

Využitie energiovo-disperznej analýzy pri štúdiu hornín pre účely tavenia

Mária Rybárová¹, Dušan Domaracký² a Dušan Kudelas²

Usage of energy-dispersal analysis in studying rocks melts

EDS analysis of constituent minerals of nefelitic basanite from locality Konrádovce – lava stream of ceric basalt formation of upper Phocene-Pleistocene age was carried out using the electron microscope JEOL JSM-840 and the energy-dispersive microanalyser KEVEX DELTA+ with MIRROR QUANTEX+ software.

Based on the results of EDS microanalysis, the primary rock can be, from the petrographic point of view, described as nefelitic basanite. The following substances were determined in the primer matter and porfirc phenocrysts:

- isometric grains of pyroxene-augite (point A1),
- grains of nepheline-kalsite (point A2),
- cryptocrystalline glassy matter (point A3),
- grains of olivine (point A4),
- microcline of basic plagioclase (point A5).

The energy-dispersive analysis is fast and full spectrum is taken at the same time. In common, a required time is less than one minute. Results of the measurement do not depend significantly on the topography of sample and it is also possible to analyze a rough surface which makes easier the preparation of samples. A very important aspect of the mentioned method is the precision of obtained results in order to identify the chemical composition of analyzed point which, in a subsequent step, allows to determine the type of mineral. EDS is a convenient and powerful supplement of microscopic studies which are, sometime, unable to distinguish exactly the complete composition of the analyzed rocks.

Key words: EDS analysis, mineral, microanalysis.

Úvod

Pri štúdiu vlastností roztavených hornín je veľmi dôležité poznať ich východiskový stav, čiže primárnu horninu

(Sekula a kol., 1997). Zloženie primárnych hornín – zastúpenie jednotlivých horninotvorných minerálov, je limitujúcim faktorom zloženia a vlastností ich tavenín. Z uvedeného vyplýva nutnosť spracovania petrografickej a petrochemickej charakteristiky študovaných hornín (Rybár a kol., 1998).

V rámci projektu ŠO č. 95/5135/059 LITHO-JET, Technológia termického tavenia hornín za účelom hĺbenia štíhlych vertikálnych diel, boli študované vlastnosti viacerých skupín hornín – andezity, bazalty, granity, ruly, vápence, dolomity a bridlice. Uvedené horniny boli študované klasickými metódami mikroskopickej analýzy a chemickej kvantitatívnej silikátovej analýzy (Rybár a kol., 2000).

Tieto klasické typy analýz sú relatívne náročné na čas, ktorý je potrebný na prípravu vzoriek pre analýzy – mikroskopické preparáty. Homogenizácia vzoriek a aj samotný priebeh chemickej analýzy je časovo zdĺhavý.

Naviac, optické mikroskopické analýzy mnohokrát neumožňujú presnejšie stanoviť druh horninotvorného minerálu v rámci väčšej skupiny minerálov. Taktiež vznikajú problémy pri malej veľkosti horninotvorných minerálov, rôznom stupni ich premeny a pod. (Rybár a kol., 1999).

Podstatnú časť uvedených problémov, najmä časových, je možné eliminovať využitím moderných analytických metód.

Z veľkého množstva v súčasnosti používaných analytických metód nie je jednoduché vybrať najvhodnejšiu pre daný materiál a účel a zároveň vedieť ju správne aplikovať a vyhodnocovať. Vyžaduje to nielen znalosť analytického postupu, ale aj znalosť základného poznania materiálov. Všetky postupy analytickej chémie sú založené na určení a následnom zvolení vhodnej dobre merateľnej veličiny, ktorej hodnota, tzv. analytický signál, závisí od hľadanej vlastnosti analyzovaného objektu. Vzhľadom na to, že analytický signál je reprezentovaný hodnotou fyzikálnej veličiny, ktorú je potrebné zistiť pomocou prístroja, rozdelenie analytických metód na fyzikálne, fyzikálnochemické, chemické, resp. na klasické a prístrojové nie je vhodné. V súčasnosti je preto v záujme systemizácie analytických metód vhodnejšie rozdeľovať ich podľa povahy analytického signálu.

Výkonnosť jednotlivých analytických postupov je hodnotená a porovnávaná pomocou metrologických parametrov, napr. dôkazuschopnosť, presnosť, správnosť, stanoviteľné koncentračné rozmedzie a od nich neoddeliteľných ekonomických parametrov, ako je dĺžka trvania a cena analýzy, potreba zariadení, spotrebného

¹ Mgr. Rybárová Mária, Fakulta elektrotechniky a informatiky TU v Košiciach

² Ing. Domaracký Dušan, Ing. Kudelas Dušan, Fakulta BERG TU v Košiciach Fakulta BERG TU v Košiciach
(Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 10.1.2002)

materiálu, energie a kvalifikácie obsluhy. Ich zosúladenie, vedúce k optimalizácii celého postupu, závisí v značnej miere od cieľov, ktoré sa majú pri riešení danej úlohy dosiahnuť.

Energiovo -disperzná metóda - EDS

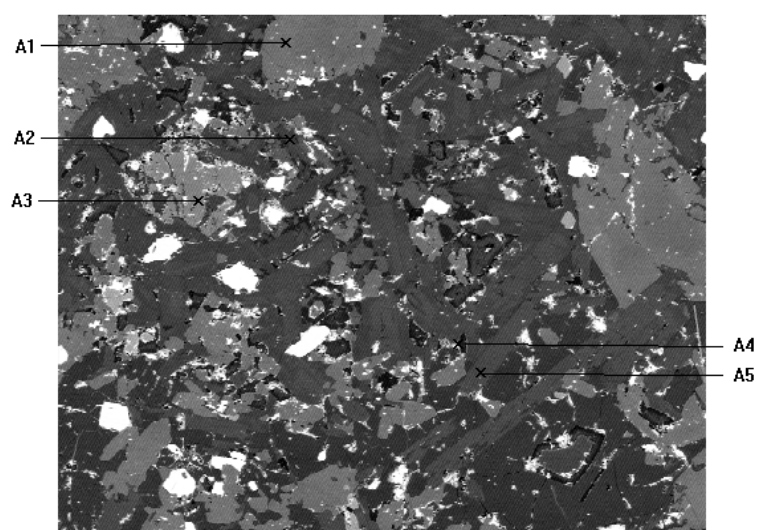
Energiovo - disperzná metóda je založená na princípe elektronickej detekcie a separovania RTG žiarenia podľa charakteristických energií prvkov (Cammenaga,1995). Jej prednosť vyniká pri analýze malých objektov a nerovných povrchov, a preto sa uplatňuje pri mikroskopických aplikáciách na identifikáciu chemického zloženia sekundárnych fáz.

Z viacerých druhov analýz pri použití EDS metódy bola aplikovaná:

- bodová analýza,
- prvková kvalitatívna analýza,
- kvantitatívna plošná silikátová analýza.

Aplikácia bodovej analýzy

Tento analytický postup bol aplikovaný na vzorke nefelinického bazanitu z lokality Konrádovce, ktorý pochádza z lávového prúdu cerovej bazaltovej formácie vrchnopliocénneho - pleistocénneho veku (Vass, Elečko, 1992).EDS analýza minerálov bola realizovaná na pracovisku Geologickej služby v Bratislave, na elektrónovom rastrovom mikroskope JEOL JSM-840 a energiovo-disperznom mikroanalýzátore KEVEX DELTA+ so softwarovým vybavením MIRROR QUANTEX+ (Kyseľová, 1998).



Obr.1. Nefelinický bazanit z lokality Konrádovce, BEI obraz, zväčšenie 150 x.
Fig.1. Nephelinitic basanit from locality Konradovce, BEI screen, zoom 150 x.

Z výsledkov mikroskopickej analýzy bolo na sledovanej ploche vybraných a analyzovaných 5 bodov vyznačených na obr. 1. Kvantitatívnym vyhodnotením chemického zloženia jednotlivých bodov boli využitím inštalovaného softwaru identifikované prítomné minerály, ktoré boli súčasne porovnané s kalibrovanými štandardmi. Výsledky analýz sú uvádzané v tabuľkovej forme (tab. 1 – 10).

Tab.1. Experimentálne podmienky EDS analýzy v bode 1.
Tab.1. Experimental parameters of the EDS analyses.

File Version : 1	Beam Current : 1180.0 picoAmps
Background Method : Auto	Working Distance : 11.0 mm
Decon Method : Gaussian	Tilt Angle : 0.0 Degrees
Decon ChiSquared : 1.35	TakeOff Angle : 56.5 Degrees
Microscope : SEM	Solid Angle*BeamCurrent: 3.7

Uvedená analýza na základe výsledkov mikroanalýzy, uvedených v tab.2 dokazuje prítomnosť pyroxénu v bode A1 (obr.1)

Tab.2. Výsledky EDS analýzy v bode 1.
Tab.2. Results of the EDS analyses.

Element	Line	Weight [%]	Cmpt	Cmpt WT%	Cations	Decon Regions	Atomic [%]
O		43,00					59,88
Na	Ka	0,48	Na ₂ O	0,64	0,0464	0,830-1,270	0,46
Mg	Ka	8,32	MgO	13,79	0,7632	1,040-1,480	7,62
Al	Ka	2,32	Al ₂ O ₃	4,39	0,1923	1,280-1,720	1,92
Si	Ka	23,58	SiO ₂	50,45	1,8743	1,520-1,970	18,71
K	Ka	0,15	K ₂ O	0,18	0,0083	3,050-3,580	0,08
Ca	Ka	16,32	CaO	22,84	0,9092	3,420-3,960	9,07
Ti	Ka	0,77	TiO ₂	1,28	0,0357	4,220-4,790	0,36
Cr	Ka	0,08	Cr ₂ O ₃	0,11	0,0033	5,110-5,710	0,03
Mn	Ka	0,00	MnO	0,00	0,0000	0,000-0,000	0,00
Fe	Ka	4,66	FeO	6,00	0,1865	6,060-6,720	1,86
Total		99,68			4,0195		

Number of Cations calculated on basis of 6 O Atoms.

Tab.3. Experimentálne podmienky EDS analýzy v bode 2.

Tab.3. Experimental parameters of the EDS analyses.

File Version : 1	Beam Current : 1210.0 picoAmps
Background Method : Auto	Working Distance : 11.0 mm
Decon Method : Gaussian	Tilt Angle : 0.0 Degrees
Decon ChiSquared : 2,04	TakeOff Angle : 56.5 Degrees
Microscope : SEM	Solid Angle*BeamCurrent: 3.8

Tab.4. Výsledky EDS analýzy v bode 2.

Tab.4. Results of the EDS analyses.

Element	Line	Weight [%]	Cmpt	Cmpt WT%	Cations	Decon Regions	Atomic [%]
O		43,84					60,02
Na	Ka	0,00	Na ₂ O	0,00	0,0000	0,000-0,000	0,00
Al	Ka	11,94	Al ₂ O ₃	22,56	5,1680	1,270-1,720	9,69
Si	Ka	25,83	SiO ₂	55,27	10,7419	1,520-1,980	20,15
K	Ka	17,68	K ₂ O	21,30	5,2803	3,060-3,580	9,90
Ca	Ka	0,27	CaO	0,37	0,0772	3,420-3,960	0,14
Fe	Ka	0,22	FeO	0,29	0,0468	6,070-6,720	0,09
Total		99,78			21,3142		

Number of Cations calculated on basis of 32 O Atoms.

Výsledky EDS analýzy v tab. 4 potvrdzujú v bode A2 (obr.1) prítomnosť nefelinu.

Tab.5. Experimentálne podmienky EDS analýzy v bode 3.

Tab.5. Experimental parameters of the EDS analyses.

File Version : 1	Beam Current : 1210.0 picoAmps
Background Method : Auto	Working Distance : 11.0 mm
Decon Method : Gaussian	Tilt Angle : 0.0 Degrees
Decon ChiSquared : 1,89	TakeOff Angle : 56.5 Degrees
Microscope : SEM	Solid Angle*BeamCurrent: 3.8

Tab.6. Výsledky EDS analýzy v bode 3.

Tab.6. Results of the EDS analyses.

Element	Line	Weight [%]	Cmpt	Cmpt WT%	Cations	Decon Regions	Atomic [%]
O		44,65					58,28
Na	Ka	11,52	Na ₂ O	15,53	1,4366	0,840-1,270	10,47
Al	Ka	16,75	Al ₂ O ₃	31,64	1,7792	1,280-1,710	12,96
Si	Ka	21,68	SiO ₂	46,38	2,2130	1,520-1,980	16,12
K	Ka	3,00	K ₂ O	3,62	0,2202	3,050-3,590	1,60
Ca	Ka	0,82	CaO	1,15	0,0588	3,410-3,980	0,43
Fe	Ka	0,35	FeO	0,45	0,0181	6,050-6,750	0,13
Total		98,77			5,7259		

Number of Cations calculated on basis of 8 O Atoms.

Uvedená analýza na základe výsledkov mikroanalýzy dokazuje v bode A3 (obr.1) prítomnosť sklovitej hmoty (Rybár a kol., 1998).

Tab.7. Experimentálne podmienky EDS analýzy v bode 4.

Tab.7. Experimental parameters of the EDS analyses.

File Version : 1	Beam Current : 1200.0 picoAmps
Background Method : Auto	Working Distance : 11.0 mm
Decon Method : Gaussian	Tilt Angle : 0.0 Degrees
Decon ChiSquared : 1,81	TakeOff Angle : 56.5 Degrees
Microscope : SEM	Solid Angle*BeamCurrent: 3.7

Tab.8. Výsledky EDS analýzy v bode 4.
Tab.8. Results of the EDS analyses.

Element	Line	Weight [%]	Cmpt	Cmpt WT%	Cations	Decon Regions	Atomic [%]
O		39,99					57,17
Mg	Ka	20,18	MgO	34,500,35	1,3697	1,050-1,480	19,58
Al	Ka	0,18	Al ₂ O ₃	0,35	0,0109	1,280-1,710	0,16
Si	Ka	17,52	SiO ₂	370,49	0,9983	1,530-1,970	14,27
Ca	Ka	0,28	CaO	0,39	0,0111	3,420-3,960	0,16
Ti	Ka	0,00	TiO ₂	0,00	0,0000	0,000-0,000	0,00
Cr	Ka	0,00	Cr ₂ O ₃	0,00	0,0000	0,000-0,000	0,00
Mn	Ka	0,43	MnO	0,56	0,0126	5,560-6,200	0,18
Fe	Ka	20,72	FeO	26,65	0,5937	6,060-6-710	8,49
Total		99,93			2,9963		

Number of Cations calculated on basis of 4 O Atoms.

EDS analýza v bode A4 (obr.1) potvrdzuje prítomnosť olivínu v primárnej hornine (Rybár a kol., 1998).

Tab.9. Experimentálne podmienky EDS analýzy v bode 5.
Tab.9. Experimental parameters of the EDS analyses.

File Version : 1	Beam Current : 1170.0 picoAmps
Background Method : Auto	Working Distance : 11.0 mm
Decon Method : Gaussian	Tilt Angle : 0.0 Degrees
Decon ChiSquared : 1,79	TakeOff Angle : 56.5 Degrees
Microscope : SEM	Solid Angle*BeamCurrent: 3.6

Tab.10. Výsledky EDS analýzy v bode 5.
Tab.10. Results of the EDS analyses.

Element	Line	Weight [%]	Cmpt	Cmpt WT%	Cations	Decon Regions	Atomic [%]
O		46,40					61,55
Na	Ka	1,76	Na ₂ O	2,37	0,2109	0,830-1,280	1,62
Al	Ka	17,15	Al ₂ O ₃	32,39	1,7528	1,270-1,720	13,48
Si	Ka	22,80	SiO ₂	48,77	2,2390	1,520-1,980	17,23
K	Ka	0,24	K ₂ O	0,29	0,0170	3,050-3,580	0,13
Ca	Ka	11,09	CaO	15,52	0,7634	3,420-3,960	5,87
Fe	Ka	0,31	FeO	0,40	0,0155	6,070-6,710	0,12
Total		99,75			4,9986		

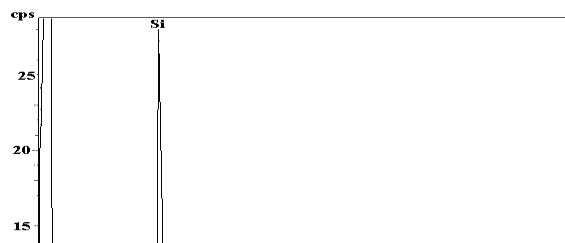
Number of Cations calculated on basis of 8 O Atoms.

Výsledky EDS analýzy v tab. 10 potvrdzujú v bode A5 (obr.1) prítomnosť bázičného plagioklasu.

Celkovo EDS analýza minerálov potvrdila mikropopis uvedený v petrografickej charakteristike primárnej horniny. V základnej hmote a v porfyrických výrastliciach boli analyzované: izometrické zrnko pyroxénu – augitu (bod A1), zrnko nefelinu – kalsilitu (bod A2), kryptokryštalická sklovitá hmota (bod A3), zrnko olivínu (bod A4) a mikrolit bázičného plagioklasu (bod A5).

Aplikácia prvkovej kvalitatívnej EDS analýzy

Uvedený analytický postup bol aplikovaný na vzorke biotitickej kremennej ruly z lokality Branisko. Vzorok bola podrobená prvkovej kvalitatívnej EDS analýze na pracovisku ÚMV SAV v Košiciach. Sledovanie štruktúry v obraze sekundárnych elektrónov a kvalitatívna analýza jednotlivých prvkov bola realizovaná na mikroanalytickej jednotke LINK ISIS 300 Oxford Instrumens s energiovo-disperzným detektorom GEM v zostave s rastrovacím elektrónovým mikroskopom TESLA BS 340. Analyzovaný bol detail ružice (obr. 2). Záznam prvkového spektra je na obr. 3 (Rybár a kol., 2001).



Obr.2. Biotitická kremenná rula, obraz BEI, detail ružice.
Fig.2. Biotitico quartzitic gneisses, BEI screen.

Obr.3. Prvkové spektrum, detail ružice.
Fig.3. Element spectra, detail.

Aplikácia kvantitatívnej plošnej silikátovej analýzy

Uvedený analytický postup bol aplikovaný na mnohých vzorkách. Pre ilustráciu uvedené výsledky dosiahnuté na vzorke hyperstenicko - augitického andezitu z lokality Ruskov (Kysel'ová, 1998). Kvantitatívna plošná silikátová EDS analýza študovanej plochy bola realizovaná na pracovisku Geologickej služby v Bratislave, na elektrónovom rastrovom mikroskope JEOL JSM-840 a energiovo-disperznom mikroanalýzátore KEVEX DELTA+ so softwarovým vybavením MIRROR QUANTEX+. Podmienky analýzy sú uvedené v tab.č.9. Dosiahnuté výsledky, vhodné pre petrochemické závery sú spracované v tab. č. 10 (Rybár a kol., 1999).

Tab.11. Experimentálne podmienky EDS analýzy.
Tab.11. Experimental parameters of the EDS analyse.

File Version : 1	Beam Current : 1 100.0 picoAmps
Background Method : Auto	Working Distance : 11.0 mm
Decon Method : Gaussian	Tilt Angle : 0.0 Degrees
Decon ChiSquared : 2,40	TakeOff Angle : 56.5 Degrees
Microscope : SEM	Solid Angle*BeamCurrent: 3,40

Tab.12. Výsledky EDS analýzy.
Tab.12. Results of the EDS analyses.

Element	Line	Weight [%]	Cmpt	Cmpt WT%	Cations	Decon Regions	Atomic [%]
O		44,74					61,86
Na	Ka	2,15	Na ₂ O	2,89	0,7680	0,830-1,270	2,07
Mg	Ka	1,27	MgO	2,11	0,4298	1,050-1,490	1,16
Al	Ka	11,00	Al ₂ O ₃	20,79	3,3538	1,280-1,720	9,02
Si	Ka	25,87	SiO ₂	55,34	7,5752	1,530-1,980	20,37
K	Ka	0,97	K ₂ O	1,16	0,2031	3,060-3,590	0,55
Ca	Ka	6,67	CaO	9,33	1,3676	3,430-3,970	3,68
Ti	Ka	0,20	TiO ₂	0,33	0,0343	4,230-4,810	0,09
Cr	Ka	0,22	Cr ₂ O ₃	0,32	0,0343	5,120-5,730	0,09
Mn	Ka	0,00	MnO	0,00	0,0000	0,000-0,000	0,00
Fe	Ka	2,82	FeO	3,63	0,4160	6,080-6-740	1,12
Total		95,91			14,1821		

Number of Cations calculated on basis of 23 O Atoms.

Záver

Energiovo-disperzná analýza je rýchla, je potrebným doplnkom optických analýz, ktorých dosah je ohraničený. Bežne trvá analýza menej ako 1 minútu (Sekula a kol., 1998). Výsledok analýzy nie je tak výrazne závislý na topografii a preto je možné analyzovať aj nerovné povrchy, čo značne zjednodušuje prípravu vzoriek. Energiovo-disperzná analýza umožňuje svojimi výsledkami rýchle petrochemické zhodnotenie horniny (tabuľkové údaje, petrochemické klasifikačné diagramy). Je vhodným doplnením mikroskopických štúdií, ktoré nedokážu presne stanoviť celkové zloženie horninových vzoriek.

Veľmi významná je presnosť tejto metódy pri identifikácii chemického zloženia, na základe ktorého sa určí typ minerálu. Zistenie uvedených vlastností hornín je základom pre stanovenie hodnotiaceho postupu z pohľadu tavenia a zisťovania špecifických vlastností tavenín pre úspešnú realizáciu hlbinného vrtu a následné zatlačanie roztavenej horniny do okolia vrtu.

Literatúra

- BEZÁK, V., BODNÁR, J., ELEČKO, M., KONEČNÝ, V., LEXA, J., MOLÁK, B., STRAKA, P., STANKOVIČ, J., STOLÁR, M., ŠKVARKA, L., CAMMENAGA, H.K., EPPLE, M.: Basic Principles of Thermoanalytical Techniques and Their Applications in Preparative Chemistry, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995.
- KYSEĽOVÁ, K.: Zmeny vlastností hornín po ich pretavení. Dizertačná práca, Košice, 1998.
- RYBÁR, P., KYSEĽOVÁ, K., ZACHAROV, M., SEKULA, F.: Changes of the structural and physico-chemical properties of the remolten nefelinitic basanite. *Metallurgija*, 37, 1998, 4, 239-244
- RYBÁR, P., KYSEĽOVÁ, K., ZACHAROV, M., SEKULA, F.: Zmeny vlastností hyperstenicko – augitického andezitu z lokality Ruskov. *Acta Montanistica Slovaca*, 4, 1999, 3, 245-252
- RYBÁR, P., KYSEĽOVÁ, K., ZACHAROV, M., SEKULA, F.: Štúdium vlastností biotitickej kremennej ruly z lokality Branisko v prírodnej forme a po pretavení v atmosférických podmienkach. *Acta Montanistica Slovaca*, 5, 2000, 1, 63 – 70
- RYBÁR, P., KYSEĽOVÁ, K., ZACHAROV, M., CEHLÁR, M., SEKULA, F.: Changes in the Properties of the Remolten Biotitic –Quartzitic Gneisses from Branisko, Slovak Republic. *Metallurgija*, 40, 2001, 1, 51 - 56
- SEKULA, F., RYBÁR, P., LAZÁR, T., KYSEĽOVÁ, K. a kol.: Technológia termického tavenia hornín za účelom hĺbenia štíhlych vertikálnych diel. Výsk. správa za rok 1996, Košice, január 1997
- SEKULA, F., RYBÁR, P., LAZÁR, T., KYSEĽOVÁ, K. a kol.: Technológia termického tavenia hornín za účelom hĺbenia štíhlych vertikálnych diel. Výsk. správa za rok 1997, Košice, február 1998
- VASS, D., VOZÁR, J., VOZÁROVÁ, A.: Vysvetlivky ku geologickej mape Lučeneckej kotliny a Cerovej vrchoviny 1:50 000. (Eds. D.Vass, M. Elečko). *GÚDŠ*, Bratislava, 1992, 1 - 196