

## MŰSZERES ÁSVÁNYTANI FÁZISANALITIKAI MÓDSZEREK EGYÜTTES ALKALMAZÁSÁNAK SZEMPONTJAI

FOLDVARI MÁRIA—FARKAS LÁSZLO

M Áll Földtani Inteztet Budapest, Nepstadion út 14  
H—1143

ETO 549 08

T á r g y s z a v a k módszertan, rontgendiffraktometria, infravoros spektroszkópia, termoanalízis, kvantitatív analízis

A műszeres ásványtani fázisanalitikai módszerek közül a rontgendiffraktometria, infravoros spektroszkópia és a termoanalízis működési alapelveiből kiindulva bemutatjuk az egyes módszerek lehetőségeit és nehézségeit a kvalitatív és kvantitatív fázisanalízis, valamint az ásványok individuális tulajdonságainak vizsgálata terén. Peldákkal illusztrálva megállapítjuk, hogy a három módszer jól kiegészíti és kontrollálja egymást, növelve a teljesíthetőséget és az eredmények megbízhatóságát.

A MÁFI Anyagvizsgáló főosztályán a fázisanalízist végző laboratóriumok munkája kiterjed szinte az összes lehetséges földtani képződmény, a magmás, metamorf és uledékes kőzetek, ill. azok ásványainak a vizsgálatára. Feladatunk zömét a kvalitatív és (fél) kvantitatív fázisanalízis jelenti. Néhány hónap alatt átlagosan 50—70 féle ásvány azonosítására kell sort kerítenünk és egy-egy mintában általában 5—15 fázis együttes előfordulásával kell számolnunk.

Egy-egy ásvány előfordulása igen sokféle kombinációban lehetséges, sőt alapvetően különböző típusú kőzetekben (tehát pl. metamorf és magmás kőzetben) is egyaránt jelen lehet. A vizsgálandó anyagok és a kombinációk sokfélesége veti fel a többféle, részben egymást kiegészítő, részben egymást kontrolláló fázisanalitikai módszer — rontgendiffrakció, infravoros spektroszkópia és termoanalízis — együttes alkalmazásának szükségességét.

Laboratóriumi gyakorlatunkban a felsorolt módszerek közül az infravoros spektroszkópia leginkább kvalitatív elemzésre — és egyéb speciális célokra — használatos, a termikus analízis a termikusan aktív ásványok, a rontgendiffrakció pedig legáltalánosabb minden ásvány vizsgálatára.\*

A kémiai elemzés hasznos segítőtársa lehet a fázisanalízisnek, de itt éppen arra kell rámutatnunk, hogy igen gyakran e nélkül a segítség nélkül kell a fázisanalízist elvégezni. Ennek oka — főként nagyszámú vizsgálati igény esetén — idő-, pénz- és anyaghiány egyaránt lehet, de legfontosabb az az elvi ok, hogy bizonyos — és nem ritkán előforduló — esetekben az elemi összetétel

\* A vizsgálatokat Zeiss Specord 75 IR spektrofotométerrel, MOM Derivatograph készülékkel és Philips gyártmányú (PW 1710 generátor, PW 1010 gonimeter, PW 1030 mérőpanel) diffraktométerrel végeztük.

alapján nem lehet a kémiai alkotókat a fázisokra szétbontani. Ez a helyzet például a földpátokban és agyagásványokban egyaránt dús kőzetekben a Si, Al és egyéb kationok megoszlására vonatkozóan. A kémiai elemzés ott kerül előtérbe, ahol adatai közvetlenül felhasználhatók, pl. ortomagmás kőzetek vizsgálatánál, nyersanyagok jellemzésénél stb. De fontos lehet olyan kőzettípusok (pl. bauxit) esetében is, ahol egy jó kémiai elemzés részben vagy a kvalitatív fázisösszetétel ismeretében egyértelműen megadhatja a kvantitatív fázisösszetételt.

A következőkben az egyes módszereket jellemezzük a minőségi azonosítás, a mennyiségi elemzés és az ásványok individuális tulajdonságainak vizsgálatára való alkalmasság szempontjából.\*

### Minőségi azonosítás

A szóban forgó három módszer közül kőzetminták ásványos alkotóinak minőségi azonosítására a *rontgendiffrakciós* módszer a legelterjedtebb, mert elvileg valamennyi kristályos fázis kimutatására alkalmas. Amorf alkotók meghatározása csak speciális módon lehetséges, de jelenlétükre gyakran utal a diffrakciós kép (megemelkedett „alapvonal”, diffúz reflexiók stb.). Egy-egy jól kristályos ásványnak, Cu sugárzás esetén 0 és 60  $2\theta$  fok között legalább 10–20 jól definiált reflexiója van, így kimutatásuk és azonosításuk a sok információt hordozó diffrakciós képből — elvileg — könnyen elvégezhető. Sok összetevős rendszerekben, kőzetekben azonban éppen egy-egy ásvány reflexiónak egybeesése akadályozza az értékelhetőséget. Ennek ellenére — a mennyiségi arányoktól is függően — sokszor csak 1–2 csúcs alapján lehet valamilyen fázis jelenlétéről dönteni, ami viszont erősen csökkentheti a módszer biztonságát.

*Termoanalitikai* vizsgálatra azok az ásványok alkalmasak, amelyek természetesen aktívak, azaz amelyekben hőkezelés hatására valamilyen reakció megy végbe. Ebben az általános összefoglalásban a termoanalitikai módszerek tárgykörébe, gyakorlati okból, csak a fázisanalitikára leggyakrabban alkalmazott DTA és termogravimetriás módszereket értjük. Konkrét példánk az 1000 °C-ig működő derivatográf-szerű kombinált készülékeken kapott és kapható eredményekre vonatkoznak. Esetenként az egyre gyakrabban alkalmazott termogáztrimetriás vizsgálatokra is utalást teszünk.

A fenti megszorításokat is figyelembe véve, a kőzetek közül elsősorban az alacsonyabb hőmérsékleten keletkezett (főleg hidrotermális) magmás, kisebb hőmérsékleten és nyomáson átalakult metamorf és általában az uledékes kőzetek vizsgálhatók eredményesen termoanalitikai módszerekkel.

A hőreakciók közül az intenzív és súlyváltozással is járó bomlási reakciók a legalkalmasabbak a vizsgálatokra. A rácsszerkezeti átalakulások és fázisátalakulások csak a DTA görbén jelentkeznek, általában kis intenzitásúak és ezért gyakran fedettek. A legfontosabb gyakorlati problémák közül kiemeljük, hogy a termikus reakciók nem mindig ásványjellemzők (pl. az alacsony hőmérsékletű vízvesztési reakció), a reakciók hőmérséklete mintától és felveteli körülménytől függő, és hogy a bomlási reakciók legtöbbször több száz °C-os hő-

\* A dolgozat anyagából több előadás hangzott el és onálló módszertani közlemények kiadása is előkészületben van.

mérsékleti intervallumot fog át, így sokfázisú rendszerekben reakcióátfedések is okozhatnak azonosítási nehézségeket

*Infravoros spektroszkópia*s módszerrel azok az ásványok vizsgálhatók, amelyek rendelkeznek olyan speciális elnyelési sávokkal, amelyek jelenlétüket — különösen keverékekben — egyértelműen igazolják. Gyakran csak az ásvány típusa (pl. karbonát, szulfát stb.) határozható meg jellegzetes sávot adó gyöke, geometrikai szerkezete alapján. A szulfidok és halogenidok kötéséből származó rezgések a leggyakrabban használt infravoros tartományon kívül esnek. A kőzetalkotó ásványok közül általában 4–5 ásvány egymás melletti kimutatására van lehetőség a kőzet jellegétől és az ásványkombinációktól függően. Így például a bauxitásványok jellegzetes, jól elkülönülő sávokat adnak, míg az egymás mellett előforduló 2/1 típusú rétegszilikátok és egyéb szilikátok szétválasztása már nehezebben oldható meg.

Az infravoros spektroszkópia előnye, hogy a spektrum alakulását a kristályszerkezeten kívül a molekulaszervezet is befolyásolja, ezért alkalmas az amorf fázisokban kialakuló kötécsoportok kimutatására is.

### Mennyiségi elemzés

A fázisanalízis szokásos és logikus sorrendje a minőségi, majd azt követően a mennyiségi analízis. A gyakorlati problémák azonban gyakran fordított út bejárását is szükségessé tehetik. A mennyiségi analízis során fellépő problémák, ellentmondások alapján lehet felismerni a minőségi elemzés hibáit.

A röntgendiffrakciós kvantitatív fáziselemzés (amit jogosabb félkvantitatív névvel illetni) arra az alapelvre épül, hogy a többkomponensű keverékekben az egyes fázisokhoz tartozó integrál intenzitások arányosak az adott fázisnak a keverékben levő súlyarányával. A kvantitatív értékelés alapvető problémája ezeknek a fázisonként különböző arányosságú tényezőknél, az ún. mennyiségi elemzési tényezőknél vagy azok relatív értékeinek, a „faktoroknak” pontos ismerete, elvi és/vagy kísérleti meghatározása. Az is alapfeltétel, hogy a figyelembe vett fázisok össz mennyiségének ki kell adnia a 100%-ot. A módszernek — a fentiekből adódó — hátrányai és hibalehetőségei a következők:

- 1 Csak relatív értékek nyerhetők. Ez elsősorban akkor okoz gondot
  - ha a minta amorf fázist is tartalmaz,
  - ha valamilyen ok miatt nem észlelt fázis van a mintában,
  - ha ismeretlen „faktorú” fázis van a mintában.
- 2 A „faktorok” nem tekinthetők állandónak. Értéküket befolyásolják az
  - izomorf helyettesítések,
  - a kristályossági állapot,
  - a rendezettség,
  - egyéb individuális sajátosságok (pl. szemcseméret stb.)
- 3 Bizonyos kísérleti hibák elkerülése (kitüntetett orientáció, inhomogenitás stb.) alig lehetséges.

Általánosítva azt mondhatjuk, hogy kedvező esetben néhány %-os pontosságot lehet elérni az egyes fázisok kvantitatív meghatározásában. Kedvezőtlen körülmények között azonban a hiba ennél sokkal nagyobb lehet.

A *termoanalitikai* mennyiségi fáziselemzésre leggyakrabban az alábbi módszereket alkalmazzák

- 1 súlyváltozás mérés a TG (DTG) görbe alapján,
- 2 termogáztitrimetriás analízis,
- 3 csúcshőmérséklet mérés (DTA),
- 4 csúcsterület (vagy intenzitás) mérés (DTA)

A gyakorlatban legáltalánosabban alkalmazott eljárás a súlyváltozás mérésén alapuló ún. termogravimetriás módszer. Alapelve, hogy az azonosított reakcióhoz tartozó súlyváltozásból vissza lehet számolni az adott fázis mennyiségére. A módszernek más műszeres analitikai eljárásokkal szemben nagy előnye, hogy abszolút értéket ad. Hátránya és néhány legfontosabb hibája a következő

- 1 Csak sztochiometrikusan végbemenő tomegváltozással járó folyamatokra alkalmazható
- 2 A mérés pontossága fázisonként (ásványonként) eltérő
- 3 Az egyes fázisoknak az elméletitől eltérő összetétele csökkenti a meghatározások pontosságát
- 4 A reakciók átfedhetik egymást

Az egymással fedésben levő reakciók szétválasztására több lehetőség van, pl. fűtési sebesség változtatás, a minták különféle kezelése stb. Erre a célra alkalmazható a gáztitrimetriás eljárás is akkor, ha az egymást fedő reakciók bomlástermékei különbözők. Ilyen esetekben, valamint bizonyos reakciók értelmezésében (pl. pirít meghatározása, szidenit—kaolinit szétválasztása stb.) a gáztitrimetria nélkülözhetetlennek bizonyulhat.

Az *infravörös spektroszkópia* is elvileg alkalmas mennyiségi elemzésre. A meghatározások alapja az, hogy az egyes elnyelések intenzitása lineárisan változik a fázis mennyiségével és a teljes spektrum a komponensek spektrumainak egyszerű összegzésével jön létre. A mennyiségi elemzés kalibrációs spektrumok készítésével, ill. tiszta komponensek extinkciós koefficienseinek meghatározásával végezhető el. A pontosság elvileg az 1—2%-ot is elérheti. Ennek ellenére a mérési gyakorlatban igen komoly nehézségekkel kell számolni. Így tiszta ásványfrakciókra nem mindig lehet szert tenni. Az extinkciós koefficiens értékét több tényező is (szemcseméret, helyettesítések stb.) erősen befolyásolja.

A felsorolt problémák kikuszobolására egyes esetekben a relatív intenzitások mérésével lehet a mennyiségi meghatározásokat elvégezni. Ebben az esetben az egyes ásványok elnyelési sávjainak részarányát határozzuk meg a teljes abszorpcióhoz viszonyítva.

A gyakorlati nehézségek miatt a szakmában szélsőséges nézetek uralkodnak az infravörös spektroszkópia mennyiségi fázisanalitikai alkalmazhatóságát illetően. Saját tapasztalataink arra utalnak, hogy az elemzési pontosság messze elmarad a szerves komponensek esetében elérhetőtől, sőt esetenként nincs is értelme kvantitatív mérőszám megadásának.

Az előbbiekben ismertetett három fázisanalitikai módszernek egymástól teljesen eltérő az alapelve mind a minőségi, mind a mennyiségi meghatározások esetében, így az egyes módszerek jellegzetes tulajdonságai — tehát előnyei és hibái egyaránt — egymástól függetlenül és eltérő módon jelennek meg. Ezért lehetnek egymásnak alkalmas kiegészítő és részben egymást kontrolláló módszerei. Jellemzőiket egy összehasonlító táblázatban foglaltuk össze (I. táblázat).

Vizsgálati módszerek jellemzőinek összehasonlítása

	Röntgen diffrakció	Termikus analízis	Infravörös spektroszkópia
Minőségi elemzés	általános	részleges	korlátozott
megjegyzés	minden kristályos ásványra	csak termikusan aktív ásványokra	elsősorban kotés- és gyoktípusokra de amorf állapotra is
Mennyiségi elemzés	relatív értékek	abszolút értékek	egyedi kalibrációs görbék
megjegyzés	felkvantitatív	ásványonként eltérő pontosság	korlátozott
Egyedi tulajdonságok vizsgálata	kristályossági fok, elemhelyettesítés, politípiá, szemcseméret	elemhelyettesítés, rendezettségi állapot	izomorf sorok, koordináció típusok, kristályos állapot, szennyeződések, politípiá

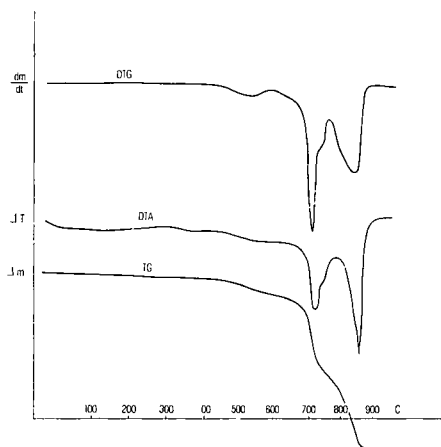
### Ásványok individuális tulajdonságainak meghatározása

Az ásványok individuális tulajdonságainak meghatározása nem tartozik a szűkebb értelemben vett fázisanalízis tárgykörébe, mégis bizonyos egyedi tulajdonságok, rácsszerkezeti jellemzők (helyettesítések, rendezettség stb) lényegesen befolyásolhatják a kvantitatív eredményeket is

Egyszerű elemhelyettesítések a *röntgendiffrakciós* képen a Vegard-szabály szerinti rácsparaméter változásnak megfelelően csúcseltolódást okoznak. Kozismert példaként említhetjük az alumogóethitet vagy a kalcit rácdba történő Mg-beépülést. Az elemhelyettesítések az intenzitásviszonyokat is megváltoztatják, ezért a kvantitatív értékeléshez szükség lehet a faktorok értékének ennek megfelelő korrigálására. Néhány esetben lehetséges a kristályossági fok mérése (pl kaolinit) szemcseméret meghatározása vagy a politípiá eldöntése.

A *termikus görbék* általában igen érzékenyek a helyettesítésre. Így pl a dolomitrácsba beépülő néhány % FeO is jól észlelhető, ami még a rutin igényű röntgendiffrakciós felvételi technikával nem mutathatók ki (1 ábra). Szmektittek és kloritok esetében is érzékenyen reagál a termikus görbe az egyébként nehezen kimutatható, de esetenként geológiai szempontból jelentős helyettesítésekre (2 és 3 táblázat).

Az *infravörös spektrum* kis változásaiból (hullámszám eltolódás, relatív sávintenzitás, sávprofil változás stb) értékes adatokat nyerhetünk az ásványok szubmineralikus tulajdonságaira vonatkozóan. Itt is első helyen a szerkezetben levő helyettesítések vizsgálata említhető, amely közeli tomeg- és elektronegativitás esetén sáveltolódáshoz és kiszélesedéshez, erősen különböző kationok esetében pedig új sávok létrejöttéhez vezet. Főként az internal pozíciójú, elsődleges kation helyeken történő helyettesítések vizsgálhatók jól a közép infravörös tartományban, így a



1 abra Vastartalmú dolomit termikus gorbéi (Sukoró St 1 sz f, 66,1—66,25 m, biotitos befoisit)

Fig 1 Thermoanalytical curves of iron-containing dolomite (borehole Sukoró, 66 1—66 25 m, biotitic beforSITE)

2 táblázat

Szmeiktetek jellegzetes kationjai és bomlási hőmérsékletének értékei

A/ oktaéderez réteg típusa	Oktaéderez kationok	Bomlási homérséklet
<i>Diooktaéderez szerkezetek</i>		
Volkonszkott	Cr <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	390—470 °C
Nontrcnit	Fe <sup>3+</sup>	400—500 °C
Beidellit	Al	550—600 °C
Montmorillonit	Al (~ 4/5) Mg (~ 1/5)	700 °C
<i>Trioktaéderez szerkezetek</i>		
Sauconit	Zn/Mg, Al, Fe <sup>3+</sup>	700—750 °C
Hectorit	Mg, Li	850—900 °C
Saponit	Mg	850—900 °C

3. táblázat

Kloritok jellegzetes kationjai és magas hőmérsékletű bomlási reakciói\*

Klorittípusok	Hőmérséklet (°C)
Al klorit	500—530
Fe <sup>2+</sup> -klorit (thuringit, chamosit, delessit)	520—580
Fe-Mg-klorit (Mg Fe < 1 1) (afrosziderit, pszeudothuringit)	720—730
Mg Fe <sup>2+</sup> (upidolit, proklorit)	770—790
Cr <sup>4+</sup> (kotsubert)	~ 800
Mg Fe = 3 2—5 1 (pennin)	810—835
Cr <sup>6+</sup> (kämmeit)	~ 860
Mg Fe = 15 1—30 1 (klinoklor, leuchtenbergit)	835—865

\* Magas hőmérsékleten vagy metamorf ciklusban keletkezett kloritokra úrvényes adatok

- rétegszilikátok oktaédes koordinációjú kationjai,
- a tetraédes rétegekben helyettesítő kationok,
- plagioklászok Al—Si aránya stb

Közvetve azonban a koordinációs egységek geometriai viszonyait módosító hatásuk miatt az external kationokban jelentkező változás is észlelhető a spektrumban

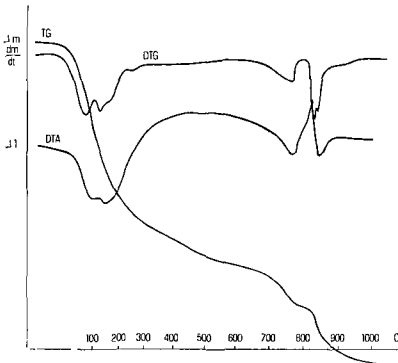
Infravörös spektroszkópiás módszerrel jól vizsgálható egyes ásványok kristályosságai állapota (pl kaolinit stb), és e tekintetben is jól kiegészítik, vagy éppen ellenőrizhetik a röntgenes úton kapott eredményeket

### Példák

A továbbiakban néhány olyan példát mutatunk be, amelyek világosan mutatják az ismertetett módszerek és a felsorolt analitikai lépések kölcsönös egymásra hatását

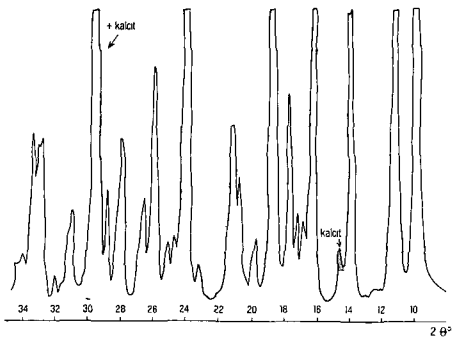
**Aluminit** (Csordakút) Az aluminit jó felbontású készüléken készült röntgendiffraktogramján  $10-90^\circ$  ( $2\theta$ ) között 120 reflexió van. Ez sűrűségben azt jelenti, hogy átlag  $<2/3^\circ$ -onként jelentkezik reflexió, ezért a mintában levő kalcit röntgen-reflexióit nem lehet észlelni. A minták nagy mennyiségű aluminittartalmát a termikus görbék is igazolták, akár a szulfát bomlási lépcsőből, akár a minta víz- és OH tartalmából számolva. Az egyik vizsgált minta esetében azonban a röntgendiffrakció által jelzett magas aluminittartalom a termikus görbén nem igazolódott, sőt további ellentmondás jelentkezett, mert a szulfát lépcső alapján az aluminittartalom 60%, a víz eltávozás alapján pedig 80%-nyinak mutatkozott. Ezenkívül a termikus görbén a magas hőmérsékletű bomlási reakciót egy exoterm reakció szelte ketté (2. ábra).

Az aluminit összes röntgen reflexiójának intenzitását kimérve kiderült, hogy a kalcitnak megfelelő helyeken az intenzitások nagyobbak az aluminitnak megfelelőénél, és onállón megjelent a kalcit egyik kis intenzitású csúcsa is (3. ábra).



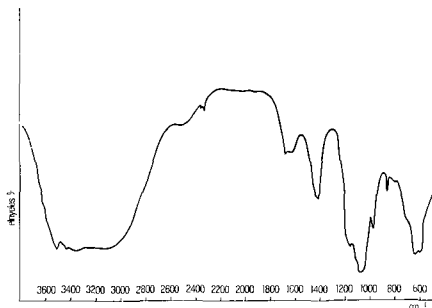
2. ábra Kalcittal szennyezett aluminit minta termikus görbéi (Csordakút 421 sz f 38,8–38,9 m)

Fig 2 Thermoanalytical curves of an aluminite sample with calcite impurities (borehole Csordakút 421, 38 8–38 9 m)



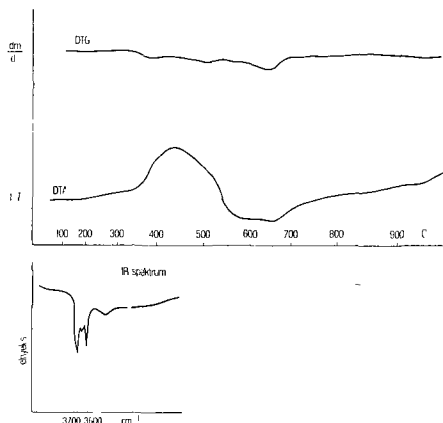
3. ábra Kalcittal szennyezett aluminit minta röntgendiffraktogramjának részlete (Csordakút 421 sz f 38,8–38,9 m)

Fig 3 Calcite-contaminated aluminite sample detail of X-ray diffraction patterns (borehole Csordakút 421, 38 8–38 9 m)



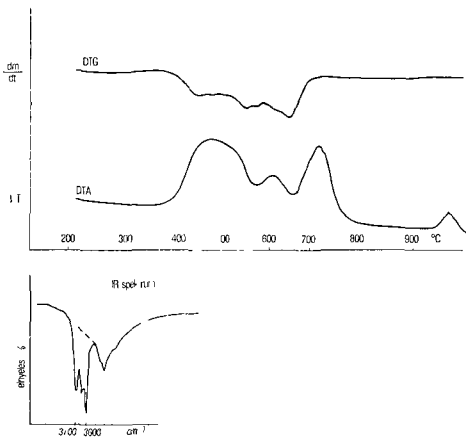
4 ábra Kalcittal szennyezett aluminit minta infravörös spektrogramja (Csordakút 421 sz f 38,8–38,9 m)

Fig 4 Calcite-contaminated alunite sample IR spectrograph (borehole Csordakút 421, 38.8–38.9 m)



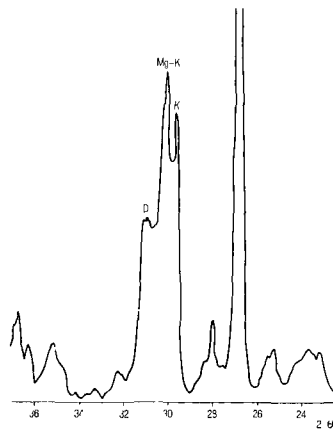
5 ábra Kaolinit (+ pirít, kvarc, alumit, pirofillit) tartalmú minta termikus görbei és a kaolinit jellegzetes elnyelési sávjaikat tartalmazó infravörös spektrum részlete (Pázmánd Pt 3 sz f 140,0–140,3 m)

Fig 5 Thermoanalytical curves of a sample containing kaolinite (+ pyrite, quartz, alunite and pyrophyllite) and detail of an IR spectrum including the absorption bands typical of kaolinite (borehole Pazmand Pt 3, 140.0–140.3 m)



6 ábra Dickit (+ pirít, kvarc, alumit, pirofillit) tartalmú minta termikus görbei és a dickit jellegzetes elnyelési sávjaikat tartalmazó infravörös spektrum részlete (Pázmánd Pt 3 sz f 150,1–150,7 m)

Fig 6 Thermoanalytical curves of a sample containing dickite (+ pyrite, quartz, alunite and pyrophyllite) and detail of the IR spectrum including the characteristic absorption bands of dickite (borehole Pazmand Pt 3, 150.1–150.7 m)



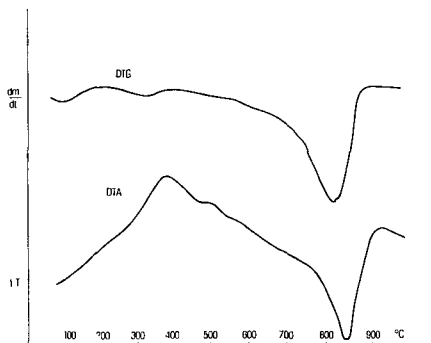
7 ábra Kalcit, dolomit és Mg-kalcit tartalmú minta röntgen-diffrakciós kepe (balatoni mederdűrés III, 1,6 m)

Fig 7 X-ray diffraction patterns of a sample containing calcite, dolomite and Mg-calcite (borehole sunk into the bottom of Lake Balaton, III, 1.6 m)



8 ábra Kalcit, dolomit és Mg-kalcit tartalmú minta termikus gorbéi (balatoni mederfűrés III, 1,6 m)

Fig. 8 Thermoanalytical curves of a sample containing calcite, dolomite and Mg-calcite (borehole sunk into the bottom of Lake Balaton, III, 1.6 m)



A kalcit jelenléte magyarázatot ad a termikus gorbén tapasztaltakra is. Itt szilárd fázisú reakció zajlott le a szulfát és a karbonát között. Az alumínit egy részéből  $\text{CaSO}_4$  keletkezett, melynek bomlása csak 1500 °C körül történik, az egyenértékű kalcitból felszabaduló  $\text{CO}_2$  viszont könnyebb a  $\text{SO}_3$ -nál, ezért mértünk itt az aránynál kisebb súlyvesztéséget. Az exoterm reakció jelezte a szilárd fázisú reakciót.

A későbbiekben elvégzett infravörös spektroszkópai vizsgálat szembe-tűnően jelezte a karbonát sáv jelenlétét (4 ábra), sőt kiderült, hogy kevés kalcit-szennyezés a többi vizsgált, és egyébként tisztának tűnő alumínit mintában is volt.

**Kaolinit—dickit elkülönítés** Elvileg mind a röntgendiffrakció, mind a termikus vizsgálati módszer alkalmas e poltípusok elkülönítésére. Velencei-hegységi mintáknál azonban sok esetben a kaolinit kis mennyisége és a jelenlévő ásványkombináció (kvarc, sok pirit, pirofillit, alunit) miatt a röntgendiffrakciós felvételen a poltípust eldöntő reflexiók nem jelentkeztek, a termikus kép pedig nagyon zavart volt. Ebben az esetben az infravörös spektrum segítette a poltípus eldöntésében (5 és 6 ábra). Más ásványkombinációkban (pl. szmektit, csillám stb. jelenlétében) az infravörös spektroszkópia nem alkalmas az említett vizsgálatra.

**Karbonátok egymás mellett kimutatása** Olyan minták esetében, amikor egyidejűleg kalcit, Mg-kalcit és dolomit van jelen (pl. balatoni fenékfűrészek), a termikus gorbéken a karbonátok bomlási reakciói szélesen elhúzódó, nehezen felbontható csúcs alakjában jelentkeznek, a röntgendiffrakciós képen azonban onálló fázisként elkülönülnek (7 és 8 ábra). A mennyiségi meghatározás ellenőrzésére azonban a termikus gorbéból kimért összkarbonát-tartalom alkalmas. Erre az ellenőrzésre például az említett lelőhelyről származó minták esetében azért volt szükség, mert a minták általában magas szervesanyag-tartalmúak és ennek következtében a két műszeres analitikai módszerrel mért ásványos összetétel között nagy az eltérés.

Osszefoglalásként megállapítjuk, hogy a három módszer — elsősorban eltérő működési alapelvek következtében — jól kiegészíti egymást, növelve a teljesítőképességet és az eredmények megbízhatóságát.

Nem adtunk számot azokról a speciális lehetőségekről, amelyek már nem tekinthetők rutin jellegű vizsgálatnak, de a fázisanalízis további finomítását teszik lehetővé. Ide tartoznak a különféle mintaelőkészítési módszerek (fizikai, kémiai szeparálás, kémiai kezelés stb.) és felvétel-technikai módszerek (gonio-

méter, ill felfűtési sebesség változtatás stb ) Ezeket is alkalmazva tovább növelhető a fázisanalízis eredményessége Az ismertetett elvekből és módszerekből következik, hogy az alkalmazandó fázisanalitikai módszer vagy módszerek megválasztását mindig a vizsgálati célnak kell indokolnia, s lehetőség szerint a mintára vonatkozó minden egyéb információt (makroszkópos leírás, közet-típus, kémiai elemzés stb ) figyelembe kell venni

### IRODALOM — REFERENCES

- KLUG H P — ALEXANDER L E 1954 X-ray diffraction procedures — John Wiley Sons, Inc New York—London—Paris
- NARAY-SZABO I — ZSOLDOS L — KALMAN A 1965 Bevezetés a röntgendiffrakciós szerkezetkutatásba — Jegyzet Magyar Kemikusok Egyesülete, Budapest
- JÓNAS K — SOLYMAR K 1970 Mineral composition of bauxites — Acta Chim Acad Sci Hung 66 (1)
- MACKENZIE R C 1970 Differential Thermal Analysis — Academic Press, London—New York
- RISCHAK G — VICZIAN I 1974 Agyagásványok bazisreflexióinak intenzitását meghatározó asvanytani tényezők — Földt Int Évi Jel 1972-ről 229—256
- FARMER V C 1974 The infrared spectra of minerals — Mineralogical Society Monograph 4 London
- SMYKATZ-KLOSS W 1974 Differential Thermal Analysis — Springer Verlag, Berlin—Heidelberg—New York

## THE JOINT USE OF INSTRUMENT-BASED MINERALOGICAL PHASE-ANALYTICAL METHODS

by

M FOLDVARI—L FARKAS

Hungarian Geological Institute Budapest, Nepstadion út 14  
H—1143

UDC 549 08

**Key - words** methodology, mineralogy, X-ray diffraction, infrared spectroscopy, thermal analysis, quantitative analysis

The scope of the phase analytical laboratories at the Laboratory Department of MÁFI includes the petrographical and mineralogical analyses of almost all kinds of geological formations The bulk of the tasks is constituted by qualitative and (semi) quantitative phase analysis, i e the determination of the rockforming minerals Because of the ample variety of materials to be studied and the diversity of rock types, there is a need for a joint use of different kinds of methods of phase analysis that are partly complementary to one another and partly serve for the verification of one another In our laboratory practice the joint use of X-ray diffraction, IR spectroscopic and thermo-analytical methods has been introduced

For qualitative analysis, the X-ray diffraction method can be used most widely, being suitable, in principle, for detecting all crystal phases The

greatest practical difficulty may arise from the overcrowding of the diffraction patterns, i.e. from overlapping peaks. The thermoanalytical method is suitable for the determination of minerals involving thermal reaction upon heat transfer. Thus, it is first of all rocks formed or transformed at rather low temperatures, incl. sedimentary rocks, that can be analyzed most efficiently. That the reactions are not always typical of the minerals, that the temperature of decomposition is dependent on sample and registration characteristics and that the temperature range involved is often very wide, however, will cause difficulties in identification. The use of infrared spectroscopy is restricted to the identification of some minerals having special absorption bands. In the majority of the cases only the type of the mineral (e.g. carbonate, sulphate) can be determined on the basis of its radical, its geometrical structure, giving a characteristic absorption band.

The X-ray diffraction method of quantitative analysis is based on the principle that the integrated intensities pertaining to the individual phases in a multicomponent mixture are proportional to the mass ratio of the particular phase in the mixture. Serious practical problems are due to the fact, however

- 1 that only relative values can be obtained,
- 2 that the value of the so-called analytical factors can be calculated only for the case of ideal crystals, and
- 3 that some experimental errors are scarcely recognizable.

Quantitative thermoanalytical phase analyses can be achieved by the following techniques

- 1 mass change measurement (TG, DTG),
- 2 thermogravimetric analysis (TGT, DTGT),
- 3 peak area measurement (DTA),
- 4 peak temperature measurement (DTA)

Most widely used in the practice, the thermogravimetric measurement has the great advantage of giving absolute quantitative values. However, it has some limitations, too. Namely,

- that the determination is unequivocal only for processes involving stoichiometric changes in mass,
- that the precision of measurement may vary from mineral to mineral, and
- that the reactions may often overlap.

Quantitative determinations from infrared spectra can be inferred by comparing the absolute intensities of the bands with calibration curves and/or by occasional measurement of relative intensities. The dependence of the extinction coefficient on various factors (grain size, lattice substitution, etc.) and/or the frequent overlap of the bands lead to inaccuracies in the determination.

A possibility for determining individual mineral properties is provided by all three methods. X-ray diffraction is suitable primarily for the identification of element substitutions, the determination of grain size, crystallinity degree and polytypy. Thermal parameters, as a rule, react quite sensibly to element substitutions (Fig. 1, Tables 1 and 2). IR spectroscopy, in turn, enables the detecting of cations in different lattice positions, on the basis of shifts in or widening of bands. In some cases, the measurement of the crystallinity degree is possible even by using a quantitative index (standard).

To illustrate the above let us present some examples that clearly show the advantages inherent in the joint use of the three methods

Calcitic impurities in an alunite sample can be observed on a thermal curve and can be verified by calculations (Fig 2), being hardly discernible on X-ray diffraction patterns (Fig 3) A much lower amount of calcite can even be identified by the IR technique (Fig 4) IR spectroscopy enabled the distinction of kaolinite polytypes even in cases when neither the X-ray diffraction patterns, nor the thermal analysis had been of any use (Figs 5, 6) Calcite, Mg-calcite and dolomite phases and their quantitative proportions can be assessed by X-ray diffraction techniques, while the amount of total carbonate can be inferred with higher precision from the thermal curve (Figs 7, 8)

The basic principles of the three phase analytical methods here presented are different, so the characteristic features of the individual methods, their shortcomings and advantages are not interdependent either Thus their combined use will enhance the efficiency of phase analyses and increase the reliability of the results