

## STANOVENÍ PROCENTUÁLNÍHO OBSAHU MINERÁLŮ V ŽULE

*Ivan KOLOMAZNÍK, Zdeněk KLIKA  
VŠB-Technická univerzita Ostrava*

### 1 ÚVOD

Krystalické minerály v pevných materiálech mohou být kvantitativně stanoveny obvykle pomocí práškové rentgenové difrakce (Ward a Taylor, 1996; Wertz a Collins 1998), pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) metody (např. Finkelman, 1988) a nebo přepočtem chemické analýzy na normativní minerály (např. Nicholls, 1962; Cohen a Ward, 1991) CQMA metoda patří k poslední skupině metod. Všechny výše popsané metody mají určitá omezení, které jsou obecně známé (např. X-ray difrakční metody dávají obvykle nízké intenzity difrakčních vzorů, mají vysoký šum signálu; SEM metody jsou analýzy bodového charakteru; metody založené na přepočtu úplné chemické analýzy na kvantitativní minerální analýzu počítají vybrané minerály s jednoduchými chemickými vzorci. Výpočet obsahů minerálů se provádí podle jejich uspořádané priority. Tato nevýhoda je částečně minimalizována pomocí CQMA (Klika al., 2016) metody založené na optimalizačním principu.

Cílem tohoto příspěvku je ukázat metodu CQMA na příkladu kvantitativního stanovení minerálů ve vzorku žuly.

### 2 CHEMICKÁ QUANTITATIVNÍ MINERÁLNÍ ANALÝZA (CQMA) ŽULY

Tato metoda je založena na přepočtu chemické analýzy pevných krystalických materiálů na kvantitativní minerální analýzu. Pro přepočet se používají následující kroky:

- 1) Stanovení úplné chemické analýzy (CHA).
- 2) Identifikace minerálů v analyzovaném materiálu.
- 3) Výběr chemických vzorců minerálů přítomných ve vzorku.
- 4) Výpočet obsahu minerálů z údajů získaných v předchozích bodech 1, 2 a 3 pomocí optimalizace CQMA.
- 5) Zpětný kontrolní výpočet CHA z vypočtených minerálních obsahů (bod 4) pomocí CQMA.

#### *Krok 1 – Chemická analýza (CHA)*

Rentgenová fluorescence, atomová absorpční spektrometrie, atomová emisní spektroskopie, klasické gravimetrické a titrační analytické metody a/nebo ostatní mohou být použity pro stanovení všech hlavních prvků nebo jejich oxidů v analyzovaném e vzorku. Stanovené koncentrace i-tého prvku (nebo jeho oxidu) v úplně analyzovaném materiálu jsou

označeny jako  $(c_i)_{exp}$ .

### *Krok 2 – Identifikace minerálů*

Identifikace minerálních látek obsažených v analyzovaném materiálu může být provedena pomocí libovolné dostupné metody. Zejména metody jako SEM, rentgenové práškové difrakce, FTIR spektroskopie, analýza obrazu, optické mikroskopie mohou být pro tento účel použity.

### *Krok 3 – Crystallochemické vzorce identifikovaných minerálů*

Pro složitější minerály, jako jsou např. některé jílové minerály (muskovit, illit, montmorillonit, chlorit, atd.) se musí crystallochemické koeficienty odhadnout či stanovit. Na druhou stranu oxidy, sulfidy, sírany, uhličitany, fosforečnany mají obvykle velmi jednoduché chemické vzorce (Tabulka 1).

### *Krok 4 – Výpočet obsahu minerálů*

Výpočet obsahu minerálů se provádí pomocí optimalizační procedury (Chemical Quantitative Mineral Analysis). Tato metoda je založena na předpokladu, že koncentrace chemických prvků (nebo jejich oxidů) lze vyjádřit pomocí následující rovnice (1):

$$(c_i)_{calc} = \sum_{j=1}^n w_{i,j} \cdot c_j \quad (1)$$

kde  $(c_i)_{calc}$  – je vypočtený procentuální podíl  $i$ -tého prvku (nebo jeho oxidu) v anorganickém vzorku;  $w_{i,j}$  je hmotnostní podíl  $i$ -tého prvku (nebo jeho oxidu) v  $j$ -tém minerálu;  $c_j$  je vypočtený procentní podíl  $j$ -té minerální látky v anorganickém vzorku;  $n$  – je počet vypočtených minerálů v anorganické vzorku.

Hmotnostní zlomek  $i$ -tého prvku (nebo jeho oxidu) v  $j$ -tém minerálu ( $w_{i,j}$ ) lze vypočítat z crystallochemického vzorce  $j$ -tého minerálu. Výpočet  $j$ -tého obsahu minerálu ( $c_j$ ) v anorganickém vzorku se pak provádí pomocí minimalizace vzorce (2):

$$\sum_{i=1}^m \left( (c_i)_{exp} - \sum_{j=1}^n w_{i,j} \cdot c_j \right)^2 = \min \quad (2)$$

kde  $(c_i)_{exp}$  - je procentuální podíl  $i$ -tého prvku (nebo jeho oxidu) v anorganickém vzorku určeném chemickou analýzou;  $m$  je počet prvků nebo jejich oxidů (v chemické analýze) použitých pro výpočet.

Tento postup byl původně připraven pro výpočet minerálních látek obsažených v usazených nebo vyvřelých horninách (Klika et. al., 1986).

### *Krok 5 – Zpětný výpočet chemické analýzy z vypočtených obsahů minerálů.*

Ověření vypočtených procent obsahu minerálů ( $c_j$ ) se provádí pomocí jejich zpětného výpočtu na chemickou analýzu z rov. (1). Z rozdílu mezi vypočtenou  $(c_i)_{calc}$  a experimentální koncentrací prvků (nebo jejich oxidů),  $(c_i)_{exp}$  můžeme odhadnout přesnost vypočtených

procentuálních podílů minerálů  $c_j$  v analyzovaném vzorku.

Program CQMA zahrnuje pro výpočet asi 55 různých minerálů, z nichž 5 má obecné vzorce, které mohou být přizpůsobeny jakémukoli crystalochemickému vzorci. V Tabulce 1 jsou uvedeny některé z nich.

**Tabulka 1 Příklady crystalochemických vzorců některých minerálů.**

Minerál	Crystalochemický vzorec
Křemen	$\text{SiO}_2$
Rutil/Anatase	$\text{TiO}_2$
Hematit	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
.....	.....
Pyrit/Markazit	$\text{FeS}_2$
Pyrrhotin	$\text{FeS}$
Calcit	$\text{CaCO}_3$
Siderit	$\text{FeCO}_3$
Dolomit/Ankerit	$\text{CaMg}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{CO}_3)_2$
Anhydrit	$\text{CaSO}_4$
Basanit	$\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$
Sádrovec	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Apatit	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
K/Na živec	$\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{AlSiO}_8$
Plagioklas	$\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{3-x}\text{O}_8$
Kaolinit	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$
.....	.....
Obecný vzorec (1)	$x_1\text{SiO}_2 \cdot x_2\text{TiO}_2 \cdot x_3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x_4\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x_5\text{FeO} \cdot \dots \cdot x_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$
Obecný vzorec (2)	$x_1\text{SiO}_2 \cdot x_2\text{TiO}_2 \cdot x_3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x_4\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x_5\text{FeO} \cdot \dots \cdot x_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$
.....	.....

*Poznámka: crystalochemické koeficienty  $x_i$  mohou být vybrány pro libovolný minerál.*

## 3 VÝSLEDKY

### 3.1 Referenční vzorky granitu

**Tabulka 2 Referenční úplná chemická analýza (ve wt. %) vzorku žuly.**

	GM	
	$\bar{x}$	s
SiO <sub>2</sub>	73.50	0.18
TiO <sub>2</sub>	0.213	0.023
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.55	0.22
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.75	0.21
FeO	1.14	0.17
MnO	0.043	0.007
MgO	0.377	0.08
CaO	1.04	0.13
Na <sub>2</sub> O	3.76	0.14
K <sub>2</sub> O	4.74	0.18
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.063	0.010
CO <sub>2</sub>	0.278	0.047
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0.349	0.052

Pozn.: GM – Granit;

$\bar{x}$  – referenční hodnota, s – standardní odchylka

Kromě elementární analýzy (Tabulka 2) jsou uvedeny referenční minerální procenta žuly a identifikované minerály (X-ray difrakce) v Tabulce 3.

**Tabulka 3 Procenta minerálů (wt. %) ve vzorku žuly.**

No.	Minerál	Referenční data	XRD identifikace
1	Křemen	32	+
2	Biotit	6	+
3	K-živec	25	+
4	Plagioclas (albit)	35	+
5	Calcit	0.7	n.i
6	Apatit	0.2	n.i
Total		99	

Pozn.: + identifikováno pomocí XRD; n.i. neidentifikováno pomocí XRD

Přítomnost dalších minerálů v referenční minerální analýze byla identifikována pomocí optické metody. Jsou to:

- zircon, magnetit, hematit, pyrit, sericit, chlorit, kaolinit, anatas, xenotim a monazit v GM vzorku.

### 3.2 Stanovení minerálního obsahu a srovnání s referenčními údaji

Procenta minerálů ve vzorku žuly byla identifikována pomocí XRD a crystalochemické vzorce byly vypočteny podle Rietveldovy techniky. Jsou uvedeny v následující Tabulce 4.

**Tabulka 4 Vypočtené crystalochemické vzorce ve vzorku žuly byly vypočtené pomocí XRD a Rietveldovou technikou.**

Minerál	Crystalochemický vzorec
Křemen	SiO <sub>2</sub>
Biotit	K <sub>1.00</sub> (Mg <sub>1.35</sub> Fe(II) <sub>1.65</sub> )[Al <sub>1.00</sub> Si <sub>3.00</sub> ]O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>
K-živec	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Plagioclas	Na <sub>0.75</sub> Ca <sub>0.25</sub> (Al <sub>1.25</sub> Si <sub>2.75</sub> )O <sub>8</sub>

Jak bylo popsáno výše, CQMA metoda byla použita pro výpočet minerálních procent ve studovaném vzorku žuly. Výpočet byl proveden s použitím chemické analýzy žuly (Tabulka 2), zjištěných minerálů pomocí XRD (Tabulka 3) a krystalochemických vzorců (Tabulka 4). Vypočtená procenta minerálů jsou uvedena v Tabulce 5 (sloupec b).

**Tabulka 5 Procenta minerálů stanovená v žule.**

Minerály	Procenta minerálů	
	a	b
Křemen	32	33.5
Biotit	6	4.4
K-živec	25	25.1
Plagioklas	35	35.6
Calcit	0.7	-
Apatit	0.2	-
Celkem	98.90	98.6

Sloupce: a) referenční minerální analýzy (v Tabulce 3),  
 b) minerální analýzy vypočítané CQMA.

**Tabulka 6 Přepočítané (a, b) a referenční (ref), úplné chemické analýzy.**

	Procenta oxidů		
	ref	a	b
SiO <sub>2</sub>	73.50	72.21	73.50
TiO <sub>2</sub>	0.213	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.55	13.61	13.60
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.75	-	-
FeO	1.14	1.52	1.11
MnO	0.04	-	-
MgO	0.38	0.70	0.51
CaO	1.04	2.34	1.88
Na <sub>2</sub> O	3.76	3.06	3.11
K <sub>2</sub> O	4.74	4.83	4.68

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.06	0.1	-
CO <sub>2</sub>	0.28	0.31	-
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0.35	0.23	1.17
Total	99.80	98.90	99.60

Poznámky:

Sloupce: ref) reference chemické analýzy (v Tabulce 2),

- a) chemické analýzy vypočtené z referenční minerální analýzy (Tabulka 3)
- b) chemické analýzy přepočítané z minerální analýzy získané z CQMA (Tabulka 5, sloupec b) a crystallochemické vzorce (Tabulka 4).

## ZÁVĚR

Z porovnání minerální analýzy (Tabulka 4) a chemické analýzy (procenta oxidů Tabulka 5) je vidět, že CQMA dává velmi dobré výsledky. Další informace naleznete v Klika a kol. (2016) a na stránce [http://homen.vsb.cz/~kol70/cqma/cqma\\_en.html](http://homen.vsb.cz/~kol70/cqma/cqma_en.html) kde jsou uvedeny úplné detailní možnosti programu CQMA.

Popisovaný program může být použit pro zlepšení identifikace obsahu minerálu v geologických vzorcích.

## PODĚKOVÁNÍ

Tento dokument byl vytvořen na Fakultě Metalurgie a materiálového Inženýrství v Projektu č. LO1203 "Regional Materials Science and Technology Centre - Feasibility Program" financovaný Ministerstvem Školství, Mládeže a Tělovýchovy české Republiky.

## ODKAZY

1. Cohen D., Ward C. R., 1991. SEDNORM – a program to calculate a normative mineralogy for sedimentary rocks based on chemical analyses. *Compt. Geosci.* 17, 1235-1253.
2. Finkelman R. B., 1988. The inorganic geochemistry of slag: a scanning electron microscopy view. *Scanning Electron Microsc.* 2, 97-105.
3. [http://homen.vsb.cz/~kol70/cqma/cqma\\_en.html](http://homen.vsb.cz/~kol70/cqma/cqma_en.html).
4. Klika, Z. Kolomazník, I., Matýšek, D. Kliková, Ch., 2016. Critical evaluation of a new method for quantitative determination of minerals in solid samples. *Cryst. Res. Technol.* 51, No. 4, 249–264.
5. Nicholls G. D., 1962. A scheme for recalculating the chemical analyses of argillaceous rock for comparative purposes. *Am. Miner.* 47, 34-46.
6. Rietveld, H. M., 1967. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*, 22, 151.
7. Ward C. R., Taylor J.C., 1996. Quantitative mineralogical analysis of slags from the Callide basin, Queensland, Australia using X-ray diffractometry and normative

interpretation. Int. J. Slag. Geol. 30, 211-229.

8. Wertz D. L., Collins L. W., 1998. Using X-ray methods to evaluate the combustion sulphur minerals and graphitic carbon in slags and ashes. Am. Chem. Soc. Div. Fuel. Chem. 33, 247-252.



## STANOVENÍ PROCENTUÁLNÍHO OBSAHU MINERÁLŮ V ŽULE

**Abstract:** *V poslední době byla navržena nová metoda (CQMA) pro kvantitativní stanovení minerálů v pevných vzorcích a ověřena na 6 standardech vzorků hornin (Klika et al., 2016). Tato metoda je založena na přepočtu elementární úplné chemické analýzy na kvantitativní obsah minerálních fází identifikovaných ve vzorku. K výpočtu se využívá optimalizační procedura a kromě úplné elementární chemické analýzy se vyžaduje identifikace minerálů a jejich krystalochemických vzorců. Minerální fáze stejně jako chemická analýza jsou určeny obvyklými analytickými metodami. V tomto příspěvku jsou výsledky vypočtených obsahů minerálů pomocí programu "Chemical Quantitative Mineral Analysis" (CQMA) porovnány s referenční analýzou žuly. Referenční analýza žuly byla provedena pomocí optických a XRD metod, chemických analýz pomocí klasických a XRF metod v řadě evropských laboratoří (Klika a kol. 2016). Pro výpočet CQMA byla využita referenční chemická analýza, identifikace a krystalochemické stanovení minerálů byly provedeny v naší laboratoři za použití RTG metody a Rietveldovy techniky (Rietveld, 1967).*

**Klíčová slova:** *Kvantitativní minerální analýza, přepočet chemické analýzy, ukázka na analýze žuly.*

## THE DETERMINATION OF THE MINERAL PERCENTAGES IN GRANITE

**Abstract:** *Recently a new method (CQMA) for the quantitative determination of minerals in solid samples has been suggested and verified on 6 standards of rocks samples (Klika et al., 2016). This method is based on the recalculation of the elemental bulk chemical analysis on the quantitative contents of the mineral phases identified in sample. This method is based on the optimization procedure and except elemental bulk chemical analysis requires the identification of minerals and finding their crystallochemical formulas. The mineral phases as well as chemical analysis are determined by usual analytical methods. In this contribution the results of quantitative calculated minerals by Chemical Quantitative Mineral Analysis (CQMA) are compared with the reference analysis of granite. Mineral analysis of granite was performed by optical and XRD methods, chemical analyses by classical and XRF methods and crystallochemical formulas of minerals were identified by Rietveld technique (Rietveld, 1967).*

**Keywords:** *Quantitative mineral analysis, chemical analysis recalculation, a sample on analysis of granite.*

*Datum odeslání článku do redakce: 04.2017*

*Datum přijetí článku redakcí: 05.2017*



Doc., Dr., Ivan KOLOMAZNÍK  
VŠB-Technical University Ostrava  
Department of mathematics and descriptive geometry  
Třída 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba, Czech Republic  
tel.: +470 597 324 128, e-mail: [ivan.kolomaznik@vsb.cz](mailto:ivan.kolomaznik@vsb.cz)

Prof., Ing., CSc., Zdeněk KLIKA  
VŠB-Technical University Ostrava  
Department of chemistry  
Třída 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba, Czech Republic  
tel.: +470 597 321 548, e-mail: [zdenek.klika@vsb.cz](mailto:zdenek.klika@vsb.cz)