03	2,19230	10,06							$\bar{1}23$
2,18553	31,92	2,18325	20,17	2,17866	23,87													$\bar{4}01$
				2,16650	27,96	2,17112	25,34	2,16945	37,66					2,16611	12,63			311
		2,15110	25,86							2,16500	30,51	2,16309	22,8					221
2,14213	29,61			2,13474	31,27													014
						2,14121	17,20	2,13410	37,74	2,13250	29,29	2,13071	33,02	2,13237	19,11			$\bar{2}23$
										2,10012	9,76							023
				2,06302	17,03					2,06402	12,01	2,06776	10,52	2,06202	9,08			203
						2,12108	14,57											$\bar{4}04$
1,90400	19,45									1,90154	25,15							123
		1,89293	14,60	1,89685	15,61	1,89946	9,70	1,89669	18,54			1,89828	23,84	1,89849	12,27			114
										1,87757	8,08							130
										1,73720	7,31							411
										1,72898	8,87			1,73098	5,63			$\bar{2}32$
										1,71732	7,08							204
								1,66671	21,68	1,66422	16,05	1,66209	34,12	1,66570	5,76			$\bar{1}33$
												1,65634	38,39					$\bar{2}25$
		1,65364	25,07			1,65213	17,54											231
		1,64537	28,87	1,64536	26,23	1,64057	19,86	1,64479	33,53					1,64401	16,10			124
1,63969	14,71											1,64256	31,48					$\bar{1}06$
										1,63939	31,19							$\bar{4}24$
										1,62149	15,50	1,62203	14,74					$\bar{2}16$
		1,60311	8,10	1,60435	9,42													$\bar{3}32$
										1,59411	9,36	1,59295	11,40	1,59411	7,13			115
										1,54676	8,69			1,54781	6,67			025
												1,54692	7,92					421
										1,47570	5,20							034
						1,47058	13,16			1,47134	10,77			1,46955	9,84			$\bar{3}34$
		1,46845	12,98	1,46551	9,76					1,46862	12,55	1,46888	11,02					323
								1,46371	4,58									$\bar{6}04$
												1,44501	1,06					$\bar{3}26$
		1,43322	14,84															314
		1,41676	11,60	1,42043	10,44			1,41998	11,98	1,41955	16,37	1,42027	8,82	1,42156	9,08			215
						1,41390	5,77											422
														1,39784	4,48			$\bar{2}17$
										1,39761	6,87							$\bar{2}35$

raspad na cerijanit, hematit, anortit i britholit

raspad na cerijanit, hematit, anortit, britholit i kremen

PRILOG 10.2. Usporedni difrakcijski podatci za uzorak EP1 hidrotermalno tretiran na 150, 200 i 250°C kroz 2, 5 i 24 h, te na 800°C kroz 24 h

EP1																			
NEŽAREN		150_2_H_2O		150_5_H_2O		150_24_H_2O		200_2_H_2O		200_5_H_2O		250_2_H_2O		250_5_H_2O		250_24_H_2O		800_24_H_2O		hkl
d	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	
																		9,22744	14,31	001
		8,19573	21,31															8,06609	13,13	100
																		7,97655	25,12	$\bar{1}$01
		5,10251	23,15	5,13637	29,21													5,09404	16,90	101
																		5,01360	12,36	$\bar{1}$02
				4,92968	30,15													4,86752	15,10	011
		4,69509	21,12	4,72484	20,81									4,72626	17,25			4,67585	17,99	110
																		4,59529	14,65	002
																		4,03863	14,95	200
																		3,99014	6,64	$\bar{2}$02
																		3,81881	6,54	111
																		3,77473	5,09	$\bar{1}$12
3,55350	32,19	3,55607	39,49	3,55646	37,08	3,53766	13,64	3,55461	21,50	3,54784	11,18	3,54696	26,18	3,55182	22,17	3,53561	19,08	3,52052	53,89	$\bar{2}$11
										3,32482	21,06							3,30398	13,14	210
3,24515	26,32	3,26004	20,79			3,26926	9,88	3,24747	19,03			3,23790	16,99	3,24983	39,97	3,27238	13,35	3,22757	23,08	201
										3,18752	33,12									$\bar{2}$03
2,95660	95,02	2,96493	100,00	2,95570	100,00	2,94129	100,00	2,96394	78,71	2,95949	88,54	2,99061	25,41	2,98317	50,31	2,94629	100,00	2,93179	27,82	112
2,94438	100,00	2,93860	93,23					2,94590	100,00	2,94981	100,00	2,93936	100,00	2,94434	100,00			2,91609	78,79	$\bar{3}$02
2,93725	95,96			2,91624	56,24							2,89750	35,80	2,88954	46,67			2,90668	100,00	$\bar{1}$13
		2,88754	40,36	2,88565	27,96	2,86368	33,06	2,87801	37,81			2,87937	26,43			2,87906	41,73	2,86835	43,91	020
		2,84175	26,58	2,83812	19,73					2,85189	36,71					2,83321	33,89	2,81289	15,48	211
				2,73181	55,22					2,75228	39,57									021
2,72377	55,35	2,72703	60,50	2,70938	32,42	2,72242	47,21	2,72661	55,66	2,71714	48,75	2,71616	45,23	2,72240	64,36	2,71401	33,58	2,70137	65,69	013
				2,65331	26,85					2,65439	32,09									$\bar{3}$03
2,63829	42,08	2,63996	39,77	2,62927	36,63	2,62800	31,35	2,63983	39,85	2,62971	33,52	2,62777	31,76			2,62717	34,59	2,61794	66,12	$\bar{3}$11
		2,55852	18,13					2,56568	20,03									2,54478	39,92	202
																		2,53083	5,02	103
		2,45163	19,92					2,43936	20,04									2,43354	13,78	310
		2,43459	16,09																	$\bar{2}$21
																		2,41281	18,47	$\bar{3}$13
																		2,32473	13,23	113
																		2,29507	11,41	$\bar{2}$14
2,18553	31,92			2,17126	34,48									2,18710	32,89	2,18641	18,13	2,17494	22,44	$\bar{4}$01
		2,16994	27,81					2,16855	38,98											311
						2,14582	18,63			2,15651	29,91	2,15634	22,25	2,15375	20,06	2,14847	22,40	2,14318	20,21	221
2,14213	29,61	2,14379	23,13											2,13611	18,32					014
				2,12972	10,81													2,12819	26,42	$\bar{2}$23
								2,11284	17,60									2,09470	23,08	023
																		2,08992	24,25	$\bar{4}$12
										2,05878	17,20							2,05623	16,08	$\bar{3}$21
																		2,05301	14,15	$\bar{3}$22
										1,92353	13,79			1,90956	16,82			1,90301	14,96	222
1,90400	19,45	1,90348	17,14	1,90093	14,70	1,89804	14,85					1,90325	10,71			1,90451	15,22			123
														1,88783	19,29			1,88574	16,26	$\bar{2}$24
																		1,87615	8,37	$\bar{4}$14
																		1,87362	6,40	130
																		1,77867	4,99	$\bar{5}$02
																		1,75824	5,80	$\bar{2}$31
																		1,66492	6,05	$\bar{1}$33
		1,66168	20,26	1,65837	18,25															$\bar{2}$25
		1,65170	25,21	1,65138	19,09	1,65209	24,16					1,65067	23,33	1,65151	13,79					231
										1,64597	16,20					1,64794	20,13			124
1,63969	14,71															1,64794	10,06			$\bar{1}$06
						1,63666	12,65											1,63581	28,86	$\bar{4}$24
																		1,63504	30,20	$\bar{5}$14
														1,62809	26,41			1,60245	8,39	033
		1,61114	13,76																	$\bar{3}$31
																		1,58358	8,29	$\bar{4}$06
																		1,55548	7,63	412
																		1,55204	15,42	$\bar{3}$33
						1,46665	4,08											1,46462	5,85	$\bar{6}$04
																		1,43332	12,11	403
																		1,42924	9,77	314
		1,41412	15,18															1,40870	6,92	422
																		1,40629	7,72	233
																		1,37702	2,22	$\bar{1}$35

PRILOG 11 – UZORAK ALN1

PRILOG 11.1. Usporedni podatci za IR vrpce za uzorak ALN1 žaren u zraku, te u inertnim (N) i reduktivnim (R) uvjetima na različitim temperaturama

ALN1																							
R.B.[1]	NEŽAREN		400_24		650_24		650_24_N		650_24_N_Ar		650_24_R		800_24		800_24_N		800_24_R		900_24		1050_24		vibracija
	P[2]	Š[3]	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	
					372sh	3,86			379w	6,46			372vw	927,64									
11					389sh	23,02			389sh	9,08					388w	5,64							
10									396sh	9,95					400sh	19,42							
									413sh	24,75							430sh	26,48					
9	450m	91,95	455m	89,52	445m	62,25	440m	49,46	450w	18,95	439m	49,39	441m	59,07	444m	45,04	447m	41,45					
									467sh	25,81													
									480sh	9,84													
					473sh	12,00	494m	77,44	488w	21,75	493m	75,05	470sh	35,05	472sh	106,19	462sh	32,56	470m	55,834	472m	43,33	M-O
8	513sh	73,48	519sh	59,88	501m	53,60			502sh	23,28			500wb	38,57	499m	44,06	495m	44,94					
									515sh	12,80							516sh	32,54					
					535sh	14,49	538sh	19,27	527sh	24,18	540sh	46,63	551vw	15,69			531sh	9,06	533m	48,850	536m	61,91	
					548sh	14,62	555sh	16,73	559sh	18,81	564sh	5,82					546sh	22,57					
7					561sh	20,96	567sh	12,00			578sh	8,03	576vw	4,42	570vw	8,67	562sh	12,91			589w	52,28	
											592sh	10,02	591vw	14,19			590vw	3,87	584sh	61,675			
											606sh	12,38	600vw	6,50	606vw	20,47							
6					615vwb	51,80					619w	15,26	611vw	18,96	624vw	43,17	618wb	53,10	623sh	26,19	621sh	28,00	M3-O
					621vwb	65,42	621vwb	31,33															
					630vwb	3,86					638sh	21,07											
											651sh	9,71	652vwb	58,13	652vw	17,01							
													667sh	11,70									
5					678vw	10,96							675sh	8,80			676wb	48,42					
													682wb	13,12	687w	40,12							
					691sh	24,46							697wb	26,30									
													711sh	11,13			705sh	21,57					
													719sh	7,17									Si-O
																			760sh	100,51	755vw	53,91	
																					794vw	18,72	
					808sh	6,00	813sh	76,72	826sh	84,72	803sh	73,07	820sh	50,18	817sh	57,97	827sh	73,87	840sh	44,31	839sh	59,8	
4	857sh	86,85	854sh	99,17	858sh	96,13	869sh	82,80	875sh	78,69	859sh	92,56	869sh	68,71	871m	78,26	878s	57,54					
3	922s	191,38	937s	180,37	937s	113,24			940s	88,83	932s	88,95	936s	94,32	936s	76,63	931s	70,91	919s	137,21	911s	103,10	
							1000s	223,56	995sh	57,62			994sh	72,26	986sh	59,60	1012sh	151,77	1019sh	78,08	1006sh	125,03	
2	1029sh	143,36	1020sh	70,14					1036ssh	67,95	1039s	134,85	1050s	95,90	1048s	90,41							Si2-O8-M3
			1069sh	135,94	1057s	123,07	1065sh	66,84	1087sh	87,59	1097sh	68,01	1104sh	79,06	1098sh	66,94	1076s	81,89	1091s	107,03	1089s	63,40	
							1160sh	84,71	1169sh	66,57	1154sh	32,75									1145sh	74,00	Si-O
					1179sh	78,01					1178sh	39,97	1171sh	69,18	1170sh	74,98	1175sh	73,65	1167sh	79,63			
											1204w	24,20									1205sh	39,42	

[1]R.B. – redni broj vrpce; [2]P – položaj vrpce u cm^{-1};[3]Š – širina vrpce u cm^{-1}

PRILOG 11.2. Usporedni podatci za IR vrpce za uzorak ALN1 hidrotermalno tretiran na 150, 200 i 250°C kroz 2, 5 i 24 h

ALN1																	
R.B.	NEŽAREN		150_2_H_2O		150_5_H_2O		150_24_H_2O		200_2_H_2O		200_5_H_2O		250_2_H_2O		250_24_H_2O		vibracija
	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	
11															393sh	42,03	
9	450m	91,95	451m	79,23	425sh	65,05	454b	85,79	450m	91,15	461m	107,85	458m	102,03	445m	5,76	M-O
8	513sh	73,48	512sh	63,43	469m	92,12	515sh	59,76	517sh	79,95					507sh	69,85	
7											542sh	55,79	532sh	60,34			
5									701sh	50,38							
4	857sh	86,85	855sh	79,86	846sh	125,49	851sh	100,06	859sh	92,58	860sh	96,77	839sh	55,58	849sh	97,64	Si-O
3	922s	191,38	921s	198,48	913s	146,31	924s	183,34	927s	199,20	922s	167,69	891sb	149,48	902ssh	106,24	
2	1029sh	143,36	1035sh	138,89	1018sh	150,81	1030sh	143,80	1030sh	146,44	1021sh	156,64	1011sb	154,61	985s	174,44	Si2-O8-M3
1			3229b	563,14	3179b	703,00	3183	470,57	3198b	563,14	3253b	601,73	3190	601,73	3215b	665,36	OH

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

ALN1																	
R.B.	NEŽAREN		400_4_H_2O		400_24_H_2O		600_4_H_2O		600_24_H_2O		800_4_H_2O		800_24_H_2O		800_24_N_50MPa		vibracija
	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	
11			387sh	20,81			393sh	82,09	386vw	13,58	372vw	3,86	393vw	5,76	394w	8,45	
10													403vw	4,68			
9	450m	91,95	438m	63,85	443m	53,57	443m	37,69	443m	35,95	444m	31,24	443m	28,97	433sh	18,55	M - O
															450m	24,65	
8	513sh	73,48	492sh	78,11	498m	62,96	497m	63,58	497m	55,84	498m	54,79	498m	52,97	498m	55,48	
7					557sh	53,75	564sh	66,32	566mb	57,77	570m	40,72	571m	43, 02	570m	44,42	
6							620m	32,31	621m	33,33	620m	34,11	620m	31,86	622m	29,30	M3-O
					626w	55,69	644sh	35,64	645sh	40,32	641sh	46,55	644sh	41,66	647sh	33,88	
5									675sh	14,43	667sh	30,18	668sh	32,79	679sh	18,77	
	857sh	86,85	839sh	96,63	823sh	102,08	831sh	104,72	832sh	96,27	822sh	87,96	819sh	89,50	821sh	86,36	
4					861sh	80,34	875ssh	63,31	874ssh	57,58	873ssh	60,49	873ssh	64,62	874ssh	64,69	
3	922s	191,38	916s	136,21	927s	105,02	926s	69,74	925s	65,52	929s	69,36	927s	71,32	930s	75,14	
							967sh	105,51	975sh	69,15	972sh	70,47	975sh	64,35	970sh	48,46	
2	1029sh	143,36	1032sh	125,71	1035ssh	110,35	1030s	32,02	1036s	46,91	1033s	35,77	1032s	34,11	1036s	58,12	Si2-O8-M3
							1055sh	81,43	1070sh	63,05	1059sh	62,69	1060sh	57,24	1066sh	51,87	
									1118sh	30,13	1118sh	128,28	1188sh	119,30			Si-O
					1166sh	48,42			1156sh	98,49							
1			3180b	715,50	3154b	682,71	3109b	470,57	3118b	464,42	3115b	470,57	3089b	541,24			OH

PRILOG 12 – UZORAK ALN2

PRILOG 12.1. Usporedni podatci za IR vrpce za uzorak ALN2 žaren u zraku, te u inertnim (N) i reduktivnim (R) uvjetima na različitim temperaturama

ALN2																					
R.B.	NEŽAREN		400_24		650_24		650_24_N		650_24_R		800_24		800_24_N		800_24_R		900_24		1050_24		vibracija
	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	
							377w	12,31	372sh	161,06	378sh	5,33									
11	385sh	9,96	389sh	10,40	393sh	20,60	393w	10,68	392sh	11,03					382sh	6,29	382w	31,32	384w	22,93	
10	395sh	9,56	399sh	9,37									392w	6,50	392sh	14,82					
											403sh	25,61	404sh	8,05	404sh	12,46					
	411sh	23,40	409sh	22,04	407sh	9,22	413sh	27,26	418sh	26,57					414sh	7,97					
	424sh	10,59											429sh	14,66	425sh	19,63	428wb	21,91			
	438sh	22,28	430sh	24,94	432sh	25,43	430sh	17,99	436sh	20,62	434sh	27,29									
							446m	32,90	450m	18,79	455m	49,14	452m	55,96	449m	40,00			459sh	20,26	
9	459m	24,27	449m	43,92	453m	44,02	466sh	20,65	466sh	24,05											M-O
	476sh	18,49	480sh	5,33	474sh	15,02	477sh	32,24	484sh	24,42	481sh	39,05	483sh	29,59	476sh	32,00	463sh	28,81			
	489sh	20,93	492sh	49,78					499sh	16,56							490wb	36,15	481w	37,96	
8	506sh	17,84			508msh	59,88	507sh	54,85	513sh	34,07	509msh	41,71	508sh	42,57	505msh	47,49					
	522sh	25,45	518sh	70,69													518sh	18,03			
																	533m	29,09	534m	41,19	
	536sh	60,09			555sh	26,77	555sh	27,49	547sh	40,62	551sh	17,32	553sh	34,74	554sh	26,94	568msh	50,54	565msh	30,65	
7													597sh	11,20	598sh	12,08					
													609sh	14,30	605sh	6,58	603sh	32,57			
							610sh	10,03							611sh	7,85					
							620sh	11,68			627sh	74,92	622sh	26,86	620sh	15,34	626sh	27,97	624sh	26,88	M3-O
6							632sh	22,68													
							648b	20,63					644sh	29,47	643sh	36,77					
													661sh	15,56							
5							675sh	45,17			696wb	59,25	676sh	24,69	683b	41,97			677w	26,61	
													699sh	46,66	711sh	23,78			727sh	16,10	
																			759w	53,38	
			841sh	72,59	825sh	58,59	842sh	86,67	830sh	94,73	843sh	60,84	833sh	60,20	833sh	61,06	838sh	64,56	841sh	58,22	Si-O
4	871sh	108,30	881sh	62,34	870sh	62,55	896sh	103,75	870sh	102,13	885sh	48,74	883sh	66,25	886sh	67,68					
3			936s	127,76	931s	112,80	950s	113,14	942s	123,40	942s	90,11	941s	81,64	939s	64,69	919s	116,91	911s	98,58	
	976s	188,90									1001sh	50,88	999sh	98,08	986sh	84,30			1014sh	130,46	
																	1027sh	105,89			
2			1033sh	111,07	1049ssh	146,46	1054sh	140,56	1053sh	141,15	1065ssh	122,14	1074ssh	116,95	1067ssh	116,67					Si2-O8-M3
																	1094ssh	77,59	1090m	43,76	
			1107sh	110,28	1177sh	46,50			1165sh	68,29	1180sh	78,71	1176sh	62,61	1174sh	65,97	1149sh	99,10	1142sh	82,57	Si-O

PRILOG 12.2. Usporedni podatci za IR vrpce za uzorak ALN2 hidrotermalno tretiran na 150, 200 i 250°C kroz 2, 5 i 24 h

ALN2															
R.B.	NEŽAREN		150_2_H_2O		150_5_H_2O		200_2_H_2O		200_5_H_2O		250_2_H_2O		250_5_H_2O		vibracija
	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	
11	385sh	9,96	376sh	6,19	382	11,80	383sh	5,61	384sh	29,34	382sh	10,18	380vw	5,65	
10	395sh	9,56	394sh	24,44	404	30,12	393sh	22,91	396sh	8,02	393sh	17,45	391sh	8,86	
	411sh	23,40	413sh	24,22	414	9,67	412sh	24,99	418sh	14,71	411sh	18,57	414sh	11,24	
	424sh	10,59	424sh	11,88	426	18,54					426sh	9,80	426sh	29,83	
	438sh	22,28					439sh	41,95	437sh	37,42	439sh	39,91			
			441m	34,01	446	31,94							446sh	25,47	M-O
9	459m	24,27	462sh	24,20	467	24,43	468m	32,05	459m	25,49	466m	28,60	464m	41,96	
	476sh	18,49	478sh	29,14	482	32,87			476sh	26,07	483sh	27,75			
	489sh	20,93	498sh	59,00			493sh	34,76	497sh	60,05	501sh	63,87			
8	506sh	17,84			501	62,89									
	522sh	25,45					518sh	29,08					524msh	75,67	
	536sh	60,09	537sh	112,81	539	75,36	542sh	38,35	537sh	96,13	556sh	52,27			
4	871sh	108,30	862sh	119,44	857	112,64	857sh	118,88	858sh	117,96	858sh	119,37	869sh	92,80	
3	976s	188,90	932s	129,49	927	149,07	930s	147,90	927s	136,59	932s	148,17	923ss	75,26	
2			1014sh	157,01	1022	154,80	1025sh	149,79	1018sh	156,35	1026sh	151,82	1009s	100,23	Si2-O8-M3
													1083sh	145,44	Si-O
1			3390b	478,20	3389b	440,66	3406b	434,50	3390b	451,84	3394b	450,78	3366b	850,25	

PRILOG 13 – UZORAK ALN3

PRILOG 13.1. Usporedni podatci za IR vrpce za uzorak ALN3 žaren u zraku, te u inertnim (N) i reduktivnim (R) uvjetima na različitim temperaturama

ALN3																					
R.B.	NEŽAREN		400_24		650_24		650_24_N		650_24_R		800_24		800_24_N		800_24_R		900_24		1050_24		vibracija
	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	
11	373w	8,25	372sh	3,86											377sh	6,9			377sh	3,8	
	380sh	8,08			382sh	14,10	376vw	6,66	383sh	11,86	387sh	5,88	388sh	6,22	385sh	6,75	381w	8,58	386w	21,40	
	400sh	31,11	396sh	39,35	392vw	7,93			396sh	5,24							390sh	17,76	397sh	3,89	
10	418sh	5,31	414sh	8,57	404sh	15,80	414sh	38,23	404sh	9,38	407vw	11,23	407sh	9,69					409sh	8,91	
	428sh	5,41			426sh	33,30	422sh	10,69													
			430sh	25,14			431sh	8,49			438sh	24,28									
							441sh	15,52							440sh	30,40					
9	448msh	54,71	451m	39,44	451m	37,31	454m	33,88	450m	42,78	457m	36,68	451m	41,93	452m	35,39			450sh	11,98	
			474sh	33,88			473sh	30,38	476sh	12,62			465sh	8,73			469sh	28,80	465sh	18,99	M-O
																			481m	18,54	
8	501m	64,46	502m	52,95	506m	66,78	506m	48,50	505m	48,38	509m	47,95	507m	48,24	507m	47,92	493sh	32,44	498w	22,41	
	510sh	36,57											510sh	10,26							
	543sh	26,35	542sh	48,99			543sh	26,92	533sh	35,02	546sh	20,51					533m	40,62	535m	40,44	
	557sh	19,80	557sh	34,6			558sh	19,33	551sh	26,56	558sh	15,25	550sh	29,85	550sh	26,30	563sh	29,57	564shm	23,18	
													583sh	5,87			589sh	47,43	588sh	52,24	
7	574sh	30,95	573sh	11,25							594sh	17,35	596sh	20,21	594sh	15,56					
			600sh	4,88	602sh	14,97			609sh	8,41											
			615sh	27,58	620sh	14,89			625sh	40,83	619vw	37,50	621sh	42,88	620sh	38,47	623sh	29,94	624m	24,26	
6	629w	51,65	624w	10,48			627sh	48,73													M3-O
			633sh	16,53																	
	649sh	48,42	648sh	25,47																	
			665sh	6,42			659sh	27,66	653sh	18,14	658sh	29,12	660m	32,60	652m	18,84					
5			679sh	17,12	679wb	87,06	681wb	23,24	679wb	56,45	679m	17,71	681sh	14,84	683sh	60,66	691sh	45,33	681m	21,69	
							703sh	30,11	710sh	21,21	699sh	39,49	699sh	33,51	710sh	89,29			729m	17,11	
											747sh	18,18			744sh	15,36	742sh	76,70	755m	22,96	
	847sh	114,14	844sh	99,07	834sh	70,11	822sh	61,60	835sh	74,10	831sh	48,37	830sh	51,75	828sh	51,21	837sh	40,03	838sh	30,75	Si-O
4					881ssh	45,69	874ssh	77,72	881ssh	48,19	864ssh	39,29	865sh	43,70	865sh	57,27					
3											891s	42,53	890s	40,60	889s	56,93	915s	116,37	915s	112,89	
	927s	150,83	928s	127,86	935s	128,64	943s	99,42	931s	109,17	944s	83,55	940s	93,92	943s	69,04					
											993sh	46,46	999sh	62,90	995sh	64,08					
																	1027sh	107,79	1014ssh	85,29	
2	1044sh	105,31	1046ssh	112,96	1063ssh	109,78	1054ssh	109,66	1054ssh	110,74	1071s	79,49	1063s	69,57	1062s	68,01			1090s	76,12	Si2-O8-M3
													1101sh	54,27	1098sh	40,46	1099sh	75,22	1149ssh	266,92	
									1172sh	49,12	1177sh	68,27	1173sh	62,28	1191sh	56,36	1156sh	77,53	1156sh	66,4	Si-O
															1225b	464,44					

PRILOG 13.2. Usporedni podatci za IR vrpce za uzorak ALN3 hidrotermalno tretiran na 150, 200 i 250°C kroz 2 i 5, te na 800°C kroz 24 h

ALN3																	
R.B.	NEŽAREN		150_2_H_2O		150_5_H_2O		200_2_H_2O		200_5_H_2O		250_2_H_2O		250_5_H_2O		800_24_ H_2O		vibracija
	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	
11	373w	8,25	385sh	5,06	385sh	7,30	383vw	6,52	383vw	5,41			380sh	6,44	373w	3,86	
	380sh	8,08	395sh	7,16	398sh	17,13	400sh	25,23	395sh	16,45	400wsh	32,39	391sh	10,01			
10	400sh	31,11	404sh	8,55					406sh	12,48			405sh	13,71	402w	19,32	
	418sh	5,31	417sh	13,35	412sh	9,17			417sh	7,22	422sh	33,59	414sh	6,37			
	428sh	5,41	431sh	14,54	428sh	14,98	429sh	33,80	435sh	31,91	444sh	30,87	427sh	22,30			
													444sh	19,33	439sh	21,86	
9	448msh	54,71	449wsh	46,22	450wsh	58,54	455m	38,43	461mb	41,17	465msh	39,72	459msh	29,37	456m	23,16	
8	501m	64,46	497m	59,76	496m	49,50	496m	53,46	495m	42,05	502m	65,93	502m	69,24	502m	44,93	M-O
	510sh	36,57	523sh	26,35	515sh	34,10			517sh	37,52							
	543sh	26,35	542sh	12,50	542sh	32,16	543sh	60,68	540sh	25,33	539sh	33,73			534sh	48,54	
	557	19,80	561sh	23,90	560sh	12,01	562w	15,3	568sh	36,43	562sh	18,58	567sh	45,73			
7	574sh	30,95	579sh	15,22	573sh	25,01	573w	8,71			576sh	12,72			578m	33,25	
							583w	8,49			585sh	9,86					
							594sh	14,83									
							608sh	12,18									
	629w	51,65	619sh	19,63	621sh	31,38	619sh	18,13	619sh	17,42					623sh	29,57	
6	649sh	48,42	641wb	35,84	641wb	38,90	638wb	44,15	642wb	59,64	633wb	58,60	633w	60,65	647m	41,53	M3-O
															681sh	14,47	
5															706vw	22,78	
															820sh	76,34	
4	847sh	114,14	872sh	138,15	842sh	94,89	846sh	98,91	878sh	138,30	877sh	133,46	851sh	105,46	878s	69,46	Si-O
3	927s	150,83	951s	106,47	915s	173,74	912s	164,52	952s	111,46	951s	129,26	929s	125,34	931s	82,98	
															970sh	62,42	
2	1044sh	105,31	1038sh	105,93	1046ssh	102,52	1044ssh	108,35	1038ssh	109,25	1039ssh	107,47	1041ssh	115,99	1042s	54,62	Si2-O8-M3
															1075sh	52,54	Si-O
1			3232b	584,42	3353b	483,45	3371b	417,58	3314b	530,33	3349b	561,05	3300b	632,48	3114b	557,36	OH

PRILOG 14 – UZORAK ALN4

PRILOG 14.1. Usporedni podatci za IR vrpce za uzorak ALN4 žaren u zraku, te u inertnim (N) i reduktivnim (R) uvjetima na različitim temperaturama

ALN4																					
R.B.	NEŽAREN		400_24		650_24		650_24_N		650_24_R		800_24		800_24_N		800_24_R		900_24		1050_24		vibracija
	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	
11	382sh	5,81			385w	7,32	376w	19,37	376vw	4,54	383sh	3,86			389sh	13,03	386w	17,70	383w	11,72	
	393sh	16,10	392sh	22,23	397w	11,54	394sh	9,43	393sh	16,35	396sh	8,72	394sh	5,43			395sh	5,26	393w	7,96	
10	403sh	11,08	408sh	21,25	407w	8,51	405sh	5,42	403sh	6,51	409sh	26,09	408sh	24,15	401sh	9,07					
	415sh	28,18							412sh	10,11					418sh	27,55					
			425sh	27,64	428sh	29,71	421sh	40,46	425sh	16,69											
	434sh	28,14	438sh	12,56					436sh	27,03	435sh	28,52	430sh	35,45	436sh	22,65	437sh	29,36			
9	453m	22,79	452m	37,79	452m	40,11	447m	34,75	452m	43,00	455m	18,35	447m	25,85	447m	34,04	458sh	8,85			
	468sh	20,53	471sh	18,20	478sh	34,12	470sh	37,02			468sh	22,75	461sh	20,40			467sh	29,96	464w	30,46	M-O
	477sh	49,46	485sh	24,24							487sh	25,69	476sh	23,30	471sh	35,51			480sh	14,33	
	504sh	67,64	507sh	40,48	501m	44,29	504msh	51,42	498m	47,05			501m	37,14	503m	44,28	495sh	30,47	503sh	46,53	
8					521sh	32,44			522sh	44,01	510m	31,8	518sh	20,04			517m	17,83			
			535sh	25,89							537sh	27,63	536sh	25,82	540sh	32,79	534sh	28,56	534m	8,74	
7			557sh	40,04	549sh	37,85	546sh	34,28	552sh	27,25	555sh	13,85	554sh	15,61	557sh	18,66					
	569sh	21,86							568sh	14,93							573w	40,91	561m	32,75	
											593sh	19,74	597sh	18,21			603sh	11,11	592sh	43,36	
					619wb	66,58			611sh	17,83	617wb	36,77	613b	19,03	616b	42,02					
									625wb	23,80			627sh	15,47			622m	35,64	623wsh	25,16	
6							634vwb	69,00	644sh	20,53			640sh	7,75							M3-O
					651sh	12,98			657sh	12,89	656sh	33,33	653sh	28,11	654sh	36,12			664w	3,86	
									666sh	6,05	669sh	13,12			665sh	14,22					
5					681wb	54,98			675sh	24,25	683wb	12,12	679wb	29,50	682wb	24,83	681vwb	11,85	678w	25,75	
									698sh	27,23	689sh	27,16	703sh	26,24	704sh	28,26	693vwb	10,72			
											718sh	22,65	719sh	17,15			723sh	16,91	728w	17,81	
																	749sh	21,94	756w	29,05	
			848	87,89	835sh	76,01	854sh	99,99	848sh	94,04	835sh	61,15	830sh	58,64	830sh	64,87	834sh	45,44	839sh	33,04	Si-O
4	864sh	117,65			880ssh	44,26			884sh	44,70	881ssh	41,19	889sh	73,18	890sh	74,45	870sh	65,81			
			929s	149,50	932s	114,32	930s	129,70	931s	91,62							925s	94,25	913s	115,69	
3	951s	156,09									943s	125,13	945s	58,36	943s	56,66					
													986sh	52,77	983sh	52,21					
																	1015sh	82,95	1016ssh	85,95	
2	1045sh	131,4	1046sh	116,34	1060s	120,11	1054sh	133,00	1039ssh	134,05			1058s	121,42	1051s	128,83					Si2-O8-M3
											1071s	101,83							1085sh	320,74	
																	1093s	82,06	1089s	66,09	
			1130sh	83,23	1176sh	73,16	1165sh	70,09	1168sh	69,46	1176sh	77,57	1177sh	70,15	1175sh	68,82	1169sh	83,18	1147sh	81,56	Si-O
																	1225sh	49,68			

PRILOG 15 – UZORAK ALN5

PRILOG 15.1. Usporedni podatci za IR vrpce za uzorak ALN5 žaren u zraku, te u inertnim (N) i reduktivnim (R) uvjetima na različitim temperaturama

ALN5																					
R.B.	NEŽAREN		400_24		650_24		650_24_N		650_24_R		800_24		800_24_N		800_24_R		900_24		1050_24		vibracija
	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	
11									378sh	9,92			378sh	8,60			376vw	9,77			
	381sh	8,22					382sh	6,03							381sh	16,84			384w	15,19	
10	393sh	9,49	392sh	23,16	390sh	11,75	395sh	26,09	392sh	12,06	392sh	12,07	391sh	11,69			390vw	14,46	394sh	6,13	
	403sh	9,64			402sh	15,29			403sh	12,15			408sh	22,76	403sh	26,20					
	411sh	19,61	412sh	21,23	413sh	12,63	412sh	19,98	415sh	13,54	417sh	42,05	418sh	14,67	414sh	13,44					
	428sh	22,42			426sh	15,02	425sh	18,60	426sh	14,27	420sh	7,44	429sh	13,92	427sh	16,60	422sh	31,57	436sh	28,61	
9	448sh	34,24	433sh	24,46	436sh	11,69	435sh	13,09	434sh	14,93	433sh	17,74	439sh	11,39	440sh	15,09	442sh	26,21	452sh	18,62	
			451sh	21,19	447sh	22,76	448m	24,17	446sh	20,90	458m	18,54	458m	20,41	453m	23,00					
			461m	11,22	465m	20,13	469sh	26,59	460m	19,68	466sh	9,51			468sh	20,10	465w	30,12	465m	17,58	
	473sh	52,16	484sh	22,95	481sh	19,59			475sh	21,45	473sh	22,98	476sh	25,19					479sh	20,02	M-O
					494sh	37,90	491sh	29,02	490sh	18,90	485sh	36,48	490sh	10,67	483sh	32,92	483sh	17,53			
	498sh	15,49	503sh	39,70					500sh	16,76			499sh	10,84			495sh	28,57	501sh	27,68	
	515sh	26,80			524sh	78,68			514sh	33,39			510sh	13,39	510sh	25,15	519sh	19,59	519sh	17,38	
8	531sh	28,04	536sh	40,39					543sh	39,88							536m	27,84	534m	20,30	
	548sh	44,01					566sh	41,59	565sh	14,95			563sh	10,63	568sh	34,06	559sh	25,10	556msh	37,67	
			572sh	48,13					578sh	8,12	573sh	46,07	574vwb	10,07	577wb	8,78	577sh	29,83			
7											598vwb	42,88	595sh	38,87	595sh	36,94	605sh	33,09	591sh	48,24	
																	621sh	17,25	625sh	26,89	
6											650sh	46,21			646sh	42,19	633sh	19,45			
																	685w	22,26	678w	24,06	
5									708sh	58,48							720sh	54,38	727w	18,32	
																			758sh	35,79	
																			793sh	32,76	
	826sh	234,81							836sh	40,69							834sh	38,81	837sh	42,09	
4	854sh	87,24	852sh	64,84	866sh	113,45	862sh	106,03	873sh	65,89	880sh	80,60	878sh	85,35	878sh	87,84	866sh	60,66	869sh	37,35	Si-O
			902sh	119,32													896sh	45,68	895sh	39,42	
3	917s	108,53			946s	148,75	939s	135,83	959s	217,59	946s	136,44	952s	162,85	952s	149,71	927s	75,30	926s	55,10	
																			960sh	55,54	
2	1014sh	127,32	999s	199,48													1002sh	101,65	1010ssh	81,89	
					1070sh	137,41	1043sh	121,65			1067sh	156,72	1084sh	135,31	1079sh	140,32	1092ssh	88,29	1088s	59,82	
	1123sh	92,14			1157sh	74,67	1136sh	98,60	1124sh	111,42	1168sh	76,98	1169sh	72,72	1168sh	75,66	1166sh	89,91	1148sh	74,53	

PRILOG 16 – UZORAK ALN6

PRILOG 16.1. Usporedni podatci za IR vrpce za uzorak ALN6 žaren u zraku, te u inertnim (N) i reduktivnim (R) uvjetima na različitim temperaturama

ALN6																					
R.B.	NEŽAREN		400_24		650_24		650_24_N		650_24_R		800_24		800_24_N		800_24_R		900_24		1050_24		vibracija
	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	
10			381sh	3,86							381sh	4,47	381sh	16,50	378sh	19,42			383vw	15,90	
	410sh	26,47	404sh	15,57	402sh	87,11	391sh	11,73	392sh	26,73	391sh	21,41	394sh	13,52	395sh	15,39	391sh	31,39	394vw	5,05	
	423sh	23,32	419sh	25,28	426sh	48,36	429sh	17,21	433sh	26,11	438sh	26,50	435sh	21,79	430sh	21,66	425sh	18,26	428sh	16,79	
	431sh	9,74	439sh	32,61			443m	19,14							442sh	17,40	441sh	22,64	447sh	21,13	
9	462m	13,50	467m	45,29	463m	47,94	459sh	44,54	452m	24,84	453m	80,81	452m	19,28	456m	25,40	463m	31,94	465m	22,06	
	472sh	21,47							469sh	26,46			467sh	17,12	478sh	32,45			479sh	22,87	
					485sh	34,08	477sh	35,03	483sh	18,66	480sh	86,49	481sh	17,55							
	490sh	26,09	497sh	47,73			499sh	74,56	496sh	36,68			491sh	35,15	505sh	30,52	490sh	31,95	500sh	35,70	M-O
	515sh	41,94			510sh	36,65			521sh	72,81							519sh	23,21			
8	532sh	15,82	531sh	71,44	537sh	50,04					537sh	49,44					537m	38,57	534m	34,14	
	547sh	23,05					553sh	25,56			566sh	17,88	569sh	18,20	582b	44,47	570sh	35,11	565sh	36,01	
7	583sh	18,34			576sh	59,09	575sh	4,06	582sh	7,09	592sh	57,35	589sh	45,60			590sh	26,95	595sh	41,90	
																	610sh	35,48			
																	629sh	21,93	625sh	26,39	
6											685sh	139,40			681sh	154,82			678sh	24,66	
5	724sh	58,59	724sh	193,19	725sh	3,86	725sh	121,38	732sh	125,96							713sh	86,14	727w	18,20	
																			757sh	33,47	
																	778sh	31,73	793sh	34,21	
																			835sh	38,78	
4	860sh	103,07	854sh	93,43					854sh	96,09							851sh	74,15	867sh	42,93	
					894sh	135,36	868sh	107,79			874sh	77,41	876sh	92,54	878sh	93,53			897sh	41,92	
3	922sh	113,66	924s	116,53					930s	136,49							924s	104,66	931s	47,49	Si-O
							947s	111,54			941s	134,16	949s	129,60	957s	151,29			960sh	31,32	
					994s	131,14													986sh	54,23	
2	1012s	121,38	1011sh	110,69			1034sh	143,80	1036sh	154,69	1038sh	110,17					1010sh	89,10	1024ssh	56,82	
	1111sh	100,04	1098sh	114,88	1098sh	128,85					1115sh	109,64	1060sh	136,68	1080sh	132,49	1094ssh	103,09	1088s	63,26	
					1172sh	56,26	1140sh	97,34	1143sh	88,26	1175sh	65,22	1158sh	87,95	1165sh	75,28	1175sh	73,42	1150sh	71,41	
																	1220sh	55,12	1205sh	46,60	

PRILOG 16.2. Usporedni podatci za IR vrpce za uzorak ALN6 hidrotermalno tretiran na 150, 200 i 250°C kroz 2 i 5, te na 800°C kroz 24 h

ALN6															
R.B.	NEŽAREN		150_2_H_2O		150_5_H_2O		200_2_H_2O		200_5_H_2O		250_2_H_2O		250_5_H_2O		vibracija
	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	
11			378vw	6,06	378vw	7,96					378sh	5,01			
					392sh	14,09			395sh	16,49	390sh	14,58	396sh	5,44	
10	410sh	26,47	408sh	21,15	409sh	19,67	409sh	40,11	410sh	13,03	405sh	15,32			
	423sh	23,32	423sh	15,20	428sh	32,11	421w	8,66	422sh	12,97	417sh	20,61	412sh	19,29	
	431sh	9,74	433sh	12,82			437sh	24,67	437sh	26,25	432sh	22,77	431sh	34,78	
			441sh	14,30							448sh	26,25	451sh	35,44	
			451sh	18,51	459m	56,58	449sh	15,62	462m	30,32					
9	462m	13,50	466m	28,49			462m	16,92			466m	38,49			
	472sh	21,47					471sh	12,76					471m	32,28	
8			486sh	28,76			482sh	35,07	483sh	25,60	492sh	45,39	489sh	22,10	M-O
	490sh	26,09			499sh	67,26	505sh	28,51	504sh	27,75			507sh	27,26	
	515sh	41,94	506sh	37,04			519sh	18,43	521sh	19,22			527sh	27,85	
	532sh	15,82	528sh	38,49	538sh	72,19	534sh	18,97	536sh	23,19	530sh	63,09			
	547sh	23,05	549sh	23,09			554sh	22,58	553sh	20,89			547sh	27,98	
7			564sh	16,68					564sh	11,54			567sh	15,70	
	583sh	18,34	578sh	10,13			573sh	12,44	575sh	17,11	578sh	131,95	580sh	12,79	
					619sh	117,31			611sh	47,16					
6			657sh	249,24			651sh	21,41							
			660sh	31,25											
5															
	724sh	58,59	717sh	123,66	719sh	175,95	722sh	112,04	708sh	150,88	722sh	104,97	738sh	176,46	
4	860sh	103,07	846sh	81,79	855sh	98,32	849sh	107,00	855sh	89,63	854sh	106,81	865sh	98,93	
			897sh	139,96											Si-O
3	922sh	113,66			922sh	98,49	921s	131,98	926s	151,20	927s	135,59	943s	109,37	
2	1012s	121,38	1008s	143,15	999s	103,78	1017sh	123,75	1020sh	107,87	1017sh	109,21	1015sh	91,14	Si2-O8-M3
	1111sh	100,04	1122sh	81,28	1075sh	125,75	1114sh	93,33	1106sh	97,53	1103sh	97,21	1083sh	113,41	Si-O
1			3191b	657,64	3223b	657,64	3211b	657,64	3227b	657,64	3206b	657,64	3218b	657,64	OH

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

ALN6									
R.B.	NEŽAREN		400_24_ H_2O		600_24_ H_2O		800_24_ H_2O		vibracija
	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	
11			389sh	10,98	381vw	6,03			
10	410sh	26,47	403sh	23,77	396w	18,45	400w	17,91	
	423sh	23,32							
	431sh	9,74	438sh	35,86	436sh	22,31	433sh	16,31	
9			460w	33,24	455w	24,53	454w	31,28	
	462m	13,50							
	472sh	21,47							
			484sh	36,41	499m	49,92	494m	34,31	M-O
8	490sh	26,09							
	515sh	41,94	522m	46,20	535sh	36,60	520sh	38,55	
	532sh	15,82							
	547sh	23,05							
7			561m	52,99	573m	37,23	574m	37,06	
	583sh	18,34	598sh	66,07					
			634sh	51,51	629sh	46,06	624sh	31,49	
6			644m	32,96	653m	25,81	650m	33,57	M3-O
							682sh	12,69	
5					682sh	14,7	695sh	27,07	
	724sh	58,59							
			820sh	74,60	849sh	97,06	851sh	96,88	Si-O
4	860sh	103,07	867s	83,86	881s	60,69	883s	50,00	
3	922sh	113,66	929sh	96,96	928sh	70,36	928ssh	62,81	
			992sh	76,30	982sh	63,43	981sh	72,79	
2	1012s	121,38	1047m	68,19	1038s	57,12	1038s	31,85	Si2-O8-M3
	1111sh	100,04	1098sh	52,78	1071sh	66,19	1068sh	51,70	Si-O
			1148sh	52,51	1148sh	69,52			
1			3230b	451,29	3116b	497,57	3152b	285,65	OH

PRILOG 17 – UZORAK ALN7

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

ALN7																				
R.B.	NEŽAREN		400_24		650_24		650_24_N		650_24_R		800_24		800_24_N		800_24_R		900_24		1050_24		vibracija
	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	
11			378sh	10,98	372sh	68,56	380sh	9,56	376sh	5,97	380sh	7,72					374sh	9,49	382sh	7,29	
	397sh	89,77	393sh	14,31			392sh	11,48	398sh	31,94	391sh	14,71	389sh	19,28	390sh	20,13	391vw	15,92	395vw	12,58	
10	408sh	31,25			403sh	19,87	402sh	14,37	411sh	20,01	408sh	17,84	404sh	8,04	410sh	13,60			409sh	12,03	
			411sh	22,40	416sh	11,54	420sh	23,76			420sh	11,93	416sh	26,86	421sh	14,63	422sh	16,39	429sh	22,18	
	436sh	31,63	433sh	27,55	436sh	18,70	435sh	18,43	429sh	31,22	433sh	22,45	433sh	23,86	433sh	20,91	438sh	26,22	449sh	21,20	
9	455sh	21,88	452sh	23,02	448sh	15,24	449w	24,44	454w	38,75	454w	28,14	446w	16,55	449w	27,96	459w	26,01	461w	26,65	
	467w	27,94	468w	23,59	461w	23,24	468sh	40,98	481sh	31,33	480sh	21,44	476sh	23,09	471sh	29,03	479sh	30,98	479sh	30,38	M-O
8	496sh	9,32	502sh	30,74	501sh	50,95	528sh	45,20			511sh	23,62	510sh	33,99	510sh	24,28	512sh	41,57	509sh	30,97	
	543sh	48,05	544sh	26,93	548sh	63,08	556sh	59,02	554sh	37,52			546sh	29,35			536m	39,20	536sh	30,68	
7			568sh	28,04							568vw	34,57	561sh	16,48	560sh	7,95	566sh	39,14	559w	27,08	
					590sh	4,31					592vw	6,26	593sh	16,33	592sh	12,94	598sh	40,52	582sh	29,05	
											604sh	10,45	609vwb	19,66	605sh	15,50			605sh	28,47	
6											630sh	9,25	626sh	36,42	620sh	12,00	625sh	27,01	625sh	26,20	
5											688sh	11,47	693sh	10,94	696b	13,61					
	724sh	117,46	728sh	118,33							737vwb	7,24	737vwb	26,37			768sh	83,49	754sh	67,19	
	850sh	103,46	840sh	91,76	841sh	85,01	837sh	80,67	841sh	79,57							836sh	64,22	855sh	87,91	
4					876sh	100,91	880sh	94,65	877sh	113,06	870sh	94,67	874sh	101,29	870sh	93,04	876sh	77,26	900sh	59,83	
	927s	127,56	907s	117,31													915s	94,46			
3					954s	131,10	944s	104,85	945s	125,23	938s	101,43	945s	106,26	941s	107,77			940s	71,48	
																	972sh	92,17			Si-O
2	1016sh	109,34	992sh	121,76							1000sh	92,47							993sh	69,11	
					1056sh	116,11	1035sh	131,57	1045sh	20,39	1052ssh	77,73	1024sh	107,01	1027sh	105,26	1037ssh	89,70	1042sh	68,58	
	1095sh	98,20	1083sh	123,57									1095sh	114,76					1089sh	64,96	
					1141sh	90,15	1139sh	95,20	1139sh	88,39	1102sh	102,23			1102sh	105,99	1113sh	98,72	1139sh	66,41	
											1175sh	64,98	1173sh	63,46	1176sh	64,51	1175sh	65,06	1188sh	72,12	

PRILOG 18 – UZORAK ALN8

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

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

PRILOG 19 – UZORAK ALN9

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

ALN9																					
R.B.	NEŽAREN		400_24		650_24		650_24_N		650_24_R		800_24		800_24_N		800_24_R		900_24		1050_24		vibracija
	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	
11							375sh	5,78			372sh	3,86	372sh	14,57	375sh	14,24	372vw	10,08			
					382sh	18,52			381vw	4,76	377sh	16,94									
10	395vw	7,50	393vw	6,54	396vw	3,94	393sh	5,98	391vw	6,10							393vw	11,66	389w	14,09	
	422sh	11,57	414sh	13,18	410sh	12,15					425sh	3,86					417sh	10,35	414sh	7,85	
	433sh	8,06	434sh	25,76	436sh	27,99	436sh	24,34	435sh	24,17			440sh	31,43	435sh	23,79	431sh	16,8	427sh	15,14	
9			454m	33,71	457m	38,89	456m	31,96	453m	28,42	453m	46,77			455m	39,96	449m	27,12			
	461m	13,69							466sh	6,74			460m	31,69			464sh	18,97	461sh	34,80	
			475sh	39,09					478sh	31,78							475sh	20,26	470mb	16,61	
	484sh	24,39			492sh	26,93	487sh	32,69					488sh	28,39					481sh	16,02	
	499sh	15,25	501m	38,70											490sh	30,29	493sh	26,38	497sh	25,47	M-O
8	513sh	41,25	516sh	4,83	511m	27,21	509m	46,70	503m	43,26	502m	39,94	510m	33,35	512m	39,15	516m	28,11	518sh	18,24	
	536sh	33,60	526sh	44,73	534sh	30,81			528sh	40,70			535sh	26,72			540sh	25,23	535m	32,82	
					554sh	17,02	551sh	23,54	556sh	25,22	551sh	18,55	553sh	20,45	549sh	25,73	555sh	12,80	558sh	19,85	
	572w	31,75	570w	29,75													575sh	11,66	572sh	42,26	
					589w	14,75	589sh	12,09									586sh	9,85			
7					599sh	15,06	597vw	13,08	595sh	11,87	596w	23,76	594sh	21,60			598vwb	11,49			
							608sh	11,09											604sh	31,45	
	623sh	39,13	621sh	22,25	621sh	25,67	623sh	19,20	625sh	41,95	622sh	23,04	619sh	31,10	622sh	42,72	616vwb	17,60			
																	630vwb	9,91	625sh	26,55	
	649w	29,08	644w	33,20	655sh	24,47	656sh	30,09	654sh	30,17	660sh	32,57	654sh	24,80	656sh	24,12	656vw	15,01			M3-O
6	672w	3,86	679sh	30,52	678sh	14,94	678sh	19,46	684w	35,42	680sh	14,89	685m	35,16	684m	34,88	678sh	5,49	677wm	22,07	
5	685w	33,86	695sh	9,80	692m	41,19	692m	31,54	696sh	12,19	692m	27,01					690wb	26,31	692sh	31,69	
					721sh	26,89	717sh	25,97	713sh	22,84	710sh	22,11	711sh	35,73	712sh	40,62	712sh	15,65			
					737sh	13,79	735sh	17,78	730sh	22,67	730sh	37,34					721sh	18,14			
													739sh	25,45	741sh	22,50	747sh	16,28			
																	761sh	9,65	769sh	79,77	
	796sh	92,32	812sh	75,33	798sh	40,94	793sh	38,29	791sh	37,92	801sh	41,42	800sh	40,50	794sh	35,82	802sh	41,54	800sh	14,47	Si-O
					832ssh	44,75	831sh	51,46	832sh	56,26	838sh	60,46	838ssh	52,17	838ssh	58,34	833sh	45,48	841sh	48,44	
	869s	15,55	886sh	75,08	877s	52,72	881s	54,88	883s	57,3	873ssh	29,32	869sh	31,38	871s	28,85	879sh	47,36	875sh	37,44	
4											894s	31,90	891s	37,51	892sh	33,49	891sh	79,47	897sh	31,60	
3	915sh	125,58	927s	83,92	944s	80,36	942sh	71,55	944s	71,39	949s	86,74	945s	76,15	948s	87,30	948s	77,03	926s	88,95	
	976s	55,26			995sh	70,01	993s	61,6	999sh	54,03	999sh	48,82	998sh	61,51	1002sh	49,08	998sh	60,58			
	1023sh	123,13	1023sh	147,95															1011sh	92,97	
2			1037s	33,10	1065s	101,33	1054s	76,83	1046s	71,64	1069s	90,10	1064s	71,80	1060sh	72,07	1069s	89,92			Si2-O8-M3
							1103sh	65,02	1091sh	72,52			1104sh	65,48	1103sh	65,59			1090s	65,21	
					1170sh	64,03	1163sh	68,02	1164sh	73,84	1173sh	70,52	1170sh	70,88	1170s	71,38	1159sh	97,43	1149sh	76,32	Si-O
	1300sh	66,31															1229sh	48,57			

PRILOG 20 – UZORAK ALN10

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

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

PRILOG 21 – UZORAK ALN11

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

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

PRILOG 22 – UZORAK EP1

PRILOG 22.1. Usporedni podatci za IR vrpce za uzorak EP1 žaren u zraku, te u inertnim (N) i reduktivnim (R) uvjetima na različitim temperaturama

EP1																					
R.B.	NEŽAREN		400_24		650_24		650_24_N		650_24_R		800_24		800_24_N		800_24_R		900_24		1050_24		vibracija
	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	
11	385sh	10,67	381sh	8,09	378sh	14,17					373w	7,82	372w	20,99	374vw	25,89	382w	9,05	382w	29,16	
					387sh	10,44	382vw	8,72			383sh	3,96									
	399vw	7,49	391vw	13,38	396vw	12,05	393vw	10,03	393vw	10,93	397vw	9,83			395vw	7,28	393sh	9,20			
															403vw	,28					
10	410sh	11,19	407sh	23,98	406sh	15,69	406sh	18,19	407sh	14,94			426sh	6,62							
	426sh	17,99	428sh	21,32	419sh	32,05			428sh	6,40	434sh	18,53	439sh	18,39			436sh	26,80			
9	446sh	62,13	443sh	20,18	450s	52,22	449m	48,82	443sh	14,67	448m	29,15									
			463m	51,17					452m	49,00			454m	33,24	450m	42,66	459sh	26,48	457sh	22,57	M-O
	470sh	19,41							474sh	17,13	468sh	27,86			476sh	5,97			477m	33,01	
	502m	65,66	500m	34,56	506s	54,05	505m	50,87	489sh	22,48					492sh	29,92	494sh	50,65			
8			511sh	21,51					508m	29,02	507m	43,73	505m	45,93	510m	44,65	516m	25,52	518sh	43,34	
			525sh	23,84													535sh	30,70	535m	28,55	
			540sh	20,43			543sh	20,61	533sh	29,36	547sh	23,65	533sh	43,34							
	554sh	43,99	553sh	21,38	552sh	29,79	559sh	19,63	557sh	25,93	556sh	6,07	556sh	24,73	555sh	34,08	558sh	16,92	558sh	34,71	
7			568sh	28,34							563sh	14,03					573sh	38,82			
			596sh	4,88							592sh	12,52	601sh	8,75	582sh	7,04	593sh	20,80	592sh	46,72	
			619sh	47,00			623wb	30,99	621sh	27,53	620sh	39,69	614sh	20,40	618sh	41,97	611msh	29,44			
6	636vwb	90,51											630sh	45,31			629sh	20,73	624sh	26,56	M3-O
			646wb	68,59	640sh	297,53	656wb	67,24	644w	28,99	649sh	29,78	655sh	33,79	652sh	38,17	660sh	3,86			
									671sh	39,72	680wb	40,70	675wb	17,12	679w	29,78	677w	18,09	674w	23,96	
5											713sh	25,45	698sh	49,14	704sh	36,09	689sh	34,68	701sh	39,42	
																	716sh	11,12	727sh	17,10	
																			754w	38,08	Si-O
	820sh	100,24	822sh	86,64	831sh	60,34	816sh	66,56	827sh	74,38	834sh	62,50	828sh	59,48	832sh	68,60	834sh	63,46	846sh	72,45	
4	874sh	104,66	871sh	87,17	874sh	46,63	868sh	87,00	879sh	72,98	885s	55,31	882s	62,22	886s	58,78	879sh	59,04	909s	84,90	
3	942s	126,10	933s	98,03	931s	160,74	941s	98,47	939s	83,10	939s	61,12	941s	62,53	940s	62,39	933s	104,17	952sh	57,72	
											1001sh	82,89	1013sh	154,64	1002	80,12	1016sh	69,99	1006sh	124,05	
2			1032sh	136,16			1051ssh	123,19	1038ssh	126,59	1061s	54,10	1077s	66,67	1062s	77,99	1068sh	72,11	1088s	58,59	Si2-O8-M3
					1064ssh	109,85			1090sh	58,37	1097sh	50,45			1097sh	37,22					Si-O
											1159sh	81,47	1148sh	90,83	1148sh	105,92	1116sh	148,20	1144sh	74,75	

PRILOG 22.2. Usporedni podatci za IR vrpce za uzorak EP1 hidrotermalno tretiran na 150, 200 i 250°C kroz 2, 5 i 24 h, te na 800°C kroz 24 h

R.B.	NEŽAREN		150_2_H_2O		150_5_H_2O		150_24_H_2O		200_2_H_2O		200_5_H_2O		250_2_H_2O		250_5_H_2O		250_24_H_2O		800_24_H_2O		vibracija
	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	P	Š	
11	385sh	10,67	382sh	6,79	386sh	21,06	385sh	9,37	379sh	6,62			382sh	46,09	385sh	26,69	378sh	13,72	383vw	7,18	
	399vw	7,49	397sh	11,89	396vw	7,55	394vw	9,48	390vw	20,42	394vw	21,38	396sh	20,32	396sh	8,41	396sh	19,96	395vw	7,29	
10	410sh	11,19	411sh	18,99	408sh	17,14	410sh	19,77	403sh	4,25	413sh	25,56	415sh	26,39	406sh	20,17	407sh	15,91	405vw	9,28	
																	415sh	6,40			
																	420sh	21,69			
	426sh	17,99	430sh	40,40	434sh	32,72	427sh	19,62	415sh	28,83	427sh	8,04	428sh	12,10	430sh	37,19					
							440sh	18,89	433sh	26,95	438sh	28,19	439sh	19,19	437sh	12,12	435sh	21,92	440sh	19,88	
9	446sh	62,13	454sh	36,73	453sh	25,23	457m	34,04	452sh	34,74	449sh	7,47	453sh	13,06	450sh	18,54	450msh	20,87	454m	17,06	
											459sh	26,28									M-O
	470sh	19,41			467sh	16,29	469sh	6,01	464sh	5,69			463sh	47,62	464sh	20,96	466sh	21,00			
	502m	65,66	499m	69,96	482sh	21,97	481m	25,73	475m	23,51	475sh	21,70			478sh	21,21	477sh	14,55			
																	487sh	14,15			
					496m	57,25	506sh	47,31	494sh	44,96	493m	30,82	490m	20,93	491sh	12,53	496sh	17,50			
8													499sh	44,83	502m	45,61			502m	52,45	
									514sh	26,36	514sh	22,32	510sh	25,67			509m	31,49			
					541sh	25,05	540sh	26,04	534sh	46,42	523sh	54,01	528sh	34,44	537sh	46,89	530sh	21,48			
	554sh	43,99	562sh	50,08	562sh	32,94	562sh	29,13	566sh	20,60	556sh	13,53	556sh	45,51	558sh	9,65	547sh	25,55			
7									581sh	11,14	572sh	15,64			572sh	23,35	574sh	19,59	575m	38,58	
6			620sh	32,28	622sh	26,48	628wb	30,64	625sh	38,56	623sh	20,63							629m	30,19	
	636vwb	90,51	646w	53,89	644w	38,85	654sh	33,67	641w	21,88	641vw	9,28			640wb	71,99	641wb	45,66			M3-O
									659sh	22,73	652sh	40,40	654wb	120,21	684sh	82,97			652sh	39,72	
5																			706vw	16,51	
					808sh	91,08															
	820sh	100,24	841sh	106,52					833sh	107,95	834sh	107,91	840sh	92,22	824sh	86,89	827sh	91,36	830sh	90,47	Si-O
4	874sh	104,66	869sh	61,41	861sh	85,37	860sh	114,37	867sh	82,68	864sh	80,72	890sh	95,43	877sh	101,88	873sh	115,82	873s	43,65	
3	942s	126,10	929s	100,10	928s	100,62	951s	138,37	932s	109,59	932s	119,20	950s	167,58	946s	140,85	944s	119,60	931s	110,53	
2			1030ssh	113,42	1029sh	112,15	1026sh	63,92	1032sh	121,03	1037sh	113,55	1046sh	91,91	1038sh	107,38	1035sh	118,93	1038s	41,02	Si2-O8-M3
							1064sh	107,79											1070sh	59,93	Si-O
1			3330b	436,69	3354b	460,72	3409b	380,70	3352b	432,33	3342b	419,87	3317b	663,43	3338b	583,68	3331b	505,61	3227b	306,15	OH

PRILOG 23 – UZORAK ALN1

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

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

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

ALN1						
NEŽAREN	150_2_H_2O	150_5_H_2O	200_2_H_2O	200_5_H_2O	250_2_H_2O	250_5_H_2O
			84,95		84,95	76,76
97,79	100,29			109,02		
189,43					182,15	
	286,32					294,07
345,53						371,57
			539,63		538,54	
916,40	922,36	962,51	935,14	959,44	945,92	924,69
			979,06			

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

ALN1							
NEŽAREN	400_4_H_2O	400_24_H_2O	600_4_H_2O	600_24_H_2O	800_4_H_2O	800_24_H_2O	800_24_N_50MPa
	84,37	87,84	80,40	83,75			
97,79				113,92	113,95		119,26
						130,04	
189,43		194,61				181,23	
				204,63	203,17	217,12	
345,53	345,07				299,51	313,37	332,86
		371,59	424,89	408,77	424,21	406,91	
			443,32	438,96		434,35	431,29
							480,23
	571,93	575,71	583,37	589,41	590,77	596,24	583,68
						619,29	612,51
		640,17				679,18	
						718,38	
				837,71		838,37	820,14
						843,23	
					902,02	886,71	894,67
916,40	916,38	913,99		908,07		916,84	945,62
				979,67	1025,92	1041,33	1020,63
					1279,13		
						1480,68	

PRILOG 24 – UZORAK ALN6

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

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

PRILOG 24.2. Usporedni položaji Ramanskih vrpci za uzorakALN6 hidrotermalno tretiran 400, 600 i 800°C kroz 24 h

ALN6			
NEŽAREN	400_24_H_2O	600_24_H_2O	800_24_H_2O
79,02			
		131,97	
	223,60		
332,16	291,17	297,09	315,28
			365,78
	407,46		436,30
		525,02	
	604,40		619,83
	656,96	662,41	672,87
952,85			907,38
	1264,48		
	1602,97		

PRILOG 25 – UZORAK EP1

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

EP1								
NEŽAREN	400_24	650_24	650_24_N	650_24_R	800_24	800_24_N	800_24_R	800_24_H_2O
91,62		85,50			90,53			
	102,16					99,91	112,63	
				218,32			215,67	
		303,67						
			330,15	343,74	346,62	332,05	332,05	325,75
		424,66	431,21	449,10		432,38	430,46	417,72
								451,05
							497,82	
							552,57	
			609,85	594,42	604,95	609,87	619,26	592,54
639,13		641,35				655,10		
	722,94							681,64
					853,13			
				900,72		908,64	908,64	909,10
932,62	948,04	943,56	930,79		941,43			959,55
				1017,79		981,53	1053,72	1051,97
			1245,17	1223,40				
				1488,01				
	1652,16	1640,59			1698,35			

ŽIVOTOPIS

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

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

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

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

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

POPIS OBJAVLJENIH RADOVA

Izvorni znanstveni i pregledni radovi u CC časopisima

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

2. **Čobić, Andrea**; Bermanec, Vladimir; Tomašić, Nenad; Škoda, Radek (2010): The hydrothermal recrystallization of metamict allanite-(Ce). // *Canadian Mineralogist*. **48**, 3; 513-521

Znanstveni radovi u drugim časopisima

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

Kongresno priopćenje (sažeci) u ostalim časopisima

1. **Čobić, Andrea**; Zebec, Vladimir; Sijarić, Galiba; Bermanec, Vladimir (2014): Composition and morphology of hyalophanes from Busovača, Bosnia and Herzegovina // Buletini i Shkencave Gjeologjike / Beqiraj, Arjan ; Ionescu, Corina ; Christofides, G. ; Uta, A. ; Beqiraj, Goga E. ; Marku, S. (ur.). Tirana : PEGI shpk. 169-169

2. Šmajgl, D.; Strmić Palinkaš, S.; Palinkaš L. A.; Spangenberg J. E.; **Čobić, A**.; Bermanec, V.; Tasev, G.; Serafimovski, T.; Peltekovski, Z. (2014): Mineralogical, fluid inclusion and stable isotope characteristics of the Sasa Pb-Zn skarn deposit, Republic of Macedonia // Buletini i Shkencave Gjeologjike / Beqiraj, Arjan ; Ionescu, Corina ; Christofides, G. ; Uta, A. ; Beqiraj, Goga E. ; Marku, S. (ur.).Tirana : PEGI shpk. 233-233

3. **Čobić, Andrea**; De Brito Baretto, Sandra; Bermanec, Vladimir (2012): Mineralogical characteristics of ceramics // Acta mineralogica-petrographica, Abstract series, Volume 7 / Pál-Molnár, Elemér (ur.). Szeged : Department of Mineralogy, Geochemistry and Petrology, University of Szege. 27-27 (poster,međunarodna recenzija,sažetak,znanstveni).

4. **Čobić, Andrea**; Tomašić, Nenad; Bermanec, Vladimir (2012): IR spectroscopical characteristics of metamict allanite-(Ce) // Geologica Macedonica - Zbornik na trudovi / Jovanovski, Milorad ; Boev, Blažo (ur.). Štip. 239-244

5. De Brito Baretto, Sandra; Zebec, Vladimir; **Čobić, Andrea**; Begić, Valentina; Wegner, Reinhard; Kampić, Štefica; Bermanec, Vladimir (2012): Preliminary study of euclase from RN, Brazil // Acta mineralogica-petrographica, Abstract series, Volume 7 / Pál-Molnár, Elemér (ur.). Szeged : Department of Mineralogy, Geochemistry and Petrology, University of Szege. 11-11

6. Zebec, Vladimir; Žigovečki Gobac, Željka; Mikulčić Pavlaković, Snježana; Šijakova-Ivanova, Tena; **Čobić, Andrea**; Bermanec, Vladimir (2012): Sanidine twins from Zvegor, Republic of Macedonia // Acta mineralogica-petrographica, Abstract series, Volume 7 / Fehér, Béla (ur.). Szeged : Department of Mineralogy, Geochemistry and Petrology, University of Szeged. 163-163

7. Bermanec, Vladimir; **Čobić, Andrea**; Zebec, Vladimir; Mikulčić Pavlaković, Snježana; Zagorsky, Victor (2011): Morphology and pyroelectricity of tourmaline from Central Transbaikalia, Russia // Contributions to the 5th international symposium on granitic pegmatites. Asociación Geológica Argentina, Serie D, Publicación Especial No 14 / Galliski, Miguel Ángel ; Roda Robles, Encarnación ; Hatert, Frédéric ; Márquez-Zavalía, María Florencia (ur.). Mendoza. 29-31

8. De Brito Barreto, Sandra; **Čobić, Andrea**; Žigovečki Gobac, Željka; Bermanec, Vladimir; Kniewald, Goran (2011): Chemical characterization and chromophore elements in elbaites from Borborema Province, Brazil // Contributions to the 5th international symposium on granitic pegmatites. / Galliski, Miguel Ángel ; Roda Robles, Encarnación ; Hatert, Frédéric ; Márquez-Zavalía, María Florencia (ur.). Mendoza : Asociación Geológica Argentina, Serie D, Publicación Especial No 14. 41-44

9. **Čobić, Andrea**; Mikulčić Pavlaković, Snježana; Zebec, Vladimir; Wegner, Reinhard; Bermanec, Vladimir (2010): Fluorine-rich vesuvianite from Borborema province, Brazil // Abstracts of the 20th General Meeting of the International Mineralogical Association (IMA2010) ; u: Acta Mineralogica-Petrographica : Abstract Series / Pál-Molnár, E. (ur.). Budapest. 423-423

10. **Čobić, Andrea**; Zebec, Vladimir; Scholz, Ricardo; Bermanec, Vladimir (2010): Morphology investigation of brazilianite from different localities // Abstracts of the 20th General Meeting of the International Mineralogical Association (IMA201) ; u: Acta Mineralogica-Petrographica : Abstract Series / Pál-Molnár, E. (ur.). Budapest. 424-424

11. Tomašić, Nenad; Bermanec, Vladimir; Gajović, Andreja; **Čobić, Andrea** (2010): Low-temperature samarskite modification: structural relationship between pre-metamict and recrystallised structure // Acta mineralogica-petrographica, Abstract series, IMA2010 / Zaharia, L., Kis, A., Topa, B., Papp, G., Weiszburg, T. G. (ur.). Szeged : Department of Mineralogy, Geochemistry and Petrology, University of Szeged. 437-437

12. Zebec, Vladimir; Bermanec, Vladimir; **Čobić, Andrea** (2010): Is the study of crystal morphology really old - fashioned? // Abstracts of the 20th General Meeting of the International Mineralogical Association (IMA2010) ; u: Acta Mineralogica-Petrographica: Abstract Series / Pál-Molnár, E. (ur.). Budapest. 439-439

13. Bermanec, Vladimir; **Čobić, Andrea**; Žigovečki Gobac, Željka; Škoda, Radek; Zebec, Vladimir; Wegner, Reinhart (2009): Non-metamict microlite subgroup mineral and manganotantalite from Alto do Giz pegmatite, Equador, Rio Grande do Norte, Brazil // Estudos Geológicos / Mariano, Gorki ; de Pinho Guimarães, Ignez (ur.). Recife, Brazil :

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

14. **Čobić, Andrea**; Bermanec, Vladimir; Tomašić, Nenad; Škoda, Radek (2009): Hydrothermal reconstruction of crystal structure of pegmatitic allanite // Estudos Geológicos.Recife, Brazil. 95-99

15. Zebec, Vladimir; Šćavničar, Stjepan; Wegner, Reinhard; Bermanec, Vladimir; Žigovečki Gobac, Željka; **Čobić, Andrea** (2009): Unusual habit of microcline from Alto da Cabeca pegmatite, Parelhas, Rio Grande do Norte, Brazil // Estudos Geológicos / Mariano, Gorki ; de Pinho Guimarães, Ignez (ur.). Recife, Brazil : Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Departamento de Geologia. 354-356

Znanstveni radovi u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom

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

Drugi radovi u zbornicima skupova s recenzijom

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

Sažeci u zbornicima skupova

1. **Čobić, Andrea**; Klementová, Mariana; Drábek, Milan; Tomašić, Nenad; Bermanec, Vladimir (2014): Crystal-chemical properties of complex metamict minerals - allanite //

2. Bermanec, Vladimir; Jacobson, Mark; Šoufek, Marin; **Čobić, Andrea**; Tomašić, Nenad (2014): Allanite-(Ce) alterations in the Mukinbudin Feldspar Quarries pegmatite, Mukinbudin, Western Australia // 21st meeting of the International Mineralogical Association, Abstracts / Chetty, Deshenthree (ur.). Johannesburg : Geological Society of South Africa, Mineralogical Association of South Africa. 264-264

3. **Čobić, Andrea**; Klementová, Mariana; Drábek, Milan; Tomašić, Nenad; Bermanec, Vladimir (2014): HRTEM study of recrystallization mechanisms in metamict allanite // Proceedings of the 18th International Microscopy Congress. Prag

4. Tomašić, Nenad; Bermanec, Vladimir; Scholz, Ricardo; Šoufek, Marin; Škoda, Radek; **Čobić, Andrea** (2014): Crystal-chemical constraints of U-Pb dating in monazite and xenotime from Aust-Agder pegmatites, Norway // 21st meeting of the International Mineralogical Association, Abstracts / Chetty, Deshenthree (ur.). Johannesburg : Geological Society of South Africa, Mineralogical Association of South Africa. 262-262

5. Barreto, Sandra de Brito; Zebec, Vladimir; **Čobić, Andrea**; Wegner, Reinhard; Brandão, R.; Guzzo, P.L.; Santos, L. C.M. L., Begić, Valentina; Bermanec, Vladimir (2013): Preliminary crystallography and spectroscopy data of Euclase from Northeast of Brazil // Contributions to the 6th International Symposium on Granitic Pegmatites / Simmons, William B. ; Webber, Karen L. ; Falster, Alexander U. ; Roda-Robles, Encarnacion ; Marquez-Zavalia, Maria-Florencia ; Galliski, Miguel Angel (ur.). New Orleans : Rubellite Press. 18-19

6. **Čobić, Andrea**; McCammon, Catherine; Tomašić, Nenad; Bermanec, Vladimir (2013): Preliminary 57Fe Mössbauer spectroscopy study of metamict allanite-(Ce) from granitic pegmatite, Fone, Aust-Agder, Norway // Contributions to the 6th International Symposium on Granitic Pegmatites / Simmons, William B. ; Webber, Karen L. ; Falster, Alexander U.; Roda-Robles, Encarnacion ; Marquez-Zavalia, Maria-Florencia ; Galliski, Miguel Angel (ur.). New Orleans : Rubellite Press. 32-33

7. Tomašić, Nenad; Bermanec, Vladimir; Škoda, Radek; Šoufek, Marin; **Čobić, Andrea** (2013): Inclusions and intergrowths in monazite-(Ce) and xenotime-(Y): Thermal behavior and relation to crystal-chemical properties // Contributions to the 6th International Symposium on Granitic Pegmatites / Simmons, William B. ; Webber, Karen L. ; Falster, Alexander U. ; Roda-Robles, Encarnacion ; Marquez-Zavalia, Maria-Florencia ; Galliski, Miguel Angel (ur.). New Orleans : Rubellite Press. 142-143

8. Medunić, Gordana; Juranović Cindrić, Iva; Pivčević, Nina; Kampić, Štefica; Prohić, Esad; Goreta, Gordana; **Čobić, Andrea** (2012): Chemical and textural composition of the Krka River tufa deposits from the Dinaric Karst region of Croatia // Protected karst territories - monitoring and management / Yordanova, Marina ; Stefanova, Dilyana ; Mikhova, Dimitrina (ur.). Sofia : TerAr. 57-59

9. Beganović, Martina; Hrenović, Jasna; Posilović, Hrvoje; **Čobić, Andrea**; Bermanec, Vladimir (2011): Lichen influence on various mineral substrata // Anthropogenic effects on the human environment in the Neogene basins in the SE Europe - Proceedings / Serafimovski, Todor ; Boev, Blažo (ur.). Štip, Makedonija. 111-113

10. Šijakova Ivanova, Tena; **Čobić, Andrea**; Žigovečki Gobac, Željka; Zebec, Vladimir; Bermanec, Vladimir (2011): Crystal morphology of sanidine phenocrysts from Zvegor, Republic of Macedonia // Anthropogenic effects on the human environment in the Neogene basins in the SE Europe - Proceedings / Bermanec, Vladimir ; Serafimovski, Todor (ur.). Zagreb : University of Zagreb, Faculty of Science, Institute of Mineralogy and Petrography and UNESCO-IGCP Committee. 1-5