



**ORKUSTOFNUN**

**Rannsóknasvið**

**Þróun á röntgenaðferðum  
til magnbundinnar greiningar  
á leirsteindum í basalti**

**Ingunn María Þorbergsdóttir**

**Unnið fyrir Orkustofnun og  
Rannsóknastofnun byggingariðnaðarins**

**1998**

**OS-98056**



<b>Skýrsla nr.:</b> OS-98056	<b>Dags.:</b> September 1998	<b>Dreifing:</b> <input checked="" type="checkbox"/> Opin <input type="checkbox"/> Lokuð til
<b>Heiti skýrslu / Aðal- og undirtitill:</b> Þróun á röntgenaðferðum til magnbundinnar greiningar á leirsteindum í basalti	<b>Upplag:</b> 25	
	<b>Fjöldi síðna:</b> 20 + viðaukar	
<b>Höfundar:</b> Ingunn María Þorbergsdóttir	<b>Verkefnisstjóri:</b> Vigdís Harðardóttir	
<b>Gerð skýrslu / Verkstig:</b> Aðferðaþróun, framhaldsrannsókn	<b>Verknúmer:</b> 700 365	
<b>Unnið fyrir:</b> Orkustofnun og Rannsóknastofnun byggingariðnaðarins Styrkt af Nýsköpunarsjóði námsmanna		
<b>Samvinnuaðilar:</b> Sementsverksmiðjan hf. og Háskóli Íslands. Unnið í tengslum við verkefni styrkt af Rannsóknarráði Íslands og Vegagerðinni		
<b>Útdráttur:</b> Í skýrslunni er gerð grein fyrir þróun aðferða til að magngreina leirsteindir með röntgenaðferðum í XRD-tæki og finna á þann hátt leiðir til að koma í veg fyrir að fylliefni í steypu innihaldi mikið magn þeirra. Um er að ræða frekari þróun fyrri athugana á þessu sviði. Útbúnar voru staðalblöndur með mismunandi leirsteindum og keyrt í XRD-tæki. Síðan var leitt út samband milli hlutfallslegs magns steinda og toppa á XRD-línuritum. Við magnbundna greiningu leirsteinda var notast við ákveðna jöfnu og gáfu tilraunirnar ákveðin gildi fyrir staðalblöndur tveggja steinda. Í ljós kom að nota verður stillinguna Leir-A og $1/2^\circ$ slitti í XRD-keyrslum við leirsteindagreininguna. Sýnin verða auk þess að vera a.m.k. 3,1 cm að lengd og magn þeirra 15 mg/cm <sup>2</sup> . Mikilvægara er að greina magn smektíts en klóríts í fylliefni í steypu til að auka gæði hennar því smektít er þenjanleg steind en klórít ekki. Blöndur tveggja steinda gefa góða fylgni við beina línu, en um leið og þriðji eðlisþátturinn kemur inn ruglast kerfið. Erfitt er að fá örugga niðurstöðu um leirmagn í sýni sem inniheldur minna en 30% af smektíti.		
<b>Lykiloró:</b> Röntgengreiningar, XRD-tæki, basalt, leirsteindir, ummyndun	<b>ISBN-númer:</b>	
	<b>Undirskrift verkefnisstjóra:</b> 	
	<b>Yfirlit af:</b> HK, VH	



**ORKUSTOFNUN**  
Verknr. 8 700365



**Rannsóknastofnun**  
byggingariðnaðarins

**Ingunn María Þorbergsdóttir**

**Þróun á röntgenaðferðum  
til magnbundinnar greiningar  
á leirsteindum í basalti**

Unnið fyrir  
Orkustofnun og Rannsóknastofnun byggingariðnaðarins  
Styrkt af Nýsköpunarsjóði námsmanna

**OS-98056**

**September 1998**

## **Formáli**

Verkefnið nefnist "Prófun og þróun á röntgenaðferðum til magnbundinnar greiningar á leirsteindum í basalti" og er styrkt af Nýsköpunarsjóði námsmanna og Rannsóknastofnun byggingariðnaðarins". Verkefnið er unnið fyrir Orkustofnun af Ingunni Maríu Þorbergsdóttur og er liður í verkefninu "Áhrif ummyndunar á gæði bergs til mannvirkjagerðar" sem Orkustofnun er aðili að ásamt Rannsóknastofnun byggingariðnaðarins, Sementsverksmiðjunni hf. og Háskóla Íslands.

Hrefna Kristmannsdóttir deildarstjóri jarðefnafræðideildar og Vigdís Harðardóttir höfðu umsjón með verkefninu.

## **EFNISYFIRLIT**

	<b>bls.</b>
<b>Inngangur</b> .....	<b>1</b>
<b>Magnbundin greining</b> .....	<b>2</b>
<b>Efni og aðferðir</b> .....	<b>4</b>
<b>XRD-tækið á Orkustofnun</b> .....	<b>7</b>
<b>Úrvinnsla gagna</b> .....	<b>8</b>
<b>Niðurstöður</b> .....	<b>11</b>
<b>Samantekt</b> .....	<b>18</b>
<b>Heimildaskrá</b> .....	<b>20</b>

## **Inngangur**

Markmið verkefnisins er að gera magngreiningu leirsteinda mögulega með XRD-tæki og koma þannig í veg fyrir að fylliefni í steypu innihaldi mikið magn þeirra. Leirsteindir þenjast út í vatni. Þegar vatnið frýs verður þensla efnisins enn meiri og frostþol steypunnar minnkar. Það er því mikilvægt að magn leirs í fylliefninu sé í lágmarki til að auka gæði steypu sem notuð er til mannvirkjagerðar.

Með hjálp XRD-tækja hafa magnbundnar greiningar á leirsteindum í jarðvegi og seti (til dæmis Rask, J. H. og fleiri, 1997) verið framkvæmdar í nokkra áratugi en fáar heimildir er að finna um slíkt í basalti. Helsta er að nefna skýslu Hildar Jónu Gunnarsdóttur (1988) þar sem einn kafli fjallar um greiningu á rúmmálshlutföllum leirs og kvars í basaltsýnum eftir keyrslu þeirra í XRD-tæki. Aðferðin nýtist ekki til að finna eiginlegt magn leirsteinda. Mikil þörf er á þróun og prófun röntgenaðferða til að mögulegt sé að greina magn mismunandi leirsteinda í basalti. Fyrsta skrefið í átt að markmiðinu var tekið með því að útbúa staðalblöndur með mismunandi hlutföllum klóríts og montmórrilloníts (Vigdís Harðardóttir, 1998). Niðurstöður þeirrar aðferðar skiluðu ekki árangri. Höfundur þessarar skýslu hélt þróun verkefnisins áfram. Syrkþegi útbjó staðalblöndur með mismunandi leirsteindum og keyrði í XRD-tæki. Leitt var svo út samband milli hlutfallslegs magns steinda og toppa á XRD-línuritum.

## Magnbundin greining

Sýni sem nota á til magnbundinnar greiningar á steindum þurfa að vera gædd nokkrum eiginleikum svo óvissa sé í lágmarki eins og kemur fram í 9. Kafla í Moore og Reynolds (1997). Sýni þarf að vera svo langt að lágrargráðugeisli nái inn á það við XRD-keyrslu. Jafnan

$$L = \frac{R_0 \tan(\alpha)}{\sin(\theta)}$$

$R_0$ =radíus goniometers í cm  
 $\alpha$ =gráður á slitti notað í XRD-tækinu  
 $\theta$ =gildi á  $2\theta^\circ$

segir hve langt svæðið er sem geislinn fer um (L). Í tækinu á Orkustofnun er radíus goniometers 12,5 cm og  $\frac{1}{2}^\circ$  slitti er sett í tækið þegar stilling með lágum  $2\theta^\circ$  eru notað. Ef gert er ráð fyrir að  $2^\circ$  á  $2\theta$  skalanum sé lægsta gráða sem notuð er til mælinga þá verður sýnið að vera að minnsta kosti 3,1 cm að lengd. Ef sýni ná ekki tilskilinni lengd skal forðast að nota toppa við  $2\theta$ -gildi lægri en  $10^\circ$ . Þegar  $1^\circ$  slitti er notað við XRD-keyrslu þarf sýnið að vera 6,3 cm.

Þykkt sýnis skiptir miklu máli í magnbundnum greiningum. Galdurinn er að gera sýni svo þykkt að lítil sem engin breyting verði á XRD-línuriti viðkomandi sýnis ef magn þess er aukið. Með öðrum orðum, hafa skal sýni svo þykkt að orka röntgengeislans sem fer í bylgjubrots- (diffraction) og gleypniferli sé uppurin áður en botni sýnisins er náð. Orka á að endurkastast frá sýninu sem bylgjubrotsmynstur. Þegar sýni eru þunn fer einhver orka í gegnum sýnið og tapast. Við þetta greinir neminn minni orku en ef um óendanlega þykkt sýni væri að ræða. Sýni sem eru þunn mynda veika toppa þegar geislinn fellur á þau undir stóru horni en sýnir réttan styrk við lág  $2\theta^\circ$ -gildi. Sýni þarf að hafa óendanlega þykkt við hæstu  $2\theta^\circ$ -gildin sem notuð eru við XRD-keyrsluna. Magn sýnis þarf að vera 15 mg á hvern fersentimetra til að það kallist óendanlega þykkt. Hornið milli geislans og sýnisins á að vera hið sama og hornið milli sýnisins og bylgjubrotsgeislans (the diffracted beam). Þessu er hægt að mæta með því að hafa yfirborð sýnisins slétt. Reynt er eftir bestu getu að láta staðla og sýni verkefnisins lúta ofangreindum kröfum.

Moore og Reynolds (1997) benda á að auka megi nákvæmni magnbundinnar greiningar með því að notast við toppa sem eru staðsettir við hærri  $2\theta^\circ$ -gildi en  $10^\circ$ . Enn fremur skal taka mið af toppum sem eru í sem minnsti fjarlægð frá hvorum öðrum á  $2\theta^\circ$

ásnum. Þess má geta að 001 toppur montmórrilloníts er við  $5^\circ 2\theta$  eftir glycolmettun og 001 toppur pyrrophyllíts er við  $9-10^\circ 2\theta$  sem gerir mismun á milli toppanna um  $4,5^\circ$  á  $2\theta$  ásnunum.

Svo er að nefna þann þátt í óvissu sem hvað erfiðast er að eiga við, það er einsleitni efnisins. Með því er átt bæði við efnasamsetningu og kornastærðardreifingu. Aðgreining efnis eftir kornastærð veldur meiri skekkju á lág horna toppana því þar fer geislinn lengstu vegalengdina í gegnum sýnið. Skilgreiningar á upphafs- og endapunkti toppa krefjast nákvæmni. Til þess að þær séu sem bestar úr garði gerðar þarf að bera saman skilgreinda toppa milli staðalblanda. Hægt er til dæmis að skoða hvernig montmórrillonít toppur er skilgreindur á einu línuriti miðað við annað. Með ofangreinda óvissuþætti í huga benda Moore og Reynolds (1997) á að magnbundin greining steinda með XRD-aðferðum teljist góð ef óvissa er  $\pm 10\%$  þegar um steindir í miklu magni er að ræða en  $\pm 20\%$  sé styrkur steindar innan við  $20\%$ .

Í þeim staðalblöndum verkefnisins sem samanstanda af montmorilloníti og pyrrophyllíti er sambandi steindanna lýst með jöfnunni:

$$(I_{mo}/I_{py}) = (MIF_{mo})((m\%_{mo})/(m\%_{py}))$$

I=útslag topps í cps  
mo=montmórrillonít  
py=pyrrophyllít  
MIF=Mineral Intensity Factor  
m%=massahlutfall

$MIF_{mo}$  er jafnt og  $I_{mo}/I_{py}$  þegar við erum með  $(m\%_{py})=(m\%_{mo})$ . Þegar  $I_{mo}/I_{py}$  er teiknað sem fall af  $(m\%_{mo})/(m\%_{py})$  er  $MIF_{mo}$  hallatalu línunnar. Hægt er að snúa jöfnunni þannig að hallatala línunnar er  $MIF_{py}$ .

Þegar stöðlun er að fullu lokið miðast verkefnið við að pyrrophyllít sé notaður sem innri staðall. Ákveðnu magni af pyrrophyllíti er þá bætt í hvert sýni. Gerum ráð fyrir að pyrrophyllít sé  $20\%$  af massa efnisins sem á keyra í XRD-tæki. Finna þarf stuðullinn Y fyrir staðalinn og er hann reiknaður á eftirfarandi hátt:

$$Y = (20\%)(MIF_{py}/I_{py})$$

$MIF_{py}$ = Mineral Intensity Factor pyrrophyllíts  
 $I_{py}$  = útslag ((hæð topps)x(breidd í miðju topps)) á 001 toppi pyrrophyllíts

Stuðullinn Y er margfaldaður með  $I_{mo}/MIF_{mo}$  til að finna hlutfallslegt magn montmórrilloníts í sýnum (Moore og Reynolds, 1997).



## Efni og aðferðir

Notast var við pyróphyllít og montmórrillonít í blöndum tveggja steinda en í blöndum þriggja steinda var klórítí blandað saman við áðurnefndar steindir í mismunandi hlutföllum. Pyróphyllítið var fengið frá Náttúrufræðistofnun Íslands og tekið í Suður Karólínu í Bandaríkjunum. Valið var að nota þessa steind með leirsteindunum því hún er blaðlaga eins og leirsteindir og hafa korn steindanna af þeim sökum álíka tilhneigingu til uppröðunar (Deer og fleiri, 1962). XRD-keyrsla á pyróphyllítinu gefur til kynna að það er ekki fullkomlega hreint efni. Annað efni en pyróphyllít er samt sem áður í það litlu magni að mögulegt er að nota pyróphyllít sem staðal. Auk þess er hægt að komast hjá toppum mengunarvaldsins við útreikninga á útslagi montmórrilloníts og klóríts. Montmórrillonít er leirsteind sem fellur í hóp smektíts og eru smektít leirsteindirnar algengar í basalti á Íslandi. Til er montmórrillonít duft (frá University of Missouri) á Orkustofnun og lá beinast við að nota það sem samnefnara fyrir leirsteindir. Smektít verður að klórítí með auknu hitastigi og dýpi í jörðu. Við ákveðið hitastig finnst klórít ásamt smektíti og kallast blandlag sem hefur byggingareinkenni beggja steinda (Hrefna Kristannsdóttir, 1979). Fylliefni í steypu getur geymt smektít, blandlag og klórít. Klórít var valið í staðalblönduröð þriggja steinda til að fá út syrpu af mismunandi hlutföllum klóríts og montmórrillonítis í pyróphyllítinu.

Tvær aðferðir voru notaðar til að setja staðalblöndur á glerplötu. Á glerplötu var staðalblöndum annarsvegar sprautað með pípettu en hinsvegar smurt með rakvélablaði. Tilgangurinn var að athuga hvort fram kæmi munur við útreikninga á útslagi og Mineral Intensity Factor (MIF) steindanna við mismunandi meðhöndlun.

Áður en farið var að blanda montmórrilloníti og pyróphyllíti saman í ákveðnum hlutföllum var ákveðið magn af hvoru efni fyrir sig mulið í mortéli uns efnin voru lík hveiti viðkomu og sett í sitthvort plastboxið. Steindunum var blandað í hlutföllunum pyróphyllít:montmórrillonít; 10:90, 20:80, 30:70, 40:60, 50:50, 60:40, 70:30, 80:20 og 90:10 (sjá viðauka 1). Ofangreind lýsing á við um staðalblöndur tveggja steinda sem smurt var á glerplötu sem og sprautað. Í staðalblöndum þriggja steinda var klórít mulið á sama hátt.

Staðalblöndur **sprautaðar með pípettur** á glerplötu voru meðhöndlaðar á eftirfarandi veg. Acetoni var hellt í tilraunaglas. Pyróphyllíti blandast acetoni betur en vatni. Yfirborðsspenna pyróphyllítsins gerir það að verkum að það tregast við að blandast vatninu. Því næst var montmórrillonít og pyróphyllít vegið í sitthvoru lagi í fyrir fram ákveðnum hlutföllum. Montmórrilloníti var hellt í acetonið á undan pyróphyllíti svo auðveldara væri að

blanda dufti efnanna saman. Þurrt montmórillonít duft hefur tilhneigingu til að loða saman. Auðveldara er því að blanda því saman við annarskonar duft eftir að það hefur verið bleytt og hrist í vökva. Duftum steindanna var hrært vel saman í acetoninu. Svo var pípettu stungið á botn tilraunaglassins eftir að duftið hafði sest til. Blanda montmórilloníts og pyróphyllíts var svo soguð upp í pípettuna og sprautað á glerplötu. Pípettan var skoluð með eimuðu vatni á milli þess sem blöndur pyróphyllíts og montmórilloníts voru útbúnar. Staðlarnir voru svo látnir þorna og því næst keyrðir ómeðhöndlaðir í XRD-tækinu. Staðalblöndur þriggja steinda voru einnig meðhöndlaðar á þennan hátt nema hvað ethanol alcohol gegndi hlutverki acetons. Pyróphyllítið blandaðist alkoholi betur en acetoninu. Magn steindanna þriggja í blöndunum var pyróphyllít:klórít:montmórillonít; 70:10:20, 60:30:10, 50:25:25, 40:50:10, 33:33:33, 20:60:20, 30:40:30, 30:30:40, 20:30:50 og 20:10:70 ( sjá viðauka 1). Montmórillonít var fyrst sett út í alkoholið, þá klórítið og síðast pyróphyllítið.

Staðalblöndur sem **smurðar voru með rakvélablaði** á glerplötu voru meðhöndlaðar á eftirfarandi hátt. Montmórillonít og pyróphyllít voru vegin í sitthvoru lagi í fyrir fram ákveðnum hlutföllum. Bleytt var í montmórillonítinu með nokkrum dropum af vatni og hrært út til að losna við kekki. Út í pyróphyllítið voru settir nokkrir dropar af ethanol alkoholi og því hrært vel saman. Þá voru settir vatnsdropar á pyróphyllítið og blandað vel saman. Svo kom að því að blanda montmórilloníti og pyróphyllíti saman. Pyróphyllítið var skafið af glerplötunni sem það var hrært út á og sett á glerplötu með montmórillonítinu. Efnunum var hrært vel saman. Blöndunni var þá smurt á glerplötu eftir að glerplata hafði verið vegin. Yfirborðið var haft sem sléttast. Þetta var endurtekið fyrir nokkur hlutföll af pyróphyllíti:montmórilloníti (sjá viðauka 1). Staðalblöndurnar voru látnar þorna og svo vegnar með glerplötunni. Þá var komið að því að keyra staðlana ómeðhöndlaða (OMH) í XRD-tækinu.

Eftir að staðalblöndurnar voru keyrðar ómeðhöndlaðar var tveimur dropum af glycoli (GLY) bætt á hverja plötu fyrir sig. Glycol var látið í pípettu og sprautað einum dropa á eitt horn glerplötunnar og svo annar dropi á annað horn. Leirinn drakk glycolið í sig og metnun gekk fyrir vikið hraðar fyrir sig. Staðalblöndurnar lágu á borði á meðan glycolið smaug inn í þær. Því næst var þeim komið fyrir í tréboxi þar sem glerplöturnar stóðu upp á rönd. Boxið var sett ofan í ethylen glycol desicator og geymt þar í að minnsta kosti tvo sólarhringa til að kanna hvort leirinn þandist út.

Lengd staðalblandanna sem útbúnar voru í verkefninu lúta allar kröfu um 3,1 cm lágmarks lengd sé  $\frac{1}{2}^\circ$  slitti notað eins og í stillingu Leir-A og Steypa (sjá kafla á bls. 7 og

töflu 1). Þegar 1° slitti er notað í XRD-tækinu (stilling Min-A) þarf sýni að vera að minnsta kosti 6,3 cm að lengd til þess að tapa ekki geislun út í bláinn. Þriggjasteindablöndurnar snéru með langhlið glerplötunnar hornrétt á stefnu röntgengeislans við XRD-keyrslu þannig að sýnið sem geislinn fór um var í mesta langi 2,5 cm að lengd. Sýni sem er 3,5 cm að lengd og 2 cm að breidd þarf að vega 105 mg til að ná óendanlegri þykkt. **Sprautuðu** staðalblöndurnar voru 4 cm að lengd og 2,4 cm að breidd sem leiðir til þess á óendaleg þykkt skapast er þær eru meira en 144 mg. **Smurðu** staðalblöndurbar voru 2,7 cm að breidd og lengd mældist 4,4 cm sem gerir sýnin óendanlega þykk við að minnsta kosti 178 mg. Allar staðalblöndur sem útbúnar voru í þessu verkefni náðu þessari þyngd og vel það (sjá viðauka 1). Óvissa vegna massa staðalblandanna ætti því að vera í lágmarki.

Hætta er á því að efnasamsetning **sprautuðu** staðalblandanna sé ekki einsleit. Í þeim blöndum þar sem montmórrillonít var innan við 30% af heildarmagni átti pyróphyllítið það til að setjast til í acetoninu sem efnunum var blandað saman í. Auk þess er alltaf möguleiki á að annað hvort efnanna hafi haft stærri korn sem orsakar mismunandi sökkhraða efnanna í vökvanum. Þegar svo pípettunni var stungið á botn tilraunaglassins og blandan söguð upp getur hlutfall efnanna með dýpi verið nokkuð frábrugðið því sem það var í upphafi blöndunnar. Aðgreining getur einnig átt sér stað á kornunum þegar blöndunni er sprautað á glerplötuna. Þetta veldur því að hlutfall efnanna víkur frá hlutfallinu sem búið var til í byrjun. Mikilvægt er að mylja kornin vel í mortélinu fyrir XRD-keyrslu því þá minnkar spönn kornastærðar. Staðalblöndurnar sem **sprautað** var á glerplötu þornuðu fljótt og höfðu kornin því ekki lngann tíma til að aðgreinast eftir kornastærð er á plötuna var komið (allavega ekki eins mikið og ef vatn hefði verið notað sem vökvi til að blanda efnunum í).

Yfirborð staðalblandanna sem **sprautað** var með pípettu á glerplötu og innihalda meira en 50% af pyróphyllíti er hrufóttara en þegar montmórrillonít var yfir 50% efnisins. Stafar það sennilega af yfirborðsspennu pyróphyllítsins því það iðaði í acetoninu og kornin vildu loða saman. Þurrksprungur mynduðust á yfirborði staðalblandanna sem **smurt** var á glerplötu og geyma meira en 50% af montmórrilloníti. Óslétt yfirborð veldur óvissu í XRD-keyrslum vegna þess að staðalblöndurnar ná ekki að viðhalda hornafræðinni sem verður að vera til staðar til að keyrslurnar gefi viðunandi niðurstöður.

## XRD-tækið á Orkustofnun

Tækið er notað til að bera kennsl á kristalla út frá bylgjumynstri þeirra. Röntgengeisli sem lendir á sýni brotnar samkvæmt Braggs-líkingu:

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

$n=1,2,3,\dots$

$\lambda$ =bylgjulengd (nm)

$d$ =lengd milli kristalgata (Å)

$\theta$ =horn bylgjubrotsins

Þegar bylgjulengd geislans er þekkt og hægt er að nota Braggs-líkingu til að reikna lengs milli flata í kristalgrind með því að mæla horn bylgjubrotsins. Bylgjubrotsmælir nýtir geislun frá einlitum ljósgjafa til að afla upplýsinga um vegalengd milli kristalflata oftast í Ångströmum (Å) og styrk efna í count per secound (cps). Flestir bylgjubrotsmælar (diffractometers) eru notaðir til að gæðaprófa eða magngreina kristölluð efni (Jenkins & Vries, 1974).

XRD-tækið á Orkustofnun er frá Philips og hugbúnaður notaður við XRD-keyrslur er frá Siemens. Í verkefninu var Ni sía milli sýnis og nema (detector) og geislun frá Cu lampu við 40 kV og 20 mA. Bylgjulengd geislans er 154 nm. Sýni til XRD-keyrslu eru venjulega sett á glerplötu, kvarsplötu eða álglugga. Magn og meðhöndlun sýna stjórnar því á hvað þau eru sett.

Þegar geisli fer frá geislagjafa fer hann í gegnum geislabeina áður en hann lendir á sýninu og frá sýninu fara bylgjubrotsgeislarnir í gegnum aðra geislabeina áður en í ne mann kemur. Tvær tegundir eru af geislabeinum, annarsvegar þeir sem stjórna lóðréttri útbreiðslu geislanna (soller slits) og hinsvegar þeir sem hefta láréttri útbreiðslu þeirra. Geislabeinarnir sem stýra lóðréttri för geislanna nefnast divergence slit og scatter slit og eru af tveimur stærðum. 1° slitti nýtst vel til XRD-keyrlna af háum 20° gildum en betra er að nota ½° slitti við keyrslu af lág 2θ gildi eins og gert er við leirsýni. Um þetta er nánar fjallað í skýrslu Vigdísar Harðardóttur (1984).

Tækið stjórnast af skipunum frá tölvu. Stærð skrefa og lengd talningar við XRD-keyrslu eru breytilegar. Stilling notuð við keyrlur er háð efninu sem greina skal hverju sinni. Stillingunum er auðvelt að breyta eftir hentugleika. Í verkefninu var notast við þrjár mismunandi stillingar: Min-A, Leir-A og Steypa (sjá töflu 1).

Tafla 1. Samantekt á stillingum tækis við XRD-keyrslu á staðalblöndunum.

Stilling	Þrep	Slitti	2-Theta	Skref	Tími talningar í hverju skrefi	Tími XRD-keyrslu
Min-A	1	1°	4-56°	0.020°	0.5sek	um 21mín
Leir-A	1	1/2°	2-14°	0.020°	2sek	um 20mín
Steypa	1	1/2°	2-3°	0.020°	1sek	um 21mín
	2	1/2°	3-7°	0.020°	4sek	
	3	1/2°	7-8.5°	0.020°	1sek	
	4	1/2°	8.5-10°	0.020°	4sek	
	5	1/2°	10-11°	0.020°	1sek	

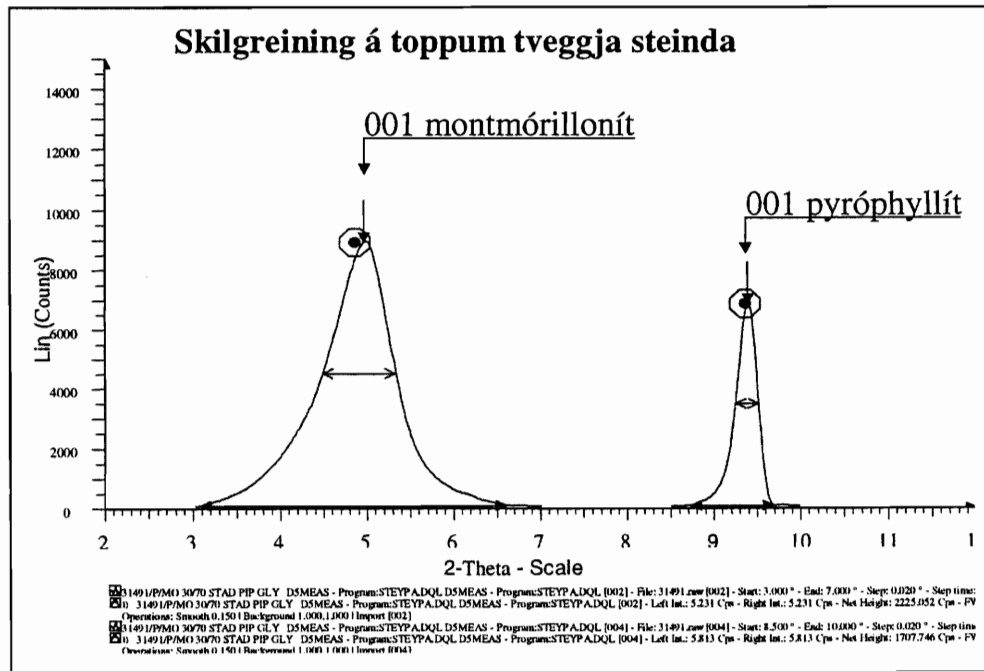
### Úrvinnsla gagna

XRD-tækið hefur keyrslu þegar stilling hefur verið valin og færir svo niðurstöður mælinga inn í tölvuna. Hægt er að skoða gögnin annað hvort í forritunum **Diffac AT**, Version 3.3 eða **Eva** sem er hluti af hugbúnaði frá Siemens og nefnist Diffac AT. Hver staðalblanda fær númer sem vísar til heitis skráar. Skrárnar eru á .raw formi. Eva hefur að geyma notendavænna umhverfi svo ákveðið var að taka það fram yfir diffrac plus til úrvinnslu á gögnunum. Þegar búið er að sækja hrá gögnin er byrjað á því að meðhöndla þau með skipunum úr Toolbox. Fyrst er ýtt á Aberrant og svo Replace. Þá er komið að því að taka bakgrunninn frá með Background og Replace. Svo er Aberrant Replace notað aftur. Að síðustu er svo forritið fengið til að gera línur gagnanna ávalar með Smooth og Replace. Þegar hér er komið eru gögnin orðin læsilegri. Dæmi um útlit XRD-línurita staðalblanda sem meðhöndlaðar hafa verið með ofangreindum skipunum er að finna í viðauka 2 og 3. Hægt er að skoða ákveðið svæðið nánar með því að halda vinstri músartakkar niðri og örin á skjánum dregin yfir hluta línuritsins. Svæðið stækkar og auðvelt er að skilgreina upphafs- og endapunkt toppa sem einkenna steindir staðalblandanna og sem nota skal til útreikninga á útslagi þeirra.

Moore og Reynolds (1997) mæla með að hæð toppa sé margfölduð með breidd í hálfri hæð toppanna til að fá útslag leirsteinda. Með þessari aðferð, sem er ein af þremur, er hægt að halda skekkju á útslagi toppa í lágmarki. Önnur aðferð til að mæla útslag steinda á XRD-línuriti tekur mið af hæð toppa en gefur ekki rétta mynd af styrk leirsteinda því toppar þeirra eru oft ósamhverfir. Stundum er vinstri hlið toppanna brattari en hægri helmingurinn og hefur hæð toppa tilhneigingu til að vanáætla útslag þeirra. Þriðja aðferðin er að flatarmál undir toppum standi fyrir útslag leirsteinda. Aðferðin virkar vel ef upphafs- og endapunktur topps eru auðsjáanlegir en ef ekki þá skapast mikil óvissa við að skilgreina þá. Lítið mál var að

skilgreina toppa pyróphyllíts því þeir eru oft vel afmarkaðir. Öðru máli gegndi um 001 topp montmórrilloníts. Þegar Min-A var notað við XRD-keyrslur var erfitt að skilgreina toppinn þegar magn montmórrilloníts var minna en 30% í staðalblöndunum. Í blöndu þar sem montmórrillonít var 10% rann montmórrilloníttoppurinn saman við fyrsta topp mengunarefnisins pyróphyllítsins eins og sjá má á keyrslu 31366, 31377 í viðauka 2.

Efst í ToolBox eru takkarnir Scan, Pattern, Peak, Area, Label og Level. Í Scan er valið sýni til meðhöndlunar. Svo er farið í Area. Þegar þangað er komið sést takkinn Create neðst í hægra horni ToolBox. Draga þarf svo vinstri músatakka frá upphafs- og að endapunkti á tilteknum toppi. Við það að músatakkanum er sleppt birtast tvær línur á skilgreindan topp (sjá mynd 1). Önnur þeirra markar botn kúrfunnar frá upphafi til enda en hin sem er í hálfri hæð toppsins stendur fyrir beidd hans á þeim stað. Fyllti hringurinn á grafinu markar þungamiðju toppsins og ör sýnir hvar hæsta cps gildi toppsins er. Með því að draga botnlínu toppsins til með örinni er hægt að breyta flatarmáli svæðisins. Best er að hafa botnlínuna lárétta svo línan í hálfri hæð toppsins sé einnig bein og möguleiki er að láta hana standa fyrir lárétta breidd í hálfri hæð toppsins. Ef línunni hallar kemur fram skekkja á breidd toppsins í hálfri hæð hans.



*Mynd 1. 001 toppur montmórrilloníts og 001 toppur pyróphyllíts. XRD-keyrsla með stillingunni Steypa eftir glycolmettun. Staðalblöndunni var sprautað með pípettu á glerplötu.*

Um leið og svæði hefur verið skilgreint koma fram ýmsar upplýsingar í ToolBox glugganum. Vert er að huga að upplýsingum um Sample Name, Left Intensity, Right Intensity, Net Height og FWHM (Full Width at Half the Maximum height). Sample Name gefur til kynna hvaða sýni unnið er með. Left Intensity og Right Intensity hafa sama gildi sé lína í hálfri hæð topps lárétt. Net Heigt og FWHM eru notað við útreikninga á útslagi toppana. Til þess að hafa eingöngu þessar upplýsingar í glugganum þarf að fara í Column Selection ofarlega á hægri helmingi ToolBox. Þar er að finna svæði Show the following columns. Þar á að velja dálkana sem ekki þarf á að halda við útreikninga á útslagi. Þegar því er lokið er ýtt á Remove og svo á OK. Þá er hafist handa við að skilgreina flatarmál toppa á þann hátt sem um getur hér að framan. Að því loknu er aftur farið í Column selection og Left Intensity og Right Intensity fjarlæggt úr Show the following columns með Remove og OK. Nú stendur Sample Name, Net Height og FWHM eftir í ToolBox glugganum. Þær upplýsingar eru svo afritaðar með Copy takkanum yfir á Excel skjal þar sem útreikningar á Eva gögnunum fara fram. Við gögnin úr Eva er bætt nokkrum dálkum (Tafla 2).

*Tafla 2. Gögn staðalblanda tveggja steinda sem sprautað var með pípettu á glerplötu sem fram koma í forritinu Eva eftir keyrslu í XRD-tæki með Steypu. 001 toppur montmórrilloníts og 001 toppur pyróphyllíts eru notaðir við öflun gagnanna. Botnlína hverrar steindar fyrir sig hefur verið skilgreind. Númer staðals vísar til heitis skráar á .raw formi. P/MO stendur fyrir massahlutfallið pyróphyllít/montmórrillonít. P/MO 30/70 segir að 30% af pyróphyllíti og 70% af montmórrilloníti eru í tiltekinni staðalblöndu. X stendur fyrir margföldun.*

Tegund steindar	Nr. og nafn staðals	Hæð topps Cps	Breidd í hálfri hæð topps 2 $\theta$ °	(Hæð topps)x (breidd í hálfri hæð) Cps 2 $\theta$
Montmórrillonít	31491/P/MO 30/70	2225.281	0.848	1887.038
Pyróphyllít	31491/P/MO 30/70	1711.058	0.270	461.986
Montmórrillonít	31492/P/MO 50/50	1493.968	0.846	1263.897
Pyróphyllít	31492/P/MO 50/50	2451.962	0.269	659.578
Montmórrillonít	31493/P/MO 80/20	567.354	0.917	520.264
Pyróphyllít	31493/P/MO 80/20	5089.176	0.277	1409.702
Montmórrillonít	31495/P/MO 10/90	2441.937	0.847	2068.321
Pyróphyllít	31495/P/MO 10/90	440.698	0.257	113.259
Montmórrillonít	31496/P/MO 40/60	2003.651	0.841	1685.070
Pyróphyllít	31496/P/MO 40/60	2360.214	0.282	665.580
Montmórrillonít	31497/P/MO 60/40	1371.299	0.849	1164.233
Pyróphyllít	31497/P/MO 60/40	3753.440	0.279	1047.210
Montmórrillonít	31498/P/MO 70/30	933.142	0.875	816.499
Pyróphyllít	31498/P/MO 70/30	4852.230	0.281	1363.477
Montmórrillonít	31494/P/MO 90/10	301.818	0.891	268.920
Pyróphyllít	31494/P/MO 90/10	6342.435	0.274	1737.827

Tölurnar í aftasta dálki töflunnar gefa til kynna reiknað útslag steindanna. Þegar reiknað útslag steindanna hefur verið fundið þá er hlutfall á útslagi steindanna reiknað (til dæmis  $\text{útslag}_{\text{mo}}/\text{útslag}_{\text{py}}$ ). Hlutfallslegt útslag gagnanna er teiknað sem falla af hlutfalli milli þungaprósenta steindanna. Tafla 3 gefur upp x og y hnit línurits fyrir staðalblöndur sem sprautað var með pípettu á glerplötu og keyrðar með stillingu Steypa eftir glycolmettun. Þegar hingað er komið líta fyrstu niðurstöðurnar dagsins ljós sem úr eru gerð línurit og athugun á samsvörun gagnanna við beina línu í gegnum núll punkt grafsins (sjá myndir 2 til 8). Fylgnistuðull (r-gildi) gefur hversu vel gögnin fylgja beinni línu. Við fullkomna fylgni er  $r = 1$ .

Tafla 3. Gögn sem notuð eru til að finna út MIF fyrir montmórrillonít (mo) og pyróphyllít (py) í staðalblöndu tveggja steinda sem sprautað var með pípettu á glerplötu. Massi hvorrar steindar í staðalblöndunum er þekktur. Útslagið er fundið með því að margfalda hæð toppa steindanna með breidd þeirra í hálfri hæð. Gögn þessi eru framhald af töflu 2. Hnitin fyrir x- og y-ás sjást sem kassar á myndum 7 og 8.

Nr. Staðals	Massi <sub>mo</sub> /massi <sub>py</sub>	Útslag <sub>mo</sub> /útslag <sub>py</sub>	Massi <sub>py</sub> /massi <sub>mo</sub>	Útslag <sub>py</sub> /útslag <sub>mo</sub>
	grömm	cps	grömm	cps
	x-ás	y-ás	x-ás	y-ás
31491	2.34	4.08	0.43	0.24
31492	1.00	1.92	1.00	0.52
31493	0.26	0.37	3.78	2.71
31494	0.11	0.15	9.07	6.46
31495	9.17	18.26	0.11	0.05
31496	1.50	2.53	0.67	0.39
31497	0.67	1.11	1.50	0.90
31498	0.57	0.60	1.75	1.67

### Niðurstöður

Staðalblöndur montmórrilloníts og pyróphyllíts sem **sprautað** var með pípettu á glerplötu og keyrðar með stillingunni Min-A í XRD-tækinu gefa  $\text{MIF}_{\text{mo}}$  1,05 og raða gögnin sér nærri á beina línu ( $r=1,00$ ) þegar  $\text{útslag}_{\text{mo}}/\text{útslag}_{\text{py}}$  er teiknað sem fall af  $\text{massa}_{\text{mo}}/\text{massa}_{\text{py}}$  (mynd 2). Við útreikninga var einblínt á XRD-keyrslu eftir GLY í þeim tilgangi að sniðganga lítinn topp sem kemur fyrir á XRD-línuriti pyróphyllíts nákvæmlega á sama stað og 001 toppur montmórrilloníts er í OMH staðalblöndum. Við glycolmettun svellur montmórrillonítið í átt að 17 Å og hefur litli toppur mengunarefnis pyróphyllíts þá ekki áhrif á útslag montmórrilloníts.

Eftir GLY er  $\text{MIF}_{\text{mo}}$  0,83 í staðalblöndunum sem **smurt** var á glerplötu og stillingin Min-A notuð við XRD-keyrslurnar (mynd 3). Þetta er ögn lægra gildi en fyrir pípettu staðlana



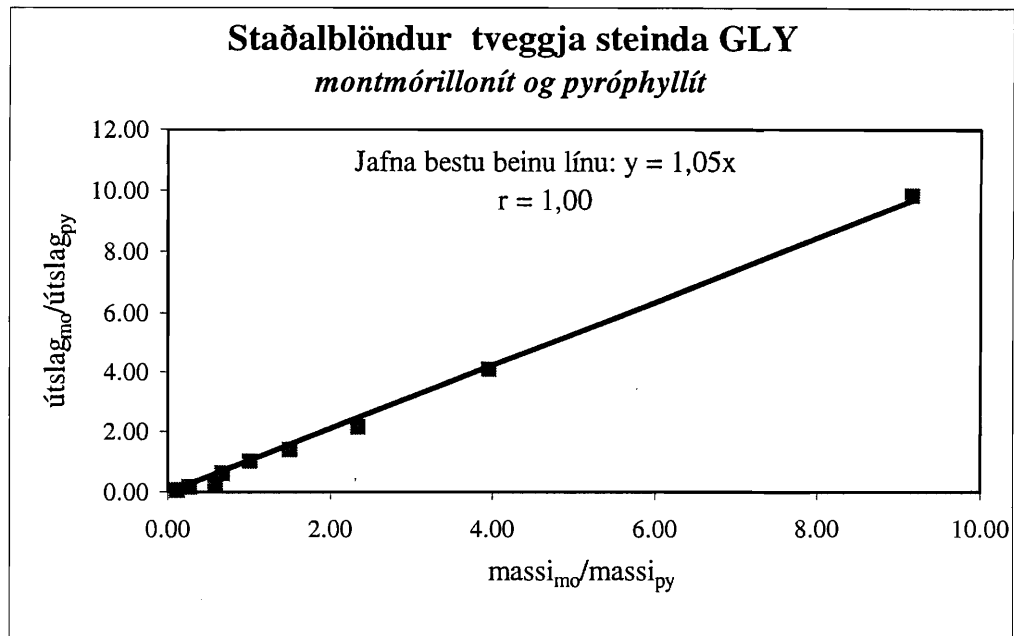
og hægt er að álykta sem svo að  $MIF_{mo}$  lækki með aukinni óreiðu í uppröðun kornanna. Fylgni ( $r$ ) gagnanna við bestu beinu línu er 1,00.

Staðalblöndur þriggja steinda keyrðar með stillingunni Min-A gefa allt aðrar niðurstöður en blöndur tveggja steinda. Þegar samband montmórrilloníts og pyróphyllíts er skoðað kemur í ljós að gögnin dreifa sér þvers og kruss um línuritið eftir GLY og  $r$  er 0,89 en  $MIF_{mo}$  1,39 (mynd 4). Ein skýringin er sú að langhlið glerplötunnar snéri hornrétt á stefnu geislans en ekki samsíða eins og hjá blöndum tveggja steinda. Röntgengeislinn fór um 2,4 cm lengd í blöndum þriggja steinda en um 3,5-4,0 cm í blöndum tveggja steinda. Önnur ástæða fyrir svo mkilli dreifingu á gögnunum er að stillingin Min-A var notað við XRD-keyrsluna. Ómögulegt er að notast við þessar niðurstöður til að fá eitthvað vitrænt út úr sýnum sem tekin eru úr náttúrunni. Sömu sögu er að segja af samhenginu milli klóríts og pyróphyllíts (myndir 5 og 6). Bornir voru saman 005 toppur klóríts við 31,5 Å og 003 toppur pyróphyllít við 29 Å (sjá keyrslur 31380, 31383 og 31384 í viðauka 2). Jafana bestu beinu línu gefur  $MIF_{kl}$  0,12 í OMH og GLY. Fylgnistuðullinn er 0,91 þegar um beina línu er að ræða en 0,98 þegar veldisfall er látið nálgast gögnin. Gögn klóríts og pyróphyllíts fylgja því frekar veldisfalli en beinni línu sem útilokar frekari notkun á  $MIF_{kl}$ . Svo virðist sem klórítið brengli samband montmórrilloníts og pyróphyllíts. Auk þess eru staðalblöndur ekki nógu langar því 1° slitti var notað við keyrsluna (stillt með Min-A). Það að myndir 5 og 6 eru nánast eins gefur til kynna að óvissa tengd skilgreinigu á upphafs- og endapunkti toppana sé lítil sem engin.

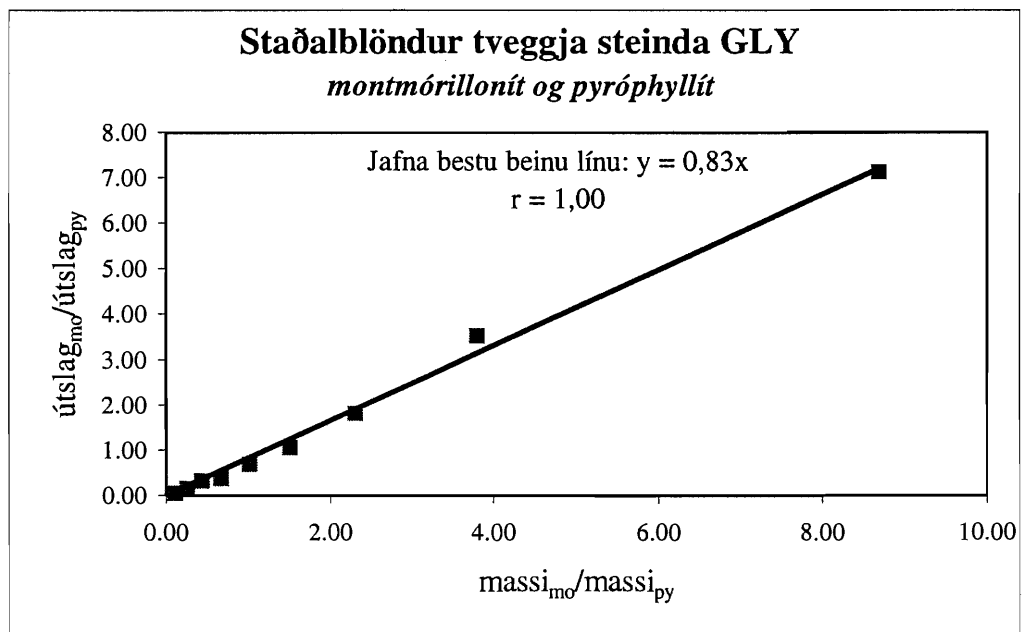
Stöðlun með montmórrilloníti og klóríti var reynd en niðurstaðan varð sú að samband steindann fylgdi veldisfalli fremur en beini línu (Vigdís Harðardóttir, 1998). Ef til vill er járn innihald klórítsins ólíkt innihaldi þess í montmórrillonítinu og pyróphyllítinu. Samkvæmt Brindley og Brown (1980) er erfitt að fá viðunandi niðurstöður þegar járnríkri steind er blandað í nánast járnssnauða steind.

Þegar niðurstöður XRD-keyrslanna með stillingunni Min-A lágu fyrir var sanngildi þeirra athugað. Í þeim tilgangi voru útbúnar sex 50:50 blöndu af pyróphyllíti og montmórrilloníti; þremur var sprautað með pípettu á glerplötu og þremur var smurt á glerplötu (sjá viðauki 1). Viðmiðunarblöndur (50:50 blöndur) keyrðar við stillingu Min-A gáfu allt aðra niðurstöðu en staðalblöndurnar sem áður höfðu verið keyrðar með Min-A (sjá viðauka 4). Útslag steindanna er mismunandi við keyrslur á 50:50 blöndunum. Fara þurfti aftur í saumana á stöðluninni. XRD-keyrsla á GLY staðalblöndunum sem sprautað var með pípettu á glerplötu var endurtekin og stillingin Steypa notuð þar sem hægt var að nota ½°slitti í því

skyni að auka nákvæmni á niðurstöðum stöðlunarinnar. Í framhaldi af því varð  $MIF_{mo}$  og  $MIF_{py}$  nákvæmara.



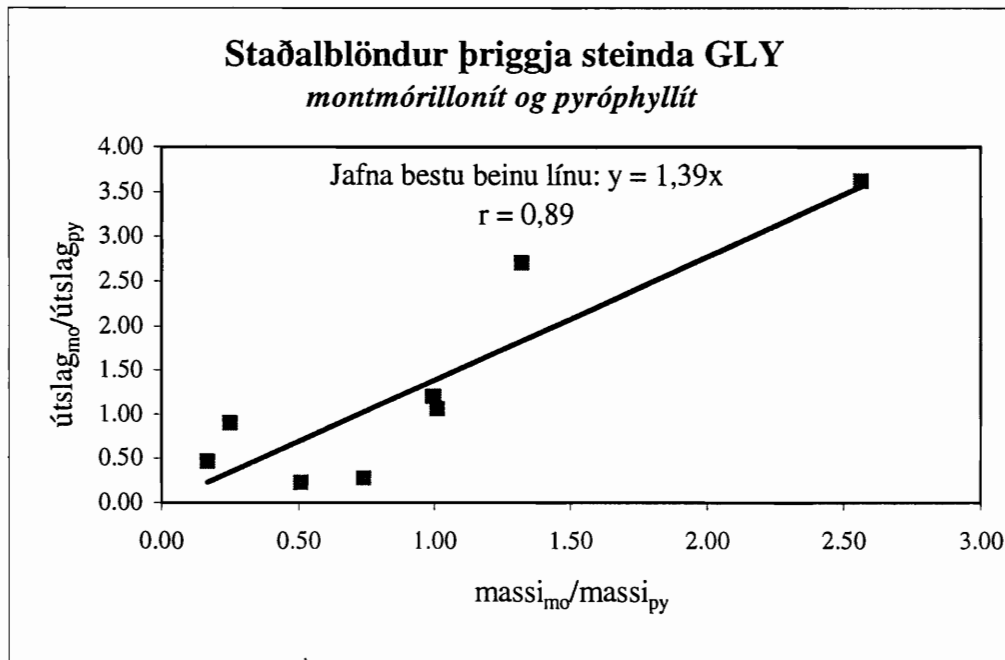
**Mynd 2.** Línuleg samsvörun gagna staðalblanda tveggja steinda sem *sprautaðar* voru með pípettu á glerplötu og keyrðar í XRD-tæki með Min-A eftir glycolmettun (GLY). Hallatala bestu beinu línu er  $MIF$  montmórrilloníts sem er 1,05.



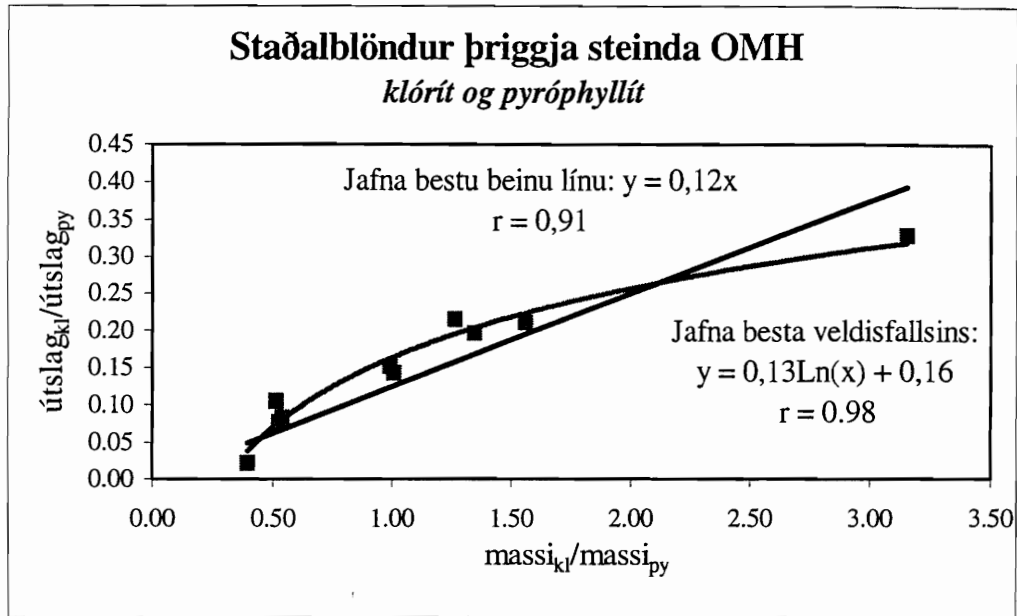
**Mynd 3.** Línuleg samsvörun gagna staðalblanda tveggja steinda sem *smurðar* voru á glerplötu og keyrðar í XRD-tæki með Min-A eftir glycolmettun (GLY). Hallatala bestu beinu línu er  $MIF$  montmórrilloníts sem er 0,83.

Leir-A og Steypa eru nákvæmari stillingar en Min-A þegar nota skal toppa innan við  $14^\circ$  á  $2\theta$  skalanum. 001 toppur montmórrilloníts hefur upphafspunkt fyrir neðan  $4^\circ$  sem er það gráðugildi sem stillingin Min-A hefur keyrslu á þannig að aukin óvissa skapast við að skilgreina topp montmórrilloníts eftir keyrslu með stillingunni Min-A. Það kom einnig í ljós að cps-gildi á toppi montmórrilloníts sem notaður var til að bera saman við topp pyróphyllíts hækkaði meira en cps gildi pyróphyllíts í sömu staðalblöndu við XRD-keyrslu með stillingu Leir-A eða Steypa. Þetta gerði það að verkum að hlutfallið montmórrillonít/pyróphyllít hækkaði þegar stillingarnar Leir-A eða Steypa var notuð vegna þess að þá náðist betri skilgreining á upphafspunkti 001 topps montmórrilloníts.

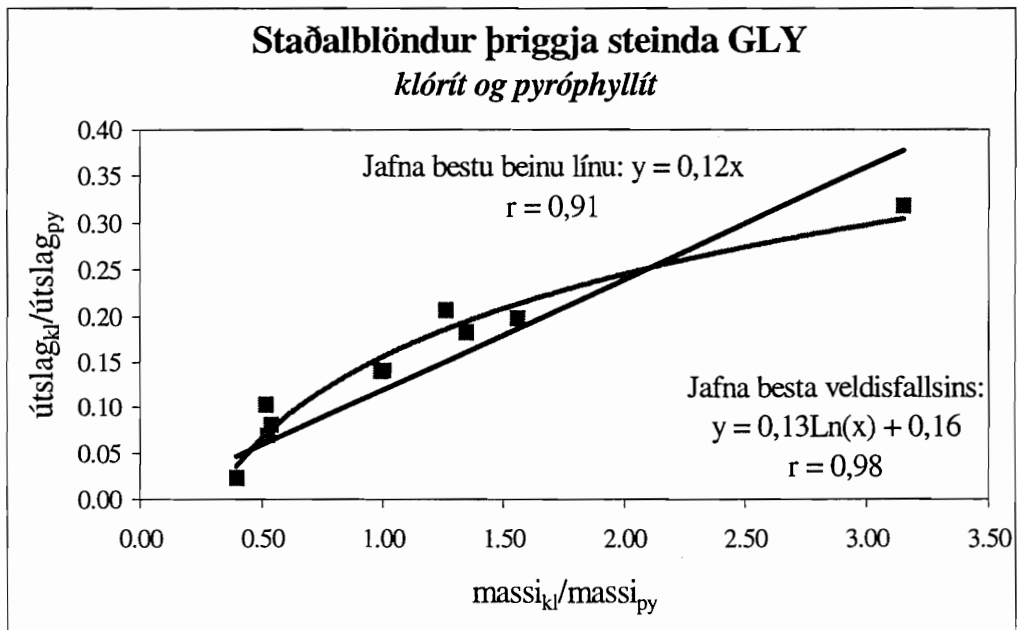
Eins og sjá má í töflu 1 telur Steypa lengi þar sem 001 toppur montmórrilloníts og 001 toppur pyróphyllíts eru staðsettir á XRD-línuriti eftir GLY. Sá hængur er á stillingunni Steypa að eingöngu er miðað við magngreiningu á smektíti. Þannig að ekki er hægt að magngreina annan leir, svo sem klórít, í sömu keyrslu. Þegar niðurstöður XRD-keyrslna með stillingunum Steypa og Leir-A voru bornar saman kom í ljós að ekki er marktækur munur á þeim.  $MIF_{mo}$  með steypu varð 1,96 og r-gildi gagnanna er 1,00 (mynd 7).  $MIF_{py}$  með Steypa er 0,72 og r-gildið 1,00 (mynd 8). XRD-keyrslur með stillingunni Leir-A gaf álíka niðurstöðu.



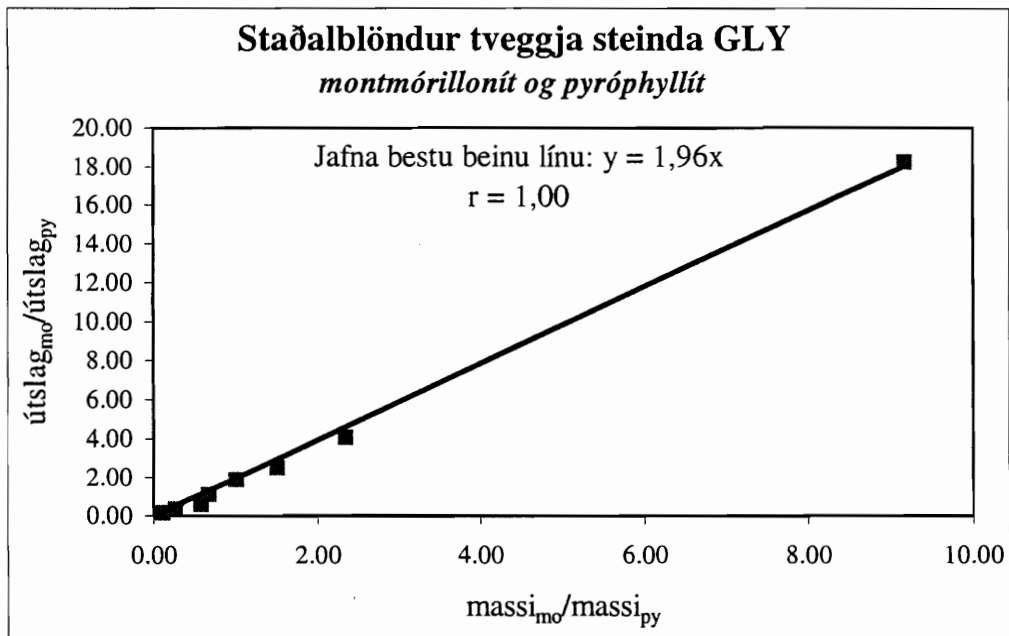
*Mynd 4. Línuleg samsvörun gagna staðalblanda þriggja steinda sem sprautaðar voru með pípettu á glerplötu og keyrðar í XRD-tæki eftir glycolmettun (GLY). Hallatala bestu beinu línu er  $MIF$  montmórrilloníts sem er 1,39.*



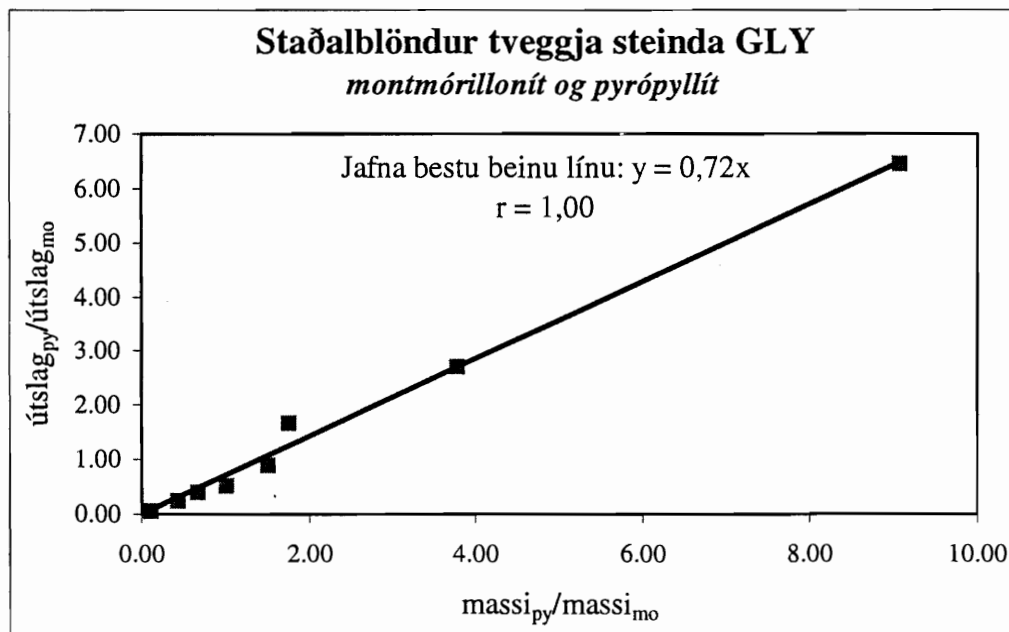
**Mynd 5.** Línuleg samsvörun gagna staðalblanda þriggja steinda sem sprautaðar voru með pípettu á glerplötu og keyrðar ómeðhöndlaðar (OMH) í XRD-tæki með Min-A. Hallatala bestu beinu línu er MIF klóríts sem er 0,12.



**Mynd 6.** Línuleg samsvörun gagna staðalblanda þriggja steinda sem sprautaðar voru með pípettu á glerplötu og keyrðar glycolmettaðar (GLY) í XRD-tæki með Min-A. Hallatala bestu beinu línu er MIF klóríts sem er 0,12.



**Mynd 7.** Línuleg samsvörun gagna staðalblanda tveggja steinda sem *sprautðar* voru með pípettu á glerplötu og keyrðar í XRD-tæki með Steypu eftir glycolmettun (GLY). Hallatala bestu beinu línu er MIF montmórrilloníts sem er 1,96



**Mynd 8.** Línuleg samsvörun gagna staðalblanda tveggja steinda sem *sprautðar* voru með pípettu á glerplötu og keyrðar í XRD-tæki með Steypu eftir glycolmettun (GLY). Hallatala bestu beinu línu er MIF pyróphyllíts sem er 0,72.

Þegar búið er að finna  $MIF_{mo}$  og  $MIF_{py}$  var ákveðið að reyna niðurstöðurnar á sýnum teknum úr náttúrinni. Leitast var við að finna hlutfallslegt magn leirsteinda í sýnunum. Notast var við sýni frá Rb sem áður höfðu verið keyrð OMH, GLY og HIT í XRD-tækinu til að tegundagreina leirinn í þeim. Skipalón (sandur) Rb-752 og Lárkot Rb-758 urðu fyrir valinu og var tvítak útbúið af hvoru sýni. Vegið var ákveðið magn af sýnunum og mulið. Því næst var ákveðnu magni af muldu pyróphyllíti bætt út í sýnin og því blandað mjög vel saman áður en blöndunni var hellt í tilraunaglas þaðan sem hún var svo söguð upp með pípettu og sprautað á glerplötu. Pípettunni var stungið á botn tilraunaglassins eftir að blandan hafði að hluta sokkið til botns. Tölurnar í töflu 4 segja okkur að samkvæmt kenningunni er magngreining leirsteinda í basalti möguleg, það er að segja útreikningar ganga upp en óvissa er mikil. Benda má á að munur á tvítaki Lárkotssýnanna er 53%. Ein skýring á þessum mikla mun getur verið tengd vali korna upp úr sýnahaldara. Lárkot er að mestu mól en þó eru fínefni til einnig staðar. Erfitt reyndist að taka sambærileg sýni upp úr boxinu. Ef til vill var einhver munur á magni fínefna í tvítaki Lárkotsýnanna. Þvottu á sýni fyrir notkun hefði minnkað þennan mun. Skipalón er að mestu sandur og er um 6% af smektíti í hvoru sýni. Munur á tvítaki Skipalónssýnanna er 6%.

Tafla 4. Útreikningar á magni smektíts í Rb-sýnum út frá jöfnu í Inngangi. Númer vísa til skráar heitis á .raw formi. Nafn sýnis er hið sama og nafn námunnar þaðan sem það er tekið. Le stendur fyrir leir og py fyrir pyróphyllít. Skilgreiningu á Y er að finna í Inngangi.

Tegund steindar	Nr. og nafn sýnis	Hæð topps Cps	Breidd í hálfri hæð topps $2\theta^\circ$	(Hæð topps)(breidd í hálfri hæð) Cps $2\theta^\circ$	útslag <sub>le</sub> / útslag <sub>py</sub>	%py	Y	%leirs í sýni reiknað
Leir	31487 Skipalón 1	144.371	1.661	239.8002				
Pyróphyllít	31487 Skipalón 1	1042.822	0.285	297.2043	0.81	21.51	0.05	6.37
Leir	31488 Skipalón 2	158.507	1.542	244.4178				
Pyróphyllít	31488 Skipalón 2	927.249	0.319	295.7924	0.83	19.77	0.05	6.00
Leir	31489 Lárkot 1	560.784	0.759	425.6351				
Pyróphyllít	31489 Lárkot 1	307.459	0.268	82.3990	5.17	9.63	0.08	18.28
Leir	31490 Lárkot 2	511.271	0.687	351.2432				
Pyróphyllít	31490 Lárkot 2	753.250	0.318	239.5335	1.47	19.75	0.06	10.64

Vinna við verkefnið varð lengri en áætlað var í upphafi og ekki vannst tími til að framkvæma alla þá verkþætti sem hugmyndir voru uppi um að vinna. Í ljósi þess er mælt með áframhaldi verkefnisins. Vert er að keyra **smurðu** staðalblöndur tveggja steinda með stillingunni Leir-A og finna MIF montmórrilloníts og pyróphyllíts. Auk þess er hægt að keyra staðalblöndur þriggja steinda sem sprautaðar voru með pípettu á glerplötu með stillingunni

Leir-A þannig að þær uppfylli kröfu um 3,1 cm lágmarks lengd. Svo má útbúa staðalblöndur þriggja steinda sem smurðar eru á glerplötu og keyra í XRD-tækinu og bera saman við sprautaðar þriggjasteindablöndur. Í því skyni skal leiða þá út samband milli massahlutfalls steindanna og hlutfalls á útslagi þeirra til að finna MIF steindanna í hvoru tilviki fyrir sig. Einnig er hægt að útbúa staðalblöndur tveggja steinda fyrir klórít og pyróphyllít og vita hvort MIF steindanna sé eitthvað frábrugðið því sem það er fyrir þær í staðalblöndum þriggja steinda.

Í framhaldi af þessu má athuga útlit XRD-línurits fyrir fullkomlega ferskt basalt blandað pyróphyllíti. Ein hugmynd er að taka tvítak af "Whole rock" sýni og blanda þekktu magni af pyróphyllíti saman við þau. Þá skal skoða hvernig svæði 001 topps smektíts lítur út því ekki er vitað hvort lágrest bunga komi fram í óummynduðu basalti með innri staðli. Ef til vill væri hægt að gera þessa athugun á fersku þóleiíti sem og ólivín-þóleiíti til að fá samanburð á mismunandi tegundum basalts.

### Samantekt

Við magnbundna greiningu leirsteinda er notast við jöfnuna:

$$(m\%_{mo}) = (MIF_{py}/I_{py})(m\%_{py})(I_{mo}/MIF_{mo})$$

m%=massahlutfall  
I=útslag topps í cps  
mo=montmórrillonít  
py=pyróphyllít  
MIF=Mineral Intensity Factor

Tilraunir í sumar gáfu  $MIF_{py} = 0,72$  og  $MIF_{mo} = 1,96$  í staðalblöndum tveggja steinda sprautuðum með pípettu á glerplötu þegar XRD-keyrslur voru stilltar með Steypa. Þegar þessi MIF gildi eru notuð við útreikninga á magni montmórrilloníts í basaltsýnum er hægt að taka mark á niðurstöðum þegar montmórrillonít reynist meira en 30% af innihaldi sýna sprautuðm með pípettu á glerplötu. Ef montmórrillonít er undir 30% af heildarmagni sýnisins er óvissa orðin það mikil að ekki er hægt að treysta niðurstöðunum. Óvissan er tengd gæðum sýnisins, svo sem kristöllun, mölun og sléttleika yfirborðs sem og óreglulegri lögun toppa á XRD-línuritum þegar montmórrillonít er undir 30%.

Verkefnið leiddi í ljós að nota verður stillinguna Leir-A og  $\frac{1}{2}^\circ$  slitti við XRD-keyrslur til magnbundinnar greiningar á leirsteindum. Sýnin verða auk þess að vera að minnsta kosti 3,1 cm að lengd og magn þeirra 15 mg/cm<sup>2</sup>. Nákvæmari niðurstaða fæst með því að nota smurð sýni frekar en sprautuð því smurð sýni eru einsleitari og orientering kornanna næg til að hægt sé að segja til um magn smektíts. Þegar útslag leirsteinda er fundið á XRD-línuriti er

best að taka mið af hæð toppsins margfaldaðri með breidd hans í hálfri hæð sökum þess að toppar leirsteinda eru oft ósamhverfir. Jafnframt þurfa sýni verða að vera glycolmettuð til að skilja toppa smektíts frá toppum klóríts og pyrrophyllíts.

Við XRD-keyrslu sýna getur komið í ljós að það innihaldi hvoru veggja klórít og smektít auk annarra efna. Mikilvægara er að greina magn smektítsins en klóríts í fylliefni í steypu til að auka gæði hennar því smektít er þenjanleg steind en klórít ekki. Nægir því alveg að útbúa staðalblöndur tveggja steinda og finna MIF fyrir smektít og staðalinn sem settur er í sýnin.

Blöndur tveggja steinda gefa góða fylgni við beina línu. Um leið og þriðji efnispátturinn kemur inn ruglast kerfið. Samband massahlutfalls og útslags steindanna fer að víkja frá beinni línu. Af þessu má ráða að erfitt er að finna eiginlegt leirmagn í basalti því það hefur fleiri en tvo efnispætti. Verkefnið sýnir einnig að erfitt er að fá örugga niðurstöðu á leirmagni í sýni sem inniheldur minna en 30% af smektíti þegar sýnum er sprautað með pípettu á glerplötu.

Pyrrophyllít hentar sérstaklega vel sem innri staðall þegar leirsteindir eiga í hlut því eins og leirsteindir er það mónoklinískt og blaðлага. Einnig hefur pyrrophyllít þann kost að toppar þess skyggja ekki á toppa smektíts á XRD-línuritum og það þenst ekki í glycoli. Hængur er þó á, því 001 toppur montmórrillonítsins og 001 toppur pyrrophyllíts sem notaðir voru til finna MIF steindanna eru staðsettir innan við  $10^\circ 2\theta$  og skapast óvissa af því. Óvissa þessi er í lágmarki þegar lengd sýnis nær lágmarks lengd og þegar yfirborð þess er slétt.



## Heimildaskrá

Brindley, G.W. og Brown, G., 1980: *Cristal Structures og Clay Minerals and teir X-ray Identification*. Mineralogical Society, London, 495 bls.

Deer, W.A., Howie, R.A. og Zussman, J., 1962: *Rock Forming Minerals. Vol. 3, Sheet Silicates*. William Clowea and sons, Limited, London, 270 bls.

Hildur Jóna Gunnarsdóttir, 1988: Flokkun ummyndaðs bergs með tilliti til gæðamats steinefnis. *Rannaóknarskýrsla 88-07*. Rannsóknastofnun byggingariðnaðarins, 59 bls.

Hrefna Kristmannsdóttir, 1979: Alteration of Basaltic Rocks by Hydrothermal Activity at 100-300°C. Reprinted from *International Clay Conference 1978*, edited by M. M. Mortland and V. C. Farmer 1979 Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 359-367.

Jenkins, R. og Vries, J. L., 1974: *An Introduction to X-ray Powder Diffractometry*. Copyright N.V. Philips Gloeilampenfabriken Endhoven, Holland, 40 bls.

Moore, D. M. og Reynolds, R. C., 1997: *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis og Clay Minerals*. 2.útgáfa, New York, Oxford University Press, Inc., 378 bls.

Rask, J. H., Bryndzia, L.T., Braunsdorf, N. R. og Murray T. E., 1997: Smectite Illitization in Pliocene-age Gulf of Mexico Mudrocks. *The Clay mineral Society, Clays and Clay minerals*. Vol 45. Nr. 1. 99-109.

University of Missouri: *Montmorillonite, Ariz (C heto), CMS – Az - I*. Source Clay Minerals Repository, Dept. og Geology, University of Missouri, Columbia, Missouri 65201 U.S.A.

Vigdís Harðardóttir, 1984: Manual on X-ray Diffraction and Operational Techniques for Philips Diffractometer. *OS-84098/JHD-45 B*, 19 bls.

Vigdís Harðardótti, 1998: Greiningar með XRD. *Greinagerð OS*, 6 bls.

## **Viðauki 1**

Massi, númer og nöfn staðalblanda, viðmiðunarblanda og Rb-sýna

Hlutföll montmórrilloníts, klóríts og pyróphyllíts í blöndunum

sem keyrðar voru í XRD-tæki Orkustofnunar

## Staðalblöndur tveggja steinda sprautaðar með pípettu á glerplötu

Nr.	Glers	Áætluð þungaprósenta py/mo	Massi fyrir sprautun með pípettu		Reiknuð þungaprósenta py/mo	Massi glers	Massi gl+stf	Massi staðals	Heiti skráar	
			massi py	massi mo					OMH	GLY
1a		100% mont			100% mont	3,9599	4,0873	0,1274	31303	-
2a		10/90	0,0300	0,2750	0,3050	4,1940	4,2889	0,0949	31304	31342
3a		20/80	0,0611	0,2414	0,3025	4,0012	4,0969	0,0957	31305	31359
4a		30/70	0,0730	0,1706	0,2436	3,9588	4,0600	0,1012	31306	31360
5a		40/60	0,0977	0,1461	0,2438	4,1970	4,2769	0,0799	31307	31361
6a		50/50	0,1469	0,1471	0,2940	4,2554	4,3396	0,0842	31308	31362
7a		60/40	0,1432	0,0955	0,2387	4,0201	4,0796	0,0595	31309	31363
8a		70/30	0,1043	0,0597	0,1640	4,0469	4,1249	0,0780	31310	31364
9a		80/20	0,1194	0,0315	0,1509	4,2301	4,2943	0,0642	31311	31365
10a		90/10	0,1841	0,0203	0,2044	4,0389	4,1160	0,0771	31312	31366
11a		100% pyr			100% pyr	4,2436	4,2722	0,0286	31313	31367

Tölur í dálkum OMH og GLY vísa í heiti skráa á .raw formi.

py=pyróphylít

mo=montmórrillonít

gl=glser

st=staðalblanda

massi er í grömmum

Min-A	Min-A	Steypa
Stilling XRD-tækis		

## Staðalblöndur tveggja steinda smurðar með rakvélaþlaði á glerplötu

Nr. Glers	Áætluð þungaprósenta py/mo	Massi fyrir smurningu		Reiknuð þungaprósenta py/mo	Massi glers	Massi gl+st	Massi staðals	Heiti skráar	
		massi py	massi mo					OMH	GLY
1b	100% mont			100% mont	4,2020	4,2983	0,0963	31314	31368
2b	10/90	0,0247	0,2148	0,2395	4,1463	4,2476	0,1013	31315	31369
3b	20/80	0,0432	0,1640	0,2072	4,0912	4,2153	0,1241	31316	31370
4b	30/70	0,0597	0,1373	0,1970	4,4182	4,5532	0,1350	31317	31371
5b	40/60	0,1096	0,1640	0,2736	4,4100	4,5362	0,1262	31321	31372
6b	50/50	0,1053	0,1057	0,2110	4,0766	4,1783	0,1017	31325	31373
7b	60/40	0,1580	0,1051	0,2631	4,1779	4,2892	0,1113	31326	31374
8b	70/30	0,0858	0,0369	0,1227	4,3775	4,4717	0,0942	31327	31375
9b	80/20	0,2645	0,0660	0,3305	4,1035	4,2102	0,1067	31328	31376
10b	90/10	0,2124	0,0236	0,2360	4,0816	4,1850	0,1034	31329	31377
11b	100% pyr			100% pyr	4,1620	4,2508	0,0888	31330	31378

Tölurnar í dálkum OMH og GLY vísa í heiti skráa á .raw formi.

py=pyróphyllít

mo=montmórrillonít

gl=glær

st=staðalblanda

massi er í grömmum

Stilling XRD-tækis:  
Min-A

## Staðalblöndur þriggja steinda sprautaðar með pípettu á glerplötu

Nr. Glers	Áætluð þungaprósenta py/kl/mo	Massi fyrir sprautun með pípettu			Reiknuð þungaprósenta py/kl/mo	Massi glers	Massi gl+st	Massi staðals	Heiti skráar	
		massi py	massi kl	massi mo					massi alls	OMH
1c	70/10/20	0,0630	0,0248	0,0466	0,1344	4,1025	4,1681	0,0656	31331	31379
2c	60/30/10	0,0989	0,0509	0,0165	0,1663	4,0554	4,0952	0,0398	31332	31380
3c	50/25/25	0,0636	0,0333	0,0323	0,1292	4,0279	4,0795	0,0516	31333	31381
4c	40/50/10	0,1452	0,1832	0,0360	0,3644	4,2616	4,3538	0,0922	31334	31382
5c	33/33/33	0,0704	0,0708	0,0698	0,2110	4,1749	4,2604	0,0855	31335	31383
6c	20/60/20	0,0377	0,1188	0,0380	0,1945	4,2774	4,3779	0,1005	31336	31384
7c	30/40/30	0,0640	0,0861	0,0638	0,2139	4,0340	4,1661	0,1321	31337	31385
8c	30/30/40	0,0690	0,0684	0,0910	0,2284	4,0689	4,1859	0,1170	31338	31386
9c	20/30/50	0,0399	0,0622	0,1022	0,2043	4,3681	4,4868	0,1187	31339	31387
10c	20/10/70	0,0502	0,0270	0,1765	0,2537	4,1790	4,3027	0,1237	31340	31388

Tölurnar í dálkum OMH og GLY vísa í heiti skráa á .raw formi.

py=pyróphyllít

kl=klórít

mo=montmórrillonít

gl=gler

st=staðalblanda

massi er í grómmum

Stilling XRD-tækis:

Min-A

**Efnablöndur tveggja steinda  
sprautaðar með pípettu á glerplötu  
Viðmiðunarböndur fyrir stillinguna Min-A**

Meðhöndlun	Nr. glers	Massi fyrir meðhöndlun		Reiknuð þungaprósenta py/mo	Massi glers	Massi gl+ef	Massi efnis	Heiti skráar	
		massi py	massi mo					OMH	GLY
Sprautað með pípettu	A	0,5238	0,5245	50/50	4,3867	4,4546	0,0679	31426	31443
	B	0,5238	0,5245	50/50	4,3993	4,4705	0,0712	31427	31444
	C	0,5238	0,5245	50/50	4,1541	4,2458	0,0917	31428	31445
Smurt með rakvéblaði	D	0,0766	0,0765	50/50	4,2870	4,3798	0,0928	31429	31446
	E	0,1115	0,1113	50/50	4,3849	4,5419	0,1570	31430	31447
	F	0,1062	0,1065	50/50	4,3888	4,4692	0,0804	31431	31448

Tölurnar í dálkum OMH og GLY vísa í heiti skráa á .raw formi.

py=pyróphyllít  
mo=montmórrillonít  
gl=gler  
ef=efni (blanda montmórrilloníts og pyróphyllíts)  
massi er í grömmum

**Rb-sýni með innri staðli  
til greiningar á magni smektíts  
keyrð með stillingunni Steypa**

Sýni frá Rb	Nr. glers	Massi fyrir sprautun með pípettu		Reiknuð þungaprósenta sýni/py	Massi glers	Massi gl+sýni	Massi efnis	Heiti skráar	
		massi py	massi sýnis					OMH	GLY
<b>Skjalón sandur</b>	Sk-1	0,0748	0,1452	78/22	4,1705	4,3157	0,2730	31438	31449
	Sk-2	0,0531	0,0864	80/20	4,1679	4,2543	0,2155	31440	31450
<b>Lárkot</b>	La-1	0,0465	0,1971	90/10	4,2533	4,4504	0,4362	31441	31451
	La-2	0,0792	0,1853	80/20	4,2237	4,4090	0,3219	31442	31452

Tölurmar í dálkum OMH og GLY vísa í heiti skráa á .raw formi.

py=pyróphyllít

gl=gler

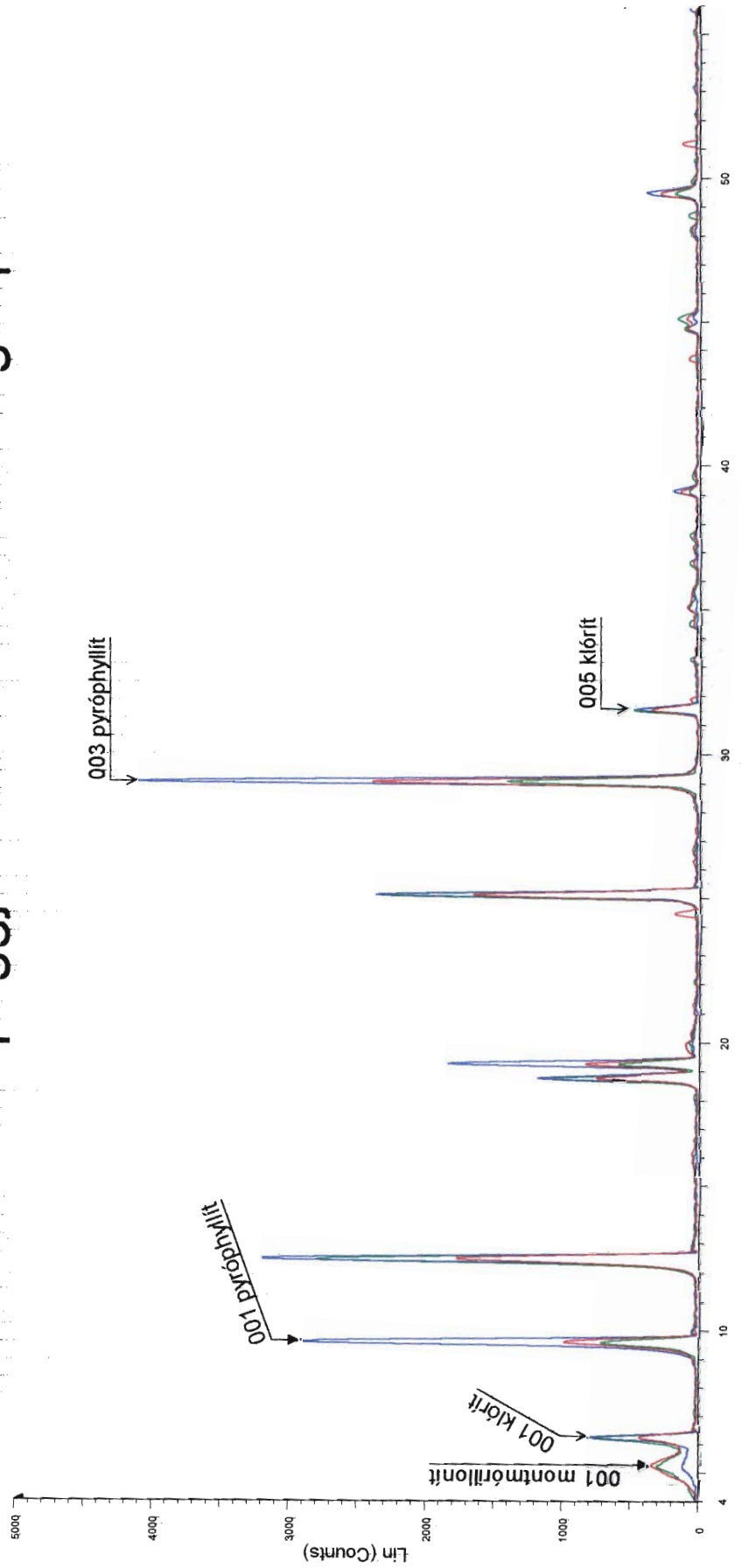
massi er í grömmum

## **Viðauki 2**

XRD-línurit nokkurra staðalblanda  
sem keyrðar voru með stillingunni Min-A



# Staðalblöndur þriggja steinda smurðar á glerplötu

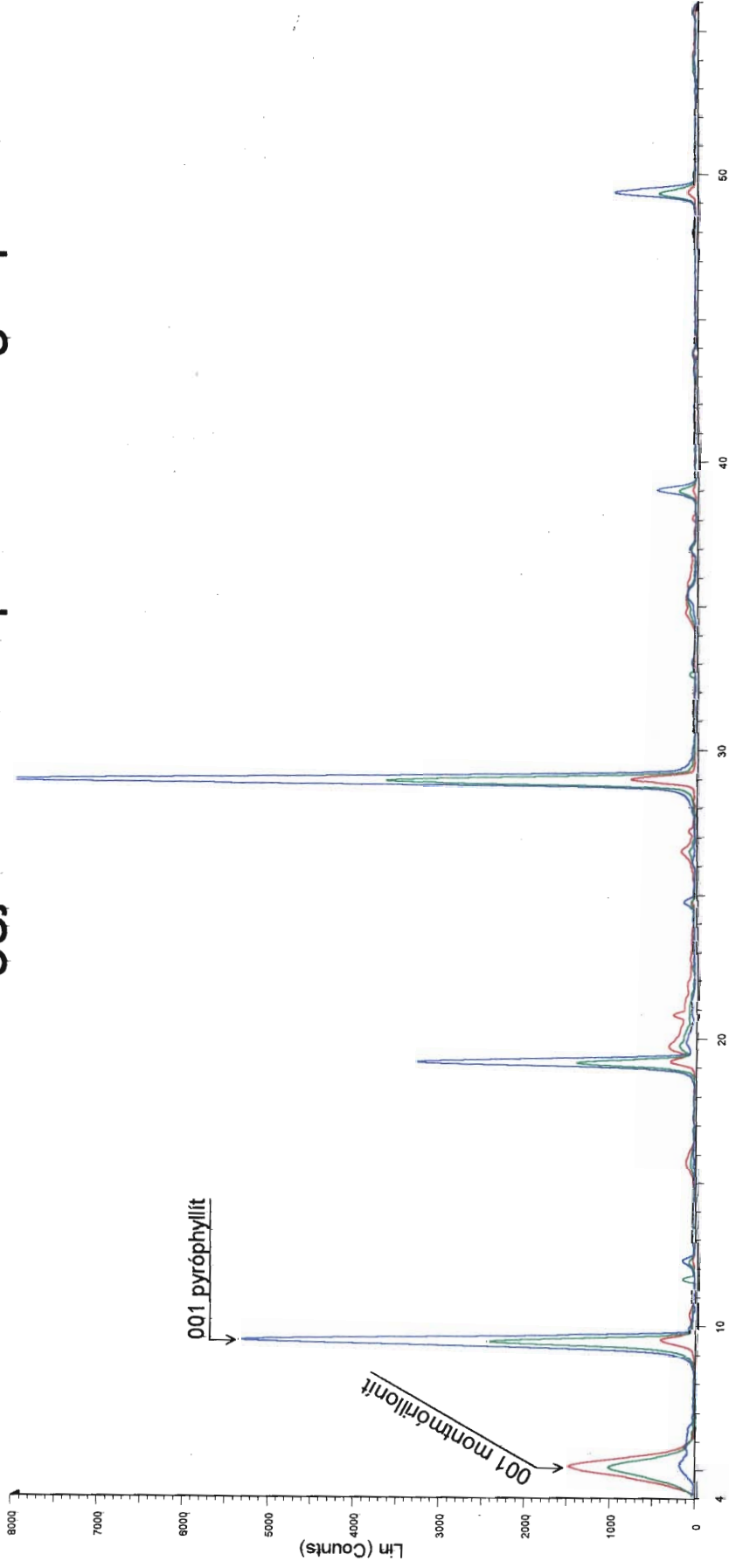


■ 31383/P/KL/MO 33/33/33 GLY D5MEAS - Program:MIN-A.DQL D5MEAS - Program:MIN-A.DQL - File: 31383.raw - Start: 4.000 ° - End: 56.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 0.5 s - Anode: Cu - W  
 Operations: Smooth 0.150 | Aberrant 32 | Background 1.000,1.000 | Import

■ 31384/P/KL/MO 20/60/20 GLY D5MEAS - Program:MIN-A.DQL D5MEAS - Program:MIN-A.DQL - File: 31384.raw - Start: 4.000 ° - End: 56.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 0.5 s - Anode: Cu - W  
 Operations: Smooth 0.150 | Aberrant 36 | Background 1.000,1.000 | Import

■ 31380/P/KL/MO 60/30/10 GLY D5MEAS - Program:MIN-A.DQL D5MEAS - Program:MIN-A.DQL - File: 31380.raw - Start: 4.000 ° - End: 56.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 0.5 s - Anode: Cu - W  
 Operations: Smooth 0.150 | Aberrant 40 | Background 1.000,1.000 | Aberrant 5 | Import

# Staðalblöndur tveggja steinda sprautað á glerplötu

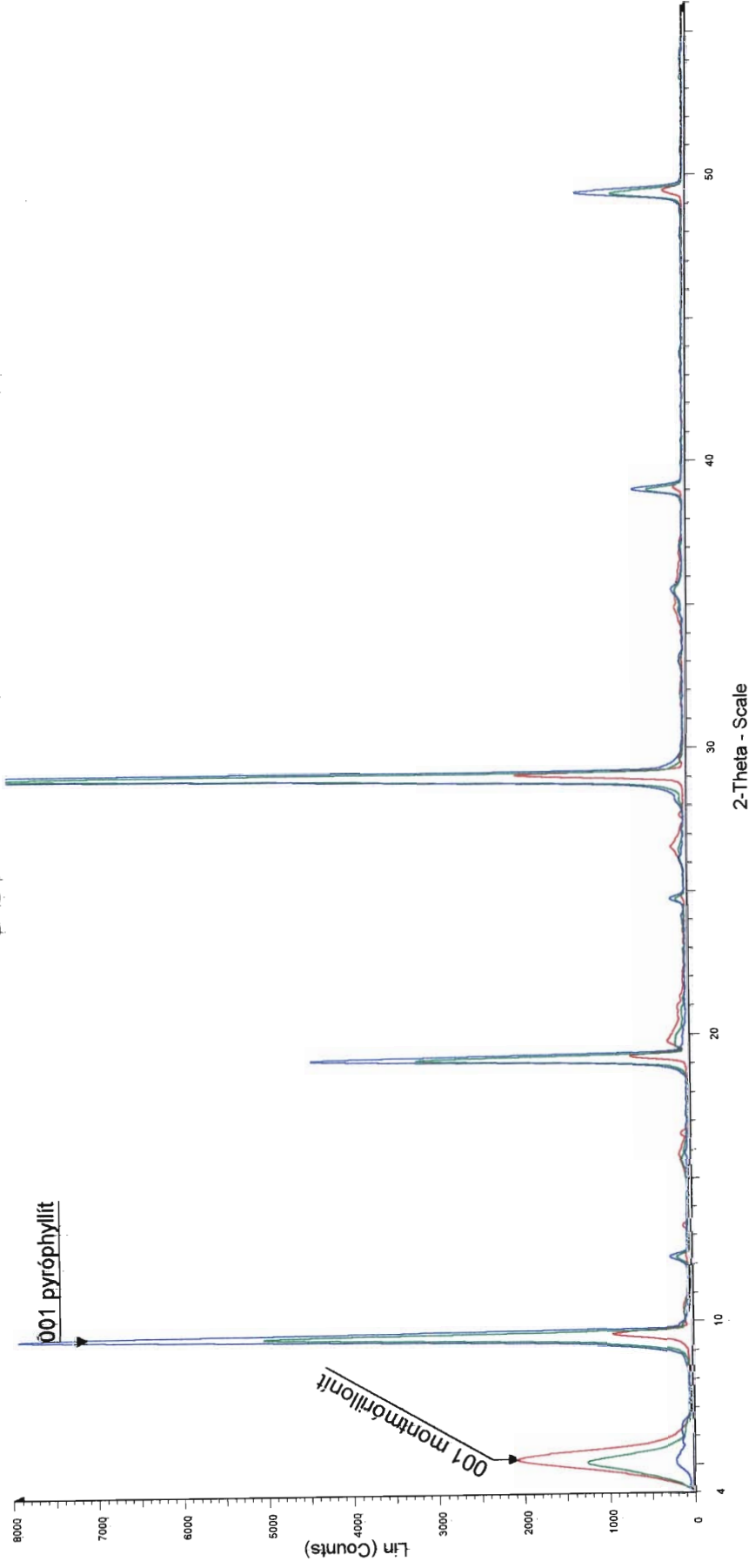


31342/PMO 10/90 STAD PIP GLY D5MEAS - Program:MIN-A.DQL D5MEAS - Program:MIN-A.DQL - File: 31342.raw - Start: 4.000 ° - End: 56.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 0.5 s - Anode: Cu -  
Operations: Smooth 0.150 | Aberrant 39 | Background 1.000,1.000 | Import

31362/PMO 50/50 STAD PIP GLY D5MEAS - Program:MIN-A.DQL D5MEAS - Program:MIN-A.DQL - File: 31362.raw - Start: 4.000 ° - End: 56.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 0.5 s - Anode: Cu -  
Operations: Smooth 0.150 | Aberrant 30 | Background 1.000,1.000 | Import

31366/PMO 90/10 STAD PIP GLY D5MEAS - Program:MIN-A.DQL D5MEAS - Program:MIN-A.DQL - File: 31366.raw - Start: 4.000 ° - End: 56.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 0.5 s - Anode: Cu -  
Operations: Smooth 0.150 | Aberrant 34 | Background 1.000,1.000 | Aberrant 5 | Import

# Staðalblöndur tveggja steinda smurt á glerplötu



31369/P/MO 10/90 STAD SMUR GLY D5MEAS - Program:MIN-A.DQL D5MEAS - Program:MIN-A.DQL - File: 31369.raw - Start: 4.000 ° - End: 56.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 0.5 s - Anode: Cu  
Operations: Smooth 0.150 | Aberrant 27 | Background 1.000,1.000 | Import

31373/P/MO 50/50 STAD SMUR GLY D5MEAS - Program:MIN-A.DQL D5MEAS - Program:MIN-A.DQL - File: 31373.raw - Start: 4.000 ° - End: 56.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 0.5 s - Anode: Cu  
Operations: Smooth 0.150 | Aberrant 37 | Background 1.000,1.000 | Import

31377/P/MO 90/10 STAD SMUR GLY D5MEAS - Program:MIN-A.DQL D5MEAS - Program:MIN-A.DQL - File: 31377.raw - Start: 4.000 ° - End: 56.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 0.5 s - Anode: Cu  
Operations: Smooth 0.150 | Aberrant 37 | Background 1.000,1.000 | Import

### Viðauki 3

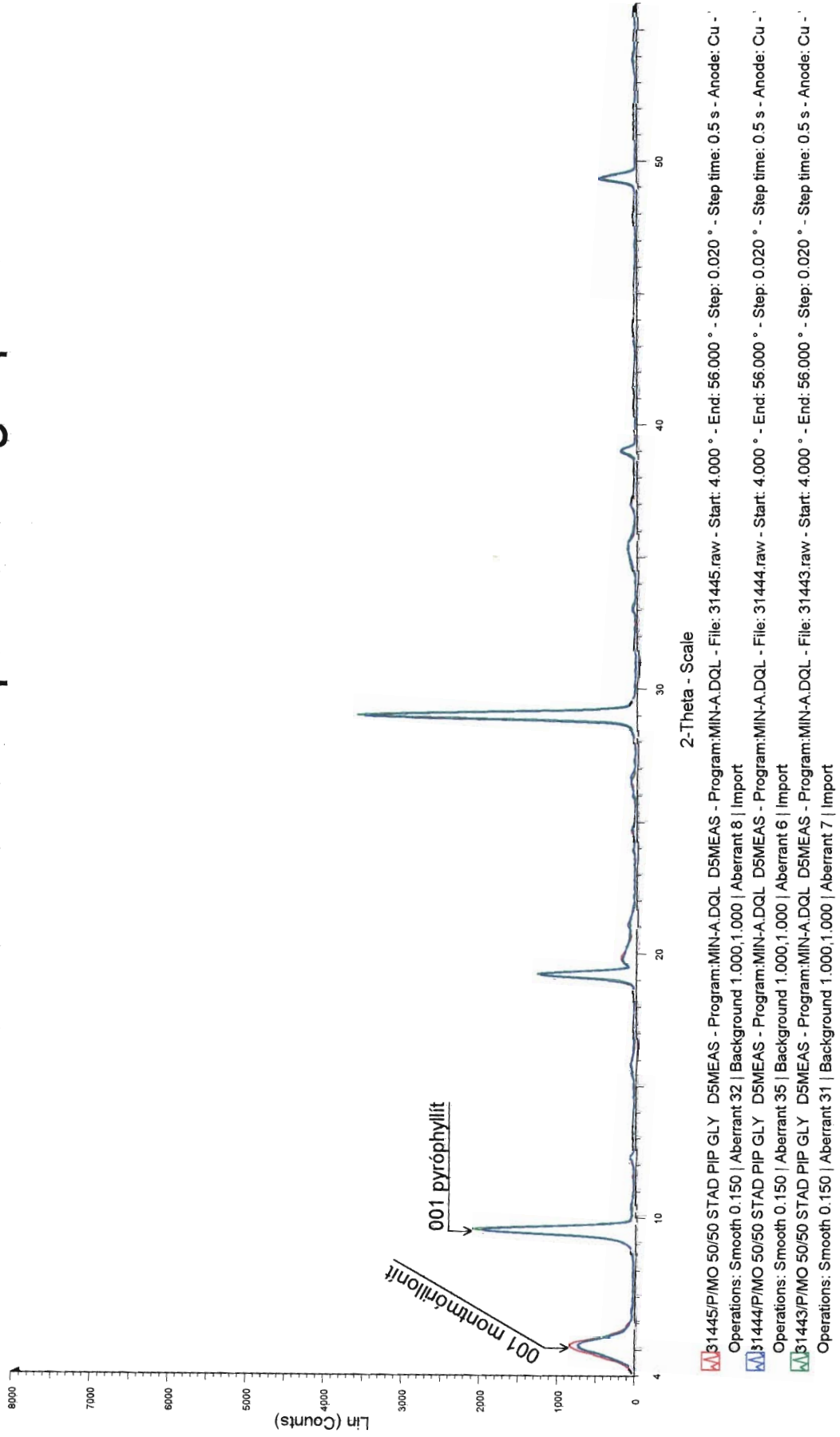
XRD-línurit nokkurra staðalblanda  
sem keyrðar voru með stillingunni Steypa



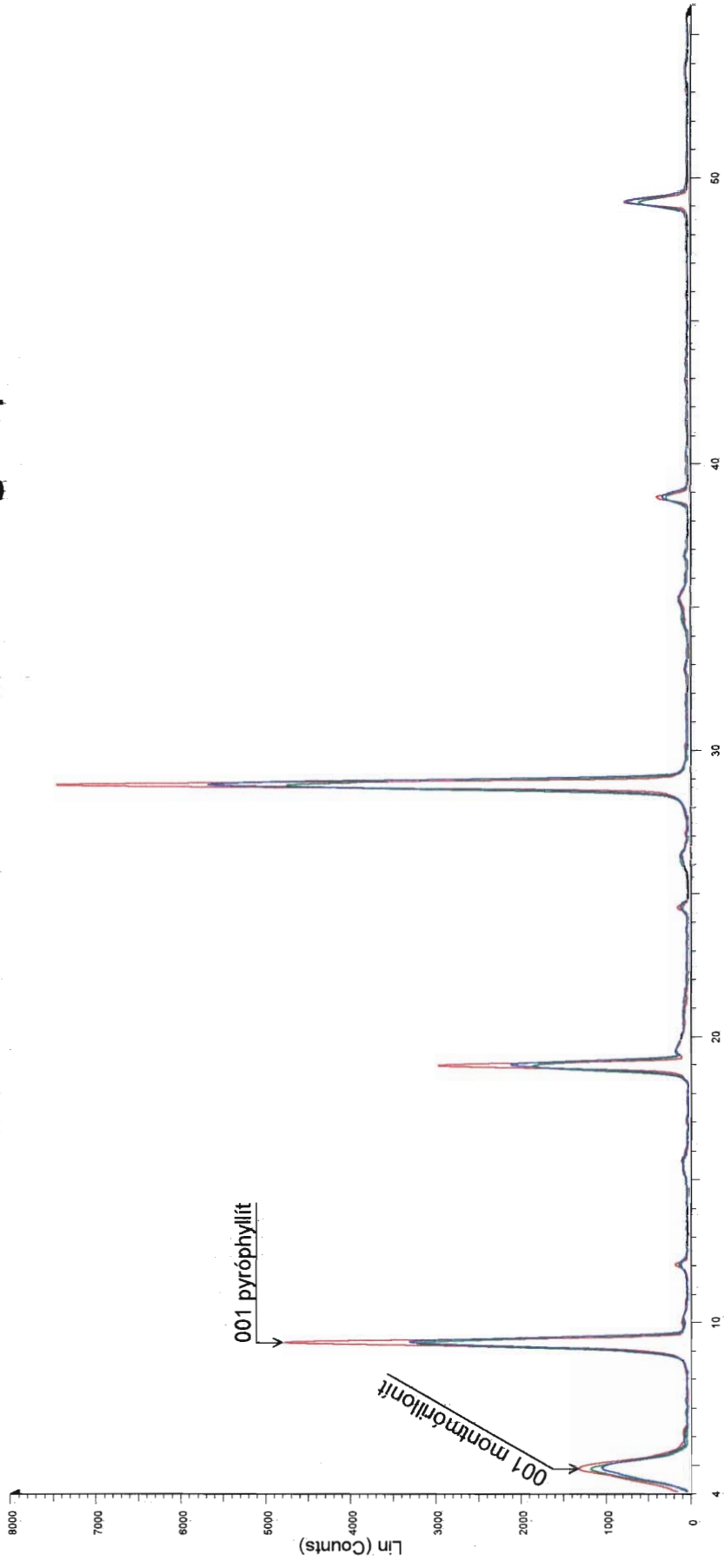
#### **Viðauki 4**

XRD-línurit viðmiðunarblanda  
sem keyrðar voru með stillingunni Min-A

# Viðmiðunarböndur sprautað á glerplötu



# Viðmiðunarblöndur smurðar á glerplötu



2-Theta - Scale

- 31446/P/MO 50/50 STAD SMUR GLY D5MEAS - Program:MIN-A.DQL D5MEAS - Program:MIN-A.DQL - File: 31446.raw - Start: 4.000 ° - End: 56.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 0.5 s - Anode: Cu  
Operations: Smooth 0.150 | Aberrant 40 | Background 1.000,1.000 | Aberrant 4 | Import
- 31447/P/MO 50/50 STAD SMUR GLY D5MEAS - Program:MIN-A.DQL D5MEAS - Program:MIN-A.DQL - File: 31447.raw - Start: 4.000 ° - End: 56.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 0.5 s - Anode: Cu  
Operations: Smooth 0.150 | Aberrant 37 | Background 1.000,1.000 | Aberrant 4 | Import
- 31448/P/MO 50/50 STAD SMUR GLY D5MEAS - Program:MIN-A.DQL D5MEAS - Program:MIN-A.DQL - File: 31448.raw - Start: 3.762 ° - End: 55.790 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 0.5 s - Anode: Cu  
Operations: Displacement 0.417 | Smooth 0.150 | Aberrant 34 | Background 1.000,1.000 | Aberrant 8 | Import