

# STANOVENÍ KVANTITATIVNÍHO ZASTOUPENÍ MINERÁLŮ V HORNINÁCH - METODA RTG PRÁŠKOVÉ DIFRAKCE NA PŘÍKLADU OLIVÍNU

The determination of the minerals content in rocks – XRD method applied to the olivine example

Václav Vávra, Radovan Tvrď

Ústav geologických věd, PřF Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno; e-mail: vavra@sci.muni.cz

**Key words:** X-ray diffraction, internal standard method, olivine rocks

## Abstract

XRD internal standard method was applied to quantitative phase analysis of olivine in rocks. The calibration mixtures with fluorite as internal standard combined with glass and corundum as diluents were used. The linear regression analysis were applied on seven verify mixtures. The absolute error of olivine determination varies from 1.1 % to 18.4 % (average 6.6 %, standard deviation 5.8 %). The presented method is applicable on the large sets of rock samples.

## Význam olivínu v horninách

Olivín je častým horninotvorným minerálem bazických až ultrabazických hornin a jeho zastoupení má vliv na správné pojmenování horniny. Může tvořit jak hlavní složku horniny, tak se vyskytovat v akcesorickém množství. V ultrabazických intruzivních horninách je olivín významný pro dunity (až 100 % olivínu) a peridotity (70 – 80% olivínu). V bazických intruzivních horninách to jsou gabra, troktolity, harzburgity, lherzolity a wehrlity. V bazických efuzivních horninách najdeme olivín např. v bazaltech, bazanitech, navitech, olivinických nefelinitech, polzenitech, pikritech, obsidiánech, vulkanických sklech a melilitových horninách. V intermediálních a kyselých magmatických horninách se olivín vyskytuje pouze ojedinele (lamprofyry, minety). V metamorfovaných horninách se olivín vyskytuje málo, ale v poměrně rozmanitých genetických pozicích - skarny, granulity, granátické amfibolity, metamorfované mramory, erlany, serpentinizovaná bazika a ultrabazika.

## Metodiky kvantitativního stanovení fází

Pro stanovení kvantitativního zastoupení minerálů v horninách se používá několik typů metod. Ty se vzájemně liší svojí přesností, rychlostí a dostupností.

Metoda makroskopického nebo mikroskopického odhadu je sice dostupná a rychlá, ale její přesnost není zpravidla vyhovující. Na ploše horniny nebo ve výbrusovém preparátu porovnáváme výskyt minerálu se srovnávacími standardy např. Dudek et al. (1962). Chyba takového odhadu může být i několik desítek procent.

Běžně používanou metodou je modální (planimetrická) analýza ve výbrusovém preparátu. Přesnost výsledné-

ho objemového zastoupení fází závisí na počtu sledovaných bodů, zrnitosti horniny a zkušenosti analytika. Ve většině případů je ale přesnost a správnost výsledku dostačující, metoda je i relativně dostupná, ale poměrně zdlouhavá, zvláště pro větší soubory horninových vzorků.

Metodou, která je velmi vhodná pro kvantitativní fázovou analýzu materiálů, je rentgenová prášková difrakce (XRD). V dnešní době se jedná o metodu relativně dostupnou, přiměřeně přesnou (viz další text) a poměrně rychlou, zvláště pro větší soubory vzorků. Metoda není závislá na zrnitosti horniny, protože reprezentativní vzorek lze získat např. pomocí kvartačních metod. Jednotlivé fáze mohou být ve směsích stanoveny pomocí řady metodik. Každá z nich je pro určitou aplikaci v řadě ohledů výhodná a v jiných parametrech naopak limitující. Pro stanovení jednotlivých fází v hornině jsme vybrali metodu vnitřního standardu a to zejména z těchto důvodů:

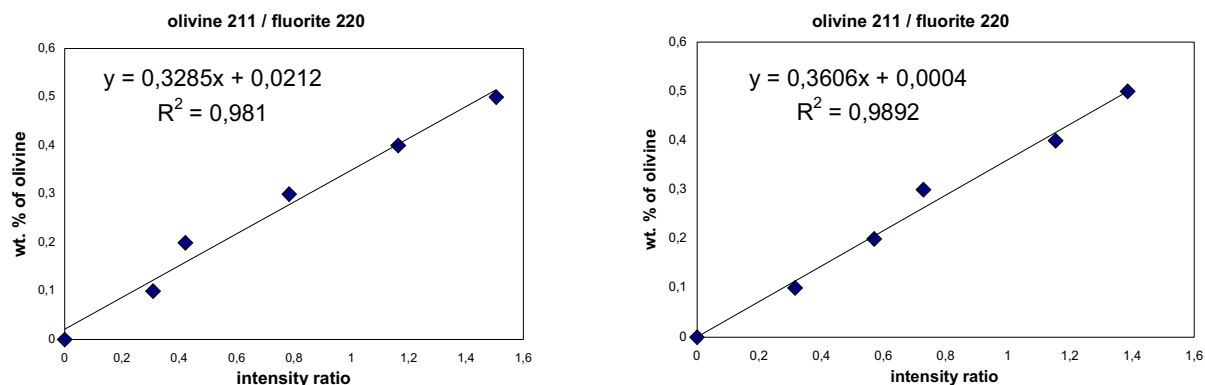
- 1) Do každého vzorku je přidáno přesně definované množství vnitřního standardu, který slouží nejen pro kvantifikaci obsahu fází, ale i pro kontrolu správné justace přístroje. Typ vnitřního standardu si můžeme zvolit.
- 2) Příprava kalibrační křivky pro určitou fázi je sice časově náročná, ale pro dané uspořádání přístroje jsou získané vztahy platné jednou provždy.
- 3) Metodou vnitřního standardu můžeme stanovit třeba jen jedinou fázi ve směsi a poradí si i s přítomností amorfních fází (sklo je běžné zvláště v bazických efuzivních horninách).

Obecný princip metody je popsán např. Kimmel – Zevin (1995) nebo Vávra (2001).

	sada 1	sada 2	sada 3
oliv.(211) ver. fl.(111)	$y = 0,3342x + 0,0188$	$y = 0,3556x - 0,0026$	$y = 0,3808x + 0,0024$
oliv.(211) ver. fl.(220)	$y = 0,3285x + 0,0212$	$y = 0,3606x + 0,0004$	$y = 0,3526x + 0,0065$

Tab. 1 – Lineární regresní závislosti pro výpočet hm.% olivínu ve vzorku na základě poměru intenzit analytických difrakcí. y = hm. % olivínu ve směsi; x = poměr integrálních intenzit analytických difrakcí.

Tab. 1 – Linear regression equations for the calculating of the olivine content (wt. %) in mixture based on the integral intensity ratio of analytical peaks – y is the phase content in wt. %, x is the integral intensity ratio of analytical peaks.



Obr. 1 – Závislost množství hm. % olivínu ve směsi na poměru intenzit analytické difrakce olivínu 211 a fluoritu 220. Použité ředidlo sklo (vlevo) a korund (vpravo).

Fig. 1 – The relationship between olivine content (wt. %) in mixture and the integral intensity ratio of analytical peaks olivine 211 and fluorite 220. Glass (left) and corundum (right) as diluents were used.

### Experiment

Veškeré experimentální směsi byly měřeny na Ústavu geologických věd, PřF MU Brno, přístrojem STOE Stadi P v transmisním módu. Použito bylo  $\text{CoK}\alpha_1$  záření ( $1,788965 \cdot 10^{-10}$  m), primární Ge (111) monochromátor, parametry generátoru 40 kV, 25 mA, detekce PSD lineární detektor plněný směsí Ar-metan (P10). Vyhodnocení záznamů bylo provedeno pomocí softwaru Visual X<sup>POW</sup> postupem: odečtení pozadí, vyhledání difrakčních maxim, zpřesnění poloh a intenzit profilovou funkcí.

Pro stanovení olivínu metodou vnitřního standardu byly připraveny tři paralelní sady kalibračních směsí. Tyto směsi obsahovaly vždy 10, 20, 30, 40 a 50 hm. % olivínu, ředidlo (zbytek směsi do 100%) a 10% vnitřního standardu. Pro přípravu byl použit čistý přírodní olivín z olivinitického bazaltu (lokalita Smrčí) a olivínu z lokality Shavariin Tsaram v Rusku. Jako ředidla bylo použito laboratorního skla a korundu. Vnitřním standardem byl fluorit (laboratorní  $\text{CaF}_2$  p.a.).

V naměřených kalibračních záznamech byla zvolena analytická difrakční maxima olivínu a vnitřního standardu. U fluoritu to byly nejintenzivnější difrakce od strukturních rovin s  $d = 3,154 \cdot 10^{-10}$  m (111) a  $d = 1,932 \cdot 10^{-10}$  m (220). U olivínu bylo možné vybrat libovolná difrakční maxima s dostatečnou intenzitou, ale bylo třeba přihlídnout

k neomezené izomorfní mísitelnosti koncových členů olivínové řady. Záměna Mg a Fe v oktaedrech olivínové struktury je spjata se změnou poloh a intenzit difrakčních maxim jednotlivých strukturních rovin. Modelováním difrakčních záznamů různých izomorfních směsí forsterit – fayalit bylo zjištěno, že intenzita od strukturní roviny (211) ( $d = 2,457 \cdot 10^{-10}$  m pro forsterit) není záměnou Fe a Mg ovlivněna. Proto byla zvolena jako analytická. Z měření kalibračních směsí byly odvozeny lineární závislosti poměru integrálních difrakčních intenzit analytické difrakce olivínu a vnitřního standardu, vzhledem z hmotnostnímu podílu olivínu ve směsi (viz tab. 1 a obr. 1).

Pro analytickou dvojici difrakčních maxim olivínu 211 a fluoritu 111 byla stanovena standardní odchylka 2,1 % a pro dvojici olivínu 211 a fluoritu 220 standardní odchylka 1,6 % (spočteno ve smyslu Kimmel – Zevin 1995).

Získané lineární závislosti byly ověřeny na konkrétních směsích:

- směs č. 1: 30% olivín, 40% sklo, 30% augit + 10%  $\text{CaF}_2$
- směs č. 2: 10% olivín, 60% dialag, 30% sklo + 10%  $\text{CaF}_2$
- směs č. 3: 50% olivín, 20% augit, 30% plagioklas + 10%  $\text{CaF}_2$
- směs č. 4: 40% olivín, 60% plagioklas + 10%  $\text{CaF}_2$
- směs č. 5: 20% olivín, 20% plagioklas, 40% aktinolit, 20% dialag, + 10%  $\text{CaF}_2$

	1	2	3	4	5	6
směs 1	<b>30,0%</b>	24,0%	21,1%	<b>22,6%</b>	7,5%	24,8%
směs 2	<b>10,0%</b>	11,5%	12,1%	<b>11,8%</b>	1,8%	18,0%
směs 3	<b>50,0%</b>	43,5%	46,1%	<b>44,8%</b>	5,2%	10,4%
směs 4	<b>40,0%</b>	28,3%	31,0%	<b>29,7%</b>	10,4%	25,9%
směs 5	<b>20,0%</b>	18,1%	19,8%	<b>19,0%</b>	1,1%	5,3%
směs 6	<b>34,0%</b>	45,9%	58,8%	<b>52,4%</b>	18,4%	54,0%
směs 7	<b>11,8%</b>	13,6%	13,2%	<b>13,4%</b>	1,6%	13,6%

Tab. 2 – Výsledky stanovení obsahu olivínu v kontrolních směsích. 1 = skutečný obsah olivínu ve směsi, 2 = stanovený obsah olivínu při použití analytické difrakce fluoritu 111, 3 = stanovený obsah olivínu při použití analytické difrakce fluoritu 220, 4 = průměrný výsledek obou stanovení, 5 = absolutní chyba stanovení.

Tab. 2 – Result of the quantification of olivine content in the control mixtures. 1 = really content of the olivine in the mixture, 2 = the estimated olivine contents based on fluorite diffraction 111, 3 = the estimated olivine contents based on fluorite diffraction 220, 4 = the mean value of the both results, 5 = absolute error of the result.

směs č. 6: peridotit - Horní Bory, 10% CaF<sub>2</sub>  
směs č. 7: bazalt - Smrčí, 10% CaF<sub>2</sub>

Ke stanovení hmotnostního zastoupení olivínu bylo použito regresních závislostí z tab. 1. Výsledky a chyby stanovení jsou patrné z tabulky 2.

### Výsledky a diskuse

Absolutní chyba stanovení olivínu v ověřovacích směsích se pohybuje v intervalu 1,1 – 18,4 hm. %. Průměrná hodnota absolutní chyby stanovení je 6,6 hm. % (směrodatná odchylka 5,8 %). Výsledky stanovení u směsí 1, 2, 3, 5 a 7 jsou velmi uspokojivé vzhledem k faktu, že běžná absolutní chyba stanovení pomocí RTG difrakčních metod se udává v intervalu 2 - 10 hm. % (Fiala 1994). U vzorků 6 a 7 vychází srovnání ze složení stanoveného planimetrickou analýzou,

kteřá je rovněž zatížena chybou. Důvod vysoké chyby ve stanovení u vzorku č. 4 není autorům znám, pravděpodobně se jedná o náhodnou chybu při přípravě vzorku. Získané regresní závislosti jsou pro dané uspořádání experimentu trvale platné a jsou kdykoliv použitelné pro analýzu libovolné horniny s obsahem olivínu.

Na příkladu výsledků olivínu si autoři dovoluují tvrdit, že kvantitativní fázová analýza metodou RTG práškové difrakce je velmi dobře využitelná při stanovení zastoupení libovolného minerálu v horninách a tím i při klasifikaci hornin. Počáteční časová náročnost při měření kalibračních směsí předurčuje tuto metodu spíše pro měření rozsáhlejších souborů dat, dosažená přesnost na příkladu olivínu je srovnatelná s metodou planimetrické analýzy. Metoda je poměrně citlivá na náhodné chyby, je proto třeba důsledně dodržovat pracovní postupy při přípravě vzorků.

### Literatura:

- Dudek, A. – Fediuk, F. – Palivcová, M. (1962): Petrografické tabulky. – ČSAV, Praha.  
Fiala, J (1994): Kvalitativní a kvantitativní fázová analýza. – In Smrček, L. (ed.): Difrakcia na polykryštalických látkach, Bratislava.  
Vávra, V. (2001): The method of internal standard in quantitative phase analysis of fly ashes and their composites. – Bull. Czech Geol. Sur., 76, 2, 107 – 111. Praha.  
Zevin, L.S. – Kimmel, G. (1995): Quantitative X-ray diffractometry. – Springer, New York.