

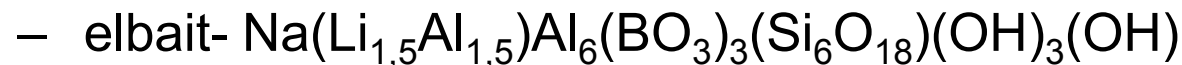
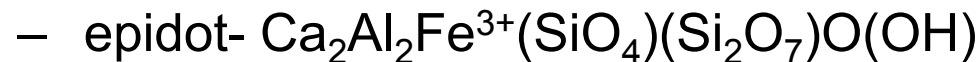
Přepočty chemických analýz pro geology

chemické analýzy minerálů a hornin

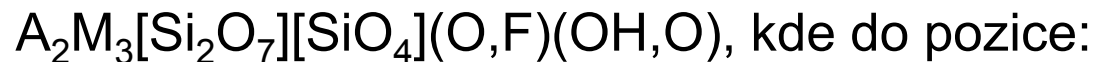
- chemická analýza minerálů: v dnešní době nejčastěji pomocí elektronové mikrosondy (EMP-elektron microprobe), RTG-fluorescence (XRF), historicky tzv „mokrou cestou“
- chemická analýza hornin: tzv „mokrou cestou“, XRF, ICP-MS, AAS, ICP-OES, atd

vzorce minerálů

- každý minerál je charakterizován mimo jiné také i empirickým vzorcem
- empirický vzorec udává molární poměry jednotlivých atomů, často i s ohledem na jednotlivé strukturní pozice.



- minerální skupiny nebo superskupiny jsou charakterizovány obecným vzorcem (general formula), kde je vedle vzorce uvedeno, která prvky vstupují do jednotlivých strukturních pozic. např. superskupina epidotu:



A-vstupuje Ca, REE, Y, Sr, Pb, Mn^{2+} , ...

M-vstupuje Al, Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Mg, Ti, ...

vzorce minerálů

- empirický vzorec minerálu lze získat výpočtem z jeho chemického složení.
- v učebnicích a přehledech, klasifikacích je uváděn vzorec tzv. koncového členu (end-member)
- v přírodě vyskytující se minerály mají však odlišné chemické složení (vzorce) od složení (vzorců) minerálů uváděných v učebnicích a přehledech, klasifikacích, atd. Až na výjimky je jejich složení směsné.
- Míra mísitelnosti závisí na chemickém složení systému, strukturních vlastnostech minerálu, p T podmínkách, asociujících minerálech atd.
- dobrou mísitelnost mají minerály se stejnou strukturou, nejčastěji v rámci minerální skupiny, např.:
sk. olivínu, sk. granátu, ortopyroxeny, klinopyroxeny, sk. amfibolu, sk. ilmenitu, částečně živce, turmalíny, atd...
- minerály odlišných strukturních vlastností se nemísí, i když krystalizují současně, např. granát-kalcit

vzorce minerálů

- před tím, než začnete počítat vzorce jednotlivých minerálů je nezbytně nutné si o těchto minerálech zjistit co nejvíce informací
- informace lze hledat v odborné literatuře, v recenzovaných renomovaných časopisech. např. American mineralogist, Canadian mineralogist, Mineralogical Magazine, Lithos, Mineralogy and Petrology, Eur. Journal of Mineralogy, atd...
- POZOR! i v takovýchto pracích se často vyskytují chyby v přepočtech minerálů
- ideální jsou články o klasifikaci/nomenklatuře jednotlivých minerálních skupin
- zdroj informací: knihovna PŘF, elektronické vyhledávače-např. scholar.google.com pokud jste mimo univerzitní síť, použijte službu vpn.
 - pro vyhledání vhodné literatury jsou dále užitečné také odkazy na literaturu v již získaných člancích.
- aktuální čísla Amer. mineral., Canad. Mineral nejsou pro MU přístupné, pokud budete potřebovat nějaké články z těchto časopisů-kontaktujte mně.

základní informace: hmotnostní zlomek, hmotnostní procento

zastoupení látky X v celku vyjadřuje hmotnostní zlomek w

$$w(X) = \frac{m(x)}{m_s}, \quad (\text{hodnoty } 0-1)$$

$w(X)$ - hmotnostní zlomek (podíl) látky X

$m(X)$ - hmotnost látky X

m_s - hmotnost celé soustavy
(roztok, směs, sloučenina, minerál)

$$m_s = \sum_i m(X_i),$$

hmotnost soustavy je součtem hmotností všech jejích složek.

$$w(X) = \frac{m(X)}{\sum_i m(X_i)},$$

$$\sum_i w(X_i) = \frac{\sum_i m(X_i)}{\sum_i m(X_i)}, \quad \text{po upravení dostaneme } \sum_i w(X_i) = 1$$

Hmotnostní procento $w\%(X)$ látky X v soustavě je definováno jako hmotnostní zlomek $w(X)$ této látky násobený 100.

$$w\%(X) = w(X) * 100 \quad (\text{hodnoty } 0-100), \quad \sum_i w\%(X_i) = 100$$

$w\%(X)$ je označován také jako hm.% nebo wt.%

- výsledky chemických analýz jsou nejčastěji uvedeny v hm %
 - hm.% ukazují hmotnost daného prvku (oxidu) v celku (100)
 - součet hm.% všech prvků v analyzovaném materiálu by měl být 100 hm. %
 - v podstatě ukazuje, kolik gramů prvku (oxidu) je obsaženo ve 100 g vzorku
 - pokud není některý prvek analyzován je suma hm. % analýzy nižší (H, Be, B, Li, C...)
 - amfiboly ~ 98 hm.%, slídy ~ 96 hm.%, turmalíny ~86-88 hm.%, kalcit ~ 56 hm.%,
- suma hm.% reálných analýz 99-101
 - způsobeno např. fluktuací přístroje, kvalitou povrchu vzorku atd.
 - pokud jsou sumy vyšší nebo nižší o 1,5 hm.% a více je třeba zvážit, zda se nejedná o špatnou analýzu

základní informace

- A_r =relativní atomová hmotnost
 - kolikrát je atom těžší než 1/12 atomu ^{12}C
- M_r =relativní molekulová hmotnost
 - kolikrát je molekula těžší než 1/12 atomu ^{12}C
 - $M_r(\text{XY})=A_r(\text{X})+A_r(\text{Y})$
- n =Látkové množství -vyjadřuje množství látky pomocí počtu částic [mol]
 - **1 mol** obsahuje tolik částic (atomů, molekul), kolik je atomů ve 12 g ^{12}C
 - Počet částic v 1 mol udává **Avogadrovo číslo** $N_A = 6.023 \times 10^{23}$.
- M =Molární hmotnost
 - udává hmotnost látkového množství dané látky $M = \frac{m}{n} \text{ [g/mol]}$
$$n = \frac{m}{M}, \text{ když } n = 1, \text{ tak } m(\text{X}) = M(\text{X})$$
 - číselná hodnota hmotnosti 1 molu látky vyjádřená v gramech je rovna A_r či M_r .

Atomic Number	58	Ground-state Level	$1G_4^o$
Symbol	Ce		
Name	Cerium		
Atomic Weight†	140.116	Ground-state Configuration	$[\text{Xe}]4f5d6s^2$
	5.5387	Ionization Energy (eV)	

†Based upon ^{12}C . () indicates the

práce s moly

- 1 mol Al_2O_3 obsahuje 2 moly Al a 3 moly O
- hmotnost 1 molu Al 26,982 g
- hmotnost 1 molu O 15,999 g
- hmotnost 1 molu Al_2O_3 101,96 g
 - skládá se z 2 x 26,98 g (Al) a 3 x 15,9994 g (Si)

13	14	15	16	17
IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
5 B Boron 10.811 $1s^2 2s^2 2p^1$ 8.2980 $2P_{1/2}^{\circ}$	6 C Carbon 12.0107 $1s^2 2s^2 2p^2$ 11.2603 $3P_0$	7 N Nitrogen 14.0067 $1s^2 2s^2 2p^3$ 14.5341 $4S_{3/2}^{\circ}$	8 O Oxygen 15.9994 $1s^2 2s^2 2p^4$ 13.6181 $3P_2$	9 F Fluorine 18.9984032 $1s^2 2s^2 2p^5$ 17.4228 $2P_{3/2}^{\circ}$
13 Al Aluminum 26.981538 $[\text{Ne}]3s^2 3p^1$ 5.9858 $2P_{1/2}^{\circ}$	14 Si Silicon 28.0855 $[\text{Ne}]3s^2 3p^2$ 8.1517 $3P_0$	15 P Phosphorus 30.973761 $[\text{Ne}]3s^2 3p^3$ 10.4867 $4S_{3/2}^{\circ}$	16 S Sulfur 32.065 $[\text{Ne}]3s^2 3p^4$ 10.3600 $3P_2$	17 Cl Chlorine 35.453 $[\text{Ne}]3s^2 3p^5$ 12.9676 $2P_{3/2}^{\circ}$

přepočty chemických analýz

- pokud analyzujeme kovy, slitiny, sulfidy, chloridy, fluoridy, atd. uvádíme analýzu v **hmotnostních procentech prvků**, protože se všechny prvky analyzují.



antimonit, M.Kampf, www.mindat.org

- pokud analyzujeme oxidické fáze uvádíme analýzu v **hmotnostních procentech oxidů**
 - měříme pouze obsahy prvků (Si, Al, Fe, atd.), ale kyslík dopočítáme podle stechiometrie



spessartin, J.A. Freilich, www.mindat.org

přepočty chemických analýz

- galenit – PbS
 - olovo : síře je 1:1
 - chemická analýza galenitu

prvek	hm. %
Pb	86,60
S	13,40
suma	100,00

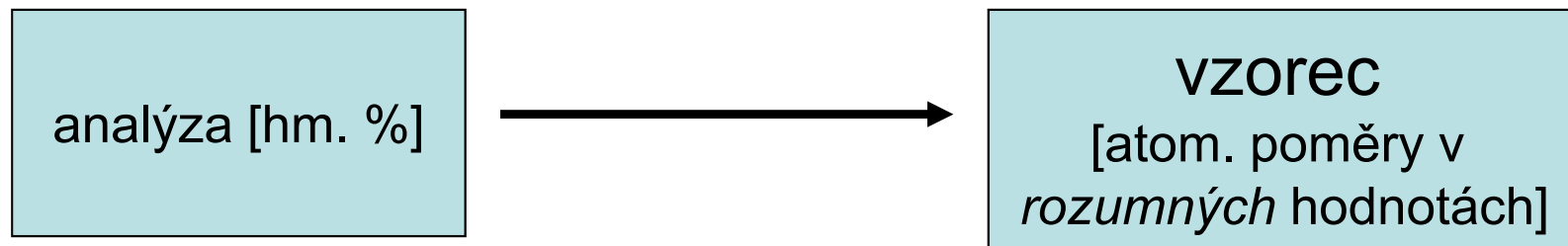
- 100 g galenitu obsahuje tedy 86,6 g Pb a 13,4 S

přepočty chemických analýz

- wollastonit – CaSiO_3
 - Ca : Si : O je 1 : 1 : 3
 - CaO : SiO_2 je 1 : 1

prvek	hm.%	oxid	hm.%
Ca	34,5	CaO	48,28
Si	24,18	SiO_2	51,72
O	41,32	suma	100,00
suma	100,00		

přepočet analýzy minerálu na vzorec



$$w_{\%}(X)[\text{hm. \%}] = \frac{m(X)[\text{g}]}{m_s[\text{g}]} \cdot 100, \text{ když } m_s = 100, \text{ potom } w_{\%}(X) = m(X)[\text{g}]$$

hm.% dané látky (prvku, oxidu) = hm. dané látky / hm. soustavy (100g)

$$M(X) = \frac{m(X)}{n(X)}, \quad n(X) = \frac{m(X)}{M(X)}$$

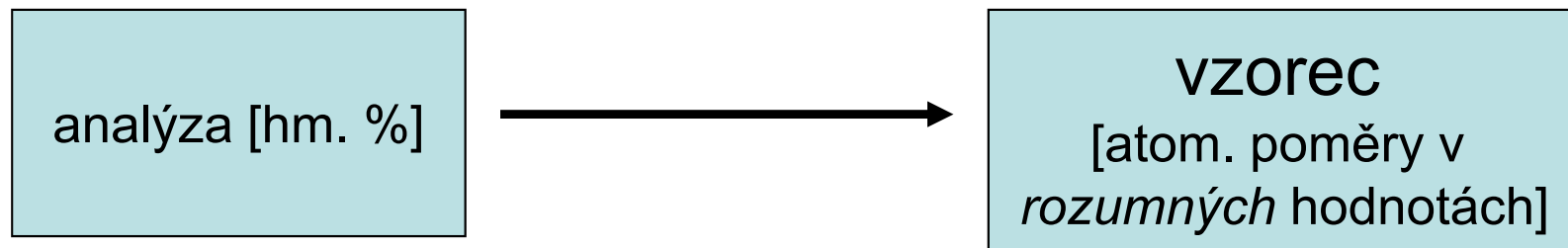
mol. hmotnost = hmotnost dané látky/látkovému množství

látkové množství dané látky = hmotnost dané látky/mol. hmotnost daná látky

$n(X) \times N_A = \text{počet částic látky X}, \quad n(Y) \times N_A = \text{počet částic látky Y}$

$$\frac{n(X) \times N_A}{n(Y) \times N_A} = \frac{n(X)}{n(Y)} = \text{poměr mezi počtem částic látky X a Y}$$

přepočet analýzy minerálu na vzorec teoreticky



po dosazení dostaneme jednoduchý výraz,

$$\frac{\frac{w_{\%}(X)}{M(X)}}{\frac{w_{\%}(Y)}{M(Y)}} = \frac{n(X)}{n(Y)}$$

kde atomární poměr látek X a Y dostaneme, když hm% dané látky vydělíme molární hmotností dané látky.

Následně je nutné získané hodnoty vynásobit nějakým koeficientem, aby byl výsledný vzorec vyjádřen v „rozumných“ poměrech.

přepočet analýzy minerálu na vzorec

- chalkopyrit, ideálně CuFeS_2
- můžeme normalizovat na 2 S, 1 Cu, 1 Fe nebo 4 Cu+Fe+S

$$n(X) = \frac{w_{\%}(X)}{M(X)}$$

	hm. %	M	n			
		g/mol	mol ⁻¹	normalizace	koef. přepočtu	výsledek
Cu	34.63	63.55	0.5449	1	1.8353	1
Fe	30.43	55.85	0.5449	1		1
S	34.94	32.065	1.0897	2		2
suma	100		2.1794	4		4

výpočet teoretické analýzy ze vzorce

- galenit PbS
- 1 mol Pb 207,2 g a 1 mol S 32,065 g
- 1 mol galenitu 239,265 g

- jak vypočítat teoretickou analýzu galenitu ?

- $239,265/100=2,39265$
- $\text{Pb } 207,2 / 2,39265=86,599$
- $\text{S } 32,065 / 2,39265=13,401$

EMP analýzy, jejich zpracování

- analýzy minerálů pocházejí nejčastěji z elektronové mikrosondy nebo z elektronového mikroskopu s EDX či WDX analyzátozem
- tyto techniky obvykle nestanovují prvky lehčí než F. V případě silikátů se obvykle měří jen obsahy prvků těžších než F, zastoupení kyslíku, C, H, atd se musí dopočítat podle stechiometrie
- kyslíkaté fáze (silikáty, fosforečnany, oxidy, arseničnany, karbonáty, atd.) jsou vyjádřeny ve formě hm% oxidů prvků
- tyto techniky neumí přímo stanovit oxidační stav prvků, proto je třeba rozdílné valence např. Fe následně rozpočítat podle nějakého modelu.

přepočty bezvodých oxidů

- silikáty –forsterit-ferrosilit $(\text{Fe,Mg})_2\text{Si}_2\text{O}_6$
– normalizace na 2 Si

	1	2	3	4	5	6	7
	hm. %	mol. mh	počet molů oxidů	počet prvku v oxidu	počet molů prvku	koeficient	
MgO	17.34	40.305	0.430219576	1	0.430219576		0.999418
FeO	30.93	71.845	0.430510126	1	0.430510126		1.000093
SiO ₂	51.73	60.0855	0.860939827	1	0.860939827	2.32304272	2
suma	100						

- normalizace na 6 kyslíků

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	hm. %	mol. mh	počet molů oxidů	počet kyslíků v oxidu	počet molů kyslíků	koeficient	počet prvku v oxidu	počet molů prvku	výsledek
MgO	17.34	40.305	0.430219576	1	0.430219576		1	0.43022	0.9995
FeO	30.93	71.845	0.430510126	1	0.430510126		1	0.43051	1.000175
SiO ₂	51.73	60.0855	0.860939827	2	1.721879655		1	0.86094	2.000163
suma	100				2.582609357	2.32323173			

dopočet neanalyzovaných prvků

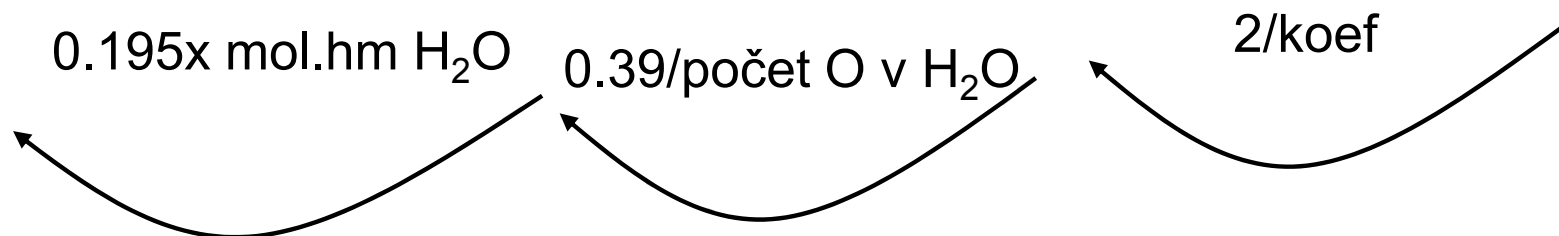
- dopočet neanalyzovaných prvků (OH, CO₂, B₂O₃, BeO, Li₂O, H₂O) podle stechiometrie
- nejprve postupujeme jako např. u bezvodých silikátů až po normalizaci
- určíme množství prvku, které chceme dopočítat, na základě stechiometrie nebo na základě valenčního vyrovnaní
- zpětně vypočítáme hm. % oxidů neanalyzovaných prvků tak, že postupujeme analogicky pozpátku (inverzně)

dopočet neanalyzovaných prvků (OH)

dopočet OH anit – $\text{KFe}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

počítáme na: 10 kyslíků + (2 OH = 1 O) = 11 kyslíků

	hm. %	mol.hm	počet molů	počet molů O	počet molů M	koeficient	vzorec
K ₂ O	9.2	94.196	0.0976687	0.097669	0.195337	počítáno na 11 O, OH=1/2O	0.999926
FeO	42.11	71.8444	0.5861278	0.586128	0.586128		3.000371
Al ₂ O ₃	9.96	101.961	0.0976844	0.293053	0.195369		1.000087
SiO ₂	35.21	60.0843	0.58601	1.17202	0.58601		2.999768
suma	96.48			2.14887		5.1189702	
H ₂ O	3.519321	18.0153	0.195352		0.390704		2



dopočet neanalyzovaných prvků (CO₂, BeO, B₂O₃, Li₂O)

- pokud dopočítáváme neanalyzovaný oxid (ne OH), tak jeho kyslíky při normalizaci nezapočítáváme.
- dopočet CO₂ např. v karbonátech - dolomit CaMg(CO₃)₂
- CaO + MgO + 2 CO₂
- dolomit počítáme na 2 kyslíky

	hm. %	mol.hm	počet molů	počet molů O	počet molů M	koeficient	vzorec
MgO	21.86	40.3044	0.542373	0.542373	0.542373	na 2 O	1.00008
CaO	30.41	56.0774	0.542286	0.542286	0.542286		0.99992
suma	52.27			1.084659	0	1.84389792	
CO ₂	47.73561	44.0098	1.084659		1.084659		2

dopočet neanalyzovaných prvků

- např. fluorapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$
- 5 CaO
- $\frac{3}{2}$ P₂O₅
- po součtu dostaneme 5 Ca, 3 P a 12,5 O, ve vzorci je ale jen 12 kyslíku
- místo $\frac{1}{2}$ O je ve vzorci F, Cl nebo OH
- měříme prvky, ale vyjadřujeme je jako oxidy podle valence
- pokud jsou přítomny i jiné anionty mimo kyslíku (F, Cl), je třeba odečíst část O, které ve skutečnosti valenčně vyváže F, Cl.
- vyjadřuje se jako F=-O

- dopočet OH za přítomnosti F, Cl

přepočty s F a Cl

při normalizaci počítáme s F a Cl podobně jako s OH

flourapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl},\text{OH})$

normalizace na např. $12 \text{ O} + \{(\text{F},\text{Cl},\text{OH})=1/2 \text{ O}\} = 12,5 \text{ O}$

	hm. %	mol. hm.	počet molů	počet molů O	počet molů M	koeficient	výsledek
CaO	55.6	56.0774	0.991487	0.991487	0.991487		5.000069
P ₂ O ₅	42.22	141.945	0.297439	1.487196	0.594878		2.999972
F	3.77	18.9984	0.198438		0.198438		1.000722
suma	101.59			2.478683		5.043002	
F=-O	-1.59						
F=-O	=3.77/mol.hm. F x (mol.hm.O/2) x -1						

PRO MINERÁLY SKUPINY APATITU

pokud nám vyšel součet F a Cl menší než 1 apfu, je třeba dopočítat OH

pokud nám vyšel obsah P (+Si, As, V, S...) menší než 3 apfu, je třeba dopočítat CO₂