

Sylwia Kowalska

Institut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Określanie ilościowego składu mineralnego skał zawierających minerały ilaste metodą Rietvelda

Artykuł prezentuje możliwości programu SIROQUANT wykorzystującego metodę Rietvelda do analizy składu mineralnego skał zawierających minerały ilaste. Program ten pozwala modelować dyfraktogramy rentgenowskie skał przy założeniu określonego składu chemicznego i ustalonej budowy krystalograficznej faz w nich występujących. Powyższa metoda umożliwia bezpośrednią ocenę jakości wykonanych oznaczeń na podstawie stopnia dopasowania dyfraktogramów eksperymentalnych z wyliczonymi oraz zawartości dodanego do próbek wzorca. Wiarygodność wyników otrzymywanych podczas analizy w programie SIROQUANT potwierdzono poprzez ich korelację z wynikami analizy składu chemicznego.

Słowa kluczowe: dyfrakcja rentgenowska, skały ilaste, analiza ilościowa.

Quantitative analysis of the mineral composition of rocks containing clay minerals by Rietveld method

The paper presents the capabilities of the SIROQUANT program (the Rietveld method) for the analysis of mineralogical composition of clay-rich rocks. The SIROQUANT enables X-ray diffraction patterns modeling with the assumption of chemical composition and crystallographic structure of phases present in the rock sample. The above method allows direct evaluation of the quality of the achieved results in two ways: on the basis of the goodness of fit of the experimental and modeled X-ray diffraction patterns and obtained content of the standard added earlier to the sample. Validity of the results received with the use of the SIROQUANT program was also verified by their correlation with the results of chemical analysis.

Key words: X-ray diffraction, clays, quantitative analysis.

Wstęp

Metoda Rietvelda [4] wykorzystywana jest w coraz większej ilości programów stosowanych do analizy składu mineralnego przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej. Daje ona możliwość komputerowego modelowania struktury krystalograficznej konkretnych minerałów występujących w badanym materiale, a następnie wykorzystywania ich jako wzorców przy analizie składu ilościowego. Podczas modelowania struktury atomowej poszczególnych minerałów możliwe jest uwzględnienie ich rzeczywistego składu chemicznego, rozmiarów krystalitów, obecności defektów strukturalnych czy stopnia dezorientacji preparatu.

Zakład Geofizyki Wiertniczej INiG – PIB w Krakowie

dysponuje obecnie dwoma programami działającymi w oparciu o powyższą metodę: BGMN – autorstwa Jörga Bergmana (TU Bergakademie Freiberg, Department of Mineralogy) [1] oraz SIROQUANT firmy Sietronics Pty Ltd. [7]. Ze względu na skomplikowaną obsługę (wprowadzanie wzorców w formacie Visual Basic, długie wykonywanie analizy) program BGMN nie wszedł do standardowego użycia. Program SIROQUANT jest wyposażony w bogatą bazę wzorców (ponad 2500 minerałów), jednocześnie odznacza się intuicyjną obsługą i szybkim działaniem.

Zalety programu SIROQUANT przedstawiono na przykładzie trzech próbek, porównując równocześnie wyniki

uzyskane przy pomocy programu SIROQUANT i wcześniej stosowanego programu RockJock Eberla [2] (z programu RockJock zrezygnowano ze względu na ograniczoną bazę wzorców mineralnych). Poprawność analiz wykonywanych przy pomocy programu RockJock oraz SIROQUANT została potwierdzona i jest na bieżąco kontrolowana w oparciu o korelacje z wynikami analizy składu chemicznego. W prezentowanym artykule zamieszczono przykładowe korelacje wykonane dla dwóch zbiorów próbek pochodzących z dwu różnych basenów sedymentacyjnych: mioceńskiego (Zapadlisko Przedkarpacie) oraz sylurskiego (Niż Polski). Zakład Geofizyki Wiertniczej INiG – PIB wprowadził

analizę ilościową do standardowego zestawu badań w roku 2005 i na przestrzeni kilku lat wykonał tego typu badania dla niemal 10 000 próbek.

Należy również zwrócić uwagę na fakt, że przydatność wszystkich powyższych programów przy analizie skał zawierających minerały ilaste została potwierdzona poprzez Reynolds Cup [4] – konkurs organizowany w tej dziedzinie przez członków the Clay Minerals Society. Konkurs ten został zapoczątkowany w 2000 roku przez Douglasa McCartiego z ChevronTexaco i Jana Środonia z ING PAN Kraków oraz Dennis Eberl z United States Geological Survey (USGS) i odbywa się cyklicznie co dwa lata.

Podstawy teoretyczne metody Rietvela

Promienie rentgenowskie to fale elektromagnetyczne, tego samego rodzaju co światło widzialne lub fale radiowe, ale o znacznie krótszej długości. Analiza rentgenowska kryształów jest możliwa dzięki temu, że długość fal promieniowania rentgenowskiego (dla lampy miedziowej wynosi 1,5418 Å) jest porównywalna z odległościami pomiędzy płaszczyznami sieciowymi występującymi w ich strukturze. Sieć krystaliczna działa jak siatka dyfrakcyjna, rozpraszając promieniowanie rentgenowskie na poszczególnych atomach wchodzących w jej skład. Promieniowanie rozproszone ulega następnie wzmocnieniu w pewnych uprzywilejowanych kierunkach, kiedy spełniony jest warunek Wulfa-Bragga:

$$2d \sin\Theta = n\lambda$$

gdzie:

d – odległość między płaszczyznami sieciowymi,

Θ – kąt między promieniem padającym a płaszczyzną sieciową,

λ – długość fali padającej,

n – rząd maksimum dyfrakcyjnego.

Dzięki powyższym zależnościom każdy kryształ można opisać za pomocą zestawu charakterystycznych odległości międzypłaszczyznowych występujących w strukturze jego kryształów. Powyższe odległości uwidaczniają się na dyfraktogramie rentgenowskim w postaci refleksów odpowiadających właśnie kierunkom wzmocnienia fali dyfrakcyjnej (rysunek 1). Aby uzyskać na dyfraktogramie prawidłową reprezentację płaszczyzn sieciowych, materiał jest ucierany w taki sposób, aby udział każdej płaszczyzny na powierzchni preparatu był zbliżony do tego, jaki ma ona w sieci krystalicznej danego minerału i aby uzyskać odpowiednią statystykę zliczeń.

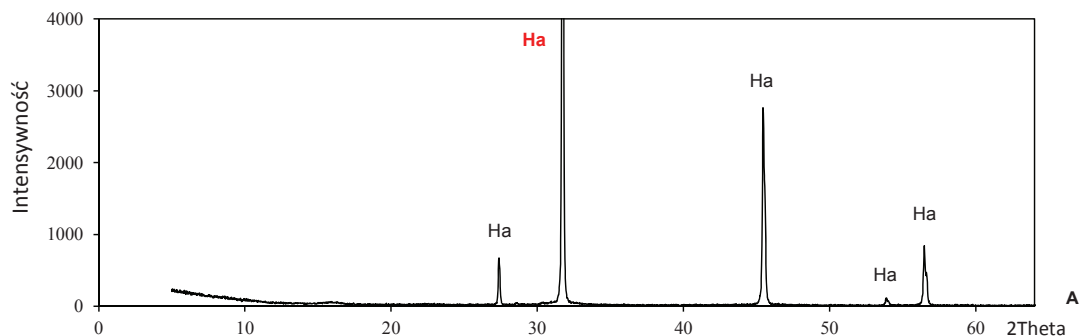
Intensywność poszczególnych refleksów zależy od kilku czynników: rodzaju atomów, ich rozmieszczenia w komórce elementarnej, kąta dyfrakcji oraz temperatury. Proporcje intensywności odpowiadają również udziałowi powierzchni

poszczególnych płaszczyzn w danym kryształ. Położenie refleksów zależy tylko i wyłącznie od rozmiarów komórki elementarnej.

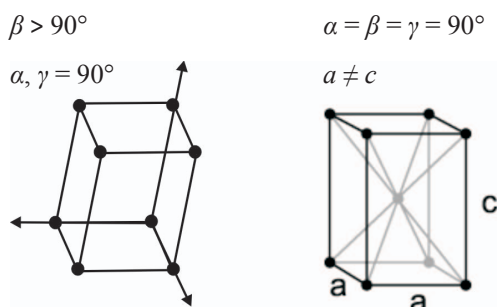
Każdy kryształ zbudowany jest z wielu powtarzających się tzw. komórek elementarnych, w których atomy rozmieszczone są w uporządkowany sposób powtarzający się w trzech wymiarach. Komórkę elementarną można scharakteryzować przez sześć parametrów: długości krawędzi a , b i c w Å oraz kąty występujące pomiędzy nimi: α , β i γ (rysunek 2). W zależności od kształtu komórki elementarnej każdy kryształ można zaklasyfikować do jednego z siedmiu układów krystalograficznych: regularnego ($a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), tetragonalnego ($a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), rombowego ($a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), romboedrycznego ($a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$), heksagonalnego ($a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$), jednoskośnego ($a \neq b \neq c$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta \neq 90^\circ$) i trójskośnego ($a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$).

Oprócz siedmiu podstawowych układów krystalograficznych Bravais wydzielił jeszcze 14 grup sieci przestrzennych, w zależności od różnego sposobu wypełnienia komórki elementarnej przez atomy [3]. Sieci Bravais'a uzyskiwane są poprzez złożenie siedmiu układów krystalograficznych i czterech sposobów centrowania (**P** – prymitywne; **C** – centrowanie na podstawach; **F** – centrowanie na wszystkich ścianach; **I** – przestrzenne). Informacje opisujące daną grupę przestrzenną uzupełnia się danymi dotyczącymi symetrii układu oraz współrzędnymi atomów w sieci krystalicznej.

Położenie węzła sieci określane jest przez trzy jego współrzędne: x, y, z : $x = ma, y = nb, z = pc$, gdzie m, n, p to liczby całkowite. Jeśli za jednostkę długości przyjąć stałe a, b, c , to współrzędnymi węzła będą liczby m, n, p określające położenie danego węzła na odpowiedniej osi krystalograficznej (rysunek 2). Liczby te nazywa się wskaźnikami węzła i zapisuje następująco: mnp . Dla wskaźników ujemnych znak minus umieszcza się nad wskaźnikiem. Jeżeli węzeł



Rys. 1. Dyfraktogram soli kuchennej – halitu



Rys. 2. Komórka elementarna w układzie jednoskośnym i tetragonalnym

znajduje się wewnątrz komórki, to liczby m , n i p będą liczbami ułamkowymi.

Metoda Rietvelda wykorzystuje fakt, że – znając parametry komórki elementarnej danego minerału – można wyliczyć matematycznie uzyskiwany dla niego obraz dyfrakcyjny (dyfraktogram rentgenowski). Intensywność refleksów (wyrażona jako ilość zliczeń na sekundę) na dyfraktogramie rentgenowskim definiowana jest wzorem [7]:

$$I(hkl) = Lp(hkl)F^2(hkl)m(hkl)T(hkl) + bg$$

gdzie:

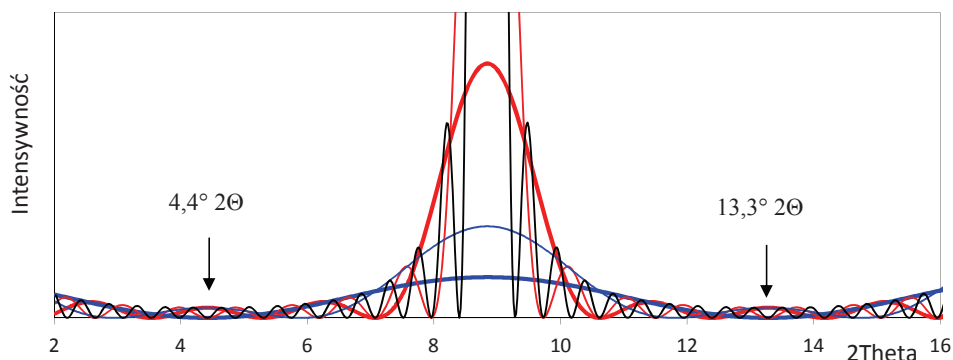
- Lp – czynnik Lorentza oraz polaryzacyjny,
- F^2 – zdolność pakietu do rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (kwadrat czynnika strukturalnego),
- m – czynnik wielokrotności,
- hkl – wskaźniki danej płaszczyzny sieciowej,
- bg – tło pomiarowe.

Czynnik Lorentza (L), nazywany również kinematycznym, określa czas, w którym dana płaszczyzna spełnia warunek Bragga ($\lambda = 2d \sin\theta$), czyli zdolna jest do odbicia promieni rentgenowskich. W warunkach rzeczywistych odbicie to możliwe jest nie tylko dla

ściśle określonego kąta θ , lecz także – w pewnym wąskim przedziale – może wystąpić wokół tego kąta ($\theta \pm \Delta\theta$). Czynnik polaryzacyjny (p) jest wynikiem rozkładu pierwotnej, niespolaryzowanej wiązki promieni rentgenowskich na dwie składowe, z których jedna jest prostopadła do płaszczyzny ugięcia w kryształ, a druga leży w tej płaszczyźnie.

Czynnik strukturalny (F) związany jest bezpośrednio z rodzajem i przestrzennym rozmieszczeniem atomów w komórce elementarnej. Czynnik $m(hkl)$ określa wielkość rodziny płaszczyzn analogicznych, które będą miały wspólny refleks na dyfraktogramie. W przypadku układu regularnego wszystkie ściany sześcianu będącego komórką elementarną należą do jednej rodziny płaszczyzn, chociaż mają różne oznaczenia (hkl): $(h,0,0)$, $(0,k,0)$, $(-h,0,0)$, $(0,-k,0)$.

Wygląd refleksu na dyfraktogramie zależy również od wielkości kryształitów (jest szerszy dla kryształitów drobniejszych i stopniowo staje się coraz węższy w miarę wzrostu ich wielkości – rysunek 3). Przy modelowaniu dyfraktogramów należy również uwzględnić czynniki niezależne bezpośrednio od budowy komórki elementarnej kryształów, czyli stopień orientacji poszczególnych kryształitów różnych minerałów w preparacie pomiarowym czy też tło pomiarowe charakterystyczne dla danego dyfraktometru, determinowane przez jego parametry techniczne oraz przez sposób kalibracji układu optycznego.



Rys. 3. Refleks 001 illitu złożony z pięciu funkcji interferencyjnych pochodzących od kryształitów o grubości 2, 3, 5, 10 i 20 nm („tłustym” drukiem zaznaczono zasięg refleksu)

Oczywiście do momentu upowszechnienia komputerów (a nawet później, jak w przypadku BGMN), które ułatwiły obsługę programów wykorzystujących tę metodę, była ona mało praktyczna i wymagała dużej ilości czasu i specjalistycznego wykształcenia ze strony interpretatora. Przykładem programu dedykowanego szerszemu gronu użytkowników,

nie tylko krystalografów, ale i geologów i inżynierów, jest program SIROQUANT. Bogata baza gotowych wzorców (ponad 2500), obejmująca różnego rodzaju materiały: od minerałów spotykanych w różnych rodzajach skał, do cementów, pozwala na szerokie praktyczne zastosowanie powyższego programu.

Metodyka pomiarowa

Przygotowanie próbek do badań

W rentgenowskiej analizie ilościowej właściwa preparatyka jest nieodzowna dla uzyskania poprawnych wyników. Preparaty pomiarowe dezorientowane sporządzane są standardowo zgodnie z procedurą zalecaną specjalnie dla skał zawierających dużą ilość minerałów ilastych [5]. Próbka musi być odpowiednio zmielona (wielkości ziaren poniżej 5 μm) i zhomogenizowana (równomiernie wymieszana z wzorcem wewnętrznym). Aby sprostać tym wymaganiom, do 2,7 g wstępnie zmielonej próbki dodawano 0,3 g ZnO (10%) i całość mielono na mokro (z metanolem) przez 5 min w mikromłynku firmy McCrone. Pomiarów przeprowadzono na preparatach dezorientowanych, ładowanych z boku, co zapewnia uzyskanie rzeczywistych proporcji składników mineralnych występujących w próbkach (unika się błędów związanych z orientacją kryształów o pokroju blaszkowym). Preparat powinien mieć również odpowiednią (ok. 0,6 g/cm³)

i powtarzalną gęstość oraz grubość, aby warunki pomiarowe dla każdej próbki były takie same.

Warunki pomiarowe

W Zakładzie Geofizyki Wiertniczej INiG – PIB pomiary rentgenowskie wykonywane są obecnie na nowym dyfraktometrze rentgenowskim X'PERT PRO, wyposażonym w nowoczesny licznik paskowy X'Cellerator oraz w zmieniacz próbek, co umożliwia szybką rejestrację dyfraktogramów z odpowiednio dużą statystyką zliczeń. Taka konfiguracja dyfraktometru pozwala w razie konieczności na wykonywanie pomiarów ekspresowych. Standardowo do pomiarów ilościowych stosuje się napięcie 40 kV, natężenie 40 mA oraz katowe okno pomiarowe licznika paskowego 2,122°. Pomiary wykonywane są w zakresie kątowym od 5 do 65° 2 θ . Przy obliczeniach w programie SIROQUANT stosowany jest krok pomiarowy 0,02° 2 θ .

Porównanie wyników analizy składu mineralnego skał przy pomocy programów RockJock i SIROQUANT

Porównanie wyników uzyskiwanych przy pomocy programu RockJock Eberla [4], używanego do tej pory w Zakładzie Geofizyki Wiertniczej INiG – PIB, i programu SIROQUANT przedstawiono na przykładzie trzech próbek zawierających dużą ilość minerałów ilastych. Dwie pierwsze próbki to iłowce sylurskie, które obecnie znajdują się w centrum zainteresowania ze względu na możliwość odkrycia w nich złóż gazu ziemnego typu *shale gas* (rysunki 4 i 5). Ogólnie stwierdzono, że obie metody dały zbliżone wyniki. Analizując rozbieżności pod kątem poszczególnych minerałów, zauważono, że najbardziej spójne wyniki uzyskano dla sumy minerałów ilastych, kwarcu i dolomitu. Największe różnice zanotowano dla pirytu.

Taki sam trend utrzymuje się też w przypadku próbki iłowca z nasunięcia karpackiego (rysunek 6). Pokazano również, że nie tylko dla sumy minerałów ilastych wyniki otrzymywane w obu programach są zbieżne, ale także dobre rezultaty uzyskuje się przy rozróżnianiu poszczególnych typów minerałów ilastych: mik i minerałów z grupy illitu, chlorytów i kaolinitu.

Podstawową zaletą programu SIROQUANT, oprócz bogatego zestawu wzorców, jest możliwość kontroli na bieżąco

stopnia dopasowania dyfraktogramu eksperymentalnego z wyliczonym. Stopień dopasowania w całym zakresie pomiarowym podawany jest w formie współczynnika Ch^2 , a dla poszczególnych refleksów pomiarowych można go śledzić na krzywej różnicowej zamieszczonej poniżej dyfraktogramów (rysunki 4–6). Takie podejście metodologiczne pozwala korygować sposób doboru wzorców na każdym etapie obliczeniowym.

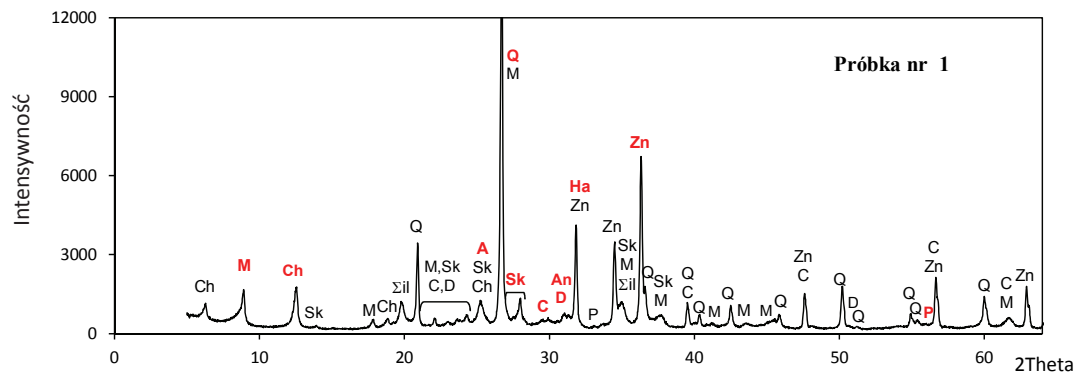
Wyniki uzyskiwane przy pomocy programów RockJock i SIROQUANT zostały również zweryfikowane poprzez porównanie analizy ilościowej zawartości poszczególnych minerałów z wynikami analizy chemicznej. Ze względu na to, że zawartość SiO₂ w skale powinna w przybliżeniu odpowiadać zawartości kwarcu, ewentualnie kwarcu i skaleni, skorelowano właśnie te dwa parametry (rysunek 7 i 8). Wysokie wartości współczynnika korelacji R^2 uzyskane w obu przypadkach potwierdzają poprawność analizy ilościowej wykonanej metodą rentgenowską.

Podobne korelacje można wykonać nie tylko dla kwarcu i skaleni. W przypadku węglanów korelację wykonuje się w stosunku do zawartości CaO (rysunek 9). Wyższy współczynnik korelacji R^2 uzyskany dla węglanów wskazuje

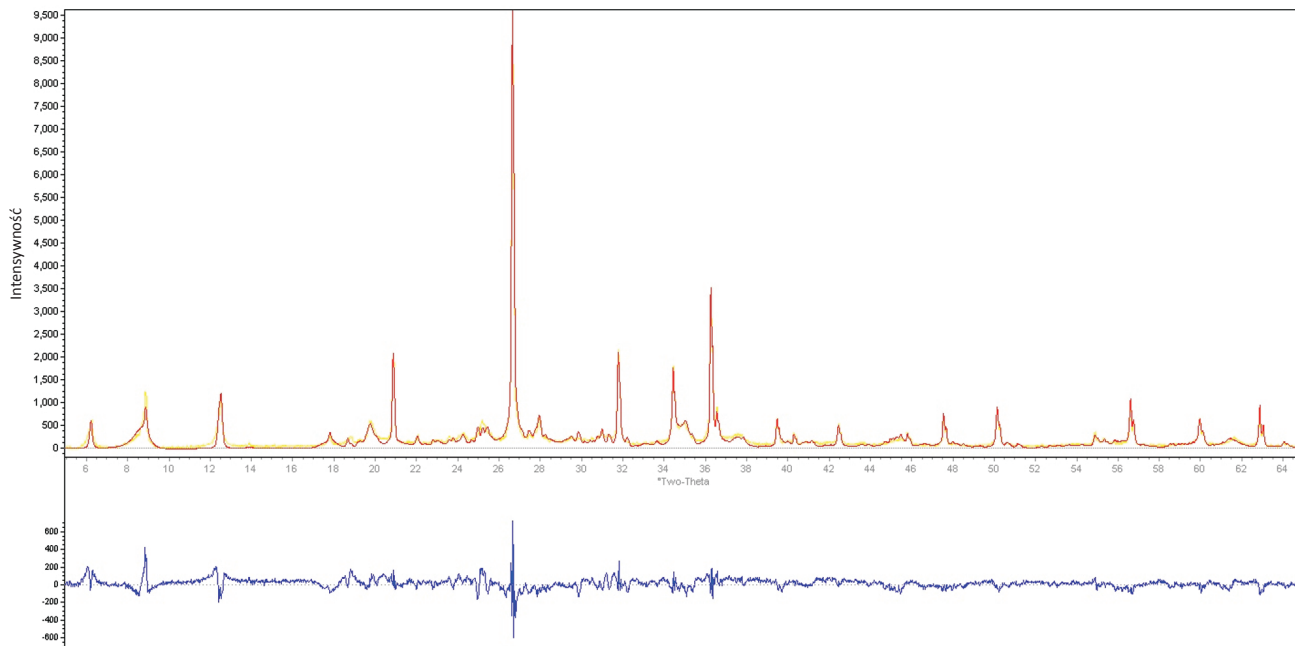
dotatkowo na to, że obecność Ca w badanych skałach jest w całości związana z występowaniem w nich węglanów. W przypadku Si sytuacja jest bardziej skomplikowana, wy-

stępuje on w strukturze nie tylko kwarcu i skaleni, ale również minerałów ilastych. Dodatkowo w strukturze minerałów ilastych może być on w różnym stopniu zastępowany przez Al.

a. Interpretacja jakościowa



b. Dopasowanie uzyskane w programie SIROQUANT



Objaśnienia: żółta linia na rysunku 4b – dyfraktogram eksperymentalny, czerwona – dyfraktogram wyliczony, niebieska – wykres różnicowy

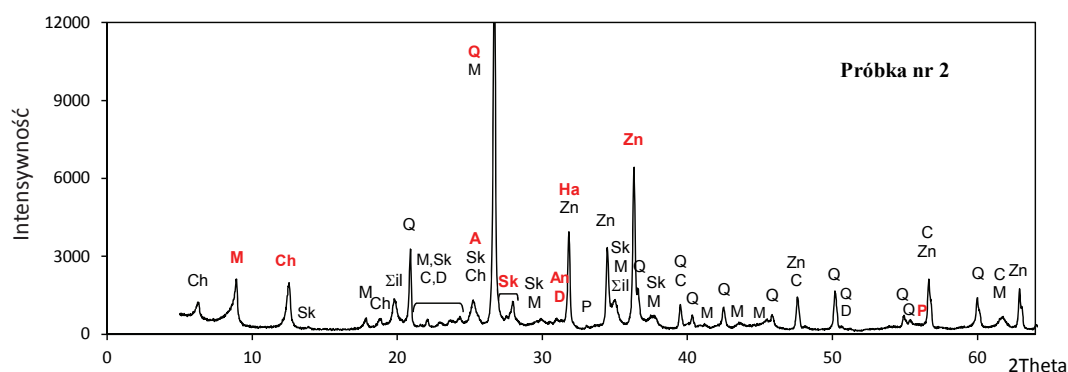
c. Porównanie wyników ilościowych

Wyniki	Q	Sk		C	D + An		Sy	P	Ha	A	Σil	Suma
		Sk-K	PI		D	An						
[%]												
RockJock	30,0	11,0		2,0	3,0		-	< 1,0	< 1,0	1,0	52,0	101,0
SIROQUANT	21,4	7,2	5,7	2,0	2,1	0,8	1,3	2,3	0,2	0,4	56,6	100,0

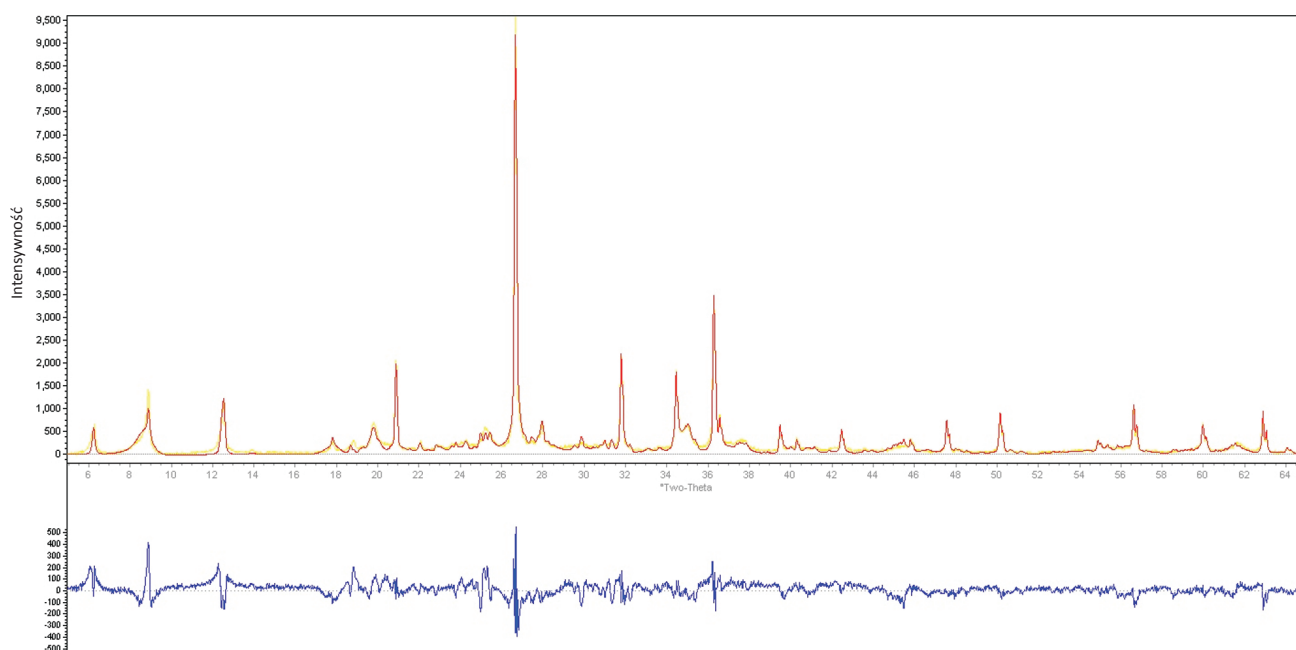
Objaśnienia: Q – kwarc, 33-1161; C – kalcyt, 5-586; D – dolomit, 36-426; An – ankeryt, 33-282; P – piryt, 6-710; Ha – halit, 5-628; A – anhydryt, 37-1496; Sk – skalenie, identyfikacja grupowa; Sk-K – skalenie potasowe; PI – plagioklasy; M – miki i minerały z grupy illitu; Σil – suma minerałów ilastych; Ch – chloryt; Zn – cynkit, 36-1451 – wzorzec.

Rys. 4. Wyniki analizy składu ilościowego wykonanej dwoma programami dla próbki nr 1 (sylur)

a. Interpretacja jakościowa



b. Dopasowanie uzyskane w programie SIROQUANT



Objaśnienia: żółta linia na rysunku 5b – dyfraktogram eksperymentalny, czerwona – dyfraktogram wyliczony, niebieska – wykres różnicowy

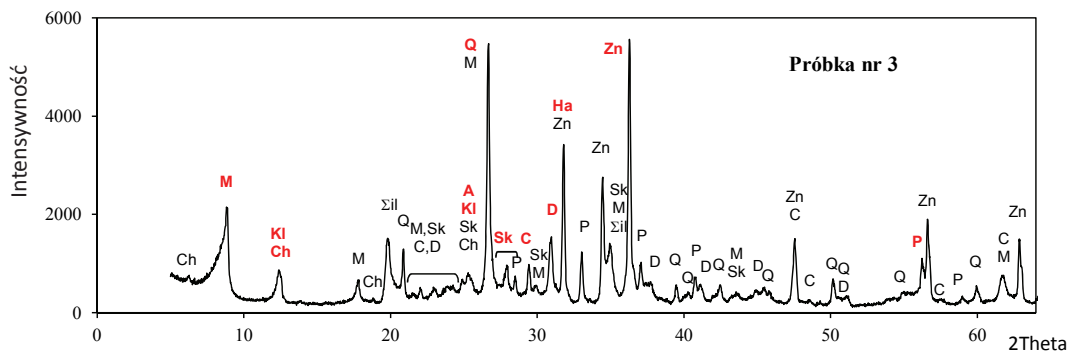
c. Porównanie wyników ilościowych

Wyniki	Q	Sk		D + An		Sy	P	Ha	A	Σil	Suma
		Sk-K	PI	D	An						
[%]											
RockJock	28,0	11,0		2,0		-	1,0	< 1,0	< 1,0	56,0	100,0
SIROQUANT	20,9	6,5	5,1	1,4	0,6	1,1	2,4	0,2	0,2	61,7	100,0

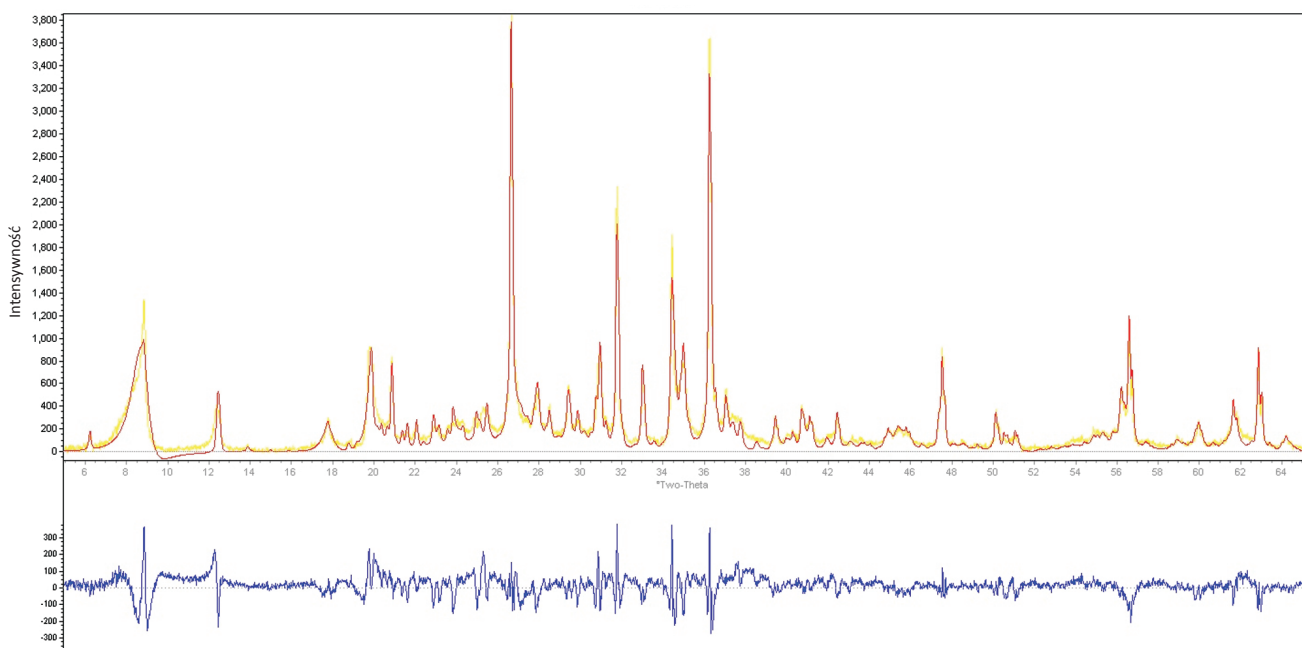
Objaśnienia: Q – kwarc, 33-1161; C – kalcyt, 5-586; D – dolomit, 36-426; An – ankeryt, 33-282; P – piryt, 6-710; Ha – halit, 5-628; A – anhydryt, 37-1496; Sk – skalenie, identyfikacja grupowa; Sk-K – skalenie potasowe; PI – plagioklasy; M – miki i minerały z grupy illitu; Σil – suma minerałów ilastych; Ch – chloryt; Zn – cynkit, 36-1451 – wzorzec.

Rys. 5. Wyniki analizy składu ilościowego wykonanej dwoma programami dla próbki nr 2 (sylur)

a. Interpretacja jakościowa



b. Dopasowanie uzyskane w programie SIROQUANT



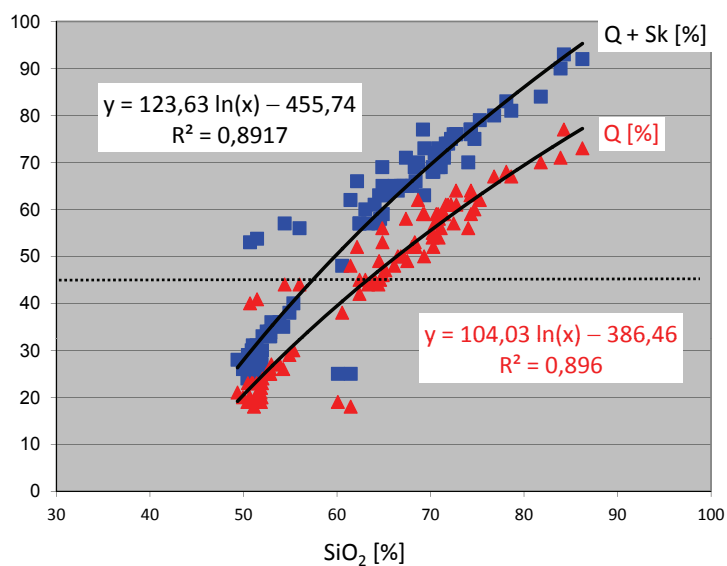
Objaśnienia: żółta linia na rysunku 6b – dyfraktogram eksperymentalny, czerwona – dyfraktogram wyliczony, niebieska – wykres różnicowy

c. Porównanie wyników ilościowych

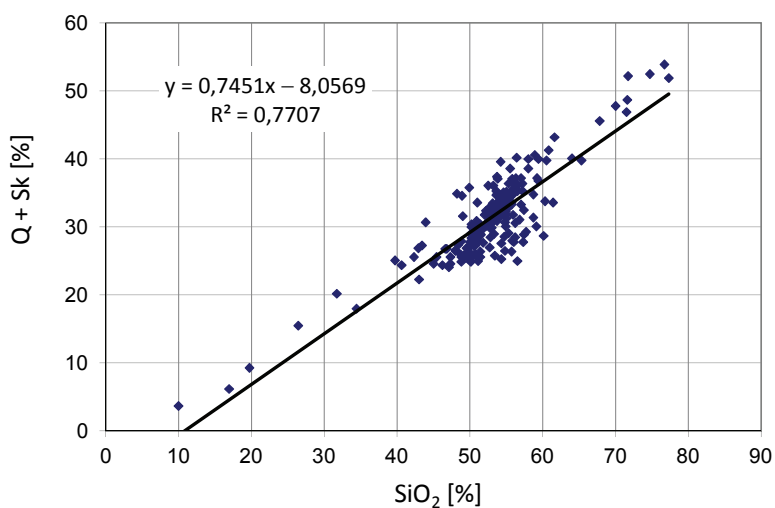
Wyniki	Q	Sk	C	D + An	P	Ha	A	Ch	KI	M	Σil	Suma
	[%]											
RockJock	13,0	10,0	4,0	8,0	3,0	1,0	1,0	5,0	1,0	54,0	59,0	100,0
SIROQUANT	9,4	6,8	3,2	7,9	8,9	0,2	-	3,7	4,4	55,4	63,5	99,9

Objaśnienia: Q – kwarc, 33-1161; C – kalcyt, 5-586; D – dolomit, 36-426; An – ankeryt, 33-282; P – piryt, 6-710; Ha – halit, 5-628; A – anhydryt, 37-1496; Sk – skalenie, identyfikacja grupowa; Sk-K – skalenie potasowe; Pl – plagioklasy; M – miki i minerały z grupy illitu; Σil – suma minerałów ilastych; Ch – chloryt; KI – kalinit; Zn – cynkit, 36-1451 – wzorzec.

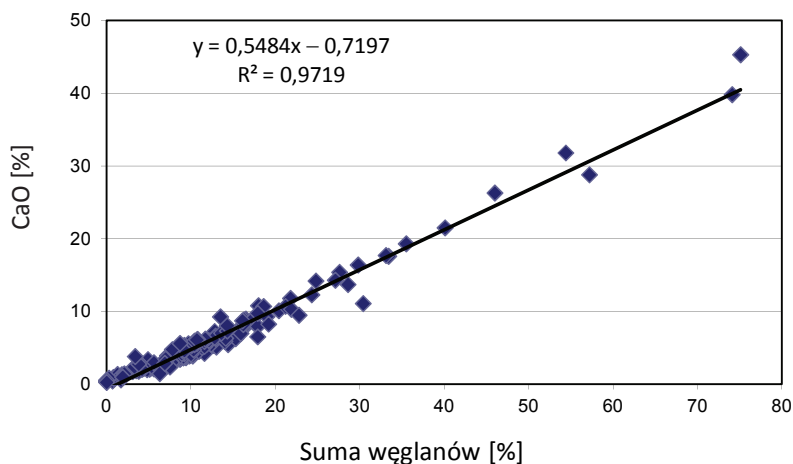
Rys. 6. Wyniki analizy składu ilościowego wykonanej dwoma programami dla próbki nr 3 (nasunięcie karpackie)



Rys. 7. Korelacja oznaczenia zawartości kwarcu i skaleni uzyskanych na podstawie analizy dyfraktogramów rentgenowskich w programie RockJock oraz zawartości SiO_2 (analiza składu chemicznego) w skałach mioceńskich



Rys. 8. Korelacja oznaczenia zawartości kwarcu i skaleni uzyskanych na podstawie analizy dyfraktogramów rentgenowskich w programie SIROQUANT oraz zawartości SiO_2 (analiza składu chemicznego) w skałach sylurskich



Rys. 9. Korelacja oznaczenia zawartości węglanów uzyskanych na podstawie analizy dyfraktogramów rentgenowskich w programie SIROQUANT oraz zawartości CaO (analiza składu chemicznego) w skałach sylurskich

Podsumowanie

Program SIROQUANT jest nowoczesnym programem przystosowanym do praktycznego wykorzystania przy pomiarach ekspresowych, jakie wykonywane są w Zakładzie Geofizyki Wiertniczej INiG – PIB. Pozwala on na szybką analizę serii próbek o analogicznym składzie, dając wiarygodne wyniki, potwierdzone również korelacjami z oznaczeniami składu chemicznego próbek. Dokonane porównania różnych programów pozwalają ocenić możliwości korelacji nowych wyników z uzyskanymi wcześniej przy pomocy programu RockJock.

Program SIROQUANT oferuje bogatą bazę wzorców już wprowadzonych do programu, jak również pozwala na jej rozbudowę w przyszłości, w miarę publikacji coraz to nowych danych na temat struktur różnych minerałów. Podkreślić należy, że metoda Rietvelda jest stosunkowo nowa (jeżeli chodzi o zastosowania geologiczne) i w bazie ICDD w obecnej chwili zamieszczonych jest niewiele danych strukturalnych dotyczących naturalnych faz mineralnych. Baza

powyższa jest jednak co roku aktualizowana i za każdym razem dodawane są kolejne dane wykorzystywane przy analizie Rietvelda. Szczególny problem pod tym względem stanowią minerały ilaste, ze względu na ich skomplikowaną budowę strukturalną.

Program SIROQUANT jest profesjonalnym programem przeznaczonym do kompletnej analizy składu ilościowego skał, opartym na nowoczesnej metodzie modelowania całych dyfraktogramów na podstawie modelowania struktury faz krystalicznych obecnych w próbkach. Program ten odznacza się dużą wiarygodnością uzyskiwanych wyników, gdyż pozwala na wielokrotną kontrolę dopasowania dyfraktogramów eksperymentalnych i wyliczonych. Wprowadzenie na rynek szybkich liczników paskowych oraz zwiększenie możliwości obliczeniowych oprogramowania zdecydowanie skróciły czas wykonywania ilościowych analiz składu mineralnego skał, co pozwala w konsekwencji na znaczne poszerzenie ich dostępności.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2013, nr 12, s. 894–902

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt.: *Określanie ilościowego składu mineralnego skał metodą Rietvelda*. Praca INiG na zlecenie MNiSW; nr archiwalny: DK-4100/56/12, nr zlecenia: 56/SW/12.

Literatura

- [1] Bergmann J., Friedel P., Kleeberg R.: *BGMN – a new fundamental parameters based Rietveld program for laboratory X-ray sources, it's use in quantitative analysis and structure investigations*. Commission of Powder Diffraction, International Union of Crystallography CPD Newsletters 1998, no. 20, pp. 5–8.
- [2] Eberl D.: *User's guide to RockJock – a program for determining quantitative mineralogy from powder X-ray diffraction data*. Open – File Report 03-78, U.S. Geological Survey. Boulder, Colorado 2003.
- [3] Hahn Theo ed.: *International Tables for Crystallography, Volume A: Space Group Symmetry A (5th ed.)*. Berlin, New York: Springer-Verlag 2002.
- [4] Omotoso O. et al.: *Some successful approaches to quantitative mineral analysis as revealed by the 3rd Reynolds cup contest*. Clays and Clay Minerals 2006, vol. 54 (6), pp. 748–760.
- [5] Rietveld H. M.: *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*. Journal of Applied Crystallography 1969, vol. 2, pp. 65–71.
- [6] Srodon J. et al.: *Quantitative X-ray diffraction analysis of clay-bearing rocks from random preparations*. Clays and Clay Minerals 2001, vol. 49, pp. 514–528.
- [7] Taylor C. J., Hinczak I.: *Rietveld made easy: a practical guide to the understanding of the method and successful phase quantifications*. Published by Sietronics Pty Limited. Australia 2006.



Dr Sylwia KOWALSKA
 Adiunkt w Zakładzie Geofizyki Wiertniczej.
 Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
 ul. Lubicz 25A
 31-503 Kraków
 E-mail: sylwia.kowalska@inig.pl