

Přepočty chemických analýz pro geology

Radek Škoda



Cíle kurzu

Seznámit posluchače s principem přepočtů chemických analýz minerálů na jejich empirické vzorce pomocí programu MS Excel.

Naučit dopočítat teoretické obsahy neanalyzovaných (obtěžně stanovitelných) komponent (CO_2 , B_2O_3 , OH, H_2O , Li_2O).

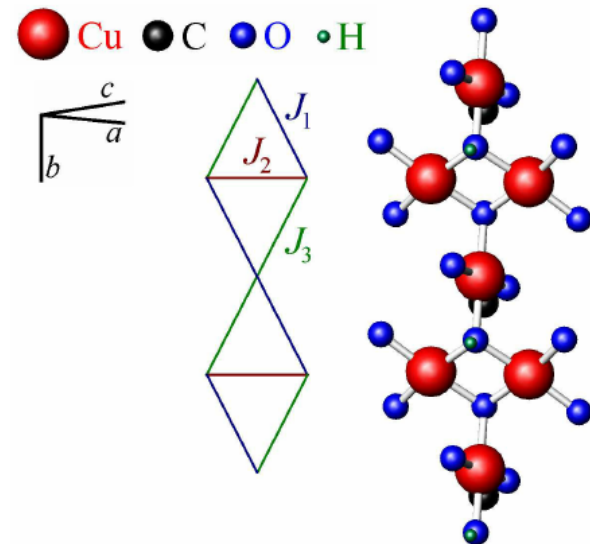
Provádět rozpočet valencí železa ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) na základě stechiometrie.

Další zpracování analýz minerálů - výpočet zastoupení jednotlivých koncových komponent, hledání a ověření substitučních vektorů.



Jak je charakterizován minerál?

- **Strukturními vlastnostmi (uspořádání atomů mřížky)**
- **Chemickým složením**
- Ostatními vlastnostmi (*barva, hustota, tvrdost, vryp, lom, index lomu, elektrická vodivost, radioaktivita, optické vlastnosti, magnetické vlastnosti, atd.*) jsou důsledkem chemismu a struktury minerálu



Jak je uváděno chemické složení minerálů?

- každý minerál je charakterizován mimo jiné také i **ideálním/empirickým vzorcem**
- Ideální vzorec udává molární poměry jednotlivých atomů v minerálu, často i s ohledem na jednotlivé strukturní pozice. Poměry mezi atomy jsou obvykle uvedeny v celých, co nejmenších číslech.
- Příklady ideálních vzorců
 - albit - $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
 - epidot - $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Fe}^{3+}(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$
 - elbait - $\text{Na}(\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{1,5})\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{OH})_3(\text{OH})$
 - djurleite – $\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$
- 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:
$$\text{A}_2\text{M}_3[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4](\text{O},\text{F})(\text{OH},\text{O}),$$
 kde do pozic:
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,...
- **empirický vzorec** udává poměry mezi atomy v konkrétním, reálném minerálu a odráží mísitelnost a substituce.



vzorce minerálů

- empirický vzorec minerálu lze získat výpočtem z chemické analýzy
- v učebnicích, přehledech a klasifikacích je pro minerály uváděn ideální vzorec tzv. koncového členu (end-member)
- v přírodě vyskytující se minerály mají však odlišné chemické složení (vzorce) od složení (vzorců) minerálů uváděných v učebnicích, přehledech, klasifikacích, atd. Až na výjimky je jejich složení směsné (křemen, diamant, grafit).
- Např. forsterit – Mg_2SiO_4 se v přírodě nebude vyskytovat jako čistý Mg-člen, ale bude obsahovat určité množství Fe, třeba $\text{Mg}_{1.85}\text{Fe}_{0.15}\text{SiO}_4$.
 - Pokud bude převažovat Mg nad Fe^{2+} , minerál odpovídá forsteritu
 - Pokud bude dominantní Fe^{2+} , minerál bude odpovídat fayalitu
- Pokud spadá chemické složení minerálu mezi dva nebo více koncových členů, hovoříme o tzv. **pevném roztoku** (solid solution)



Mísitelnost chemického složení (tvorba pevného roztoku)

- Míra mísitelnosti závisí na strukturních vlastnostech minerálu, chemickém složení systému, teplotně-tlakových podmínkách vzniku minerálu, asociujících minerálech atd.
 - Za vyšších teplot je míra mísitelnosti větší.
- 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...
- Míra mísitelnosti závisí na shodě poloměru a náboje substituujícího atomu (ionu) se substituovaným. Čím větší shoda, tím je mísitelnost (substituce) pravděpodobnější.
- minerály odlišného strukturního typu se nemísí, i když krystalizují současně, např. granát-kalcit, diopsid-zirkon, atd.



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 - virtual private network
 - pro vyhledání vhodné literatury jsou dále užitečné také odkazy na literaturu v již získaných publikacích.



chemické analýzy minerálů

- chemická analýza minerálů:
 - elektronová mikroanalýza (EPMA-electron probe micro-analysis),
 - RTG-fluorescence (XRF),
 - Laser Ablation – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry (LA-ICP-MS)
 - Laserová ablace spojená s hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem
 - historicky tzv „mokrou cestou“



chemické analýzy hornin

- chemická analýza hornin:
 - tzv. „mokrou cestou“,
 - XRF
 - ICP-MS,
 - Atomová Absorbční spektrometrie (AAS),
 - Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry (ICP-OES)



Jak jsou uváděny chemické analýzy minerálů a hornin ?

- výsledky chemických analýz jsou nejčastěji uvedeny v hm %
 - hm.% ukazují hmotnost daného prvku (oxidu) v celku (100)
 - v podstatě ukazuje, kolik gramů prvku (oxidu) je obsaženo ve 100 g vzorku
 - součet hm.% všech prvků v analyzovaném materiálu by měl být 100 hm. %



Jak jsou uváděny chemické analýzy minerálů a hornin ?

- pokud není některý prvek analyzován je suma hm. % analýzy nižší (H, Be, B, Li, C...)
 - U elektronové mikroanalýzy: amfiboly ~ 98 hm.%, slídy ~ 96 hm.%, turmalíny ~86-88 hm.%, kalcit ~ 56 hm.%, atd.
- suma hm.% reálných analýz 99-101
 - Deviace od 100 je způsobena např. fluktuací přístroje, kvalitou povrchu vzorku, alterací vzorku, atd.
 - pokud jsou sumy vyšší nebo nižší o 1,5 hm.% a více je třeba zvážit, zda se nejedná o špatnou analýzu

	"fresh" "altered"			
	Zrn	Zrn	Rhb	Rhb
SO ₃	0.02	0.18	0.29	0.00
P ₂ O ₅	bdl	6.77	20.76	19.49
As ₂ O ₅	0.12	0.08	bdl	bdl
Nb ₂ O ₅	bdl	1.00	bdl	bdl
SiO ₂	28.53	18.71	7.68	6.98
TiO ₂	na	na	bdl	0.05
ZrO ₂	57.54	41.04	1.48	0.39
HfO ₂	7.82	1.77	bdl	bdl
ThO ₂	0.30	1.28	7.53	24.49
UO ₂	1.53	0.63	0.25	0.96
Al ₂ O ₃	0.08	3.76	na	na
Sc ₂ O ₃	0.02	0.07	na	na
Y ₂ O ₃	0.62	5.88	3.36	5.44
La ₂ O ₃	bdl	0.04	6.86	4.88
Ce ₂ O ₃	bdl	0.28	11.18	1.97
Pr ₂ O ₃	bdl	0.05	3.04	1.69
Nd ₂ O ₃	bdl	0.21	12.93	8.24
Sm ₂ O ₃	0.01	0.23	5.04	3.12
Eu ₂ O ₃	bdl	bdl	bdl	bdl
Gd ₂ O ₃	0.02	0.52	3.67	2.98
Tb ₂ O ₃	bdl	0.09	na	na
Dy ₂ O ₃	0.04	0.92	1.22	1.27
Ho ₂ O ₃	0.02	0.17	na	na
Er ₂ O ₃	0.11	0.54	0.33	0.32
Yb ₂ O ₃	0.17	0.61	na	na
Lu ₂ O ₃	0.35	0.24	na	na
CaO	0.09	0.30	5.54	7.62
SrO	na	na	0.33	0.25
FeO	0.33	1.08	2.06	1.92
PbO	0.11	0.13	0.49	0.56
Na ₂ O	na	na	0.21	0.08
F	bdl	0.37	0.31	0.18
O=F		-0.16	-0.12	-0.08
Σ oxides	97.83	86.79	94.41	92.77



Jak jsou uváděny chemické analýzy minerálů a hornin ?

- Obsahy prvků, zastoupených ve stopovém množství jsou obvykle vyjádřeny v ppm (parts per milion)
 - Je uvažováno tzv. hmotnostní ppm, tedy koncentrace 1 ppm odpovídá 1g na 1 tunu vzorku
 - Často vyjádřené jako $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
- Ještě nižší obsahy jsou vyjadřovány v ppb (parts per bilion), $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$



TABLE 2. REPRESENTATIVE CHEMICAL COMPOSITIONS OF TOURMALINE

pegmatite	allanite subtype			euxenite subtype							
	a type			a type	b type	c type	d type	e type			
sample	Lav-7	VM-1	VM-1	Pozl-7	Klul-2	Ter-19	Klul-3	Pozl-8	Klul-1	Poz5768	Okr-1
SiO ₂ wt. %	36.36	35.92	35.84	35.68	34.63	34.65	34.65	35.67	35.18	35.49	35.69
TiO ₂	1.95	2.31	2.22	2.26	2.74	2.96	2.96	1.22	0.84	3.48	2.71
*B ₂ O ₃	10.53	10.40	10.38	10.33	10.03	10.04	10.04	10.33	10.19	10.28	10.34
Al ₂ O ₃	27.88	29.23	27.84	26.61	25.05	24.86	24.86	28.68	31.77	25.82	26.24
V ₂ O ₅	0.11	0.00	0.13	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.10
**Fe ₂ O ₃	1.34	2.22	1.41	1.80	3.34	3.07	3.07	2.06	2.80	2.26	1.95
MgO	9.47	5.66	9.00	8.56	4.40	5.68	5.68	6.80	0.69	7.25	7.81
CaO	2.49	1.29	2.18	2.43	0.87	2.14	2.14	1.49	0.23	2.06	1.97
MnO	0.00	0.14	0.08	0.11	0.66	0.33	0.33	0.17	2.92	0.34	0.15
**FeO	4.82	8.01	5.09	6.48	12.01	11.04	11.04	7.40	10.07	8.13	7.03
Na ₂ O	1.56	2.13	1.75	1.64	2.36	1.68	1.68	2.10	2.44	1.87	1.94
K ₂ O	0.04	0.04	0.05	0.00	0.08	0.07	0.07	0.00	0.00	0.00	0.05
F	0.00	0.00	0.09	0.10	0.70	0.33	0.33	0.07	0.73	0.00	0.25
Cl	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00
*H ₂ O	3.49	3.12	3.11	3.30	2.98	2.82	2.82	3.33	2.59	3.12	3.42
O=F	0.00	0.00	-0.04	-0.04	-0.30	-0.14	-0.14	-0.03	-0.31	0.00	-0.11
total	100.25	100.67	99.34	99.55	99.78	99.72	99.72	99.49	100.41	100.32	99.74
X site											
Na ⁺ apfu	0.499	0.689	0.567	0.534	0.794	0.564	0.564	0.686	0.808	0.611	0.632
K ⁺	0.009	0.009	0.010	0.000	0.018	0.015	0.015	0.000	0.000	0.000	0.012
Ca ²⁺	0.441	0.231	0.391	0.438	0.162	0.397	0.397	0.268	0.042	0.373	0.356
□	0.052	0.071	0.032	0.028	0.026	0.023	0.023	0.046	0.149	0.015	0.001
Y site											
Mg ²⁺	1.919	1.409	1.917	1.649	0.689	0.940	0.940	1.653	0.175	1.259	1.404
Mn ²⁺	0.000	0.020	0.012	0.015	0.097	0.048	0.048	0.025	0.422	0.049	0.021
Fe ²⁺	0.666	1.119	0.712	0.911	1.741	1.599	1.599	1.041	1.436	1.149	0.988
Al ³⁺	0.000	0.036	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.747	0.000	0.000
V ³⁺	0.014	0.000	0.017	0.012	0.000	0.000	0.000	0.000	0.008	0.000	0.013
Ti ⁴⁺	0.242	0.290	0.280	0.286	0.358	0.385	0.385	0.155	0.107	0.443	0.342
□	0.159	0.127	0.062	0.126	0.116	0.027	0.027	0.127	0.105	0.100	0.232
Z site											
Mg ²⁺	0.411	0.000	0.329	0.497	0.448	0.526	0.526	0.053	0.000	0.567	0.553
Fe ³⁺	0.166	0.280	0.178	0.228	0.435	0.400	0.400	0.260	0.359	0.287	0.247
Al ³⁺	5.423	5.720	5.493	5.275	5.116	5.074	5.074	5.687	5.641	5.145	5.200
B ³⁺	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
Si ⁴⁺	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000
V, W site											
OH ⁻	3.841	3.480	3.468	3.700	3.443	3.256	3.256	3.739	2.952	3.518	3.830
F ⁻	0.000	0.000	0.049	0.056	0.385	0.181	0.181	0.037	0.396	0.005	0.135
O ²⁻	0.159	0.520	0.483	0.245	0.172	0.564	0.564	0.224	0.652	0.477	0.035

TABLE 3. Whole-rock analyses of the A-type Hlína granite

Locality	A	A	A	B	B	C	D
Sample	MB1-1	MB1-52	MB1-55	J/21b	J/21c	J Re	J Iv
SiO ₂	75.72	74.90	74.61	75.79	75.86	74.92	75.46
TiO ₂	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04
Al ₂ O ₃	13.60	14.90	13.83	13.64	16.60	13.48	13.27
Fe ₂ O _{3tot}	0.62	0.71	0.93	0.90	0.71	0.79	0.84
MnO	0.12	0.13	0.32	0.10	0.09	0.04	0.90
MgO	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02
CaO	0.94	1.11	1.10	0.96	1.20	1.16	0.61
Na ₂ O	4.30	4.21	3.82	3.85	3.85	3.93	4.18
K ₂ O	4.69	4.61	4.94	4.21	4.29	4.15	4.11
P ₂ O ₅	0.02	0.04	0.05	0.02	0.01	0.01	0.01
LOI	0.4	0.3	0.5	0.3	0.3	0.7	0.5
Σ oxides	100.25	100.22	100.27	99.71	99.8	99.25	99.13
Ba	17	4	31	18	14	17	46
Cs	3.9	3.1	2.9	na	na	na	na
Hf	4.5	6.3	6.8	na	na	na	na
Rb	182	180	170	174	156	174	311
Sr	13	13	22	22	21	30	16
Ta	4	2	2.1	na	na	na	na
Zr	66	101	107	79	74	76	72
Y	45	64	116	56	47	23	14
Ga	18	19	18	24	21	20	19
U	7	6	8	12	17	7	16
Th	13	15	18	12	17	7	16
Nb	28	11	13	51	46	19	23
La	2.30	2.30	3.00	2.00	3.00	3.50	1.90
Ce	5.70	5.90	8.50	5.00	6.10	6.70	5.20
Pr	0.75	0.92	1.25	0.87	1.16	1.25	0.53
Nd	3.40	4.90	5.90	4.30	5.00	5.10	2.40
Sm	1.85	2.15	2.93	2.20	2.80	2.30	1.40
Eu	0.14	0.17	0.18	0.21	0.19	0.27	0.10
Gd	2.91	3.58	5.62	3.44	3.26	2.34	2.97
Tb	0.76	0.94	1.66	0.74	0.71	0.44	0.79
Dy	5.79	7.56	12.97	6.51	5.53	2.94	6.48
Ho	1.35	1.90	3.14	1.64	1.45	0.81	1.80
Er	4.91	7.34	11.32	6.30	5.80	2.58	6.48
Tm	1.20	1.47	2.24	1.23	1.20	0.46	1.74
Yb	7.30	10.40	15.90	9.18	7.80	4.43	11.74
Lu	1.25	1.95	2.75	1.75	1.44	0.76	1.74

základní informace: hmotnostní zlomek, hmotnostní
procento



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
$$n = \frac{m}{M}, \quad \text{když } n = 1, \quad \text{tak } m(\text{X}) = M(\text{X})$$
 - 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	[Xe]4f5d6s ²
		Ionization Energy (eV)	5.5387

[†]Based upon ^{12}C . () indicates the



látkové množství (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 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 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 $[\text{Ne}]3s^2 3p^5$ 12.5189 $2P_{3/2}^{\circ}$



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		



přepoččet analýzy minerálu na vzorec

analýza [hm. %]



látkové množství
[mol]



vzorec
[atom. poměry v
rozumných hodnotách]

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

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 dané látky

Po dosazení $w_{\%}(X)$ za $m(X)$ dostaneme výraz:

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



přepočet analýzy minerálu na vzorec teoreticky

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

$$= \text{poměr mezi počtem částic látky X a Y}$$

po dosazení dostaneme jednoduchý výraz,

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	Ideální		
		g/mol	mol ⁻¹	vzorec	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



