

J in P d.o.o.
Ljubljanska c. 4A
1295 Ivančna Gorica

Poročilo o kvalitativni in kvantitativni fazni analizi vzorcev vodnega kamna – prvi dodatek

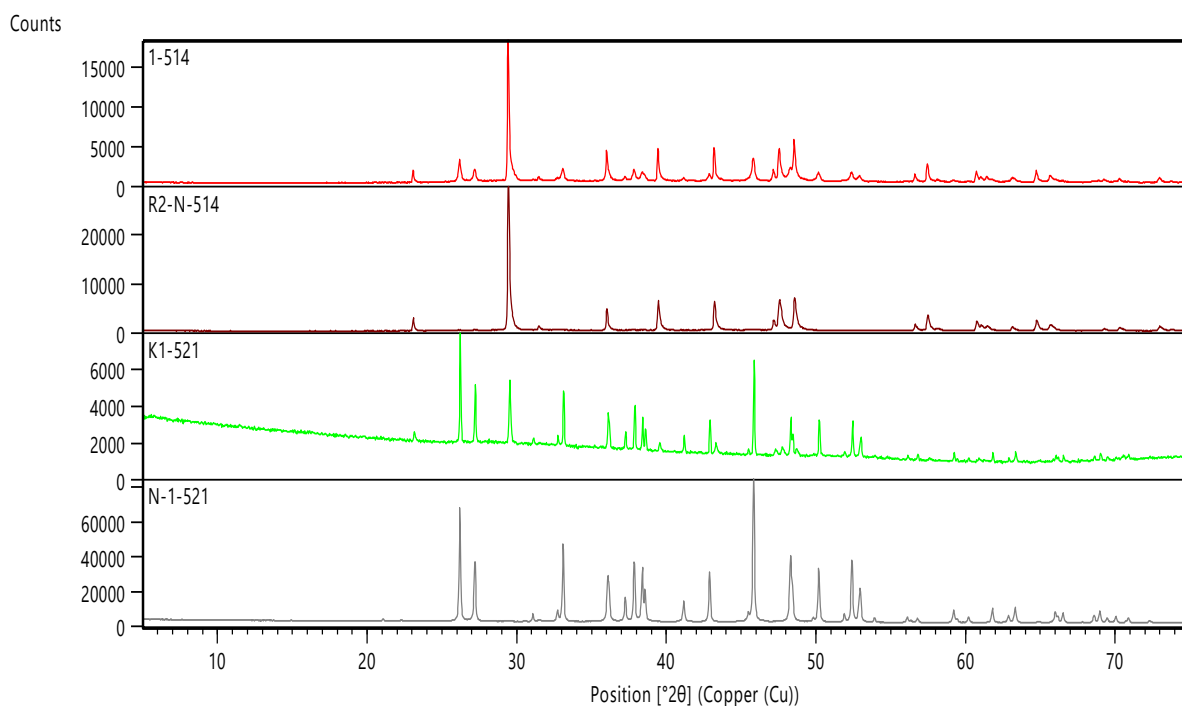
Vzorci in namen analize

Prejel sem 2 vzorcev vodnega kamna z oznakama K1 in N1. Namen analize je bil ugotovitev fazne sestave (kvalitativna in kvantitativna) z rentgensko praškovno difrakcijo. Razlika od predhodne serije 6 vzorcev je bila zelo majhna količina vzorca N1 in ekstremno majhna količina vzorca K1, kar je zahtevalo snemanje z nekoliko drugačnimi pogoji, ki pa ne vplivajo na rezultat analize.

Meritve

Vzorca sta bila posneta v nosilcih iz monokristalnega silicija (N1 z utrorom, K1 na ravnem) na difraktometru PANalytical X'Pert PRO MPD s $\text{CuK}\alpha_1$ radiacijo ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) v območju od 5 do $75^\circ 2\theta$, s korakom $0,034^\circ 2\theta$ in konstantno osvetljeno površino vzorca ($20 \times 20 \text{ mm}$). Sollerjevi reži sta bili $0,04 \text{ rad}$, aktivno pa je bilo celotno merilno območje detektorja X'celerator integracijski čas pa je bil 600 s/korak za vzorec N1 in 1800 s/korak za vzorec K1.

Difraktograma sta prikazana na Sliki 1 skupaj z dvema karakterističnima difraktogramoma iz predhodne analize. Vidi se, da sta vzorca K1 in N1 različna med sabo ni različna tudi od obeh skupin vzorcev iz predhodne analize. Glede na predhodno analizo je znano, da karakteristična vrhova pri $26,2$ in $27,2^\circ 2\theta$ pripadata aragonitu, vrh $29,5^\circ 2\theta$ pa kalcitu, zato je mogoče že iz primerjave difraktogramov (višine vrhov) ugotoviti, da vzorec K1 vsebuje kalcit in aragonit (glede na vzorce 1-3 iz predhodne analize je v vzorcu K1 več aragonita), v vzorcu N1 pa je na prvi pogled prisoten skoraj čist aragonit.



Slika 1: Primerjava difraktogramov posnetih vzorcev.

Kvalitativna fazna analiza

Kvalitativno fazno analizo sem opravil s pomočjo programa CSM (Crystallographica Search Match) verzija 3.1.0.0, ki uporablja zbirko podatkov PDF-4 (Powder Diffraction File), Release 2016.

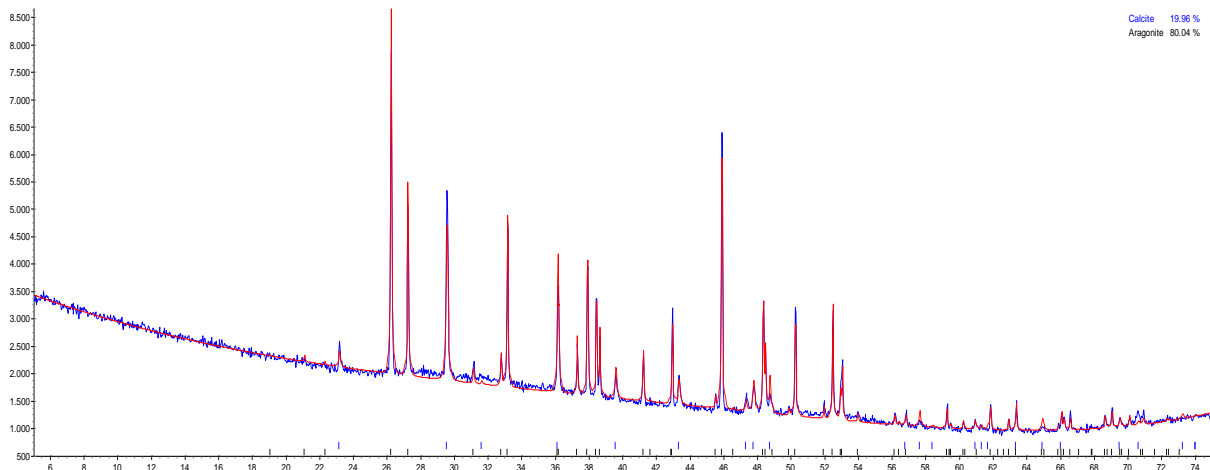
Izkazalo se je, da kvalitativne ugotovitve na podlagi predhodnih analiz, opisane zgoraj, dokaj dobro držijo. V vzorcu K1 sta bila identificirana le kalcit in aragonit, drugih kristaliničnih faz v zaznavnih deležih ni, delež morebitne amorfne faze pa zaradi nizkega ozadja tudi ocenjujem kot zelo nizek.

V vzorcu N1 je bil kot glavna faza identificiran aragonit, poleg vrhov, ki pripadajo aragonitu pa sta vidna še dva zelo nizka vrhova (pri $29,5^\circ 2\theta$ in $31,5^\circ 2\theta$). Prvi verjetno pripada kalcitu, drugi pa dolomitu ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), identifikacija pa samo na podlagi enega (najvišjega) vrha posamezne faze ni zanesljiva (drugi vrhovi so skriti v ozadju), kar pa ni zelo bistveno, ker je teh faz zelo malo.

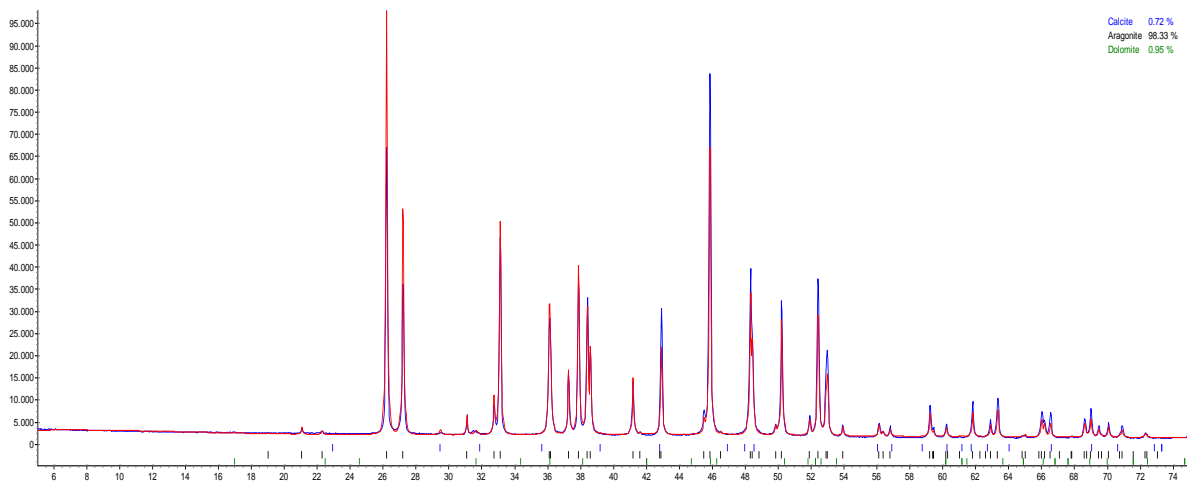
Kvantitativna fazna analiza

Strukture aragonita, kalcita in dolomita sem vzel iz zbirke podatkov ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), v 2016-2 in ju uporabil v programu TOPAS V-5.0, ki temelji na Rietveldovi metodi (iz podatkov o kristalni strukturi izračuna difraktogram in ga primerja z izmerjenim). Pri tem prilagajam izbrane parametre tako, da je ujemanje med izračunanim in izmerjenim difraktogramom čim boljše (nelinearna metoda najmanjših kvadratov).

Poleg šestih parametrov ozadja in napake ničle sem za vsako od faz prilagajal skalni faktor (iz tega program izračuna masna deleža faz), osnovni celici in širino uklonov (preko efektivne velikosti kristalitov). Izkazalo se je, da se izračunani in izmerjeni difraktogrami glede na intenzitete zadovoljivo ujemajo za oba vzorca, (Sliki 2 in 3).



Slika 2: Rietveldov graf vzorca K1.



Slika 3: Rietveldov graf vzorca N1.

Modra črta na Rietveldovem grafu predstavlja izmerjen difraktogram, rdeča izračunanega, navpične črtice spodaj so lege uklonov posamezne faze, desno zgoraj so masni deleži faz, ki so bile vključene v model.

Rezultati

Izračunani deleži identificiranih faz so v Tabeli 1. Glede na pričakovane eksperimentalne napake, ki so običajen pri uporabljeni metodi, so vrednosti podane v intervalih. Ugotovitve iz kvalitativne primerjave so se potrdile.

Tabela 1: Masni deleži identificiranih faz v vzorcih

Vzorec	Delež kalcita (ut. %)	Delež aragonita (ut. %)	Delež dolomita (ut. %)
K1	18-22	78-82	
N1	< 1	97-99	< 1

Sklep

Vzorec K1 vsebuje dve kristalinični fazi – polimorfni obliki kalcijevega karbonata (CaCO_3) aragonita in kalcita. Drugih faz ni zaznati, delež morebitne amorfne faze je nizek.

Vzorec N1 je skoraj čist aragonit, kot možni primesi v zelo majhnem deležu sta bila identificirana kalcit in dolomit.

A. Meden