

Recenzované vědecké články

Kritické srovnání obsahů minerálních fází stanovených metodami CQMA a XRD

Critical Comparison of Contents of Mineral Phase Determined by CQMA and XRD Methods

prof. Ing. Zdeněk Klika, CSc.^{1,2}; Ing. Michal Režný^{1,2}; doc. Mgr. Lucie Bartoňová, Ph.D.^{1,2}

¹ VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, Katedra chemie, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

² VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, Regionální materiálově technologické výzkumné centrum, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

Nedávno nově navržená chemická kvantitativní minerální analýza (CQMA), založená na přepočtu celkové chemické analýzy, na identifikovaných minerálních fázích a jejich krystalochemických vzorcích, je srovnávána s metodou rentgenové difrakční analýzy (XRD) s Rietveldovou technikou. Metoda CQMA pro výpočet minerálních fází je založená na optimalizačním principu, který využívá srovnání skutečné chemické analýzy s chemickou analýzou vypočtenou z obsahů stanovených minerálních fází. Metoda CQMA kromě stanovení minerálních fází umožňuje rovněž výpočet chemických analýz z obsahů minerálů stanovených jinými metodami, např. XRD a optickými metodami. Kritické srovnání obou metod je provedeno na souboru čtyř klastických sedimentárních hornin, (jílovec, prachovec, pískovec a slepenec), které se podstatně liší obsahem jílových minerálů, v nich obsažených, s poměrně komplikovanými krystalochemickými vzorci. Srovnání mezi CQMA a XRD ukázalo, že CQMA je velmi užitečný nástroj ke stanovení minerálních obsahů i v těchto vzorcích.

Klíčová slova: minerální fáze; kvantitativní analýza; XRD; CQMA; porovnání metod

Quantitative determination of contents of mineral phases in solid samples is relatively complicated procedure and in comparison with chemical analyses of the samples it is usually subject to considerably greater errors. For calculation of mineral percentages in solid sample the proposed Chemical Quantitative Mineral Analysis (CQMA) [17] uses a chemical analysis complemented by identified minerals and their crystallochemical formulas. The CQMA method is based on an optimization principle, which consists in minimizing the sum of deviations between the calculated and actually determined analytes (SiO_2 , Al_2O_3 , etc.) contained in both chemical analyses. Analytes in the calculated chemical analysis are obtained by recalculation of the calculated mineral percentages using also their crystallochemical formulas. With the exception of quantitative determination of mineral contents the CQMA method enables the calculation of chemical analysis from minerals percentages determined by other methods (e.g. XRD and/or optically). This feedback calculation makes it possible to assess the correctness of determination of the mineral contents by these other methods. In this paper mineral contents determined by the CQMA method were critically compared to those determined by X-ray diffraction analysis supplemented by Rietveld technique. The results of mineral analyses of 4 clastic sedimentary rocks (claystone, siltstone, sandstones, and aggregate) have shown that CQMA provides at least comparable percentage of minerals as the XRD method with Rietveld method. Moreover, the bigger differences between some calculated and actually determined analytes (e.g. CO_2 , FeO , S , etc.) in chemical analyses make it possible to estimate omitting (not identified) minor mineral phase that can be added to the repeated CQMA calculation of mineral contents (fig 1). In this way the presence of little amount (not identified) of amorphous hematite (Fe_2O_3) was assumed and calculated in the samples A, B and C, as well as assumed pyrite in the sample B and ankerite in the sample A. On the other hand what concerns TiO_2 and/or P_2O_5 no such minerals have been identified and assumed. More detailed additional information on the CQMA method is available [18].

Key words: mineral phases; quantitative analyses; XRD; CQMA; comparison of methods

Pro kvalitativní a kvantitativní minerální analýzy se zejména využívají rtg-difrakční (XRD), mikroskopické, spektroskopické nebo normativní metody. K ověření

správnosti kvantitativních metod jsou Krystalografickou mezinárodní asociací a jinými společnostmi organizovány Round Robinovy testy, které jednotlivým labora-

tořím umožňují kontrolu správnosti jejich výsledků [1–4]. Výše jmenované mezinárodní testy ukázaly velký rozptýl v analyzovaných obsazích minerálů různými laboratoři od jejich skutečných hodnot, a to jak pro vzorky nejílové, tak jílové povahy. Druhý typ vzorků byl vzhledem k jejich vyšším obsahům a složitým krystalochemickým vzorcům jílových minerálů zatížen obvykle ještě většími analytickými chybami.

Původně XRD metody využívaly pro kvantitativní analýzy minerálů v pevných vzorcích pouze izolované difrakční linie a srovnávaly je s liniemi vnitřních nebo vnějších standardů [5]. K podstatnému zkvalitnění obsahů analyzovaných minerálních fází přispělo mnoho autorů návrhem nových metod. Jedna z nich byla metoda XQPA založená na absolutních intenzitách difrakčních linií vypočtených ze strukturních dat připravené minerální databáze pro identifikované minerály [6]. V současné době je nejčastěji používanou metodou pro kvantitativní minerální analýzu zřejmě XRD analýza doplněná Rietveldovou technikou [7], která je považovaná za nejsprávnější [8] a byla rovněž většinou použita pro Round Robinovy testy.

Kvantitativní stanovení minerálních fází za použití mikroskopických metod je často komplikováno podobností optických vlastností některých minerálů, nebo jejich srůstů [9]. Rovněž kvantitativní mikroskopické stanovení velmi jemnozrnných vzorků je často problematické. PC řízená elektronová mikroanalýza (CCSEM) pro celkovou analýzu heterogenního vzorku je zase časově náročná a velmi nákladná, neboť je nutno měřit velký počet bodových vzorků [10].

Normativní metody, jako např. CIPW [11], byly navrženy pro stanovení obsahu minerálů za účelem chemicko-mineralogické klasifikace hornin. Výpočet obsahu minerálů se touto metodou normativně provádí na základě chemické analýzy podle již předem navržené petrografické sekvence minerálů. Poněkud jiným typem normativní metody je program SEDNORM [12], který vypočítává obsahy skutečně identifikovaných minerálů v analyzovaném vzorku, přičemž sekvence tohoto výpočtu je předem normativně stanovena. I v tomto případě, předem určená sekvence výpočtu může být zdrojem chybných vypočtených stanovení. Dalším příkladem výpočtu minerální analýzy heterogenních pevných vzorků je využití jejich celkové chemické analýzy anebo jejich dalších charakteristik. Tyto metody k výpočtu používají rovněž hmotnostní bilance a XRD k identifikaci minerálních fází [13, 14]. Na podobném principu bylo založeno rovněž stanovení minerálů v keramických vzorcích [15] a ke stanovení těžkých kovů v horninách, struskách a rudách byla navržena poměrná semikvantitativní mikroanalýza [16].

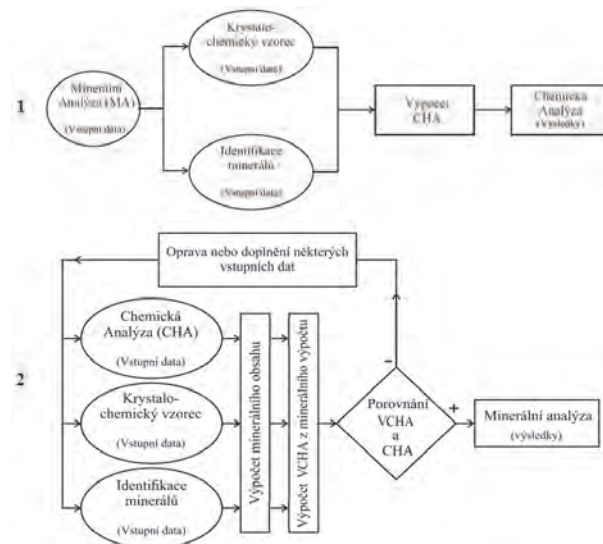
Cílem této práce je kritické posouzení současně nejvíce používané XRD analýzy doplněná Rietveldovou technikou s nedávno publikovanou metodou CQMA (Chemical Quantitative Mineral Analysis [17]. Kritické srovnání obou metod je v této práci provedeno na 4 typických sedimentárních klastických horninách obsahujících

jílové minerály s poměrně komplikovanými krystalochemickými vzorci.

1. Vzorky a použité metody

Pro toto studium byly použity 4 vzorky referenčních klastických sedimentárních hornin. Jsou to: jílovec A (11), prachovec B (4), pískovec C (6) a slepenec D (12). Tyto vzorky pocházejí ze souboru 12 klastických sedimentů, které byly odebrány z různých dolů OKD, a.s. a připraveny v letech 1980 – 1981 jako referenční analytické vzorky na DPB Paskov. U označení vzorků A, B, C a D jsou v závorkách uvedena čísla, pod kterými tyto referenční vzorky byly původně evidovány. Chemické analýzy z těchto vzorků byly provedeny v 5 českých renomovaných chemických laboratořích a jejich referenční hodnoty CHA(R) byly vyhodnoceny a porovnány s nově provedenými chemickými analýzami CHA(XRF), provedenými na WDXRF spektrometru ALR-Perform X. Oba typy analýz byly doplněny o nová stanovení H_2O^+ a CO_2 (analýzátor CS-2000) v laboratořích RMTVC na VŠB-TU Ostrava.

Minerály v jednotlivých vzorcích byly identifikovány metodou XRD na přístroji Bruker-AXS D8 Advance s použitím Bruker EVA programu a PDF 2 Release 2011 database. Semikvantitativní obsahy minerálů byly odhadnuty z XRD difrakčních linií a kvantitativní obsahy minerálů stanovené na tomto přístroji pak byly vypočteny s použitím Rietveldovy metody [7] a programu Bruker Topas, verze 4.2. Rietveldova metoda byla rovněž použita pro výpočet krystalochemických vzorců identifikovaných minerálů.



Obr. 1 Jednoduché schéma výpočtů CQMA za použití variant 1 a 2
Fig. 1 Simple scheme of CQMA calculation using variants 1 and 2

CQMA sestává ze 2 variant. **Varianta 1** (obr. 1) umožňuje výpočet chemické analýzy z kvantitativně stanovené minerální analýzy (XRD, mikroskopické nebo normativní) a z krystalochemických vzorců identifikovaných minerálů. Identifikace minerálů může být

provedena rovněž za použití různých metod, např. XRD, FTIR, opticky atd. **Varianta 2** (obr. 1) pak slouží k výpočtu kvantitativní minerální analýzy z reálné chemické analýzy, identifikovaných minerálů a jejich krystalochemických vzorců. Pokud není možné stanovit správné krystalochemické vzorce (např. Rietveldovou metodou), může metoda CQMA využít širokého spektra databází s krystalochemickými vzorci, z nichž některé jsou také součástí databáze programu CQMA [18]. V tomto případě budou výsledky pouze orientační. Pro hodnocení kvality vypočtených obsahů minerálů variantou 2 se pak následně využívá varianta 1 (implementována rovněž do varianty 2), která v tomto případě porovnává shodu reálné, tj. experimentálně stanovené, a vypočtené chemické analýzy z vypočtených minerálních obsahů. K výpočtům varianty 1 se využívá rov. 1, k výpočtům varianty 2 je to rov. (2).

$$(c_i)_{calc} = \sum_{j=1}^m (c_{i,j} \cdot w_j) \quad (1)$$

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

kde $(c_i)_{calc}$ jsou vypočtená a $(c_i)_{exp}$ experimentálně stanovený podíl i -tého oxidu prvku ve vzorku, c_{ij} je

hmotnostní podíl i -tého oxidu prvku v j -té minerální fázi, w_j je stanovený podíl j -tého minerálu ve vzorku horniny (vše v hm. %), m je počet identifikovaných (vypočítávaných) minerálů, n počet majoritních oxidů prvků v chemické analýze a $\min$ je minimální hodnota sumy čtverců v rov. (2). Základní podmínkou pro výpočet je, že $n > m$. Výpočet w_j v rov. (2) je založen na optimalizačním principu.

2. Výsledky a diskuse

K XRD a CQMA kvantitativnímu stanovení minerálních fází ve 4 vzorcích klastických sedimentů byly naměřeny XRD difrakční záznamy včetně XRD relevantních dat a stanoveny chemické analýzy (tab. 1). Zjištěné hodnoty jsou vztaženy k vysušeným vzorkům při teplotě 105–110 °C. Vyjma stanovených analytů v referenčních chemických analýzách CHA(R) byl stanoven rovněž organický uhlík (C_{org}), který není součástí minerálních fází a není v tab. 1 uveden. Vedle referenčních CHA(R) byly k výpočtům CQMA použity i průměrné obsahy chemických analýz CHA(XRF), které jsou rovněž využity jako referenční analýzy (tab. 1). Použité symboly a zkratky v tomto článku jsou přehledně vysvětleny v tab. 2.

Tab. 1 Výsledky referenčních chemických analýz CHA k CQMA výpočtům

Tab. 1 Results of CHA chemical analyses for CQMA calculations

Vzorek	Analýza	Chem. analýza (%)													Suma
		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O ⁺	S	CO ₂	P ₂ O ₅	
A	CHA(XRF)	49,7	0,7	19,4	2,2	7,3	2,9	1,0	0,6	3,4	4,8	0,8	3,1	0,3	96,2
	CHA(R)	49,8	0,7	21,2	2,1	7,1	2,5	1,1	0,7	3,5	4,8	0,8	3,1	0,4	97,6
B	CHA(XRF)	57,7	0,9	20,4	1,0	4,9	2,0	0,3	0,9	3,6	5,3	0,2	1,1	0,1	98,4
	CHA(R)	55,3	1,1	21,4	1,0	4,9	1,7	0,6	0,9	3,8	5,3	0,3	1,1	0,2	97,6
C	CHA(XRF)	72,2	0,7	11,3	0,5	3,2	1,3	0,6	1,1	2,3	2,2	0	2,3	0,1	97,8
	CHA(R)	73,4	0,6	11,9	0,5	3,3	1,0	0,8	1,1	2,4	2,2	0	2,3	0,1	99,6
D	CHA(XRF)	86,0	0,2	4,8	0,5	1,0	0,9	0,9	0,1	1,3	1,5	0,0	2,1	0,0	99,4
	CHA(R)	86,0	0,2	4,7	0,6	1,1	0,6	1,2	0,1	1,3	1,5	0,0	2,1	0,1	99,6

Poznámka: H₂O⁺ je relevantní obsah vody vztažený k OH⁻ skupinám v identifikovaných minerálech

Note: H₂O⁺ is the relevant water content related to OH⁻ groups in identified minerals

Tab. 2 Použité označení pro experimentálně stanovená a vypočtená data

Tab. 2 Used designation for experimentally determined and calculated data

Označení symbolů	Význam symbolů	Umístění dat
CHA(XRF)	Rentgenová fluorescenční chem. analýza (XRF)	Tab. 1
CHA(R)	Referenční chem. analýza (R)	Tab. 1
XRD	Rentgenová difrakční data (XRD)	Tab. 3 a Tab. 4
M(XRF)	Obsah minerálů vypočtený CQMA (varianta 2) z CHA(XRF)	Tab. 5
M(R)	Obsah minerálů vypočtený CQMA (varianta 2) z CHA(R)	Tab. 5
M(XRD)	Obsah minerálů stanovený XRD	Tab. 5
VCHA(XRF)	Vypočtená chem. analýza z M(XRF) variantou 2 (CQMA)	Tab. 6
VCHA(R)	Vypočtená chem. analýza z M(R) variantou 2 (CQMA)	Tab. 6
VCHA(XRD)	Vypočtená chem. analýza z M(XRD) variantou 1 (CQMA)	Tab. 6

Data naměřená metodou XRD byla použita k identifikaci minerálních fází, přítomných v jednotlivých vzorcích, k odhadu jejich obsahů (tab. 3) a k výpočtu krystalochemických vzorců jednotlivých minerálů (tab. 4).

Identifikované minerály ve vzorcích (tab. 3) byly pak kvantitativně stanoveny metodou M(XRD) za použití

Rietveldovy metody (tab. 5). V téže tabulce jsou rovněž uvedeny i výsledky M(XRF) a M(R) (viz tab. 2) vypočtené metodou CQMA (varianta 2) za použití relevantních chemických analýz (tab. 1), identifikovaných minerálů (tab. 3) a jejich krystalochemických vzorců (tab. 4).

Tab. 3 Identifikované a semikvantitativně odhadnuté obsahy minerálů ve vzorcích

Tab. 3 Identified and semiquantitative estimated mineral contents in the samples

Minerál	Obsah minerálů (%)			
	A	B	C	D
Křemen	+++	+++	+++	+++
Oligoklas	+	++	+++	-
Muskovit 2M1	+++	+++	+++	+++
Chlorit IIb	++	++	++	-
Kaolinit	++	++	-	-
Hematit	-	-	-	-
Ankerit	-	-	+	+
Siderit	++	+	+	+
Pyrit	+	-	-	-

Odhadnuté obsahy minerálů: +++ majoritní, ++ střední, + minoritní, - není identifikován

Estimated mineral contents: +++ high, ++ medium, + low, - not identified

Tab. 4 Vypočtené krystalochemické vzorce identifikovaných minerálů z XRD dat

Tab. 4 Calculated crystallochemical formulas of identified minerals for XRD data

Minerál	Krystalochemický vzorec	Vzorek
Křemen	SiO_2	A, B, C, D
Oligoklas	$\text{Ca}_{0,16}\text{Na}_{0,84}(\text{Al}_{1,17}\text{Si}_{2,83})\text{O}_8$	A, B, C
Muskovit 2M1	$\text{K}_{0,69}\text{Al}_2(\text{Al}_1\text{Si}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	A
	$\text{K}_{0,765}\text{Fe}^{3+}_{0,012}\text{Al}_{1,988}(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	B
	$\text{K}_{0,706}\text{Fe}^{3+}_{0,042}\text{Al}_{1,958}(\text{Al}_1\text{Si}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	C
	$\text{K}_{0,746}\text{Fe}^{3+}_{0,17}\text{Al}_{1,83}(\text{Al}_1\text{Si}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	D
Chlorit IIb	$\text{Mg}^{2+}_{2,592}\text{Fe}^{2+}_{2,408}\text{Al}_{0,96}(\text{Al}_{1,36}\text{Si}_{2,64})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	A
	$\text{Mg}^{2+}_{3,26}\text{Fe}^{2+}_{1,74}\text{Al}_{0,96}(\text{Al}_{1,36}\text{Si}_{2,64})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	B
	$\text{Mg}^{2+}_{2,588}\text{Fe}^{2+}_{2,412}\text{Al}_{0,96}(\text{Al}_{1,36}\text{Si}_{2,64})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	C
Kaolinit	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	A, B
Hematit	Fe_2O_3	A, B, C, D
Ankerit	$\text{Ca}^{2+}(\text{Fe}^{2+}_{0,7}\text{Mg}^{2+}_{0,3})(\text{CO}_3)_2$	C
	$\text{Ca}^{2+}(\text{Fe}^{2+}_{0,57}\text{Mg}^{2+}_{0,43})(\text{CO}_3)_2$	A, D
Siderit	FeCO_3	A, B, C, D
Pyrit	FeS_2	A, B

Tab. 5 Kvantitativní stanovení minerálních fází metodami XRD a CQMA
Tab. 5 Quantitative determination of mineral phases by XRD and CQMA methods

Minerály	Vzorky											
	A - Jílovec			B - Prachovec			C - Pískovec			D - Slepencec		
	M (XRD)	M (XRF)	M (ST)	M (XRD)	M (XRF)	M (ST)	M (XRD)	M (XRF)	M (ST)	M (XRD)	M (XRF)	M (ST)
Křemen	30,9	26,1	22,7	31,7	31,4	27,4	59,5	55,9	56,2	83,5	79,9	79,9
Oligoklas	4,3	0,9	4,1	8,5	4,3	5,5	9,9	6,5	7,0	0,0	0,0	0,0
Muskovit 2M1	38,8	33,3	35,5	39,8	31,5	33,3	21,8	21,6	22,8	12,6	13,3	13,2
Chlorit IIb	7,2	14,0	12,0	7,4	11,2	9,9	2,1	5,5	4,6	0,0	0,0	0,0
Kaolinit	6,7	8,7	10,0	7,7	12,9	13,6	1,6	1,3	1,8	0,0	0,0	0,0
Ankerit	0,0	3,1	2,7	0,0	0,0	0,0	1,4	2,8	2,8	2,3	0,3	0,4
Siderit	8,4	4,2	4,7	2,0	3,7	4,1	3,7	1,9	2,3	1,2	4,4	4,6
Pyrit	1,6	1,4	1,4	0,0	0,4	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Hematit	0,0	2,2	2,1	0,0	0,95	0,95	0,0	0,3	0,3	0,0	0,0	0,0
Suma	97,9	94,9	95,2	97,1	96,4	95,4	100	95,8	97,9	99,5	97,9	98,0
SSDM	0,0	208,9	179,4	0,0	132,1	117,8	0,0	32,9	30,6	0,0	80,0	80,2

Ze srovnání poměrných podílů (hm. %) obsahu minerálů ve vzorcích A, B, C a D (tab. 5) stanovených metodou M(XRD) a z aplikace obou metod M(CQMA), tj. M(XRF a M(R), lze pozorovat největší rozdíly u stanovení chloritu a oligoklasu. Obecně pozorovaný nárůst obsahu křemene a oligoklasu a pokles obsahu chloritu a muskovitu ve vzestupné sekvenci jílovec – prachovec – pískovec – slepenec není nijak překvapivý a odpovídá běžným petrografickým analýzám.

Pro vypočtené obsahy minerálů metodami CQMA a XRD je použito také kritérium SSDM (Sum of Square Differences between Minerals) (rov. 3).

Toto kritérium sumárně charakterizuje rozdíl mezi celkově vypočtenou minerální analýzou M(R) nebo M(XRF) za použití CQMA metody a M(XRD) analýzou stanovenou metodou XRD.

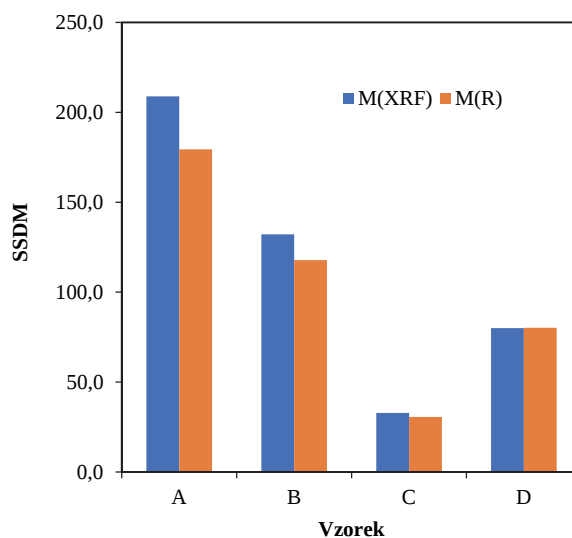
$$SSDM = \sum_{j=1}^m (w_{CQMA,j} - w_{XRD,j})^2 \quad (3)$$

kde indexem j jsou označena obsahy j -tého minerálu (hm. %).

Hodnoty SSDM jsou mezi minerálními analýzami M(XRF) a M(R) poměrně shodné, neboť obsah minerálů je vypočítáván metodou CQMA z velmi podobných chemických analýz XRF a R (obr. 2). Naopak, obsahy minerálů M(XRD) a M(CQMA) se podstatně liší (tab. 5).

Jak již bylo řečeno výše, variantu 1 CQMA metody lze využít pro zpětný výpočet chemické analýzy VCHA(XRD) z M(XRD) stanovených dat (tab. 6). Varianta 1 CQMA metody je také implementována do CQMA varianty 2, což umožňuje zpětný výpočet chemických analýz VCHA(XRF) nebo VCHA(R) (tab. 6) ze stanovených minerálních obsahů, zde M(XRF) a M(R), a vypočtených krystalochemických vzorců. Tyto 3 vypočtené chemické analýzy (VCHA) je

pak možno porovnat se skutečnou (referenční) analýzou CHA(R) (tab. 1). Větší, či menší shoda mezi těmito analýzami pak naznačuje správnější, či méně správný výpočet obsahů minerálních fází.



Obr. 2 Kritérium SSDM pro obsahy minerálních fází stanovených metodou CQMA ve srovnání s XRD

Fig. 2 SSDM criterion for mineral percentages determined by CQMA method in comparison with XRD

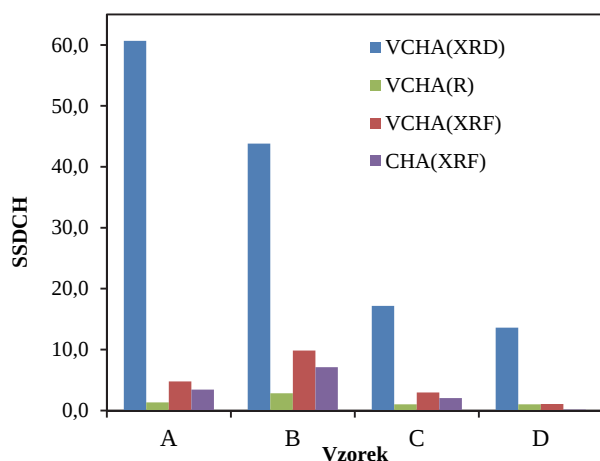
Vypočtené chemické analýzy (VCHA) ze stanovených obsahů minerálních fází (tab. 5) a krystalochemických vzorců (tab. 4) jsou uvedeny v tab. 6. Relativně větší rozdíly mezi některými vypočtenými a experimentálně stanovenými analyty (např. CO₂, FeO, S atd.) v chemických analýzách umožňují odhadnout i množství minerálních fází, které nebyly původně identifikovány a zařazeny do vstupních dat. Po jejich doplnění může být výpočet CQM (varianta 2) zpřesněn (obr. 2). Takto byla předpokládána přítomnost malého množství amorfního hematitu (Fe₂O₃) a vypočten jeho obsah v A,

B a C vzorcích. Stejně tomu bylo u pyritu ve vzorku B a ankeritu u vzorku A. Naopak, pro přítomnost TiO₂ a nebo P₂O₅ nebyly zjištěny žádné minerály, a proto

obsahy těchto oxidů nejsou uvedeny ve vypočtených chemických analýzách (tab. 6).

Tab. 6 Vypočtené chemické analýzy ze stanovených nebo vypočtených minerálních fází
Tab. 6 Calculated chemical analyses from determined or calculated mineral phases

Vzorek	Analýza	Chemická analýza (%)													Suma	SSDCH
		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	S	CO ₂	P ₂ O ₅		
A	VCHA(XRD)	56,8	0,0	20,4	0,0	8,2	1,2	0,1	0,4	3,3	3,6	0,9	3,2	0,0	98,1	60,7
	VCHA(XRF)	49,7	0,0	19,5	2,2	7,6	2,6	1,3	0,0	2,9	4,4	0,5	2,7	0,0	93,5	4,8
	VCHA(R)	49,8	0,0	21,3	2,1	7,3	2,3	1,3	0,3	3,1	4,5	0,5	2,8	0,0	95,3	1,3
	CHA(XRF)	49,7	0,7	19,4	2,2	7,3	2,9	1,0	0,6	3,4	4,8	0,8	3,1	0,3	96,2	3,4
	CHA(R)	49,8	0,7	21,2	2,1	7,1	2,5	1,1	0,7	3,5	4,8	0,8	3,1	0,4	97,6	0,0
B	VCHA(XRD)	61,2	0,0	22,0	0,1	2,8	1,6	0,3	0,8	3,7	3,8	0,0	0,8	0,0	97,1	43,8
	VCHA(XRF)	57,7	0,0	20,6	1,0	4,7	2,4	0,1	0,4	2,9	4,6	0,2	1,3	0,0	96,1	9,8
	VCHA(R)	55,3	0,0	21,6	1,0	4,6	2,1	0,3	0,5	3,1	4,6	0,3	1,5	0,0	95,0	2,8
	CHA(XRF)	57,7	0,9	20,4	1,0	4,9	2,0	0,3	0,9	3,6	5,3	0,0	1,1	0,1	98,3	7,1
	CHA(R)	55,3	1,1	21,4	1,0	4,9	1,7	0,6	0,9	3,8	5,3	0,0	1,1	0,2	97,3	0,0
C	VCHA(XRD)	77,3	0,0	11,8	0,2	3,2	0,4	0,7	1,0	1,9	1,5	0,0	2,0	0,0	100,0	17,2
	VCHA(XRF)	72,2	0,0	11,5	0,5	3,4	1,1	1,0	0,6	1,9	1,8	0,0	1,9	0,0	95,80	2,9
	VCHA(R)	73,4	0,0	12,1	0,5	3,4	0,9	1,0	0,7	2,0	1,8	0,0	2,1	0,0	97,90	1,0
	CHA(XRF)	72,2	0,7	11,3	0,5	3,2	1,3	0,6	1,1	2,3	2,2	0,0	2,3	0,1	79,61	2,0
	CHA(R)	73,4	0,6	11,9	0,5	3,3	1,0	0,8	1,1	2,4	2,2	0,0	2,3	0,1	99,64	0,0
D	VCHA(XRD)	89,3	0,0	4,6	0,4	1,7	0,1	0,3	0,0	1,1	0,6	0,0	1,4	0,0	99,5	13,6
	VCHA(XRF)	86,0	0,0	4,9	0,5	1,1	0,4	1,2	0,0	1,2	0,6	0,0	2,0	0,0	97,9	1,1
	VCHA(R)	86,0	0,0	4,8	0,6	1,2	0,4	1,3	0,0	1,2	0,6	0,0	2,1	0,0	98,1	1,0
	CHA(XRF)	86,0	0,2	4,8	0,5	1,0	0,9	0,9	0,1	1,3	1,5	0,0	2,1	0,0	99,4	0,1
	CHA(R)	86,0	0,2	4,7	0,6	1,1	0,6	1,2	0,1	1,3	1,5	0,0	2,1	0,1	99,6	0,0



Obr. 3 Diagram kritérií SSDCH pro vypočtené obsahy oxidů prvků stanovených v chemických analýzách v klastických sedimentech

Fig. 3 Diagram of SSDCH criteria for calculated oxide element contents determined in chemical analyses in clastic sedimentary rocks

Ke kritériu SSDM bylo navrženo analogické kritérium SSDCH (Sum of Square Differences between Chemical

Analyses). Toto kritérium vyjádřené v (rov. 4) sumárně charakterizuje odchylky mezi vypočtenou chemickou analýzou (CQMA) a referenční chemickou analýzou (ref):

$$SSDCH = \sum_{i=1}^n (c_{CQMA,i} - c_{ref,i})^2 \quad (4)$$

kde indexy i vyjadřují obsah i -tého oxidu prvku (hm. %) v chemické analýze.

Vypočtenými CQMA chemickými analýzami jsou VCHA(XRD), VCHA(XRF), VCHA(R) a referenční analýzou (ref) je CHA(R). Kromě uvedených analýz je porovnávána také CHA(XRF) analýza s referenční CHA(R) analýzou (tab. 6).

SSDCH kriteria uvedená v tab. 6 jsou rovněž znázorněna na obr. 3. Nižší SSDCH hodnoty odpovídají menším odchylkám mezi vypočtenou chemickou analýzou a referenční chemickou analýzou CHA(R). Výsledky ukazují na značný nesouhlas mezi vypočtenou VCHA(XRD) a VCHA(R) nebo VCHA(XRF). To

nasvědčuje tomu, že i výsledky minerálních obsahů M(XRD) budou zatíženy poměrně většími chybami.

Všeobecně je známo, že chemické analýzy jsou zatíženy daleko menšími chybami než minerální analýzy, jejichž odchylky dosahují u stanovení jednotlivých minerálů vyšších procentuálních hodnot. Například v mezinárodních mezilaboratorních testech, kde byly testovány jílové horniny, byl zjištěn 95% interval spolehlivosti mezi výsledky 19 laboratoří pro křemen v rozmezí 51 – 56 % a u sumy jílových minerálů od 31 do 41 % [1]. Na rozdíl od těchto hodnot směrodatné odchylky u chemických analýz jsou obvykle podstatně nižší a pohybují se v daleko menším rozmezí [17]. Lze proto předpokládat, že metoda CQMA pro stanovení minerálních fází je spolehlivější než metoda XRD a také její výhodou je, že umožňuje kontrolu správnosti minerálních analýz za použití zpětného výpočtu chemické analýzy.

Závěr

Chemická kvantitativní minerální analýza (CQMA) [17] využívá k výpočtu obsahu minerálů v pevných vzorcích chemickou analýzu doplněnou o identifikované minerály a jejich krystalochemické vzorce. Metoda CQMA je založená na optimalizačním principu, který spočívá v minimalizaci sumy odchylek mezi vypočtenými (VCHA) a skutečně stanovenými analyty chemickou analýzou (CHA), jako je SiO_2 , Al_2O_3 atd. Analyty obsažené ve vypočtené chemické analýze (VCHA) jsou získány přepočtem z vypočítávaných obsahů minerálů a jejich krystalochemických vzorců. S použitím krystalochemických vzorců a kvantitativně stanovených minerálních analýz jinými metodami (např. XRD anebo opticky) CQMA metoda rovněž umožňuje přepočet minerálních obsahů na chemickou analýzu, a tím i posouzení správnosti této minerální analýzy.

Obsahy minerálů stanovené metodou CQMA byly kriticky porovnány s obsahy stanovenými rentgenovou difrakční analýzou doplněnou Rietveldovou metodou. Výsledky tohoto porovnání na čtyřech obsahově odlišných vzorcích klastických sedimentů (jílovec, prachovec, pískovec a slepenec) prokázaly, že CQMA poskytuje minimálně srovnatelné kvalitní hodnoty minerálních obsahů jako XRD metoda kombinovaná s Rietveldovou metodou. V diplomové práci [19] bylo zpracováno 12 klastických sedimentárních hornin (2 jílovců, 4 prachovců, 4 pískovců a 2 slepenců), které výsledky těchto 4 prezentovaných vzorků rozšiřují a také potvrzují. Bližší informace k metodě CQMA a k vyhodnocování minerálních obsahů programem CQMA jsou uvedeny na www stránkách [18].

Poděkování

Tato práce vznikla při řešení projektu LO1203 „Regionální materiálově technologické výzkumné centrum – program udržitelnosti“ financovaný Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky.

Literatura

- [1] OTTNER, F., GIER, S., KUDERNA, M., SCHWAIGHOFER, B. Results of an Inter-laboratory Comparison of Method in Quantitative Clay Analysis. *Applied Clay Sci.*, 17 (2000), 223–243.
- [2] MADSEN, I. C., SCARLETT, N. V. Y., CRANSWICK, L. M. D., LWIN, T. Outcomes of the International Union of Crystallography Commission on Powder Diffraction Round Robin on Quantitative Phase Analysis: Samples 1a to 1h. *J. Appl. Cryst.*, 34 (2001), 409–426.
- [3] SCARLETT, N. V. Y., MADSEN, I. C., CRANSWICK, L. M. D., LWIN, T., GROLEAU, E., STEPHESON, G., AYLMOORE, M., AGRON-OLSHINA, N. Outcomes of the International Union of Crystallography Commission on Powder Diffraction Round Robin on Quantitative Phase Analysis: Samples 2, 3, 4, Synthetic Bauxite, Natural Granodiorite and Pharmaceuticals. *J. Appl. Cryst.*, 35 (2002), 383–400.
- [4] OMOTOSO, O., MCCARTY, D.K., HILLIER, S., KLEEBERG, R. Some successful approaches to quantitative mineral analysis as revealed by the 3rd Reynolds cup contest. *Clays nad Clay Miner.* 54 (2006) 6, 748–760.
- [5] ZEVIN, L.S. A Method of Quantitative Phase Analysis without Standards. *J. Appl. Cryst.* 10 (1977), 147–150.
- [6] WEISS Z., KRAJÍČEK, J., SMRČOK, L., FIALA, J. A Computer X-ray Quantitative Phase Analysis. *J. Appl. Cryst.*, 16 (1983) 493.
- [7] RIETVELD, H. M. Line Profiles of Neutron Powder-diffraction Peaks for Structure Refinement. *Acta Crystallographica*, 22 (1967) 151–152.
- [8] WILL, G. (2006). *Powder Diffraction: The Rietveld Method and Two-stage Method*. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin, 224 pp.
- [9] TAYLOR, G. H., TEICHMULLER, M., DAVIS A., DIESSEL C. F. K., LITKE R., ROBERT P. *Organic Petrology*, Berlin, Stuttgart: Gebruder Borntraeger, 1998, 704 pp.
- [10] WIGLEY, F., WILLIAMSON, J., GIBB, W. H. The Distribution of Mineral Matter in Pulverized Coal Particles in Relation to Burnout Behavior. *Fuel*, 76 (1997), 1283–1288.
- [11] CROSS, W., IDINGS, J., PIRSON, L., WASHINGTON, H. A Quantitative Chemico-mineralogical Classification and Nomenclature of Igneous Rocks. *J. Geol.*, 10 (1902) 5, 55–690.
- [12] COHEN, D., WARD, C. R. *SEDNORM* – a Program to Calculate a Normative Mineralogy for Sedimentary Rocks Based on Chemical Analyses. *Computers and Geosciences*, 17 (1991) 9, 1235–1253.
- [13] HODGSON, M., DUDENEY, A. W. L. Estimation of Clay Proportions in Mixtures by X-Ray Diffraction and Computerized Chemical Mass Balance. *Clays and Clay Minerals*, 32(1), 19–28.
- [14] BRAUN, G. E. Quantitative Analysis of Mineral Mixtures Using Linear Programming, *Clays and Clay Minerals*, 34 (1986) 3, 330–337.
- [15] COELHO, C., ROQUEIRO, D., HOTZA, D. Rational Mineralogical Analysis of Ceramics. *Materials Letters*, 52 (2002), 394–398.
- [16] STRÁNSKÝ, K., JANOVÁ, D., POSPÍŠILOVÁ, S., DOBROVSKÁ, J. Poměrná semikvantitativní mikroanalýza těžkých kovů v horninách, struskách a rudách, *Hutnické listy*, 62, (2009), 84–89.
- [17] KLIKA, Z., KOLOMAZNÍK, I., MATÝSEK, D., KLIKOVÁ, CH. Critical Evaluation of a New Method for Quantitative Determination of Minerals in Solid Samples. *Cryst. Res. Technol.* 51 (2016) 4, 249–264.
- [18] CQMA - Program for Chemical Quantitative Mineral Analysis, dostupné z: http://homen.vsb.cz/~kol70/cqma/cqma_en.html [cit. 2017-12-23].
- [19] REŽNÝ, M. Porovnávání kvantitativního stanovení minerálů v žulách a sedimentárních horninách metodami CQMA a RTG difrakce [online]. (Diplomová práce). Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, 2017, dostupné z: <http://hdl.handle.net/10084/119380> [cit. 2017-10-12].