

A bizonytalan halmazok elméletének alkalmazása kőzetminták termoanalitikai vizsgálatának értékeléséhez a Bodai Aleurolit Formáció példáján

*Application of fuzzy arithmetic to the quantitative phase analysis
of rock samples using thermoanalytical methods, applied to the
Boda Siltstone Formation, Hungary*

FÖLDVÁRI Mária¹ – BÁRDOSSY György² – FODOR János³
(5 ábra, 3 táblázat)

*Tárgyszavak: termoanalitika, hibák, bizonytalan halmazok
Keywords: thermal analysis, errors, fuzzy sets*

Abstract

31 rock samples taken from the Upper Permian Boda Siltstone Formation and one bauxite sample from the Szóc bauxite area have been studied by the authors by using a MOM-type derivatograph-PC. The quantitative mineral composition of the samples have been determined using traditional phase-analytical methods. The following minerals have been detected: illite-muscovite, chlorite, montmorillonite, calcite and dolomite, totalling 45 to 65% of the rock mass. The remaining minerals, not detectable by thermoanalytical methods are: albite, potassium feldspar, quartz and hematite, as determined by X-ray diffractometry. The analytical results have been evaluated by the methods of the fuzzy set theory. Fuzzy numbers have been constructed for every mineral of each rock sample. The characteristic values of each fuzzy number, such as minimum and maximum of the base, peak point or interval, fuzzy index and defuzzified number are presented in tables. The quantified uncertainties (analytical errors) have been evaluated. The minerals could be ranked according to these errors. The sample averages calculated for each mineral from the traditional "crisp" numbers and from the fuzzy numbers are in good accordance. The standard deviations of the crisp numbers reflect the natural variability of the mineral composition. On the other hand, the standard deviations of the corresponding fuzzy numbers express the analytical error of the phase analysis. In the studied samples this latter is 2 to 4 times higher than the natural variability. The authors estimate that this general relationship is valid for other rock types as well, but the actual values of the analytical error strongly depend on the mineral and chemical composition of the given rocks.

Összefoglalás

A szerzők a késő-perm korú Bodai Aleurolit Formációból (BAF) származó 31 kőzetmintát, továbbá egy szóc bauxitmintát vizsgáltak meg MOM gyártmányú, számítógépes vezérlésű derivatográfákkal. Hagyományos értékeléssel meghatározták, hogy a vizsgált kőzetminták illit-muskovit, klorit, montmorillonit, kalcit és dolomit ásványokat tartalmaznak, melyek együttesen a kőzetek 45–65%-át teszik ki. A fennmaradó rész röntgendiffraktométeres vizsgálatok alapján albit, kvarc, kálföldpát és hematitból áll. A vizsgálati eredmények értékeléséhez a szerzők a fuzzy halmazok elméletét alkalmazták. Minden kőzetminta minden egyes ásványára a derivatogramok alapján fuzzy számokat szerkesztettek. A fuzzy számok méretei (tartó, mag, terület), defuzzifikált számai és indexei, valamint fajlagos területük segítségével a termoanalitikai vizsgálat bizonytalanságát számszerűen értékelni lehetett. Sikertült az ásványokat a bizonytalanság nagysága szerint rendezni. A hagyományos (crisp) és a fuzzy számok alapján számított átlagok megegyeztek. A hagyományos számok szórása a kőzet természetes változékonyságát, a fuzzy szórás a vizsgálat átlagos bizonytalanságát fejezi ki. Az utóbbi a természetes változékonyság 2–4-szerese.

¹ Magyar Állami Földtani Intézet, 1143 Budapest Stefánia út 14.

² 1055 Budapest V. Kossuth tér 18.

³ Szent István Egyetem, Állatorvostudományi Kar, Biomatematikai Tanszék 1078 Budapest István u. 2.

Bevezetés

A kőzetek ásványtani fázisanalízisének egyik legelterjedtebb m ódszere a termoanalitika. A módszer az ásványok hevítés hatására bekövetkező entalpia- és tömegváltozásának mérésén alapul. Két legfontosabb mérési paramétere a hőmérséklet és a tömegváltozás. A hőmérsékleti adatok az ásványok azonosítását, ill. finomszerkezetének megállapítását teszik lehetővé, a tömegmérések pedig a mennyiségi fázisanalízis alapjául szolgálnak. A mérések a későbbiekben ismertetendő bizonytalanságokkal járnak. Hasonló bizonytalanságok terhelik a többi fázisanalízisre alkalmas módszert is. Közülük a röntgendiffraktométeres fázisanalízis bizonytalanságait a „bizonytalan halmazok” módszerének segítségével eredményesen értékeltük. A módszer elméleti alapjait és néhány földtani alkalmazását a közelmúltban ismertettük (BÁRDOSSY et al. 2000, BÁRDOSSY & FODOR 2000). Most ugyanezt az értékelési módszert alkalmazzuk a termoanalitikai fázisanalízisre.

Hangsúlyozni kívánjuk, hogy sokéves tapasztalataink szerint a fázisanalízis eredményei akkor a legmegbízhatóbbak, ha a termoanalitikai és a röntgendiffraktométeres módszert vegyelemzésekkel kiegészítve együtt alkalmazzuk. Ettől az elvtől a jelen esetben csak azért térünk el, hogy a két módszer egyedi hibaforrásait külön-külön értékelhessük.

A bizonytalan halmazok módszerének alkalmazására a Nyugati-Mecsekben előforduló, késő-perm korú Bodai Aleurolit Formációt (BAF) választottuk ki, tekintettel arra, hogy a fent említett röntgendiffraktométeres értékelést is e formációból vett kőzetmintákon végeztük el. A képződmény főbb földtani, kőzettani és ásványtani jellegzetességeit BÁRDOSSY (1998) és KOVÁCS et al. (2000) ismertették. 4 db mintát külön vizsgáltunk, mert geokémiaailag (alacsony 4–6% körüli alkáli tartalom) már átmenetet képeznek a közvetlen fedő Bakonyai Homokkő Tagozat felé. Metodikai kiegészítés és összehasonlítás céljából egy a szöci bauxit-előfordulásból származó bauxitmintát is feldolgoztunk.

A bizonytalanság forrásai

A termoanalitikai fázisanalízis bizonytalanságai két alapvető tényezőtől fakadnak:

– *A módszer és a mérés bizonytalansága.* Ide tartozik a készülék típusától függő mérési pontosság, a regisztrátumok leolvashatóságának pontossága, a tömegméréseket jelző TG görbe kismértékű alapvonal eltolódása stb.

– *A minta anyagi összetételéből fakadó bizonytalanság.* Ez adja a vizsgálati eredmény bizonytalanságának nagyobb részét, mégpedig mintáról-mintára eltérő mértékben. A mennyiségi ásvány-meghatározások az azonosított ásványok hő hatására bekövetkező bomlási folyamatainak sztöchiometriai számításán alapulnak, mért tömegvesztésegekből indulnak ki. A meghatározás pontossága nagy mértékben az egyes ásványok tömegváltozást eredményező alkotójának hányadától függ. Minél nagyobb a hőreakcióban részt vevő hányad, annál pontosabb az adott ásványfázis meghatározása, más szóval annál kisebb az eredmény bizonytalansága.

Az elemhelyettesítésre hajlamos ásványok – pl. rétegszilikátok – esetében ismeretlen a pontos sztöchiometriai összetétel, ami a bizonytalanság további forrása. Bizonytalanságot okoz az is, hogy a kőzet egyes ásványainak termikus reakciói többé-kevésbé fedhetik egymást. Az átfedés mértéke még hasonló típusú minták esetében is mintáról-mintára eltérő lehet. Segít ezen a problémán a TG görbe második deriváltjának megszerkesztése, a kvázi-izoterm – kvázi-izobar mérés-technika alkalmazása, vagy a hevítés során felszabaduló gázok elemzése. Ezek az eljárások azonban aránytalanul időigényesek és drágák ahhoz viszonyítva, hogy mennyivel teszik pontosabbá az eredményeket.

Vizsgálati körülmények és a kiértékelés metodikája

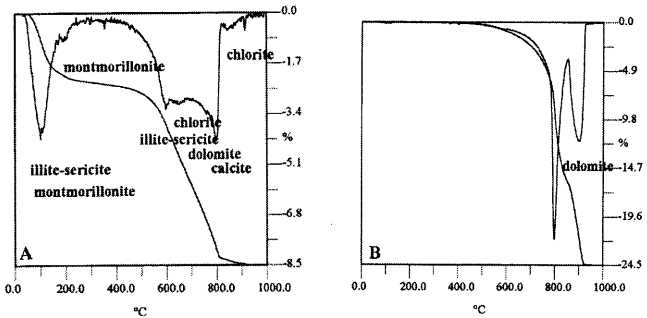
Termoanalitikai vizsgálataink számítógépes vezérlésű és kiértékelésű MOM gyártmányú Derivatograph-PC műszerrel készültek. Szimultán TG, DTG és DTA regisztrátumok felvételére került sor (1. ábra). A mintákat korund téglében 10 °C/perc felületi sebességgel 1000 °C hőmérsékletig hevítettük. Inert anyagként Al_2O_3 -at használtunk. A készülék hőmérséklet kalibrálása KNO_3 , SiO_2 és BaCO_3 hiteles anyagminta készlettel történt. A mérleghitelesítés OMH által kalibrált huzalsúlykészlettel történt. Az alkalmazott 100 mg érzékenység esetén az eredő mérési bizonytalanság $\pm 0,2\%$, a reprodukálhatóság pedig 0,08 mg.

Mivel a regisztrátumok számítógépen rögzítettek, a leolvasási pontosság nem okoz hibát. A tömegmérés pontosságát zavaró tényezők a következők:

- növekvő hőmérséklettel a levegő tömegének csökkenése,
- a gázatmoszféra összetételének változása a felszabaduló bomlástermékek miatt,
- növekvő hőmérséklettel a kemencetérben fellépő áramlások növekedése,
- a hő hatása a mérleg mechanizmusára,
- a kemence indukciós és elektrosztatikus hatása.

Az első három pontban felsorolt tényezők a kis tömegváltozások esetén relatíve nagy hibát okozhatnak. A levegő tömegváltozásának hatását termikusan stabil inert anyagból készült felvétellel (pl. Al_2O_3) lehet korrigálni. A TG alapgörbe a tömegnövekedés irányába tolódik el. A felfűtés alacsony hőmérsékleti szakaszában a változás gyors, amely később lassúvá és csekélylővé válik (BALCEROWIAK 1988). Készülékünk esetében ez az eltolódás a teljes 1000 °C-os tartományban kb. 1%.

A termikus reakciók, különösen a termikus bomlási folyamatok, széles hőmérsékleti tartományt fednek le, az adott ásvány mennyiségének növekedésével egyre nagyobbat. E jelenségnek két oka van: egyrészt a dinamikus felfűtés következtében nincs idő, hogy a jellemző hőmérsékleten a reakció teljes mértékben végbemenjen, másrészt a felszabaduló gázok, vízgőz, CO_2 stb. parciális nyomása befolyásolja a fázisegyensúly hőmérsékletét és ezáltal késlelteti a reakció lefolyását. A folyamatos felfűtésű (dinamikus) termikus elemzésnél a minta felszínén a bomlás úgy megy végbe, mint egy nyitott rendszerben. A minta belsejében a korlátozott diffúzió következtében átmenetileg kvázi-zárt egyensúlyi feltételek alakulnak ki, melyeknél az egyensúlyi hőmérséklet a reakció



1. ábra. A) Az albitfészkes agyagkő, B) albitfészkes dolomit típusos TG és DTG görbéje
Fig. 1 Typical TG and DTG curves of mudstone with albite nests and dolostone with albite nests

lefutása során folyamatosan változik. Karbonát bomlásnál, mivel a felszabaduló CO_2 nehezebb a levegőnél, egy ideig még nem távozik el a reakcióteréből és közvetlenül a minta felett is megnöveli a parciális nyomást, továbbá akadályozza a további bomlási folyamatot. Minél nagyobb a keletkező gáz (gőz) mennyisége, annál nagyobb lesz a termikus reakció eltolódása a magasabb hőmérséklet irányába.

Az ásvány-koncentráció és a maximális sebességű bomlási hőmérséklet között az összefüggés exponenciális. Ez azt jelenti, hogy a relatíve nagy hőmérséklet eltolódás a kis mennyiségek, tehát az alacsony parciális nyomás tartományában jelentkezik (SMYKATZ-KLOSS 1974; FÖLDVÁRI 1999). Az új termikus készülékekben a minta bemérés kb. tizede a hagyományos készülékének, ezért a koncentráció változással mintánként jelentős hőmérséklet eltolódással lehet számolni. A reakcióban részt vevő komponens mennyiségén felül a termikus reakciók hőmérsékletét más tényezők, pl. kötéseik, elemhelyettesítések, kristályossági és rendezettségi állapot is befolyásolják. Ezek is növelik a kiértékelés bizonytalanságát.

Mindezek következtében a fentiekben ismertetett mérési körülmények között a módszer átlagos hibája $\pm 10\%$, az ásványok kimutatásának határa pedig 1 és 5% között mozog.

A Bodai Aleurolit Formáció ásványtani felépítése a termoanalitikai vizsgálat alapján

A kőzetmintákon elvégzett röntgendiffraktométeres és vékonycsiszolati vizsgálatok alapján tudjuk, hogy a formáció kőzetei a következő ásványokból épülnek fel (a csökkenő koncentráció sorrendjében): illit-muszkovit („rétegeközi térhiányos csillám” RIEDER et al. 1998), albit, kvarc, hematit, klorit, kalcit, dolomit, K-földpát. Néhány mintában kevés magnézit, sziderit, zeolit, kaolinit, szmektit,

továbbá kevert szerkezetű agyagásvány is előfordult. Kőzettani tekintetben a formáció egymással váltakozó albitfészkes agyagkő, albitolit, albitfészkes aleurolit és albitos dolomit rétegekből áll. Vékony betelepülésként finomszemű homokkő rétegek, flázeres lencsék is megjelennek elsősorban a formáció alsó szakaszán.

Tanulmányunk elkészítéséhez 31 darab kőzetmintát dolgoztunk fel, melyekből 4 darab a közvetlen fedő Bakonyai Homokkő Tagozat felé eső geokémiai átmeneti zónából származik. A minták egy része megegyezik a fent említett röntgen-diffraktométeres vizsgálat mintáival. A felsorolt ásványok közül termikusan aktív az illit-muszkovit, klorit, kalcit, dolomit, továbbá a magnezit, sziderit, kaolinit és a szmektit. Ezek a teljes kőzet 22–81%-át tették ki, de többnyire 45–65% között moztogtak.

Az *illit-muszkovit* termikus reakcióit a diagenézis mértéke befolyásolta. A dehidroxiláció hőmérséklettartománya a diagenézis előrehaladtával magasabb hőmérsékletre tolódik. Az illit hőbomlásának csúcshőmérséklete kb. 550 °C. Ez a BAF minták esetében 590 °C-ig emelkedett, szórása $\pm 14\%$. Az ásvány mennyiségének egy nagyságrendnyi növekedése kb. 15–30 °C csúcshőmérséklet eltolódást okoz. Az illit uralkodóan adszorpciósan kötött molekuláris vízének mennyisége kb. 4%. A diagenézis során ez fokozatosan csökken. A hidroxil tartalom kb. 4,5%, ennek megfelelően a sztöchiometriai faktor kb. 23. A mérési bizonytalanság ennek megfelelően meghuszonháromszorozódik.

A *klorit* termikus reakciói bonyolultabbak és változékony összetételétől függően sokrétűbbek. Elméletileg dehidroxilációja kétlépcsős folyamat. Külön lépcsőben távozik el a „brucit-réteg” OH-tartalma és magasabb hőmérsékleten a „talk-réteg” oktaédeses síkjának OH-csoportja. A hőbomlási csúcspok helyzete erősen függ a klorit e rétegeinek összetételétől. A szakirodalomban ismertett elsődleges kloritok esetében az első dehidroxilációs lépcső 600–650 °C között jelentkezik, amit 150–250 °C-al követ a második reakció. A második csúcshőmérséklete különösen erős korrelációt mutat a klorit kémiai összetételével. Az Fe-helyettesítés növekedésével elektronegativitásának megfelelően a reakció hőmérséklete fokozatosan csökken és a tiszta vas-kloritnál egybeesik az első endoterm csúccsal. Az utóbbi is alacsonyabban van, mint a magnézium-kloritoknál: 520–580 °C.

A BAF minták esetében az alacsony hőmérsékletű reakció átlagosan 670 °C-nál jelentkezett, de értékei 620 és 740 °C között ingadozhatnak. A magas hőmérsékletű reakció átlaga 850 °C, az eltérések intervalluma 800-tól 900 °C-ig terjed. Mind a brucit-réteg, mind a talk-réteg reakció-hőmérsékletei a magnézium tartalom uralkodó voltára utalnak. A magnézium-klorit hidroxil tartalma kb. 13%, a vas-klorité kb. 10%. A pontos mennyiségi meghatározást nehezíti a fent említett változó összetétel.

A *kalcit* termikus bomlása mennyiségétől függően 700–900 °C-on következik be. A kőzetmintákban 740–900 °C közötti csúcshőmérsékleteket észleltünk. A kalcit mennyisége viszonylag pontosan határozható meg 44%-nyi tömegvesztése miatt, ami a TG-görbéken jól leolvasható.

Majdnem minden minta tartalmazott *dolomitot* 1–10% mennyiségben. Az albitos dolomit közbetelepülésekben mennyisége 40–55%-ot is elér. A dolomitásvány hőbomlása mennyiségétől függően két lépcsőben 789–798 °C és

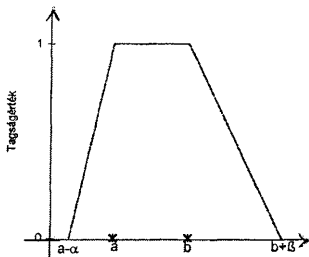
887–901 °C között következik be. Kis mennyiségű (1–5%) jelenléte esetében a termikus görbéken nem lehet a kalcitól megkülönböztetni, mert kétfélecsős hőbomlása a kalcitével összemosódik.

Tíz mintában 1–5%-nyi mennyiségben *montmorillonitot* mutattunk ki. Dehidroxilációja viszonylag alacsony hőmérsékleten, átlagosan 535 °C-nál zajlik le. Ez az alacsony reakcióhőmérséklet másodlagos keletkezésére utal. Rétegek közötti terében elhelyezkedő adszorbeált vize az illit molekuláris víztartalmával azonos tartományban távozik. Jelenlétét egyértelműen rétegek közötti terében levő kation-vízburkának megjelenése igazolja.

A BAF ásványainak fent említett alacsony sztöchiometriai faktora, változó összetétele és kristályossága, továbbá az ásványok változó mennyiségi aránya miatt a reakciók hőmérsékleti tartományai mintáról-mintára más arányban fedik egymást. Ezért a formációból vett minták az átlagosnál kedvezőtlenebb tulajdonságokkal rendelkeznek a termoanalitikai vizsgálat és kiértékelés szempontjából. Ezért is indokolt, hogy új módszerek felhasználásával mintánként elemezzük a vizsgálatok bizonytalanságát.

A bizonytalan halmazok alkalmazásának eredményei

A derivatogramok közös átnézése és értékelése alapján a minták mindenegyes ásványára ún. *fuzzy számokat* szerkesztettünk. Az x tengelyen az ásványok mennyiségét ábrázoltuk %-ban kifejezve, az y tengely pedig az ún. tagságvértékeket fejezi ki 0 és 1 értékek között. Trapéz, háromszög és téglalap alakú fuzzy számokat kaptunk, melyek sarokpontjait a következő módon értelmeztük (2. ábra):



2. ábra. Trapézalakú fuzzy szám

Fig. 2 Trapezoidal fuzzy number (x -axis: quantity of mineral in %, y -axis: membership value)

– A legkisebb nulla tagságvértékű szám az adott ásvány legkisebb elfogadható mennyiségének felel meg.

– A legnagyobb nulla tagságvértékű szám az adott ásvány legnagyobb elfogadható mennyisége.

– Az egységnyi tagságot elérő pont, vagy intervallum az adott ásvány leginkább elfogadható mennyiségét adja („mag”).

A legkisebb és a legnagyobb lehetséges mennyiség közötti intervallum („tartó”) a vizsgálat lehetséges legnagyobb hibáját fejezi ki. Minden mintában, mindenegyes ásványra kiszámítottuk a fuzzy szám területét.

Mennyiségi összehasonlítás és sorba rendezés céljából a fuzzy terület alapján az ún. *defuzzifikált számot* és *fuzzy indexet* is kiszámítottuk. (FODOR & ROUBENS 1994, TANAKA 1991, BÁRDOSSY et al. 2000). Tapasztalataink szerint a módszer alkalmazásának döntő lépése a fuzzy számok megszerkesztése. A közös szerkesztés a matematikai, földtani és a termoanalitikai ismeretek szintézisét tette lehetővé.

Tapasztalataink szerint a hagyományos és a bizonytalan halmazok módszerével nyert eredményeket célszerű ásványonként értékelni, ill. összehasonlítani. Ezért az 1. táblázaton az öt leggyakoribb ásvány vizsgálati eredményeit mutatjuk be a defuzzifikált szám növekvő sorrendjében. A derivatográfus módszer $\pm 10\%$ -os átlagos hibája miatt mind a hagyományos, mind a fuzzy eredményeket egész százalékokra kerekítettük.

A defuzzifikált szám és a fuzzy index mind az öt ásvány esetében közel azonos, eltérések $\pm 2\%$ -nál kisebbek. A crisp számok is többnyire e határon belül egyeznek velük. Ahol ennél nagyobb eltérést észleltünk, ott ellenőriztük a derivatogramok kiértékelését, valamint a fuzzy számok megszerkesztését. Az esetek többségében sikerült az eltéréseket megfelelően lecsökkenteni. A crisp és a fuzzy ásványmennyiségek jó egyezése igazolja azt, hogy a két módszer eredményei között nincs szisztematikus eltérés. Ezt támasztja alá, hogy a négy leggyakoribb ásvány esetében lineáris korrelációt észleltünk a crisp és a defuzzifikált számok között. A Pearson-féle korrelációs együtthatók a következők: kloritra 0,945, illit-muszkovitra 0,958, kalcitra 0,978 és dolomitra 0,997.

Ezután ásványonként áttekintjük az 1. táblázatban bemutatott eredményeket. A táblázat a fuzzy számok területét is, továbbá az ún. fajlagos területet tartalmazza, ami nem más mint a terület és a defuzzifikált szám hányadosa.

A BAF-ból származó 27 kőzetminta termoanalitikai vizsgálatának fuzzy értékelése az alábbi eredményeket szolgáltatta:

Az illit-muszkovit legnagyobb kimutatott mennyisége 44%, egy albitos dolomit mintában pedig nem lehetett jelenlétét egyértelműen kimutatni, bár a 2% hosszúságú „tartó” ennek lehetőségét nem zárta ki. A vizsgálat legnagyobb lehetséges hibája 29%, legkisebb hibája pedig csupán 1%. Ezt a rendkívül nagy ingadozást nyilvánvalóan az ásványos összetételből fakadó átfedések okozták. A termikus fázisanalízis megbízhatóságát jelzi viszont az, hogy a leginkább elfogadható érték (mag) négy mintában egyetlen szám, 12 mintában 5%-nál szűkebb intervallum és csak a fennmaradó 11 mintában haladja meg az öt százalékot (a maximum 24%). Figyelmet érdemel az is, hogy két mintában a tartó és a mag azonos hosszúságú intervallum, tehát a fuzzy szám téglalap alakú. Ezt más földtani tárgyú értékeléseinknél ritkán tapasztaltuk. Oka feltehetően ugyancsak az ásványok reakciócsúcsainak különböző mértékű átfedése. A fajlagos területek igen széles skálán 0,01 és 2,0 között mozognak. A 3. ábra A diagramján látható, hogy a defuzzifikált szám és a fajlagos terület között nem lineáris az összefüggés: a fuzzy szám fajlagos területe az ásvány mennyiségének növekedésével csökken, előbb gyorsan, majd egyre lassabban. A fázisanalízis bizonytalansága tehát annál kisebb mintáinkban, minél nagyobb az illit-muszkovit mennyisége az adott mintában.

Kloritot csupán egyetlen mintában nem találtunk. Ez ugyanaz az albitos dolomit, amelyben illit-muszkovitot sem sikerült biztosan kimutatnunk. A többi mintában mennyisége 2 és 28% között váltakozik. A termikus meghatározás lehetséges legnagyobb hibája 26%, a legkisebb pedig 3%. A leginkább elfogadható érték (mag) négy mintában egyetlen szám, ami feltűnően nagy pontosságot jelez. A legnagyobb hiba itt 20%. A klorit esetében is egy mintánál téglalap alakú fuzzy szám adódott a kiértékelés során. A fajlagos terület 0,12 és 1,6 között

I. táblázat. A minták sorrendje az ásványok defuzzifikált értéke szerint
 Table I Ranking of the samples according to the defuzzicated values of minerals

aba = albitfészes agyagkő – mudstone with albite nests, kala = kalcitos albitfészes agyagkő – calcite mudstone with albite nests, alb = albitolit – albitolite, haba = homokos albitfészes agyagkő – sandy claystone with albite nests, dol = albitos dolomit – albitic dolomite, nem = albitos agyagos aleurolit – albitic clayey siltstone, alsó átm. = alsó átmeneti zóna – lower transitional zone, felső átm. = felső átmeneti zóna – upper transitional zone

illit-muskovit

1a táblázat

Minta sorszáma	Defuzzifikált érték	Fuzzy index	Crisp szám	Fuzzy szám területe	T/Index	T/Defuzz	Tartó hossza	Mag hossza	Közettípus
22	1	1	0	2	2,00	2,00	2	2	dol
3	7	7	8	7,5	1,03	1,03	13	2	alb
4	8	8	10	7	0,93	0,87	13	1	alb
1	12	12	10	4	0,35	0,35	7	1	haba
19	12	12	7	5	0,42	0,42	7	3	haba
18	14	14	15	11,5	0,84	0,84	14	9	nem
10	14	13	15	11	0,85	0,80	21	1	alsó átm.
9	14	14	15	10,5	0,74	0,74	12	9	aba
14	14	13	13	15	1,03	1,05	22	8	haba
13	16	16	19	20,5	1,30	1,28	27	14	aba
11	19	18	22	18,5	1,01	0,99	27	10	alsó átm.
17	22	21	17	11,5	0,55	0,53	20	3	aba
23	22	21	16	16	0,76	0,72	29	3	aba
26	23	24	24	5	0,21	0,21	7	3	aba
21	24	24	22	22	0,94	0,93	27	17	dol
12	24	24	25	15,5	0,65	0,65	20	11	aba
2	24	24	24	22	0,92	0,92	22	22	aba
30	25	25	25	3	0,12	0,12	6	0	aba
24	29	29	30	14,5	0,30	0,30	17	12	aba
27	30	30	30	3,5	0,12	0,12	7	0	aba
28	31	31	30	10,5	0,34	0,34	21	0	aba
29	34	33	25	16	0,48	0,48	25	7	kala
8	36	36	39	10	0,28	0,28	17	3	felső átm.
7	37	37	40	8	0,22	0,22	14	2	aba
25	37	37	38	14,5	0,39	0,39	27	2	aba
20	38	38	36	8,5	0,23	0,22	12	5	aba
6	40	40	40	0,5	0,01	0,01	1	0	aba
16	44	44	44	24	0,55	0,55	24	24	aba
31	51	50	45	16	0,34	0,32	32	0	felső átm.
5	53	53	36	7,5	0,14	0,14	13	2	felső átm.
15	62	62	62	16	0,26	0,26	16	16	felső átm.

klorit

1b táblázat

Minta sorszáma	Defuzzifikált érték	Fuzzy index	Crisp szám	Fuzzy szám területe	T/Index	T/Defuzz	Tartó hossza	Mag hossza	Közettípus
10	2	2	4	3,5	2,00	1,50	7	0	alsó átm.
3	5	6	4	4	0,73	0,76	7	1	alb
29	6	6	1	9,5	1,65	1,63	13	6	kala
4	6	6	6	2,5	0,40	0,42	5	0	alb
5	7	7	7	6	0,92	0,92	8	4	felső átm.
15	8	8	8	11	1,47	1,47	11	11	felső átm.
21	9	10	5	9	0,95	0,96	13	5	dol
14	11	11	10	8	0,73	0,75	13	3	haba
24	11	11	9	5,5	0,49	0,50	10	1	aba
8	11	11	12	5	0,45	0,46	7	3	felső átm.
23	12	12	9	5,5	0,47	0,47	7	4	aba
25	12	12	9	11,5	0,98	0,98	14	9	aba
6	12	12	13	1,5	0,12	0,12	3	0	aba
19	13	13	13	3	0,23	0,23	4	2	haba
16	14	14	14	9	0,67	0,67	9	9	aba
7	14	14	14	5	0,36	0,36	8	2	aba
1	15	15	15	4,5	0,31	0,30	6	3	haba
27	15	16	10	14	0,90	0,91	26	2	aba
13	15	16	13	8	0,52	0,52	14	2	aba
2	16	16	16	5	0,32	0,32	7	3	aba
12	18	18	17	11,5	0,63	0,64	16	7	aba
18	20	20	18	7	0,36	0,36	10	4	nem
31	20	20	16	20	1,00	1,01	28	12	felső átm.
9	20	20	22	2	0,10	0,10	4	0	aba
11	21	21	20	5	0,24	0,24	9	1	alsó átm.
20	21	21	20	15,5	0,73	0,73	29	2	aba
17	24	24	20	7	0,30	0,30	11	3	aba
26	24	24	23	21,5	0,91	0,90	23	20	aba
28	28	27	24	14,5	0,86	0,88	23	6	aba
30	24	24	18	12	0,50	0,50	23	1	aba

kalcit

1c táblázat

Minta sorszáma	Defuzzifikált érték	Fuzzy index	Crisp szám	Fuzzy szám területe	T/Index	T/Defuzz	Tartó hossza	Mag hossza	Közéttípus
4	2	2	2	1	0,67	0,67	1	1	alb
11	2	2	2	1,5	0,67	0,75	3	0	alsó átm.
16	2	2	2	4	2,00	2,00	4	4	aba
8	2	2	2	0,5	0,22	0,21	1	0	felső átm.
15	3	3	3	5	2,00	2,00	5	5	felső átm.
17	3	3	2	2,5	0,91	0,96	4	1	aba
2	3	3	2	2	0,67	0,75	4	0	aba
25	3	3	3	3	1,20	1,13	6	0	aba
19	3	3	3	3	1,00	1,00	6	0	haba
13	3	4	5	3	0,86	0,92	5	1	aba
28	3	3	5	3,5	1,08	1,05	7	0	aba
12	4	3	5	4	1,33	1,09	8	0	aba
9	4	4	4	0,5	0,00	0,00	1	0	aba
30	5	5	7	5,5	1,16	1,14	10	1	aba
20	5	5	7	5,5	1,16	1,10	11	0	aba
5	5	6	4	4,5	0,78	0,85	8	1	felső átm.
31	6	6	5	6	1,09	1,06	12	0	felső átm.
7	6	6	6	0,5	0,00	0,00	1	0	aba
14	6	6	6	0,5	0,08	0,08	1	0	haba
18	7	7	10	6,5	0,96	0,99	12	1	nem
27	7	7	10	6	0,86	0,90	12	0	aba.
26	7	7	10	7,5	1,11	1,10	14	1	aba
1	7	7	7	1,5	0,21	0,21	3	0	haba
3	7	7	7	1,5	0,21	0,21	3	0	alb
24	8	8	9	9,5	1,23	1,25	13	6	aba
23	8	8	11	7	0,88	0,91	14	0	aba
6	8	8	8	0,5	0,00	0,00	1	0	aba
29	35	35	35	1	0,00	0,00	2	0	kala

dolomit

1d táblázat

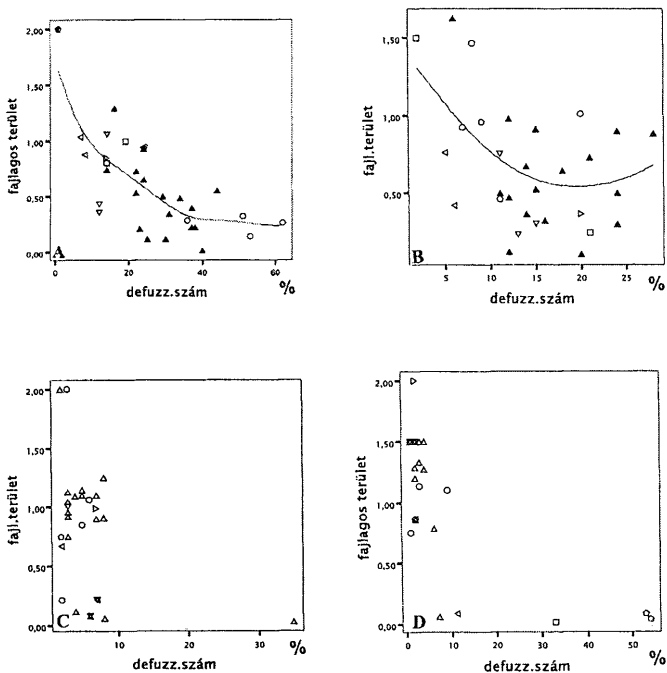
Minta sorszáma	Defuzzifikált érték	Fuzzy index	Crisp szám	Fuzzy szám területe	T/Index	T/Defuzz	Tartó hossza	Mag hossza	Közéttípus
8	1	1	1	0,5	0,67	0,75	1	0	felső átm.
11	1	1	2	1,5	2,00	1,50	3	0	alsó átm.
17	1	1	2	2	2,00	1,50	4	0	aba
19	1	1	3	2	2,00	1,50	4	0	haba
13	2	2	2	2	1,33	1,20	4	0	aba
28	2	1	3	2,5	2,00	1,50	5	0	aba
14	2	2	3	3	2,00	1,50	6	0	haba
16	2	2	4	4	2,00	2,00	4	4	aba
18	2	2	1	3	2,00	1,50	6	0	nem
2	2	2	3	2	1,00	0,86	4	0	haba
3	2	2	3	2	1,00	0,86	4	0	alb
5	2	2	4	3	1,50	1,29	6	0	felső átm.
20	2	2	3	2	1,00	0,86	4	0	aba
30	2	2	4	3,5	2,00	1,50	7	0	aba
25	3	3	4	3	1,20	1,12	6	0	aba
15	3	3	3	4	1,33	1,33	4	4	felső átm.
27	3	2	1	4,5	2,00	1,50	9	0	aba.
26	4	3	6	5,5	2,00	1,50	11	0	aba
24	4	4	6	5,5	1,47	1,27	11	0	aba
23	6	6	8	5	0,91	0,79	10	0	aba
12	7	7	8	0,5	0,07	0,07	1	0	aba
31	9	8	7	9,5	1,15	1,10	19	0	felső átm.
4	11	11	11	1	0,09	0,09	2	0	alb
10	33	33	33	0,5	0,02	0,02	1	0	alsó átm.
22	53	53	54	4,5	0,09	0,09	7	2	dol
21	54	54	54	2,5	0,05	0,05	5	0	dol

montmonilonit

1e táblázat

Minta sorszáma	Defuzzifikált érték	Fuzzy index	Crisp szám	Fuzzy szám területe	T/Index	T/Defuzz	Tartó hossza	Mag hossza	Közéttípus
9	1	1	1	0,5	0,50	0,50	1	0	aba
22	1	1	1	1	2,00	2,00	1	1	dol
27	1	1	1	0,5	0,50	0,50	0	0	aba.
30	1	1	1	0,5	0,50	0,50	0	0	aba
23	1	1	3	1,5	1,20	1,13	3	0	aba
2	2	2	2	1,5	0,67	0,75	3	0	aba
25	3	3	2	2	0,67	0,60	4	0	aba
24	4	4	2	3	0,86	0,75	6	0	aba
28	4	5	3	1	0,22	0,23	2	0	aba
29	6	6	5	1	0,18	0,18	2	0	kala

mozog. A 3. ábra B diagramján látható, hogy bár az egyes minták adatai eléggé szórnak, mégis jól kirajzolódik egy nem lineáris összefüggés a defuzzifikált szám és a fajlagos terület között. Itt is annál kisebb a fajlagos terület, minél nagyobb a klorit mennyisége. Ez az összefüggés hasonlít az illit-muskovitnál tapasztaltakhoz.



kőzettípus

- Bakonyai Homokkő
- △ albitfészkés agyagkő
- ▽ homokos albitfészkés agyagkő
- ▷ agyagos aleurolit
- ◁ albitolit
- ◊ albitos dolomit
- ◻ alsó átmeneti rétegek

3. ábra. A) illit-muskovit, B) klorit, C) kalcit, D) dolomit korrelációs diagramja

Fig. 3 Correlation diagram of a) illite-muscovite, b) chlorite, c) calcite, d) dolomite (x-axis: defuzzicated number, y-axis: specific area) rock-types: ○ - Bakonya Sandstone, ▲ - mudstone with albite nests ▽ - sandy mudstone with albite nests, ▷ - clayey siltstone, ◁ - albitolite, ◊ - albitic dolomite, ◻ - lower transitional zone

Kalcit három mintában nem volt kimutatható, ebből kettő albitos dolomit-retegekből származik. A többi mintában 2 és 35% között váltakozott a mennyisége. Az utóbbi (No. 22) a felszín közeléből származó agyagkő minta, melyben a felszíni mállás hatására dúsult fel a kalcit. A többi mintában maximum 8% kalcitot találtunk. A vizsgálat bizonytalansága az előző két ásványénál kisebb: a lehetséges legnagyobb hiba 14%, a legkisebb 1%. A mag 16 mintában egyetlen szám, tehát a meghatározás igen pontos. A többiben is maximum 6% a mag-intervallum hossza. A kalcit esetében is találtunk egy olyan mintát, amelynél a tartó és a mag azonos hosszúságú, tehát téglalap alakú fuzzy szám. A fajlagos területek 0,03 és 2,0 között váltakoznak. A 3. ábra C diagramja szerint a kalcit esetében nem észleltük az előző két ásványnál tapasztalt összefüggést a defuzzifikált szám és a fajlagos terület között. Ennek feltehetően az egyik oka, hogy a kalcit nem elsődleges kőzetalkotó a formációban, hanem másodlagos repedéseket tölt ki.

Dolomit ásványt öt mintában nem találtunk. Ezek mind albitfészkes agyagkövek. Legkisebb kimutatott mennyisége 1%. A két albitos dolomitréteg 53, ill. 54% dolomit ásványt tartalmaz. A termikus vizsgálat lehetséges legnagyobb hibája 11%, a legkisebb pedig csak 1%.

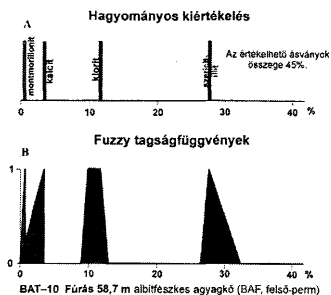
A dolomit esetében is találtunk egy téglalap alakú fuzzy számot. A leginkább elfogadható érték a legtöbb mintában egyetlen szám, csupán két mintában 2, ill. 4% hosszú intervallum. A fajlagos terület 0,02 és 2,0 között mozog. A 3. ábra D diagramja szerint a dolomit ásvány esetében sem lehetett kimutatni az illit-muszkovit és a kloritnál észlelt nem lineáris korrelációs összefüggést.

Montmorillonit a 31 minta közül csak 10-ben találtunk. Ezek egyetlen albitos dolomit minta kivételével mind albitfészkes agyagkövek. Mennyisége 1 és 6% között mozog. A lehetséges legnagyobb hiba 6%, a legkisebb 1%. A mag egyetlen mintában 1% hosszú intervallum, a többiben egyetlen szám. A fajlagos terület 0,1-től 2,0-ig terjed. Fontos információ az, hogy a tíz mintából hatban a fuzzy szám nulláról indul. Ez azt jelenti, hogy az ásvány jelenlétét csak feltételesnek tekintjük, jelenléte ezekben a mintákban nem zárható ki, ugyanakkor nem bizonyos.

A táblázatos értékelés mellett a 4. ábra azt is jelzi, hogy mekkora különbséget jelent információ tartalomban a hagyományos crisp számok és a fuzzy számok bemutatása. Ezek is tükrözik, hogy a termoanalízisben az egyes ásványok mennyiségi meghatározásának bizonytalansága mennyire különböző.

Már a röntgen diffraktométeres értékelésnél feltűnt, hogy a BAF ásványai a vizsgálati eredmény bizonytalanságának nagysága szerint sorrendbe szedhetők. Ezt a termikus vizsgálat eredményei is igazolták. A bizonytalanság nagyságát abszolút százalékokkal kifejezve a 27 BAF mintára az alábbi sorrend alakult ki:

Ásvány	tartó hossza	átlaga mag hossza		átlaga	fuzzy számok
	%	%	%	%	átlaga %
1. illit-muszkovit	1–29	16	0–24	6	23
2. klorit	3–26	12	0–20	4	15
3. dolomit	1–11	5	0–4	½	9
4. kalcit	1–14	6	0–6	½	6
5. montmorillonit	1–6	2	0–1	0	2



4. ábra. A hagyományos és a fuzzy értékelés összehasonlítása

Fig. 4 Results of thermal analysis expressed conventionally (A) and by fuzzy numbers (B). Claystone with albite nests from Borehole Bat-10, 58.7 m (Boda Siltstone Formation, Upper Permian)

albitézfészes agyagkőminta átlagos összetételét és szórását mind a két módszerrel. Az eredmények a 2. táblázatban láthatók. Az egész százalékra kerekített átlagok vagy azonosak, vagy csak egyetlen százalékkal térnek el egymástól. Ugyanezt az egyezést kaptuk a röntgendiffraktométeres fázisanálízis értékelésekor is. Mindez megerősíti azt a feltevésünket, hogy a hagyományos és a fuzzy értékelés azonos mennyiségi eredményekhez vezet. A fuzzy értékelés többlete a mintánként és ásványonként számszerűsített bizonytalanság (vizsgálati hiba).

A hagyományos értékelés szórása $\pm 2-7\%$, míg a fuzzy értékelés ásványonkénti szórása $\pm 3-3\%$. Tehát a fuzzy szórás a hagyományos 2-4-szerese. Ugyanezt tapasztaltuk a röntgendiffraktométeres mérések hasonló értékelésekor. Ott 3-6-szoros volt a többlet. A magyarázat ugyanaz mint az előző vizsgálatkor: a hagyományos crisp számok szórása a kőzetet alkotó ásványok természetes változékonyságát fejezi ki, hiszen a hagyományos értékelés a vizsgálat bizonytalanságát nem tudja meghatározni. Ezzel szemben a fuzzy számok szórása a fázisanálízis hibáját fejezi ki. A bizonytalan halmazok módszerének segítségével tehát szét lehet választani a természetes változékonyságot és a vizsgálat hibáját. Ennek a többlet információnak a kapott eredmények ásványtani és geochemiai kiértékelésekor van jelentősége.

Összehasonlítás céljából négy, a Bodai Aleurolit Formáció legfelső zónájából származó, de a közvetlen fedő („Bakonyai Homokkő Tagozat”) felé már geochemiai átmenetet mutató homokos agyagkő mintát is feldolgoztunk, amelyek eredményeit az 1. táblázatban feltüntettük. A termikusan értékelhető ásványok össz mennyisége 54-76%. A mintákat nagy illit-muszkovit tartalom jellemzi (36-62%). A klorit tartalom egy minta kivételével a BAF minták átlagánál kisebb (7-20%). A kalcit 2-6%, a dolomit 1-9%. Montmorillonitot egyetlen mintában sem találtunk. A vizsgálatok bizonytalansága a felvett fuzzy számok tanúsága szerint

(A fuzzy számok átlaga csak azokra a mintákra vonatkozik, amelyekben az adott ásványt ki lehetett mutatni!)

Jól látszik, hogy bizonytalanság szempontjából két csoport különböztethető meg: a nagyobb bizonytalansággal meghatározható illit-muszkovit és klorit, továbbá a másik három ásvány. Különösen feltűnő a kalcit és dolomit „magjának” igen erős lecsökkenése, ami még ilyen kedvezőtlen összetételű kőzetben is viszonylag nagy pontosságot jelez. Az is egyértelmű, hogy az abszolút százalékokkal kifejezett bizonytalanság az adott ásvány mennyiségétől is függ. Ezt jelzi az utolsó számoszlop.

A hagyományos és a fuzzy értékelés eredményeinek számszerű összehasonlítása céljából kiszámítottuk 16

II. táblázat A hagyományos és fuzzy statisztikák összehasonlítása 16 db albitéfszkes agyagkő mintán
Table II Comparison of conventional and fuzzy statistic based on 16 claystone with albite nests

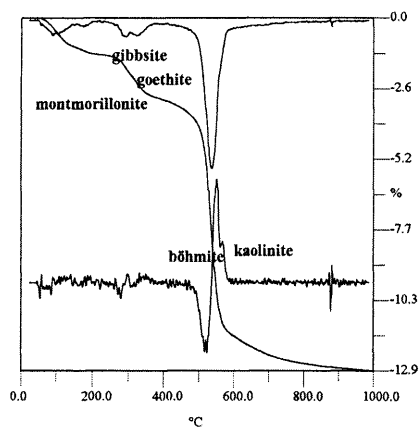
Ásvány	Crisp átlag	Fuzzy átlag			Defuzzifikált átlag
		min	mag	max	
klorit	16	10	15	20	17
illit-muszkovit	28	21	24	31	28
kalcit	6	1	4	5	5
dolomit	1	1	1	1	2
montmorillonit	3	1	1	1	1

Ásvány	Crisp szórás	Fuzzy szórás			Defuzzifikált szórás
		min	mag	max	
klorit	5	0	12	14	22
illit-muszkovit	7	0	17	22	33
kalcit	3	0	2	4	6
dolomit	2	1	2	2	4
montmorillonit	3	0	1	1	2

nem különbözik szignifikánsan a BAF mintáknál tapasztaltaktól. Egyetlen mintában észleltünk kiugróan magas lehetséges hibát (tartó) az illit-muszkovit esetében (31. minta: 32%).

Mint már említettük, a BAF minták ásványos összetétele a termoanalitikai vizsgálatra kevésbé kedvező, az átlagosnál nagyobb bizonytalansággal járt.

Ennek ellenpontjaként egy a szőci előfordulásról származó bauxit-mintát is feldolgoztunk, amely összetételénél fogva különösen alkalmas termoanalitikai értékelésre. Bauxitokban ugyanis viszonylag nagy a hőbomlás következtében bekövetkező tömegvesztés és ritkább az ásványok átfedése (5. ábra). Ezért a vizsgálatról nagyobb pontosságot remélhattünk. A termoanalitikai vizsgálat eredményeit, valamint a fuzzy számokat a 3. táblázatban mutatjuk be. A táblázatból kitűnik, hogy nagy a termikusan aktív ásványok összege: 81%. Szembetűnő, hogy



5. ábra. Szőc (nyíreskúti) bauxitminta TG, DTG és DDTG-görbéje

Fig. 5 TG, DTG and DDTG curves of a bauxite sample from Szőc-Nyíreskút (Hungary)

milyen kicsiny a lehetséges legnagyobb hiba (1–6%), a leginkább elfogadható érték pedig minden egyes ásvány esetében egyetlen szám. A fuzzy számok területe és fajlagos területe is igen kicsiny, összehasonlítva a BAF-ból származó mintákkal. Ez legalábbis a boehmit, gibbsit és goethit a röntgen-diffraktométeres módszernél is nagyobb pontosságot jelent, míg az agyag-ásványok tekintetében nincs a két módszer eredményei között érdemi pontossági különbség – az adott minta esetében.

III. táblázat Téglavörös bauxit termoanalitikai vizsgálati eredményei és értékelése fuzzy aritmetikával
(Szóc, Nyíreskút II. telep, a termelt jöminőségű bauxitból származó minta)

Table III Results of thermal analysis of a brick-red bauxite sample and its evaluation by fuzzy arithmetic

ásvány	crisp szám %	defuzzifikált %	tartó hossza %	mag hossza	terület	fajl.terület
boehmit	53	53	2	00	1	0,02
gibbsit	2	2	½	0	¼	0,12
goethit	8	8	1	0	½	0,06
kaolinit	9	9	6	0	3	0,33
montmorillonit	9	9	4	0	2	0,22

Összefoglalás

Ha egy kőzetmintában több, változó összetételű, kis bomláshányadú és egymáshoz közeli hőmérsékleten bomló ásvány van, a termoanalitikai görbék csak jelentős bizonytalansággal lehet kiértékelni. Ilyenek voltak az általunk vizsgált Bodai Aleurolit Formáció és közvetlen fedőjének kőzetmintái.

Tapasztalataink szerint a bizonytalan halmazok (fuzzy sets) elméleti módszereinek alkalmazásával a termoanalitikai fázisanalízis bizonytalanságait számszerűsíteni lehet. A fuzzy módszer nagy előnye egyéb mellett az, hogy könnyen érthető, egyszerűen kivitelezhető és az eredmények értelmezése nem kíván különösebb matematikai ismereteket. Minden vizsgált minta minden egyes ásványára ún. fuzzy számokat szerkesztettünk. A fuzzy aritmetika segítségével sikerült a vizsgált ásványokat a bizonytalanság nagysága szerint sorba rendezni. A mintaegyüttesre hagyományos és fuzzy aritmetikával kiszámított átlagok megegyeztek, ugyanakkor a fuzzy aritmetikával kapott szórások a hagyományos szórások 2-4-szeresei. Megállapítottuk, hogy a hagyományos (crisp) számok szórása a mintaegyüttes természetes szórását fejezi ki, a fuzzy aritmetikával kapott szórás pedig a termoanalitikai vizsgálat kiértékelésének bizonytalanságát adja.

A fuzzy értékelés szerint a vizsgált bauxitminta termoanalitikai vizsgálata meglepően nagy pontosságot ért el: a lehetséges legnagyobb analitikai hiba (tartó) ásványonként 1–6% között mozgott.

Irodalom – References

- BALCEROWIAK, W. 1988: The TG base line. – *Journal of Thermal Analysis* 33, 211–215.
- BÁRDOSSY Gy. 1998: A radioaktív hulladékok elhelyezése Magyarországon. – *Földt. Közl.* 128, 179–196.
- BÁRDOSSY Gy., FODOR J., MOLNÁR P. & TUNGLI Gy. 2000: A bizonytalanság értékelése a földtudományban. – *Földt.Közl.* 130, 291–322.
- BÁRDOSSY, Gy. & FODOR, J. 2000: Handling uncertainty in geology by new mathematical Methods. – In: *Proc. Internat. Symp. of Hungarian Researchers. Computational Intelligence. 2000. nov. 2. Budapest*, 93–109.
- FODOR, J. & ROUBENS, M. 1994: *Fuzzy preference modeling and multicriteria decision Support.* – Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 272 p.
- FÖLDVÁRY, M. 1999: The use of corrected thermal decomposition temperature in the geological interpretation. – *Journal of Thermal Analysis* 56, 909–916.
- KOVÁCS, L., HÁMOS, G. & CSICSÁK, J. 2000: Actual state of the site characterisation programme of the Boda Siltstone Formation. – *Földt.Közl.* 130, 197–206.
- RIEDER, M., CAVAZZINI, G., D'YAKONOV, Y. S., FRANK-KAMENETSKII, V. A., GOTTARDI, G., GUGGENHEIM, S., KOVAL, P. V., MÜLLER, G., NEIVA, A., RADOSLOVICH, E. W., ROBER, J., SASSI, F. P., TADEKA, H., WEISS, Z. & WONES, D. R. 1998: Nomenclature of the micas. – *American Mineralogist* 83, 1366–1373.
- SMYKATZ-KLOSS, W. 1974: *Differential thermal analysis. Application and results in Mineralogy.* – Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 185 p.
- TANAKA, K. 1996: *An introduction to fuzzy logic for practical applications.* – Springer Verlag, New York, 138 p.

A kézirat beérkezett: 2001. 02. 12.