

METODIKA VÝSKUMU

Rtg mikroanalýza horninotvorných minerálov: možnosti stanovenia obsahu Fe^{+2} a Fe^{+3}

PAVEL FEJDI

Katedra geochemie a mineralogie PFUK, Gottwaldovo nám. 19, 836 02 Bratislava

(1 obr. a 5 tab. v texte)

Doručené 11. 6. 1981

Анализ породообразующих минералов при помощи электронного микрозонда. возможность определения содержаний Fe^{2+} и Fe^{3+}

В работе продискутирована проблема вычисления Fe^{3+} по аналитическим данным, полученным при помощи электронного микрозонда. Презентированы из литературы знакомые процедуры, дискутирована также возможность стехиометрической связи элементов при обработке экспериментальных данных.

Electron microprobe analysis of rock minerals: possible method of Fe^{+2} and Fe^{+3} content estimation

The paper deals with problem of Fe^{3+} content recalculations on the basis of microprobe analytical data of rock minerals. Approaches compiled from the literature are presented and the possibility of stoichiometric fixations of an element in the process of raw data reduction is discussed.

Analýzy minerálov rtg mikroanalyzátorom sú veľmi časté. Sú takmer vo všetkých príspevkoch s mineralogickou, geochemickou alebo petrologickou problematikou, pretože tento analytický spôsob má nesporné výhody a je často jediný možný a vhodný (nedeštruktívny spôsob analýzy, minimálne množstvo materiálu, štúdium inhomogenít a zonálnosti, koexistujúcich minerálnych fáz v horninách atď.). Vý-

sledky získané pomocou rtg mikroanalyzátoru sú mimoriadne cenné najmä v prípadoch, v ktorých by chemické analýzy (požadujúce pomerne dosť materiálu) poskytovali len akési „spriemerované“ výsledky. Typickým príkladom sú pertitické živce, sagenitizovaný biotit, pyroxény a amfiboly s exolučnými fenoménmi a minerály obsahujúce mikrouzavreniny.

Medzi nedostatky rtg mikroanalýzy patrí

neidentifikovateľnosť katiónov odlišujúcich sa iba mocnosťou (azda najväčším problémom je nerozlíšiteľnosť katiónov Fe^{2+} a Fe^{3+}) a možnosť analyzovať len prvky v rozmedzí $^4\text{Be} - ^{92}\text{U}$, a preto mnohí autori dávajú prednosť klasickej chemickej analýze.

Z literatúry je známych niekoľko spôsobov na odstránenie alebo aspoň čiastočnú elimináciu spomenutých nedostatkov. Ich aplikáciu a spôsob použitia rozvážame v nasledujúcich kapitolách.

Použitie numerických postupov na odstránenie nedostatkov rtg mikroanalýzy predpokladá kvalitné analýzy, stochiometrickú definovanosť analyzovanej minerálnej fázy (alebo aspoň časti jej kryštálovej štruktúry), zanedbateľné množstvo mikroprvkov v analyzovaných vzorkách, základné vedomosti o kryštálových štruktúrach analyzovaných minerálov v niektorých prípadoch poznanie výpočtovej techniky a zodpovedajúceho programového vybavenia a možnosť využívať ich.

Minerály s kryštálovými štruktúrami neobsahujúcimi vakancie

Do tejto skupiny minerálov patria (s ohľadom na zastúpenie Fe^{2+} i Fe^{3+}) spinely, pyroxény a granáty. Ich kryštálové štruktúry sa vyznačujú tým, že sú všetky kryštalografické pozície obsadené a štruktúry nemajú vakancie. Tento fakt umožňuje nielen kvalifikovať, ale aj pomerne jednoducho numericky kvantifikovať obsah Fe^{3+} .

Spinely

Prepočet výsledkov rtg mikroanalýz minerálov zo skupiny spinelu (Carmichael, 1967) s ohľadom na stanovenie obsahu Fe_2O_3 je založený na stochiometrii $\text{R}^{2+}\text{R}_2^{3+}\text{O}_4$ (t. j. $\sum \text{R}^{3+} = 2 \sum \text{R}^{2+}$). Mecha-

nizmus a výsledky prepočtu celkového obsahu FeO na FeO a Fe_2O_3 sú v tab. 1.

Granáty

Prepočet analýz granátov je analogický predchádzajúcemu, ale stochiometrická väzba $\text{R}_3^{2+}\text{R}_2^{3+}\text{Si}_3\text{O}_{12}$ je, pochopiteľne, odlišná. S Fe^{3+} možno v granátoch počítať len za predpokladu, že $\text{Al}^{\text{VI}} < 2$ (rímске číslice udávajú koordináciu katiónu).

Pyroxény

Pretože monoklinické pyroxény sú medzičlenmi polykomponentového izomorfného systému diopsid — hedenbergit — klinoenstatit — klinoferosilit a diopsid (hedenbergit) — tschermakit — jadeit — akmit, interpretácia rtg mikroanalýz s ohľadom na zastúpenie Fe^{3+} je oveľa zložitejšia ako pri spineloch a granátoch. Priame stochiometrické prepočty (analogické predchádzajúcim postupom) publikované v práci B. O. Mysena — K. G. Heiera (1972) sa testovali v práci R. G. Cawthorna — K. D. Collersona (1974). Spomenutí autori odporúčajú pri interpretácii výsledkov rtg mikroanalýzy pyroxénov takýto prepočet na koncové členy izomorfných radov:

$(\text{Na} + \text{K})$ priradiť jadeitovej molekule $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$, ak $(\text{Na} + \text{K}) > \text{Al}^{\text{VI}}$, obsah Fe^{3+} je neznámy, prebytok alkálií s príslušným množstvom Fe (pokladaným za Fe^{3+}) je priradený akmitovej molekule $\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$.

Pretože ďalšie kroky prepočtu pokračujú rámec tohto článku, odkazujeme čitateľa na pôvodnú prácu. Príklad prepočtu uvedeným spôsobom je v tab. 2.

Minerály s vakantnými kryštálovými štruktúrami

Vakancie (t. j. neobsadené kryštalografické pozície) v ich kryštálových štruktú-

rach sú neznámou, ktorá spolu s ďalšou neznámou (obsah Fe^{3+}) dávajú explicitne neriešiteľný systém. Preto sú postupy kvalifikácie prítomnosti Fe^{3+} (a len veľmi hrubej kvantifikácie) podstatne zložitejšie ako pri predchádzajúcej skupine minerálov.

Trioktaédrické sľudy

Pri interpretácii rtg mikroanalýz trioktaédrických sľúd treba brať do úvahy ako

neznáme vakancie v oktaédrickej vrstve, prítomnosť a množstvo Fe^{3+} a premenlivý podiel neanalyzovateľných komponentov (H_2O , F).

Prírodné „trioktaédrické“ sľudy (typickým predstaviteľom je biotit) totiž nikdy nie sú skutočne trioktaédrické, teda také, v ktorých by boli všetky katióny oktaédrickej vrstvy dvojmocné a ich suma vztiahnutá na základnú bunku by sa rovnala 6,000 s celkovým nábojom $+[12]$. Podiel trojmocných katiónov na obsadzovaní

Prepočet rtg mikroanalýz spinelov na základe stechiometrie $\text{R}^2+\text{R}_2^{3+}+\text{O}_4$
Recalculation scheme of spinel microanalyses supposing stoichiometry $\text{R}^2+\text{R}_2^{3+}+\text{O}_4$
Tab. 1

	Hmot. $\frac{0}{0}$ kyslič- níkov	Hmot. $\frac{0}{0}$ prvkov	Konc. prvkov at. váha		Hmot. $\frac{0}{0}$ prvkov	Hmot. $\frac{0}{0}$ kyslič- níkov
TiO_2	0,41	0,25	0,0052	0,0052	0,25	0,41
Al_2O_3	48,17	25,49	0,9447	0,9447	25,49	48,17
Cr_2O_3	16,13	11,03	0,2121	0,2121	11,03	16,13
Fe_2O_3	—	—	—	0,0940	5,25	7,51
FeO	11,39	8,85	0,1584	0,0644	3,60	4,64
MnO	0,12	0,09	0,0016	0,0016	0,09	0,12
MgO	22,65	13,66	0,5620	0,5620	13,66	22,65
	98,87	59,37	1,8840	1,8840	59,37	99,63

Poznámka: $1,2560/0,6280 = 2/1$; analýza z práce D. Hovorku — P. Fejdiho (1980).

Prepočet rtg mikroanalýz pyroxénov na koncové členy izomorfných radov
podľa R. G. Cawthorna — K. D. Collersona (1974)
Pyroxene end-member calculations according to R. G. Cawthorn — K. D. Collerson
(1974)
Tab. 2

	Si	Al^{IV}	Ti	Al^{VI}	Fe	Cr	Mg	Ca	Na	Σ
a)	1,98	0,02	0,01	0,22	0,09	0,02	0,81	0,68	0,11	3,94
Jd	0,22			0,11					0,11	
Ac	—			—					—	
b)	1,95	0,05	—	0,44	0,27	—	0,28	0,46	0,48	3,93
Jd	0,88			0,44					0,44	
Ac	0,08				0,04				0,04	

Východiskové hodnoty (1. riadok) sú molárnym pomerom na 6 atómov kyslíka, rímske čísla udávajú koordináciu katiónu. Analýza a) je z práce D. Hovorku — P. Fejdiho (1980), b) z práce J. R. Clarka — J. J. Papika (1968). Jd — jadeit, Ac — akmit.

oktaédrickej vrstvy v reálnych sľudách má (ak sa rešpektuje 2. Paulingovo pravidlo o elektrostatickej vyváženosti štruktúr) za následok vznik vakancií v štruktúrach, resp. zmeny v obsahu OH-skupín zúčastňujúcich sa na koordinácii katiónov.

Pritomnosť Fe^{3+} sa pokladá za produkt oxidácie biotitu počas magmatickej diferenciácie (Czamanske — Wones, 1973) alebo za produkt oxidácie spôsobenej prehriatím biotitu v dôsledku metamorfných procesov experimentálne modelovanej v práci J. Rimsaita (1970). Obidva spôsoby oxidácie prebiehajúcej bez rekryštalizácie majú potom za následok deficit v obsahu OH-skupín, ktoré v koordinačných oktaédroch nahrádza O^{2-} (tým sa kompenzuje nadbytok náboja oktaédrickej vrstvy, vzniknutý ako výsledok zmeny oxidačného stavu $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$).

To znamená, že zastúpenie prchavých komponentov v biotitoch sa nerovná teoretickému $(\text{OH}, \text{F})_4$, ale mení sa v dôsledku zmien oxidačného stavu Fe. Vzniká tu problém, na koľko atómov kyslíka treba z výsledkov rtg mikroanalýzy počítať obsah katiónov v základnej bunke. Z rozličných navrhnutých prepočtov (Foster, 1960, Rimsaita, 1970, Rieder et al., 1970) testovaných a štatisticky zhodnotených v práci C. Levillaina (1979) vychodí, že molárne pomery z rtg mikroanalýz prírodných trioktaédrických sľúd treba počítať vo vzťahu k 22 atómov kyslíka. Program na prepočet sľudových analýz publikoval M. Rieder (1977).

Pri rtg mikroanalýze minerálov obsahujúcich prchavé komponenty neplatí známe jednoduché a vierohodne vyzerajúce kritérium kvality vykonaných analýz (Σ kyslíčnikov = 100 ‰). Empirické testovanie kvality analýz a prítomnosti Fe^{3+} je pri biotitoch možné na základe nábojovej bilancie oktaédrickej vrstvy. V práci M. D. Fostera (1960) sa rozsiahlymi kompilačnými prácami zistilo existenčné pole biotitov

podľa pomeru počtu oktaédricky koordinovaných katiónov k relatívnemu prebytku náboja oktaédrickej vrstvy (obr. 1).

Ako sme už spomenuli, skutočné oktaédrické sľudy majú 6,000 oktaédricky koordinovaných katiónov v základnej bunke s celkovým nábojom $[+12]$. Pokiaľ je oktaédrická vrstva obsadzovaná aj katiónmi s iným mocenstvom (Al^{3+} , Ti^{4+} a alebo Fe^{3+}), ich celkové množstvo sa znižuje. Ak by sa všetky katióny oktaédrickej vrstvy (ΣX) formálne pokladali za dvojmocné, potom má táto vrstva relatívny prebytok náboja Δ $[+]$.

Príklad interpretácie rtg mikroanalýz biotitov
Example of biotite microprobe analyses interpretation

Tab. 3

Koncentrácia kyslíčnikov (hmot. ‰)		
	1	2
SiO_2	39,96	38,35
Al_2O_3	15,19	19,94
FeO	17,57	19,10
MgO	9,96	6,55
TiO_2	1,94	2,57
MnO	0,37	0,32
K_2O	10,03	10,16
Na_2O	0,18	0,26
CaO	—	0,06
Σ	95,20	97,31
Molárny pomer na 22 atómov kyslíka		
Si	6,016	5,667
Al^{IV}	1,984	2,333
Al^{VI}	0,712	1,142
Fe	2,212	2,361
Mg	2,235	1,444
Ti	0,220	0,286
Mn	0,047	0,040
ΣX	5,426	5,273
K	1,927	1,916
Na	0,053	0,073
Ca	—	0,008
Σ	1,980	1,997
$\Delta[+]$	1,167	1,714

Analýzy prebraté z práce P. Fejdiho — V. Fejdiovej (1981). Rímske číslce udávajú koordináciu katiónu. Prepočet vychádza z predpokladu, že tetraédrická vrstva nemá vakancie ($\Sigma \text{Si} + \text{Al}^{\text{IV}} = 8$) a všetok Ti je v oktaédrickej vrstve.

Príklad spracovania rtg mikroanalýz biotitov vzhľadom na zastúpenie Fe^{3+} v nich uvádza tab. 3.

Interpretácia analýz pomocou obr. 1 je takáto:

— Biotity, ktorých priemerné body spadajú do oblasti vymedzenej v práci M. D. Fostera (1960), neobsahujú (alebo obsahujú len nepodstatné množstvo) Fe^{3+} (analýza 2).

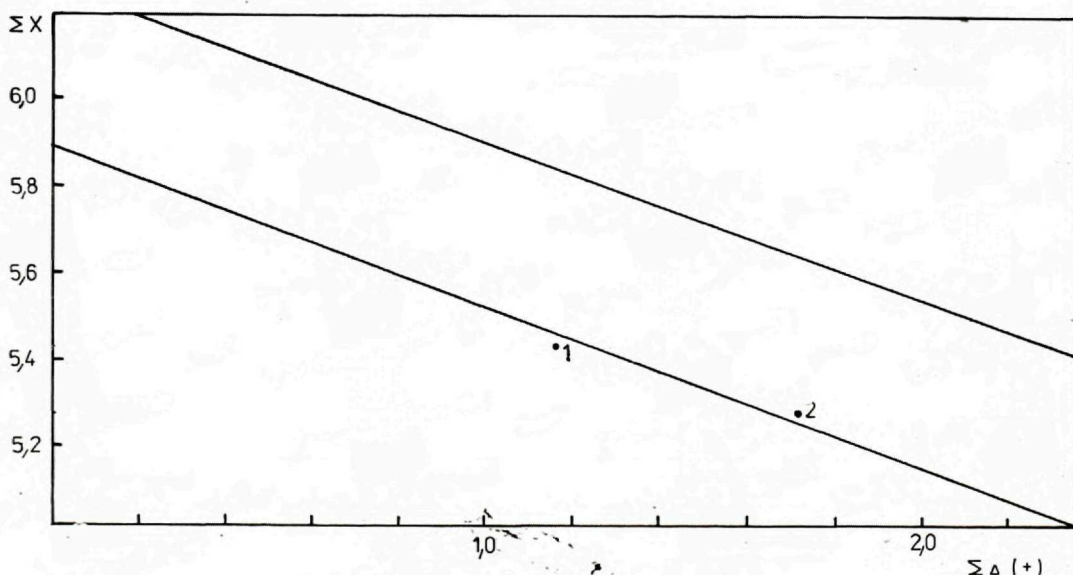
— Biotity (analýza 1) ležiace vľavo od vymedzenej oblasti majú nezanedbateľný obsah Fe^{3+} . Ak sa uvaží, že pri výpočtoch nábojovej bilancie figurovalo všetko Fe ako Fe^{2+} (neberie sa v nej do úvahy príspevok od Fe^{3+}), vypočítaný relatívny prebytok náboja je nižší ako skutočný. Zodpovedajúci prebytok náboja sa môže do výpočtu nábojovej bilancie vniesť len prítomnosťou Fe^{3+} v oktaédrickej vrstve.

Z obr. 1 možno graficky interpretovať

najnižší obsah Fe^{3+} potrebný na to, aby príslušné projekčné body spadali do spomenutej existenčnej oblasti. Vzhľadom na jej šírku nemožno presne určiť množstvo Fe^{3+} prítomné v oktaédrickej vrstve. Okrem toho takýto spôsob spracovania rtg mikroanalýz biotitov mimoriadne závisí od kvality analýz. Analýzy biotitov s projekčnými bodmi spadajúcimi vpravo od vymedzenej existenčnej oblasti (pri rtg mikroanalýze) alebo mimo nej (pri kompletnej chemickej analýze) sú zlé.

Amfiboly

Chemické zloženie amfibolov možno všeobecne charakterizovať vzorcom $\text{A}_{0-1}\text{B}_2\text{C}_5\text{VI}\text{T}_8\text{IV}\text{O}_{22}(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2$, v ktorom A — Na, K je v koordinácii 6 (monoklinické amfiboly) alebo 12 (rombické amfiboly), B — Ca, Na, Mn, Fe^{2+} , Mg a Li v pozícii



Obr. 1. Existenčná oblasť biotitov (podľa Fostera, 1960) v závislosti počtu oktaédricky koordinovaných katiónov (ΣX) od relatívneho prebytku náboja oktaédrickej vrstvy Δ [+]. Číslami sú označené projekčné body biotitov z tab. 3.

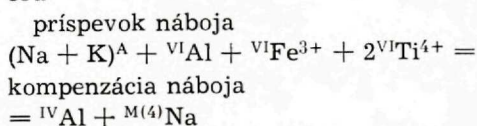
Fig. 1. Biotite field (according M. D. Foster, 1960) defined by total of octahedrally coordinated cations (ΣX) versus relative charge excess of octahedral layer (Δ [+]). Numbers designate projection points of biotites listed in Table 3.

M(4); koordinácia 6 alebo 8, C — Mn, Fe²⁺, Mg, Fe³⁺, Al a Ti⁴⁺ v pozíciách M(1), M(2) a M(3) (koordinácia 6), T — Si a Al v tetraédricky koordinovaných pozíciách T(1) a T(2).

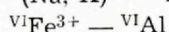
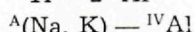
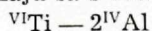
Zatiaľ čo pozície M(1) až M(4) a T sú úplne obsadzované (na rozdiel od slúd sú bez vakancií), pozícia A je v amfiboloch neobsahujúcich alkálie vankantná. V alkalických amfiboloch je táto pozícia len čiastočne obsadzovaná; A = 1 len v synteticky pripravených okrajových členoch izomorfných radov. Podrobný prehľad kryštálochémie amfibolov obsahuje súborná práca M. Camerona — J. J. Papika (1979).

Vzhľadom na predchádzajúcu skupinu minerálov sa postup neanalytického stanovovanie obsahu Fe³⁺ v amfiboloch komplikuje, pretože premennou v tomto prípade je obsah Fe³⁺, stupeň obsadzovania pozície A, rozdelenie obsahu Na medzi pozície A a M(4) a deficit OH-skupín v oxiamfiboloch v dôsledku deprotonizácie (OH⁻ → O²⁻ + H⁺).

Ak odhliadneme od posledného, podmienku elektrostatického vyváženia amfibolových štruktúr možno vyjadriť rovnicou



(indexy označujú koordináciu, resp. označenie pozície). Podľa nej je možných 9 substitučných párov. Na základe hodnôt korelačných koeficientov prvok — prvok v práci B. E. Leaka (1968) je v prírode najbežnejších a zároveň najdôležitejších nasledujúcich 6 substitučných párov (uvádzajú sa s klesajúcim poradím dôležitosti):



Ak je v štruktúre amfibolov prítomné Fe³⁺, prebytok náboja v pozíciách M(1) až M(3) musí byť nevyhnutne kompenzovaný zvýšením obsahu tetraédricky koordinovaného Al³⁺ alebo Na v pozícii M(4). To znamená, že v prípade alkalických amfibolov obsahujúcich Fe³⁺ sa obsah Na delí do pozícií M(4) i A, pričom jeho zastúpenie v tej-ktorej pozícii nemožno stanoviť len na základe údajov chemickej analýzy.

Na nevyhnutnosť brať do úvahy obsah Fe³⁺ sa naráža už pri samotnom zaraďovaní badaných amfibolov do klasifikácie B. E. Leaka (1978) odporúčenej aj IMA. Štandardný prepočet kationového obsahu (základná bunka s 23 atómami kyslíka) vedie za prítomnosti Fe³⁺ v amfiboloch k chybným výsledkom, takže akékoľvek závery na jeho základe (počnúc už zaradením do klasifikačnej schémy) sú nesprávne.

Spôsob prepočtov dovoľujúcich určiť interval maximálneho a minimálneho obsahu Fe³⁺ konzistentného so stochiometriou publikoval J. H. Stout (1971). Minimálny obsah Fe³⁺ možno získať prepočtom výsledkov analýz (s vylúčením substitučného páru ^{VI}Fe³⁺ — ^{M(4)}Na) na 15 katiónov (teda bez pozície A), pričom sa predpokladá všetko Na v tejto pozícii. Maximálny možný obsah sa dá určiť prepočtom na 13 katiónov (bez Na a Ca) pri predpoklade úplnej substitúcie ^{VI}Fe³⁺ — ^{M(4)}Na. Mechanizmus prepočtov ilustruje tab. 4 (údaje sú z práce citovaného autora). Upozorňujeme, že pri stanovovaní minimálneho obsahu Fe³⁺ môže viesť výpočet k záporným hodnotám.

Komputerizácia analogického riešenia uvedeného problému publikovaná v práci J. J. Papika et al. (1974) vychádza z nasledujúcich predpokladov:

1. celkový náboj katiónov je 46,
2. obsadzovanie tetraédricky koordinovaných pozícií (Si + Al) = 8,
3. obsadzovanie pozícií M(1) až M(3) = 5,

zahŕňajúc Al^{VI} , Ti, Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg a Mn,

4. obsadzovanie pozície $\text{M}(4) = 2$, zahŕňajúce Na, Ca + prebytok Fe^{2+} a Mg z pozícií M(1) až M(3),

5. obsadzovanie pozície $A = 0-1$, zahŕňajúc K a prebytok Na z pozície M(4).

Možno konštatovať, že — podobne ako pri biotitoch — z údajov rtg mikroanalýzy explicitne stanoviť množstvo Fe^{3+} v analyzovaných amfiboloch nemožno. Hranica maximálny možný obsah — minimálny možný obsah Fe_2O_3 , a tým zároveň určená

maximálna a minimálna hodnota $\text{Na}^{\text{M}(4)}$ poskytujú dôležité informácie potrebné napr. na aplikáciu výsledkov experimentálnych petrologických prác. Ako príklad môže slúžiť vzťah $\text{Na}^{\text{M}(4)}$ — tlak, publikovaný v práci E. H. Browna (1977).

Dopočítanie neanalyzovaných a neanalyzovateľných prvkov

Potreba dopočítat neanalyzovateľné alebo neanalyzované prvky pri rtg mikro-

Prepočet analýz amfibolov podľa J. H. Stouta (1971)
Amphibole analyses recalculated according to J. H. Stout (1971)

Tab. 4

Výsledky rtg mikroanalýzy				
	1		2	
	SiO ₂	42,9	43,2	
	Al ₂ O ₃	15,0	15,7	
	FeO	19,7	15,8	
	MnO	0,3	0,3	
	MgO	8,4	9,7	
	CaO	10,7	10,3	
	Na ₂ O	1,3	2,2	
	Σ	98,3	97,2	
Prepočet na 13 katiónov			Prepočet na 15 katiónov	
	1	2	1	2
Si	6,21	6,27	6,35	6,44
Al ^{IV}	1,79	1,73	1,65	1,56
Σ	8,00	8,00	8,00	8,00
Al ^{VI}	0,77	0,95	0,97	1,20
Fe ³⁺	1,34	0,96	0,30	0,27
Fe ²⁺	1,04	0,95	2,14	2,24
Mn	0,04	0,04	0,04	0,04
Mg	1,18	2,10	1,85	2,15
Σ	5,00	5,00	5,30	5,36
Ca	1,66	1,60	1,70	1,64
Na(M(4))	0,34	0,40	FM(M(4)) 0,30	0,36
Na(A)	0,02	0,22	0,37	0,64

FM(M(4)) — prebytok katiónov obsadzujúcich pozície M(1) až M(3), pri výpočtoch priradený do pozície M(4).

analýze môže vzniknúť z týchto dôvodov:

— Analyzovaný minerál obsahuje prvky s atómovým číslom nižším ako 4 (Li), resp. nižším, ako možno registrovať bežnými kryštálovými monochromátormi (11, prvky Be—F), pretože najmä staršie rtg mikro-analizátory nie sú bežne vybavené monochromátormi RAP a STE. Typickým a bežným je dopočítavanie koncentrácie kyslíka.

metrickú väzbu, ale aj vplyv neanalyzovaného prvku na zmeny fyzikálnych faktorov ZAF*, ktoré sa musia nevyhnutne použiť pri korekčných procedúrach experimentálne získaných údajov. Analýzu prepočítanú bez ohľadu na vplyv neanalyzovaného prvku na charakteristické rtg žiarenie analyzovaných prvkov nemožno pokladať za vierohodnú.

Ako príklad programu umožňujúceho

Stechiometrické vzťahy niektorých minerálov
Some useful stoichiometric relationships for selected minerals

Tab. 5

Minerál	Analyzované prvky	Dopočítané prvky	Rovnica*
Olivín	Mg, Fe	Si	$Si = 0,5 (Mg + Fe)$
Živce	Na, K, Ca, Al	Si	$Si = 3 (Na + K) + 2 Ca = 3 Al - 4 Ca$
	Na, K, Ca, Si	Al	$Al = (Na + K) + 2 Ca = Si - 2 (Na + K)$
Spodumen	Al, Fe, Si	Li	$Li = Al + Fe$ $Li = 0,5 Si$
Kolumbit-tantalit	Mn, Fe, Nb	Ta	$Ta = 2 (Mn + Fe) - Nb$

* Premenné v rovniciach predstavujú molárny pomer prvkov na príslušný počet atómov kyslíka.

— Pre niektorý z prvkov prítomných v analyzovanom mineráli nie je k dispozícii vhodný štandard.

— Pri štúdiu zmien koncentrácií niektorých prvkov v izomorfných radoch (napr. Fe a Mg v olivínoch) možno z ekonomických a časových dôvodov pri väčších sériách vzoriek vynechať analýzu ostatných (v uvedenom prípade Si).

Takéto výpočty možno vykonať iba vtedy, ak je minerál stechiometricky definovaný a ak je k dispozícii dostupná výpočtová technika a programové vybavenie. Na rozdiel od prepočtov z predchádzajúcich kapitol treba brať do úvahy nielen stechio-

takéto výpočty uvádzame EMPADR VII (Rucklidge — Gasparini, 1969), ktorý je k dispozícii na Katedre geochémie a mineralógie PFUK v Bratislave.

Stechiometrické väzby niektorých skupín minerálov ilustruje tab. 5.

Záver

Ako vychodí z predchádzajúcich kapitol, základné nedostatky rtg mikroanalýzy (ne-

* Z — korekcia na atómové číslo (generačný faktor), A — absorpcia, F — fluorescencia charakteristickým, resp. aj spojitým žiarením.

rozlíšiteľnosť Fe_2^{2+} a Fe_2^{3+} , neanalyzovateľné Li) možno pri významných horninotvorných mineráloch (spinely, granáty, pyroxény) odstrániť pomerne jednoduchými prepočtami. Preto je pri štúdiu chemického zloženia uvedených minerálov výhodnejšie použiť výsledky rtg mikroanalýzy ako chemickej analýzy, pretože umožňuje skúmať geneticky mimoriadne dôležité detaily (exsolučné fenomény v pyroxénach, zonálnosť granátov, mikrouzavreniny). Obdobné prepočty možno, prirodzene, použiť aj pri iných stechiometricky definovaných mineráloch.

Dopočítavanie neanalyzovaných prvkov je aktuálne jednak z ekonomického hľadiska (predovšetkým pri manuálne ovládaných rtg mikroanalýzatoroch II. generácie), jednak pre problémy vychádzajúce z nedostatočného vybavenia pracovísk rtg mikroanalýzy vhodnými štandardmi (tento problém je mimoriadne dôležitý pri počítačom riadených rtg mikroanalýzatoroch III. generácie, kde chýba možnosť eliminovať chyby analýz spôsobené posunom vlnovej dĺžky). Dopočítavanie neanalyzovateľných prvkov rozširuje aplikáciu rtg mikroanalýzy aj na minerály obsahujúce Li, resp. Be, B (podmienkou je stechiometrická definovanosť analyzovaných minerálov).

Nekompletnosť analýz (nestanované H_2O , F) nemožno jednoznačne hodnotiť ako nedostatok, pretože analytické stanovovanie týchto komponentov chemickou analýzou je málo presné.

Pri mineráloch s vakantnými štruktúrami prepočet koncentrácie Fe na Fe_2^{2+} a Fe_2^{3+} nie je na základe výsledkov rtg mikroanalýzy jednoduchou numerickou cestou možný, a preto tu treba voliť komplikovanejšie postupy riešenia.

Recenzoval P. Jakeš

LITERATÚRA

- Brown, E. H. 1977: The crossite content of Ca-amphibole as a guide to pressure of metamorphism. *J. Petrology*, 18, pp. 53–72.
- Cameron, M. — Papike, J. J. 1979: Amphibole crystal chemistry: A review. *Fortschr. Miner. (Stuttgart)*, 57, pp. 28–67.
- Carmichael, I. S. E. 1967: The iron-titanium oxides of salic volcanic rocks and their associated ferromagnesian silicates. *Contr. Mineral. Petrology (Berlin — New York)*, 14, pp. 36–64.
- Cawthorn, R. G. — Collerson, K. D. 1974: The recalculation of pyroxene end-member parameters and the estimation of ferrous and ferric iron content from electron microprobe analyses. *Am. Mineralogist*, 59, pp. 1203–1208.
- Clark, J. R. — Papike, J. J. 1968: Crystal-chemical characterization of omphacites. *Am. Mineralogist*, 53, pp. 840–858.
- Czamanske, G. K. — Wones, D. R. 1973: Oxidation during magmatic differentiation, Finmarka complex, Oslo area, Norway: Part 2, the mafic silicates. *J. Petrology*, 14, pp. 349–380.
- Fejdi, P. — Fejdiová, V. 1981: Chemical study of biotites from some Veporide granitoid rocks. *Geol. zbor. Slov. akad. vied*, 32, pp. 375–380.
- Foster, M. D. 1960: Interpretation of the composition of trioctahedral micas. *Geol. Surv. profess. Pap. (Washington)*, 354-B, pp. 11–49.
- Hovorka, D. — Fejdi, P. 1980: Spinel peridotite xenoliths in the West Carpathian Cenozoic alkali basalts and their tectonic significance. *Bull. volcanol.*, 43, pp. 95–106.
- Leake, B. E. 1968: A catalog of analyzed calciferous and subcalciferous amphiboles together with their nomenclature and associated minerals. *Geol. Soc. Amer. Spec. Paper*, 98, pp. 1–210.
- Leake, B. E. 1978: Nomenclature of amphiboles. *Mineral. Mag.*, 42, pp. 533–563.
- Levillain, C. 1979: Contribution de la spectrométrie Mössbauer et infrarouge à la caractérisation cristallographique des micas lithiques et de siderophyllites. [Thèse de doctorat de 3^e cycle.] *Manuskript — Université Paris VI*.
- Mysen, B. O. — Heier, K. S. 1972: Petrogenesis of eclogites in high grade metamorphic gneisses, exemplified by the Hareidland eclogite, Western Norway. *Contr. Mineral. Petrology (Berlin — New York)*, 36, pp. 73–94.
- Papike, J. J. — Cameron, K. L. — Baldwin, K. 1974: Amphiboles and py-

- roxenes: characterization of other than quadrilateral components and estimates of ferric iron from microprobe data. *Geol. Soc. Amer. Abstr. Progr.*, 6, pp. 1053—1054.
- Rieder, M. — Huka, M. — Kučerová, D. — Minařík, L. — Obermajer, J. — Povodra, P. 1970: Chemical composition and physical properties of lithium-iron micas from the Krušné Hory Mts. (Erzgebirge). Part A. Chemical composition. *Contr. Mineral. Petrology* (Berlin — New York), 27, pp. 131—158.
- Rieder, M. 1977: Micas: calculations of crystallochemical formulas by a FORTRAN IV computer program. *Věst. Ústř. úst. geol.*, pp. 333—342.
- Rimsaite, J. 1970: Structural formulae of oxidized and hydroxyl-deficient micas and decomposition of the hydroxyl group. *Contr. Mineral. Petrology* (Berlin — New York), 25, s. 225—240.
- Rucklidge, J. — Gasparini, E. L. 1969: Electron microprobe analytical data reduction, EMPADR VII. *Manuskript — Department of Geology, University of Toronto*.
- Stout, J. H. 1971: Phase petrology and mineral chemistry of coexisting amphiboles from Telemark, Norway. *J. Petrology*, 13, pp. 99—145.

Electron microprobe analyses of rock minerals: possible method of Fe^{+2} and Fe^{+3} content estimation

PAVEL FEJDI

The aim of the paper is to be a "short course of microprobe analytical data recalculations" for mineralogists, petrologists and geochemists. Considerations required for calculations of rock forming minerals structural formulae based on electron microprobe on electron microprobe analytical data, with special regard to establishing the amount of Fe^{3+} , have been discussed. The stoichiometric relations were employed in spinel and garnet recalculation schemes; for clinopyroxenes the end-member calculations are preferred rather than stoichiometric relations.

In the case of minerals with vacant positions in their crystal structures (vacant structures), the author's scheme of charge balance calculations for triocetahedral micas (namely for biotites) with respect to Fe^{3+} content is presented. To economize analytical procedures and to suppress shortcomings due to insufficiently equipped laboratories with standards, the possibilities of computer recalculations of non-analysed or non-analysable elements are briefly commented.

Preložil autor