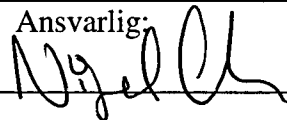


NGU Rapport 2000.061

Mineralkarakterisering -Kvantitativ XRD,  
eksempel Engebøfjellet eklogitt-forekomst

Rapport nr.: 2000.061		ISSN 0800-3416	Gradering: Åpen
Tittel: Bruk av XRD i kvantitative mineralbestemmelser - Eksempel Engebøfjellet.			
Forfatter: A.Grimstvedt og A.Korneliussen		Oppdragsgiver: NGU	
Fylke: Sogn og Fjordane		Kommune: Naustdal	
Kartblad (M=1:250.000) Florø		Kartbladnr. og -navn (M=1:50.000) 1117.1 Dale	
Forekomstens navn og koordinater:		Sidetall: 43	Pris: kr 130,-
		Kartbilag: 0	
Feltarbeid utført:	Rapportdato: 30.10.2000	Prosjektnr.: 279301	Ansvarlig: 
<p><b>Sammendrag:</b></p> <p>Mange mineralforekomster er påvirket av sekundære, ofte uønskede, metamorfe prosesser. Ofte vil det være ønskelig å kartlegge utbredelsen av slike mineralogiske variasjoner i forekomsten, enten fordi disse kan ha stor innvirkning på bergartens/malmens oppredningsegenskaper og dermed påvirker utvinningsgraden, eller at det forårsaker kvalitetsvariasjoner i mineralproduktet. I slike tilfeller vil det være viktig for bedriften å ha god oversikt over de mineralogiske variasjoner i forekomsten.</p> <p>XRD har et betydelig anvendelsespotensiale for undersøkelse av kvantitative såvel som kvalitative mineralogiske variasjoner i en mineralforekomst, særlig gjelder dette variasjoner som er vanskelige å kartlegge med tradisjonelle metoder.</p> <p>Metodens store fortrinn er: (1) Den er ekstremt følsom for mineralogiske variasjoner i et prøveserie. (2) Den kan anvendes på et prøvemateriale som i utgangspunktet kan ha en hvilken som helst størrelse, forutsatt at den pulverprøven som analyseres er et representativt utsnitt fra originalprøven. Dette betyr at en for eksempel kan benytte kjerneprøver av en hvilken som helst størrelse som knuses og splittes ned til en representativ, hensiktsmessig underprøve for selve analysen.</p> <p>Denne rapporten er en dokumentasjon av egnetheten av XRD til kvantitative mineralbestemmelser, hvor en har benyttet prøvemateriale fra Engebøfjellet rutil/eklogitt-forekomst i Sogn og Fjordane. Det teoretiske grunnlaget og utarbeidelse av kalibreringskurver på basis av mineralstandarder blir detaljert beskrevet, og det dokumenteres at nøyaktigheten i bestemmelsen er relativt bra forutsatt at en benytter egnede mineralstandarder.</p>			
Emneord: XRD	Kvantitativ analyse	eklogitt	
fagrapport	Industrimineraler	Malm	

# INNHold

<b>1.</b>	<b>INNLEDNING .....</b>	<b>5</b>
<b>2.</b>	<b>ENGEBØFJELLET EKLOGITTFOREKOMST .....</b>	<b>7</b>
<b>3.</b>	<b>KVALITATIV XRD-ANALYSE.....</b>	<b>12</b>
3.1	BAKGRUNN .....	12
3.2	PRØVEPREPARERING .....	12
3.2.1	<i>Mineralstandarder laget fra eklogitt fra Engebøfjellet .....</i>	<i>12</i>
3.3	XRD-ANALYSEBETINGELSER .....	13
3.3.1	<i>Felles oppsett.....</i>	<i>13</i>
3.3.2	<i>Kvantitative program ("peak jump").....</i>	<i>14</i>
3.4	VURDERING AV RESPONS (ANALYSELINJER, ANALYSEMETODIKK M.M) FOR BRUK TIL KALIBRERING.....	17
3.4.1	<i>Analysemetodikk.....</i>	<i>17</i>
3.5	REGRESJONSANALYSE (KALIBRERING).....	21
3.5.1	<i>Alternativ 1 : Ingen korreksjoner, ordinær regresjon(OLS).....</i>	<i>21</i>
3.5.2	<i>Alternativ 2: Matrisekorreksjoner, veid regresjon, justerte konsentrasjoner m.m. (WLS-<math>\alpha</math>-korr.) ...</i>	<i>24</i>
3.5.3	<i>Beregning av konsentrasjon i ukjente .....</i>	<i>31</i>
3.5.4	<i>Alternativ 3 : PLS2.....</i>	<i>33</i>
3.5.5	<i>Oppsummering av kalibreringer .....</i>	<i>35</i>
3.5.6	<i>Diskusjon.....</i>	<i>37</i>
3.6	FEILKILDER .....	37
3.7	VIDERE ARBEID / FORBEDRINGSPOTENSIALE .....	38
<b>4.</b>	<b>RESULTATENE SETT I FORHOLD TIL ENGEBØFJELL-FOREKOMSTEN .....</b>	<b>39</b>
<b>5.</b>	<b>KONKLUSJON .....</b>	<b>41</b>
<b>6.</b>	<b>REFERANSER .....</b>	<b>43</b>

## Figurer

Figur 1: Geologisk kart over Førdefjord-området (etter Korneliussen m.fl. 2000). .....	6
Figur 2: Geologisk kart over Engebøfjellet (etter Korneliussen m.fl. 1998). .....	8
Figur 3: Mikrofotografier av eklogitt, Engebøfjellet .....	9
Figur 4: P/T-utvikling, Engebøfjellet. ....	10
Figur 5: XRD-diagrammer for standarder og prøver.....	15
Figur 6: Plott som viser mineralinnholdet i prøvene sett i forhold til hverandre. ....	16
Figur 7: Utsnitt diffraktogrammer, amfibol-topp.....	20
Figur 8: Utsnitt diffraktogrammer, pyroksen-topp .....	20
Figur 9: Utsnitt diffraktogrammer, pyroksen-topp .....	21
Figur 10: Kalibreringskurve granat basert på ordinær regresjon og ingen korreksjoner .....	22
Figur 11: alibreringskurve Pyroksen basert på ordinær regresjon og ingen korreksjoner .....	23
Figur 12: Kalibreringskurve. Amfibol basert på ordinær regresjon og ingen korreksjoner .....	24
Figur 13: Kalibreringskurve for granat basert på veid regresjon. ....	29
Figur 14: Kalibreringskurve for pyroksen basert på veid regresjon. ....	30
Figur 15: Kalibreringskurve for amfibol basert på veid regresjon. ....	31
Figur 16: Plott av predikert vs. referanseverdi ved PLS2-regresjon (lnx).....	34
Figur 17: Plott av predikert vs. referanseverdi ved PLS2-regresjon (lnx).....	34
Figur 18: Plott av predikert vs. referanseverdi ved PLS2-regresjon (lnx).....	35

## Tabeller

Tabell 1: XRD-analyserte borkjerneprøver fra Engebøfjellet. ....	10
Tabell 2: Borkjerneprøvenes kjemiske sammensetning. ....	11
Tabell 3: Oversikt, preparering av standarder. ....	13
Tabell 4: Diffraktometeroppsett .....	13
Tabell 5: Oppsett kvantitative program (peak height). ....	14
Tabell 6: Oppsett kvantitative program (peak area). ....	14
Tabell 7: Korrelasjonsmatrise for intensitetsdata og konsentrasjon for amfibol, granat og pyroksen. ....	18
Tabell 8: Intensitetsdata (v.b.a. "Fit Profile") for amfibol for 3 ulike analyselinjer. ....	18
Tabell 9: Regresjonsstatistikk for amfibol.....	19
Tabell 10: Variansanalyser for amfibol. ....	19
Tabell 11: Regresjonsanalyse granat (ordinær regresjon). ....	22
Tabell 12: Regresjonsanalyse pyroksen (ordinær regresjon).....	23
Tabell 13: Regresjonsanalyse amfibol (ordinær regresjon).....	24
Tabell 14: Korrigerte konsentrasjoner i mineralkonsentratene.....	25
Tabell 15: Korrigerte konsentrasjoner i kalibreringsstandardene.....	25
Tabell 16: Beregnet masseabsorpsjonskoeffisienter for Cu $K_{\alpha}$ -stråling .....	27
Tabell 17 : Kalibrerings inndata og resultat av regresjonsanalyse (veid regresjon) for granat. ....	29
Tabell 18: Kalibrerings inndata og resultat av regresjonsanalyse (veid regresjon) forpyroksen. ....	30
Tabell 19: Kalibrerings inndata og resultat av regresjonsanalyse (veid regresjon) for amfibol. ....	31
Tabell 20: Beregnet konsentrasjoner basert på WLS- $\alpha_{kor}$ . kalibreringermodell.....	32
Tabell 21: Predikert vs. referanse konsentrasjon for granat fra de 4 ulike kalibreringene. ....	36
Tabell 22: Predikert vs. referanse konsentrasjon for Pyroksen fra de 4 ulike kalibreringene.....	36
Tabell 23: Predikert vs. referanse konsentrasjon for amfibol fra de 4 ulike kalibreringene. ....	37

# 1. Innledning

Den tradisjonelle metoden til å bestemme mengden av ett eller flere mineraler i en bergart eller mineralkonsentrat er å bestemme arealinnholdet av mineralet i tynnslip ved punkttelling, såkalt modalanalyse. En annen metode er å analysere elementfordelingen ved elektronmikroskop eller elektronmikrosonde, og deretter ved elektronisk bildebehandling bestemme arealinnholdet av de ulike mineraler i preparatet. I de senere år har denne siste metoden fått betydelig anvendelse, og tradisjonell modalanalyse blir i stadig mindre grad benyttet. Kvantitativ bestemmelse av mineralinnhold basert på tynnslip fungerer bra for homogene bergarter, men er lite egnet for inhomogene bergarter hvor det vil være nødvendig med kanskje flere 10-talls tynnslip av enkeltprøver for å komme fram til tilfredsstillende gjennomsnittsverdier. Det er derfor behov for en metode som kan bestemme mineralinnholdet i utsplittede pulverpreparater av representative bergartsprøver, slik at én enkeltanalyse er tilstrekkelig for en bestemmelse som etter tradisjonelle metoder kanskje vil kreve et stort antall enkeltbestemmelser. En aktuell metode i denne sammenheng er XRD. Kvantitativ mineralbestemmelse ved XRD er en gammel metode som er blitt anvendt ved flere anledninger ved NGU i årenes løp, men graden av vellykkethet har variert en god del fordi metoden har en rekke feilkilder.

Formålet med denne undersøkelsen er (1) å dokumentere hvilke muligheter en kvantitativ XRD-analyse gir mhp. nøyaktighet, presisjon etc. hvor dette baseres på en systematisk test av standarder med kjent mineralinnhold, og (2) skissere hvilke videre anvendelsesmuligheter som er aktuelle. En har valgt å gjøre denne XRD-testen på prøvemateriale fra Engebøfjellet eklogittforekomst i Naustdal kommune fordi den er inhomogen når det gjelder innhold av hovedmineraler, med markante variasjoner i cm-dm-m skala, og fordi forekomsten er relativt grundig undersøkt slik at de mineralogiske variasjoner som vil gjenspeiles i XRD-analysene lett kan settes inn i den geologiske sammenhengen.

# Geological map of the Førdefjord area

N

## BASEMENT ROCKS

### Strongly deformed and retrograded rocks

- Mica schist
- Blastomylonitic schist

### Hegreneset complex

- Eclogite
- Anorthosite
- Eclogite, amphibolite, meta-gabbro and grey gneiss, undiff.

### Helle complex

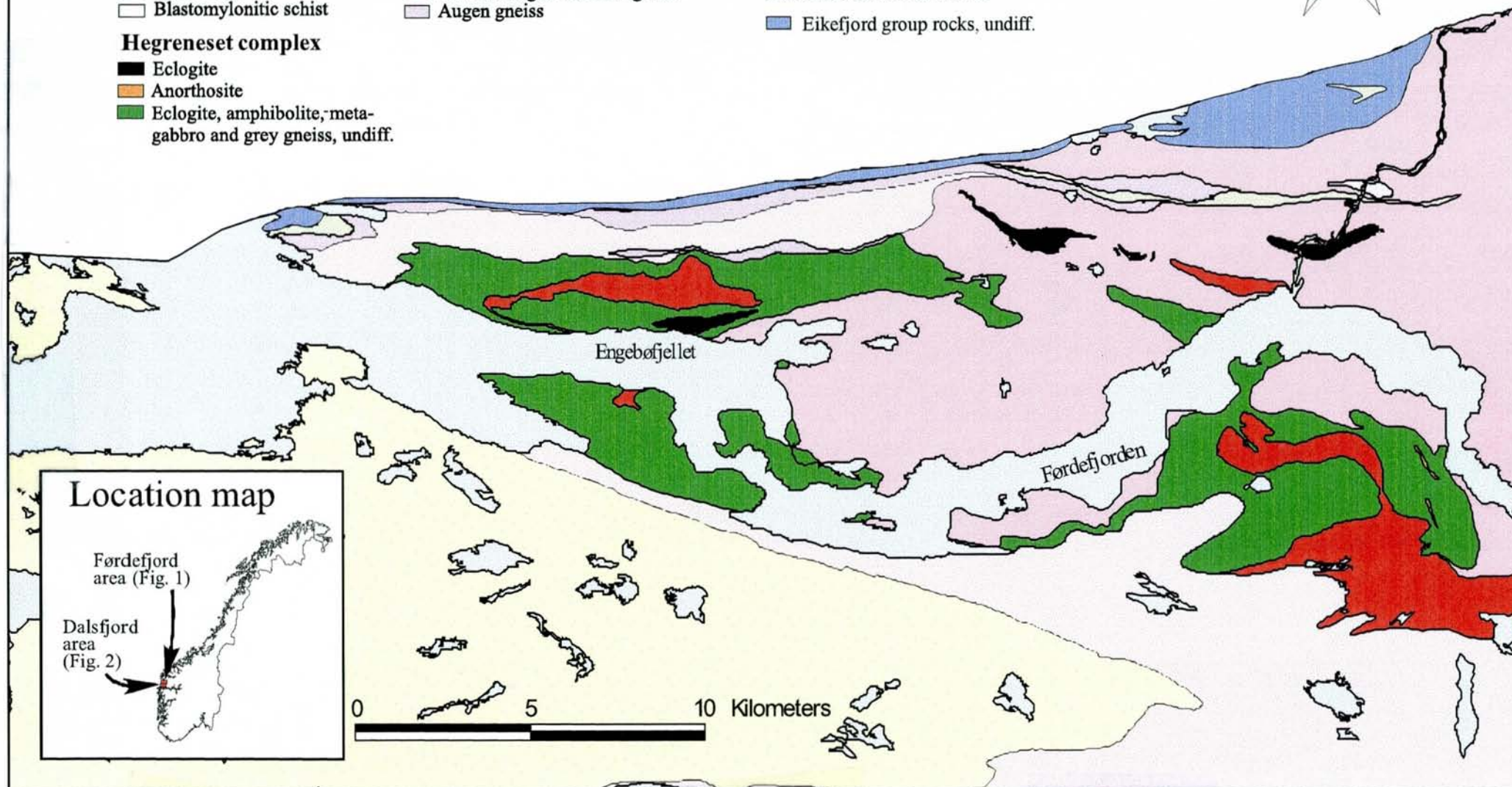
- Granitic orthogneiss
- Granitic to granodioritic gneiss
- Augen gneiss

## UPPER PLATE

- Undiff. sedimentary, volcanic and intrusive rocks

## EIKEFJORD GROUP

- Eikefjord group rocks, undiff.



Figur 1: Geologisk kart over Førdefjord-området (etter Korneliussen m.fl. 2000).

## 2. Engebøfjellet eklogittforekomst

Detaljert beskrivelse av geologien i Engebøfjellet finnes i Korneliussen m.fl. (1998).

Engebøfjellet eklogittforekomst ligger på nordsiden av Førdefjorden (Fig. 1) i Naustdal kommune. Fig. 2 gir en forenklet geologisk framstilling av forekomsten. Engebøfjellet har i de senere år vært gjenstand for omfattende undersøkelser m.h.p. rutil i regi av det amerikanske kjemiselskapet DuPont og det tidligere DuPont-eide oljeselskapet Norske Conoco A/S, i samarbeide med det lokale selskapet Fjord Blokk og NGU. Bakgrunnen for denne aktiviteten er DuPonts behov for rutilråvare til selskapets titanpigmentproduksjon. Forekomsten har gjennomgått en omfattende og komplisert deformasjonshistorie som gjenspeiles i et markant foldemønster, som i grove trekk framgår av det geologiske kartet over forekomsten (Fig. 2).

Engebøfjell-eklogitten inneholder hovedmineralene granat, omfasittisk klinopyroksen og amfibol av barroisittisk til aktinolittisk sammensetning. Andre vanlige mineraler er lys glimmer (fengitt), klinozoisitt, kvarts, dolomitt, rutil, ilmenitt, titanitt og svovelkis. Retrograderte eklogittvarianter inneholder hornblende, og i noen tilfeller også kloritt og epidot.

Forekomsten representerer en prekambrisk titanium-anrikt gabbroid bergart som ble omdannet til eklogitt i forbindelse med den kaledonske høytrykksmetamorfose for ca. 400 millioner år siden. Fig. 4 viser i grove trekk den kaledonske metamorfe utviklingen, hvor følgende hovedtrinn har relevans for den mineralogiske sammensetningen: (1) Overgang fra epidot-amfibolittfacies til eklogitt-facies metamorfose hvor eklogittfacies mineralselskapet dannes. (2) Forekomsten har under eklogitt-facies perioden vært gjenstand for deformasjonsbevegelser hvor strukturelle svakhetssoner har vært kanaler for løsninger som, kombinert med endringer i trykk/temperaturforholdene, har forårsaket tildels betydelige mineralogiske endringer. Figur 2 og 3 gir eksempler på eklogittvarianter dannet under denne perioden, med tildels sterkt varierende innhold av granat, omfasitt, amfiboler, kvarts, dolomitt, m.m. (3) Amfibolitt-facies mineralomvandling er karakteristisk langs tynne sprekkesoner som gjennomsetter forekomsten (bilde (4) i Fig. 2). Tettheten av disse retrograde soner varierer meget. Stort sett er mengden av amfibolittisert eklogitt beskjedent (under 10%), men kan i visse deler av forekomsten komme opp i over 50%. (4) Den siste retrograde begivenhet er en grønnskifer-facies metamorfose med dannelse av kloritt og epidot langs sene sprekkesoner, i mange tilfeller sannsynligvis som en reaktivering av amfibolitt-facies sprekker.

Nærmere informasjon om karakteren til de prøver som er analysert ved XRD framgår av tabell 1 og 2



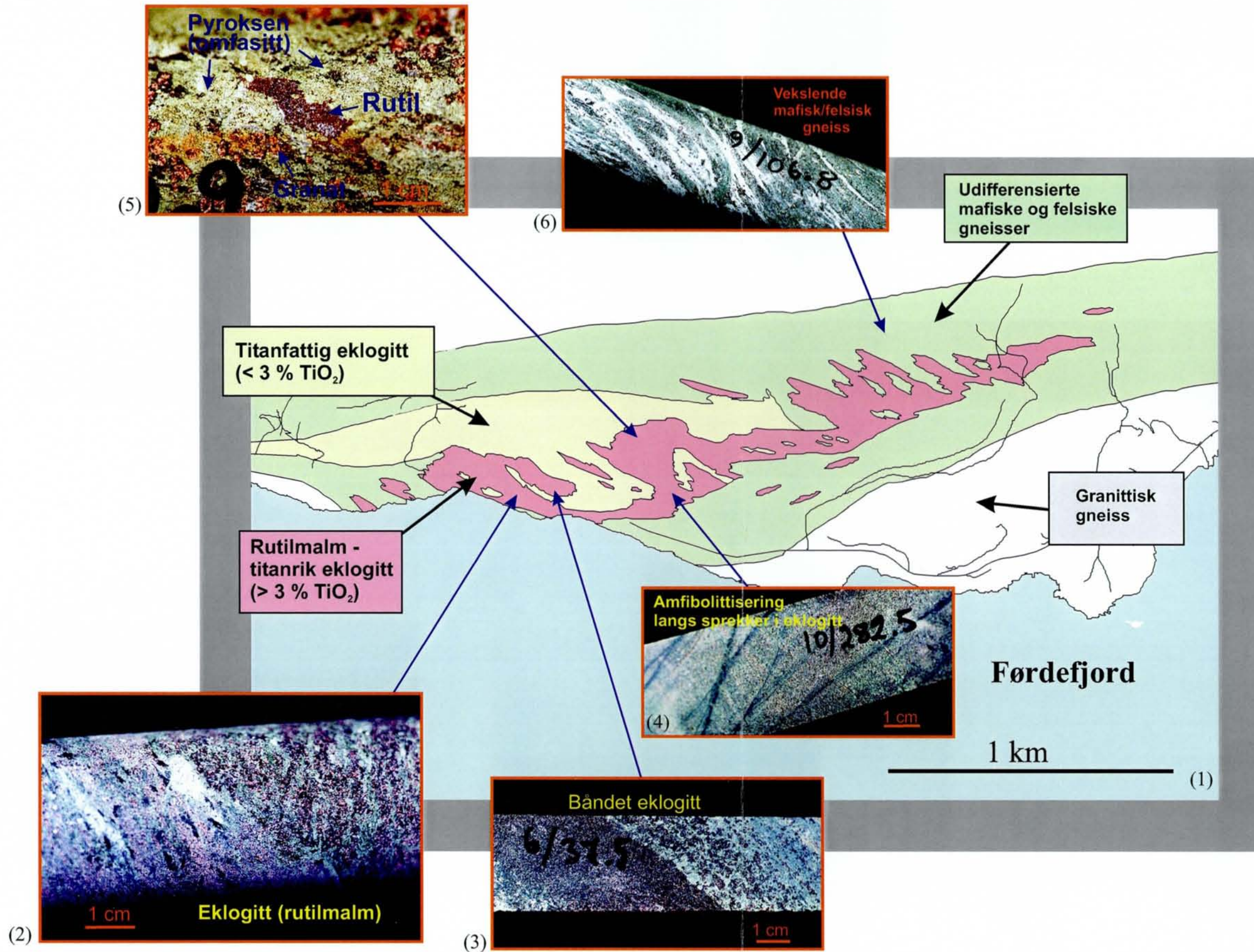


Fig 2: Forenklet geologisk kart over Engebøfjellet rutil/eklogittforekomst og fotografier av borkjerneprøver som viser forskjellige eklogitt-varianter. Kartet viser hvordan rutil-malmen opptrer i forhold til de omliggende bergarter. Fotografiene (2) og (3) viser båndede eklogitt-varianter. Fotografi (4) er av en relativt massiv eklogitt som gjennomskjæres av mørke sprekker, hvor eklogitten er omvandlet til amfibolitt langs sprekkene. Fotografi (5) viser et stort rutilkorn som ligger i en pyroksen (omfasitt)-åre i eklogitt. Fotografi (6) er av en vekslende mafisk/ felsisk sidebergart til Engebøfjellforekomsten.



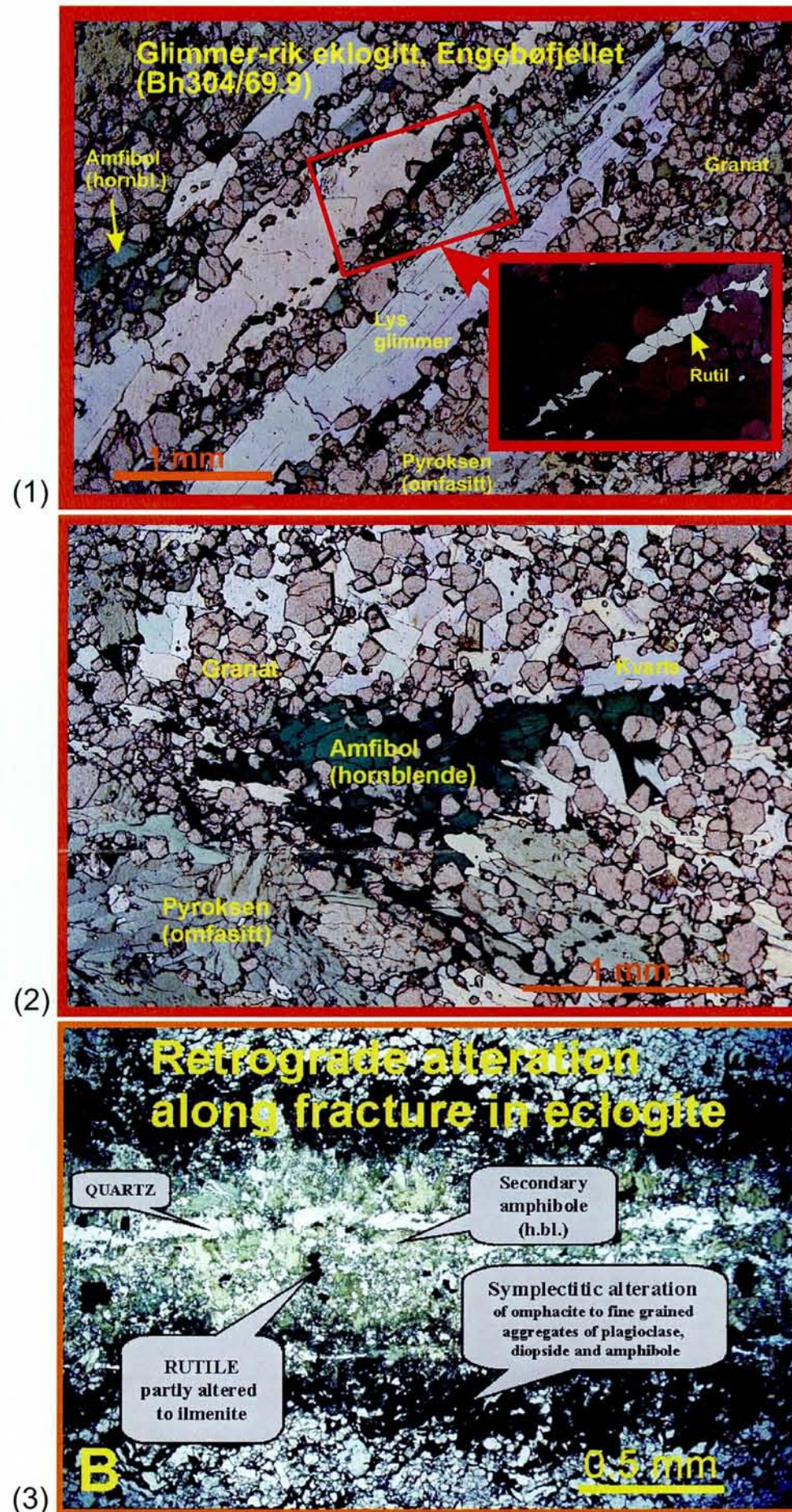
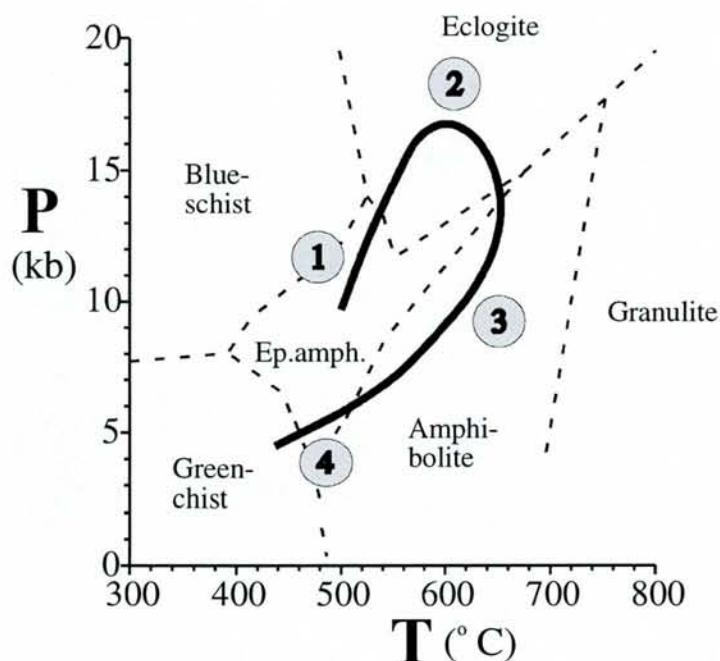


Fig 3: Mikrofotografier av tre eklogitt-varanter fra Engebøfjellet. Det øverste bildet er av en glimmer-rik eklogitt med granat, amfibol og pyroksen som de øvrige hovedminereler. Det midtre bildet viser en kvartsrik eklogitt med karakteristiske store, porfyroblastiske amfiboler (aktinolitisk hornblende), mens det nederste bildet viser omvandling (amfibolitisering) av eklogitt langs en åre (sprekk).





Figur 4: P/T-utvikling, Engebøfjellet. Basert på P-T kurven for en eklogitt i Naustdal 15 km øst for Engebøfjellet (Krogh 1980).

Tabell 1: XRD-analyserte borkjerneprøver fra Engebøfjellet. Prøvene representerer 10m lange borkjerner som tidligere er analysert på hovedelementer (XRF) og rutil (XRF/ICP analyseprosedyre).

Prøve (Bh/fra-til i m)	Prøvebeskrivelse
110/170-180	Eklogitt med amfibolittisering i tynne sprekker og mer diffust i noen dm-mektige soner. Tynne kvartsårer.
111/330-340	Heterogen eklogitt
112/180-190	Eklogitt
112/260-270	Eklogitt
113/170-180	Relativt homogen eklogitt.
114/100-110	Retrogradert (amfibolittisert) eklogitt.
13/182-183	Relativt heterogen eklogitt med markant amfibolittisering i tynne soner.
2/165-170	Relativt heterogen eklogitt med spredte kvarts-årer og tynne sprekker med retrograd omvandling (amfibolittisering). Noen opp til 1 dm mektige soner med markant amfibolittisering.
2/200-205	Relativt heterogen eklogitt med amfibolittisering i tynne sprekker og i diffuse partier. Spredte kvartsårer.
211/130-140	Relativt homogen eklogitt. Diffus amfibolittisering.
211/210-220	Eklogitt med sterkt vekslende grad av amfibolittisering i tynne sprekker så vel som i dm-mektige soner. Noen kvartsårer.
211/410-420	Heterogen eklogitt med varierende grad av amfibolittisering langs tynne sprekker og i diffuse soner. Tynne kvartsårer.
302/190-200	Eklogitt
4/75-77	Massiv (relativt homogen) eklogitt med amfibolittisering langs tynne sprekker. Noen tynne kvartsårer

Tabell 2: Borkjerneprøvenes innhold av hovedelementer (XRF-analyse), beregnet rutilmengde \* og magnetisk susceptibilitet\*\*

Sample	Prøve- lengde	% SiO <sub>2</sub>	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% TiO <sub>2</sub>	% MgO	% CaO	% Na <sub>2</sub> O	% K <sub>2</sub> O	% MnO	% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	% LOI	% Sum	% Rutil	MagSusc (x 1000)
110/170-180	10 m	43.95	12.66	17.26	4.95	5.99	10.12	2.46	0.33	0.20	0.09	0.07	98.07	4.77	7.98
111/330-340	10 m	46.07	13.78	16.33	4.26	5.31	9.19	2.74	0.47	0.19	0.11	0.54	99.00	4.09	0.60
112/180-190	10 m	44.11	13.22	17.20	4.97	5.99	9.87	2.38	0.38	0.20	0.09	0.46	98.87	4.81	0.30
112/260-270	10 m	46.78	14.09	16.19	2.41	5.89	9.60	2.55	0.40	0.16	0.09	0.60	98.78	1.83	0.72
113/170-180	10 m	47.44	11.66	17.86	3.90	4.04	8.32	2.70	0.88	0.24	1.21	0.22	98.48	2.92	2.29
114/100-110	10 m	47.27	11.68	17.87	3.85	4.01	8.19	2.88	0.51	0.21	1.22	0.74	98.42	2.13	6.72
13/182-183	1 m	43.40	13.72	17.44	5.10	5.26	9.85	2.05	0.45	0.20	0.07		98.26	4.95	4.50
2/165-170	5 m	44.56	13.15	18.02	5.05	5.22	9.76	2.30	0.40	0.21	0.15	0.01	98.83	4.90	2.83
2/200-205	5 m	42.59	13.38	18.31	3.52	4.30	9.50	2.23	0.52	0.25	1.51	0.10	96.22	3.14	8.53
211/130-140	10 m	47.56	11.49	17.77	3.80	4.00	7.89	2.44	1.05	0.25	1.20	0.73	98.19	2.02	4.73
211/210-220	10 m	44.84	13.64	16.92	4.34	5.26	9.63	2.64	0.38	0.21	0.14	0.30	98.30	3.90	5.68
211/410-420	10 m	44.34	13.29	17.08	4.31	6.06	9.88	2.35	0.43	0.21	0.12	0.65	98.71	3.40	1.17
302/190-200	10 m	43.53	12.96	17.69	5.06	6.31	10.19	2.29	0.21	0.21	0.10	0.22	98.76	4.84	1.63
4/75-77	2 m	43.12	13.99	17.98	5.09	5.36	9.81	2.11	0.43	0.21	0.08	0.95	99.13	4.91	0.95

\* Differansen mellom TiO<sub>2</sub> bestemt med XRF (TiO<sub>2</sub>-totalt) og TiO<sub>2</sub> bestemt med ICP (TiO<sub>2</sub> syreløselig).

\*\* Tallet for magnetisk susceptibilitet (SI-enheter) representerer et gjennomsnitt av en rekke enkeltmålinger direkte på kjernen med en håndholdt susceptibilitetsmåler.

## 3. Kvalitativ XRD-analyse

### 3.1 Bakgrunn

Bruk av XRD til kvantitative analyser har lenge vært en aktuell metodikk, men anvendelsene har vært relativt begrenset, og ofte knyttet til spesielle problemstillinger eller av semikvantitativ art. Hovedårsaken til dette er nok de komplekse problemstillingene som bruken av XRD innbefatter. Dette kan for eksempel være tilgjengelige eller egnede standarder/referansematerialer, matriseeffekter, linjeoverlapp, partikkeleffekter, vanskelighet med å oppnå tilfeldig (random) orienterte prøver etc. For selve analysemetodikken kan en velge en rekke alternative metoder, som for eksempel:

- (a) Ekstern standard
- (b) Intern standard
- (c) "Absorption-diffraction"
- (d) Standard addisjon eller "spiking"
- (e) "Full-pattern fitting"

Av disse er metode (d) mest anvendt. For alle metodene er prøveprepareringen viktig, hvor det blant annet er viktig å kunne redusere feil knyttet til partikkeleffekter, foretrukket orientering og mikroabsorpsjon. For de fleste metodene er det også avgjørende å ha gode standarder/referansematerialer til kalibrering. Eksempelvis er det ofte at én standard fra en mineralgruppe ikke er anvendbar for andre mineraler i samme gruppe, da for eksempel variasjoner i elementforhold kan påvirke såvel posisjon for analyselinje som relativ intensitet.

### 3.2 Prøvepreparering

Utgangspunktet for analysene var 3 mineralkonsentrater av h.h.v. granat, pyroksen og amfibol. Disse forelå i mengder på ca. 3-5 gram. Nødvendig mengde materiale for preparering i standard prøveholder for pulverprep. er ca. 1 gram. Hver av mineralkonsentratene ble først møllet i agatmølle i ca 25 sekunder. Mineralkonsentratene ble så analysert med et standard scan på XRD. Med utgangspunkt i mineralkonsentratene ble det laget 7 standarder med varierende innhold av de ulike mineraler. De resulterende vektfraksjoner samt de benyttede innvekter av de ulike mineralkonsentratene er gitt i tabell 3. Etter innvekt ble prøvene homogenisert/blandet i en Spex MixerMill i ca. 5 min. før de ble preparert i en standard XRD-prøveholder for pulverpreparater ("back loading").

#### 3.2.1 Mineralstandarder laget fra eklogitt fra Engebøfjellet

Som tidligere nevnt er en av problemstillingene ved kvantifisering å ha egnet kalibreringsmateriale. I dette tilfellet ble det separert ut mineralkonsentrater (granat, pyroksen og amfibol) fra den aktuelle forekomst. Med denne fremgangsmåten oppnås det



kalibreringsmateriale med mineraler (struktur og elementkonsentrasjon) som er i samsvar med mineralene i den aktuelle forekomst.

Tabell 3: Oversikt over preparering av standarder.

Resultatfil henviser til filnavn på xrd-scan.

Prøve ID	Granat	Pyroksen	Amfibol	Granat	Pyroksen	Amfibol	Tot.vekt	Resultatfil
	Vekt%	Vekt%	Vekt%	Innvekt (gr)	Innvekt (gr)	Innvekt (gr)	gr	
Gr <sub>20</sub> Py <sub>20</sub> Am <sub>60</sub>	20	20	60	0.2200	0.2200	0.6600	1.10	9821104
Gr <sub>40</sub> Py <sub>20</sub> Am <sub>40</sub>	40	20	40	0.4400	0.2200	0.4400	1.10	9821105
Gr <sub>60</sub> Py <sub>20</sub> Am <sub>20</sub>	60	20	20	0.6600	0.2200	0.2200	1.10	9821106
Gr <sub>20</sub> Py <sub>40</sub> Am <sub>40</sub>	20	40	40	0.2200	0.4400	0.4400	1.10	9821107
Gr <sub>20</sub> Py <sub>60</sub> Am <sub>20</sub>	20	60	20	0.2200	0.6600	0.2200	1.10	9821108
Gr <sub>10</sub> Py <sub>60</sub> Am <sub>30</sub>	10	60	30	0.1100	0.6600	0.3300	1.10	9821109
Gr <sub>10</sub> Py <sub>30</sub> Am <sub>60</sub>	10	30	60	0.1100	0.3300	0.6600	1.10	9821110

### 3.3 XRD-analysebetingelser

Standardprøvene ble kjørt på XRD etter 3 ulike metoder :

1. normalt kontinuerlig scan fra 3 til 70 °2θ
2. kvantitativt program basert på "peak height", dvs. kun måling på utvalgte posisjoner/topper i 100 sekunder samt utvalgte bakgrunnsposisjoner .
3. kvantitativt program basert på integrert areal, dvs. kun måling på utvalgte topper i ca. 100 s, hvor det utføres et step-scan over toppen i tillegg til måling ved gitte bakgrunnsposisjoner.

#### 3.3.1 Felles oppsett

Diffraktometer type: Philips X'Pert MPD PW3050/θ-θ

Tabell 4: Diffraktometeroppsett

Generator/Røntgenrør	Primær optikk	Sekundær optikk	Detektor (PHD)
Anode: Cu Spenning [kV]: 40 Strøm [mA]: 50 Spinner: ON	Soller slit [rad]: 0.02 Divergence slit: AUTOMATIC Irradiated length [mm]: 12.0 Beam mask [mm]: 10	Anti scatter slit [ø]: AUTOMATIC Soller slit [rad]: 0.02	Lower level [%]: 35 Upper level [%]: 70

Normal scan (3-70°2θ)

Step size [°2θ] : 0.040  
Scan time [h:m:s]: 0:55:50  
Time per step [s]: 2.000  
Scan speed [°2θ/s]: 0.020

Receiving slit [mm]: 0.20

### 3.3.2 Kvantitative program ("peak jump")

Tabell 5: Oppsett kvantitative program (peak height).

Receiving slit [mm]: 0.10.

Phase name	Analytical phase	Phase type	Angles [°2θ]	Meas. time [s]	Background angles [°2θ]	Maximum search	Overlap
Glimmer	YES	PEAK	8.8	100	7.8	YES	NO
Amfibol	YES	PEAK	10.55	100	7.8 12	YES	NO
Kvarts	YES	PEAK	20.9	100	20.3	YES	NO
Pyroksen	YES	PEAK	30.08	100	29.2 34	YES	NO
Granat	YES	PEAK	34.57	100	33.6 37	YES	NO

Tabell 6: Oppsett kvantitative program (peak area).

Receiving slit [mm]: 0.1

Phase name	Analytical phase	Phase type	Angles [°2θ]	Meas. time [s]	Background angles [°2θ]	Maximum search	Overlap
Glimmer	YES	AREA	8.35	93.75	8.35 9.1	YES	NO
Amfibol	YES	AREA	10	100	11.5 11	YES	NO
Kvarts	YES	AREA	20.8	75	20.61 20.95	NO	NO
Pyroksen	YES	AREA	29.7	100	29.5 30.2	YES	NO
Granat	YES	AREA	34 34.9	90	34 35	YES	NO



# XRD Engebøfjellet

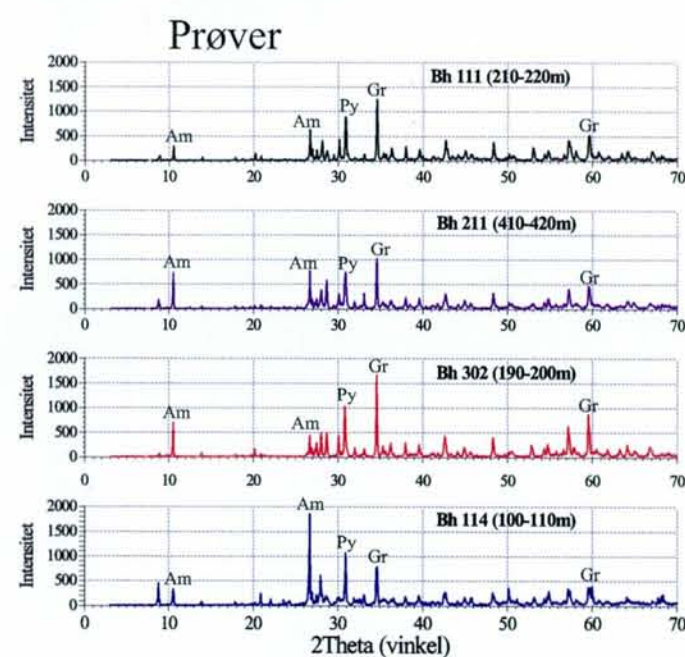
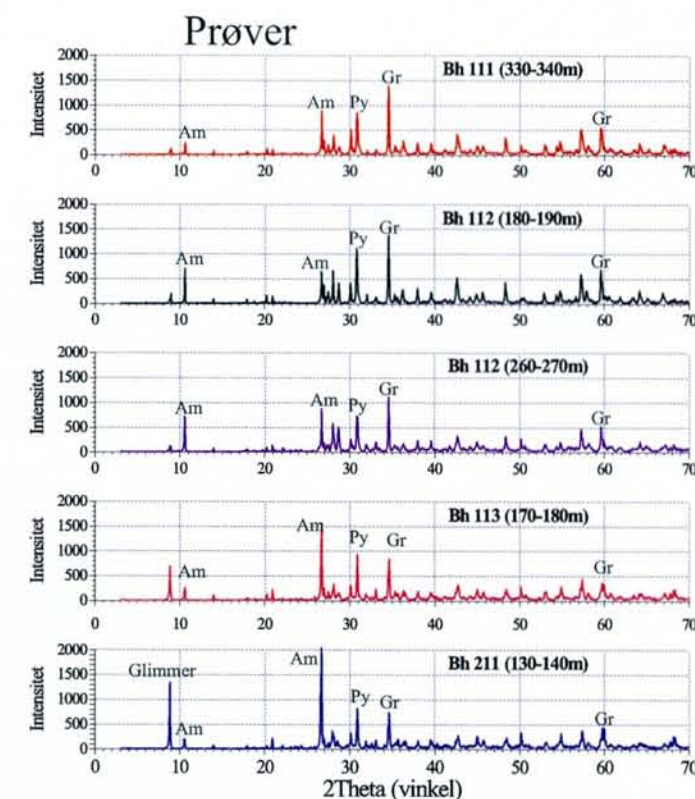
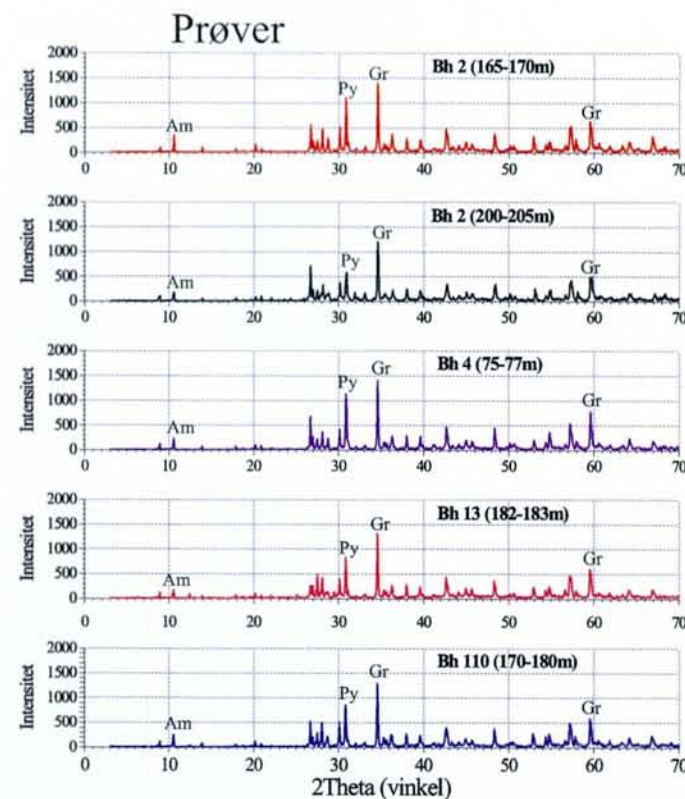
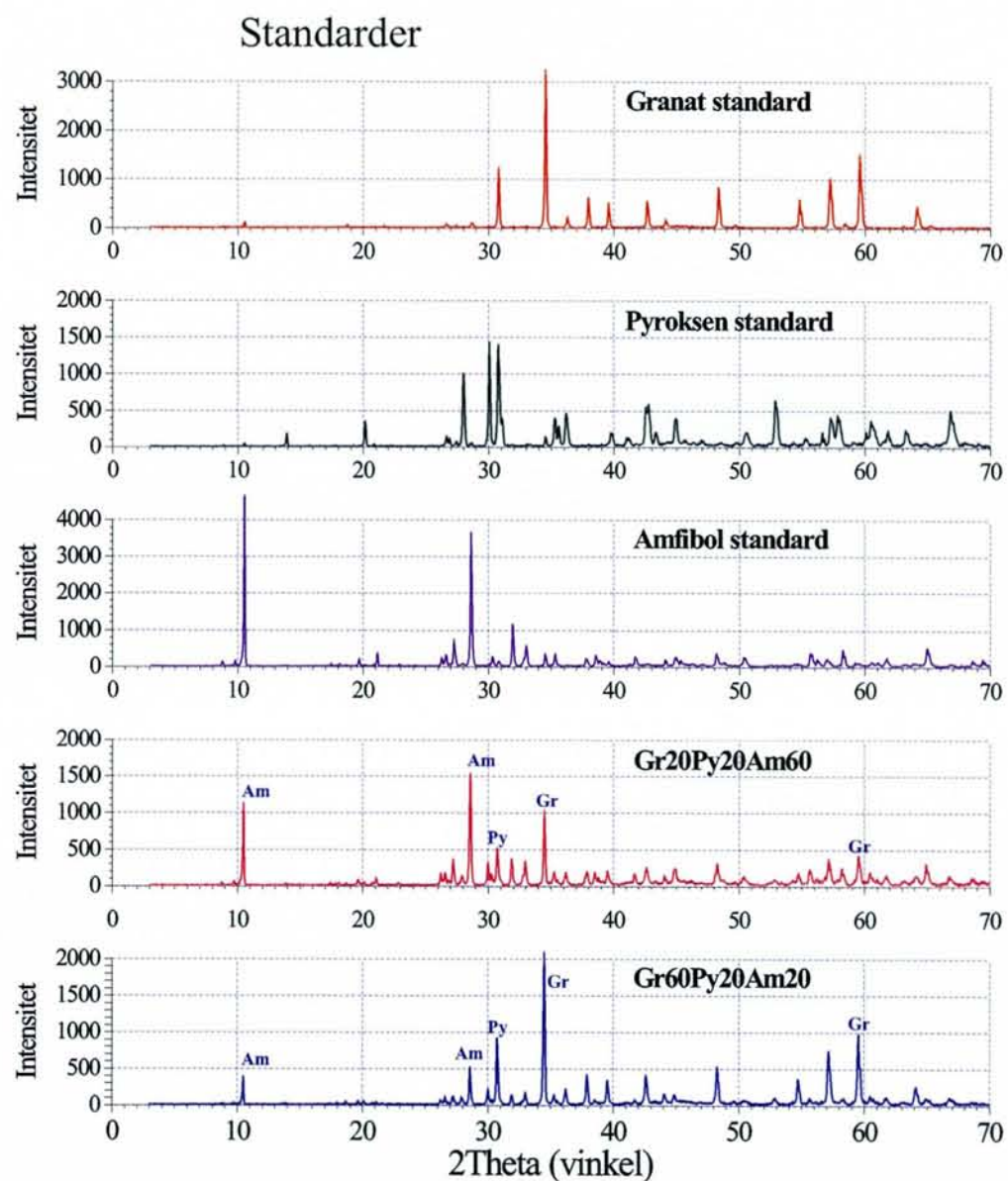


Fig 5: XRD-diagrammer av standarder og analyserte prøver. Hovedmineralene granat, pyroksen og amfibol har karakteristiske topper som går igjen i alle prøvene. Arealet under hver topp, og i mindre grad toppenes maksimale høyde (intensitet), gjenspeiler tilnærmet hvor mye som er til stede av de respektive mineraler.

Kurvene for de blandede standarder Gr20Py20Am60 og Gr60Py20Am20 gjenspeiler bidraget fra de respektive mineraler. Kurveforløpet for prøvene har betydelig likhetstrekk med de sammensatte standarder fordi de inneholder de samme hovedmineraler.

De analyserte prøver er pulver som er et representativt gjennomsnitt av utgangsmaterialet, som i dette tilfellet består av flere meter lange kjerner med til dels sterkt vekslende mineralinnhold. Fotografiene i Fig. 2 og 3 gir et inntrykk av noen av de mineralogiske variasjoner som forekommer.



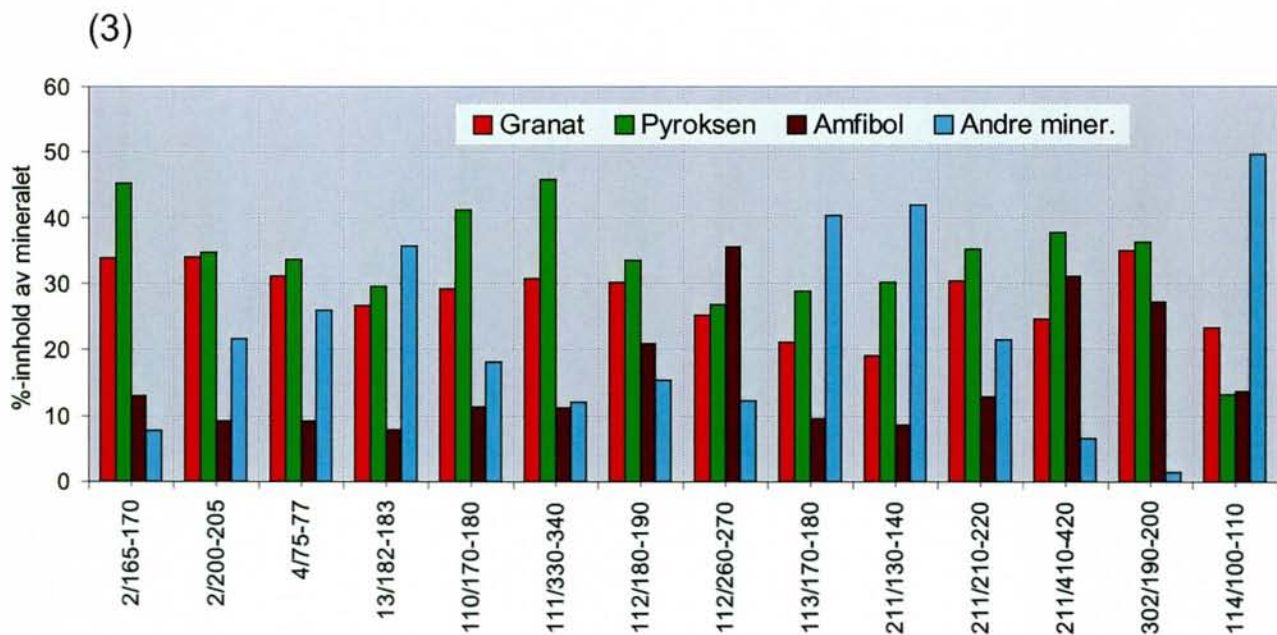
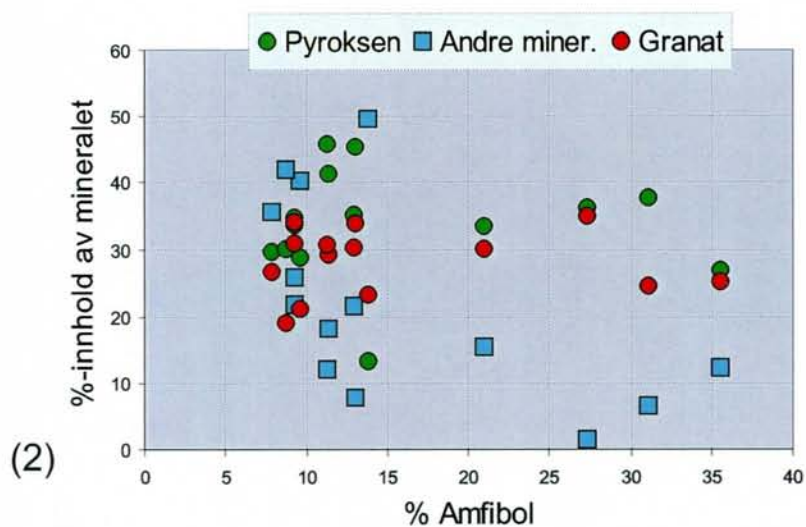
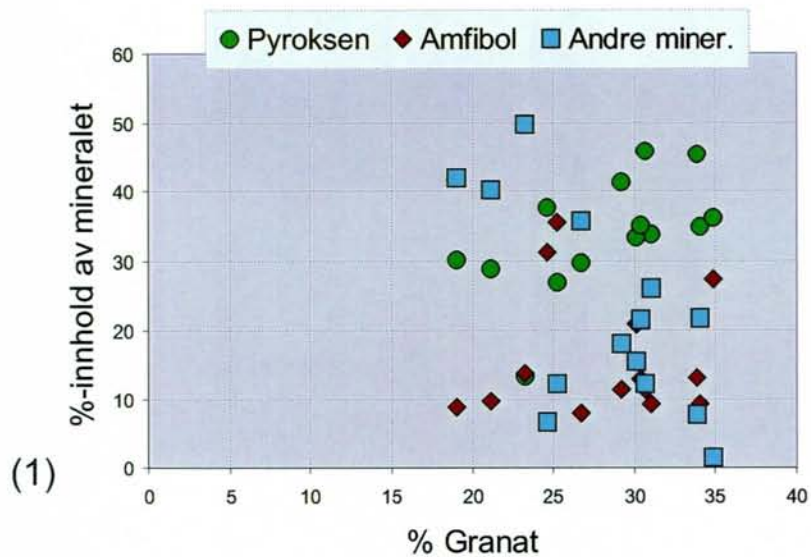


Fig. 6: Plott som viser mineralinnholdet i de XRD-analyserte prøvene. Plott (1) viser % granat i forhold til %-innholdet av pyroksen, amfibol og andre mineraler. Plott (2) viser % amfibol i forhold til %-innholdet av granat, amfibol og andre mineraler. Plott (3) viser mineralinnholdet i de respektive prøver.



## 3.4 Vurdering av respons (analyselinjer, analysemetodikk m.m) for bruk til kalibrering

Ved utvelgelse av analyselinjer for de ulike mineraler er det bl.a. lagt vekt på følgende kriterier :

- Analyselinjen bør være mest mulig fri for overlapp
- Analyselinjen bør gi mest mulig intensitet/tellinger

Ut fra opptakene av de rene mineralkonsentratene ble følgende topper vurdert som anvendbare :

- Granat: 34.5 °2θ
- Pyroksen: 30.0 °2θ
- Amfibol : 10.5 °2θ, 28.7 °2θ, 31.9 °2θ

### 3.4.1 Analysemetodikk

Med utgangspunkt i de ulike oppsettene som prøvene ble kjørt med på XRD ble det vurdert fire ulike metoder for generering av intensitetsdata (responser). Det er her valgt å gruppere disse i to grupper på basis av henholdsvis normalscan og kvantitative scan.

#### Normalscan

Fra et kontinuerlig scan er det her vurdert to måter å generere/beregne intensiteter :

- Topphøyde(intensitet) beregnet direkte v.b.a. "peak search", dvs. høyden på toppen ved den aktuelle analyselinje (NB! må da utføres "peak search" basert på "automatic slit", og ikke "fixed slit")
- Arealbestemmelse ved bruk av "Fit Profile", dvs. tilpasse kurve til aktuell topp og få beregnet totalarealet under toppen. Dette kan til en viss grad også benyttes for å utføre korreksjoner for event. linjeoverlapp. En nærmere beskrivelse av "Fit Profile" kan finnes i Philips PC-APD user guide (1993) og Schreiner & Jenkins (1980).

#### Kvantitative XRD-program

Prøvene ble kjørt med to ulike kvantitative program, som hovedsakelig skiller seg ved at det ene er basert på måling av topphøyden (måler kun i en posisjon pr. topp) mens den andre måler areal (scaner over toppen).

#### Vurdering

Metodikken basert på kvantitative XRD-program og arealbestemmelse var med det valgte oppsettet ikke egnet. Dette på grunn av linjeoverlapp på de valgte bakgrunnsposisjonene som igjen resulterer i for lave intensiteter. Denne metodikken ble derfor ekskludert fra den videre evalueringen.

Tabell 7: Korrelasjonsmatrise for intensitetsdata og konsentrasjon for amfibol, granat og pyroksen.

AMFIBOL				
	Kons. (Amfibol)	Phase net intensity (fra kvant. program)	Height (fra peak search på normalscan)	Total area (v.b.a. Fit profile på normalscan)
Kons. (Amfibol)t	1.00000			
Phase net intensity (fra kvant. Program)	0.87157	1.00000		
Height (fra peak search på normalscandi-data)	0.88960	0.98946	1.00000	
Total area (v.b.a. Fit profile på normalscan)	0.91292	0.98407	0.99765	1.00000
GRANAT				
	Kons. (Granat)	Phase net intensity (fra kvant. program)	Height (fra peak search på normalscan)	Total area (v.b.a. Fit profile på normalscan)
Kons. (Granat)	1.00000			
Phase net intensity (fra kvant. program)	0.98959	1.00000		
Height (fra peak search på normalscandi-data)	0.99280	0.98240	1.00000	
Total area (v.b.a. Fit profile på normalscan)	0.99259	0.97904	0.99930	1.00000
PYROKSEN				
	Kons. (Pyroksen)	Phase net intensity (fra kvant. program)	Height (fra peak search på normalscan)	Total area (v.b.a. Fit profile på normalscan)
Kons. (Pyroksen)	1.00000			
Phase net intensity (fra kvant. program)	0.91657	1.00000		
Height (fra peak search på normalscandi-data)	0.98602	0.96427	1.00000	
Total area (v.b.a. Fit profile på normalscan)	0.99226	0.94651	0.99510	1.00000

For å se hvilke intensitetsdata som var mest korrelerte mot de enkelte konsentrasjoner ble det utført en korrelasjonsanalyse av datasettene for de tre mineralene (i dette tilfellet er det benyttet topp ved ca.  $10.5^\circ 2\theta$  for amfibol). Resultatene er gjengitt i tabell 7. Ut fra resultatene fra korrelasjonsanalysen velges det å benytte intensiteter basert på normalscan og integrert areal v.h.a. "Fit Profile".

For amfibol ble tre analyselinjer funnet aktuelle. Valg av linje ble videre vurdert ved en ordinær regresjonsanalyse med tilhørende variansanalyse. De benyttede analysedata for denne regresjons- og varians-analysen er gitt i tabell 8. Resultatene fra regresjons og variansanalysen er gitt i hhv. tabell 9 og 10.

Tabell 8: Intensitetsdata (v.b.a. "Fit Profile") for amfibol for tre ulike analyselinjer.

Fil	Prøve id	Kons. [%]	$I_{10.5}$	$I_{28.7}$	$I_{31.9}$
9821106	Gr <sub>60</sub> Py <sub>20</sub> Am <sub>20</sub>	20	49.31	85.13	24.69
9821108	Gr <sub>20</sub> Py <sub>60</sub> Am <sub>20</sub>	20	53.11	98.40	17.59
9821109	Gr <sub>10</sub> Py <sub>60</sub> Am <sub>30</sub>	30	78.82	139.89	21.89
9821105	Gr <sub>40</sub> Py <sub>20</sub> Am <sub>40</sub>	40	130.45	200.55	50.34
9821107	Gr <sub>20</sub> Py <sub>40</sub> Am <sub>40</sub>	40	116.00	227.18	43.84
9821104	Gr <sub>20</sub> Py <sub>20</sub> Am <sub>60</sub>	60	154.66	283.61	70.53
9821110	Gr <sub>10</sub> Py <sub>30</sub> Am <sub>60</sub>	60	143.71	277.63	46.84
9821103	Amfibol	100	535.61	605.83	206.92
9821101	Granat		14.28	23.86	3.75
9821102	Pyroksen		6.10	8.66	2.23

Tabell 9: Regresjonsstatistikk for amfibol.

Amfibol (10.5 °2θ)		Amfibol (28.7 °2θ)		Amfibol (31.9 °2θ)	
Regresjonsstatistikk		Regresjonsstatistikk		Regresjonsstatistikk	
Multippel R	0.9284	Multippel R	0.9838	Multippel R	0.9253
R-kvadrat	0.8619	R-kvadrat	0.9678	R-kvadrat	0.8561
Justert R-kvadrat	0.8389	Justert R-kvadrat	0.9624	Justert R-kvadrat	0.8321
Standardfeil	63.353	Standardfeil	32.177	Standardfeil	25.313
Observasjoner	8	Observasjoner	8	Observasjoner	8

Tabell 10: Variansanalyser for amfibol.

Variansanalyse amfibol (10.5 °2θ)					Variansanalyse amfibol (28.7 °2θ)				
	<i>fg</i>	<i>SK</i>	<i>GK</i>	<i>F</i>		<i>fg</i>	<i>SK</i>	<i>GK</i>	<i>F</i>
Regresjon	1	150330	150330	37.46	Regresjon	1	186715	186715	180.34
Avvik	6	24082	4014		Avvik	6	6212	1035	
Totalt	7	174412			Totalt	7	192927		

	<i>Koeffisienter</i>	<i>Standardfeil</i>	<i>t-Stat</i>	<i>P-verdi</i>		<i>Koeffisienter</i>	<i>Standardfeil</i>	<i>t-Stat</i>	<i>P-verdi</i>
Skjæringspunkt	-96.2	47.1	-2.04	0.0874	Skjæringspunkt	-43.2	23.9	-1.80	0.121
Kons.[%]	5.49	0.897	6.12	0.00087	Kons.[%]	6.12	0.456	13.4	1E-05

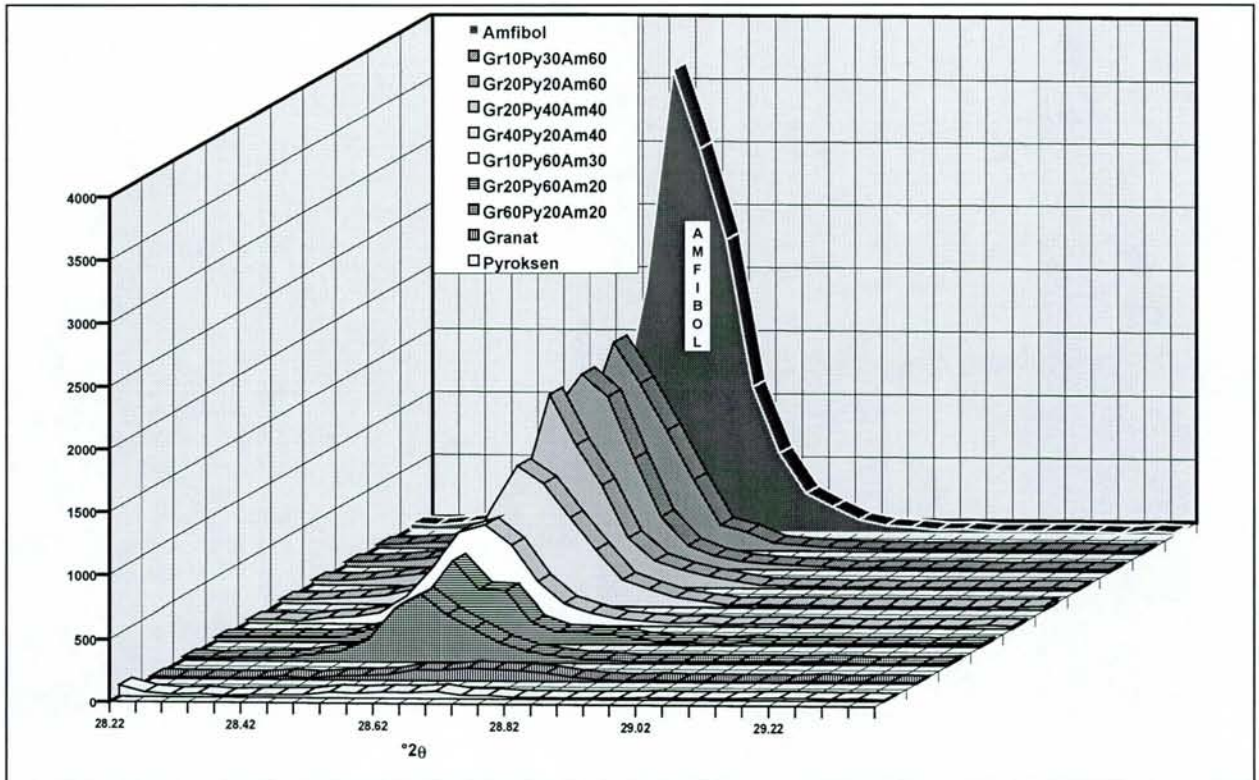
Variansanalyse amfibol (31.9 °2θ)				
	<i>fg</i>	<i>SK</i>	<i>GK</i>	<i>F</i>
Regresjon	1	22900	22900	35.7
Avvik	6	3840	641	
Totalt	7	26700		

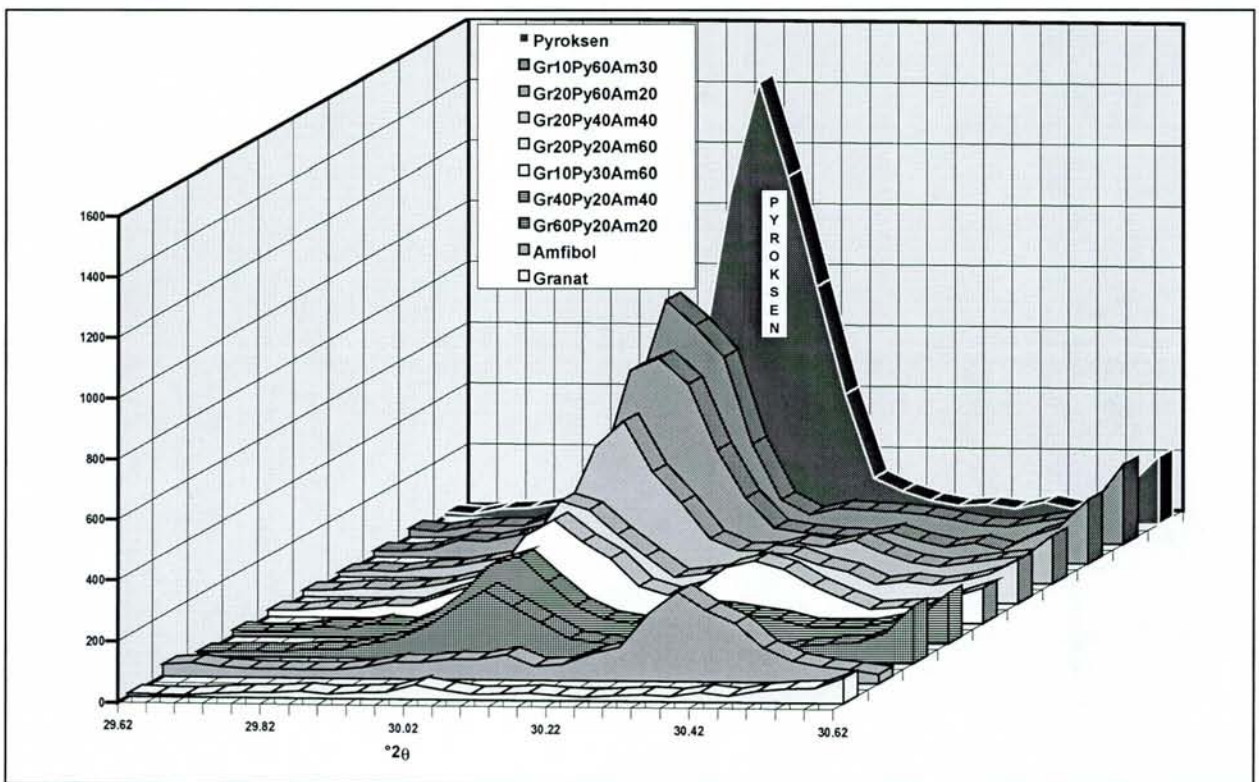
	<i>Koeffisienter</i>	<i>Standardfeil</i>	<i>t-Stat</i>	<i>P-verdi</i>
Skjæringspunkt	-38.7	18.8	-2.06	0.0856
Kons.[%]	2.14	0.358	5.98	0.00099

Ut fra resultatene i tabell 9 og 10 velges linjen med posisjon ca. 28.7 °2θ for amfibol. Utsnitt fra diffraktogrammer over de aktuelle toppene er vist i figur 7-9.



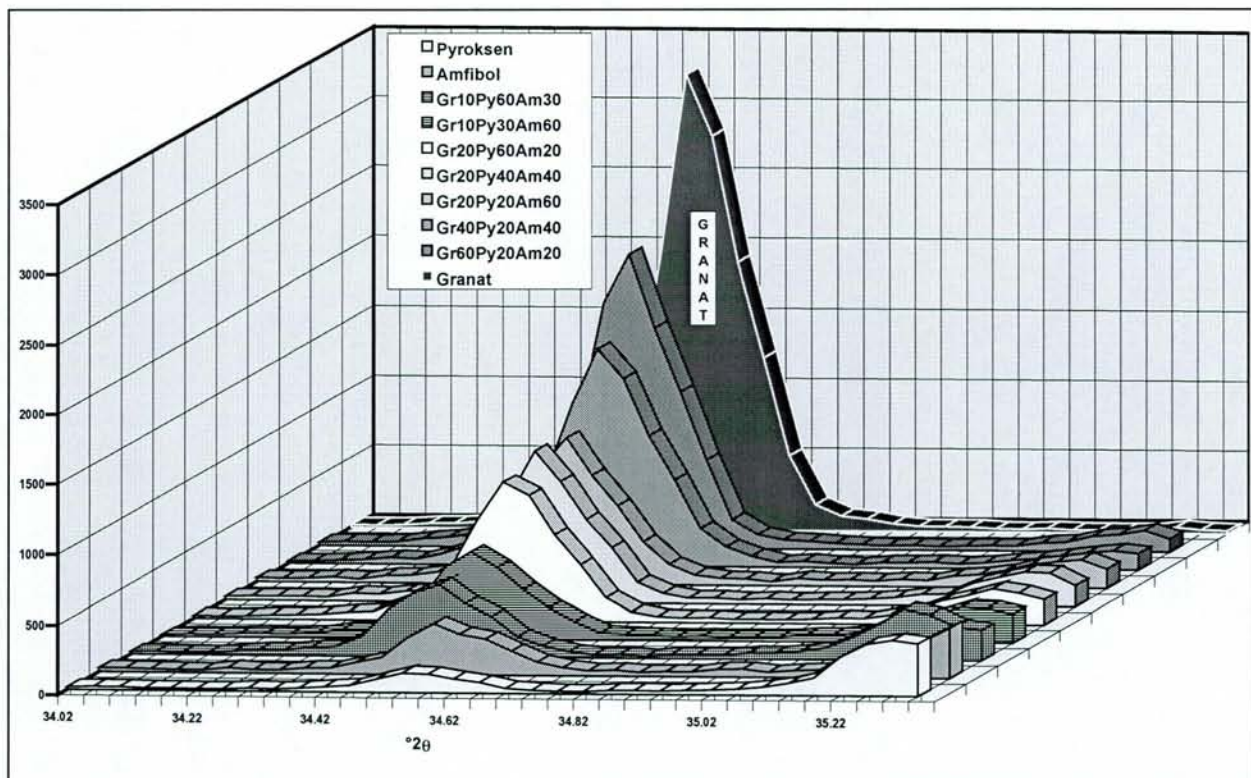


Figur 7: Utsnitt av diffraktogrammer, amfibol-topp



Figur 8: Utsnitt av diffraktogrammer, pyroksen-topp





Figur 9: Utsnitt av diffraktogrammer, pyroksen-topp

## 3.5 Regresjonsanalyse (kalibrering)

### 3.5.1 Alternativ 1 : Ingen korreksjoner, ordinær regresjon(OLS)

Dette tar utgangspunkt i at intensitet er direkte proporsjonal med konsentrasjon, og benytter en ordinær regresjon for bestemmelse av stigningstall og skjæring. Dvs. en tar utgangspunkt i følgende sammenheng :

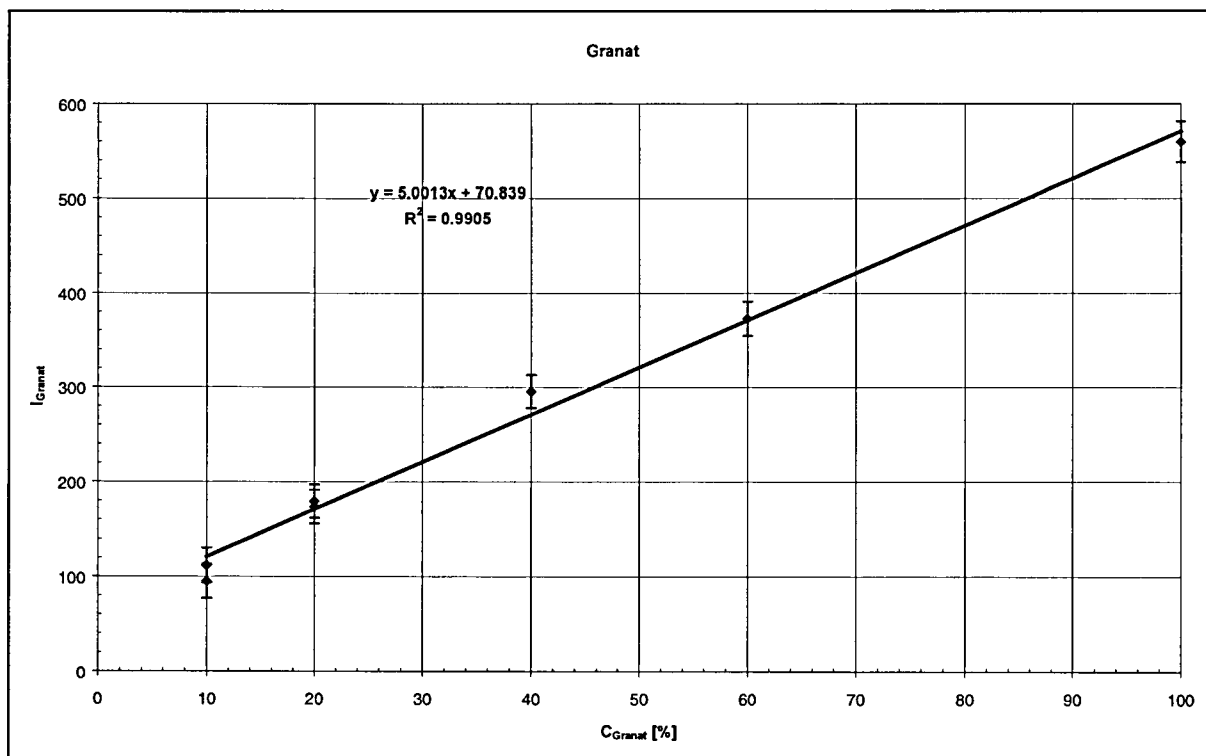
$$I_i = A + B \cdot C_i \quad [1]$$

Resultatene for de ulike mineraler er gitt i tabell 11-13, og de korresponderende kalibreringskurver er vist i figur 10-12.

# GRANAT

Tabell 11: Regresjonsanalyse granat (ordinær regresjon). Her er  $C_i$  konsentrasjon i standard (ref. verdi),  $I_i$  intensitet,  $Y_i$  er estimert intensitet,  $s_y$  er beregnet usikkerhet i  $Y$ ,  $X_i$  er beregnet konsentrasjon,  $Sx_i$  er beregnet usikkerhet i  $X_i$ , og Rel. avvik er det relative avviket mellom beregnet konsentrasjon og ref. konsentrasjon.

Fil	Prøve id	$C_i$ [%]	$I_i$ [counts.20]			$Y_i$	$s_y^*$	$X_i$	$Sx_i$	Rel. avvik ( $[X_i - C_i]/C_i$ )
9821109	Gr <sub>10</sub> Py <sub>60</sub> Am <sub>30</sub>	10	95.18	REGRESJONSSTATISTIKK		120.85	18.14	4.87	3.69	-51.33%
9821110	Gr <sub>10</sub> Py <sub>30</sub> Am <sub>60</sub>	10	112.01	A (skjæring)	70.83915	120.85	18.14	8.23	3.65	-17.68%
9821104	Gr <sub>20</sub> Py <sub>20</sub> Am <sub>60</sub>	20	179.40	B (stigning)	5.001346	170.87	17.70	21.71	3.53	8.53%
9821107	Gr <sub>20</sub> Py <sub>40</sub> Am <sub>40</sub>	20	179.18	R-kvadrat	0.99055	170.87	17.70	21.66	3.53	8.31%
9821108	Gr <sub>20</sub> Py <sub>60</sub> Am <sub>20</sub>	20	173.56	Standard feil( $\sigma_y$ )	16.44562	170.87	17.70	20.54	3.54	2.69%
9821105	Gr <sub>40</sub> Py <sub>20</sub> Am <sub>40</sub>	40	295.51	Observasjon	8	270.89	17.47	44.92	3.51	12.31%
9821106	Gr <sub>60</sub> Py <sub>20</sub> Am <sub>20</sub>	60	372.57	Xw(mean)	35	370.92	18.14	60.33	3.63	0.55%
9821101	Granat	100	559.68	Yw(mean)	245.8863	570.97	21.73	97.74	4.29	-2.26%
9821102	Pyroksen		21.13							
9821103	Amfibol		63.05							

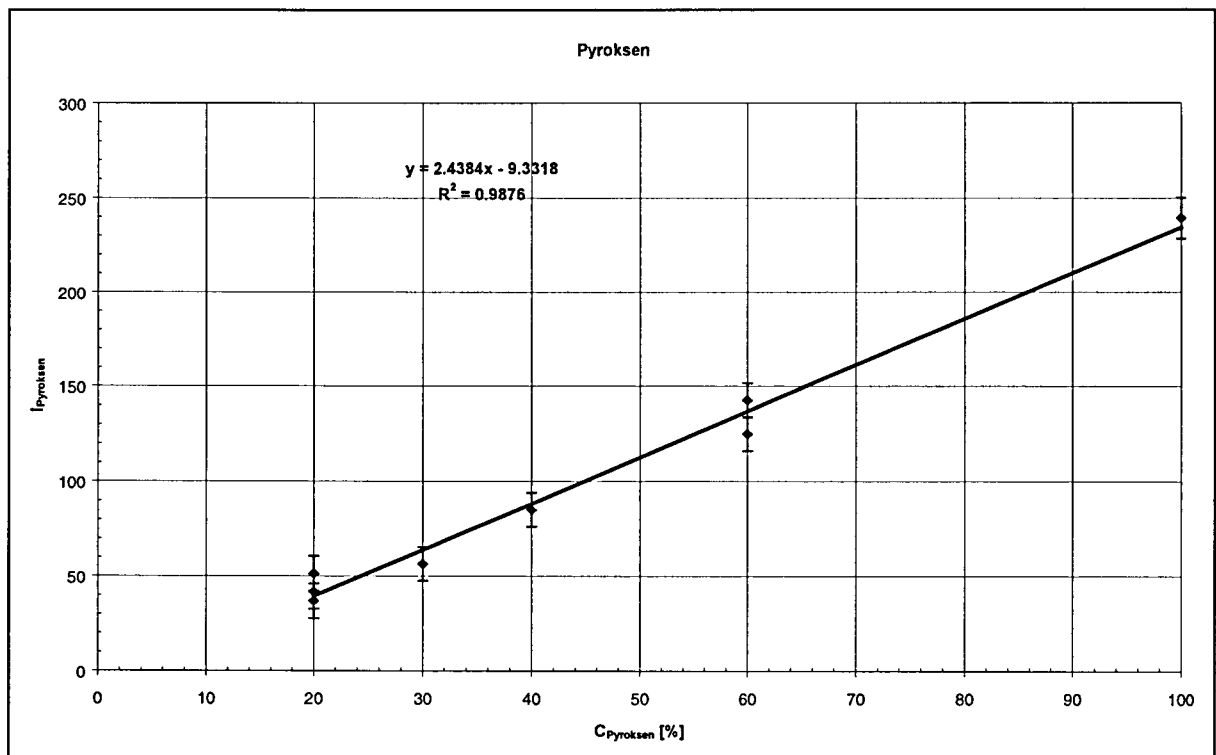


Figur 10: Kalibreringskurve for granat basert på ordinær regresjon og ingen korreksjoner

## PYROKSEN

Tabell 12: Regresjonsanalyse pyroksen (ordinær regresjon). Her er  $C_i$  konsentrasjon i standard (ref. verdi),  $I_i$  intensitet,  $Y_i$  er estimert intensitet,  $s_y$  er beregnet usikkerhet i  $Y$ ,  $X_i$  er beregnet konsentrasjon,  $Sx_i$  er beregnet usikkerhet i  $X_i$ , og *Rel. avvik* er det relative avviket mellom beregnet konsentrasjon og ref. konsentrasjon.

Fil	Prøve id	$C_i$ [%]	$I_i$ [counts.2θ]		$Y_i$	$s_y^*$	$X_i$	$Sx_i$	Rel. avvik ( $[X_i - C_i]/C_i$ )
9821104	Gr <sub>20</sub> Py <sub>20</sub> Am <sub>60</sub>	20	51.37	REGRESJONSSTATISTIKK	39.44	9.22	24.89	3.72	24.47%
9821105	Gr <sub>40</sub> Py <sub>20</sub> Am <sub>40</sub>	20	41.90	A (skjæring)	39.44	9.22	21.01	3.77	5.05%
9821106	Gr <sub>60</sub> Py <sub>20</sub> Am <sub>20</sub>	20	36.88	B (stigning)	39.44	9.22	18.95	3.79	-5.24%
9821110	Gr <sub>10</sub> Py <sub>30</sub> Am <sub>60</sub>	30	56.53	R-kvadrat	63.82	8.96	27.01	3.70	-9.97%
9821107	Gr <sub>20</sub> Py <sub>40</sub> Am <sub>40</sub>	40	85.10	Standard feil(sy)	88.20	8.84	38.73	3.63	-3.18%
9821108	Gr <sub>20</sub> Py <sub>60</sub> Am <sub>20</sub>	60	125.03	Observasjon	136.97	9.01	55.10	3.66	-8.16%
9821109	Gr <sub>10</sub> Py <sub>60</sub> Am <sub>30</sub>	60	142.64	Xw(mean)	136.97	9.01	62.32	3.72	3.87%
9821102	Pyroksen	100	239.33	Yw(mean)	234.51	10.83	101.98	4.49	1.98%
9821101	Granat		3.14						
9821103	Amfibol		10.85						

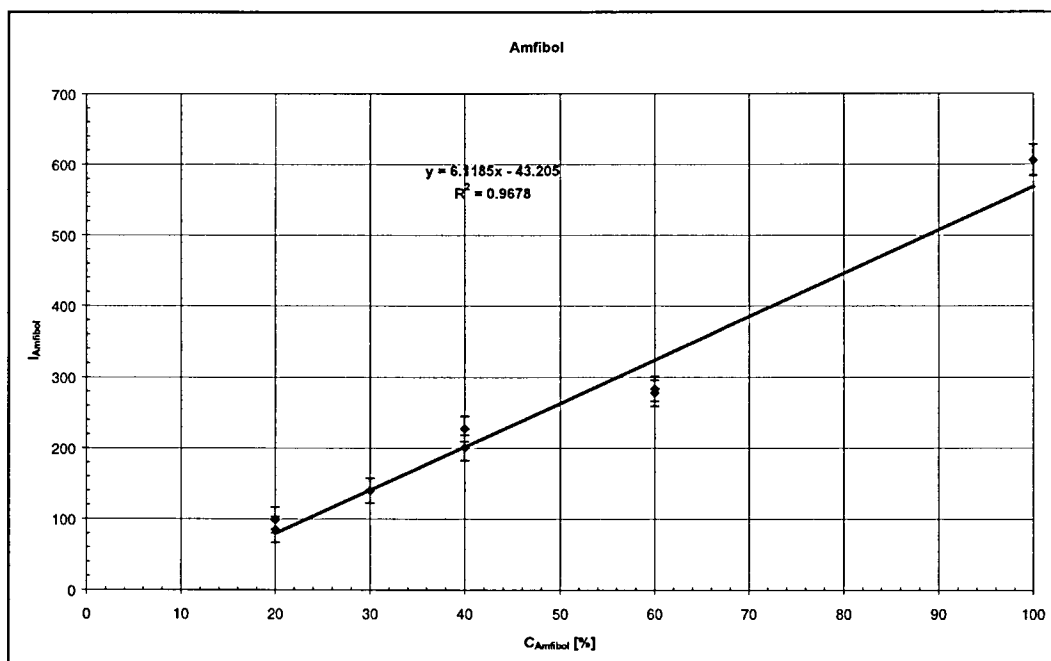


Figur 11: Kalibreringskurve for pyroksen basert på ordinær regresjon og ingen korreksjoner

## AMFIBOL

Tabell 13: Regresjonsanalyse amfibol (ordinær regresjon). Her er  $C_i$  konsentrasjon i standard (ref. verdi),  $I_i$  intensitet,  $Y_i$  er estimert intensitet,  $s_y$  er beregnet usikkerhet i  $Y$ ,  $X_i$  er beregnet konsentrasjon,  $Sx_i$  er beregnet usikkerhet i  $X_i$ , og *Rel. avvik* er det relative avviket mellom beregnet konsentrasjon og ref. konsentrasjon.

Fil	Prøve id	$C_i$ [%]	$I_i$ [counts.2θ]		$Y_i$	$s_y^*$	$X_i$	$Sx_i$	Rel. avvik (( $X_i - C_i$ )/ $C_i$ )
9821106	Gr <sub>60</sub> Py <sub>20</sub> Am <sub>20</sub>	20	85.13	REGRESJONSSTATISTIKKx	79.17	36.16	20.97	5.89	4.87%
9821108	Gr <sub>20</sub> Py <sub>60</sub> Am <sub>20</sub>	20	98.40	A (skjæring) -43.205	79.17	36.16	23.14	5.84	15.72%
9821109	Gr <sub>10</sub> Py <sub>60</sub> Am <sub>30</sub>	30	139.89	B (stigning) 6.1185	140.35	34.92	29.92	5.71	-0.25%
9821105	Gr <sub>40</sub> Py <sub>20</sub> Am <sub>40</sub>	40	200.55	R-kvadrat 0.96780	201.54	34.25	39.84	5.60	-0.40%
9821107	Gr <sub>20</sub> Py <sub>40</sub> Am <sub>40</sub>	40	227.18	Standard feil(sy) 32.177	201.54	34.25	44.19	5.58	10.48%
9821104	Gr <sub>20</sub> Py <sub>20</sub> Am <sub>60</sub>	60	283.61	Observasjon 8	323.91	34.70	53.41	5.60	-10.98%
9821110	Gr <sub>10</sub> Py <sub>30</sub> Am <sub>60</sub>	60	277.63	Xw(mean) 46.250	323.91	34.70	52.44	5.60	-12.61%
9821103	Amfibol	100	605.83	Yw(mean) 239.78	568.65	42.01	106.08	7.14	6.08%
9821101	Granat		23.86						
9821102	Pyroksen		8.66						



Figur 12: Kalibreringskurve for amfibol basert på ordinær regresjon og ingen korreksjoner

### 3.5.2 Alternativ 2: Matrisekorreksjoner, veid regresjon, justerte konsentrasjoner m.m. (WLS- $\alpha$ -korr.)

Da mineralkonsentratene ikke var helt rene (monomineralske) vil innholdet av det enkelte mineral være noe lavere enn 100 %. Dette vil også påvirke konsentrasjonene i standardene som er laget med utgangspunkt i disse mineralkonsentratene. Ut fra en forenklet regresjon ble innhold av de andre mineralene i hvert mineralkonsentrat estimert. Konsentrasjonen av hovedmineralet



ble så korrigert for disse verdier. Det er her ikke tatt hensyn til andre mineraler enn granat, amfibol og pyroksen, slik at innholdet av *granat + pyroksen + amfibol* er antatt å være 100 %. Resultatene er gitt i tabell 14.

Tabell 14: Korrigerte konsentrasjoner i mineralkonsentratene

Prøve id	Granat [%]	Pyroksen [%]	Amfibol [%]
Granat	92.50	1.50	6.00
Pyroksen	1.00	98.20	0.80
Amfibol	4.00	4.00	92.00

Med grunnlag i de korrigerte verdier for mineralkonsentratene samt de benyttede innvektter gitt i tabell 3 ble konsentrasjonene i standardene beregnet på nytt. Disse resultatene er gitt i tabell 15.

Tabell 15: Korrigerte konsentrasjoner i kalibreringsstandardene

Prøve id	Granat [%]	Pyroksen [%]	Amfibol [%]
Gr <sub>20</sub> Py <sub>20</sub> Am <sub>60</sub>	21.10	22.34	56.56
Gr <sub>40</sub> Py <sub>20</sub> Am <sub>40</sub>	38.80	21.84	39.36
Gr <sub>60</sub> Py <sub>20</sub> Am <sub>20</sub>	56.50	21.34	22.16
Gr <sub>20</sub> Py <sub>40</sub> Am <sub>40</sub>	20.50	41.18	38.32
Gr <sub>20</sub> Py <sub>60</sub> Am <sub>20</sub>	19.90	60.02	20.08
Gr <sub>10</sub> Py <sub>60</sub> Am <sub>30</sub>	11.05	60.27	28.68
Gr <sub>10</sub> Py <sub>30</sub> Am <sub>60</sub>	11.95	32.01	56.04

I henhold til Cullity (1978) kan intensiteten beskrives med følgende likning :

$$I = \left( \frac{I_0 A \lambda^3}{32\pi r} \right) \left[ \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{e^4}{m^2} \left( \frac{1}{v^2} \right) \left[ |F|^2 p \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \right] \left( \frac{e^{-2M}}{2\mu} \right) \right] \quad [2]$$

$I$  : integrert intensitet pr. enhet lengde ( $\text{J sec}^{-1} \text{m}^{-1}$ )

$I_0$  : intensitet av innsendt stråle ( $\text{J sec}^{-1} \text{m}^{-1}$ )

$A$  : areal av innsendt stråle ( $\text{m}^2$ )

$\lambda$  : bølgelengde for innsendt stråle (m)

$r$  : radius av diffraktometersirkel

$\mu_0$  : konstant =  $4\pi \cdot 10^{-7} \text{ m kg C}^{-2}$

$e$  : ladning til elektron (C)

$m$  : masse til elektron (kg)

$v$  : enhetscelle volum ( $\text{m}^3$ )

$F$  : strukturfaktor som bla. er basert på atomisk sprednings faktor og celleparametere

$p$  : "multiplicity" faktor

$\theta$  : Bragg-vinkel

$e^{-2M}$  : temperaturfaktor

$\mu$  : lineær absorpsjonskoeffisient ( $\text{m}^{-1}$ )

De fleste ledd i denne likning vil være konstanter når kun en analyselinje studeres, og uttrykket kan da forenkles til :

$$I_i = \frac{K \cdot C_i}{\mu_m} \quad [3]$$

Her er  $K$  en konstant knyttet til den aktuelle analyselinjen for mineralet som studeres. Videre er  $C_i$  konsentrasjon av det aktuelle mineral og  $\mu_m$  er masseabsorpsjons-koeffisienten for den aktuelle prøve. Denne koeffisienten er avhengig av alle komponenter/mineraler som er tilstede i prøven, og vil variere fra prøve til prøve. Denne kan bestemmes ut fra følgende summasjon :

$$\mu_m = \sum \mu_i C_i \quad [4]$$

Her er  $\mu_i$  absorpsjonskoeffisienten for de enkelte mineral. Likning [3] kan da omskrives ved å innføre  $I^{Korr}$  som er intensitet korrigert for absorpsjonseffekter, slik at det blir en lineær sammenheng mellom  $I^{Korr}$  og  $C_i$ .

$$\begin{aligned} I_i \cdot (\mu_m) &= K \cdot C_i \\ \Downarrow \\ I_i \cdot (\mu_1 C_1 + \mu_2 C_2 + \mu_3 C_3) &= K \cdot C_i \\ \Downarrow \\ I_i^{Korr} &= K \cdot C_i \end{aligned} \quad [5]$$

Masseabsorpsjons koeffisienten for et mineral kan bestemmes ut fra følgende sammenheng :

$$\mu_{Mineral} = w_1 \mu_1 + w_2 \mu_2 + w_3 \mu_3 + \dots + w_n \mu_n \quad [6]$$

her er  $\mu_j$  masseabsorpsjonskoeffisienten for de rene elementer og  $w_j$  den korresponderende vektfraksjon av dette element i mineralet. For å beregne  $\mu_{Mineral}$  er det derfor nødvendig å kjenne den kjemiske formelen til det aktuelle element. I tabell 15 er det beregnet masseabsorpsjonskoeffisienter for en del granater, amfiboler og pyroksener.

Tabell 16: Beregnet masseabsorpsjonskoeffisienter for Cu  $K_{\alpha}$ -stråling, verdier for element tatt fra Cullity (1978).

Navn	Formel	H	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Mn	Fe	Mass absorb. coeff
<b>GRANAT</b>											
		0.39	11.03	30.30	40.88	50.23	65.32	171.4	272.5	304.4	$\mu$
Almandin	$Fe_3Al_2Si_3O_{12}$		4.25			5.44	11.06			102.5	123.22
Spessartin	$Mn_3Al_2Si_3O_{12}$		4.28			5.48	11.12		90.73		111.60
Pyrope	$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$		5.25		7.40	6.72	13.65				33.02
<b>AMFIBOL</b>											
Tremolitt	$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$		5.21		6.12		18.07	16.91			46.31
Aktinolit	$Ca_2Fe_5Si_8O_{22}(OH)_2$		4.37				15.13	14.16		87.62	121.28
Edenitt	$NaCa_2(Mg,Fe)_5Si_7AlO_{22}(OH)_2$		4.56	0.75	2.14	1.46	13.83	14.79		54.90	92.43
Hornblende	$NaCa_2(Mg,Fe,Al)_5(Si,Al)_8O_{22}(OH)_2$		4.85		2.27	7.76	8.40	15.72		38.91	77.92
Pargasitt	$NaCa_2(Mg,Fe)_4AlSi_6Al_2O_{22}(OH)_2$		4.71	0.77	2.21	4.52	12.25	15.28		37.82	77.57
<b>PYROKSEN</b>											
Diopsid	$CaMgSi_2O_6$		4.89		4.59		16.94	31.72			58.14
Acmit	$NaFeSi_2O_6$		4.58	3.02			15.88			73.59	97.07
Augitt	$Ca(Fe,Mg)Si_2O_6$		5.51		2.58		19.09			44.21	71.39

Da vi under dette arbeidet ikke har hatt konsentrasjoner av de rene elementene for hvert av mineralkonsentratene, er de anvendte masseabsorpsjonskoeffisienter basert på en del antagelser og avledninger. Som det sees fra tabell 16 kan masseabsorpsjonskoeffisienten variere en god del innen samme mineralgruppe. I dette arbeidet ble det tatt utgangspunkt i følgende koeffisient:

$$\mu_{\text{Granat}} = 115 \quad \mu_{\text{Pyroksen}} = 79 \quad \mu_{\text{Amfibol}} = 68$$

Disse ble benyttet som en første tilnærming, og en regresjonsanalyse ble utført for hvert mineral slik at  $K$  i ligning [5] ble beregnet. Det ble så utført en ny regresjonsanalyse basert på følgende modell :

$$Z_{\text{Granat}}(i) = \frac{K_{\text{Granat}} C_{\text{Granat}}(i)}{I_{\text{Granat}}(i)} = \mu_{\text{Granat}} C_{\text{Granat}}(i) + \mu_{\text{Pyroksen}} C_{\text{Pyroksen}}(i) + \mu_{\text{Amfibol}} C_{\text{Amfibol}}(i)$$

$$Z_{\text{Pyroksen}}(i) = \frac{K_{\text{Pyroksen}} C_{\text{Pyroksen}}(i)}{I_{\text{Pyroksen}}(i)} = \mu_{\text{Granat}} C_{\text{Granat}}(i) + \mu_{\text{Pyroksen}} C_{\text{Pyroksen}}(i) + \mu_{\text{Amfibol}} C_{\text{Amfibol}}(i) \quad [7]$$

$$Z_{\text{Amfibol}}(i) = \frac{K_{\text{Amfibol}} C_{\text{Amfibol}}(i)}{I_{\text{Amfibol}}(i)} = \mu_{\text{Granat}} C_{\text{Granat}}(i) + \mu_{\text{Pyroksen}} C_{\text{Pyroksen}}(i) + \mu_{\text{Amfibol}} C_{\text{Amfibol}}(i)$$

Denne regresjonsanalysen resulterte i følgende koeffisienter :

$$\mu_{\text{Granat}} = 114 \quad \mu_{\text{Pyroksen}} = 76 \quad \mu_{\text{Amfibol}} = 63$$

Disse ble benyttet i de videre beregningene. I selve regresjonsberegningene er  $\mu$  beregnet som følger :



$$\mu'_m = \frac{(\mu_{Granat} C_{Granat}(i) + \mu_{Pyroksen} C_{Pyroksen}(i) + \mu_{Amfibol} C_{Amfibol}(i))}{10000} \quad [8]$$

I den videre kalibreringen/regresjonsanalysen ble det valgt å benytte en veid regresjon. Dette er basert på en antagelse om varierende usikkerhet i de ulike punkter i motsetning til en ordinær regresjon hvor det antas samme usikkerhet i alle punkter. Regresjonsbergeningen er basert på følgende antagelse m.h.p. usikkerhet :

$$\sigma_i^2 = \frac{\sigma^2}{w_i} \quad [9]$$

her er  $w_i$  den veide faktor. I røntgenanalyser er usikkerheten i intensitet bl.a. knyttet opp mot den statistiske tellefeil som er proporsjonal med roten av antall tellinger (Jenkins & De Vries 1970). Basert på dette benyttes følgende antagelser :

$$\sigma_i^2 \propto s_i^2 = I_i \quad [10]$$

Og ut fra dette benyttes følgende veide faktor :

$$w_i = \frac{1}{s_i^2} = \frac{1}{I_i^{Korr}} \quad [11]$$

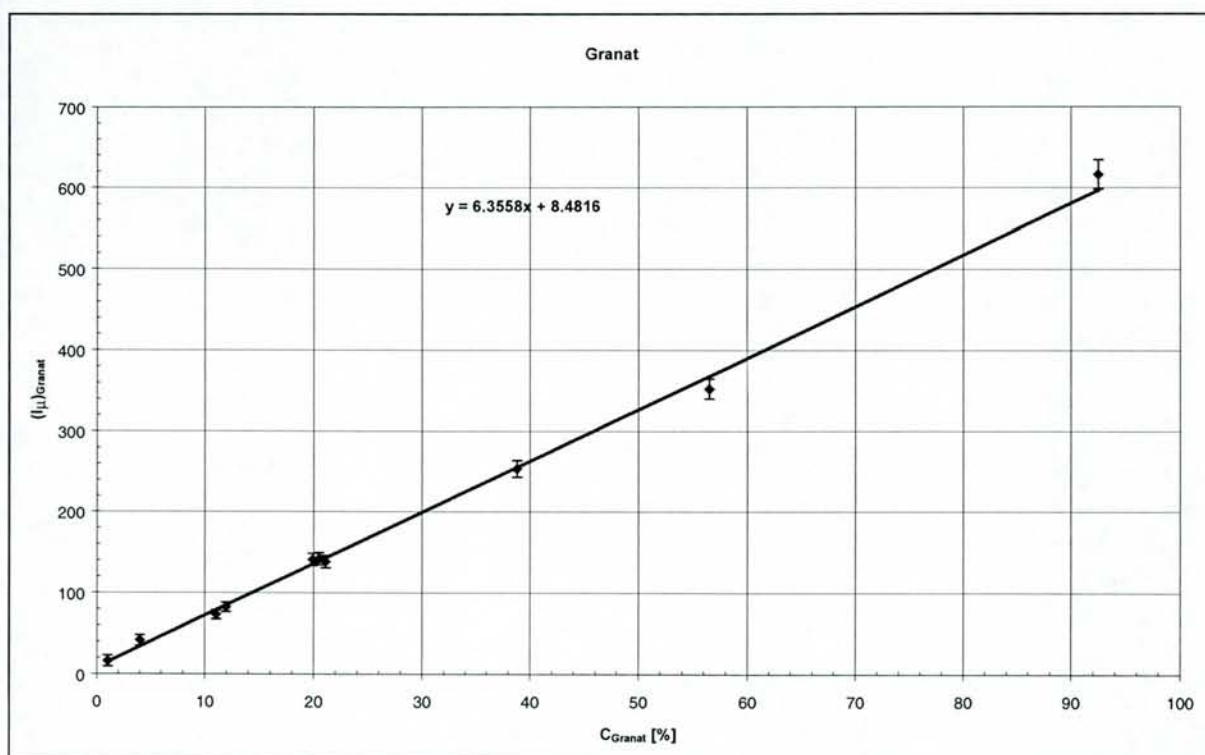
En nærmere beskrivelse av veid regresjon kan finnes i litteraturen (se for eksempel Miller & Miller 1988).

Alle data benyttet i regresjonsanalysen samt resultat av regresjonsanalysene for de enkelte mineral er gitt i tabell 17-19. De korresponderende kalibreringskurver er vist i figur 13-15.

## GRANAT

Tabell 17 : Kalibreringsdata og resultat av regresjonsanalyse (veid regresjon) for granat. (Merk: for prøvene pyroksen og amfibol er den veide faktor basert på  $s_i^2=100$  for å gjenspeile usikkerheten knyttet til konsentrasjonene i disse prøvene)

Prøve id	$I_i$ [counts2 $\theta$ ]	Konsentrasjoner [%]				$\mu$	$\mu I_i$	Regresjons analyse	Estimerte verdier				
		$C_i$ Granat	Pyroksen	Amfibol					$Y^*$	$Sy^*$	$X^*$	$Sx^*$	Rel. avvik
Pyroksen	21.13	1	98.2	0.8	0.77	16.19	Regresjonsstatistikk	14.84	6.68	1.21	1.05	21.25%	
Amfibol	63.05	4	4	92	0.66	41.59	A (skjæring) 8.4816	33.90	6.57	5.21	1.03	30.25%	
Gr <sub>10</sub> Py <sub>60</sub> Am <sub>30</sub>	95.18	11.05	60.27	28.68	0.77	73.07	B (stigning) 6.3558	78.71	5.60	10.16	0.88	-8.04%	
Gr <sub>10</sub> Py <sub>30</sub> Am <sub>60</sub>	112.01	11.95	32.01	56.04	0.74	82.41	R-kvadrat 0.99661	84.43	5.88	11.63	0.93	-2.66%	
Gr <sub>20</sub> Py <sub>60</sub> Am <sub>20</sub>	173.56	19.9	60.02	20.08	0.81	140.90	Standard feil( $s_y$ ) 6.8774	134.96	7.44	20.83	1.17	4.69%	
Gr <sub>20</sub> Py <sub>40</sub> Am <sub>40</sub>	179.18	20.5	41.18	38.32	0.79	141.64	Observasjon 10	138.78	7.46	20.95	1.17	2.20%	
Gr <sub>20</sub> Py <sub>20</sub> Am <sub>60</sub>	179.40	21.1	22.34	56.56	0.77	138.00	$X_w(\text{mean})$ 16.510	142.59	7.38	20.38	1.16	-3.42%	
Gr <sub>40</sub> Py <sub>20</sub> Am <sub>40</sub>	295.51	38.8	21.84	39.36	0.86	253.40	$Y_w(\text{mean})$ 113.42	255.09	10.19	38.53	1.60	-0.68%	
Gr <sub>60</sub> Py <sub>20</sub> Am <sub>20</sub>	372.57	56.5	21.34	22.16	0.95	352.36	Norm_faktor (w) 0.007563	367.58	12.58	54.10	1.96	-4.24%	
Granat	559.68	92.5	1.5	6	1.10	616.20		596.39	18.01	95.62	2.87	3.37%	

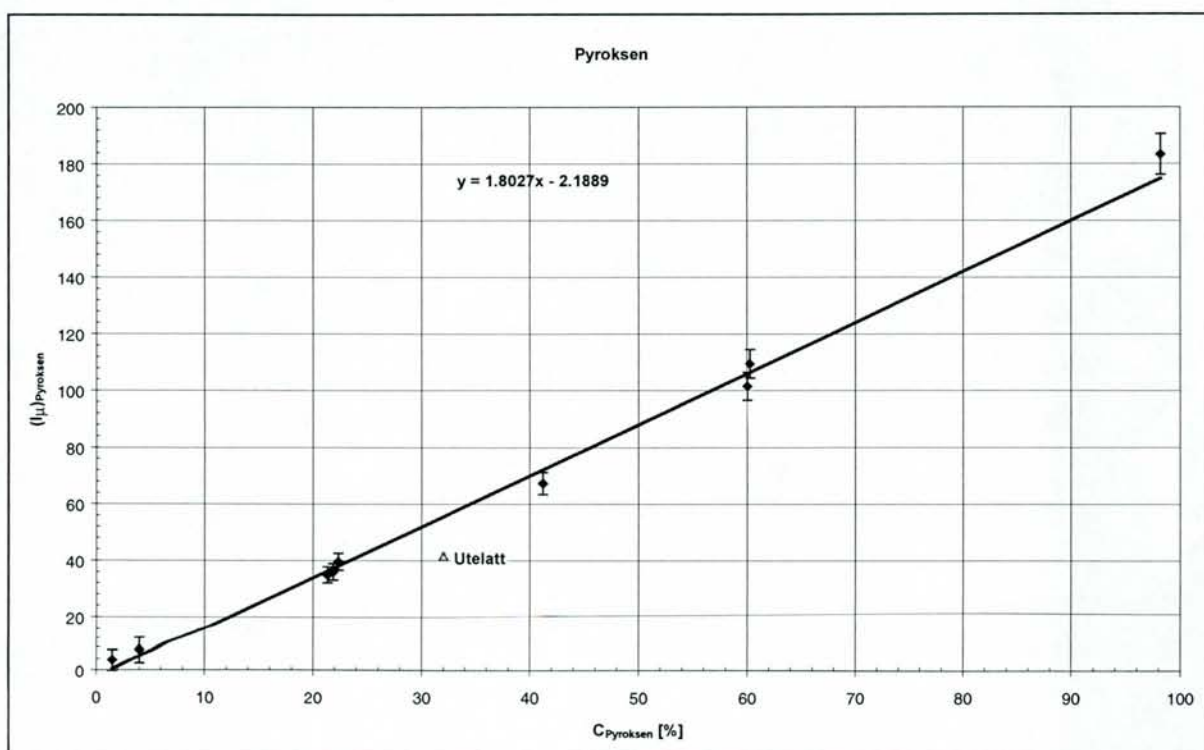


Figur 13: Kalibreringskurve for granat basert på veid regresjon.

## PYROKSEN

Tabell 18: Kalibreringsdata og resultat av regresjonsanalyse (veid regresjon) for pyroksen. (Merk: for prøvene granat og amfibol er den veide faktor basert på  $s_1^2$ =hhv. 50 og 100 for å gjenspeile usikkerheten knyttet til konsentrasjonene i disse prøvene.)

Prøve id	$l_i$ [counts.2 $\theta$ ]	Konsentrasjoner [%]			$\mu$	$l_{korr}$	Regresjons analyse	Estimerte verdier				
		Granat	$C_i$ Pyroksen	Amfibol				$Y^*$	$Sy^*$	$X^*$	$Sx^*$	Rel. avvik
Granat	3.14	92.5	1.5	6	1.10	3.46	Regresjonsstatistikk	0.52	3.62	3.13	1.99	109%
Amfibol	10.85	4	4	92	0.66	7.16	A (skjæring) -2.1889	5.02	4.76	5.18	2.63	29.6%
Gr <sub>60</sub> Py <sub>20</sub> Am <sub>20</sub>	36.88	56.5	21.34	22.16	0.95	34.88	B (stigning) 1.8027	36.28	2.89	20.56	1.60	-3.65%
Gr <sub>40</sub> Py <sub>20</sub> Am <sub>40</sub>	41.90	38.8	21.84	39.36	0.86	35.93	R-kvadrat 0.99409	37.18	2.92	21.14	1.62	-3.19%
Gr <sub>20</sub> Py <sub>20</sub> Am <sub>60</sub>	51.37	21.1	22.34	56.56	0.77	39.52	Standard feil( $s_y$ ) 3.4384	38.08	3.04	23.13	1.68	3.55%
Gr <sub>20</sub> Py <sub>40</sub> Am <sub>40</sub>	85.10	20.5	41.18	38.32	0.79	67.27	Observasjon 9	72.05	3.90	38.53	2.15	-6.43%
Gr <sub>20</sub> Py <sub>60</sub> Am <sub>20</sub>	125.03	19.9	60.02	20.08	0.81	101.50	$X_w$ (mean) 27.427	106	4.94	57.52	2.72	-4.17%
Gr <sub>10</sub> Py <sub>60</sub> Am <sub>30</sub>	142.64	11.05	60.27	28.68	0.77	109.50	$Y_w$ (mean) 47.254	106.5	5.10	61.95	2.85	2.80%
Pyroksen	239.33	1	98.2	0.8	0.77	183.35	Norm_faktor (w) 0.01679	174.8	7.18	102.9	4.05	4.81%
Gr <sub>10</sub> Py <sub>30</sub> Am <sub>60</sub>	56.53	11.95	32.01	56.04	0.74	41.59		55.52		24.29		-24.1 %



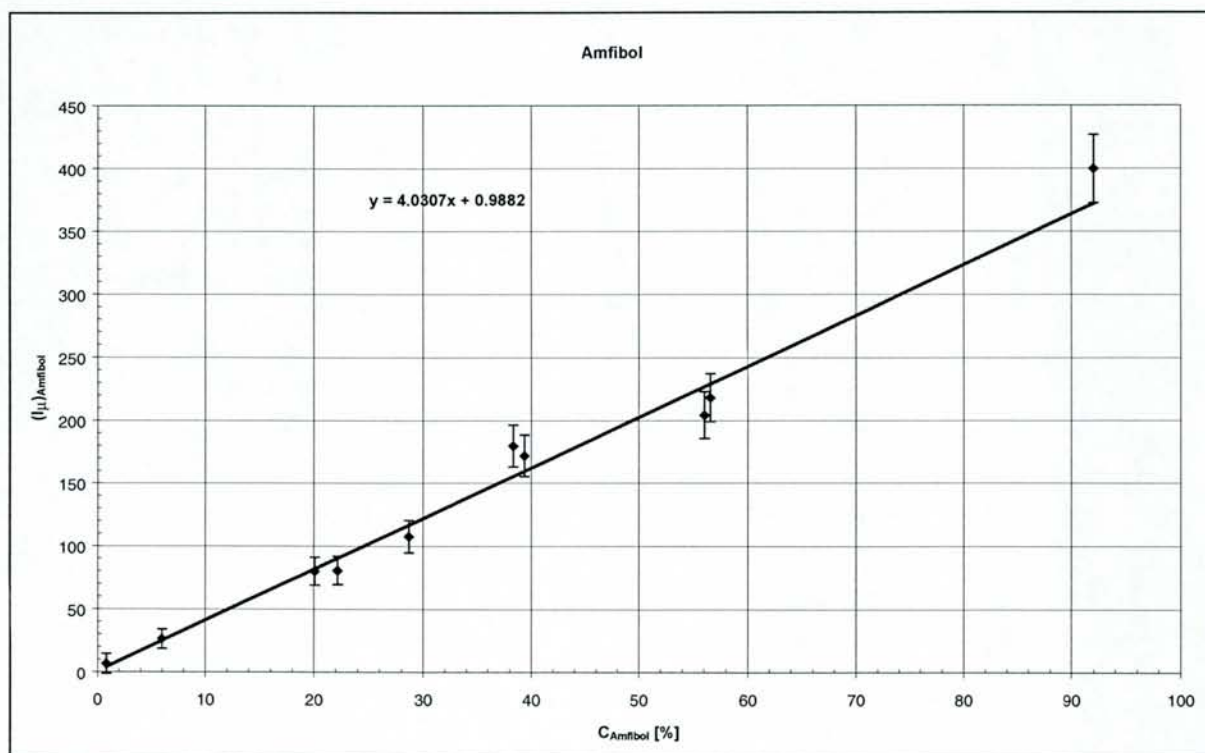
Figur 14: Kalibreringskurve for pyroksen basert på veid regresjon.



## AMFIBOL

Tabell 19: Kalibreringsdata og resultat av regresjonsanalyse (veid regresjon) for amfibol. (For prøvene pyroksen og granat er den veide faktor basert på  $s_i^2=30$  for å gjenspeile usikkerheten knyttet til konsentrasjonen i disse prøvene.)

		Konsentrasjoner [%]				$I_{Korr}$	Regresjons analyse		Estimerte verdier				
Prøve id	$I_i$ [counts.2 $\theta$ ]	Granat	Pyrokse n	$C_i$ Amfibol	$\mu$	$\mu I_i$			$Y_i$	$s_{y^*}$	$X_i$	$S_{X_i}$	Rel. avvik
Pyroksen	8.66	1.00	98.20	0.80	0.77	6.63	Regresjonsstatistikk	4.21	7.92	1.40	1.95	75.1%	
Granat	23.86	92.50	1.50	6.00	1.10	26.27	A (skjæring)	0.98823	25.17	7.63	6.27	1.89	4.54%
Gr <sub>20</sub> Py <sub>60</sub> Am <sub>20</sub>	98.40	19.90	60.02	20.08	0.81	79.88	B (stigning)	4.0307	81.93	11.19	19.57	2.78	-2.53%
Gr <sub>60</sub> Py <sub>20</sub> Am <sub>20</sub>	85.13	56.50	21.34	22.16	0.95	80.51	R-kvadrat	0.98578	90.31	11.25	19.73	2.79	-11.1%
Gr <sub>10</sub> Py <sub>60</sub> Am <sub>30</sub>	139.89	11.05	60.27	28.68	0.77	107.39	Standard feil( $s_y$ )	10.697	116.59	12.94	26.40	3.20	-7.96%
Gr <sub>20</sub> Py <sub>40</sub> Am <sub>40</sub>	227.18	20.50	41.18	38.32	0.79	179.59	Observasjon	10	155.45	16.70	44.31	4.20	15.6%
Gr <sub>40</sub> Py <sub>20</sub> Am <sub>40</sub>	200.55	38.80	21.84	39.36	0.86	171.97	$X_w(\text{mean})$	17.914	159.64	16.42	42.42	4.10	7.77%
Gr <sub>10</sub> Py <sub>30</sub> Am <sub>60</sub>	277.63	11.95	32.01	56.04	0.74	204.27	$Y_w(\text{mean})$	73.195	226.87	18.56	50.43	4.53	-10.0%
Gr <sub>20</sub> Py <sub>20</sub> Am <sub>60</sub>	283.61	21.10	22.34	56.56	0.77	218.16	Norm_faktor (w)	0.012438	228.97	19.12	53.88	4.70	-4.74%
Amfibol	605.83	4.00	4.00	92.00	0.66	399.67			371.81	27.21	98.91	6.89	7.51%



Figur 15: Kalibreringskurve for amfibol basert på veid regresjon.

### 3.5.3 Beregning av konsentrasjon i ukjente

Ved beregning av konsentrasjon i ukjente er det  $I^{Korr}$  som inngår i likning [5] og ikke bare  $I_i$ . Dette medfører at f.eks. konsentrasjon kan beregnes ut fra iterasjoner. Utgangspunktet for bestemmelse av konsentrasjoner er å løse den lineære (jfr.  $Y = a + bX$ ) sammenheng beskrevet med likning [5] mhp. konsentrasjonen.

$$C_i = \frac{I_i^{Korr} - a}{\hat{b}} = \frac{I_i \cdot \mu'_m - a}{\hat{b}} = \frac{I_i \cdot \left[ \frac{(\mu_{Granat} C_{Granat} + \mu_{Pyroksen} C_{Pyroksen} + \mu_{Amfibol} C_{Amfibol})}{10000} \right] - a}{\hat{b}} \quad [12]$$

Her er  $a$  og  $b$  hhv. skjæring og stigningstall beregnet via regresjonsanalysen.

$$C_{Granat} = \frac{I_{Granat} \cdot \mu'_m - a_{Granat}}{\hat{b}_{Granat}}$$

$$C_{Pyroksen} = \frac{I_{Pyroksen} \cdot \mu'_m - a_{Pyroksen}}{\hat{b}_{Pyroksen}} \quad [13]$$

$$C_{Amfibol} = \frac{I_{Amfibol} \cdot \mu'_m - a_{Amfibol}}{\hat{b}_{Amfibol}}$$

$$\mu'_m = \frac{(\mu_{Granat} C_{Granat} + \mu_{Pyroksen} C_{Pyroksen} + \mu_{Amfibol} C_{Amfibol})}{10000} \quad [14]$$

Iterasjon utføres ved først å benytte  $\mu'_m=1$ , og beregne de enkelte konsentrasjonene ved bruk av likning [13]. Deretter benyttes disse konsentrasjonene for beregning av  $\mu'_m$  ved bruk av likning [14]. Denne verdien benyttes så for ny bestemmelse av konsentrasjonene (likning [13]) osv. Iterasjonene gjentas til de konvergerer.

**Tabell 20:** Beregnete konsentrasjoner basert på WLS- $\alpha_{Korr}$ . kalibreringsmodell. For amfibol er det beregnet konsentrasjon ved bruk av to ulike analyselinjer, hhv. 28.7°2 $\theta$  og 10.5°2 $\theta$ ; den benyttede %-verdi er et gjennomsnitt av disse.

Prøve id	Prøvenr	1	2	3	4	5	7	8
		% Granat	% Pyr.	% Amf.	Andre miner.	Sum	% Amf. (28.7)	% Amf. (10.5)
1996.0046 pr. 9	2/165-170	33.9	45.3	13.0	7.8	100.0	10.8	15.2
1996.0046 pr. 10	2/200-205	34.1	34.9	9.3	21.8	100.0	5.0	13.6
1996.0046 pr. 19	4/75-77	31.0	33.8	9.3	25.9	100.0	8.3	10.3
1997.0086 pr. 4	13/182-183	26.7	29.7	7.9	35.7	100.0	5.2	10.6
1997.0298 pr. 10	110/170-180	29.2	41.3	11.3	18.2	100.0	7.4	15.3
1997.0342 pr. 3	111/330-340	30.7	45.9	11.3	12.2	100.0	9.3	13.3
1997.0342 pr. 4	112/180-190	30.2	33.4	20.9	15.5	100.0	14.2	27.6
1997.0342 pr. 5	112/260-270	25.3	26.9	35.6	12.3	100.0	26.3	44.8
1997.0342 pr. 7	113/170-180	21.1	28.9	9.7	40.3	100.0	3.7	15.6
1997.0342 pr. 9	211/130-140	19.1	30.1	8.7	42.0	100.0	5.5	12.0
1997.0342 pr. 10	211/210-220	30.4	35.2	12.9	21.5	100.0	10.8	15.1
1997.0342 pr. 12	211/410-420	24.6	37.7	31.1	6.7	100.0	24.8	37.4
1997.0342 pr. 23	302/190-200	34.9	36.2	27.3	1.6	100.0	20.5	34.1
1997.0342 pr. 31	114/100-110	23.3	13.3	13.8	49.6	100.0	4.7	22.9

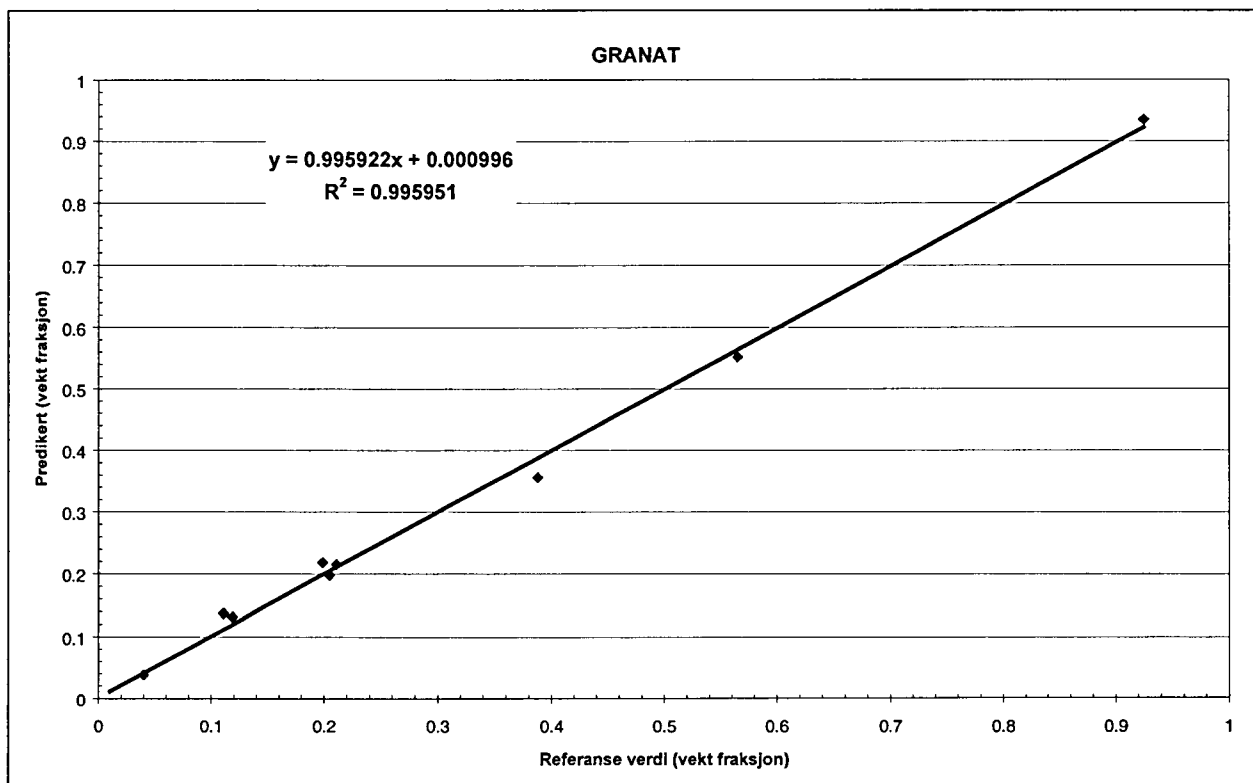
### 3.5.4 Alternativ 3 : PLS2

I tillegg til de tradisjonelle kalibreringsmetodikkene ble det også forsøkt kalibrering ved bruk av multivariabel teknikk. I dette tilfellet ble det benyttet en "*partial least square regression*" (PLS).. Denne teknikken er nært beslektet med prinsipal komponent analyse (PCA), som i all enkelhet går ut på å redusere antall variable til et mindre antall såkalte prinsipale komponenter som igjen forklarer/beskriver hovedvekten av variasjonene i et datasett. Prinsippet bak PLS er noe mer kompleks da det også tas hensyn til strukturen på Y-data. Teknikken er ofte benyttet på hele spektra, som for eksempel ved IR-analyser. Det er imidlertid ikke intensjonen her å gå i detalj på hva denne teknikken innebærer, men hovedsakelig å vise de oppnådde resultater. Flere detaljer om PLS kan for eksempel finnes i K. Esbensen et al. (1998) "*Multivariate Analysis in practice*".

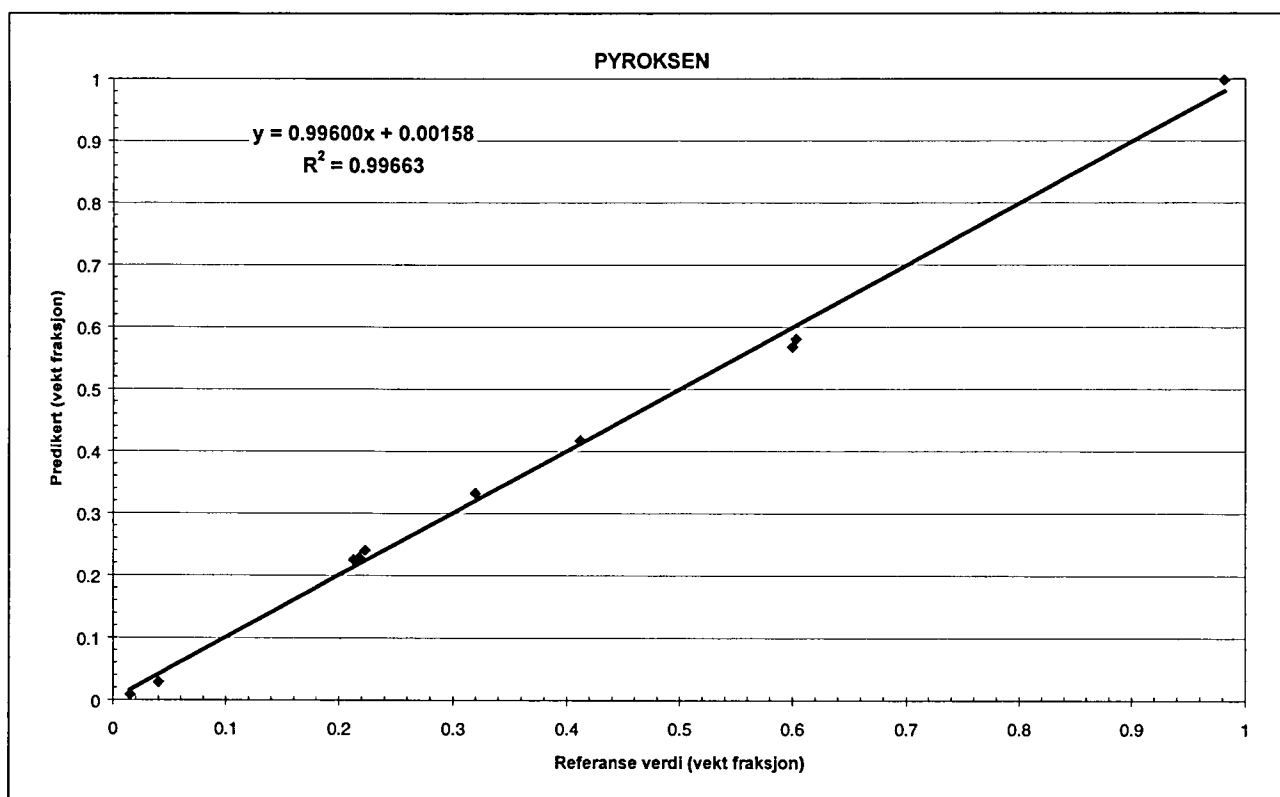
I dette arbeidet er det benyttet en såkalt PLS2 metodikk, hvor regresjonen gjøres i en omgang med alle Y-data. I beregningene er således "hele" XRD-diffraktogrammene benyttet og alle konsentrasjonsdata. Dataene ble sentrerte men ingen normalisering ble benyttet. Ut fra bl.a. Y-residual ble det valgt tre prinsipale komponenter. I første omgang ble metodikken benyttet på de originale x-data (intensiteter ved ulike  $2\theta$  steg). Da plot av residualer på normalfordelingspapir ikke viste en helt rettlinjet sammenheng, ble det forsøkt med en transformasjon av x-dataene. Det ble da benyttet  $\ln(\mathbf{X})$  istedefor  $\mathbf{X}$ , ellers som for foregående modell. Også i dette tilfellet ble det valgt å benytte tre prinsipale komponenter. I dette tilfellet ble '*normal probability*' plottene bedre enn for foregående modell. PLS2 regresjonen produserer en vektor med  $z$  antall element bestående av regresjonskoeffesienter, ofte benevnt som  $\mathbf{B}$ -vektor ( $z$  korresponderer med antall x-verdier, som her vil være de ulike målepunktene/ $2\theta$ -steg i diffraktogrammet). Plott av predikerte verdier mot referanse verdier er vist i figur 16-18.

I dette arbeidet er det et tre komponent system ( $\sum C_i=1$ ) som er behandlet, og det vil derfor være kun 2 uavhengige Y-variable (PLS2-modellene), således er det også kun to uavhengige B-koeffisienter/vektorer (da den tredje vil være gitt ved de to andre). Bruken av modellen er også begrenset til dette trekomponent-systemet.

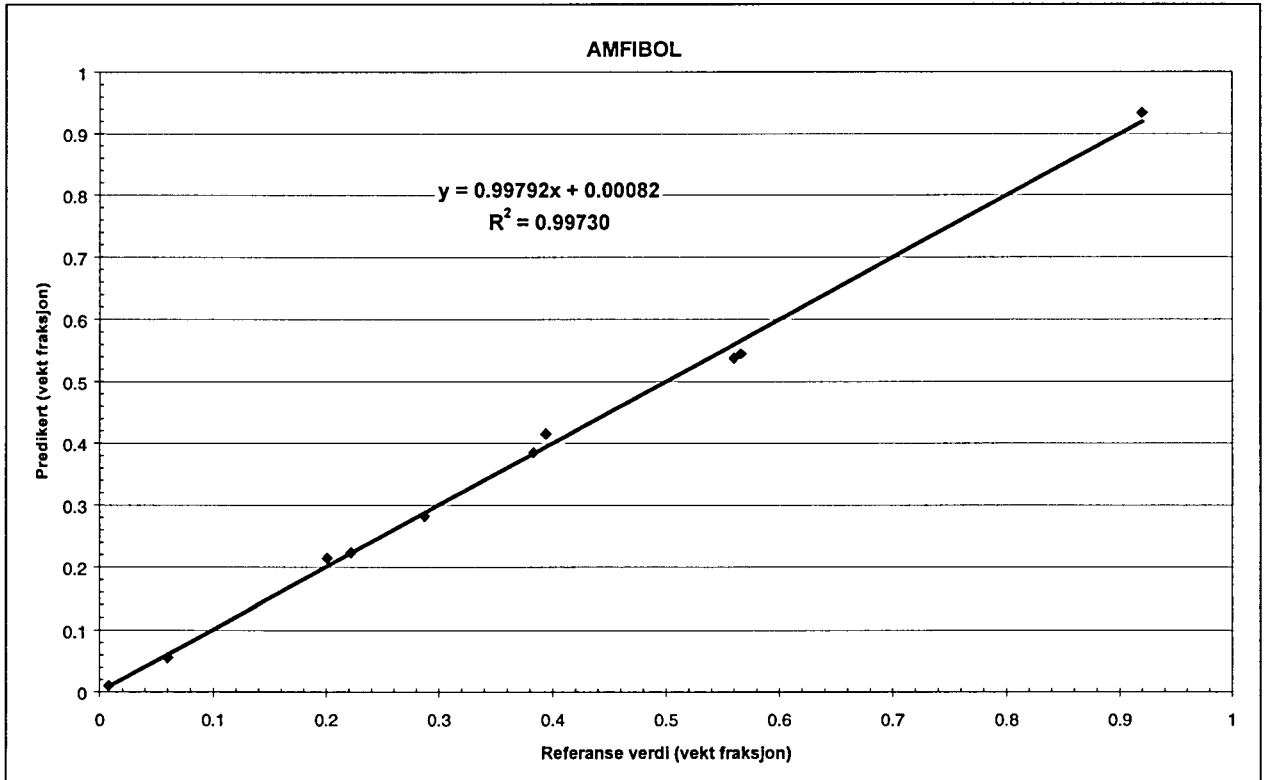




Figur 16: Plott av predikert vs. referanseverdi ved PLS2-regresjon (lnx)



Figur 17: Plott av predikert vs. referanseverdi ved PLS2-regresjon (lnx)



Figur 18: Plott av predikert vs. referanseverdi ved PLS2-regresjon (Inx)

### 3.5.5 Oppsummering av kalibreringer

For å sammenstille resultatene fra de ulike kalibreringsmetodikkene er det her valgt å benytte størrelsen "Root mean square error calibration" *RMSEC*, som er gitt ved :

$$RMSEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - y_{i,ref})^2}{n}} \quad [15]$$

Merk: Det er benyttet en forenklet beregning av *RMSEC* (dividert på n og ikke korrigert for antall frihetsgrader som det i prinsippet skulle har vært gjort).

Tabell 21: Predikert vs. referanse-konsentrasjon for granat fra de fire ulike kalibreringene. (Konsentrasjoner i vekt fraksjon).

<i>Prøve id</i>	Ref. verdi	Predikerte verdier			
		Samples	OLS	WLS- $\alpha_{korr}$	PLS2
<i>Granat</i>	<b>0.925</b>	0.892	0.956	0.932	0.935
<i>Pyroksen</i>	<b>0.010</b>	-0.042	0.012	-0.003	-0.008
<i>Amfibol</i>	<b>0.040</b>	0.031	0.052	0.038	0.038
<i>Gr<sub>20</sub>Py<sub>20</sub>Am<sub>60</sub></i>	<b>0.211</b>	0.233	0.204	0.211	0.215
<i>Gr<sub>40</sub>Py<sub>20</sub>Am<sub>40</sub></i>	<b>0.388</b>	0.434	0.385	0.391	0.356
<i>Gr<sub>60</sub>Py<sub>20</sub>Am<sub>20</sub></i>	<b>0.565</b>	0.568	0.541	0.533	0.552
<i>Gr<sub>20</sub>Py<sub>40</sub>Am<sub>40</sub></i>	<b>0.205</b>	0.232	0.210	0.209	0.198
<i>Gr<sub>20</sub>Py<sub>60</sub>Am<sub>20</sub></i>	<b>0.199</b>	0.223	0.208	0.235	0.218
<i>Gr<sub>10</sub>Py<sub>60</sub>Am<sub>30</sub></i>	<b>0.111</b>	0.087	0.102	0.106	0.137
<i>Gr<sub>10</sub>Py<sub>30</sub>Am<sub>60</sub></i>	<b>0.119</b>	0.116	0.116	0.120	0.131
<b>RMSEC</b>		<b>0.0345</b>	<b>0.0289</b>	<b>0.0140</b>	<b>0.0161</b>

Tabell 22: Predikert vs. referanse konsentrasjon for pyroksen fra de fire kalibreringene. (Konsentrasjoner i vekt fraksjon)

<i>Prøve id</i>	Ref. verdi	Predikerte verdier			
		Samples	OLS	WLS- $\alpha_{korr}$	PLS2
<i>Granat</i>	<b>0.015</b>	0.047	0.031	0.032	0.009
<i>Pyroksen</i>	<b>0.982</b>	1.026	1.029	1.013	0.998
<i>Amfibol</i>	<b>0.040</b>	0.079	0.052	0.036	0.028
<i>Gr<sub>20</sub>Py<sub>20</sub>Am<sub>60</sub></i>	<b>0.223</b>	0.247	0.231	0.256	0.240
<i>Gr<sub>40</sub>Py<sub>20</sub>Am<sub>40</sub></i>	<b>0.218</b>	0.208	0.211	0.209	0.229
<i>Gr<sub>60</sub>Py<sub>20</sub>Am<sub>20</sub></i>	<b>0.213</b>	0.187	0.206	0.209	0.225
<i>Gr<sub>20</sub>Py<sub>40</sub>Am<sub>40</sub></i>	<b>0.412</b>	0.387	0.385	0.389	0.417
<i>Gr<sub>20</sub>Py<sub>60</sub>Am<sub>20</sub></i>	<b>0.600</b>	0.552	0.575	0.542	0.568
<i>Gr<sub>10</sub>Py<sub>60</sub>Am<sub>30</sub></i>	<b>0.603</b>	0.625	0.620	0.586	0.581
<i>Gr<sub>10</sub>Py<sub>30</sub>Am<sub>60</sub></i>	<b>0.320</b>	0.268	0.243	0.356	0.332
<b>RMSEC</b>		<b>0.0345</b>	<b>0.0322</b>	<b>0.0282</b>	<b>0.0163</b>



**Tabell 23:** Predikert vs. referanse konsentrasjon for amfibol fra de fire ulike kalibreringene. (Konsentrasjoner i vekt fraksjon).

Prøve id	Ref. verdi	Predikerte verdier			
		Samples	OLS	WLS- $\alpha_{\text{korr}}$	PLS2
<i>Granat</i>	0.060	0.089	0.063	0.036	0.056
<i>Pyroksen</i>	0.008	0.065	0.014	-0.010	0.010
<i>Amfibol</i>	0.920	1.011	0.989	0.927	0.934
<i>Gr<sub>20</sub>Py<sub>20</sub>Am<sub>60</sub></i>	0.566	0.500	0.539	0.533	0.545
<i>Gr<sub>40</sub>Py<sub>20</sub>Am<sub>40</sub></i>	0.394	0.369	0.424	0.400	0.415
<i>Gr<sub>60</sub>Py<sub>20</sub>Am<sub>20</sub></i>	0.222	0.186	0.197	0.258	0.223
<i>Gr<sub>20</sub>Py<sub>40</sub>Am<sub>40</sub></i>	0.383	0.411	0.443	0.402	0.385
<i>Gr<sub>20</sub>Py<sub>60</sub>Am<sub>20</sub></i>	0.201	0.207	0.196	0.222	0.214
<i>Gr<sub>10</sub>Py<sub>60</sub>Am<sub>30</sub></i>	0.287	0.273	0.264	0.308	0.282
<i>Gr<sub>10</sub>Py<sub>30</sub>Am<sub>60</sub></i>	0.560	0.491	0.504	0.524	0.538
<b>RMSEC</b>		<b>0.0345</b>	<b>0.0494</b>	<b>0.0379</b>	<b>0.0243</b>

### 3.5.6 Diskusjon

Resultatene i tabellene 21-23 viser at PLS2 med  $\ln X$  gir best resultat, og vesentlig bedre enn de tradisjonelle metodene. I dette tilfellet er bruk av PLS mye "raskere" enn de to tradisjonelle metodene. Dette blant annet fordi en i de tradisjonelle metoder må bestemme arealet under hver topp. Videre inkluderer WLS- $\alpha_{\text{korr}}$  metodikken en iterasjonsprosedyre for bestemmelse av  $\mu_m$  som både er tidkrevende og beheftet med feil ved bestemmelsen. For PLS-metodikken benyttes "hele" diffraktogrammene uten noen videre behandling. Alt dette vil være av stor betydning for tidsforbruket når modellen skal benyttes for predikering av et stort antall "ukjente"/nye prøver. Påvisningsgrensene for de ulike mineraler er på prosentnivå, og konsentrasjoner i ukjente prøver er forventet å være hovedsakelig over 15 vekt%. Hovedkonklusjonen er at PLS synes å være egnet for XRD-data. Resultatene virker lovende mhp. på predikering når det tas i betraktning at kalibreringer dekker 0-100% og usikkerheten knyttet til referansekonsentrasjonene.

## 3.6 Feilkilder

Av potensielle feilkilder kan nevnes:

- A. Renhet av mineralkonsentrat (feil i referansekonsentrasjon)
- B. Partikkel effekter
- C. Foretrukket orientering
- D. Eventuelle linjeoverlapp
- E. Feil i absorpsjonskoeffisienter (WLS)
- F. Modellfeil
- G. "Solid solution" effekter
- H. Instrumentell drift
- I. Avvik ("shift")  $2\theta$ -vinkel (instrumentell faktor).

Av disse feilkildene antas A-C å være av størst betydning. Eksempelvis antas det at usikkerheten i referansekonsentrasjoner er rundt 5%(relativ).

### **3.7 Videre arbeid / forbedringspotensiale**

Det bør foretas test av presisjon (spesielt prøveprepareringen) som kan baseres på gjentatte prepareringer og målinger. Flere kalibreringprøver hadde vært ønskelig for å dekke områdene mellom nest høyeste konsentrasjon og konsentratene. Driftkorreksjon bør foretas når prøver kjøres over lengre tidsrom/ulike tidspunkt (ved å benytte monitor). Det er også av interesse å utvide modellen med for eksempel to ekstra mineraler (som inngår i konsentrasjoner < 10%). En vurdering av PLS1 og eventuelt andre transformasjoner av x-data vil også være interessant. Videre bør det foretas kontroll av nøyaktighet ved bruk av SRM (Sertifisert Referanse Materiale) dersom det er tilgjengelig.

## 4. Resultatene sett i forhold til Engebøfjellforekomsten

Som det framgår av figurene 2 og 3 er eklogittbergarten ved Engebøfjell en inhomogen bergart. Inhomogeniteten er forårsaket av en kombinasjon av komplekse foldninger og en varierende grad av mineralomvandling (amfibolittisering). Denne inhomogeniteten, som er svært tydelig i cm-dm skala, er hovedgrunnen til at en valgte Engebøfjell-materiale for denne testen på bruk av XRD for kvantifisering av mineralinnhold. Den kvantitative XRD-mineralbestemmelsen (Tabell 20 og Fig. 6) gir gjennomsnittsinholdet av hovedmineralene granat, pyroksen og amfibol i kjerneprøver fra forskjellige deler av forekomsten. På grunn av inhomogeniteten vil andre metoder som baserer seg på studier av tynnslip ikke være anvendbare.

Resultatene stemmer rimelig godt med det inntrykk en har av bergarten på andre måter. Det gjennomsnittlige granatinnholdet varierer i området 20 - 35 % (vekt-%). Eklogitt-varianter med enda høyere granatinnhold forekommer, men er ikke kvantifisert i denne undersøkelsen. Granat er aktuelt som biproduktmineral ved en eventuell rutil-produksjon fra forekomsten, og det kan derfor i framtiden bli aktuelt å undersøke systematisk hvordan granatinnholdet varierer i forekomsten. XRD vil i den sammenhengen være en anvendbar metode.

For pyroksen og amfibol kan en ikke se noen mulighet for økonomisk anvendelse. Imidlertid kan innholdet av pyroksen og amfibol si en del om bergartens generelle grad av retrograd omvandling, noe som sannsynligvis vil ha betydning for bergartens oppredningsegenskaper. For eksempel vil en omvandling av eklogitt til amfibolitt (jfr. fotografi (3) i Fig. 3) føre til at omfasittisk pyroksen omvandles til finkornige aggregater av diopsidisk pyroksen, plagioklas (albitt) og sekundær amfibol (hornblende), samtidig som rutil omvandles til ilmenitt (dette siste er ikke illustrert i denne rapporten). Slike omvandlinger har vesentlig betydning for bergarten (malmens) kvalitet, og er uønsket. XRD benyttet på utsplittede pulverprøver som er representative for deler av forekomsten, for eksempel borkjerneprøver av ønsket lengde, åpner for muligheten for å kvantifisere de mineralogiske variasjoner i forekomsten som har betydning for oppredningsprosessen (utvinningsgrad/produktkvalitet).

Når det gjelder Engebøfjellet er variasjonen i oppredningsegenskaper ikke systematisk testet ut i forhold til variasjonen i bergartens hovedmineralsammensetning, men en vet ut fra de oppredningstester som er utført av DuPont/Conoco at graden av retrograd omvandling har betydning. For eksempel forårsaker mineralogiske variasjoner i forekomsten til dels store variasjoner i bergartens hardhet og nedknusningsegenskaper (Bond Index varierer fra 5 til 12). Eklogitt hvor omfasittiske klinopyroksen er omvandlet til finkornige symplektittiske aggregater (jfr. fotografi (3) i Fig. 3) av diopsid, hornblende og albitt er hardere å knuse/mølle (høyere Bond index) enn eklogitt som er uomvandlet. I en eventuell driftssituasjon vil det være viktig å vite malmens fysiske egenskaper i de forskjellige deler av forekomsten. XRD kan muligens være et

vesentlig hjelpemiddel i en slik undersøkelse fordi bergartens fysiske egenskaper er en funksjon av dens mineralogi.

En kan også tenke seg at kvantitative mineralogiske variasjoner i malmen påvirker oppredningsprosessen på andre måter enn det som er nevnt ovenfor, for eksempel ved at stort innslag av visse silikatmineraler reduserer oppredningsprosessens effektivitet. I en driftssituasjon vil en systematisk bruk av kvantitativ XRD kunne gjøre det mulig å ha god kontroll med variasjonen i de viktige parametre slik at oppredningen kan justeres/optimaliseres deretter. Dette er sannsynligvis en relevant problemstilling for en rekke mineralbedrifter.



## 5. KONKLUSJON

Bruk av kvantitativ XRD er i første rekke hensiktsmessig for bestemmelse av den gjennomsnittlige mineralsammensetningen fra et inhomogent prøvemateriale, for eksempel fra en mineralforekomst med betydelige mineralogiske variasjoner i cm-dm skala. Det vil være mulig å undersøke/kartlegge variasjoner i en mineralforekomsts mineralogiske karakteristika slik som mengden av ønskede så vel som uønskede mineraler.

Metoden er sannsynligvis også egnet for kvantitativ mineralbestemmelse av mineralkonsentrater, blant annet i forbindelse med oppredningsforsøk hvor det er viktig å vite gjennomsnittsinholdet av visse mineraler i de forskjellige fraksjoner for dermed å bli bedre i stand til å optimalisere oppredningsprosessen.

Metodens fordel er at den er rask å gjennomføre og rimelig presis forutsatt at en på forhånd har utarbeidet et oppsett med kalibrerte standarder som er velegnet for det aktuelle prøvematerialet. Ulempen er at metoden er følsom for variasjoner i kornstørrelse og kornform i prøvematerialet. Dette stiller store krav til nøyaktighet i prøveprepareringen.

Alternativer til XRD er:

- Beregne det gjennomsnittlige mineralinnholdet basert på punkttellinger i optisk mikroskop i et tilstrekkelig antall tynnslip av råmaterialet. Ulempen med denne metoden er at den er tidkrevende og kan lett bli upresis i tilfeller hvor de aktuelle mineraler kan forveksles med andre mineraler.
- Beregne gjennomsnittlig mineralinnhold basert på databasert bildebehandling av elektronmikroskop elementbilder av et tilstrekkelig antall tynnslip av råmaterialet. Denne metoden vil vanligvis være å foretrekke framfor punkttellinger i mikroskop, og gir nøyaktige resultater forutsatt at det originale prøvematerialet er homogent. En ulempen er at denne metoden blir relativt kostbar.

Hvilken metode som er best egnet må vurderes i hvert enkelt tilfelle.

Et godt resultat ved kvantitativ XRD avhenger av følgende:

- Gode kalibrerte standarder som er egnet for den aktuelle forekomsten. De aktuelle mineraler må ha tilnærmet lik mineralsammensetning og kornstørrelse i standard og prøve. I visse tilfeller, for eksempel når det gjelder mineraler som kan variere mye i sammensetning, bør standardene lages fra prøvemateriale fra den aktuelle forekomsten som skal undersøkes.
- På grunn av XRD-metodens mange feilkilder er det viktig at prøvepreparering, analyse og tolkning gjøres av personer med inngående kjennskap til metoden.

XRD har et stort anvendelsespotensiale for undersøkelse av mineralogiske variasjoner i en mineralforekomst. Mange forekomster, som for eksempel Engebøfjellet, er påvirket av

sekundære, ofte uønskede, metamorfe prosesser. De variasjoner i en forekomst som slike prosesser forårsaker, er i mange tilfeller vanskelige å kartlegge med tradisjonelle metoder. XRD kan i denne sammenheng være en ytterst følsom metode når det gjelder å påvise små mineralogiske endringer innen en forekomst.

## 6. Referanser

- Bish, D.L. & Post, J.L. (1989): Modern Powder Diffraction. In Reviews in Mineralogy Vol. 20, Mineralogical Society of America.
- Cullity, B.D. (1978): Elements of x-ray diffraction, 2<sup>nd</sup> edition. Addison-Wesley, London.
- Esbensen, K., Schönkopf, S., Midtgaard, T., Guyot, D. (1998): Multivariate Analysis in Practice, 3<sup>rd</sup> edition. Camo ASA.
- Grimstvedt, A.: Veiledning og rutiner ved statistisk behandling av data. NGU-SD 1.3.12, Upublisert arbeide.
- Jenkins, R. & De Vries, J.L. (1970): Practical X-Ray Spectrometry, 2nd edition. Macmillan, London.
- Jenkins, R. & Snyder, R.L. (1996): Introduction to X-ray Powder Diffractometry. In J.D. Winefordner (ed.) Chemical analysis, Vol. 138. Wiley, New York.
- Klug & Alexander, L.E. (1954): X-ray Diffraction Procedures. Wiley, New York.
- Korneliussen, A., Braathen, A., Erambert, M., Lutro, O., Ragnhildstveit, J., 1998: The geology of the Engebøfjell eclogite deposit and its regional setting. NGU-rapport 98.081. Konfidensiell rapport (kan utlønnes etter tillatelse fra Conoco Norge v/ Jan Egeland i hvert enkelt tilfelle).
- Krogh, E.J. 1980: Geochemistry and petrology of glaucophane-bearing eclogites and associated rocks from Sunnfjord, western Norway. Lithos 13, 355-380.
- Miller & Miller, J.N. (1988): Statistics for analytical chemistry". Ed, Wiley. C. F. Dietrich (1991): Uncertainty, Calibration and Probability. In Adam Hilger (ed): The Statistics of Scientific and Industrial Measurement.
- Montgomery, C. & Peck, E.A. (1982): Introduction to linear regression analysis. Wiley, New York.
- Philips (1993): PC-APD version 4.0 for Windows, User's Guide, 1<sup>st</sup> edition.
- Schreiner, W.N. & Jenkins, R. (1983): Profile fitting for Quantitative Analysis in X-ray powder Diffraction. In Adv. X-ray Anal. 26, 141-148. New York, Plenum.
- Taylor, P.D.P. & Schutsyler, P. (1986): Weighted linear regression applied in inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy - a review of the statistical considerations involved. *Spectrochimica Acta* Vol. 41B, 1055-1061.