

# Kritické vyhodnocení kvantitativního stanovení minerálů ve struskách novou modifikovanou MCQMA metodou s použitím QXRD\*

Klika Z., Bartoňová L., Kostura B., Vlček J., Maierová P., Dobrovská J., Matýsek D.  
*(Materials and Structures)*



EUROPEAN UNION  
European Structural and Investment Funds  
Operational Programme Research,  
Development and Education



MINISTRY OF EDUCATION,  
YOUTH AND SPORTS

# 1. HLAVNÍ CÍLE PRESENACE

Příprava nové modifikované metody MCQMA ke kvantitativnímu stanovení krystalických a amorfních fází pro materiály u kterých nelze tyto fáze původní CQMA metodou vypočítat (strusky).

Druhým cílem je, aby MCQMA umožnila ověřit kvalitu jejich vypočtených obsahů fází a rovněž i nezávisle kvalitu stanovených fází jinými fázovými metodami (zde QXRD\* (Rietveld s vnitřním standardem)).

## 2. POUŽITÉ METODY

**XRF** – RTG fluorescenční spektrometrie (ARL Perform'X instrument)

**CO<sub>2</sub>** – vážková metoda po uvolnění CO<sub>2</sub> s HCl a jeho absorpci na natronovém vápně.

**C a S** stanoveném na CS - 2000 analyzer (ELTRA).

Prášková difrakční analýza s použitím **QXRD\*** Bruker\_AXS D8 Advance analyzátoru, s použitím EVA software, Topas program pro kvantitativní obsah krystalických minerálů a metody vnitřního standardu pro obsah amorfni fáze s Rietveldovou technikou.

**SEM** Skenovací elektronová mikroskopie pro monitorování morfologie vzorků (Thermo Fischer Scientific Czech republic).

**EDS** X-ray Energy Dispersive Spectroscopy mikroanalýza za použití EDAX Galaxy energy disperzivního spektrometeru (Edax Amentek,-USA).

**CQMA** - Původní chemická kvantitativní mineral quantitative mineral analysis

## CQMA: Základní použité rovnice k výpočtům CQMA

$$(SiO_2)_{CHA} = (SiO_2)_{MLC} \cdot c_{MLC} + (SiO_2)_{Kaol} \cdot c_{Kaol} + (SiO_2)_Q \cdot c_Q$$

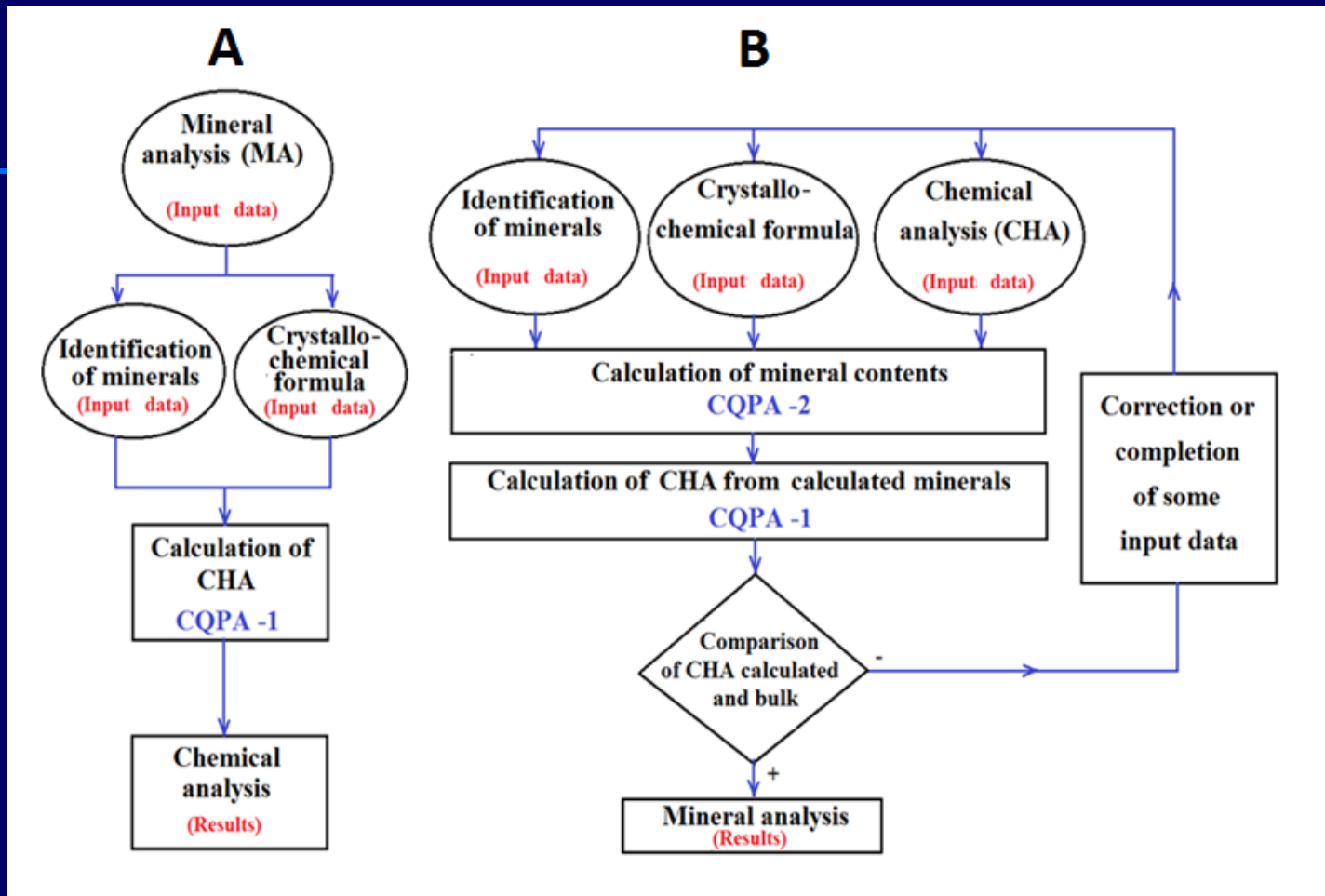
$$(Al_2O_3)_{CHA} = (Al_2O_3)_{MLC} \cdot c_{MLC} + (Al_2O_3) \cdot c_{Kaol}$$

.....  
.....

$$(c_i)_{calc} = \sum_{j=1}^n w_{i,j} \cdot w_j$$

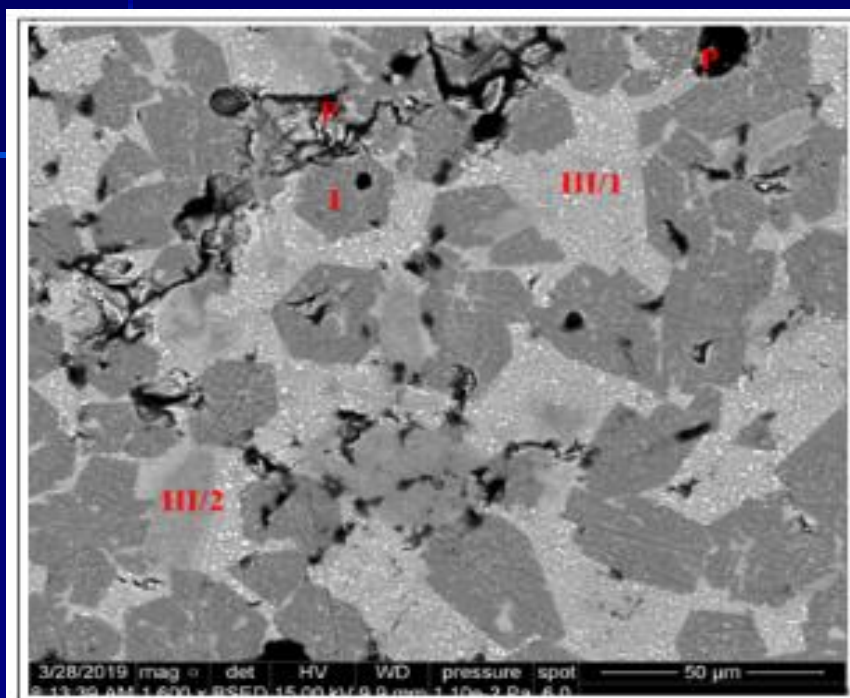
$$\sum_{i=1}^m \left( (c_i)_{exp} - (c_i)_{calc} \right)^2 = \sum_{i=1}^m \left( (c_i)_{exp} - \sum_{j=1}^n w_{i,j} \cdot w_j \right)^2 = \min$$

# Jednoduché schéma CQMA programu

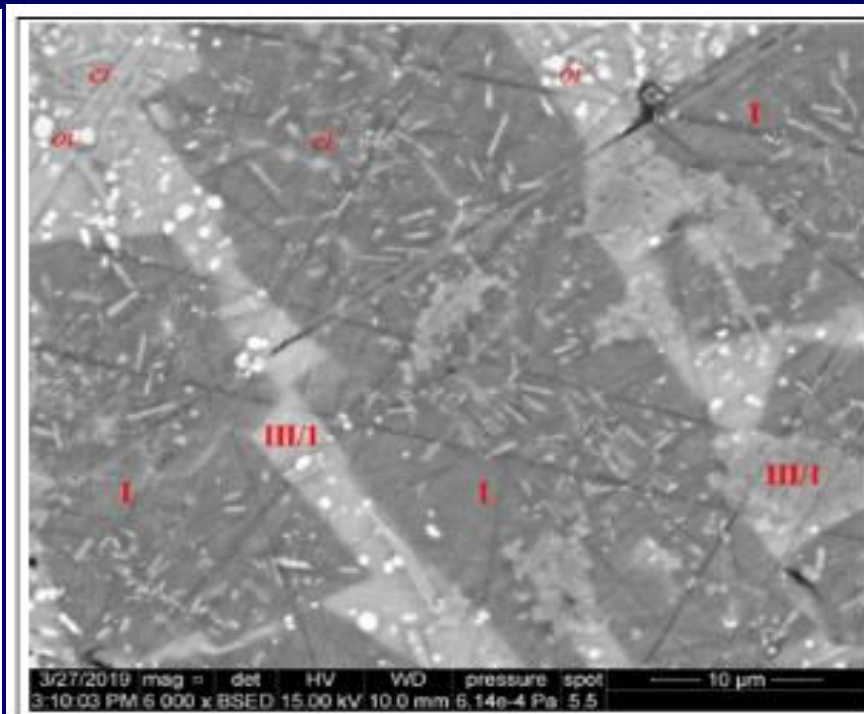


Metakaolin-based geopolymers: influence of metakaolins on quantitative phase composition and mechanical properties Marta Valášková<sup>a\*</sup>, Zdeněk Klika<sup>b</sup>, Jozef Vlček<sup>a,c</sup>,.....**Construction and building materials**

# Ukázka stanovení oxidických vzorců s použitím SEM/EDS techniky ve vzorku CCS kordieritu



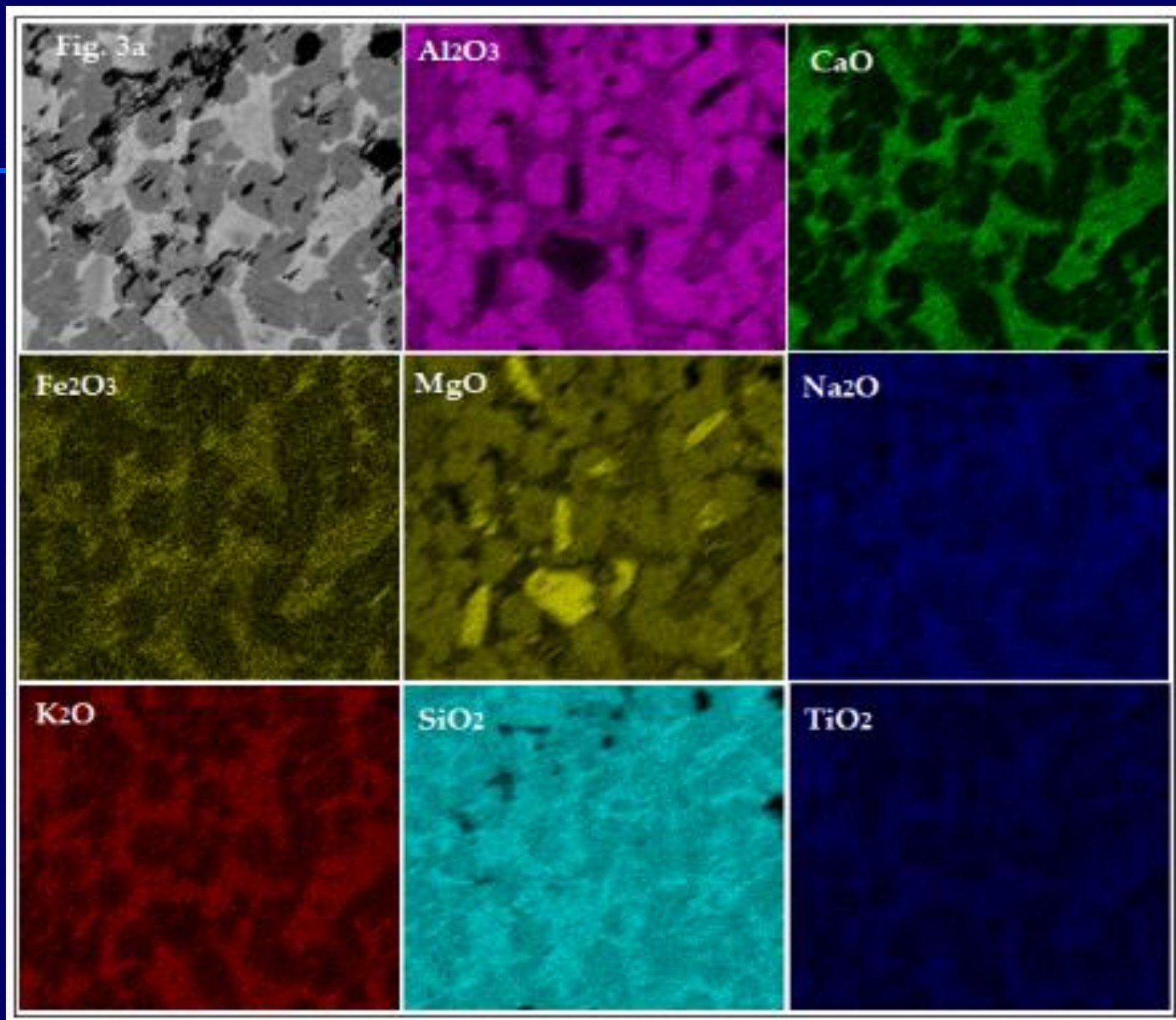
(a)



(b)

**Textura CCS vzorku: (a) I – kordierit; III/1 – amorfni fáze 1; III/2 – amorfni fáze 2; P – póry; (b) cordierite s enstatitovými inkluzemi (ei), III/1 – amorphous phase 1 (oi – other not identified inclusion and ei).**

# Mapy koncentrací oxidů různých fází (SEM/EDS)



## Oxidické vzorce (COFC) stanovené s použitím dat SEM/EDS spektrometrie pro variantu 3 (V3).

Phases	Oxidické vzorce (COFC)
Cordierit I	10SiO <sub>2</sub> 3.10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.30Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3.60MgO 0.15CaO 0.19K <sub>2</sub> O
Amorfní fáze III/1	10.0SiO <sub>2</sub> 0.25TiO <sub>2</sub> 1.74Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.46Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.08MgO 0.47CaO 0.15Na <sub>2</sub> O 0.48K <sub>2</sub> O
Amorfní fáze III/2	10SiO <sub>2</sub> 0.56TiO <sub>2</sub> 2.66Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.21Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 7.92MgO 0.10CaO 0.29K <sub>2</sub> O



# 3. STUDOVANÉ VZORKY

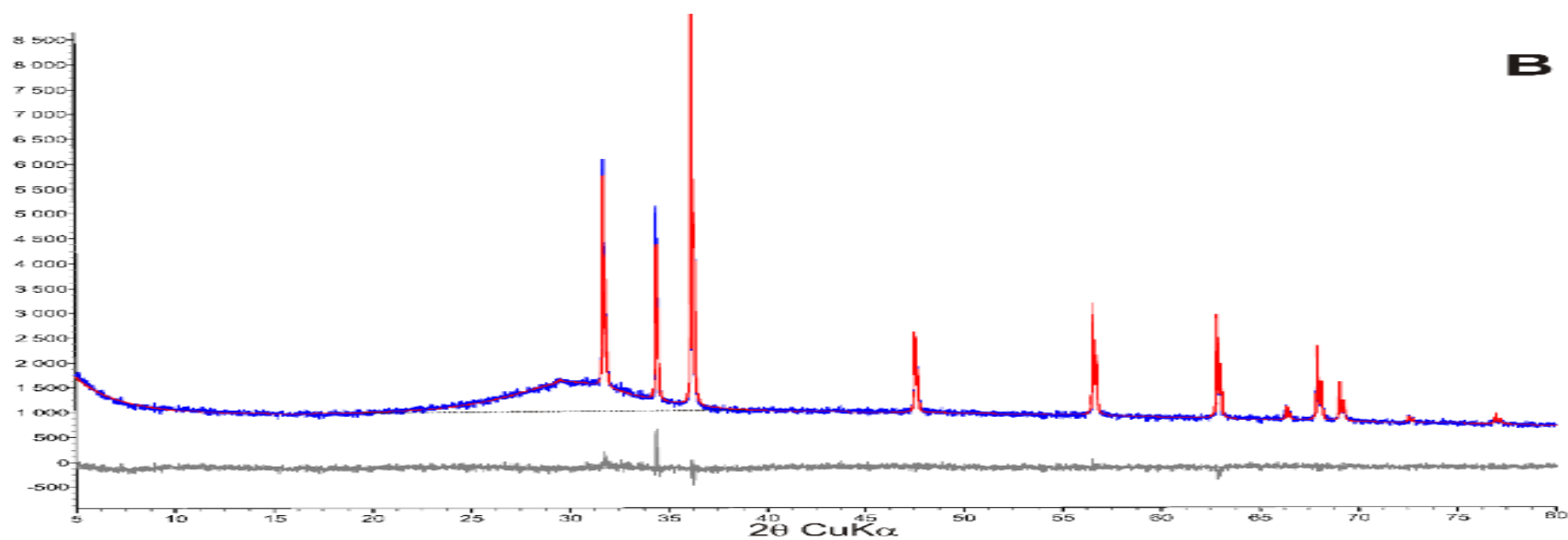
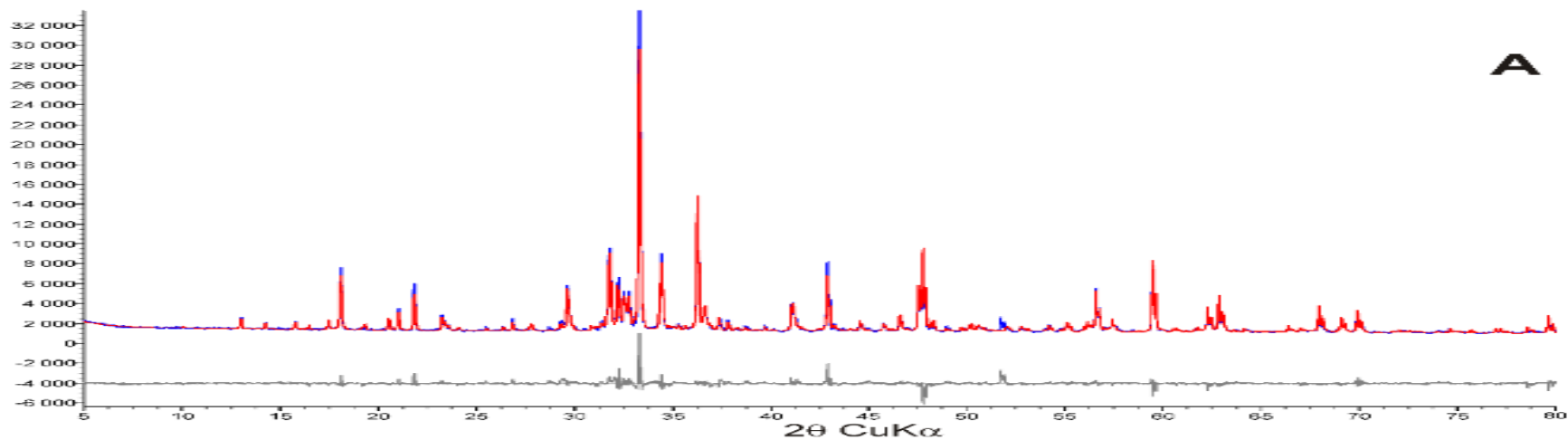
- Vzorek A – Pánvová struska
- Vzorek B – Vysokopeční struska
- Z těchto vzorků pak byly připraveny směsné vzorky strusek AB1, AB2, AB3 a AB4.

$$m_{AB} = m_A + m_B \quad (1)$$

$$w_{AB,j} = \frac{m_A}{m_{AB}} \times w_{A,j} + \frac{m_B}{m_{AB}} \times w_{B,j} \quad (2)$$

# Data k přípravě struskových směsí

<b>Poměr</b> $m_A/m_B$	<b>Vzorek</b>	<b>A</b> $m_A$ (g)	<b>B</b> $m_B$ (g)	$m_A/m_{AB}$	$m_B/m_{AB}$	$w_{AB,j}$ (wt. %)
<b><math>\infty</math></b>	A	12.00	0	1.000	0	20.3
<b>1:0.2</b>	AB1	10.00	2.00	0.833	0.167	33.5
<b>1:0.6</b>	AB2	7.50	4.50	0.625	0.375	50.0
<b>1:1.4</b>	AB3	5.00	7.00	0.417	0.583	66.6
<b>1:3.8</b>	AB4	2.50	9.50	0.208	0.792	83.1
<b>0</b>	B	0	12.00	0	1.00	99.6

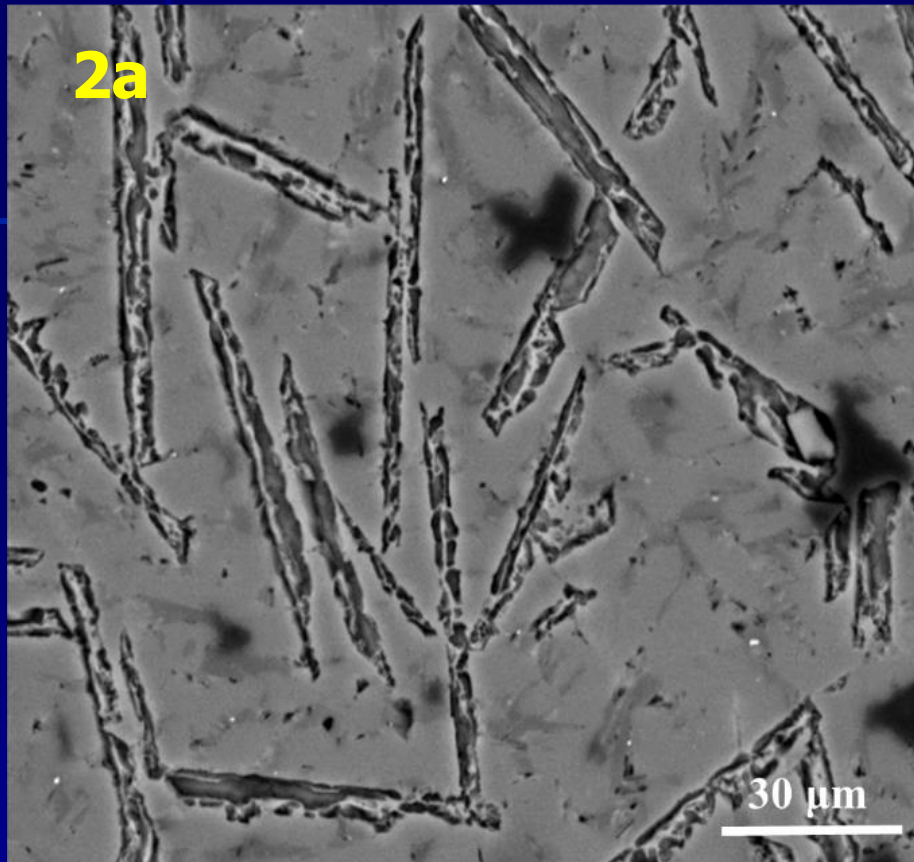


**Obr 1. QXRD difrakční záznamy vzorků strusek A a B.**

# Stanovené obsahy amorfních fází strusek vzorků A a B QXRD\* metodou.

Amorfní fáze; C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>-mayerit; C<sub>3</sub>A-trikalcium aluminát; C<sub>2</sub>AS-gehlenit; total C<sub>2</sub>S-dikalcium silikát; M-periklas;

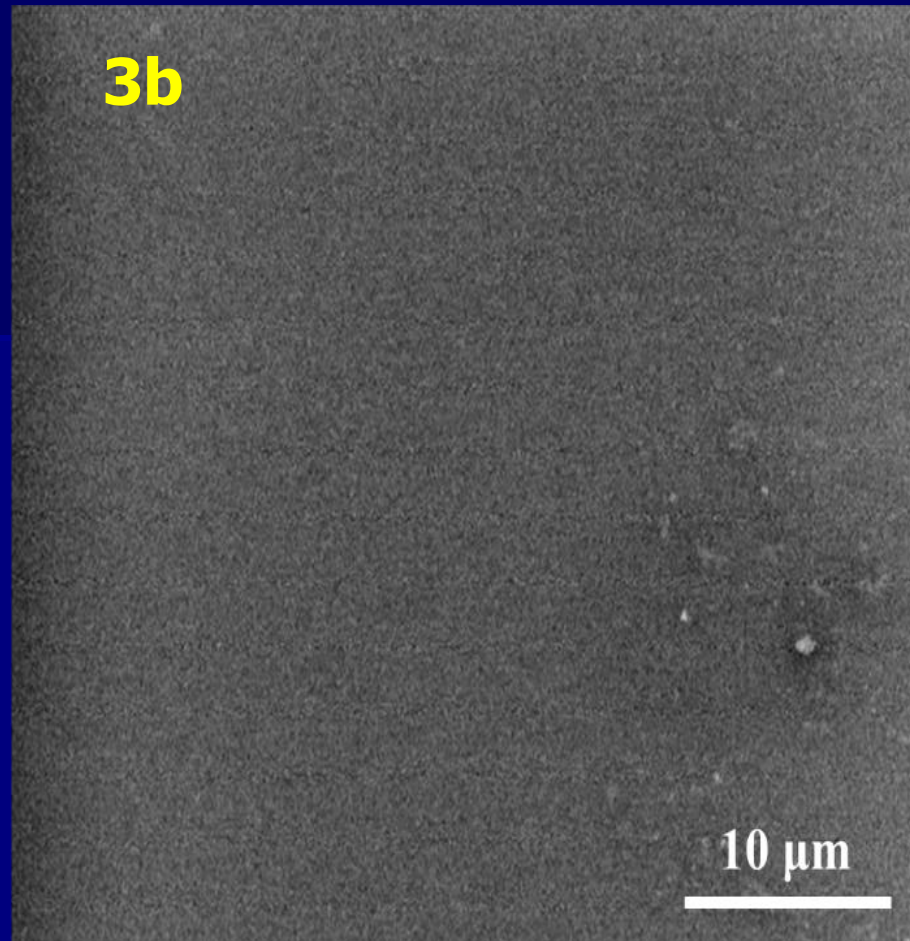
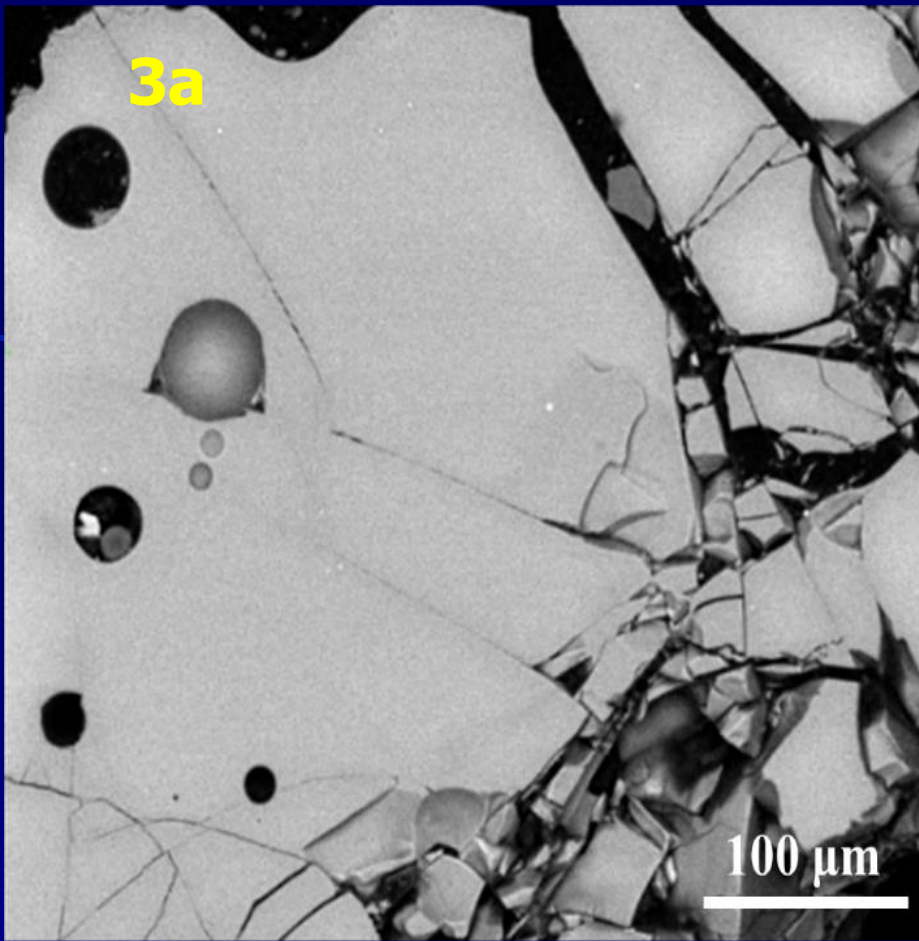
Minerální fáze	A (wt. %)	B (wt. %)
<b>Amorf</b>	20.30	99.60
<b>C<sub>12</sub>A<sub>7</sub></b>	10.91	-
<b>C<sub>3</sub>A</b>	31.09	-
<b>C<sub>2</sub>AS</b>	1.68	-
<b>γ-C<sub>2</sub>S</b>	11.86	-
<b>β-C<sub>2</sub>S</b>	16.35	-
<b>(Total C<sub>2</sub>S)</b>	(28.21)	-
<b>MgO</b>	7.80	-
<b>CaCO<sub>3</sub></b>	-	0.43
<b>Total</b>	100.00	100.00



**Obr 2a. Mikrofotografie vzorku A, zrno 1.**

**Obr 2b. Mikrofotografie vzorku A, zrno 2.**

Amorfní fáze; C12A7-mayenit; C3A-trikalcium aluminát; C2AS-gehlenit;  
total C2S-dikalcium silikát; M-periklas;



**Obr 3a. Mikrofotografie vzorku B, zrno 1.**

**Obr 3b. Mikrofotografie vzorku B, zrno 2.**

Amorfní fáze;

# 4. VÝSLEDKY

## *Výpočet oxid. vzorce amorfní fáze OFC<sub>i</sub>*

$$Diff_{1,i} = CHA_i - CHA_{cr,i} \quad (5)$$

(where  $CHA_{cr,i} = \sum_{cr} c_{i,cr} \times w_{cr}$ ) viz rovnice 3

$$Diff_{2,i} = \frac{Diff_{1,i}}{MW_i} \quad (6)$$

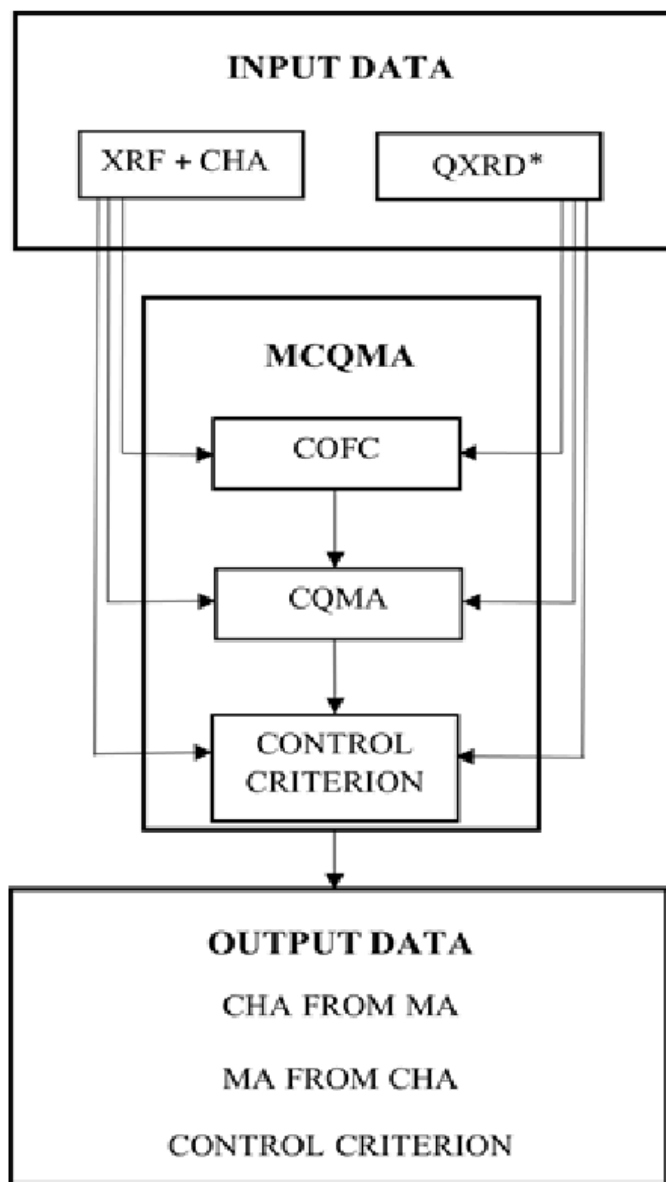
$$f_{CaO} = \frac{const}{Diff_{2,CaO}} \quad (7)$$

$$OFC_i = Diff_{2,i} \times f_{CaO} \quad (8)$$

# Kompilované koeficienty oxidických vzorců pro amorfní fáze analyzovaných vzorků

Vzorek	Kompilovaný COFC
<b>A</b>	10.0CaO · 0.08TiO <sub>2</sub> · 2.48Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 0.20Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 0.10MnO · 0.78SO <sub>3</sub> · 0.42CO <sub>2</sub>
<b>AB1</b>	10.0CaO · 0.04TiO <sub>2</sub> · 4.23 SiO <sub>2</sub> · 0.67Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 0.12Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 0.09MnO · 0.46 MgO · 0.52SO <sub>3</sub> · 0.30CO <sub>2</sub>
<b>AB2</b>	10.0CaO · 0.06TiO <sub>2</sub> · 7.61SiO <sub>2</sub> · 0.89Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 0.06Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 0.11MnO · 1.97 MgO · 0.32SO <sub>3</sub> · 0.20CO <sub>2</sub>
<b>AB3</b>	10.0CaO · 0.08TiO <sub>2</sub> · 7.81SiO <sub>2</sub> · 1.36Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 0.06Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 0.12MnO · 2.09 MgO · 0.21SO <sub>3</sub> · 0.18CO <sub>2</sub>
<b>AB4</b>	10.0CaO · 0.07TiO <sub>2</sub> · 9.02SiO <sub>2</sub> · 1.31Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 0.05Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 0.10MnO · 2.92 MgO · 0.17SO <sub>3</sub> · 0.15CO <sub>2</sub>
<b>B</b>	10.0CaO · 0.07TiO <sub>2</sub> · 9.72SiO <sub>2</sub> · 1.43Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 0.12Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 0.14MnO · 2.95 MgO · 0.52SO <sub>3</sub> · 0.30CO <sub>2</sub>

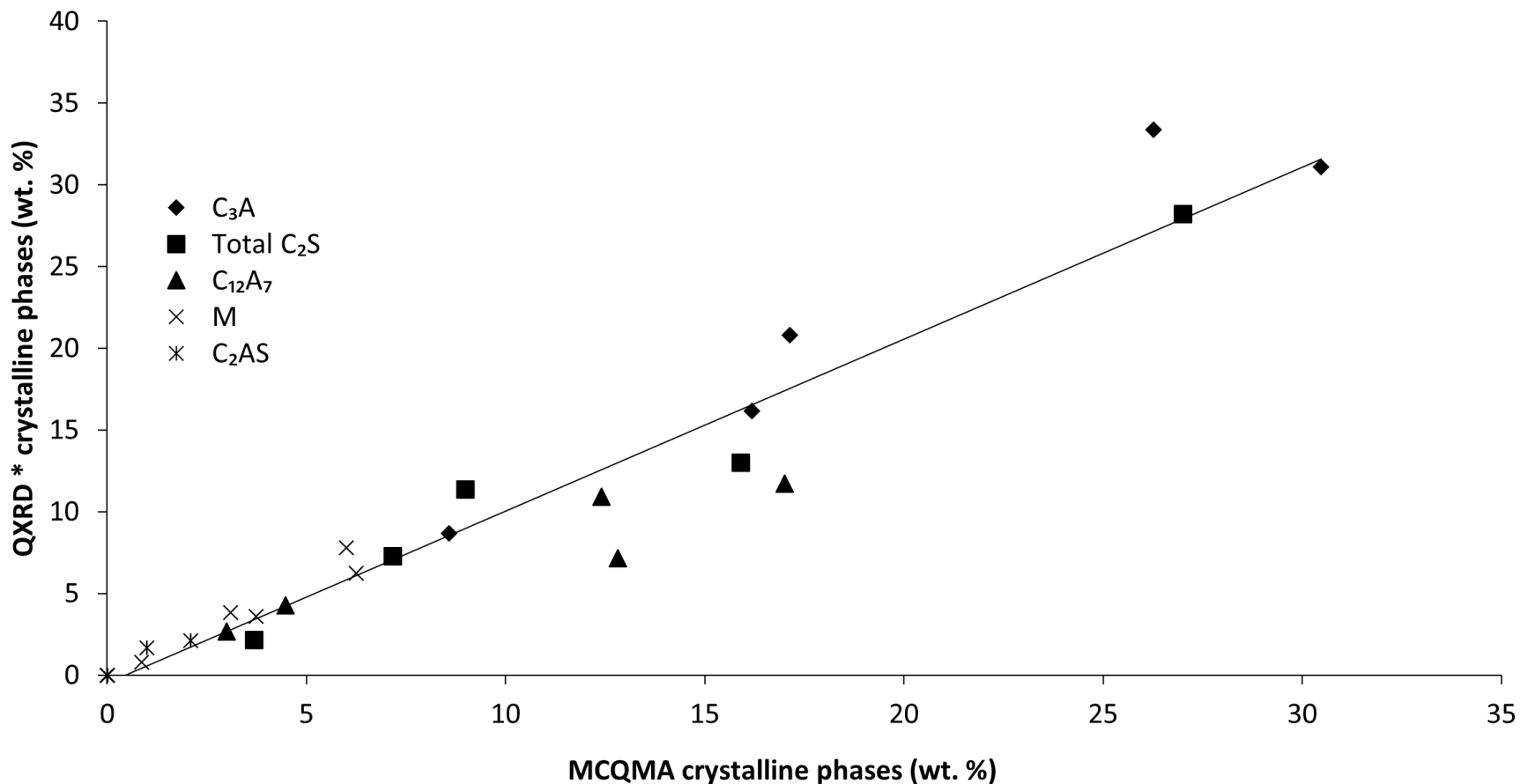




**Obr.4. Zjednodušené schéma modifikovaného MCQMA výpočtu.**

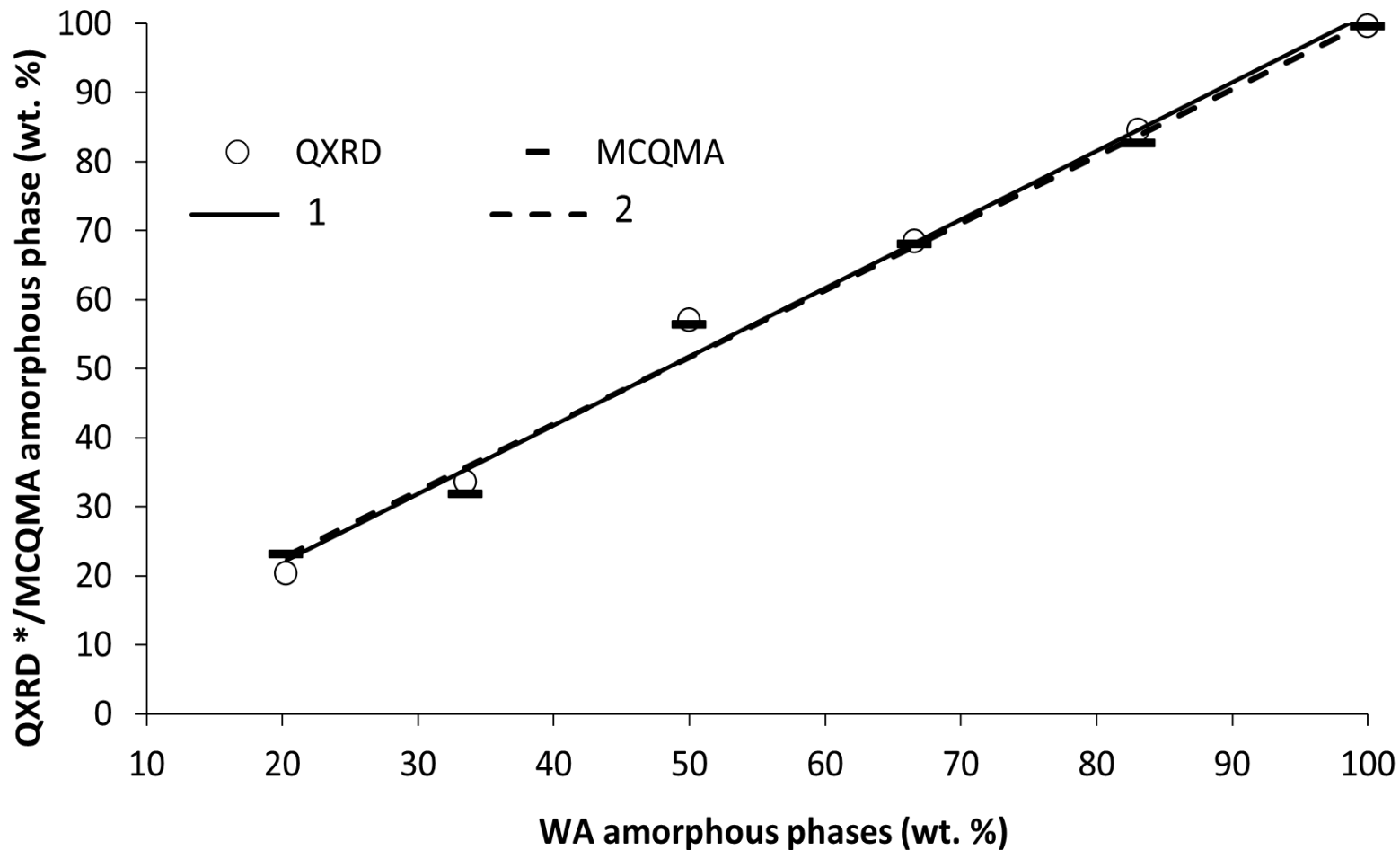
Modifikovaná chemická kvantitativní analýza (MCQMA) sestává ze 3 modulů. Jsou to:

1. Kompilované oxidické vzorce amorfní fáze COFC
2. CQMA výpočet
3. Výpočet kontrolního kritéria



## Obr 5. Závislost krystalických fází stanovených QXRD\* na MCQMA

C<sub>3</sub>A-trikalcium aluminát; total C<sub>2</sub>S-dikalcium silikát; C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>-mayenit; M-periklas; C<sub>2</sub>AS-gehlenit;



**Obr 6. Závislost amorfních fází stanovených QXR D\* / MCQMA na WA**

# Výpočet kontrolních kritérii pro fázové analýzy

Kontrolní kritérium (rovnice 9) je založeno na předpokladu, že chyby v chemické analýze jsou menší než chyby při stanovení výpočtu fázové analýzy.

$$SumDiff_k^2 = \sum_{i=1}^n (c_{i,CHA} - c_{i,calc})^2 \quad (9)$$

where:  $c_{i,calc} = \sum_{j=1}^m c_{i,j} \times w_j \quad (3)$

# Vypočtená kontrolní kritéria pro QXRD\* a MCQMA

Methods	SumDiff <sub>j</sub> <sup>2</sup>					
	Slag A		Slag mixtures		Slag B	
		AB1	AB2	AB3	AB4	
<b>QXRD*</b>	4.53	1.25	5.16	0.81	0.56	< 0.01
<b>MCQMA</b>	0.92	0.02	0.09	0.20	0.38	< 0.01

# 6. ZÁVĚR

Byla navržena nová MCQMA metoda pro stanovení krystalických minerálů a amorfní fáze vzorků u kterých tyto fáze nelze spolehlivě rozlišit s použitím SEM/EDS mikroanalýz chemického složení. Z toho vyplývá že výše uvedeným postupem nelze stanovit ani oxidický vzorec průměrné amorfní fáze a využít tak původní CQMA ke stanovení celkové minerální analýzy. Pro výpočet tohoto průměrného oxidického vzorce byla pro MCQMA využita QXRD\* (vybavená Rietveldovou technikou a metodou na bazi vnitřního standardu) jejichž data pak tento výpočet umožňují a tím i MCQMA stanovení celkové minerální analýzy pro strusek s cca 20 – 100 % amorfní fáze.

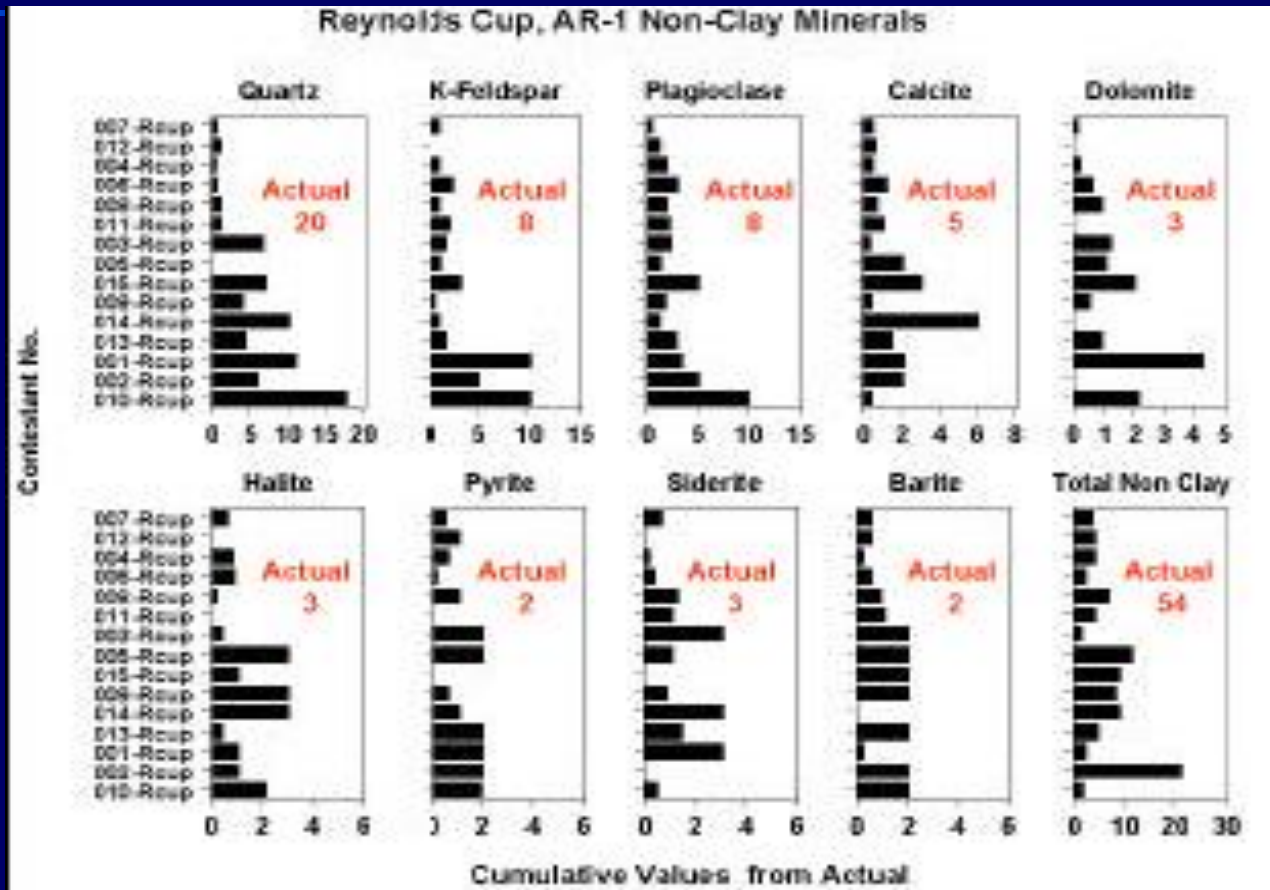
Porovnání nezávislého stanovení % obsahů minerálů MCQMA a QXRD\* metodami v 6-ti vzorcích ukázalo poměrně velmi dobrou shodu mezi sebou. Individuální kontrola kvality jak MCQMA tak i QXRD\* metod byla rovněž ověřena u každé metody nezávisle za použití navrženého kontrolního kritéria (viz rovnice 9 a 3). U studovaných vzorků vychází poněkud lépe pro MCQMA metodu. Je nutné ovšem připustit, že chyby ve výpočtu minerálních fází v MCQMA kterými jsou zatížena vstupní data průměrného oxidického vzorce amorfní fáze (s použitím QXRD\*) se částečně promítají i do MCQMA výpočtu.

**Děkuji Vám za pozornost**

# **POZNÁMKY K DIDKUZI**



# Okružní Round Robin Testy pro nejílové minerály



## Bodové CHA, OFC a XRF (CHA) pro strusku vzorek B

Oxidy	$\bar{c}_i$	$s_i$	$\overline{OFC}_i$	$\bar{c}_{i,rec}$	CHA (XRF)
	mol %		mol	mol/wt %	wt.%
<b>SiO<sub>2</sub></b>	39.80	0.21	9.82	40.58	40.14
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5.78	0.19	1.43	9.98	9.77
<b>MgO</b>	12.02	0.22	2.97	8.21	8.21
<b>CaO</b>	40.5	0.53	10.00	38.54	38.76
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.62	0.23	0.15	0.99	0.69
<b>SO<sub>3</sub></b>	1.25	0.10	0.31	1.70	0.52

# Úplná chemická analýza

## Krystalochemický nebo oxidický typ vzorce

Samples			
Oxides /			
.....			
SiO <sub>2</sub>	52.95		
TiO <sub>2</sub>	0.81		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.27		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.44		
FeO	0:30		
CaO	0.70		
MgO	13.26		
Na <sub>2</sub> O	0.21		
K <sub>2</sub> O	2.06		
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	...		
SO <sub>3</sub>	...		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	--		
CO <sub>2</sub>			
Total	100.05		

Kaolinit



nebo



# Zadání vstupních dat pro výpočet chemické analýzy z dat pro identifikované fáze ve vzorku pískovce (C) (CQPA-A).

Výběr z 53 fixně stanovených krystalochemických vzorců :  
- křemen,

Výběr ze 7 volitelných krystalochemických vzorců :  
1- siderit,  
2- muscovit 2M1,  
3- chlorit IIb,  
4- muscovit 1M,  
5- albit,  
6- ankerit

Software: CQPA - D:\DELPHI\2012\cqpa\data\Vstup\_3-1a.cqp  
Soubor Výpočet Help  
[Vstupní data] Výsledky 1 | Výsledky 2

n	název minerálu	M1 (%)	M2 (%)	SiO2	TiO2	Al2O3	Fe2O3	FeO	MgO	CaO	Na2O	K2O	H2O+	S2-	SO3	CO2	P2O5	BaO	delta.O
<b>Analyza</b>		<b>Suma:</b>	<b>0.00</b>																
<b>Koeficienty:</b>																			
1	pyrit			1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
3	pyrotin																		
4	křemen		48.17																
5	anatas/rutil																		
6	korund																		
7	hematit/magnetit																		
8	periklas																		
9	CaO																		
10	hydrargilit/gibbsit																		
11	diaspor/boehmit																		
12	limonit																		
13	goethit/lepidokrákit																		
14	brucit																		
15	anhydrid																		
16	basanit																		
17	sádrovec																		
18	beryt																		
19	epsonit																		
20	melanterit																		
21	alunit																		
22	netroalunit																		
23	jarosit																		
24	netrojarosit																		
25	magnetit							1											
26	kalцит																		
27	dolomit																		
28	ankerit																		
29	apatit																		
30	VOLITELNÝ 1		1.40																
31	VOLITELNÝ 2		19.87	3.00		1.39	0.11						0.45	1.00					
32	ortoklas - mikrolin																		
33	plagioklas																		
34	kaolinit																		
35	serpentin																		
36	muskovit 1																		
37	muskovit 2																		
38	muskovit 3																		
39	muskovit obecný																		
40	biotit 1																		
41	biotit 2																		
42	biotit 3																		
43	flogopit																		
44	biotit obecný																		
45	ilit																		
46	montmorillonit Na-Swy																		
47	montmorillonit Ca-Cheto																		
48	montmorillonit obecný																		
49	vermikulit 1																		
50	vermikulit 2																		
51	vermikulit obecný																		
52	Mg-chlorit 1																		
53	Mg-Fe-chlorit 2																		
54	chlorit obecný																		
55	sira																		
56	VOLITELNÝ 3		0.21	1.76		0.775		1.96	1.37				1.00						
57	VOLITELNÝ 4		10.72	3.40		1.30							0.35	1.00					
58	VOLITELNÝ 5		15.56	2.91		0.542						0.50							
59	VOLITELNÝ 6		4.07					0.63	0.37	1.00								2	
60	VOLITELNÝ 7																		
<b>Suma koncentrací:</b>		<b>0.00</b>	<b>100.00</b>																

# Výpočet chemické analýzy (CQMA A) vzorku pískovce (C)

n	název minerálu	koncentr	SiO2	TiO2	Al2O3	Fe2O3	FeO	MgO	CaO	Na2O	K2O	H2O+	S2-	SO3	CO2	P2O5	BaO	delta O	
	<b>Analýza</b>	<b>Suma:</b>	<b>100.000</b>	73.248	0.000	14.040	0.873	1.844	0.326	1.117	1.847	3.017	1.403	0.000	0.000	2.286	0.000	0.000	0.000

## Krystalochemické vzorce identifikovaných minerálů ve vzorku pískovce

j	název minerálu	krystalochemický vzorec	MA_exp
4	křemen	SiO2	48.17
30	VOLITELNÝ 1	1·(FeO)·1·(CO2)	1.40
31	VOLITELNÝ 2	3.00·(SiO2)·1.39·(Al2O3)·0.11·(Fe2O3)·0.45·(K2O)·1.00·(H2O+)	19.87
56	VOLITELNÝ 3	1.76·(SiO2)·0.775·(Al2O3)·1.96·(FeO)·1.37·(MgO)·1.00·(H2O+)	0.21
57	VOLITELNÝ 4	3.40·(SiO2)·1.30·(Al2O3)·0.35·(K2O)·1.00·(H2O+)	10.72
58	VOLITELNÝ 5	2.91·(SiO2)·0.542·(Al2O3)·0.50·(Na2O)	15.56
59	VOLITELNÝ 6	0.63·(FeO)·0.37·(MgO)·1.00·(CaO)·2·(CO2)	4.07
<b>Suma koncentrací</b>			<b>100.00</b>

**Volitelné fáze s různými krystalochemickými vzorci (Vol. 1 – 6):**

- 1- siderit,
- 2- muscovit 2M1,
- 3- chlorit IIb,
- 4- muscovit 1M,
- 5- albit,
- 6- ankerit



# Krystalochemické vzorce a vypočtené obsahy minerálů (CQMA-B) v pískovci (C)

j	název minerálu	krystalochemický vzorec	MA_calc
4	křemen	SiO <sub>2</sub>	50.843
30	VOLITELNÝ 1	1·(FeO)·1·(CO <sub>2</sub> )	0.000
31	VOLITELNÝ 2	3.00·(SiO <sub>2</sub> )·1.39·(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )·0.11·(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )·0.45·(K <sub>2</sub> O)·1.00·(H <sub>2</sub> O+)	10.525
56	VOLITELNÝ 3	1.76·(SiO <sub>2</sub> )·0.775·(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )·1.96·(FeO)·1.37·(MgO)·1.00·(H <sub>2</sub> O+)	3.743
57	VOLITELNÝ 4	3.40·(SiO <sub>2</sub> )·1.30·(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )·0.35·(K <sub>2</sub> O)·1.00·(H <sub>2</sub> O+)	15.838
58	VOLITELNÝ 5	2.91·(SiO <sub>2</sub> )·0.542·(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )·0.50·(Na <sub>2</sub> O)	12.064
59	VOLITELNÝ 6	0.63·(FeO)·0.37·(MgO)·1.00·(CaO)·2·(CO <sub>2</sub> )	4.837
<b>Suma koncentrací</b>			<b>97.849</b>

**Krystalochemické vzorce volitelných minerálů :**

1- siderit; 2- muscovit 2M1; 3- chlorit Iib; 4- muscovit 1M; 5- albit; 6- ankerit

## Vstupní chemická analýza ChA<sub>calc</sub> a rozdíly ChA<sub>calc</sub> a ChA<sub>exp</sub>

i	oxid	ChA <sub>exp</sub> [%]	ChA1 [%]	ChA2 [%]	ChA3 [%]	ChA4 [%]	ChA <sub>calc</sub> [%]	Diff
1	SiO <sub>2</sub>	73.00	73.000	0.000	73.000	73.000	73.000	-0.0000
2	TiO <sub>2</sub>	0.42	0.420	0.000	0.420	0.000	0.000	-0.4200
3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.22	12.220	0.000	12.220	12.438	12.438	0.2177
4	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.40	0.400	0.000	0.400	0.462	0.462	0.0622
5	FeO	2.27	2.270	0.000	2.270	2.393	2.393	0.1231
6	MgO	1.17	1.170	0.000	1.170	0.871	0.871	-0.2987
7	CaO	1.37	1.370	0.000	1.370	1.328	1.328	-0.0421
8	Na <sub>2</sub> O	1.82	1.820	0.000	1.820	1.432	1.432	-0.3882
9	K <sub>2</sub> O	2.79	2.790	0.000	2.790	2.462	2.462	-0.3281
10	H <sub>2</sub> O+	2.38	2.380	0.000	2.380	1.379	1.379	-1.0011
11	S <sup>2-</sup>	0.02	0.020	0.000	0.020	0.000	0.000	-0.0200
12	SO <sub>3</sub>		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.0000
13	CO <sub>2</sub>	2.07	2.070	0.000	2.070	2.084	2.084	0.0142
14	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.10	0.100	0.000	0.100	0.000	0.000	-0.1000
15	BaO		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.0000
16	delta O		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.0000
<b>Suma:</b>		<b>100.03</b>	<b>100.030</b>	<b>0.000</b>	<b>100.030</b>	<b>97.849</b>	<b>97.849</b>	<b>1.6049</b>

SSDCH

$$\sum_{i=1}^n [(c_i)_{calc} - (c_i)_{exp}]^2$$

# Doporučené výsledky celkových chemických analýz (váh. %) 6-ti referenčních mezinárodních standardů hornin

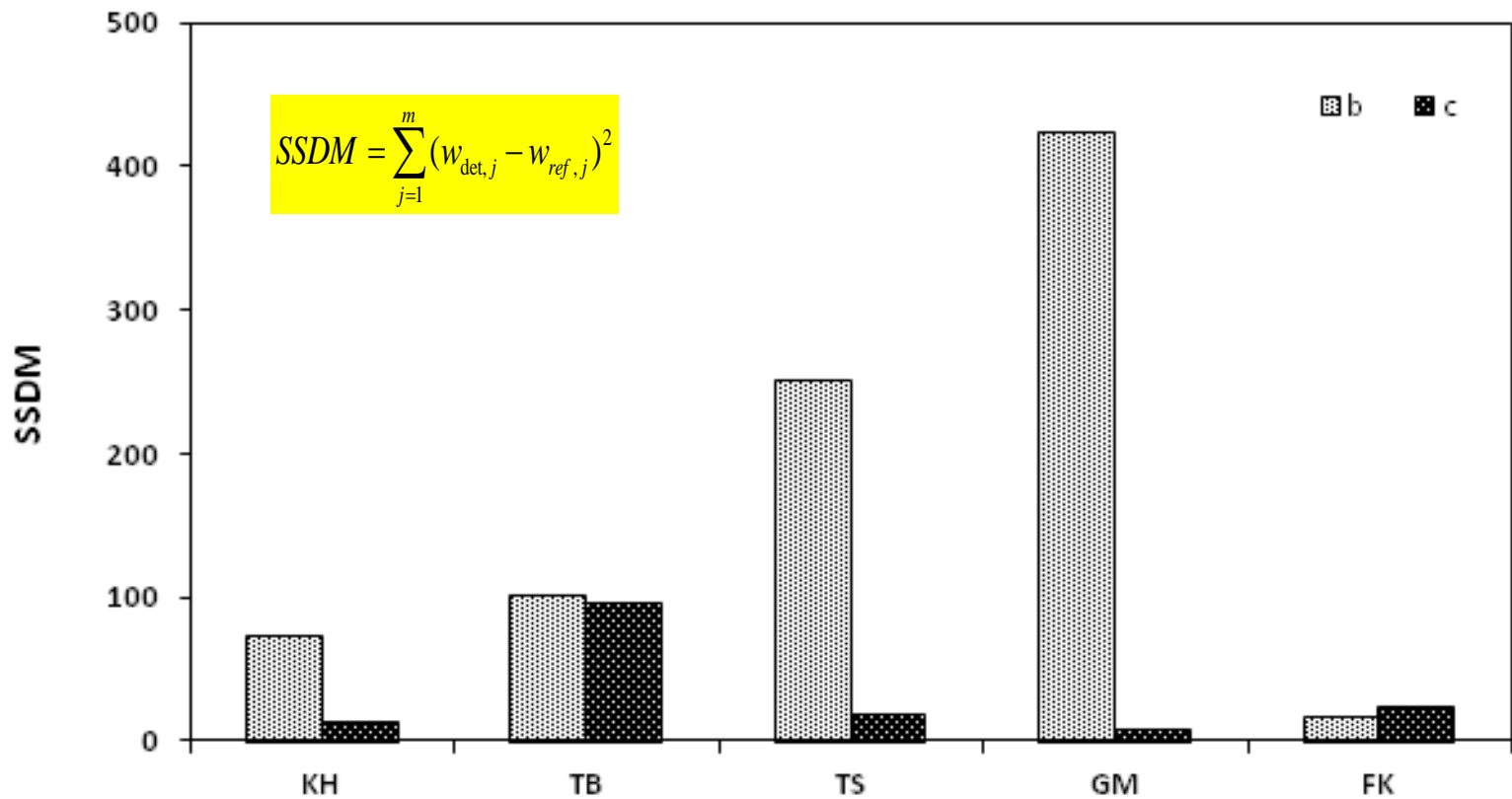
	KH		BM		TB		TS		GM		FK	
	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s
SiO <sub>2</sub>	8.61	0.19	49.51	0.19	60.24	0.18	62.71	0.30	73.50	0.18	88.18	0.29
TiO <sub>2</sub>	0.134	0.021	1.14	0.07	0.934	0.056	0.71	0.10	0.213	0.023	0.058	0.013
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.41	0.22	16.23	0.29	20.60	0.24	15.94	0.25	13.55	0.22	6.20	0.12
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.55	0.12	1.60	0.22	0.91	0.18	6.72	0.13	0.75	0.21	0.26*)	0.02
FeO	0.34	0.06	7.28	0.14	5.43	0.10	0.66	0.09	1.14	0.17	-	-
MnO	0.087	0.011	0.145	0.014	0.052	0.011	0.040	0.006	0.043	0.007	0.004	0.002
MgO	0.723	0.14	7.46	0.17	1.94	0.18	1.77	0.08	0.377	0.08	0.15	0.04
CaO	47.79	0.36	6.46	0.19	0.328	0.12	0.13	0.04	1.04	0.13	0.10	0.01
Na <sub>2</sub> O	0,108	0.04	4.64	0.17	1.31	0.08	0.09	0.021	3.76	0.14	0.26	0.03
K <sub>2</sub> O	0.413	0.06	0.203	0.045	3.85	0.13	4.88	0.21	4.74	0.18	4.13	0.15
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.12	0.015	0.105	0.014	0.095	0.014	0.29	0.04	0.063	0.010	0.076	0.004
CO <sub>2</sub>	37.60	0.26	1.34	0.07	0.129	0.043	1.39	0.12	0.278	0.047	0.022	0.005
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	1.00	0.29	3.62	0.05	3.82	0.22	4.03	0.14	0.349	0.052	0.40	0.13

Note: KH – Limestone; BM – Basalt; TB – Slate; TS – Black shale; GM – Granite; FK – Feldspathic sand;

– reference value, s – standard deviation

\*)Total Fe as Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

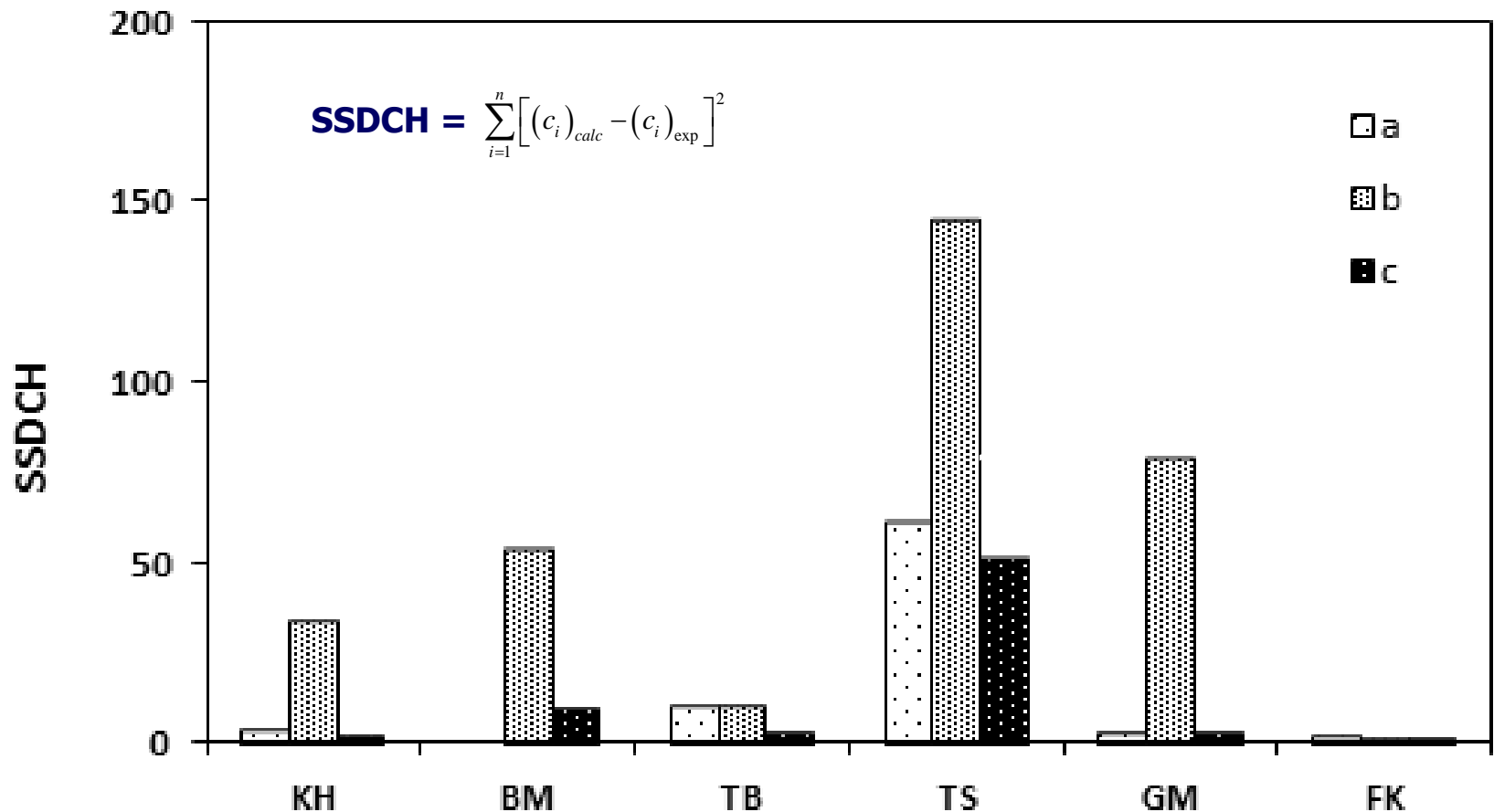




## Diagram SSDM kritérií pro 5 referentních vzorků

b – XRD; c - CQMA

KH – Limestone;  
 BM – Basalt;  
 TB – Slate;  
 TS – Black shale;  
 GM – Granite;  
 FK – Feldspathic sand;



## Diagram of SSDCH criteria for 6 reference samples

a – reference; b – XRD; c – CQMA;

KH – Limestone;  
 BM – Basalt;  
 TB – Slate;  
 TS – Black shale;  
 GM – Granite;  
 FK – Feldspathic sand;

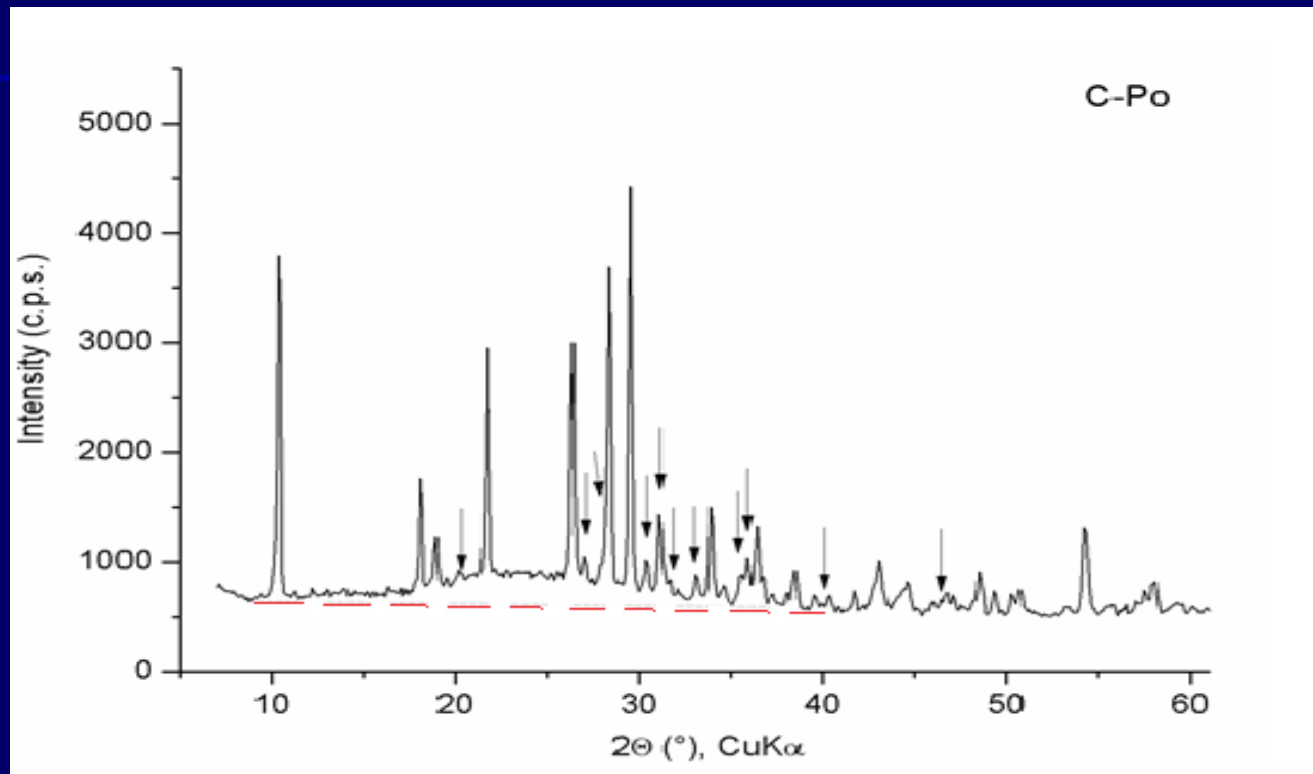
# B. Stanovení amorfních fází v experimentálně připravených kordieritech

6 vzorků tohoto typu bylo připraveno ze směsi 6 různých kaolinitů z různých čs. nalezišť a 1 vermikulitu z Brazílie. V následující ukázce jsou prezentovány výsledky pro 1 vybranou směs připravenou z 1 vzorku **kaolinitu z Chlumčan** s 1 vzorkem vermikulitu připraveném v poměru **1 : 1** a vyžíhaném při teplotě **1300 stupňů Celsia**.

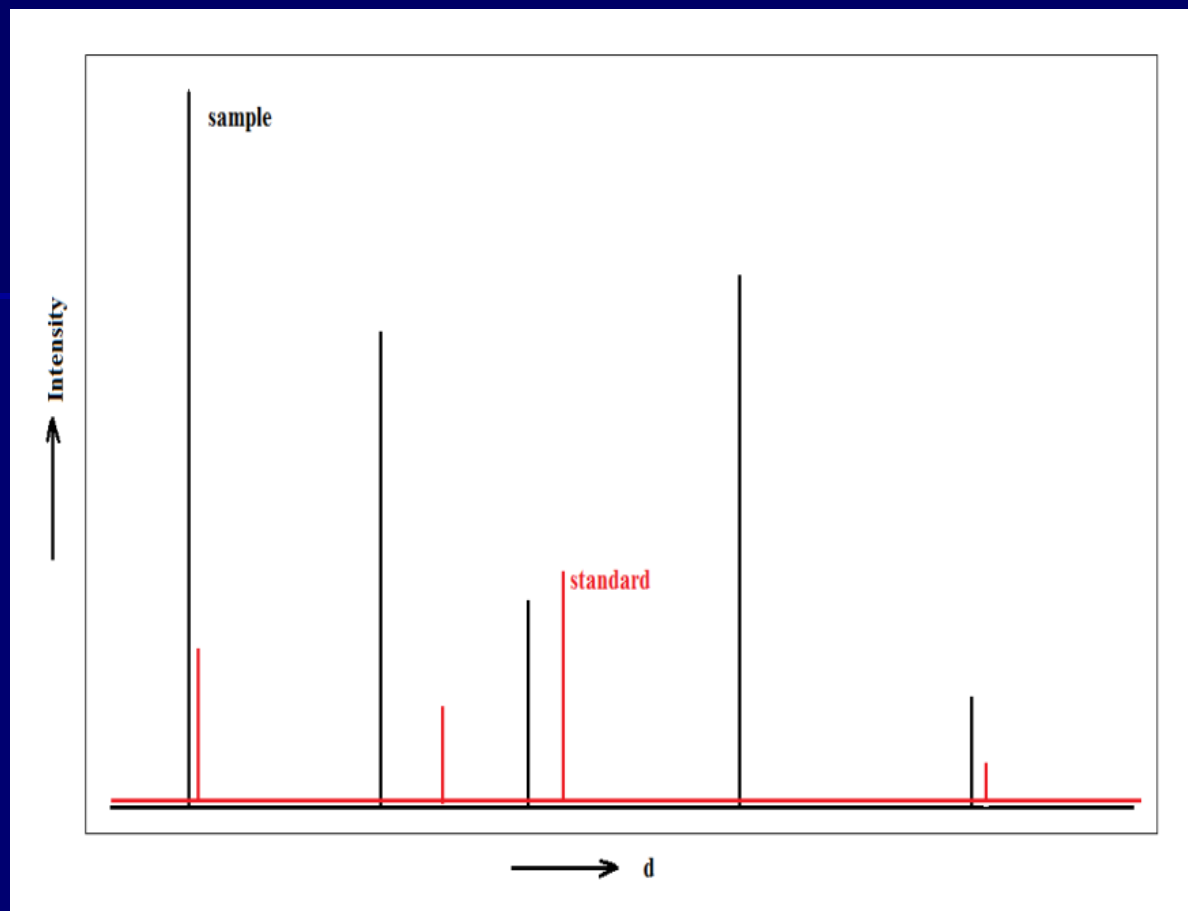
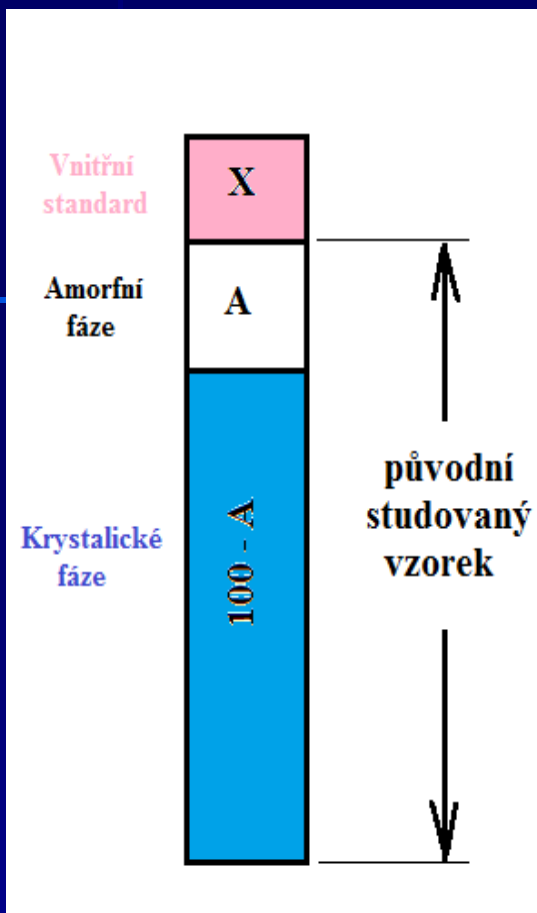
**B1. XRD metoda**

**B2. Nově navržené CQMA metody**

# B1. XRD metoda



**XRD difraktogram vzorku kordieritu (C-ChPo). Indialit (neoznačený) a enstatit (šipkou označené) píky; plocha nekystalických fází je odseparovaná přerušovanou lini.**



**Grafické znázornění různých součástí vzorku (vlevo); difrakční záznam vzorku s vnitřním standardem (vpravo)**

# XRD data pro výpočet krystalických a amorfní fáze (.....software). Data pro kordierit připraveném z kaolinitu v Chlumčanech.

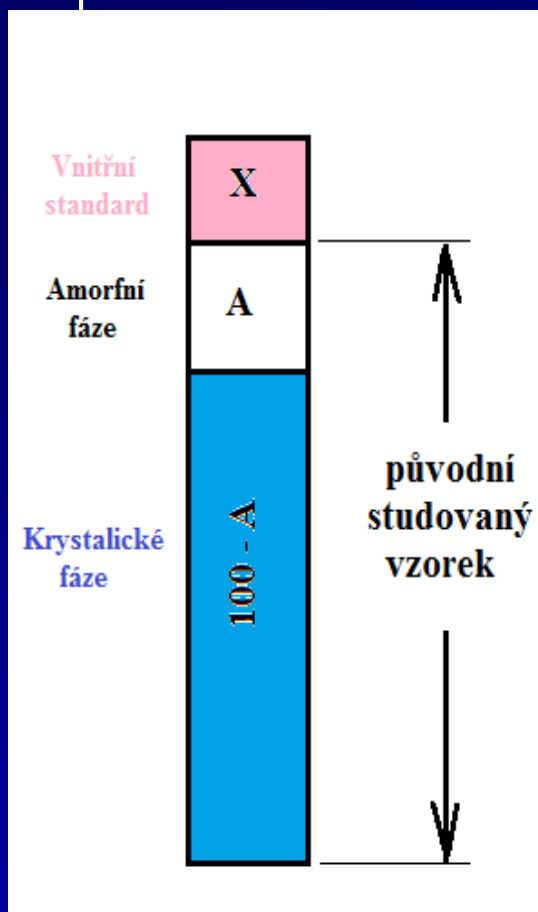
Phases	Rietveld	Spiked	original	XRD přepočet	XRD solo
Amorphous	0	70.91	78.05	-	-
Zinkite	31.44	9.15	0.00	-	-
Cordierite	44.33	12.90	14.19	64.66	Asi dtto XRD přepočet
Enstatite	24.22	7.05	7.75	35.34	Asi dtto XRD přepočet
Sum	100.0	100.0	100.0	100.0	
Přep. faktory		9.15/31.4 =0.2910	78.05/(100-9.15) =1.101	100/(100-31.44) = 1.459	

**Poznámky. Přepočítávací faktory z XRD dat:**

**Spiked:** z Rietveldu na Spiked (**0.2910**); amorfni fáze = 100 –suma krystal. fází v Spiked;

**Original:** ze Spiked na Original (**Spiked x 1.101**); z Rietveldu na **XRD přepočet** (**Rietveld x 1.459**);

# Rovnice použité pro výpočet amorfni fáze A, resp. X.



**Rietveld** : % vztažená na krystalické fáze vzorku včetně vnitřního standardu;  $100 - A + X$

$$\% \text{ korundu } x_R = \frac{100 - X}{(100 - A) + X} \quad (\text{rov. I});$$

$$\text{z toho } A = \frac{x_R (100 + X) - 100X}{x_R}$$

**Spiked** : % vztažená na celý vzorek včetně amorfni fáze a vnitřního standardu;  $100 + X$

$$\% \text{ korundu } x_S = \frac{100 - X}{100 + X} \quad (\text{rov. II});$$

# Kvantitativní obsah minerálů v keramických vzorcích (CQMA)

Phases	C-Bo	C-Se	C-Po	C-Ka	C-Br	C-Ch
Amorphous	9.4	8.8	15.1	<b>9.3</b>	<b>11.1</b>	<b>10.6</b>
Cordierite	84.0	85.1	75.2	84.1	81.7	82.3
Enstatite	6.2	5.8	8.9	6.5	6.8	6.7
Sum	99.5	99.7	99.2	99.9	99.6	99.6

Note: calculated oxidic formula of non-crystalline phases

C-Bo:  $0.29\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.152\text{K}_2\text{O} \cdot 0.61\text{TiO}_2 \cdot 10\text{SiO}_2$

C-Br:  $0.26\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.141\text{K}_2\text{O} \cdot 0.82\text{TiO}_2 \cdot 10\text{SiO}_2$

**C-Ch:  $0.27\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.172\text{K}_2\text{O} \cdot 0.81\text{TiO}_2 \cdot 10\text{SiO}_2$**

C-Ka:  $0.28\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.172\text{K}_2\text{O} \cdot 0.96\text{TiO}_2 \cdot 10\text{SiO}_2$

C-Po:  $0.15\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.65\text{K}_2\text{O} \cdot 0.36\text{TiO}_2 \cdot 10\text{SiO}_2$

C-Se:  $0.31\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.145\text{K}_2\text{O} \cdot 0.60\text{TiO}_2 \cdot 10\text{SiO}_2$



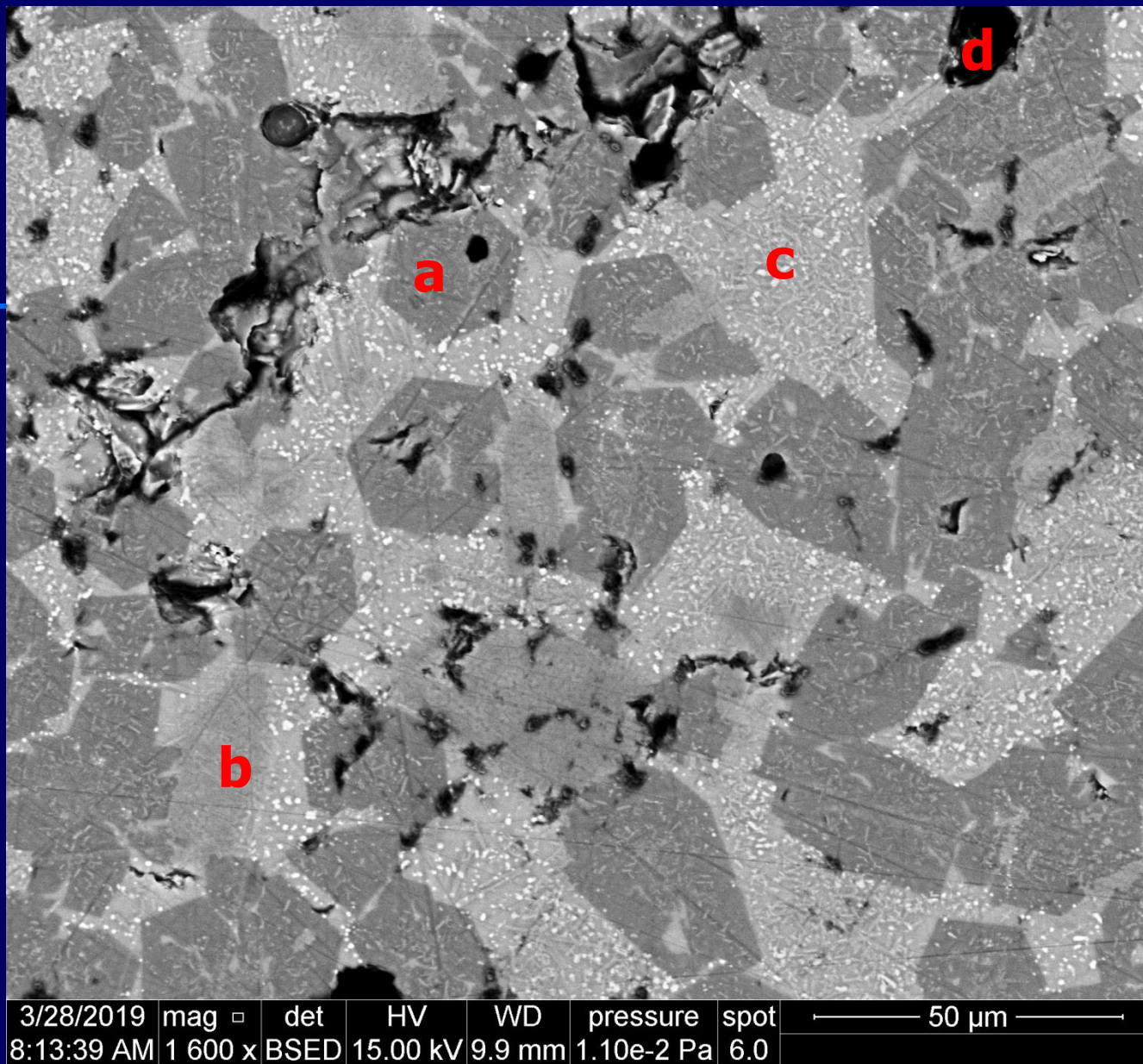


Foto 1. Textura of Chlumčany sample; a – fáze 1 (cordierit/indialit), b – fáze 2 (enstatit), c – fáze 3 (amorfní – nekrytalická) ; d – póry.

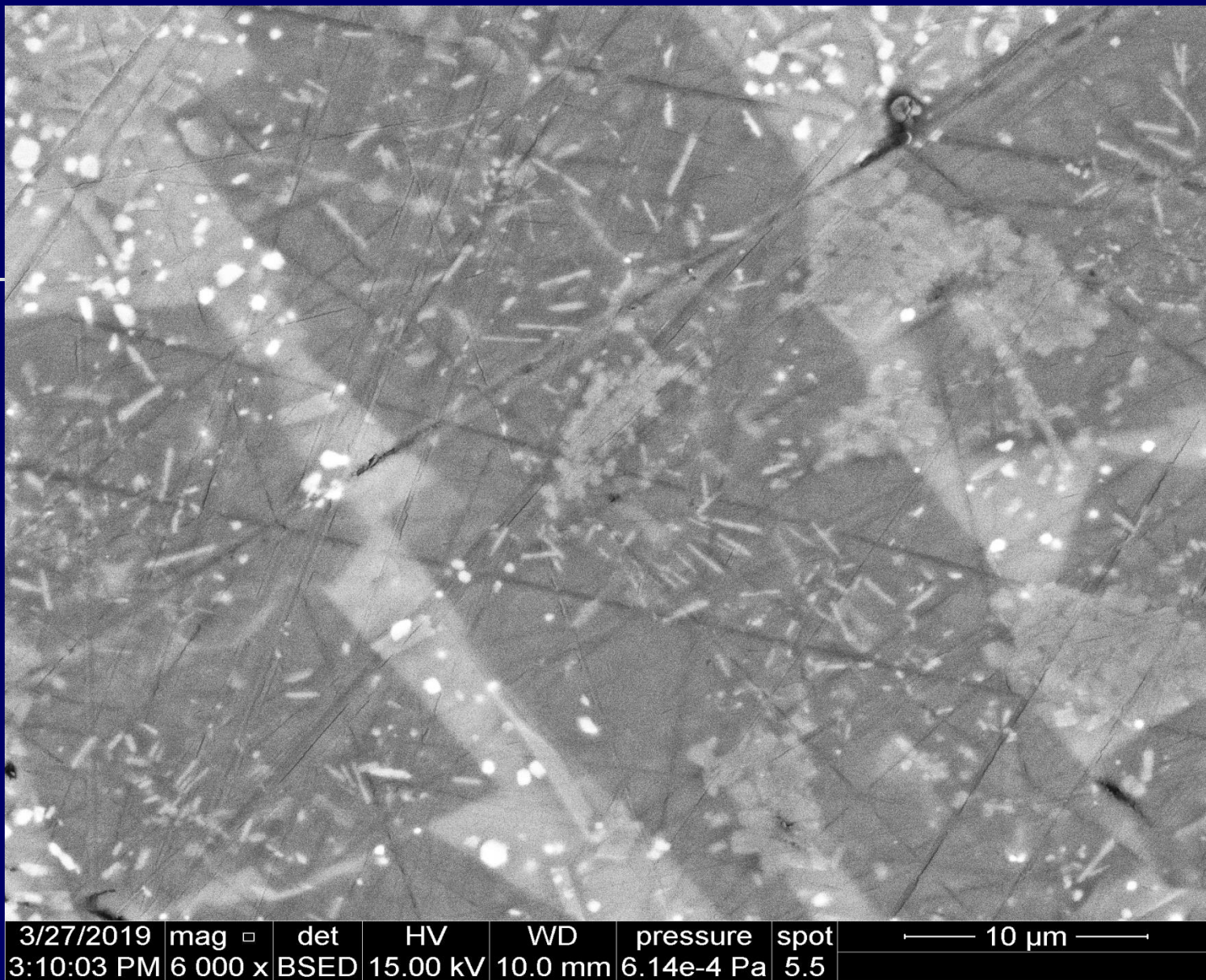


Foto 2. Neidentifikované mikrokrystalické minerály přítomné ve všech fázích a, b i c.

**Děkuji Vám za pozornost**