



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

*<< Προσδιορισμός άμορφου υλικού σε συνθετικά
μείγματα και σε βιομηχανικά ορυκτά>>*

ΠΑΪΠΟΥΤΛΙΔΗ ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Γεώργιος Χρηστίδης, Καθηγητής (Επιβλέπων)

Γεώργιος Αλεβίζος, Αναπληρωτής Καθηγητής

Ιωάννης Μάραντος, Γεωλόγος ΙΓΜΕ

Χανιά, 2018

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο Πολυτεχνείο Κρήτης στο τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων και έγινε προσπάθεια για τον προσδιορισμό άμορφου υλικού σε συνθετικά υλικά και βιομηχανικά ορυκτά.

Ευχαριστίες

Πρώτα από όλα θα θέλω να ευχαριστήσω από καρδιάς, την τριμελή εξεταστική επιτροπή τον κύριο **Αλεβίζο**, τον κύριο **Μάραντο** και ιδιαίτερα τον κ. **Χρηστίδη** για την υποστήριξη, την καθοδήγηση, τις συμβουλές και τις γνώσεις που μου μετέδωσε κατά την διάρκεια της διπλωματικής εργασίας καθώς για την άριστη και άμεση συνεργασία.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω για την πολύτιμη βοήθεια τους στο πειραματικό κομμάτι όλο το προσωπικό του εργαστηρίου Πετρολογίας και οικονομικής Γεωλογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Η εργασία αυτή αφιερώνεται στην οικογένεια μου, τον πατέρα μου Κωνσταντίνο, την μητέρα μου Δωροθέα και την αδερφή μου Μαρία για την στήριξη τους όλα αυτά τα χρόνια τόσο ηθικά όσο και υλικά αλλά και στις πολύτιμες φίλες μου που με ανέχονται και μου συμπαραστέκονται όλα αυτά τα χρόνια. Η συμπαράσταση τους ήταν καθοριστική για την ακαδημαϊκή μου πορεία αλλά και για την πορεία μου ως άνθρωπος.

Σας ευχαριστώ...

Περίληψη

Η παρουσία άμορφου υλικού σε δείγματα ποσοτικής ανάλυσης που προκύπτουν με την μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων-X δεν είναι πάντα ορατή και ο προσδιορισμός του είναι δύσκολος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να υπερεκτιμούνται οι υπόλοιπες κρυσταλλικές φάσεις καθιστώντας το εξεταζόμενο δείγμα μη αντιπροσωπευτικό. Επομένως ο προσδιορισμός του άμορφου υλικού είναι πολύ σημαντικός για τον πλήρη χαρακτηρισμό βιομηχανικών ορυκτών και πετρωμάτων. Στην παρούσα εργασία προσδιορίστηκε το περιεχόμενο σε άμορφο υλικό σειράς δειγμάτων με τη μέθοδο Rietveld, με χρήση του λογισμικού Autoquan. Πραγματοποιήθηκαν τρεις σειρές πειραμάτων. Στην πρώτη σειρά χρησιμοποιήθηκαν μίγματα που περιείχαν συνθετικό ασβεστίτη και χαλαζία σε αναλογία 1:1 στα οποία προστέθηκαν διαφορετικά ποσοστά γυαλιού, 5%, 10%, 20%, 25%, 30%, 40%, 50% και 80%. Επίσης προστέθηκε στα δείγματα εσωτερικό πρότυπο κορούνδιο ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Στη δεύτερη σειρά πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν φυσικός χαλαζίας και ασβεστίτης σε αναλογία 1:1 με προσθήκη των ίδιων περιεκτικοτήτων γυαλιού και κορουνδίου ως εσωτερικό πρότυπο. Σκοπός ήταν η παρατήρηση του ποσοστού της υαλώδους, άμορφης φάσης και του εύρους τιμών των γωνιών 2θ όπου αρχίζει να παρατηρείται αύξηση του υποβάθρου (background) με τη μορφή επιπεδόκυρτης ανάκλασης στα ακτινογραφήματα περιθλασιμετρίας ακτίνων-X. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η αύξηση του υποβάθρου είναι ορατή μετά την προσθήκη 30% γυαλιού και σε γωνία $\sim 20\text{-}30^\circ 2\theta$. Το εμβαδόν της ανάκλασης του υποβάθρου αυξάνεται αναλογικά με την προσθήκη γυαλιού. Στη τρίτη σειρά πειραμάτων εξετάστηκαν μπεντονίτες από διαφορετικές περιοχές ως αντιπροσωπευτικά βιομηχανικά πετρώματα για προσδιορισμό ενδεχόμενου άμορφου υλικού με προσθήκη του ίδιου εσωτερικού προτύπου. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν δεν δείχνουν την παρουσία άμορφου υλικού στα δείγματα των μπεντονιτών που εξετάστηκαν.

Πίνακας περιεχομένων

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ	1
Πρόλογος	2
Ευχαριστίες	2
Περίληψη	3
Περιεχόμενα Εικόνων	5
Κατάλογος Πινάκων	6
Κεφάλαιο 1 ^ο : Εισαγωγή	7
Κεφάλαιο 2 ^ο : Ποσοτικές μέθοδοι ορυκτολογικής ανάλυσης με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ....	9
2.1 Ποσοτική ανάλυση δεδομένων περίθλασης	9
2.2 Reference Intensity Ratio Method (RIR)	10
2.3 Μέθοδος ποσοτικής ανάλυσης με προσθήκη προτύπου (Standard addition Method) ..	13
2.3.1 Ποσοτική ανάλυση με προσθήκη εσωτερικού προτύπου (Internal Standard Method)	13
Κεφάλαιο 3 ^ο : Ποσοτική ανάλυση με την μέθοδο RIETVELD.....	15
3.1 Αρχές της μεθόδου	15
3.2 Εκλέπτυνση δομής με τη μέθοδο Rietveld	16
3.3 Ποσοτική ανάλυση με τη μέθοδο Rietveld	21
Κεφάλαιο 4: Πειραματική Διαδικασία.....	23
4.1 Προετοιμασία δειγμάτων	23
4.2 Επεξεργασία Δεδομένων	25
4.3 Πρόγραμμα Autoquan της εταιρίας Reyflex	25
Κεφάλαιο 5: Αποτελέσματα.....	27
5.1 Δείγματα μιγμάτων φυσικών ορυκτών με προσθήκη γυαλιού	27
5.2 Μίγματα συνθετικών ορυκτών με προσθήκη Γυαλιού	29
5.3 Μπεντονίτες διαφορετικών περιοχών.....	31
Κεφάλαιο 6: Συζήτηση -Συμπεράσματα	40
Βιβλιογραφία	42
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	43

Περιεχόμενα Εικόνων

Εικόνα 3.1.1: Αλληλοκάλυψη ανακλάσεων στα σημεία ΘΗ1 & ΘΗ2 και το θόρυβο.....	15
Εικόνα 4.3.1: Υπόδειγμα επιφάνειας χρήστη του προγράμματος Autoquan της εταιρίας Reyflex	25
Εικόνα 4.3.1: Υπόδειγμα επιφάνειας χρήστη του προγράμματος Autoquan της εταιρίας Reyflex.....	27
Εικόνα 5.2.1: Ακτινοδιαγράμματα που παρουσιάζουν την προσθήκη γυαλιού σε διαφορετικά ποσοστά, σε μίγματα δειγμάτων συνθετικού ασβεστίτη-χαλαζία αναλογίας 1:1 %κ.β	28
Εικόνα 5.2.2: Κύριες εντάσεις ανακλάσεων συνθετικού και φυσικού ασβεστίτη σε σχέση με το ποσοστό άμορφου υλικού στο δείγμα.	29
Εικόνα 5.2.2: Κύριες εντάσεις ανακλάσεων συνθετικού και φυσικού ασβεστίτη σε σχέση με το ποσοστό άμορφου υλικού στο δείγμα.....	30
Εικόνα 5.3.1: Ακτινοδιαγράμματα μπεντονίτη με προέλευση την Κίνα στις δυο θερμοκρασίες θέρμανσης 105 °C και 250 °C.	31
Εικόνα 5.3.2: Ακτινοδιαγράμματα μπεντονίτη με προέλευση την Ινδία στις δυο θερμοκρασίες θέρμανσης 105 °C και 250 °C.	32
Εικόνα 5.3.3: Ακτινοδιαγράμματα μπεντονίτη B.13636/3 στις δυο θερμοκρασίες θέρμανσης 105 °C κ 250 °C.....	34
Εικόνα 5.3.4: Ακτινοδιαγράμματα μπεντονίτη με προέλευση το Μαρόκο στις δυο θερμοκρασίες θέρμανσης 105 °C και 250 °C.....	35
Εικόνα 5.3.5: Ακτινοδιαγράμματα μπεντονίτη με προέλευση την Μήλο στις δυο θερμοκρασίες θέρμανσης 105 °C και 250 °C.....	36
Εικόνα 5.3.6: Ακτινοδιαγράμματα μπεντονίτη με προέλευση το Τέξας στις δυο θερμοκρασίες θέρμανσης 105 °C και 250 °C.	37

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 4.1 Μπεντονίτες του εργαστηρίου Πετρολογία και Οικονομικής Γεωλογίας που εξετάστηκαν.....	23
Πίνακας 5.1.1: Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης(%κ.β± απόλυτο σφάλμα) δειγμάτων φυσικού ασβεστίτη και χαλαζία σε αναλογία 1:1 με προσθήκη διαφορετικών ποσοστών γυαλιού.	27
Πίνακας 5.2.1: Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης (%κ.β τιμή± απόλυτο σφάλμα) συνθετικών δειγμάτων ασβεστίτη-χαλαζία σε αναλογία 1:1 με προσθήκη γυαλιού.....	29
Πίνακας 5.3.1: Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης (%κ.β τιμή ± απόλυτο σφάλμα) του μπεντονίτη με προέλευση την Κίνα στις δύο θερμοκρασίες θέρμανσης και με την υγρασία εργαστηρίου	32
Πίνακας 5.3.2: Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης (%κ.β τιμή ± απόλυτο σφάλμα) του μπεντονίτη με προέλευση την Ινδία και στις δύο θερμοκρασίες θέρμανσης και με την υγρασία εργαστηρίου.	33
Πίνακας 5.3.3: Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης (%κ.β τιμή ± απόλυτο σφάλμα) του μπεντονίτη B.13636/3 στις δυο θερμοκρασίες θέρμανσης και με την υγρασία εργαστηρίου.	34
Πίνακας 5.3.4: Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης (%κ.β τιμή ± απόλυτο σφάλμα) του μπεντονίτη με προέλευση το Μαρόκο στις δυο θερμοκρασίες θέρμανσης και με την υγρασία εργαστηρίου.....	35
Πίνακας 5.3.5: Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης (%κ.β τιμή ± απόλυτο σφάλμα) του μπεντονίτη με προέλευση την Μήλο στις δυο θερμοκρασίες θέρμανσης και με την υγρασία εργαστηρίου	37
Πίνακας 5.3.6: Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης (%κ.β τιμή ± απόλυτο σφάλμα) του μπεντονίτη με προέλευση το Τέξας και στις δύο θερμοκρασίες θέρμανσης	38

Κεφάλαιο 1^ο: Εισαγωγή

Η περιθλασιμετρία ακτινών-X, X-Ray Diffraction, (XRD) είναι μια μη καταστροφική μέθοδος για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση κρυσταλλικών υλικών σε μορφή σκόνης ή σε μορφή μονοκρυστάλλων. Το φαινόμενο της περίθλασης των ακτινών-X πάνω στους κρυστάλλους οφείλεται στην αλληλεπίδρασή τους με τα ηλεκτρόνια των ατόμων των κρυστάλλων και έχει ως αποτέλεσμα τη σκέδαση των ακτίνων-X.

Σύμφωνα με το νόμο του Bragg ισχύει ότι:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

όταν μια μονοχρωματική δέσμη ακτινών-X με μήκος κύματος λ προσπίπτει υπό γωνία θ στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος που είναι παράλληλα μεταξύ τους σε απόσταση d , η δέσμη περιθλάται. Με τη μέτρηση των γωνιών περίθλασης είναι δυνατόν να υπολογιστούν οι ενδοκρυσταλλικές αποστάσεις d .

Το ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτινών-X κάθε κρυσταλλικής ουσίας που προκύπτει, είναι χαρακτηριστικό γι' αυτή και κατά συνέπεια την ταυτοποιεί αφού μπορούμε να προσδιορίσουμε τις κρυσταλλικές φάσεις του δείγματος. Για κάθε μια από τις φάσεις αυτές, υπάρχουν μετρήσεις σε βάσεις δεδομένων που περιέχουν τις τιμές d_{hkl} , τις εντάσεις των αντίστοιχων ανακλάσεων, καθώς και διάφορα στοιχεία που αφορούν σε φυσικές ιδιότητες κάθε ουσίας. Η αξιολόγηση γίνεται με ειδικό λογισμικό το EVA Diffrac Plus, και το αρχείο PDF (Powder Diffraction File) που επιτρέπει τον ποιοτικό και ημιποσοτικό προσδιορισμό των κρυσταλλικών φάσεων του δείγματος.

Η παρουσία άμορφων φάσεων σε ένα δείγμα (π.χ. ηφαιστειακό γυαλί) γίνεται φανερό με τη μορφολογική εξέταση του ακτινογραφήματος του. Το άμορφο υλικό εμφανίζεται με τη μορφή επιπεδόκυρτης ανάκλασης σε γωνίες 2θ μεταξύ $18-30^\circ 2\theta$. Η δυσκολία στον υπολογισμό του ποσοστού του άμορφου υλικού με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτινών-X (XRD) οδηγεί πολλές φορές στην παράβλεψή του με αποτέλεσμα την υπερεκτίμηση του ποσοστού των κρυσταλλικών φάσεων και κατά συνέπεια τον υπολογισμό μη αντιπροσωπευτικής

ορυκτολογικής σύστασης για το εξεταζόμενο δείγμα. Για αυτό το λόγο είναι πολύ σημαντικός ο εντοπισμός και κατά συνέπεια ο προσδιορισμός του στα δείγματα ώστε να λαμβάνονται σωστά ποιοτικά και ποσοτικά δεδομένα.

Στη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκαν:

- συνθετικά δείγματα χαλαζία (SiO_2) και ασβεστίτη (CaCO_3)
- φυσικά δείγματα χαλαζία (SiO_2) και ασβεστίτη (CaCO_3)
- μπεντονίτες (βιομηχανικά πετρώματα) διαφόρων περιοχών.

Τα φυσικά και τα συνθετικά δείγματα αναμίχθηκαν σε αναλογίες χαλαζία-ασβεστίτη 1:1 και προστέθηκε σε αυτά άμορφο υλικό (γυαλί) σε διάφορες περιεκτικότητες καθώς και συγκεκριμένη ποσότητα εσωτερικού προτύπου (standard). Στους μπεντονίτες προστέθηκε μόνο η ίδια ποσότητα εσωτερικού προτύπου (standard). Σκοπός ήταν να προσδιοριστεί το άμορφο υλικό στα δείγματα και στους μπεντονίτες (αν υπάρχει) αλλά και να γίνει μια παρατήρηση σχετικά με το εύρος των γωνιών 2θ στις οποίες εμφανίζεται το άμορφο υλικό με την μορφή επιπεδόκυρτης ανάκλασης.

Στα παρακάτω κεφάλαια θα αναφερθούν οι βασικές ποσοτικές μέθοδοι ορυκτολογικής ανάλυσης με περιθλασιμετρία ακτίνων-X. Επίσης θα αναλυθεί η μέθοδος RIETVELD την οποία χρησιμοποιεί το πρόγραμμα Autoquan της εταιρίας Reyflex με το οποίο έγιναν οι ποσοτικές αναλύσεις των δειγμάτων. Στα τελευταία κεφάλαια περιγράφεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε και γίνεται παρουσίαση και ανάλυση των αποτελεσμάτων.

Κεφάλαιο 2^ο : Ποσοτικές μέθοδοι ορυκτολογικής ανάλυσης με περιθλασιμετρία ακτίνων-X

2.1 Ποσοτική ανάλυση δεδομένων περίθλασης

Η ποσοτική ανάλυση των δεδομένων περίθλασης συνήθως αναφέρεται στον προσδιορισμό της περιεκτικότητας των διαφόρων φάσεων σε πολυφασικά δείγματα. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί στον προσδιορισμό των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών των μεμονωμένων φάσεων, συμπεριλαμβανομένου του ακριβούς προσδιορισμού της κρυσταλλικής δομής ή του μεγέθους και του σχήματος του κρυσταλλίτη (Connolly 2012).

Όταν πραγματοποιείται μια ποσοτική ανάλυση γίνεται στην ουσία μια προσπάθεια προσδιορισμού των δομικών χαρακτηριστικών και των αναλογιών φάσης με ποσοτικοποιημένη αριθμητική ακρίβεια από τα ίδια τα πειραματικά δεδομένα.

Ενώ μερικά είδη ποσοτικής ανάλυσης βασίζονται στην ύπαρξη προσανατολισμού, τα περισσότερα απαιτούν ένα δείγμα σκόνης ομοιόμορφα και τυχαία προσανατολισμένο (ιδανικό μέγεθος κόκκου 1-2 μm) το οποίο θα παράγει εντάσεις που αντικατοπτρίζουν με ακρίβεια τη δομή και τη σύνθεση της φάσης ή των φάσεων που αναλύθηκαν (Connolly 2012).

Όπως είναι εμφανές, η επιτυχής εφαρμογή ποσοτικών μεθόδων απαιτεί προσεκτική προετοιμασία δειγμάτων και πολύ λεπτομερή κατανόηση του υλικού το οποίο χρησιμοποιείται και των πιθανών πηγών σφάλματος κατά την πειραματική διαδικασία.

Δεδομένου ότι τα δεδομένα περίθλασης εξαρτώνται από τον τρόπο που λειτουργεί το περιθλασίμετρο και το σύστημα συλλογής δεδομένων του, η εφαρμογή ποσοτικών μεθόδων που περιλαμβάνουν αναλογίες μέγιστων εντάσεων απαιτεί προσεκτική βαθμονόμηση του οργάνου με γνωστά πρότυπα (standards) πριν επιχειρηθεί μια ποσοτική ανάλυση.

Οι πιο αποτελεσματικές ποσοτικές μέθοδοι περιέχουν εκτενείς υπολογιστικές μεθόδους, και μπορούν να εφαρμοστούν μόνο με ισχυρό αναλυτικό λογισμικό. Παρακάτω αναλύονται οι βασικές μέθοδοι ποσοτικής ανάλυσης.

2.2 Reference Intensity Ratio Method (RIR)

Η συγκεκριμένη μέθοδος (RIR) είναι μια μεμονωμένη προσέγγιση για ποσοτική ανάλυση με την προσθήκη προτύπου (standard). Πολλές καταχωρήσεις στο PDF περιέχουν τις πληροφορίες που απαιτούνται και τα πακέτα ανάλυσης δεδομένων που παρέχονται, μπορούν συχνά να χρησιμοποιούν τα δεδομένα RIR για να παράγουν ένα γρήγορο, ημιποσοτικό αποτέλεσμα.

Σε δείγματα που περιέχουν πολλές φάσεις, όπως αυτά της παρούσας διπλωματικής εργασίας, ένα από τα βασικά προβλήματα είναι η απορρόφηση της ακτινοβολίας λόγω της διαφορετικής ποσοτικής και ποιοτικής σύστασης των κρυσταλλικών φάσεων.

Η βασική ιδέα της μεθόδου είναι να παρέχει μια αναλογία εντάσεων μεταξύ της έντασης της κορυφής μίας φάσης (I_i) και της έντασης της κορυφής του κορουνδίου (I_{cor}) που χρησιμοποιείται ως φάση αναφοράς σε ένα μίγμα αναλογίας 50:50 αποδίδοντας αποτελεσματικά την σταθερά βαθμονόμησης K . Δεν είναι υποχρεωτική η χρήση του κορουνδίου (Al_2O_3) ως φάση αναφοράς ή εσωτερικό standard αλλά έχει επιλεγεί από το JCPDS (Join Committee Powder Diffraction Standards). Τα πλεονεκτήματα της χρήσης του είναι τα εξής:

- Βιομηχανικό προϊόν με απόλυτη καθαρότητα
- Επιθυμητή κοκκομετρία (1,2,5 μ m)
- Υψηλή κρυσταλλικότητα
- Απώλεια σχισμού & προσανατολισμού

Πιο αναλυτικά για την μέθοδο RIR ισχύουν τα εξής:

$$I_{(hkl)i} / I_{(hkl)i^0} = X_i * (\mu_i / \mu_t) \quad (1)$$

Όπου

$I_{(hkl)i}$: Ένταση μιας ανάκλασης της κρυσταλλικής φάσης i σε μείγμα n φάσεων

$I_{(hkl)i}^0$: Ένταση μιας ανάκλασης της καθαρής κρυσταλλικής φάσης i

X_i : Βάρος της φάσης i στο μείγμα

μ_i : Συντελεστής απορρόφησης μάζας της φάσης i

μ_t : Συντελεστής απορρόφησης μάζας του ολικού δείγματος των n φάσεων

Τα λάθη που οφείλονται στο συντελεστή μ αναφέρονται στο “Matrix effect” επομένως σκοπός στην ποσοτική ανάλυση είναι να εξαλειφθούν τα μ_i και μ_t ώστε να απλοποιηθεί η ποσοτική ανάλυση (Περδικάτσης, 2003).

Σύμφωνα με την εξίσωση (1) ισχύει:

$$I_f / I_f^0 = X_f * (\mu_f / \mu_t) \quad (2)$$

Όπου X_f το βάρος μιας φάσης αναφοράς που προστέθηκε στο άγνωστο δείγμα X_0 .

Διαιρώντας κατά μέλη τις εξισώσεις (1) και (2) προκύπτει :

$$(I_i / I_f) * (I_f^0 / I_i^0) = (X_i / X_f) * (\mu_i / \mu_f) \quad (3)$$

Και έχοντας σαν φάση αναφοράς το κορούνδιο α - Al_2O_3 σε αναλογία 50:50 όπως αναφέρθηκε παραπάνω ακολουθεί από την (3) :

$$I_i / I_c = K_i \quad (4)$$

Με αυτό τον τρόπο εμφανίστηκε ο συντελεστής K_i που είναι ο συντελεστής της ποσοτικής ανάλυσης RIR. Εφόσον είναι γνωστά τα K_i μπορεί να γίνει ποσοτική ανάλυση χωρίς την παρουσία του κορούνδιου με κανονικοποίηση του συνόλου στα 100 με την ακόλουθη εξίσωση που είναι και η εξίσωση της αποκαλούμενης μεθόδου **Reference Intensity Ratio** (RIR) ως εξής :

$$X_i = \frac{I_i}{K_i} / \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{K_i} \quad (5)$$

Η μέθοδος αυτή επιτρέπει γρήγορη ποσοτική ανάλυση χωρίς δείγματα αναφοράς, μόνο με τη χρήση γνωστών K_i . Ο λόγος που η συγκεκριμένη μέθοδος θεωρείται

μέθοδος **ημιποσοτικής** ανάλυσης είναι τα K_i τα οποία εξαρτώνται από διάφορους συντελεστές όπως:

- Μέγεθος κρυσταλλιτών
- Χημισμός σε μικτούς κρυστάλλους
- Κοκκομετρία
- Τρόπος παρασκευής του δείγματος

Το μέγεθος των κρυσταλλιτών επηρεάζει την ένταση και τη μορφή των ανακλάσεων, ο χημισμός σε μικτούς κρυστάλλους έχει ως αποτέλεσμα τους διαφορετικούς παράγοντες κρυσταλλικής δομής και κατά συνέπεια διαφορετική ένταση, η λανθασμένη κοκκομετρία προκαλεί μικροαπορρόφιση και ο τρόπος παρασκευής του δείγματος είναι πολύ σημαντικός ώστε να αποφευχθεί ο προσανατολισμός που επηρεάζει την ένταση.

Εφόσον υπάρχουν διαφορές μεταξύ της κρυσταλλικής φάσης στο δείγμα και στο αντίστοιχο καθαρό υλικό, στο οποίο προσδιορίστηκε το K_i τότε το K_i έχει λανθασμένη τιμή και κατά συνέπεια οδηγεί σε λανθασμένη ποσοτική ανάλυση. Σε περίπτωση που έχουμε περισσότερα δείγματα με μια κοινή κρυσταλλική φάση, αρκεί να είναι γνωστή η ποσοτική ανάλυση των υπολοίπων δειγμάτων. (Περδικάτης, 2003)

Το λογισμικό EVA κάνει χρήση της σχέσης (5) για τον ημιποσοτικό προσδιορισμό των κρυσταλλικών φάσεων. Επιπλέον κάνοντας μέτρηση των δειγμάτων με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ακτίνων X φθορισμού (XRF) και εισάγοντας τη χημική σύσταση στο λογισμικό EVA, έχουμε τη δυνατότητα χημικού υπολογισμού με τη θεωρητική σύσταση που προκύπτει από την ποσοτική ανάλυση των κρυσταλλικών φάσεων. Το παραπάνω έχουν σαν αποτέλεσμα να έχουμε ποσοτικό προσδιορισμό των κρυσταλλικών φάσεων με υψηλότερη ακρίβεια.

2.3 Μέθοδος ποσοτικής ανάλυσης με προσθήκη προτύπου (Standard addition Method)

Αυτή η μέθοδος απαιτεί ποικιλία προτύπων περίθλασης που λειτουργούν σε παρασκευασμένα δείγματα στα οποία αρκετές ποσότητες ενός πολύ γνωστού προτύπου standard, β , προστίθενται στο άγνωστο μίγμα που περιέχει τη φάση α και αναλύεται το κάθε μίγμα. Αυτή η μέθοδος αναπτύχθηκε και εξακολουθεί να χρησιμοποιείται ευρέως για στοιχειακή ανάλυση με φθορισμό ακτίνων X.

Πολλές μέθοδοι ποιοτικής ανάλυσης με XRD περιλαμβάνουν την προσθήκη μιας γνωστής ποσότητας προτύπου (standard) που έχει χαρακτηριστεί σωστά.

Οι βασικές δυσκολίες της μεθόδου περιλαμβάνουν τη μάλλον επίπονη προετοιμασία του δείγματος διότι απαιτείται ομοιόμορφο μέγεθος κρυσταλλίτη μεταξύ δειγμάτων και τυποποιημένων κόνεων. Επίσης είναι πολύ σημαντικό να έχει αναμιχθεί καλά το δείγμα σκόνης που έχει επιλεγεί τυχαία με το πρότυπο και η δημιουργία μιας εκτεταμένης βάσης δεδομένων περίθλασης για γνωστά μείγματα του εσωτερικού προτύπου με μεμονωμένες φάσεις που βρίσκονται στο δείγμα. Οι περισσότερες από αυτές τις μεθόδους εφαρμόζονται καλύτερα σε περιπτώσεις που περιλαμβάνουν χαρακτηρισμό συγκεκριμένων υλικών με παρόμοια φάση. Ορισμένα παραδείγματα είναι ο ποιοτικός έλεγχος στο τομέα της κατασκευής, η ποσοτική ανάλυση των μεταλλευμάτων από τις εξορυκτικές εργασίες κλπ. (Connolly 2012)

2.3.1 Ποσοτική ανάλυση με προσθήκη εσωτερικού προτύπου (Internal Standard Method)

Η μέθοδος εσωτερικού προτύπου (standard) ή οι τροποποιήσεις της, είναι η ευρέως εφαρμοζόμενη τεχνική για την ποσοτική ανάλυση με XRD. Επιπλέον, αυτή η μέθοδος προσφέρεται ευκολότερα ως γενίκευση της μεθόδου RIR (βλ.2.3).

Η μέθοδος επιλύει το πρόβλημα του συντελεστή απορρόφησης μάζας του μείγματος (μ / ρ) διαιρώντας δύο εξισώσεις έντασης από τις οποίες προκύπτει:

$$I_{\alpha} / I_{\beta} = \kappa * (X_{\alpha} * X_{\beta}) \quad (6)$$

όπου α είναι η φάση που πρόκειται να προσδιοριστεί, β είναι η φάση του εσωτερικού προτύπου και k είναι η σταθερά βαθμονόμησης που προκύπτει από γραφική παράσταση του I_α / I_β ως προς X_α / X_β . (Connolly 2012)

Η άμεση εφαρμογή αυτής της μεθόδου απαιτεί προσεκτική προετοιμασία προτύπων για κατασκευή των καμπυλών βαθμονόμησης.

Η επιλογή προτύπου πρέπει να γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε οι ανακλάσεις του να μην επικαλύπτουν τις ανακλάσεις των φάσεων που ενδιαφέρουν.

Κεφάλαιο 3^ο : Ποσοτική ανάλυση με την μέθοδο RIETVELD

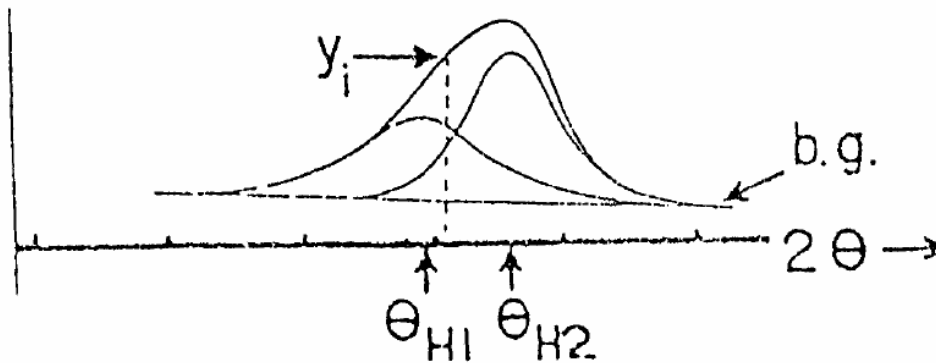
3.1 Αρχές της μεθόδου

Η λεπτομερής κατανόηση των δομών των κρυσταλλικών υλικών προέκυψε από πειράματα περίθλασης ακτίνων-X και ακτινοβολίας νετρονίων σε μονοκρυστάλλους. Δυστυχώς, σημαντικό ποσοστό κρυσταλλικών φάσεων όπως διάφορα ορυκτά καθώς και σύγχρονα κεραμικά υλικά, δεν αναπτύσσονται σε μονοκρυστάλλους αλλά σε πολυκρυσταλλική μορφή. Δεν είναι σύμπτωση ότι πολλά από τα πιο σημαντικά ορυκτά για τα οποία οι δομές δεν έχουν καθοριστεί με σαφήνεια είναι λεπτοκρυσταλλικά και κακώς διατεταγμένα, όπως για παράδειγμα ορυκτά της αργίλου, οξείδια μαγγανίου και σιδήρου, ζεόλιθοι, κλπ. Σε πολλές από αυτές τις περιπτώσεις όπου δεν μπορούν να βρεθούν καλοί μονοκρύσταλλοι, θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν μέθοδοι κόνεως για την επίλυση της δομής ή την εκλέπτυνση της (Post & Bish 1989).

Η περίθλαση ακτίνων X σε σκόνη (XRD) υπήρξε ένα σημαντικό εργαλείο για πολλές δεκαετίες όσον αφορά την ταυτοποίηση και τον χαρακτηρισμό ορυκτών και άλλων κρυσταλλικών υλικών. Μέχρι πρόσφατα, ωστόσο, υποστηριζόταν ότι τα δεδομένα XRD της σκόνης ήταν ακατάλληλα για μελέτες σε βάθος κρυσταλλικών δομών, κυρίως λόγω προβλημάτων έντονης αλληλεπικάλυψης ανακλάσεων με όμοιο d δηλαδή αλληλοκάλυψη περισσότερων ανακλάσεων στη ίδια θέση γωνίας 2θ στο γωνιόγραμμα περιθλασιμετρίας. Ωστόσο, κατά την τελευταία δεκαετία, οι εξελίξεις έχουν προκαλέσει ενδιαφέρον για ανάλυση χρησιμοποιώντας δεδομένα XRD δειγμάτων σε σκόνη.

Πρώτα, η εισαγωγή αυτοματοποιημένων υπολογιστικών περιθλασιμέτρων κατέστησε δυνατή τη συλλογή ψηφιοποιημένων δεδομένων με τη χρήση διαδικασίας σάρωσης βημάτων. Δεύτερον, η εφαρμογή της μεθόδου Rietveld (Rietveld, 1967, 1969) σε δεδομένα XRD κόνεως, η οποία τουλάχιστον παρεμποδίζει εν μέρει το πρόβλημα αλληλεπικάλυψης, έδωσε επιτυχείς μετρήσεις για έναν αυξανόμενο αριθμό κρυσταλλικών δομών.

Βασική αρχή της μεθόδου είναι ότι κάθε σημείο μέτρησης ($\Delta 2\theta$) είναι μια ανεξάρτητη παρατήρηση. Με αυτή την αρχή το πρόβλημα την αλληλεπικάλυψης λύνεται και δεν αποτελεί ιδιαίτερη δυσκολία. (Εικόνα 3.1)



Εικόνα 3.3.1: Αλληλοκάλυψη ανακλάσεων στα σημεία θ_{H1} & θ_{H2} και το θόρυβο

3.2 Εκλέπτυνση δομής με τη μέθοδο Rietveld

Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων για κάθε σημείο ($\Delta 2\theta$), υπολογίζεται μια ένταση μέσω της εκλέπτυνσης των παραμέτρων της κρυσταλλικής δομής, του θορύβου και των παραμέτρων της μορφής των ανακλάσεων, έως ότου το υπολογισμένο γωνιογράμμα με βάση ένα μοντέλο δομής ταυτιστεί πλήρως με το πειραματικά μετρούμενο γωνιογράμμα.

Ένας περιορισμός της μεθόδου Rietveld είναι ότι για την εκκίνηση της εκλέπτυνσης χρειάζεται πάντοτε ένα μοντέλο δομής. Όπως αναφέρθηκε η βασική αρχή της μεθόδου είναι ότι κάθε σημείο (γωνία 2θ) του γωνιογράμματος αποτελεί μία ανεξάρτητη παρατήρηση. Η πειραματική τιμή της έντασης σε κάθε θέση του γωνιογράμματος αποτελείται από την ένταση όλων των πιθανών ανακλάσεων μιας ή περισσότερων κρυσταλλικών φάσεων του δείγματος μας στο συγκεκριμένο σημείο ($\Delta 2\theta$) και την ένταση του θορύβου. Η σχέση που δίνει την ένταση Y_i σε κάθε σημείο του γωνιογράμματος ($\Delta 2\theta$) δίνεται παρακάτω :

$$Y_i(c) = S \cdot \sum_{hkl} L_{hkl} \cdot |F_{hkl}|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) \cdot P_{hkl} \cdot A \cdot p_{hkl} + Y_{bi} \quad (7)$$

S = Συντελεστής προσαρμογής

L_{hkl} = Συντελεστής Lorentz και polarization factor

F_{hkl} = Παράγων δομής = $\sum_{j=1}^n f_j \cdot e^{2\pi(hx_j+ky_j+lz_j)}$

f_j = Ατομικός παράγων σκέδασης x_j, y_j, z_j = συντεταγμένες των ατόμων στην κρυσταλλική κυψελίδα

p_{hkl} = Συντελεστής προσανατολισμού

P_{hkl} = Συντελεστής συχνότητας μιας ανάκλασης

A = συντελεστής απορρόφησης

Y_{bi} = Ένταση θορύβου στη θέση i

Φ = Συνάρτηση μορφής μιας ανάκλασης

Με την παραπάνω βασική αρχή και τη σχέση (7) η μέθοδος Rietveld επιλύει το πρόβλημα της αλληλοκάλυψης των ανακλάσεων και επιτρέπει την εξαγωγή των περισσότερων πληροφοριών από το γωνιογράμμα. Επίσης όπως προκύπτει από τη σχέση (7) για τη μέθοδο Rietveld απαιτείται ένα αρχικό μοντέλο δομής το οποίο να ομοιάζει με την προς διερεύνηση κρυσταλλική φάση προκειμένου να υπολογίσει τα F . Η παραπάνω μέθοδος δεν αποτελεί εργαλείο για τον προσδιορισμό μιας κρυσταλλικής δομής αλλά αποτελεί το εργαλείο για την εκλέπτυνση μιας δομής με τη χρήση ενός αρχικού μοντέλου.

Η συνάρτηση Φ περιλαμβάνει τεχνικές ιδιαιτερότητες του οργάνου καθώς και ιδιαιτερότητες του υλικού που μελετάται. Οι Klug και Alexander (1974) αναγνώρισαν 6 παράγοντες που τροποποιούν μια φυσική ανάκλαση του γωνιογράμματος που προκύπτει από ένα δείγμα. Οι παράγοντες αυτοί περιλαμβάνουν (1) γεωμετρία της πηγής των ακτίνων x (2) ανωμαλίες στην επίπεδη επιφάνεια του δείγματος (3) αξονική απόκλιση των ακτίνων x (4) διαπερατότητα και διαφάνεια του δείγματος, (αν το δείγμα αποτελείται από βαριά στοιχεία το βάθος διείσδυσης είναι μικρό) (5) μη ευθυγράμμιση του περιθλασιμέτρου. Οι συναρτήσεις που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή των καμπυλών του γωνιογράμματος είναι η Gauss (G), η Lorentz (L), η Pseudo-Voigt

(pn) και η Pearson VII. Ιδιαιτερότητες του δείγματος περιγράφονται καλά από την εξίσωση Lorentz (L) ενώ η τροποποίηση της ανάκλασης του γωνιογράμματος λόγω μηχανικών χαρακτηριστικών της διάταξης περιγράφονται από την εξίσωση Gauss. Ο συνδυασμός των εξισώσεων Gauss και Lorentz δίνουν τις εξισώσεις Pseudo-Voigt και Pearson VII οι οποίες περιγράφουν τα διαφορετικά φαινόμενα που τροποποιούν τις καμπύλες του γωνιογράμματος (Klug and Alexander 1974)

Η ένταση του θορύβου Y_{bi} προκύπτει από παράγοντες όπως ο φθορισμός του δείγματος, ο θόρυβος του ανιχνευτή, η παρουσία άμορφου υλικού στο δείγμα, η παρουσία ατελειών στους κρυστάλλους που προκαλούν σκέδαση σε τυχαία γωνία, η σκέδαση ακτινοβολίας από τον αέρα, η σκέδαση ακτινοβολίας από το δειγματολήπτη και η ελαστική σκέδαση (Rayleigh scatter-Potts 1987) από τα άτομα του δείγματος. Η ένταση του θορύβου σε κάθε σημείο υπολογίζεται με μία πολωνυμική συνάρτηση. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την ποιότητα των αποτελεσμάτων περιλαμβάνουν i) το μέγεθος των κόκκων του δείγματος ii) φαινόμενα προσανατολισμού κατά την παρασκευή του δείγματος iii) επιλογή του βήματος και του χρόνου μέτρησης.

Το μέγεθος κόκκων προτείνεται να είναι μικρότερο από 10 μm . Ο σχισμός που παρατηρείται σε πολλά ορυκτά δημιουργεί επιφάνειες προσανατολισμού και οι κρύσταλλοι δεν παρουσιάζουν τυχαία κατανομή με αποτέλεσμα την ενίσχυση της έντασης των συγκεκριμένων κορυφών στο γωνιογράμμα. Η λειοτρίβηση σε μικρό μέγεθος κόκκων αποτελεί τη λύση στα φαινόμενα προσανατολισμού (Klug and Alexander 1974). Η αύξηση του χρόνου μέτρησης και η μείωση το βήματος (step) αυξάνει την ακρίβεια της μέτρησης. Προτείνεται χρόνος ο οποίος θα συγκεντρώνει μερικές χιλιάδες κρούσεις (4000-5000 counts) για την ισχυρότερη ένδειξη (peak) και βήμα μέτρησης το οποίο είναι το ένα πέμπτο του μικρότερου εύρους της μισής έντασης (FWHM: **F**ull **W**idth **H**alf **M**aximum). Επιπλέον οι μετρήσεις σε μεγάλη γωνία 2θ παρουσιάζουν μείωση της έντασης των ενδείξεων λόγω μείωσης της ικανότητας των ατόμων να σκεδάζουν την ακτινοβολία και πιθανώς να χρειάζεται αύξηση του χρόνου μέτρησης για τις γωνίες αυτές (Post & Bish 1989).

Η εκλέπτυνση της δομής περιλαμβάνει παράγοντες όπως η θέση των ατόμων στο πλέγμα, το ποσοστό κατάληψης των θέσεων από τα άτομα αυτά, τις παραμέτρους διαστάσεων της μοναδιαίας κυψελίδας και τους συντελεστές θορύβου. Όλοι οι παραπάνω συντελεστές και παράμετροι εκλεπτύνονται με τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων ώστε το θεωρητικό μοντέλο να προσαρμοστεί στο γωνιογράμμα που προκύπτει από τις μετρήσεις. Η ποσότητα που ελαχιστοποιείται με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων και αποτελεί μέτρο της προσαρμογής του θεωρητικού μοντέλου με το πειραματικό δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$R_{\min} = \sum_i w_i (y_{i(o)} - y_{i(c)})^2 \quad (8)$$

όπου

$y_{i(o)}$ είναι η πειραματική τιμή της έντασης σε κάποιο σημείο του γωνιογράμματος

$y_{i(c)}$ είναι η υπολογισμένη τιμή κατά την εκλέπτυνση

w_i είναι το σχετικό σφάλμα που δίνεται σε κάθε σημείο του γωνιογράμματος και ισούται με το αντίστροφο του τυπικού σφάλματος (τυπικό σφάλμα ισούται με τη τετραγωνική ρίζα της έντασης σε ένα σημείο)

i είναι το βήμα της μέτρησης

Οι παράμετροι που δείχνουν την εξέλιξη της εκλέπτυνσης μεταξύ του θεωρητικού μοντέλου και του πειραματικών δεδομένων είναι οι εξής:

$$R_p = \frac{\sum |y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})|}{\sum y_i(\text{obs})} \quad (9)$$

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w_i (y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc}))^2}{\sum w_i (y_i(\text{obs}))^2} \right\}^{1/2}, \quad w_i = \frac{1}{I(2\theta_i)} \quad (10)$$

R bragg (Rb:

$$R_b = \frac{\sum |I_{hkl}(\text{obs}) - I_{hkl}(\text{calc})|}{\sum I_{hkl}(\text{obs})} \quad (11)$$

R expected

$$R_{\text{exp}} = \left[\frac{N-P}{\sum w_i (2\theta_i)} \right]^{1/2} \quad (12)$$

$$\text{Goodness-of-fit (GofF)} : S = R_{wp}/R_{exp} \quad (13)$$

όπου

$y_{i(\text{obs})}$, $Y_{i(\text{calc})}$, w_i περιγράφηκαν παραπάνω, $I_{hkl(\text{obs})}$, $I_{hkl(\text{calc})}$ είναι η πειραματική ένταση Bragg καθώς και η υπολογισμένη τιμή για την ανάκλαση \mathbf{k} , αντίστοιχα, N είναι ο αριθμός των υπολογισμένων σημείων στο γωνιόγραμμα και P είναι ο αριθμός των παραμέτρων στις οποίες έγινε εκλέπτυνση.

Ο υπολογισμός των συντελεστών R_{wp} και **GofF** (Goodness of fit) αποτελεί το κύριο κριτήριο για την εξέλιξη της εκλέπτυνσης. Ο συντελεστής **GofF** για συντομία δίνεται και ως συντελεστής προσαρμογής S . Οι παραπάνω ποσότητες ελαχιστοποιούνται με την εφαρμογή της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων. Ο συντελεστής R_{exp} είναι η μικρότερη τιμή που μπορεί να πάρει ο συντελεστής R_{wp} . Στην ιδανική περίπτωση της τέλει σύμπτωσης του θεωρητικού μοντέλου με το πειραματικό θα είχαμε $R_{wp} = R_{exp}$ και $S=1$, με τιμή $S>1.5$ λανθασμένη εκλέπτυνση ενώ όταν $S<1$ η εκλέπτυνση είναι καλή αλλά με περισσότερες παραμέτρους εκλέπτυνσης από ότι επιτρέπει η ποιότητα των μετρήσεων. Μία μικρή τιμή S μπορεί να προκύψει από μία υψηλή τιμή R_{exp} λόγω μικρού χρόνου μέτρησης καθώς και μια μικρή R_{wp} που προκύπτει από υψηλές τιμές θορύβου σε περίπτωση που δεν έχει προσαρμοστεί σωστά η ένταση του θορύβου (Περδικάκης 2003). Ο συντελεστής R_{Bragg} είναι το μέτρο της σύμπτωσης μεταξύ των υπολογισμένων τιμών από το θεωρητικό μοντέλο και των πειραματικών τιμών των εντάσεων Bragg. Τιμή μεγαλύτερη από 0,1 για το συντελεστή R_{Bragg} σημαίνει ότι δεν υπάρχει ακρίβεια στην απεικόνιση της δομής και πιθανόν υπάρχουν συστηματικά σφάλματα. Ο έλεγχος των τιμών των συντελεστών που περιγράφηκαν παραπάνω δεν είναι ικανός να μας πιστοποιήσει την ακρίβεια με την οποία έχουμε περιγράψει το μοντέλο μας. Η φυσική υπόσταση της δομής που έχουμε περιγράψει (αποστάσεις δεσμών, ποσοστό κατοχής των θέσεων από ιόντα, φορτίο της δομής) καθώς και ο οπτικός έλεγχος του πειραματικού γωνιογράμματος είναι τα στοιχεία που ολοκληρώνουν τον έλεγχο της εκλέπτυνσης της δομής (Post & Bish 1989).

3.3 Ποσοτική ανάλυση με τη μέθοδο Rietveld

Η ποσοτική ανάλυση μέσω της μεθόδου Rietveld έδειξε ότι μέσω των συντελεστών προσαρμογής S σε πολυκρυσταλλικές φάσεις μπορεί να φτάσει σε ικανοποιητικό επίπεδο ακρίβειας (Hill & Howard 1987), (Bish & Howard 1988). Κατά τους Hill & Howard 1988 ισχύει η σχέση (14) για τον ποσοτικό προσδιορισμό μιας κρυσταλλικής φάσης p .

$$W_p = \frac{S_p \cdot (ZMV)_p}{\sum_{i=1}^n S_i (zmv)_i} \quad (14)$$

όπου

W_p : Η περιεκτικότητα της φάσης p στο δείγμα.

S_p : Συντελεστής προσαρμογής

Z : Αριθμός μορίων στην κυψελίδα

M : Μοριακό Βάρος.

V : Όγκος της κυψελίδας

i : Δείκτης φάσης

Η παραπάνω σχέση κανονικοποιεί τα αποτελέσματα στο 100%. Εάν προστεθεί ένα εσωτερικό πρότυπο (π.χ. κορούνδιο) μπορεί να προσδιοριστεί το ποσοστό του άμορφου υλικού σύμφωνα με την παρακάτω σχέση :

$$A = \frac{1 - \frac{W_s}{R_s}}{100 - W_s} \cdot 10^4 \quad (15)$$

όπου

A : Ποσοστό άμορφης μάζας

W_s : Βάρος εσωτερικού προτύπου που προσθέσαμε

R_s : Το βάρος του εσωτερικού προτύπου όπως υπολογίζεται από την μέθοδο Rietveld.

Η σχέση (15) επεξηγείται με το παρακάτω παράδειγμα: Εάν έχουμε για παράδειγμα τις φάσεις A και B χωρίς τη προσθήκη του κορουνδίου θα υπολογιστούν οι περιεκτικότητες των φάσεων και θα κανονικοποιηθούν στο 100 ακόμα και αν το άθροισμα των περιεκτικότητων τους στο δείγμα είναι 70% λόγω άμορφου (A 30% και B 40% και άμορφο 30%). Προσθέτοντας το κορούνδιο έχουμε τις φάσεις A, B και C (κορούνδιο). Η περιεκτικότητα του κορουνδίου θα είναι γνωστή (παράδειγμα 20%). Η μέθοδος και πάλι θα κανονικοποιήσει την περιεκτικότητα των φάσεων στο 100%. Έχοντας γνωστή όμως τη περιεκτικότητα μιας κρυσταλλικής φάσης μπορεί να γίνει έλεγχος εάν υπάρχει άμορφο στο δείγμα μας. Εάν η περιεκτικότητα της φάσης C υπολογιστεί ίση με το ποσοστό που προστέθηκε (20%) τότε δεν υπάρχει άμορφο. Εάν μετά την κανονικοποίηση το ποσοστό της φάσης C είναι μεγαλύτερο από 20% τότε υπάρχει άμορφο στο δείγμα.

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου Rietveld συνοψίζονται ως εξής:

- Η εκλέπτυνση ανταποκρίνεται στο χημισμό, στις σταθερές πλέγματος, το εύρος ανακλάσεων
- Το πρόβλημα της αλληλοκάλυψης των ανακλάσεων επιλύεται
- Χρησιμοποιούνται όλες οι ανακλάσεις, άρα όλες οι δυνατές πληροφορίες που μπορούμε να συλλέξουμε από το γωνιόγραμμα
- Τα προβλήματα προσανατολισμού λαμβάνονται υπόψη και επιλύονται

Σήμερα η μέθοδος Rietveld είναι η καλύτερη για ποσοτική ανάλυση καθώς δίνει τα ακριβέστερα αποτελέσματα. Ένα από τα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι ότι για να την χρησιμοποιήσει κάποιος θα πρέπει να έχει καλές γνώσης κρυσταλλογραφίας και καλή γνώση των κρυσταλλικών δομών που θα χρησιμοποιηθούν.

Επειδή η μέθοδος είναι αρκετά χρονοβόρα σε περίπτωση πολλών δειγμάτων με παρεμφερή σύσταση, θα μπορούσε να αναλυθεί ένας μικρός αριθμός δειγμάτων με τη μέθοδο Rietveld και αυτά με τη σειρά τους να χρησιμοποιηθούν σαν δείγματα αναφοράς για την κλασική ποσοτική ανάλυση με τους αλγόριθμους του Chung (1974,1975).

Κεφάλαιο 4: Πειραματική Διαδικασία

4.1 Προετοιμασία δειγμάτων

Κονιοποιημένες ορυκτολογικές φάσεις και φυσικό άμορφο υλικό χρησιμοποιήθηκαν για την προετοιμασία ειδικών πρότυπων μιγμάτων ορυκτών και άμορφου σε διάφορες κατά βάρος αναλογίες. Στη συνέχεια προστέθηκε συγκεκριμένη ποσότητα κορουνδίου (Al_2O_3) που επιλέχθηκε ως εσωτερικό πρότυπο (standard).

Ως πρότυπα υλικά για μελέτη επιλέχθηκαν τα ορυκτά :

- Φυσικός και συνθετικός ασβεστίτης (CaCO_3)
- Φυσικός και συνθετικός χαλαζίας (SiO_2)
- Μπεντονίτες διαφορετικών περιοχών

ενώ ως άμορφο υλικό χρησιμοποιήθηκε συνθετικό γυαλί. Η καθαρότητα του άμορφου και των ορυκτών ελέγχθηκε πριν την ανάμιξή τους με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X κόνεως (PXRD). Η ίδια ποσότητα εσωτερικού προτύπου (standard) προστέθηκε και σε μπεντονίτες διαφόρων περιοχών ώστε να προσδιοριστεί το άμορφο υλικό που ενδεχομένως να εμπεριέχεται σε αυτούς.

Προετοιμάστηκαν συνολικά 28 δείγματα με τις παρακάτω αναλογίες:

- δείγματα φυσικού ασβεστίτη και χαλαζία με προσθήκη γυαλιού

Το κάθε δείγμα ζύγιζε 1,5 gr από τα οποία τα 0,2 gr ήταν πάντα το εσωτερικό πρότυπο (standard) δηλαδή το κορούνδιο (Al_2O_3). Τα υπόλοιπα 1,3gr περιείχαν ασβεστίτη και χαλαζία σε αναλογία 1:1 και γυαλί σε ποσοστό 5%, 10%, 20%, 25%, 30%, 40% 50% και 80% κάθε φορά ώστε να δημιουργηθούν 8 συνολικά δείγματα. Ο φυσικός ασβεστίτης ήταν από μάρμαρο υπέρ-υψηλής καθαρότητας ενώ ο φυσικός χαλαζίας από χαλαζίτη. Η περιεκτικότητα των φυσικών δειγμάτων σε χαλαζία και ασβεστίτη ήταν ~100% δεδομένου ότι η εξέταση τους με XRD δεν έδειξε την παρουσία άλλων ορυκτών φάσεων στα δείγματα.

- δείγματα συνθετικού ασβεστίτη και χαλαζία με προσθήκη γυαλιού

Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για τα συνθετικά δείγματα από τα οποία προέκυψαν άλλα 8 δείγματα με τις ίδιες αναλογίες. Τα συνθετικά δείγματα αποτελούνταν από συνθετικό ασβεστίτη και χαλαζία αντίστοιχα. Η εξέταση τους με XRD δεν έδειξε την παρουσία άλλων ορυκτών φάσεων.

- Δείγματα με μπεντονίτες

Σε 1,3 gr μπεντονίτη προστέθηκαν 0,2 gr κορουνδίου εσωτερικού προτύπου. Οι μπεντονίτες που χρησιμοποιήθηκαν προέρχονται από 6 διαφορετικές περιοχές και θερμάνθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες (105 και 250° C). Προέκυψαν με αυτό τον τρόπο 12 συνολικά δείγματα με μπεντονίτες. Οι μπεντονίτες ανήκουν στο εργαστήριο Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης και προέρχονται από τις παρακάτω περιοχές :

Πίνακας 4.2 Μπεντονίτες του εργαστηρίου Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας που εξετάστηκαν

Κωδικός	Προέλευση
B1	Ινδία
STX-I	Τέξας
B.17144	Μήλος
B.13636/3	-
-	Κίνα
-	Μαρόκο

Κάθε μίγμα που ζύγιζε 1,5 gr, τοποθετήθηκε σε φιαλίδιο και αναδεύτηκε για περίπου 5 λεπτά. Στη συνέχεια τοποθετήθηκε στον αχάτη και λειοτριβήθηκε με ακετόνη για ακόμη 5 λεπτά με στόχο να ομογενοποιηθεί. Τα μίγματα μπεντονιτών ξηράθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν στο φούρνο για 2,5 ώρες σε δυο διαφορετικές θερμοκρασίες (105 και 250 °C) ώστε να απομακρυνθεί το προσροφημένο μοριακό νερό και ξανά ζυγίστηκαν. Έπειτα τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα για 24 ώρες. Από κάθε ένα δείγμα προετοιμάστηκε παρασκεύασμα κόνεως τυχαίου προσανατολισμού για μελέτη με τη μέθοδο PXRD. Η σάρωση έγινε σε περιθλασίμετρο, που βρίσκεται εγκατεστημένο στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης από το οποίο προέκυψαν τα αντίστοιχα ακτινογράφηματα.

4.2 Επεξεργασία Δεδομένων

Η ποιοτική αξιολόγηση των ακτινοδιαγραμμάτων που προέκυψαν από τη μέτρηση με το περιθλασίμετρο, ώστε να υπάρξει μια πλήρη διερεύνηση των φάσεων που απαρτίζουν τα δείγματα, πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του λογισμικού ποιοτικής αξιολόγησης EVA Diffrac plus της εταιρείας Socabim - BrukerAXS, χρησιμοποιώντας τη βάση δεδομένων PDF-2. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των φάσεων που απαρτίζουν τα δείγματα πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του κώδικα BGMN του λογισμικού Rayflex Autoquan 2.8 που βασίζεται στη μέθοδο Rietveld.

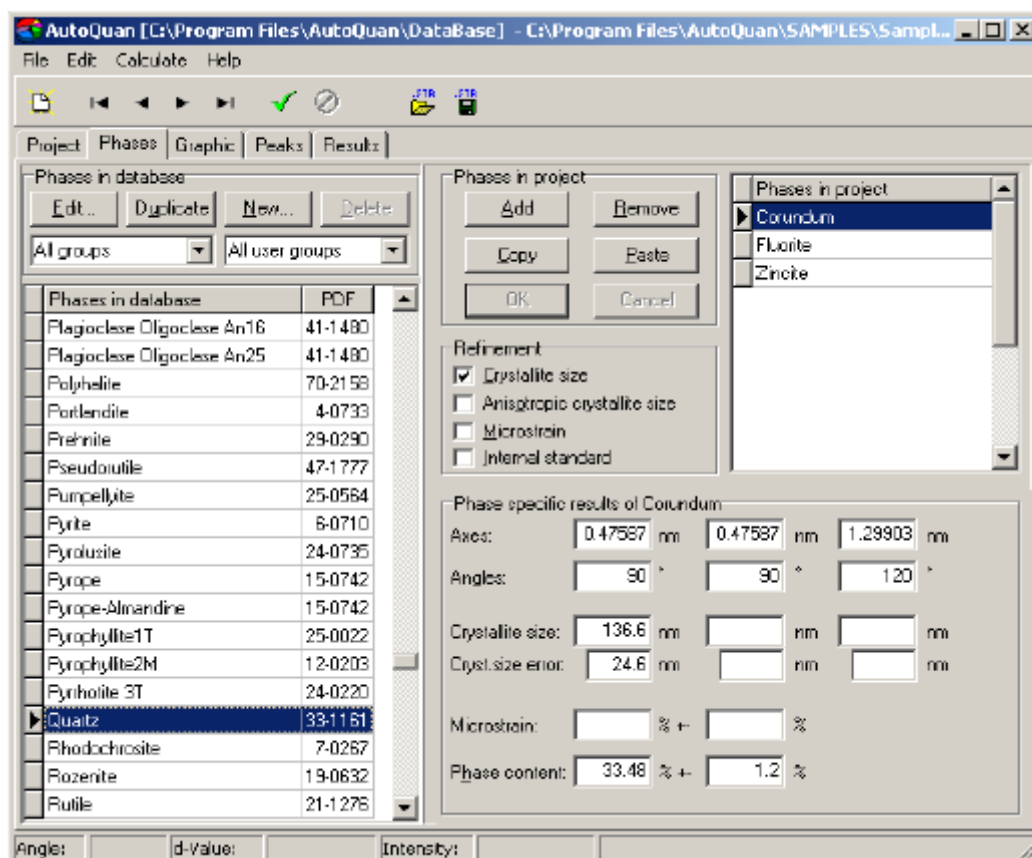
4.3 Πρόγραμμα Autoquan της εταιρίας Reyflex

Η μέθοδος Rietveld όπως αναφέρεται και παραπάνω είναι μια από τις πιο αποτελεσματικές μεθόδους ποσοτικής ανάλυσης, η οποία χρησιμοποιείται τα τελευταία χρόνια. Το βασικό της πλεονέκτημα έναντι άλλων μεθόδων ποσοτικής ανάλυσης είναι η καλύτερη χρήση των δεδομένων περιθλασιμετρίας που προκύπτουν.

Ο κώδικας BGMN® είναι ένα πρόγραμμα με εξαιρετικά χαρακτηριστικά σύγκλισης το οποίο δεν απαιτεί καμία ενέργεια από τον χρήστη κατά τον υπολογισμό. Αυτό επιτυγχάνεται με τον καθορισμό των συνθηκών γεωμετρίας του οργάνου, αφενός, και αφετέρου με τον περιορισμό του εύρους τιμών όλων των παραμέτρων που πρέπει να προσαρμοστούν. Η προσαρμογή του υποβάθρου περίθλασης γίνεται αυτόματα κατά τη διάρκεια του υπολογισμού. Η μοντελοποίηση του προτιμώμενου προσανατολισμού και η δυνατότητα για την περιγραφή των διαταραχών πλέγματος ενσωματώνονται επίσης από τον κώδικα BGMN®.

Το AUTOQUAN συνδυάζει το αναλυτικό δυναμικό του BGMN® σε μια επιφάνεια χρήστη. Αφού επιλεγθούν τα αρχεία δεδομένων, η γεωμετρία του οργάνου και οι φάσεις που περιέχονται στο δείγμα, ξεκινά ο υπολογισμός. Η γραφική παράσταση των μετρούμενων μεγεθών και της γραμμής απόκλισης από την καμπύλη που δίνει το ακτινογράφημα (fitting) ενώ η διαδικασία υπολογισμού βρίσκεται ακόμη σε εξέλιξη επιτρέπει την έγκαιρη αναγνώριση μιας ελλιπούς ποσοτικής ανάλυσης. Πρωταρχικό στοιχείο του AUTOQUAN είναι η βάση

δεδομένων των φάσεων, η οποία επεκτείνεται συνεχώς. Η αποθήκευση των μετρούμενων τιμών, οι συνθήκες γεωμετρίας του οργάνου, οι φάσεις που περιέχονται στο δείγμα και τα αποτελέσματα διευκολύνουν περαιτέρω υπολογισμούς.



Εικόνα 4.3.1: Υπόδειγμα επιφάνειας χρήστη του προγράμματος Autoquan της εταιρίας Reyflex

Κεφάλαιο 5: Αποτελέσματα

Παρακάτω δίνονται τα ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ όπως ερμηνεύτηκαν με τη χρήση του λογισμικού Diffrac Plus της εταιρείας Socabim καθώς και τα αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης με το πρόγραμμα Autoquan της εταιρείας Reylflex που χρησιμοποιεί τη μέθοδο RIETVELD.

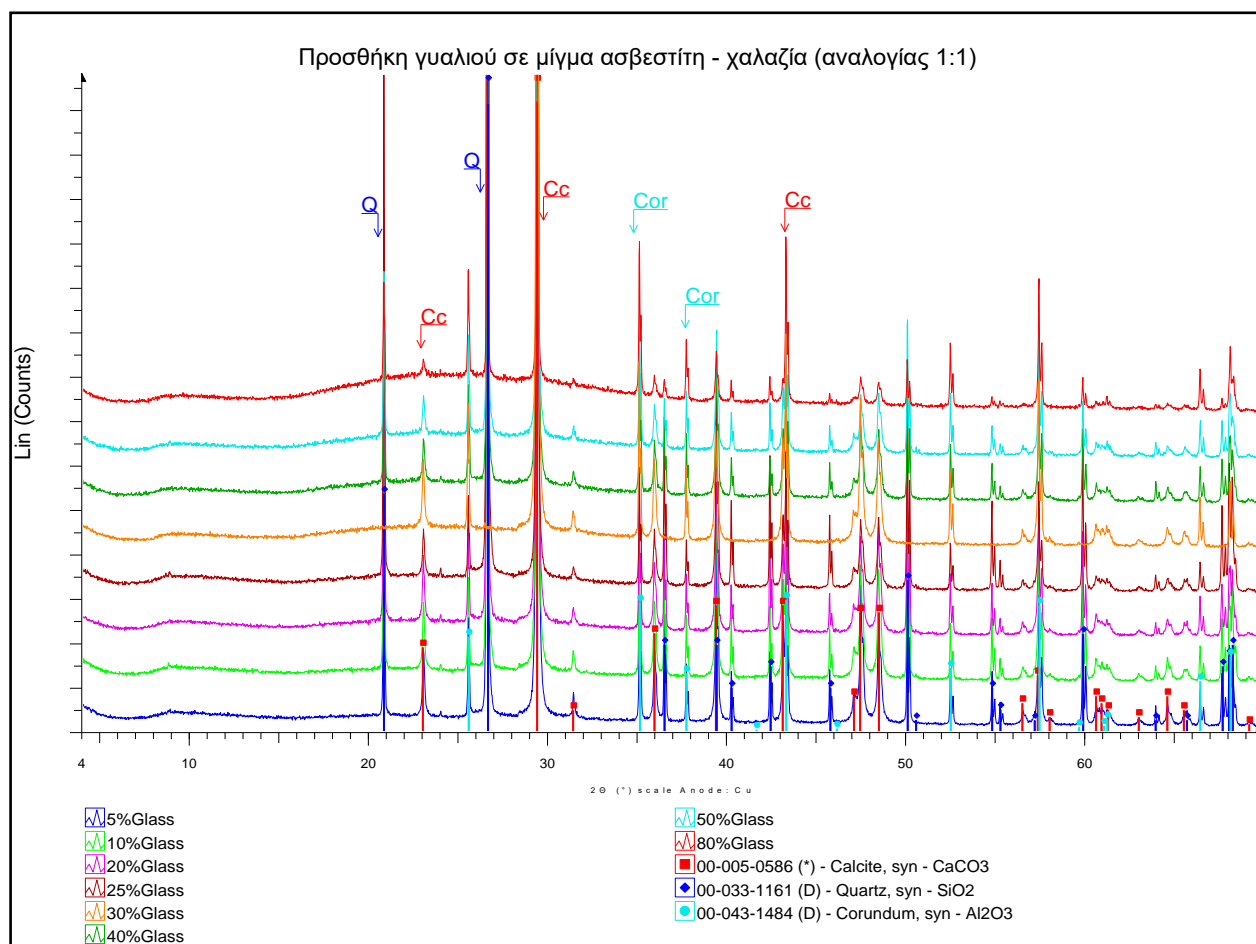
Στα ακτινογραφήματα που ακολουθούν φαίνονται ξεκάθαρα οι φάσεις των δειγμάτων. Επίσης παρατηρείται το ποσοστό από το οποίο αρχίζει να φαίνεται η παρουσία άμορφου στο δείγμα καθώς και το εύρος των τιμών 2θ όπου εμφανίζεται η επιπεδόκυρτη αύξηση του υποβάθρου.

Στους πίνακες αναγράφονται αναλυτικά τα ποσοστά των φάσεων από τις ποσοτικές αναλύσεις που προέκυψαν από το πρόγραμμα Autoquan για όλα τα δείγματα και μπορούμε να συγκρίνουμε τα ποσοστά του άμορφου υλικού ανάμεσα στα φυσικά δείγματα ασβεστίτη και χαλαζία και τα αντίστοιχα συνθετικά αφού και στις δύο περιπτώσεις έχουν προστεθεί τα ίδια ποσοστά υαλώδους φάσης.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα που προέκυψαν και από τα δείγματα με τους μπεντονίτες (βιομηχανικό πέτρωμα) και το κορούνδιο ως εσωτερικό πρότυπο ώστε να διαπιστωθεί η παρουσία ή μη του άμορφου υλικού στα δείγματα.

5.1 Δείγματα μιγμάτων φυσικών ορυκτών με προσθήκη γυαλιού

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω τα συγκεκριμένα δείγματα περιέχουν φυσικό χαλαζία και ασβεστίτη σε αναλογία 1:1 και κορούνδιο ως εσωτερικό πρότυπο. Σε αυτά τα δείγματα προστέθηκε η υαλώδης φάση σε ποσοστό 5%, 10%, 20%, 25%, 30%, 40%, 50% και 80%.



Εικόνα 5.1.1: Ακτινοδιαγράμματα που παρουσιάζουν την προσθήκη γυαλιού σε διαφορετικά ποσοστά, σε μίγματα δειγμάτων φυσικού ασβεστίτη-χαλαζία αναλογίας 1:1 %κ.β.

Στα ακτινοδιαγράμματα (Εικόνα 5.1.1) φαίνονται ξεκάθαρα οι φάσεις που έχουν προστεθεί. Επίσης διακρίνεται και η σταδιακή αύξηση του υποβάθρου (background) με την σταδιακή προσθήκη υαλώδους άμορφης φάσης ενώ μειώνονται οι εντάσεις των ανακλάσεων.

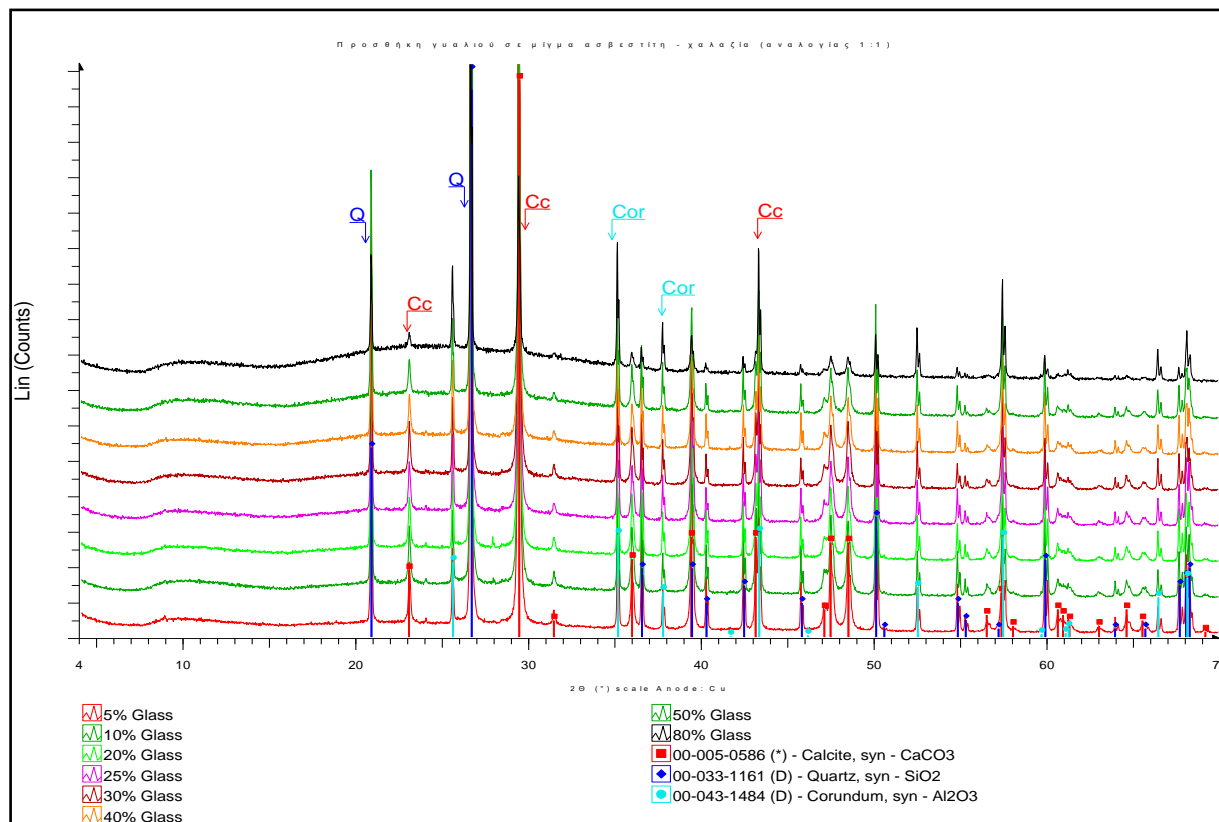
Πίνακας 5.1.1: Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης(%κ.β± απόλυτο σφάλμα) δειγμάτων φυσικού ασβεστίτη και χαλαζία σε αναλογία 1:1 με προσθήκη διαφορετικών ποσοστών γυαλιού.

Φάσεις	5% γυαλί	10% γυαλί	20% γυαλί	25% γυαλί	30% γυαλί	40% γυαλί	50% γυαλί	80% γυαλί
άμορφο	8.3±3.3	14.8±3.9	23.5±3.0	27.1±2.8	34.1±2.3	40.4±2.7	50.5±2.1	83.2±0.7
CaCO_3	45.6±1.8	42.5±2.0	38.4±1.7	33.6±1.4	32.5±1.2	29.9±1.4	25.3±1.2	8.6±0.4
SiO_2	46.0±1.6	42.6±1.9	38.0±1.7	39.2±1.6	33.2±1.2	29.6±1.4	24.1±1.1	8.1± 0.4

Από τα αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης στα δείγματα μιγμάτων φυσικού χαλαζία και ασβεστίτη με προσθήκη γυαλιού (Πίνακας 5.1.1) φαίνεται ότι η ποσότητα του άμορφου είναι υπερεκτιμημένη. Αυτό οφείλεται στη προετοιμασία των δειγμάτων και συγκεκριμένα στο μέγεθος κόκκου.

5.2 Μίγματα συνθετικών ορυκτών με προσθήκη Γυαλιού

Η μόνη διαφορά σε αυτή την περίπτωση είναι ότι ο χαλαζίας και ο ασβεστίτης είναι συνθετικοί και όπως προέκυψε από την προγενέστερη εξέταση τους δεν περιέχουν άλλες φάσεις.



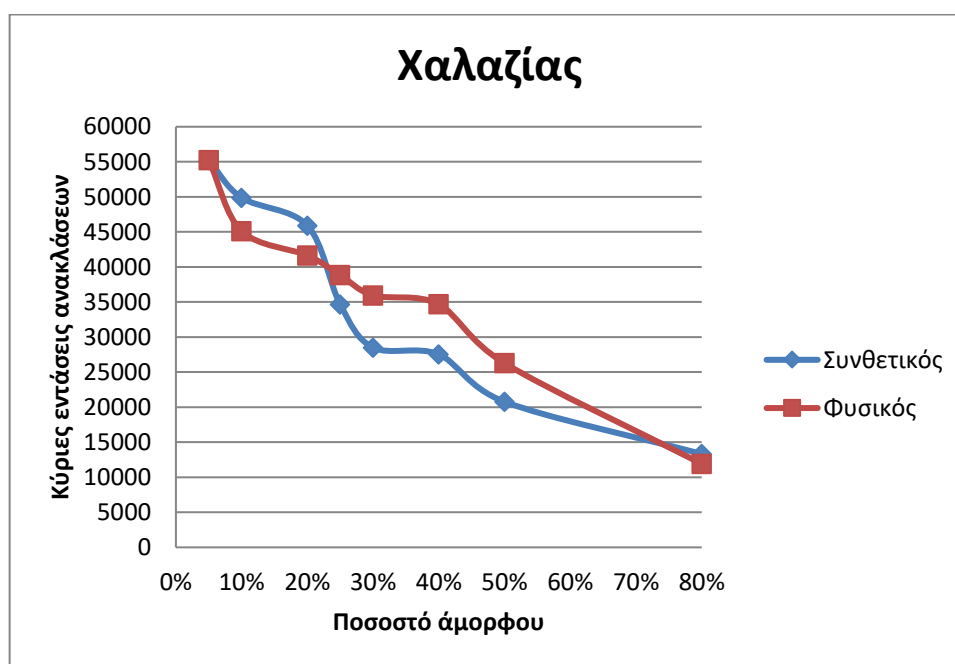
Εικόνα 5.4.1: Ακτινοδιαγράμματα που παρουσιάζουν την προσθήκη γυαλιού σε διαφορετικά ποσοστά, σε μίγματα δειγμάτων συνθετικού ασβεστίτη-χαλαζία αναλογίας 1:1 %κ.β

Πίνακας 5.2.1: Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης (%κ.β τιμή± απόλυτο σφάλμα) συνθετικών δειγμάτων ασβεστίτη-χαλαζία σε αναλογία 1:1 με προσθήκη γυαλιού

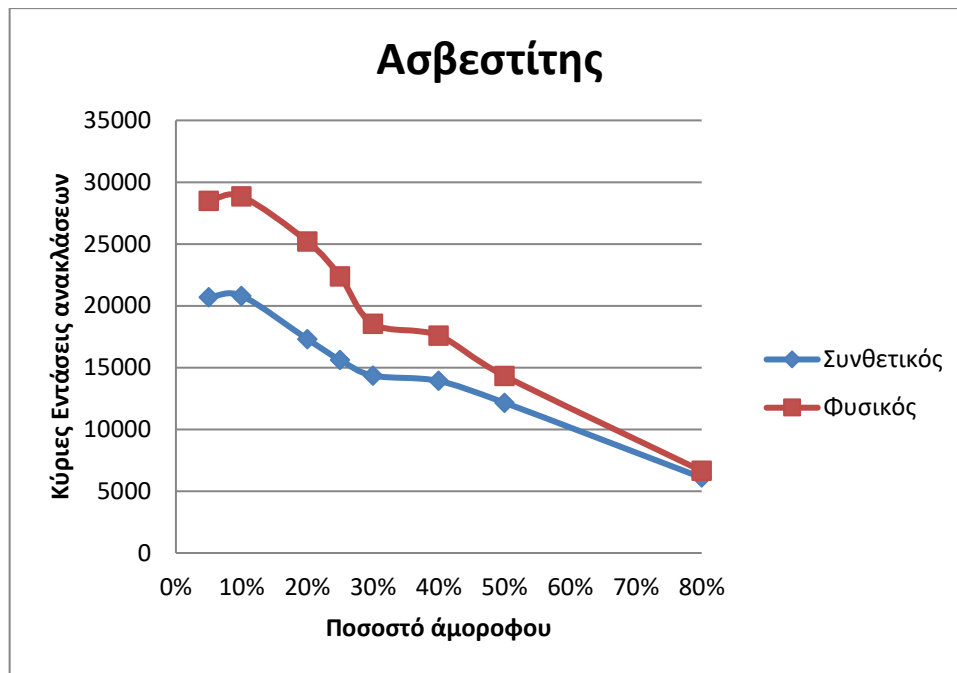
Φάσεις	5% γυαλί	10% γυαλί	20% γυαλί	25% γυαλί	30% γυαλί	40% γυαλί	50% γυαλί	80% γυαλί
άμορφο	5.3±3.6	10.2±3.3	19.5±3.6	25.0±3.3	30.4±2.6	39.8±2.7	49.6±2.3	79.8±0.8
CaCO ₃	45.4±1.8	43.9±1.6	42.0±1.7	37.6±1.6	34.9±1.5	30.5±1.3	25.0±1.1	9.9±0.5
SiO ₂	49.2±1.9	45.8±1.8	43.3±1.9	37.3±1.8	34.5±1.2	29.6±1.5	25.3±1.3	10.1±0.4

Σε αυτή την περίπτωση τα αποτελέσματα όσον αφορά το ποσοστό του άμορφου είναι εμφανώς καλύτερα (Πίνακας 5.2.1). Αυτό σημαίνει πως αυτά τα δείγματα προετοιμάστηκαν καλύτερα και είχαν το σωστό μέγεθος κόκκου.

Και στις δυο περιπτώσεις εμφανίζεται μείωση των εντάσεων των ανακλάσεων αναλογικά με την αύξηση του ποσοστού άμορφου υλικού στο δείγμα. Παρακάτω παρουσιάζεται η προβολή των κύριων ανακλάσεων του ασβεστίτη και του χαλαζία σε σχέση με το ποσοστό άμορφου υλικού όπου διακρίνεται ξεκάθαρα η σταδιακή ελάττωση της έντασης των ανακλάσεων.



Εικόνα 5.2.2: Κύριες εντάσεις ανακλάσεων συνθετικού και φυσικού ασβεστίτη σε σχέση με το ποσοστό άμορφου υλικού στο δείγμα.



Εικόνα 5.2.3: Κύριες εντάσεις ανακλάσεων συνθετικού και φυσικού ασβεσίτη σε σχέση με το ποσοστό άμορφου υλικού στο δείγμα

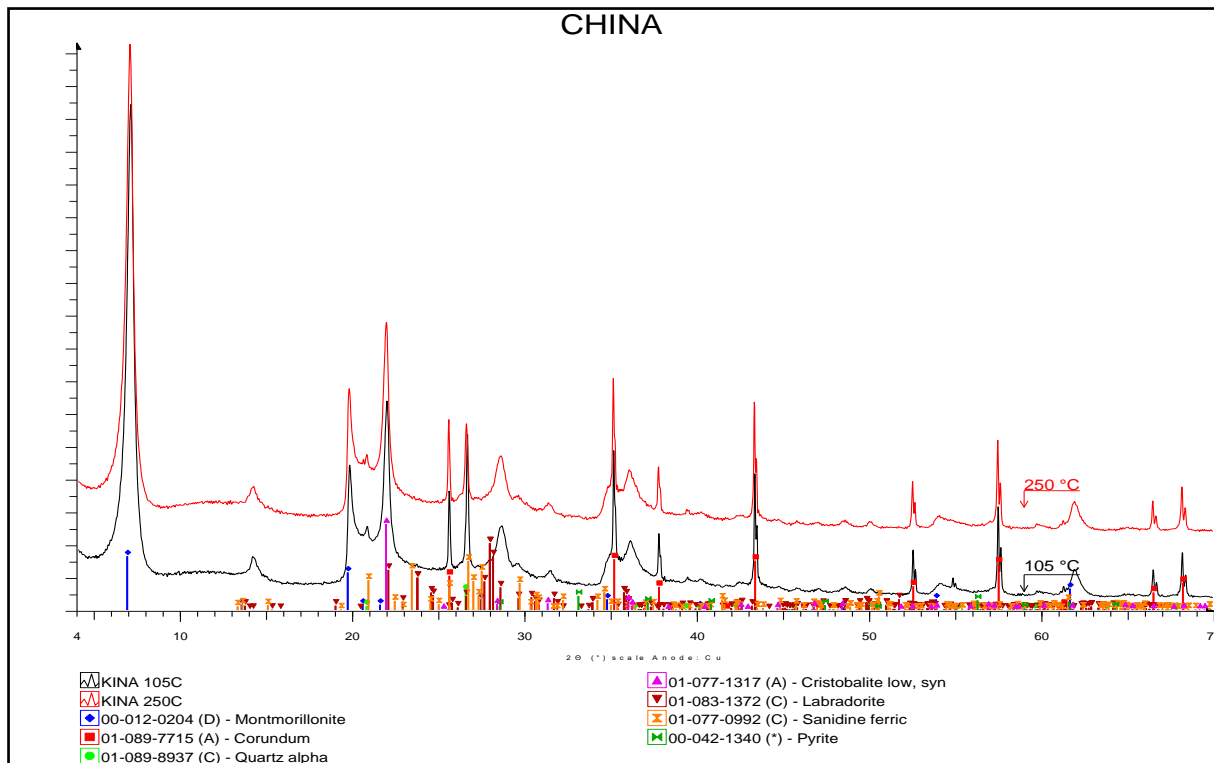
Όπως φαίνεται στα διαγράμματα διασποράς (Εικόνα 5.2.2 & Εικόνα 5.2.3) η τιμή της έντασης ανάκλασης στο δείγμα που περιείχε 5% γυαλί έχει μεγάλη διαφορά από την τιμή της έντασης ανάκλασης στο δείγμα που περιείχε 80% γυαλί αφού έχει μειωθεί αισθητά.

5.3 Μπεντονίτες διαφορετικών περιοχών

Παρακάτω παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ καθώς και τα αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης για τους μπεντονίτες διαφόρων περιοχών που εξετάστηκαν στη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία. Η γραφική παράσταση των μετρούμενων μεγεθών και της γραμμής απόκλισης από την καμπύλη που δίνει το ακτινογράφημα (fitting) του κάθε δείγματος θα δοθεί στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ που ακολουθεί.

Το πιο σημαντικό στην εξέταση των μπεντονιτών ήταν η σωστή προετοιμασία των δειγμάτων ιδιαίτερη όσον αφορά την ξήρανση και την θέρμανση διότι οι μπεντονίτες προσροφούν νερό με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται το βάρος τους.

- Μπεντονίτης με προέλευση την Κίνα



Εικόνα 5.3.1: Ακτινοδιαγράμματα μπεντονίτη με προέλευση την Κίνα στις δυο θερμοκρασίες θέρμανσης 105 °C και 250 °C.

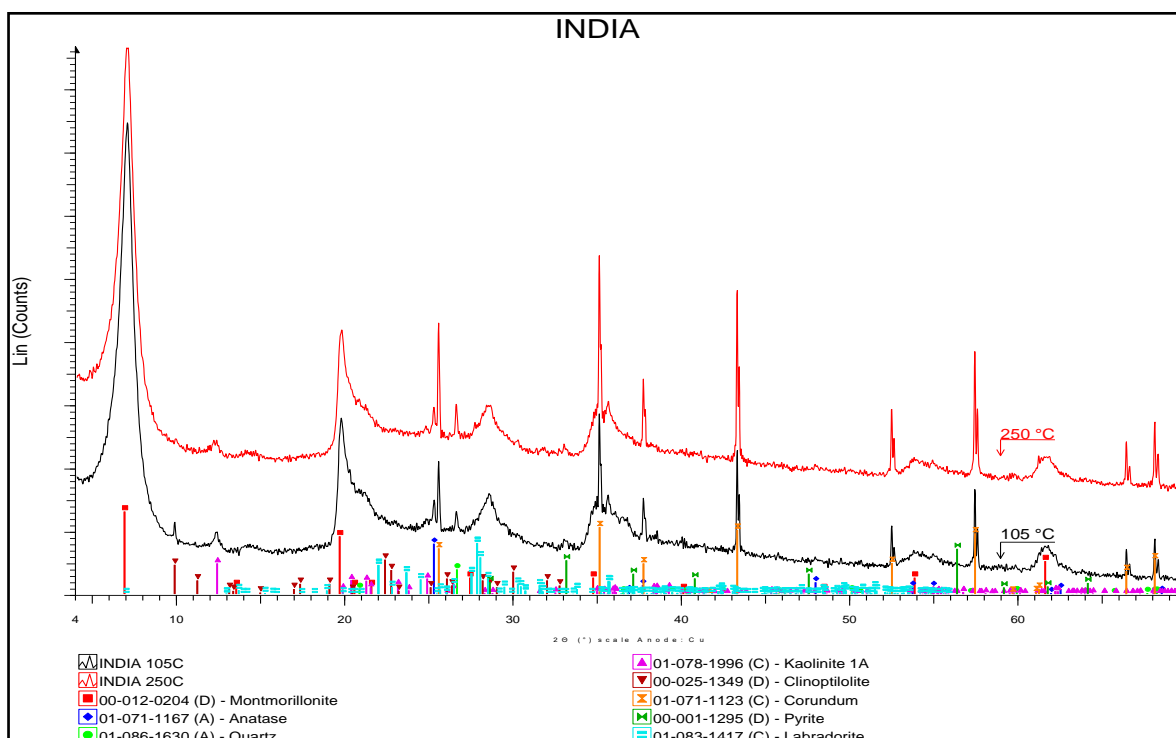
Στα δείγματα μπεντονίτη από Κίνα φαίνεται πως με τις συνθήκες υγρασίας του εργαστηρίου όπου πραγματοποιήθηκε η προετοιμασία το ποσοστό άμορφου είναι μέσα στις αποδεκτές τιμές σφάλματος της μεθόδου και αποδεικνύει πως δεν υπάρχει άμορφο υλικό στο δείγμα. Αντίθετα μετά την θέρμανση των δειγμάτων το ποσοστό του άμορφου είναι μεγαλύτερο από τις αποδεκτές τιμές (Πίνακας 5.3.1). Το σφάλμα αποδίδεται στην προετοιμασία των δειγμάτων και συγκεκριμένα στην πιθανόν μη καλή ανάμιξη και στο γεγονός ότι η ζύγιση των δειγμάτων για τον προσδιορισμό της υγρασίας των δειγμάτων έγινε εκ των υστέρων, δηλαδή αφού είχε πραγματοποιηθεί η ακτινογράφιση των δειγμάτων.

Τα ποσοστά των φάσεων και στις δυο θερμοκρασίες θέρμανσης φαίνεται να είναι περίπου ίδια και το R_{wp} αποδεκτό.

Πίνακας 5.3.1: Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης (%κ.β τιμή \pm απόλυτο σφάλμα) του μπεντονίτη με προέλευση την Κίνα στις δύο θερμοκρασίες θέρμανσης και με την υγρασία εργαστηρίου.

Θερμοκρασία/ φάσεις	105 °C	250 °C	Υγρασία εργαστηρίου
Άμορφο	-14.3 \pm 6.3	-13.5 \pm 6.3	-3.6 \pm 5.7
Σμεκτίτης	69.6 \pm 5.4	67.8 \pm 5.4	69.7 \pm 4.8
Σανίδινο	1.1 \pm 0.9	0.4 \pm 0.4	1.5 \pm 0.9
Πλαγιόκλαστο	2.1 \pm 1.9	2.6 \pm 0.7	1.0 \pm 0.8
Χριστοβαλίτης	21.6 \pm 0.5	24.1 \pm 2.8	21.9 \pm 2.6
Χαλαζίας	5.6 \pm 0.5	5.1 \pm 0.4	5.9 \pm 0.5
Rwp	4.8%	4.7%	4.9%

- Μπεντονίτης με προέλευση την Ινδία



Εικόνα 5.3.2: Ακτινοδιαγράμματα μπεντονίτη με προέλευση την Ινδία στις δυο θερμοκρασίες θέρμανσης 105 °C και 250 °C.

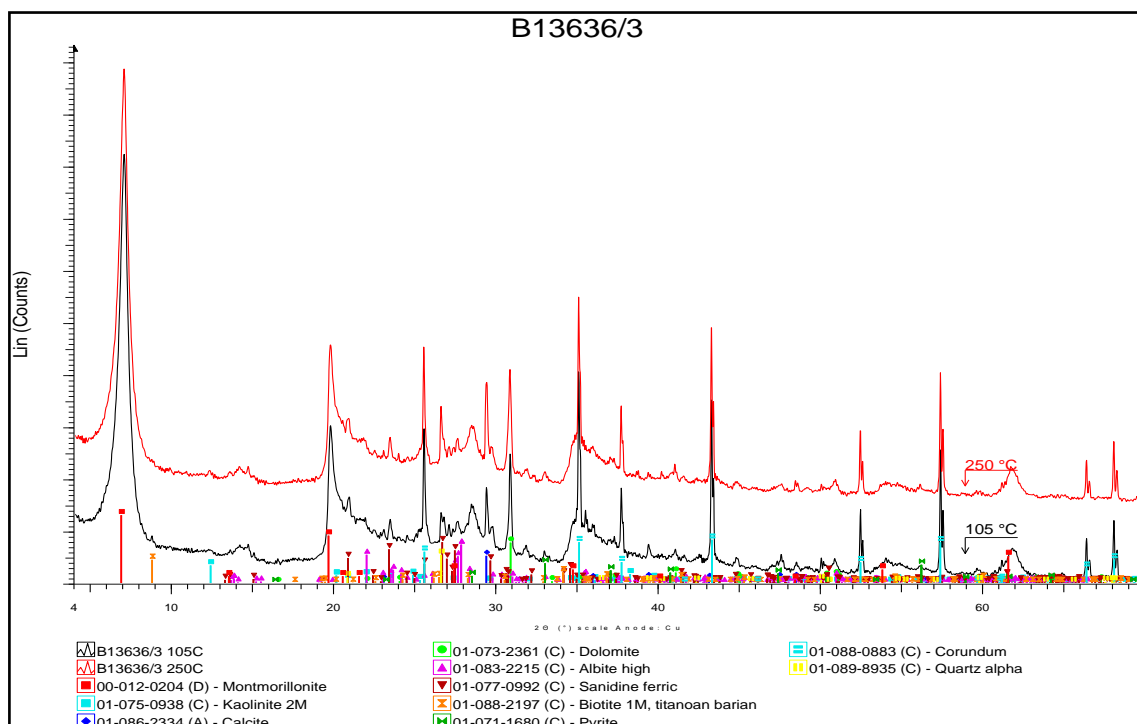
Στα δείγματα από Ινδία είναι εμφανές πως σε συνθήκες υγρασίας του εργαστηρίου το δείγμα φαίνεται να έχει άμορφο κάτι που δεν ισχύει αφού το αυξημένο ποσοστό οφείλεται στο προσροφημένο νερό. Μετά την θέρμανση των δειγμάτων τα ποσοστά του άμορφου είναι μέσα στις αποδεκτές τιμές σφάλματος ($\pm 4-5$) επομένως ούτε αυτά τα δείγματα περιείχαν άμορφο. Και σε αυτή την περίπτωση τα ποσοστά των φάσεων και στις δυο περιπτώσεις θέρμανσης δεν έχουν μεγάλες αποκλίσεις μεταξύ τους και το R_{wp} είναι επίσης αποδεκτό.

Πίνακας 5.3.2: Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης (%κ.β τιμή \pm απόλυτο σφάλμα) του μπεντονίτη με προέλευση την Ινδία και στις δύο θερμοκρασίες θέρμανσης και με την υγρασία εργαστηρίου.

Θερμοκρασία/ φάσεις	105 °C	250 °C	Υγρασία εργαστηρίου
Άμορφο	-0.6 \pm 9.0	5.9 \pm 7.2	9.0 \pm 8.1
Σμεκτίτης	85.1 \pm 7.2	79.3 \pm 6.3	76.1 \pm 6.6
Ανατάσης	1.2 \pm 0.3	1.3 \pm 0.3	1.1 \pm 0.3
Καολινίτης	4.7 \pm 3.6	3.9 \pm 1.7	4.2 \pm 3.3
Πλαγιόκλαστο	8.1 \pm 1.3	8.7 \pm 1.3	8.6 \pm 1.2
Σιδηροπυρίτης	0.3 \pm 0.3	0.3 \pm 0.2	0.3 \pm 0.2
Χαλαζίας	0.7 \pm 0.2	0.6 \pm 0.2	0.6 \pm 0.2
R_{wp}	3.3%	3.3%	3.5%

Τα ίδια ακριβώς ισχύουν και για τα επόμενα δείγματα B.13636/3 και για το Μαρόκο (Πίνακας 5.3.3 & 5.3.4). Σε όλες τις περιπτώσεις φαίνεται η παρουσία άμορφου υλικού όταν τα δείγματα ποσοτικοποιήθηκαν με τις συνθήκες υγρασίας του εργαστηρίου κάτι που στην πραγματικότητα δεν ισχύει για τους λόγους που αναφέρθηκαν παραπάνω. Κανένα από αυτά τα δείγματα δεν περιείχε άμορφο υλικό.

- Μπεντονίτης με προέλευση B.13636/3

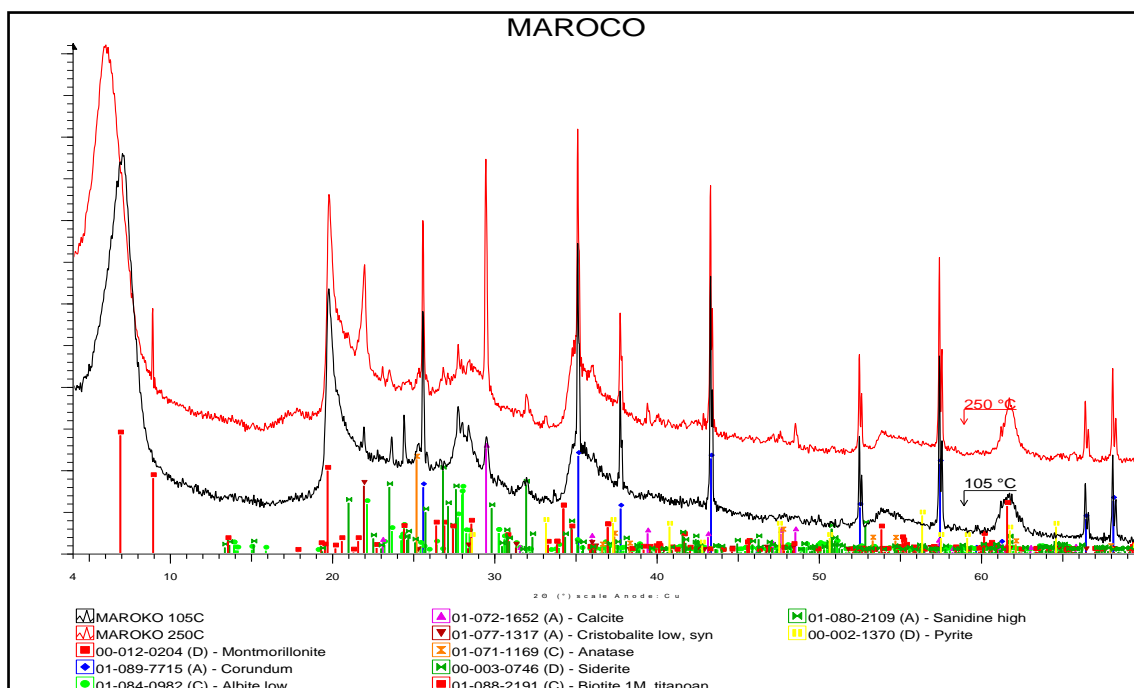


Εικόνα 5.3.3: Ακτινοδιαγράμματα μπεντονίτη B.13636/3 στις δυο θερμοκρασίες θέρμανσης 105 °C κ 250 °C.

Πίνακας 5.3.3: Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης (%κ.β τιμή ± απόλυτο σφάλμα) του μπεντονίτη B.13636/3 στις δυο θερμοκρασίες θέρμανσης και με την υγρασία εργαστηρίου.

Θερμοκρασία/ φάσεις	105 °C	250 °C	Υγρασία εργαστηρίου
Άμορφο	1.1±5.1	-3.7±7.2	11.9±4.5
Σμεκτίτης	83.4±4.5	82.6±6.3	73.6±3.9
Αλβίτης	0.8± 0.6	2.5±1.0	0.7±0.6
Ασβεστίτης	3.2±0.7	3.6±0.6	3.8±0.6
Δολομίτης	3.7± 0.6	3.9±0.6	3.3±0.6
Καολινίτης	2.3±1.1	2.1±1.0	1.9±0.9
Σιδηροπυρίτης	0.3± 0.2	0.4±0.3	0.3±0.1
Σανίδινο	2.9± 0.8	2.4±0.9	2.6±0.7
Χαλαζίας	2.1± 0.3	2.5±0.5	1.9±0.2
Rwp	5.9%	7.8%	5.9%

- Μπεντονίτης με προέλευση το Μαρόκο

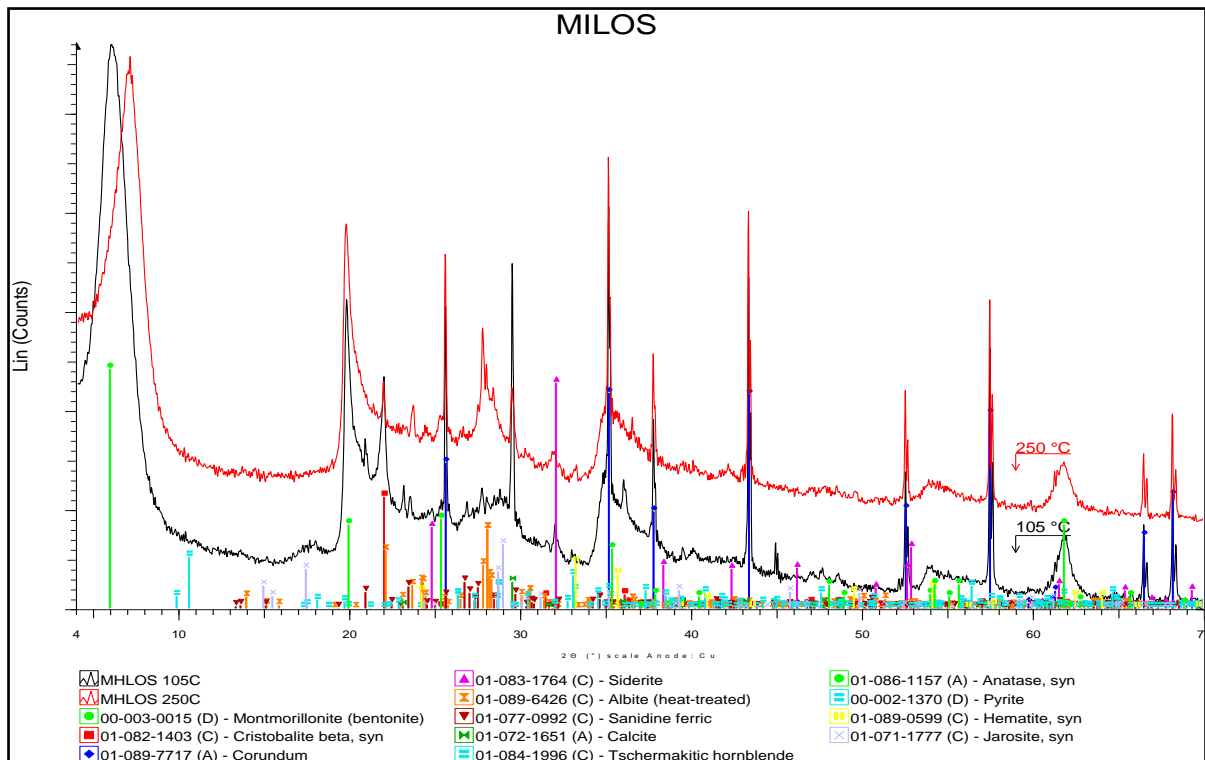


Εικόνα 5.3.4: Ακτινοδιαγράμματα μπεντονίτη με προέλευση το Μαρόκο στις δυο θερμοκρασίες θέρμανσης 105 °C και 250 °C.

Πίνακας 5.3.4: Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης (%κ.β τιμή ± απόλυτο σφάλμα) του μπεντονίτη με προέλευση το Μαρόκο στις δυο θερμοκρασίες θέρμανσης και με την υγρασία εργαστηρίου.

Θερμοκρασία/ φάσεις	105 °C	250 °C	Υγρασία εργαστηρίου
Αμορφο	-3.9±5.4	3.6±6.0	5.3±4.8
Σμεκτίτης	79.2±5.1	78.3±5.4	82.4±4.5
Αλβίτης	5.4±0.7	5.1±0.7	4.9±0.6
Ανατάσης	0.9±0.2	0.3±0.2	0.8±0.2
Ασβεστίτης	2.2±0.5	3.4±0.5	2.0±0.5
Βιοτίτης	3.1±0.6	3.9±0.7	2.6±0.6
Σιδηρίτης	0.5±0.2	0.3±0.1	0.3±0.1
Χριστοβαλίτης	8.7±2.4	8.7±2.4	2.6±2.2
Rwp	3.9%	4.9%	4.9%

- Μπεντονίτης με προέλευση την Μήλο



Εικόνα 5.3.5: Ακτινοδιαγράμματα μπεντονίτη με προέλευση την Μήλο στις δυο θερμοκρασίες θέρμανσης 105 °C και 250 °C.

Τα δείγματα μπεντονιτών της Μήλου που εξετάστηκαν φαίνεται να έχουν τα πιο καλά αποτελέσματα. (Πίνακας 5.3.3) Και σε αυτή την περίπτωση παρατηρείται η παρουσία άμορφου σε συνθήκες υγρασίας αλλά μετά από θέρμανση στις δυο θερμοκρασίες σχεδόν το μηδενίζει αποδεικνύοντας ότι τα δείγματα δεν περιέχουν άμορφο υλικό.

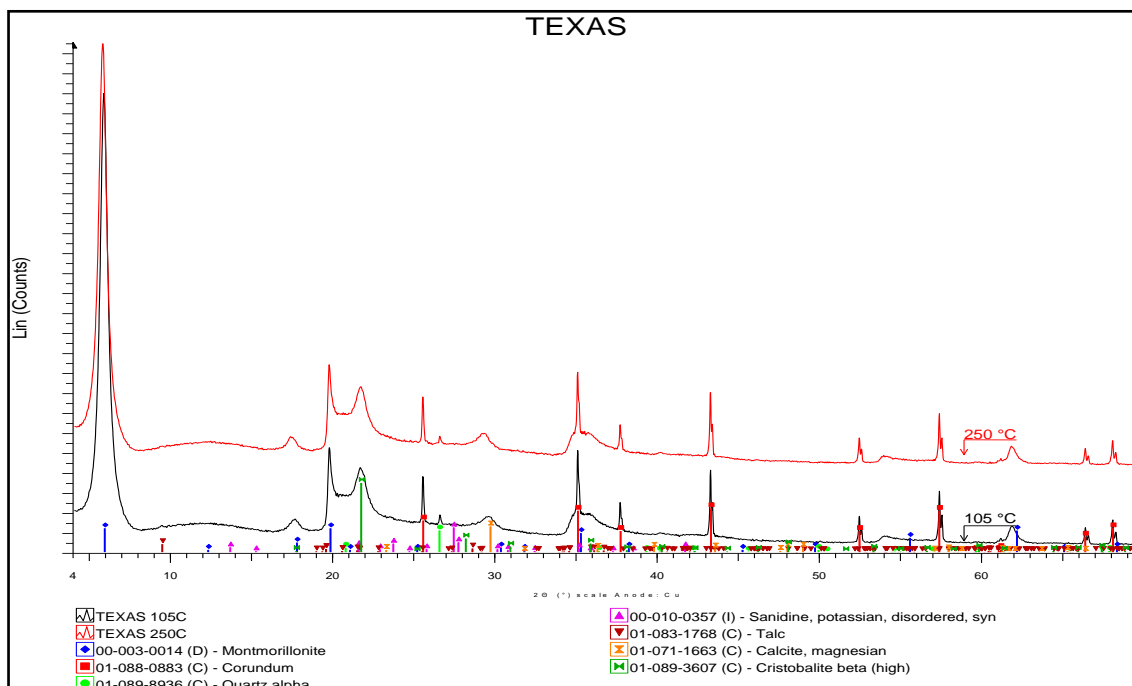
Και σε αυτά τα δείγματα έχουμε ταύτιση των φάσεων αλλά και των ποσοστών τους πράγμα που δείχνει ότι το δείγμα δεν παρουσιάζει ετερογένεια.

Ακόμα ένα πράγμα που μπορούμε να διακρίνουμε στα αποτελέσματα των συγκεκριμένων δειγμάτων είναι το εμφανώς μικρότερο ποσοστό του σμεκτίτη σε συνθήκες υγρασίας εργαστηρίου πράγμα που αποδίδεται στο γεγονός ότι υπάρχει υγρασία που μειώνει το ειδικό βάρος του.

Πίνακας 5.3.5: Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης (%κ.β τιμή \pm απόλυτο σφάλμα) του μπεντονίτη με προέλευση την Μήλο στις δυο θερμοκρασίες θέρμανσης και με την υγρασία εργαστηρίου

Θερμοκρασία/ φάσεις	105 °C	250 °C	Υγρασία εργαστηρίου
Άμορφο	-0.3 \pm 0.8	-0.9 \pm 0.7	11.3 \pm 2.6
Σμεκτίτης	76.5 \pm 5.1	76.8 \pm 3.6	67.6 \pm 4.5
Αιματίτης	0.3 \pm 0.1	0.2 \pm 0.1	0.2 \pm 0.1
Ανατάσης	0.4 \pm 0.1	0.6 \pm 0.1	0.3 \pm 0.1
Ανδεδίνης	2.5 \pm 0.6	2.4 \pm 0.6	2.2 \pm 0.5
Ασβεστίτης	2.9 \pm 0.4	2.7 \pm 0.5	2.6 \pm 0.3
Γιαροσίτης	6.9 \pm 7.2	6.2 \pm 0.2	6.4 \pm 6.6
Σανίδινο	5.1 \pm 0.6	4.3 \pm 0.6	4.9 \pm 0.6
Σιδηρίτης	0.4 \pm 0.1	1.0 \pm 0.2	0.3 \pm 0.1
Χριστοβαλίτης	4.8 \pm 1.9	5.6 \pm 3.9	4.2 \pm 1.7
Rwp	4.3%	4.8%	4.6%

- Μπεντονίτης με προέλευση το Τέξας



Εικόνα 5.3.6: Ακτινοδιαγράμματα μπεντονίτη με προέλευση το Τέξας στις δυο θερμοκρασίες θέρμανσης 105 °C και 250 °C.

Τα δείγματα με προέλευση το Τέξας δίνουν στα αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης τα μεγαλύτερα σφάλματα μετρήσεων. Για άλλη μια φορά φαίνεται πόσο καθοριστικό ρόλο παίζει η σωστή προετοιμασία των δειγμάτων για τη λήψη αντιπροσωπευτικών αποτελεσμάτων στη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία. Αυτό φαίνεται από το γεγονός ότι παρόλο που το Rwp είναι αποδεκτό τα ποσοστά άμορφου ξεπερνάνε τις αποδεκτές τιμές σφάλματος. Τα σφάλματα μετρήσεων αποδίδονται και σε αυτή την περίπτωση στην μη σωστή ανάμιξη των δειγμάτων αλλά και στην εκ των υστέρων ζύγιση των δειγμάτων για τον προσδιορισμό της απώλειας υγρασίας.

Πίνακας 5.3.6: Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης (%κ.β τιμή \pm απόλυτο σφάλμα) του μπεντονίτη με προέλευση το Τέξας και στις δύο θερμοκρασίες θέρμανσης.

Θερμοκρασία/ φάσεις	105 °C	250 °C	Υγρασία εργαστηρίου
Άμορφο	-5.6 \pm 6.7	-9.6 \pm 8.70	-5.8 \pm 6.9
Σμεκτίτης	77.8 \pm 8.40	79.3 \pm 8.40	77.9 \pm 3.6
Ασβεστίτης	0.7 \pm 0.6	0.5 \pm 0.3	0.7 \pm 0.2
Σανίδινο	1.4 \pm 1.1	0.5 \pm 1.1	1.1 \pm 0.5
Χαλαζίας	0.5 \pm 0.6	1.0 \pm 0.6	0.5 \pm 0.2
Χριστοβαλίτης	19.6 \pm 5.4	18.7 \pm 5.3	19.8 \pm 5.4
Rwp	5.4%	5.4%	5.4%

Κεφάλαιο 6: Συζήτηση -Συμπεράσματα

Από τα αποτελέσματα των φυσικών και συνθετικών δειγμάτων ασβεστίτη και χαλαζία προκύπτει ότι από τις 18 °2θ μετά την προσθήκη 30% γυαλιού είναι ορατή μια αύξηση του υποβάθρου (Background) στα ακτινογραφήματα περιθλασιμετρίας ακτίνων-X το εμβαδόν της οποίας αυξάνεται αναλογικά με την προσθήκη μεγαλύτερου ποσοστού γυαλιού στα δείγματα. Με την προσθήκη 80% γυαλιού πια είναι ξεκάθαρα ορατή η επιπεδόκυρτη αύξηση του υποβάθρου. Επίσης φαίνεται ξεκάθαρα ότι οι εντάσεις των ανακλάσεων ελαττώνονται όσο αυξάνεται το ποσοστό υαλώδους άμορφης φάσης που προστίθεται στα δείγματα.

Όμως παρόλα αυτά σε καμία περίπτωση δεν μπορούμε να βασιστούμε στην αύξηση του υποβάθρου (background) για να προσδιορίσουμε ενδεχόμενες ποσότητες άμορφου υλικού σε δείγματα διότι στη συγκεκριμένη περίπτωση οι ποσότητες υαλώδους φάσης ήταν κάθε φορά γνωστές και μπορούσαμε να διακρίνουμε την μείωση της έντασης των ανακλάσεων, σε οποιαδήποτε άλλη περίπτωση όμως δεν θα υπάρχει γνώση του άμορφου υλικού στα προς εξέταση δείγματα. Για αυτό το λόγο θα πρέπει να προστίθεται εσωτερικό πρότυπο στα εξεταζόμενα δείγματα και μετά να γίνεται ποσοτική ανάλυση.

Επίσης στα αποτελέσματα ποσοτικής ανάλυσης παρατηρήθηκε διαφορά ανάμεσα στα ποσοστά άμορφου υλικού που προστέθηκαν στα δείγματα μιγμάτων συνθετικού ασβεστίτη- χαλαζία και φυσικού ασβεστίτη-χαλαζία. Στα φυσικά δείγματα ασβεστίτη-χαλαζία τα ποσοστά άμορφου υλικού προέκυψαν μεγαλύτερα από αυτά που είχαν προστεθεί κατά την προετοιμασία των δειγμάτων λόγω ανεπαρκούς λειοτρίβησης των δειγμάτων. Αντίθετα το ποσοστό του άμορφου υλικού στα συνθετικά δείγματα ασβεστίτη-χαλαζία προέκυψε όμοιο με αυτό που έχει προστεθεί. Επομένως ένας ακόμη καθοριστικός παράγοντας για την εξαγωγή αντιπροσωπευτικών αποτελεσμάτων είναι το μέγεθος κόκκου των δειγμάτων.

Στα δείγματα με τους μπεντονίτες δεν φαίνεται η παρουσία άμορφου υλικού. Το πρόσημο (-) στις τιμές του άμορφου που υπάρχουν στις ποσοτικές αναλύσεις των δειγμάτων προκύπτει από την υπερεκτίμηση του άμορφου λόγω προβλημάτων στην προετοιμασία των δειγμάτων.

Μετά τη θέρμανση των δειγμάτων παρατηρήθηκε απώλεια βάρους $\sim 10\%$. Η ύπαρξη υγρασίας είχε ως αποτέλεσμα να φαίνεται στα αποτελέσματα ποσοτικής ανάλυσης η ύπαρξη άμορφου υλικού στα δείγματα γεγονός που δεν ίσχυε στην πραγματικότητα. Αντίθετα μετά την θέρμανση των δειγμάτων οι τιμές του άμορφου κυμαίνονταν κατά κύριο λόγο στα πλαίσια του σφάλματος της μεθόδου δηλαδή $\pm 4-5\%$. Λόγω του αρνητικού πρόσημου έχει γίνει κανονικοποίηση του ποσοστού του σμεκτίτη.

Οι φάσεις των δειγμάτων μετά την ποσοτική ανάλυση ταυτίζονται και στις δυο θερμοκρασίες θέρμανσης επομένως δεν φαίνεται να υπάρχει ετερογένεια στα δείγματα.

Η προετοιμασία των δειγμάτων στη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία και κυρίως η ανάμιξη έπαιξε πολύ σημαντικό ρόλο στο να προκύψουν αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα. Επομένως τα τυχόν σφάλματα στις μετρήσεις οφείλονται στην προετοιμασία των δειγμάτων.

Βιβλιογραφία

Ελληνική

B. Περδικάτσης (2003), Ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων-X

Διεθνής

R. SNELLINGS, L. MACHIELS, G. MERTENS & J. ELSEN, (2010): Rietveld refinement strategy for quantitative phase analysis of partially amorphous zeolitized tuffaceous rocks pp 183-196

J.E Post & D.L. Bish, Rietveld Refinement of Crystal Structures Using Powder X-ray Diffraction Data chapter 9 pp 277-308

R.L Snyder & D.L Bish, Quantitative Analysis Chapter 5 pp101-144

J.R Connolly (2012), Introduction Quantitative X-Ray Diffraction Methods pp 1-15

C.G Brandt & A.J. Kinneging (2005), X-RAY POWDER DIFFRACTION: A practical guide to quantitative phase analysis Part I pp 20-28

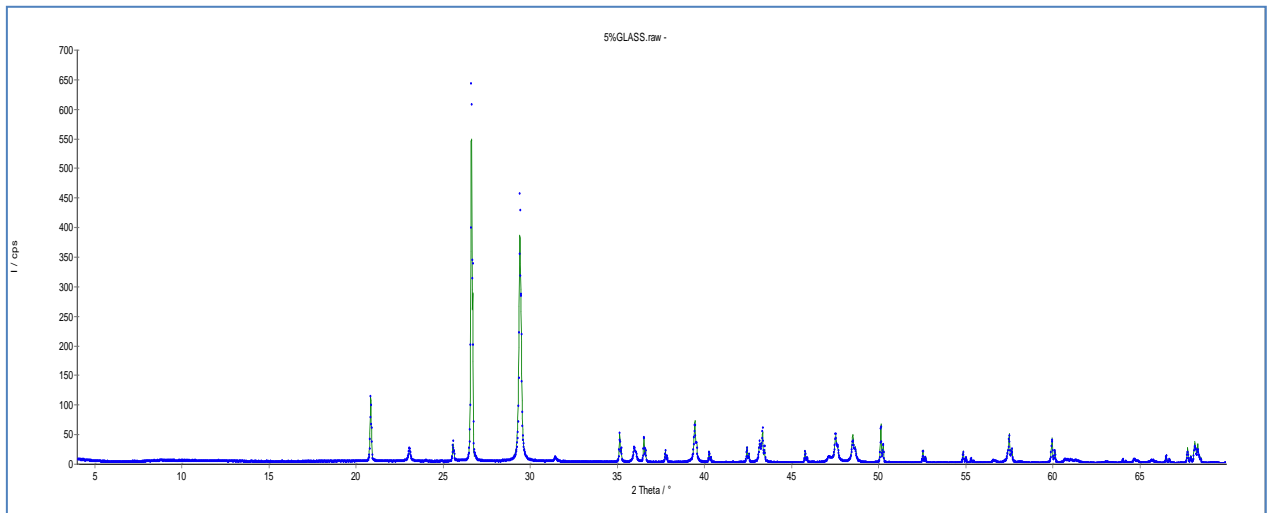
A. Clearfield, J. H. Reibenspies & N. Bhuvanesh © 2008 Principles and Applications of Powder Diffraction Chapter 2 pp 73-162

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

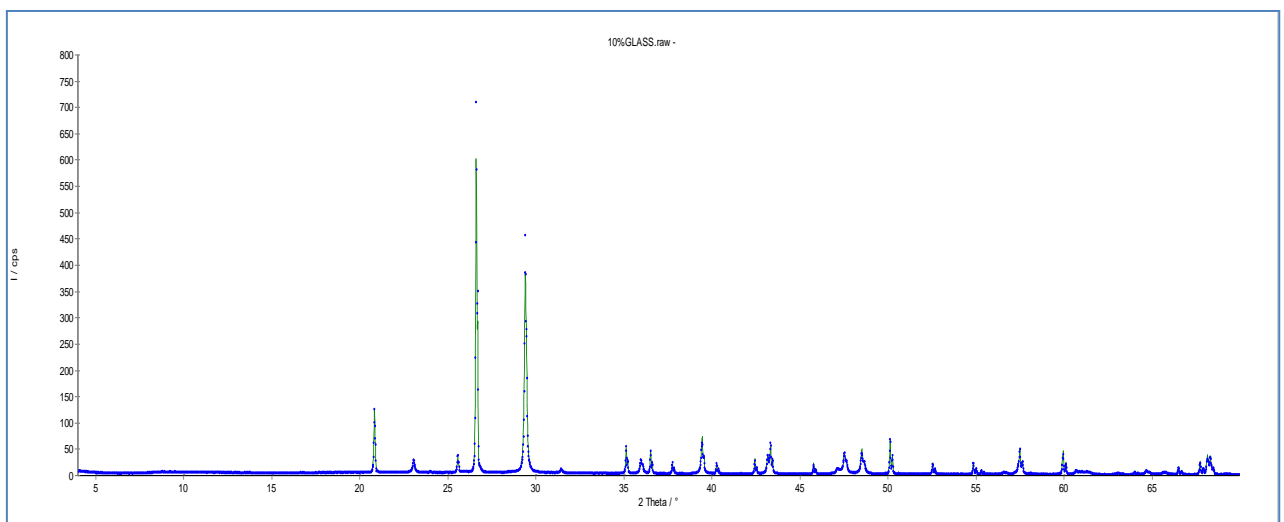
Γραφική παράσταση των μετρούμενων μεγεθών και της γραμμής απόκλισης από την καμπύλη που δίνει το ακτινογράφημα (fitting)

Μίγματα φυσικών ορυκτών με προσθήκη Γυαλιού

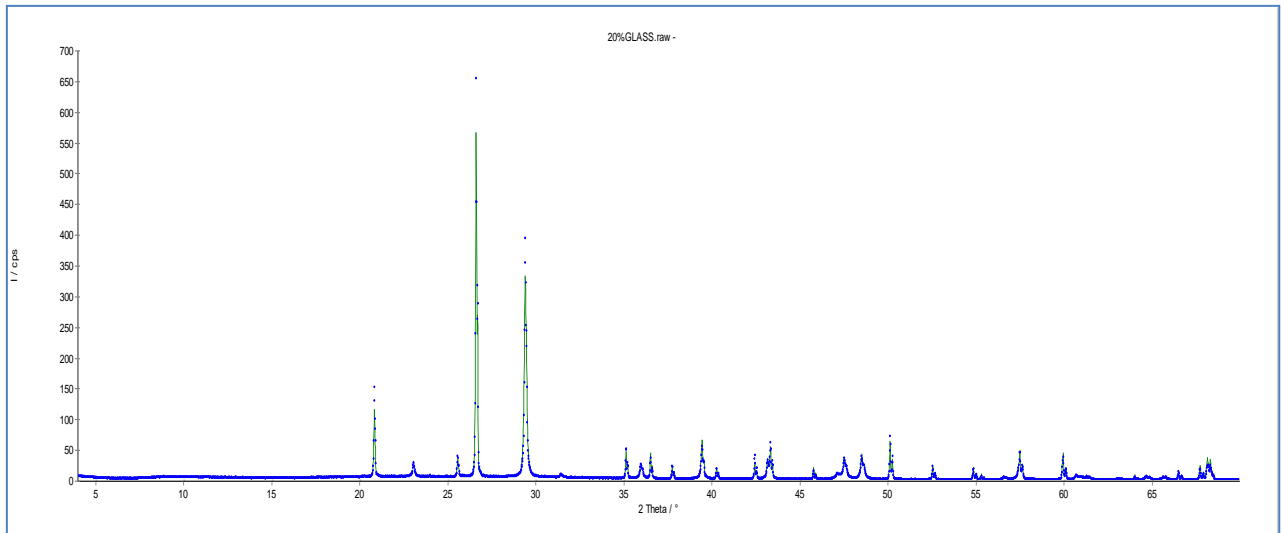
- Δείγμα ασβεστίτη-χαλαζία (1:1) με προσθήκη 5% γυαλιού



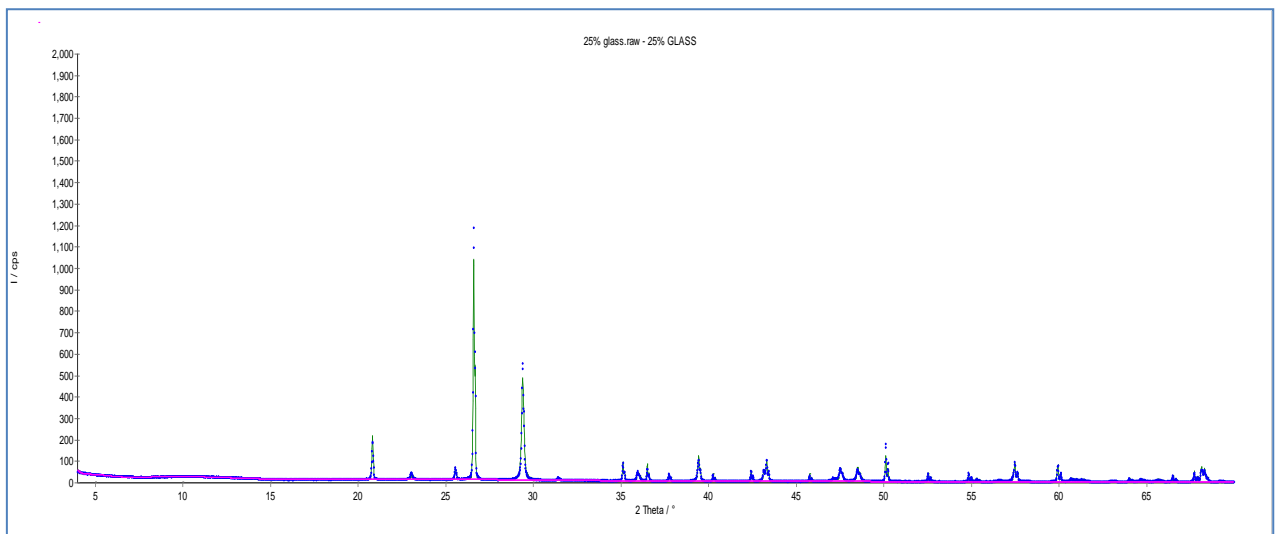
- Δείγμα ασβεστίτη-χαλαζία (1:1) με προσθήκη 10% γυαλιού



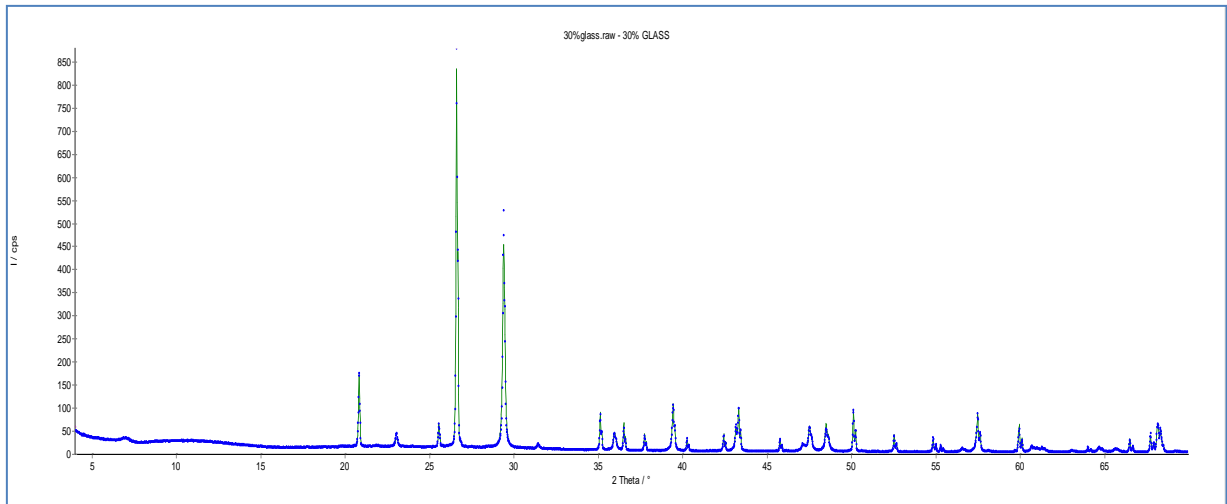
- Δείγμα ασβεστίτη-χαλαζία (1:1) με προσθήκη 20% γυαλιού



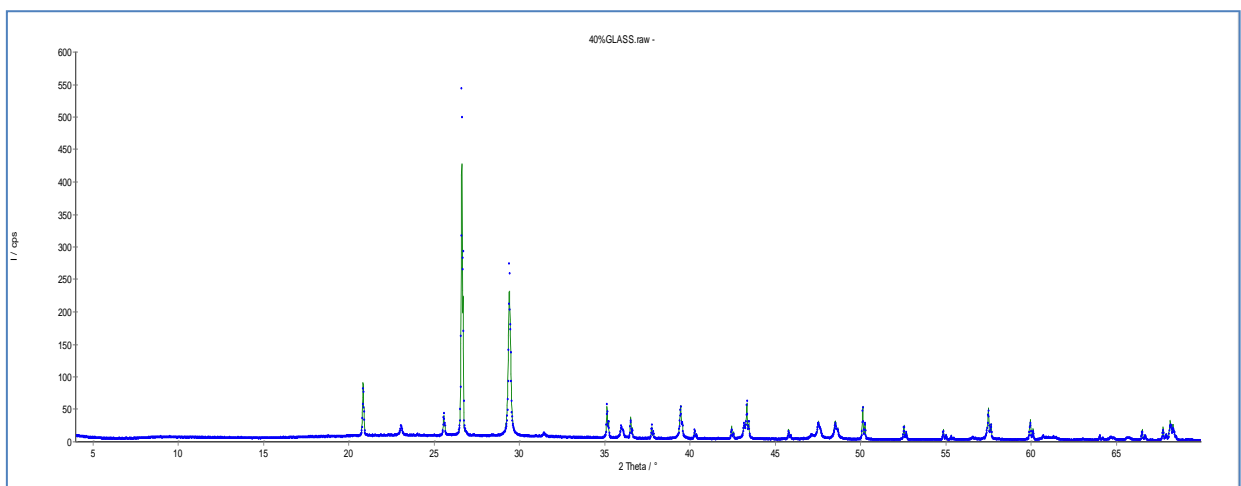
- Δείγμα ασβεστίτη-χαλαζία (1:1) με προσθήκη 25% γυαλιού



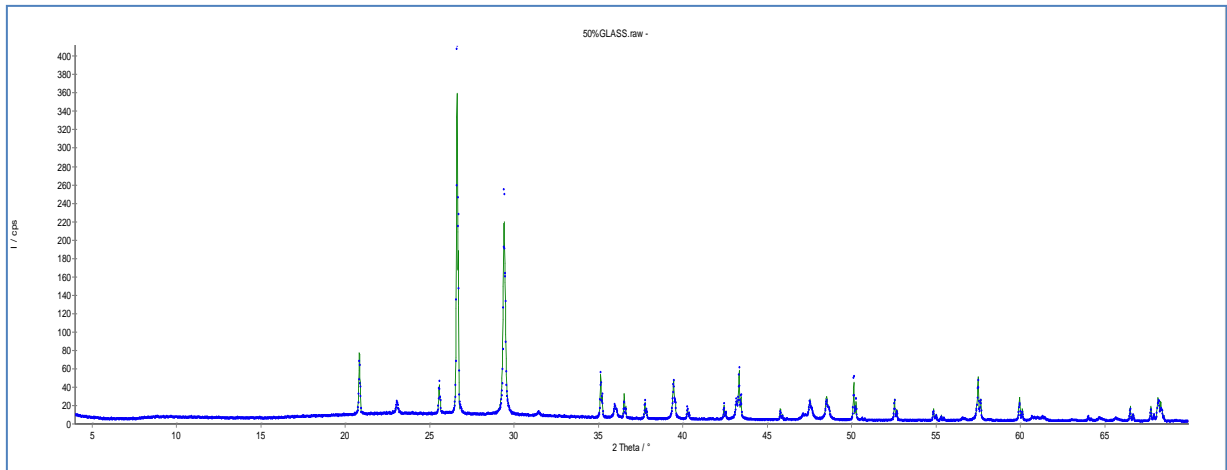
- Δείγμα ασβεστίτη-χαλαζία με προσθήκη (1:1) 30% γυαλιού



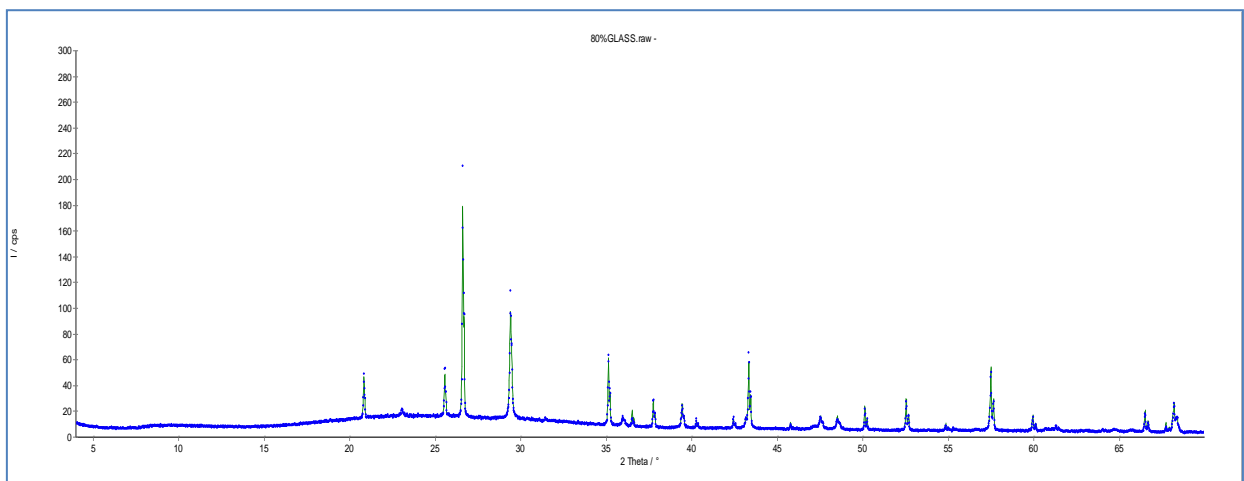
- Δείγμα ασβεστίτη-χαλαζία με προσθήκη (1:1) 40% γυαλιού



- Δείγμα ασβεστίτη-χαλαζία με προσθήκη (1:1) 50% γυαλιού

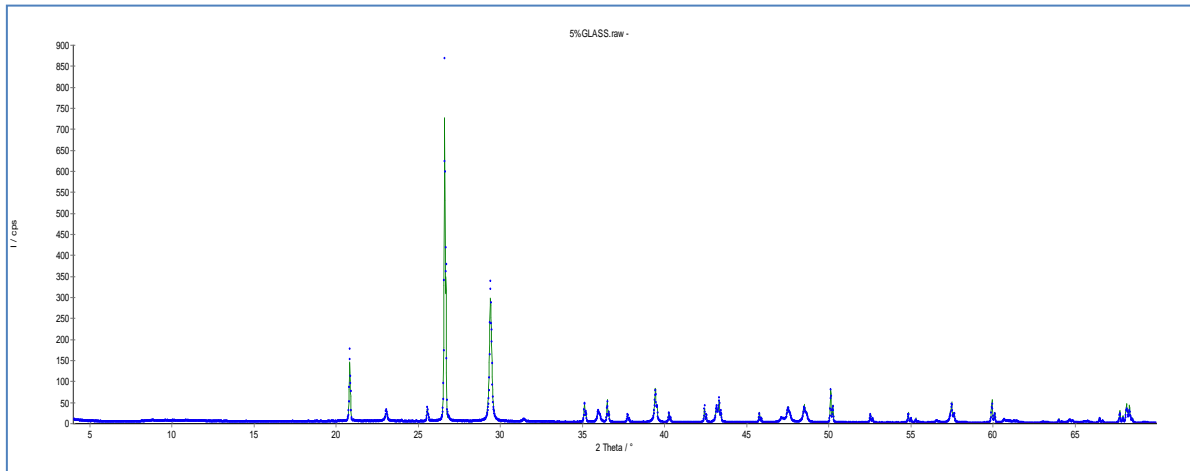


- Δείγμα ασβεστίτη-χαλαζία με προσθήκη (1:1) 80% γυαλιού

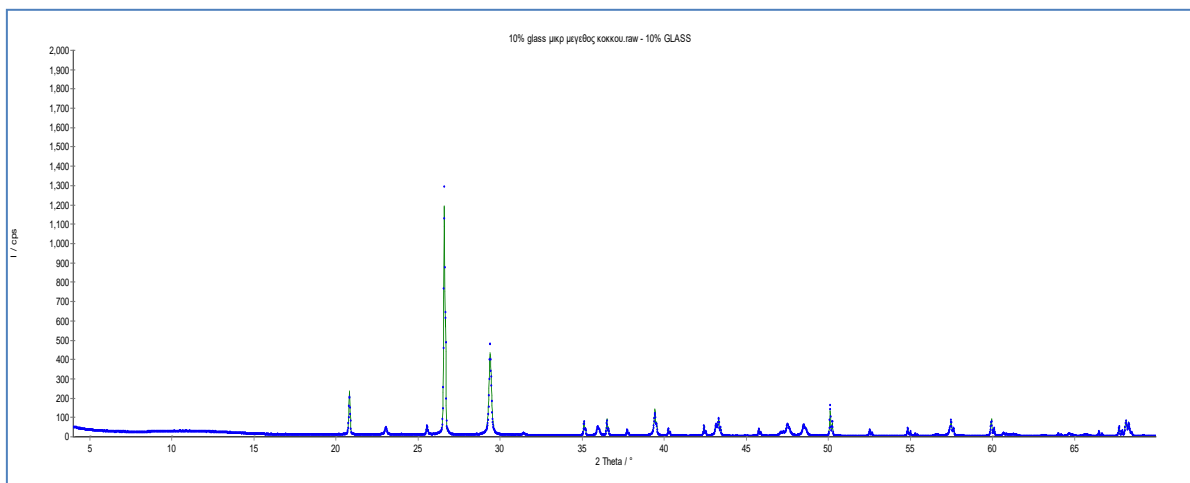


Μίγματα συνθετικών ορυκτών με προσθήκη Γυαλιού

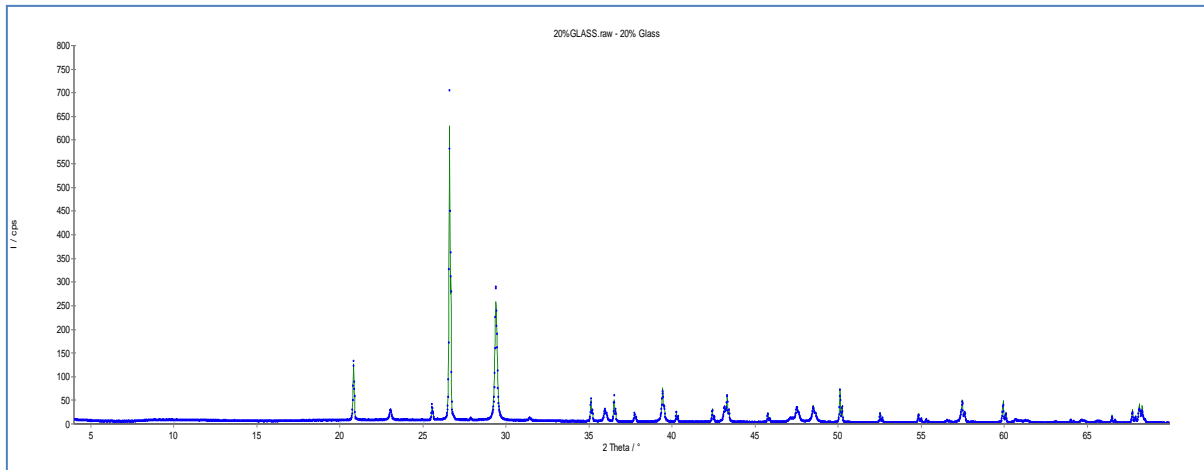
- Δείγμα ασβεστίτη-χαλαζία (1:1) με προσθήκη 5% γυαλιού



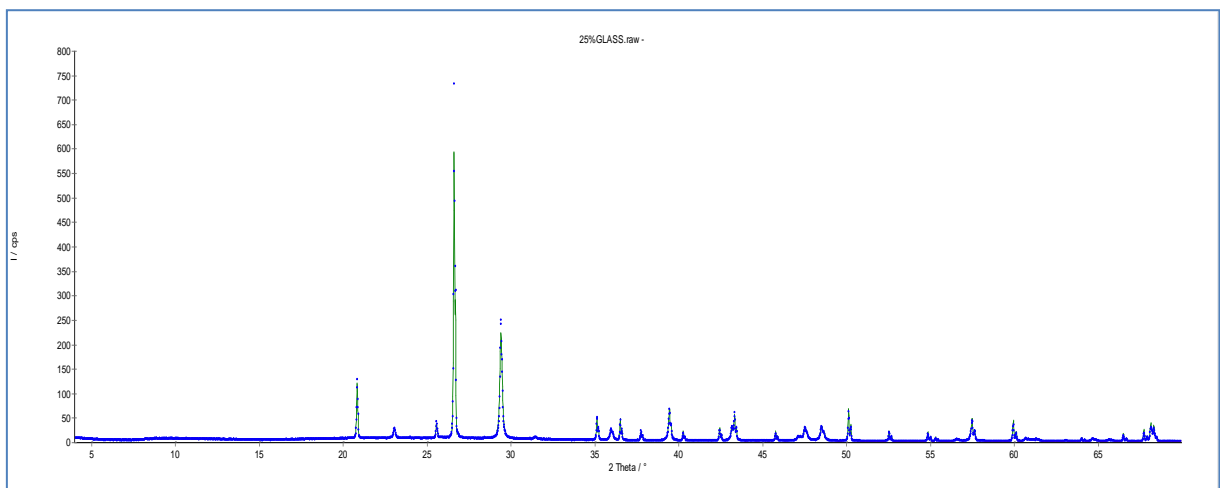
- Δείγμα ασβεστίτη-χαλαζία (1:1) με προσθήκη 10% γυαλιού



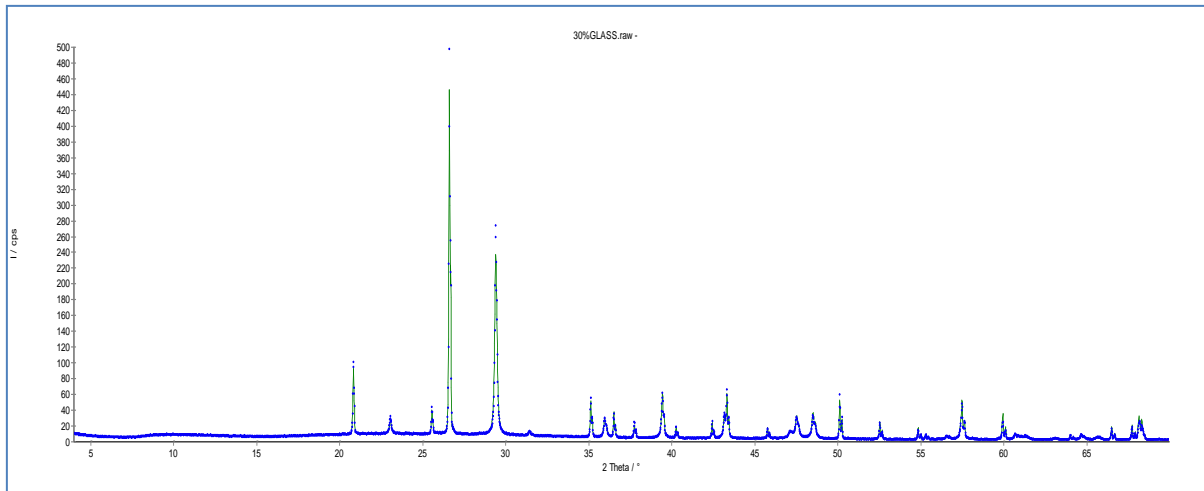
- Δείγμα ασβεστίτη-χαλαζία (1:1) με προσθήκη 20% γυαλιού



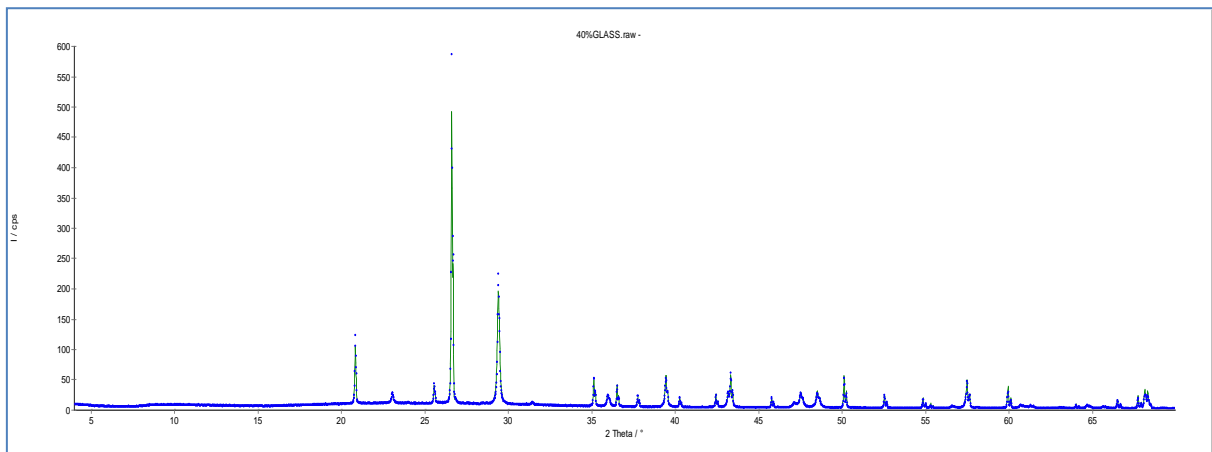
- Δείγμα ασβεστίτη-χαλαζία (1:1) με προσθήκη 25% γυαλιού



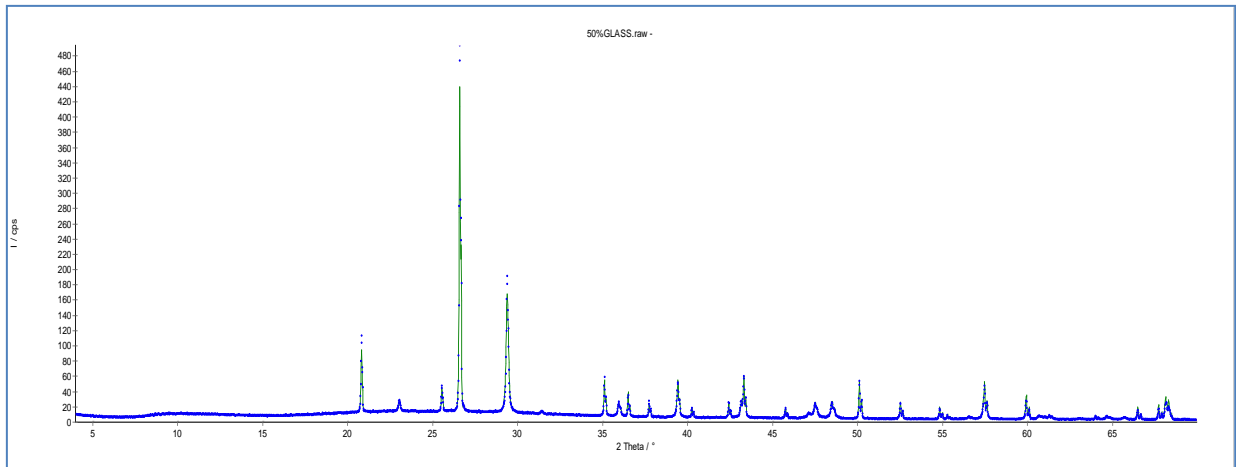
- Δείγμα ασβεστίτη-χαλαζία (1:1) με προσθήκη 30% γυαλιού



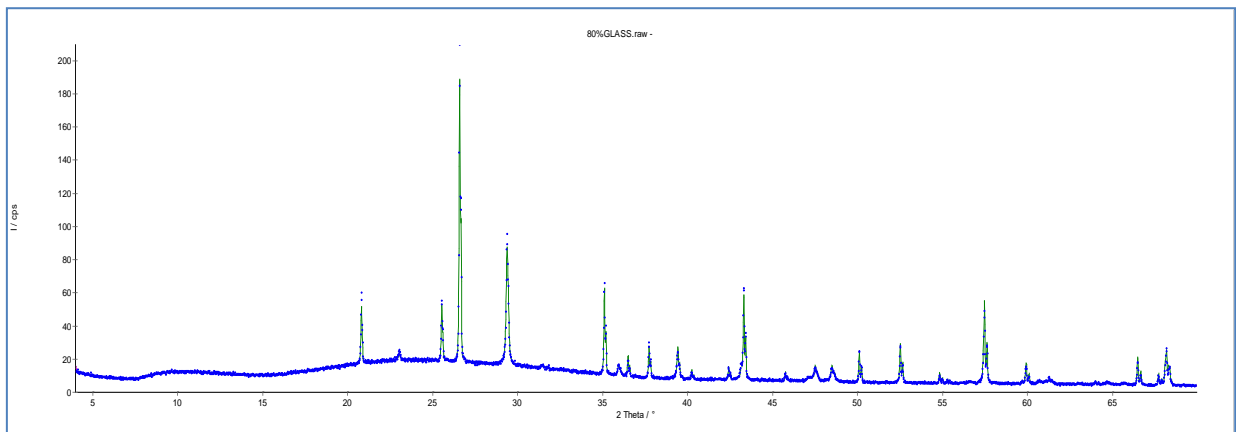
- Δείγμα ασβεστίτη-χαλαζία (1:1) με προσθήκη 40% γυαλιού



- Δείγμα ασβεστίτη-χαλαζία (1:1) με προσθήκη 50% γυαλιού



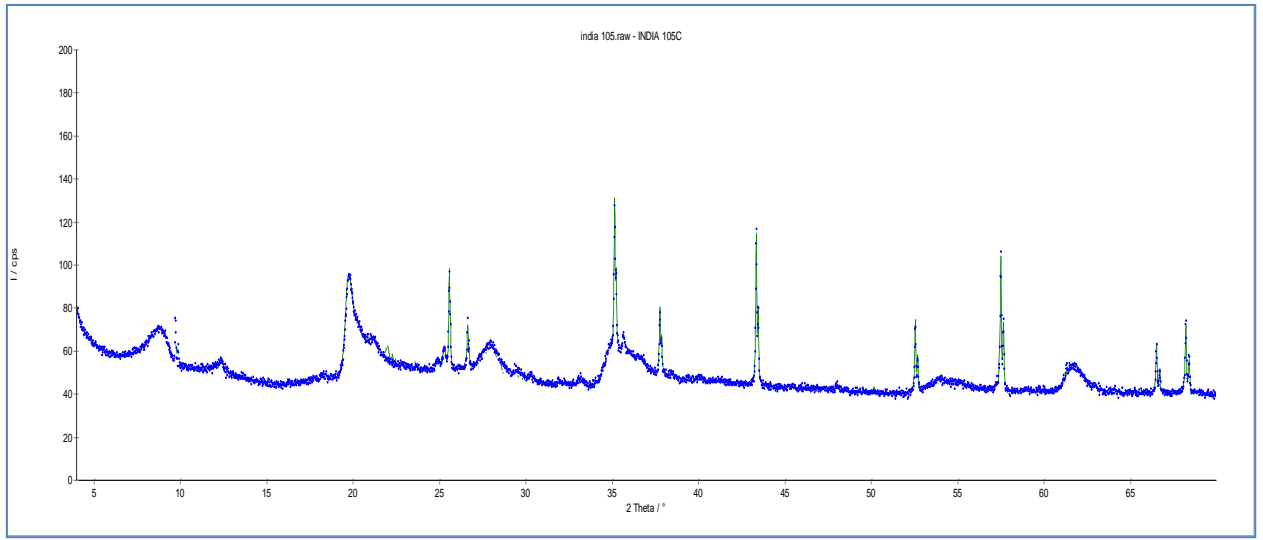
- Δείγμα ασβεστίτη-χαλαζία (1:1) με προσθήκη 80% γυαλιού



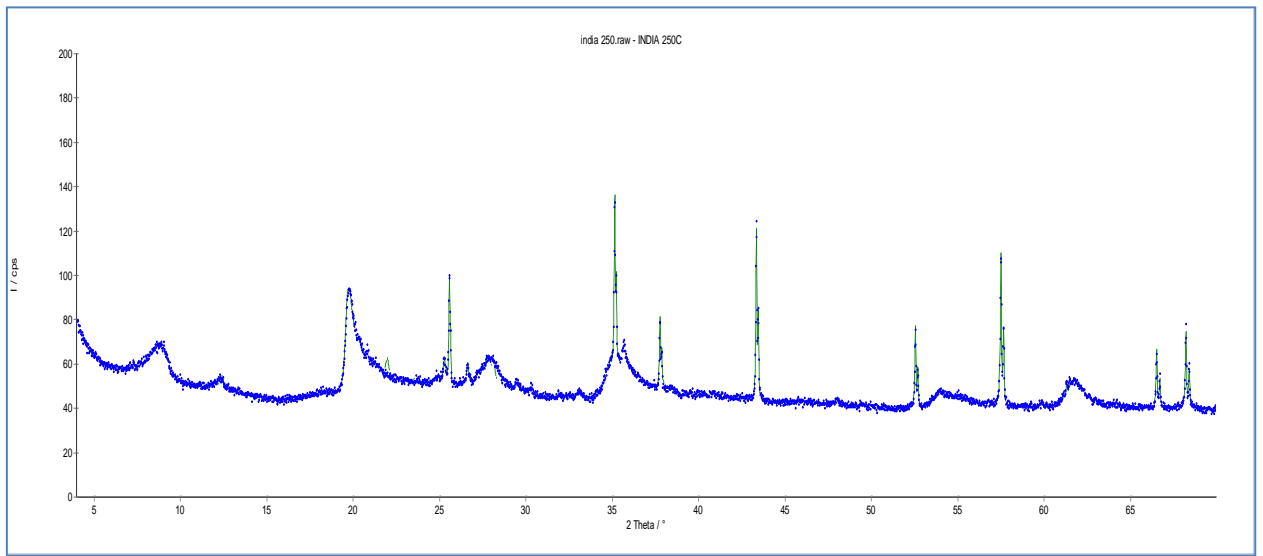
Μπεντονίτες

- Δείγμα μπεντονίτη με προέλευση την Ινδία

105 °C

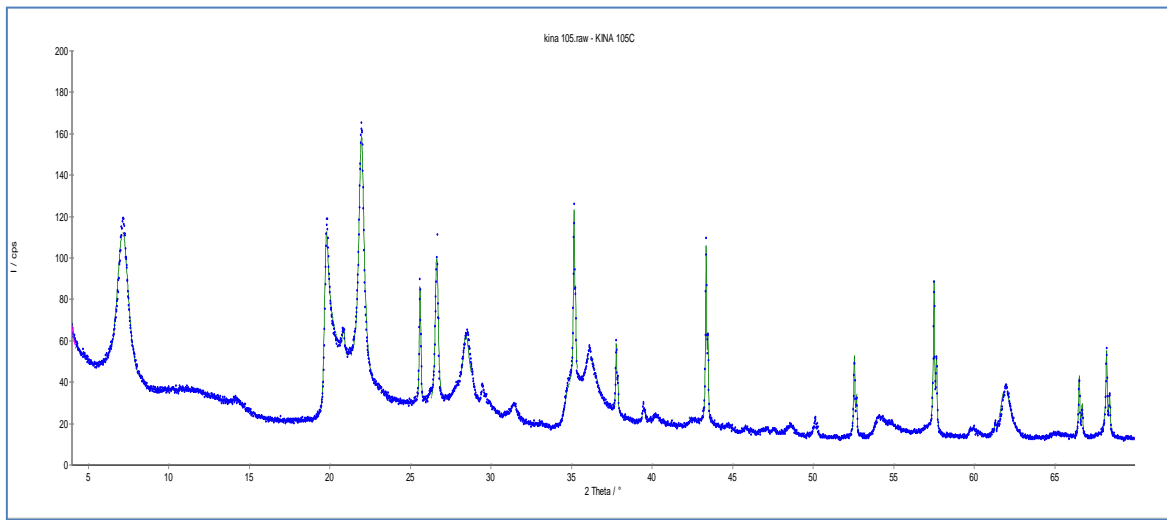


250 °C

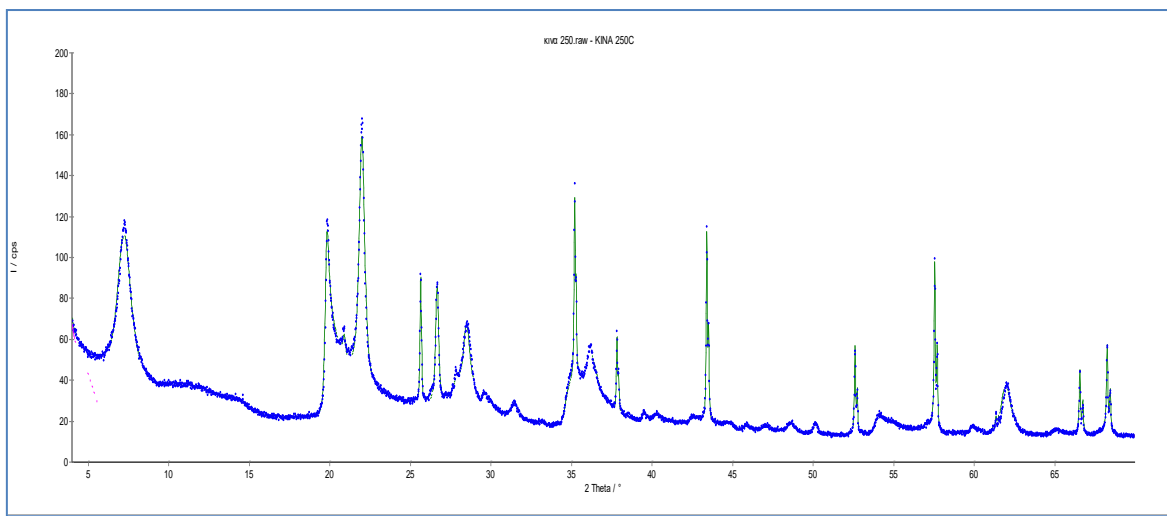


- Δείγμα μπεντονίτη με προέλευση την Κίνα

105 °C

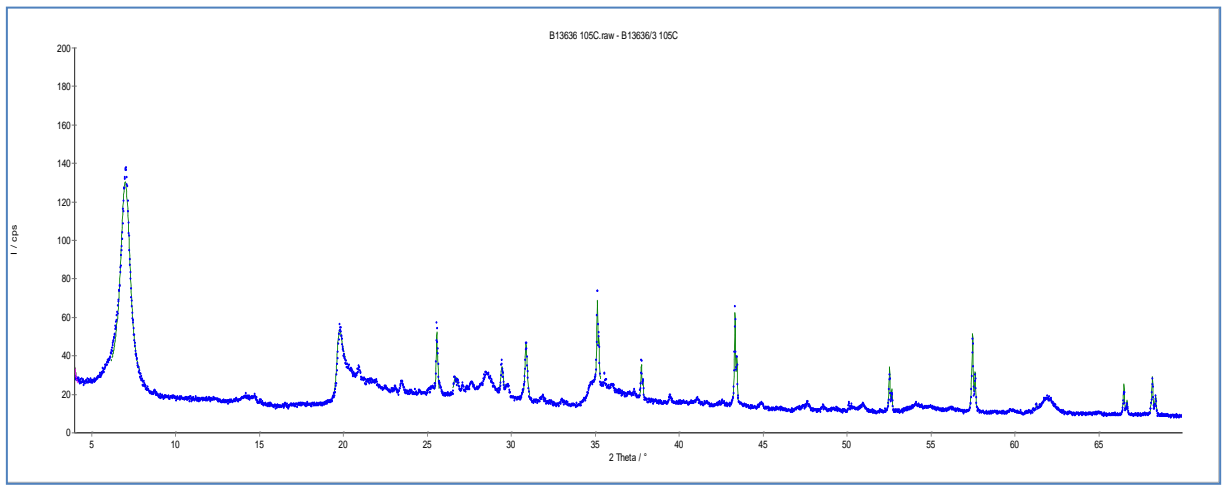


250 °C

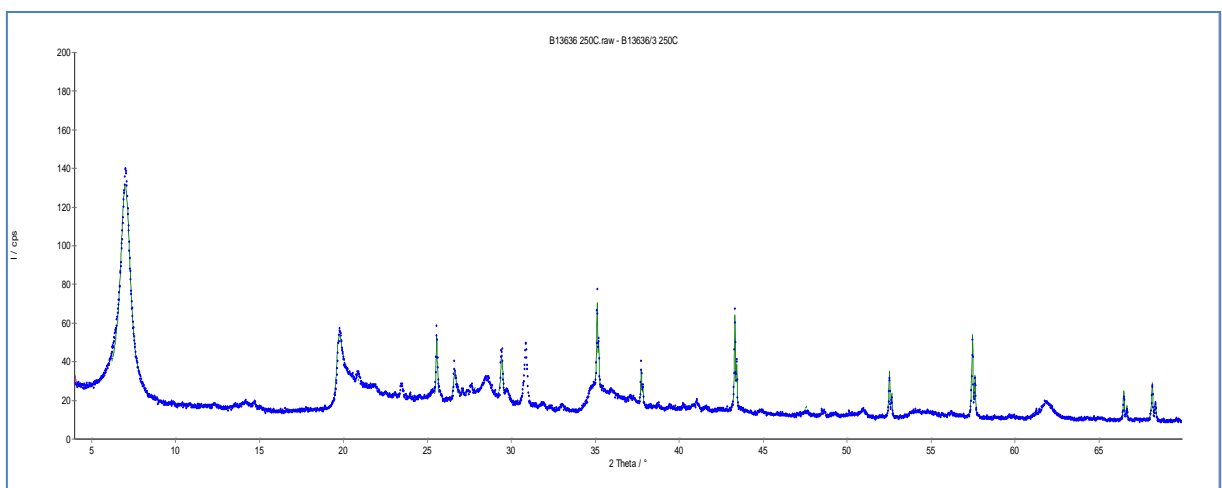


- Δείγμα μπεντονίτη με προέλευση B.13636/3

105 °C

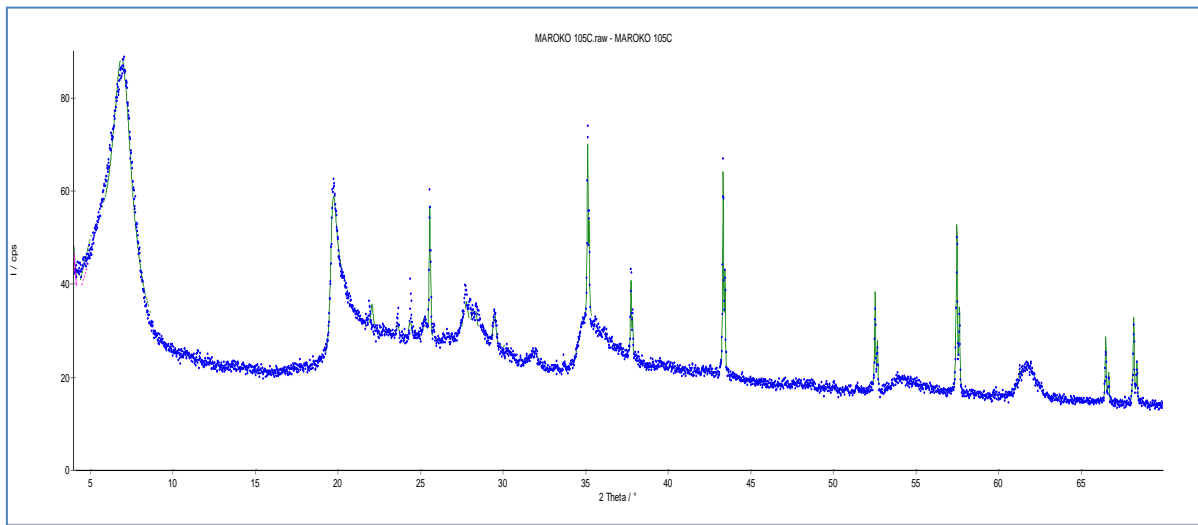


250 °C

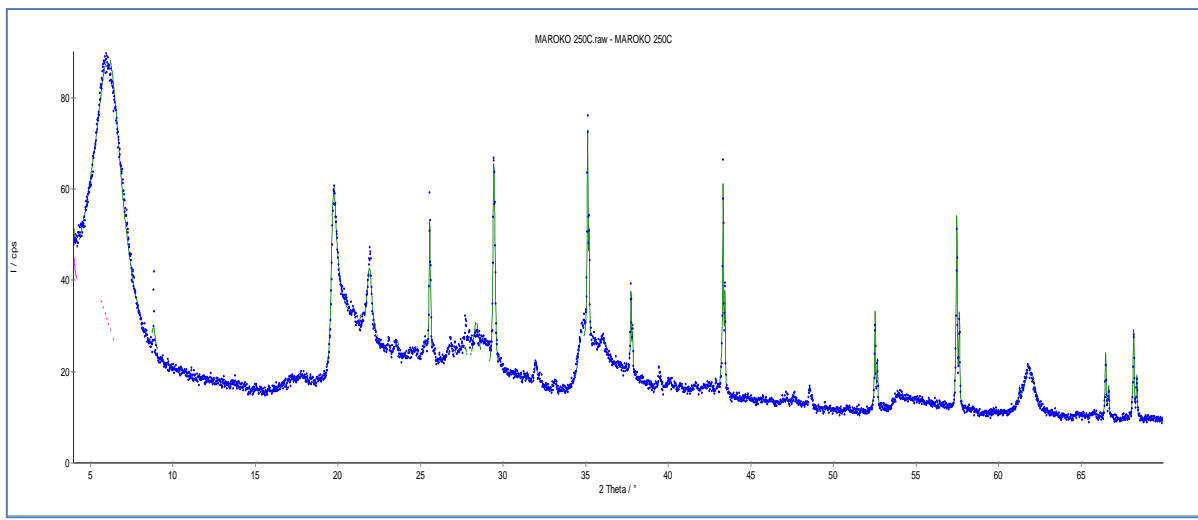


- Δείγμα μπεντονίτη με προέλευση το Μαρόκο

105 °C

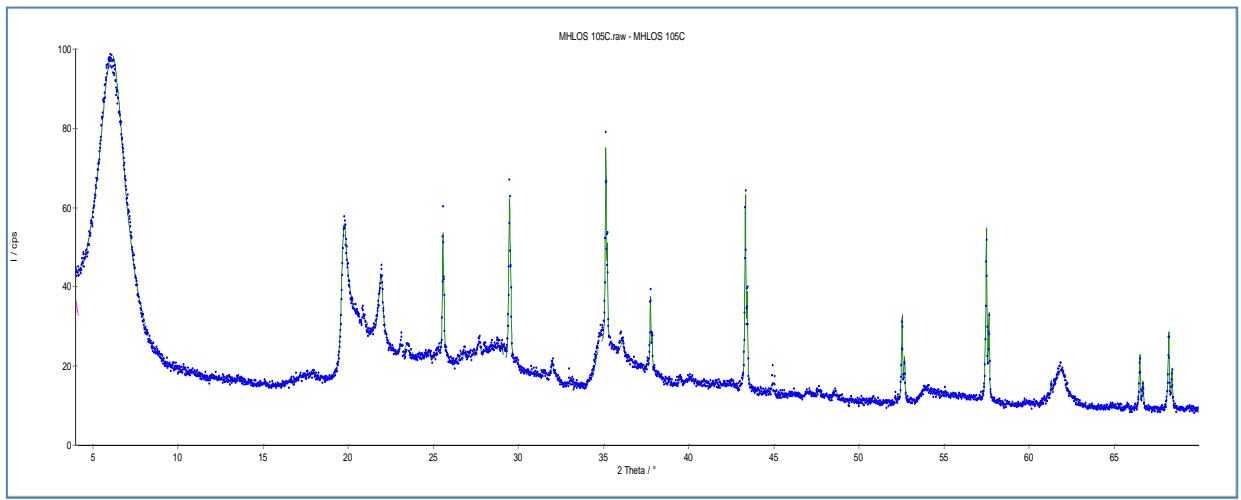


250 °C

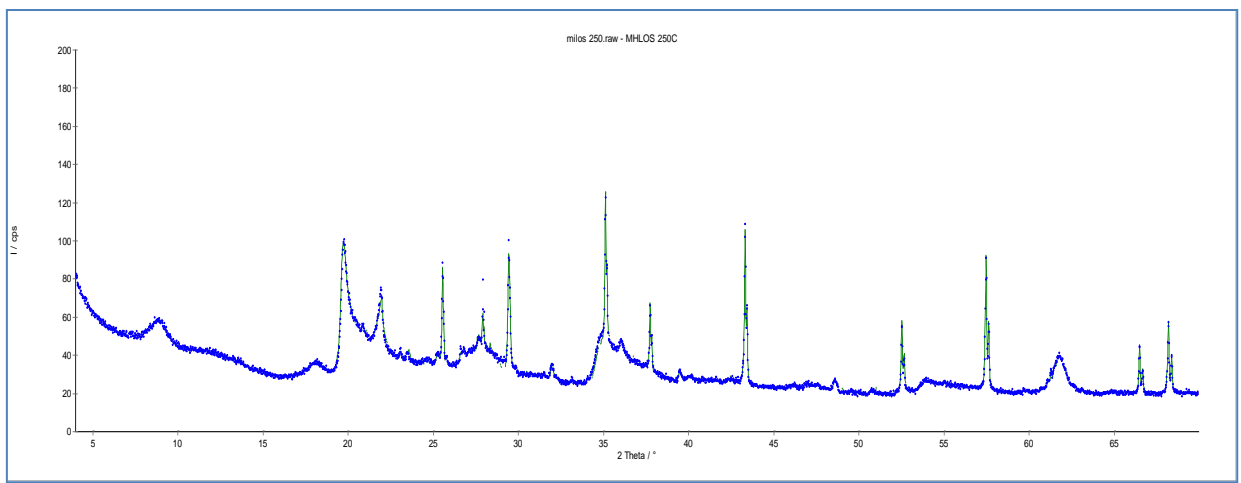


- Δείγμα μπεντονίτη με προέλευση την Μήλο

105 °C

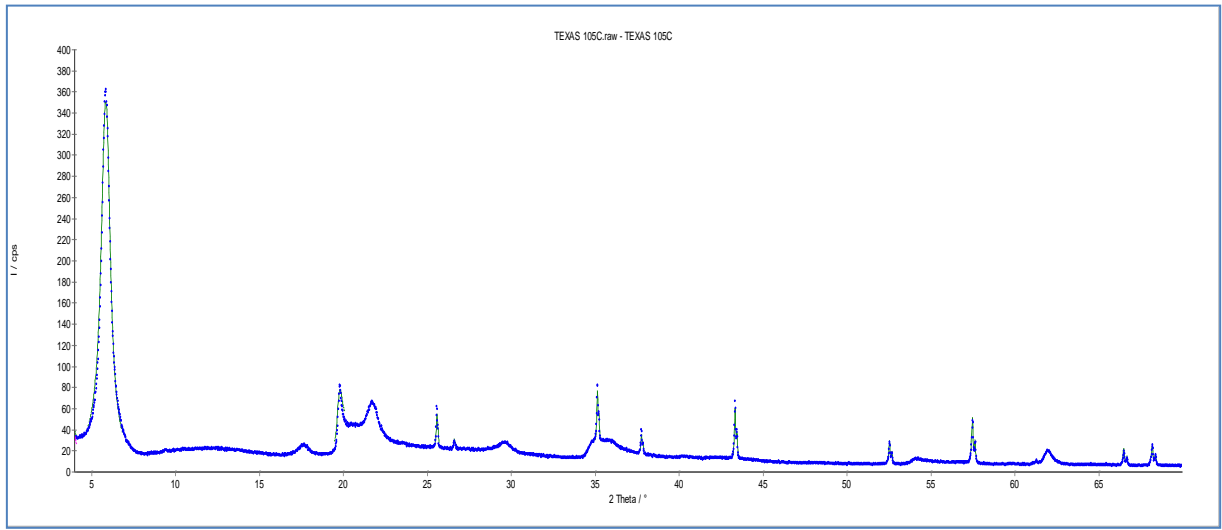


250 °C



- Δείγμα μπεντονίτη με προέλευση το Τέξας

105 °C



250 °C

