

# Analyse ved røntgendiffraktion - Rietveld-metoden

Af Svend Erik Rasmussen, Geologisk Institut, Aarhus Universitet.

Skarpe veldefinerede røntgenreflekser kan opnås ved at sende monokromatisk røntgenstråling ind mod en pulverformig krystallinsk prøve. Ud fra kendskab til krystalstrukturer med mere kan pulverdiffraktogrammer beregnes for såvel rene faser som for blandinger. Ud fra observerede data kan man ved sammenligning med beregnede værdier opnå kvantitative modalanalyser ved en metode kaldet Rietveld-metoden.

I 1912 fandt M. von Laue sammen med P. Knipping og W. L. Friedrich, at røntgenstråling spredtes fra krystaller efter et interferensprincip, således at spredningen er begrænset til bestemte vinkler. Heraf kunne der drages to konklusioner:

1. Røntgenstråling måtte opfattes som en bølgebevægelse.
2. Krystallers atomer er arrangeret systematisk, som i et gitter.

Figuren øverst på denne side viser deres opstilling, hvor røntgenstrålen passerer gennem krystallen.

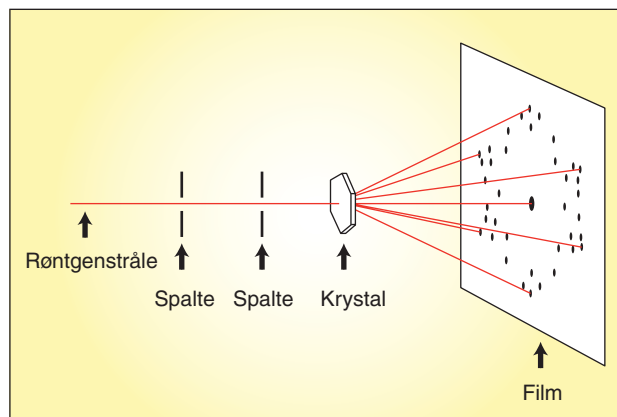
W. L. Bragg viste i 1913, at spredningen af røntgenstråling kunne opfattes som en refleksion af strålingen fra planer gennem krystallen, som antydnet i mellemste figur, og at betingelsen for refleksion kunne udtrykkes ved ligningen:  $\lambda = 2d\sin\theta$ , hvor  $\lambda$  er strålingens bølgelængde,  $\theta$  er refleksionsvinklen og  $d$  afstanden mellem de reflekterende planer.

Ligningen, som kaldes Braggs lov, har vist sig at være særdeles nyttig og betydningsfuld. En meget forenklet tegning, figuren nederst til højre, viser princippet for et instrument, der bygger på anvendelsen af ovenstående formel.

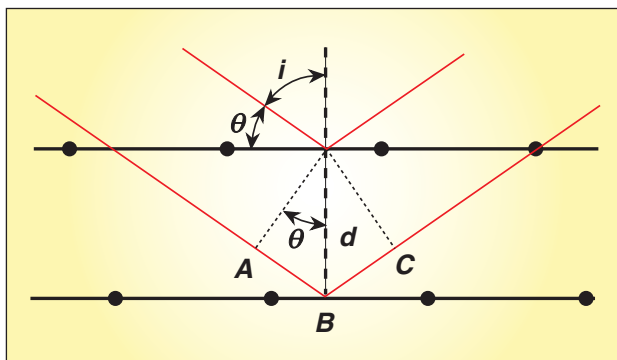
## De første eksperimenter

De første eksperimenter med røntgendiffraktion blev udført med ret store énkrystaller. I 1916 viste Debye og Scherrer imidlertid, at skarpe veldefinerede røntgenreflekser kunne opnås ved at sende monokromatisk røntgenstråling ind mod en pulverformig krystallinsk prøve. De påviste, at linjerne

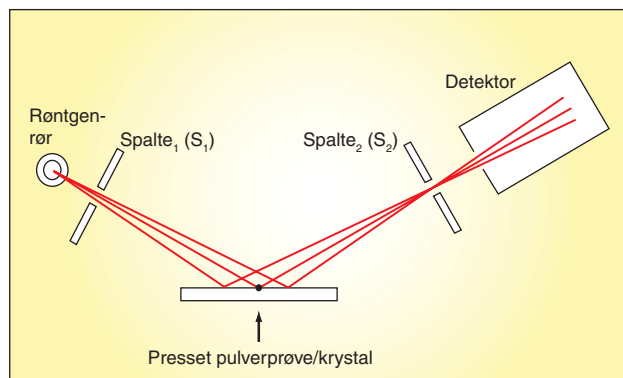
Princippet for Laue, Friedrich, Knipping eksperimentet. Et snævert bundt af polychromatisk røntgenstråling sendes gennem krystallen, og spredningen af strålingen registreres på en film, hvis plan er vinkelret på røntgenstrålen. (Grafik: UVH modificeret efter Bijvoet, J. M., Kolkmeijer N. H. & MacGillavry, C. H. (1951) X-Ray Analysis of Crystals)



Vinklen for den indfaldne stråling med bølgelængde  $\lambda$  er  $\theta$ , der er lig refleksionsvinklen. Afstanden mellem de reflekterende planer er  $d$ . Forskellen i vej-længde mellem den indfaldne og den reflekterede stråling er  $AB + BC$  og  $AB = BC$ . Figuren viser, at  $AB = d\sin\theta$ , og forskellen i vej-længde er da  $AB + BC = 2d\sin\theta$ . Hvis to successive bølgetog skal forstærke hinanden, skal vejforskellen være et helt antal bølgelængder, hvilket udtrykkes ved ligningen:  $n\lambda = 2d\sin\theta$ . (Grafik: UVH modificeret efter forlæg af uvis oprindelse)



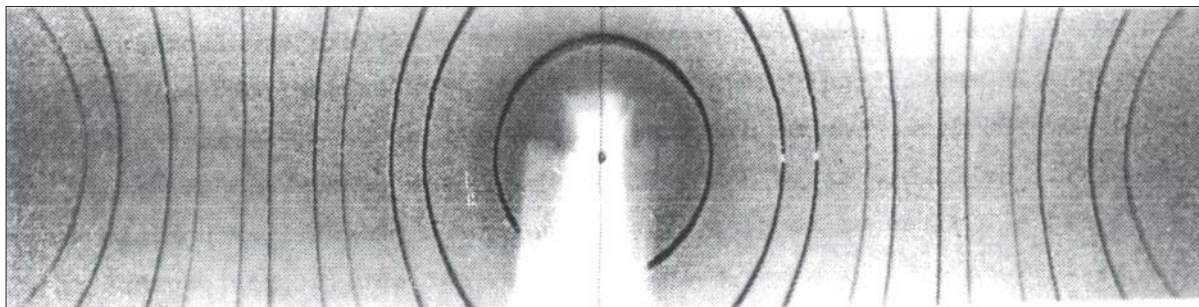
Ved hjælp af spalten  $S_1$  udvælges et snævert strålebundt, der rammer krystallen under vinklen  $\theta$ . Stråling spredes fra krystallen i alle retninger, men kun den del, der reflekteres med vinklen  $\theta$ , vil kunne komme ind i detektoren gennem spalten  $S_2$ . Krystal og detektor kan dreje om en fælles akse, således at indfaldsvinkel og refleksionsvinkel er ens. Det viste sig senere, at en presset pulverprøve anbragt på krystallens plads kunne reflektere røntgenstråling. (Grafik: UVH modificeret efter forlæg af uvis oprindelse)



fremkom som resultat af, at der blandt de mange små krystalkorn altid var nogle, der lå på en sådan måde, at Braggs lov var opfyldt for de planer, man kan lægge igennem krystalgitteret. De konkluderede også, at

man ved deres metode kunne skelne mellem mikrokryallinske og egentligt amorf stoffer. Fotoet øverst på næste side viser et pulverdiagram af silicium optaget ved hjælp af Debye-Scherrer-teknikken.

Den spredte røntgenstråling er her registreret på film. Filmregistrering anvendes nu praktisk taget ikke mere til røntgendiffraktion. (Foto: Forfatteren)



Debye og Scherrer benyttede en transmissionsteknik, hvor røntgenstrålingen sendes igennem en cylindrisk prøve. Man fandt imidlertid hurtigt ud af, at man også kunne bruge den af Bragg udviklede metode på pressede pulverprøver, som antydtes i figuren nederst på foregående side. Instrumenter baseret på den grundmetode er i dag måske de mest udbredte til pulverdiffraktion. Et pulverdiagram optaget med et moderne diffraktometer er vist i figuren nedenfor.

#### Kvalitativ faseanalyse

Røntgenpulverdiffraktion blev i de første år efter metodens fremkomst hovedsageligt brugt til analyse af simple krystalstrukturer, men fik senere den største udbredelse som analytisk hjælpeværktøj i kemi og mineralogi.

Der er i USA i årenes løb blevet opbygget en database kaldet *Powder Diffraction File*, PDF, med standardiserede oplysninger om pulverdiagrammer fra ca. 190.000 forbindelser. Når der er flere faser tilstede i en pulverprøve, giver hver fase sit diagram uafhængigt af tilstedeværelsen af andre faser. Det er baggrunden for, at man siger, at et stofs pulverdiagram kan opfattes som stofets "fingeraftryk". Figuren øverst på næste side viser et eksempel på diffraktogrammer af henholdsvis rent kvarts, ren calcit og en blanding af kvarts og calcit.

#### Kvantitativ faseanalyse

Identifikation af et rent stof, der er registreret i ovennævnte database, er i dag en rutineopgave, men ofte står kemikere og især geologer over for den opgave at analysere flerfasesystemer, og også gerne at kunne give en kvantitativ analyse af faserne. Mineraloger har i mange år med held anvendt polarisationsmikroskopet til identifikation af mineraler og også til kvantitative evalueringer, men også her har røntgendiffraktion bidraget til øget sikkerhed i analysen. Den teknologiske udvikling har ført til, at det er muligt at anvende både store datamængder og raffinerede programsystemer på relativt billige personlige computere. Som regel er anskaffelse af database og tilhørende program en større udgift end købet af en computer.

Ved den kvantitative analyse af flerfasesystemer kan man ikke direkte anvende intensiteter af udvalgte diffraktionslinjer fra de enkelte komponenter til en kvantitativ

analyse. Man er her henvist til sammenligning med kendte standarder for at opnå pålidelige resultater. Der er forskellige metoder til brug af standarder, men de vil ikke blive nærmere omtalt her, da formålet er, at beskrive en standardfri metode.

Bestemmelsen af en kemisk forbindelsesstruktur ud fra røntgenkrystallografiske målinger er ikke en rutineopgave, men et pulverdiffraktogram kan helt entydigt beregnes ud fra en kendt struktur. For et flerfasesystem, hvor strukturerne af de enkelte faser er kendte, kan man beregne diffraktogrammet for systemet som helhed, og bestemme de relative mængder af de indgående forbindelser ved at tilpasse observerede intensiteter med beregnede ved iterative metoder. En udbredt metode kaldes *Rietveld-metoden* efter en hollandsk videnskabsmand, der oprindeligt anvendte den til forfining af atompositioner i krystalstrukturanalyser. Metoden er endnu ikke en ren rutinemetode, men erfarne brugere kan opnå resultatet, der ikke eller kun vanskeligt kan opnås med andre metoder.

Metoden bygger på følgende grundlag:

$$I = K \frac{\lambda^2 e^4}{3 2\pi m^2 c^4} \frac{n}{2 V^2} \cdot |F(hkl)|^2 \frac{1 + \cos^2 \theta \cos^2 2\theta_m}{\sin^2 \theta \sin \theta} \frac{W_\alpha}{\rho_\alpha \mu_M} \quad (1)$$

For en ren fase er intensiteten,  $I$ , af en pulverlinje, der er målt ved hjælp af et røntgendiffraktometer givet ved nedenstående udtryk, hvor:

$K$ : er en proportionalitetsfaktor

$\lambda$ : røntgenstrålsens bølglængde

$e$ : elektronens ladning

$r$ : diffraktometrets radius

$m_e$ : elektronens masse

$c$ : lysets hastighed

$n$ : multipliciteten for pulverlinjen

$V$ : enhedscellens volumen

$hkl$ : Miller-indices for pulverlinjen

$F(hkl)$ : Strukturfaktoren for linjen

$\theta$ : Bragg-vinklen

$\theta_m$ : monokromatorkrystallens refleksionsvinkel

$F(hkl) =$

$$\sum_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp[-B_j \sin^2 \theta / \lambda^2]$$

$f_j$ : atomspredningsfaktoren for atom  $j$

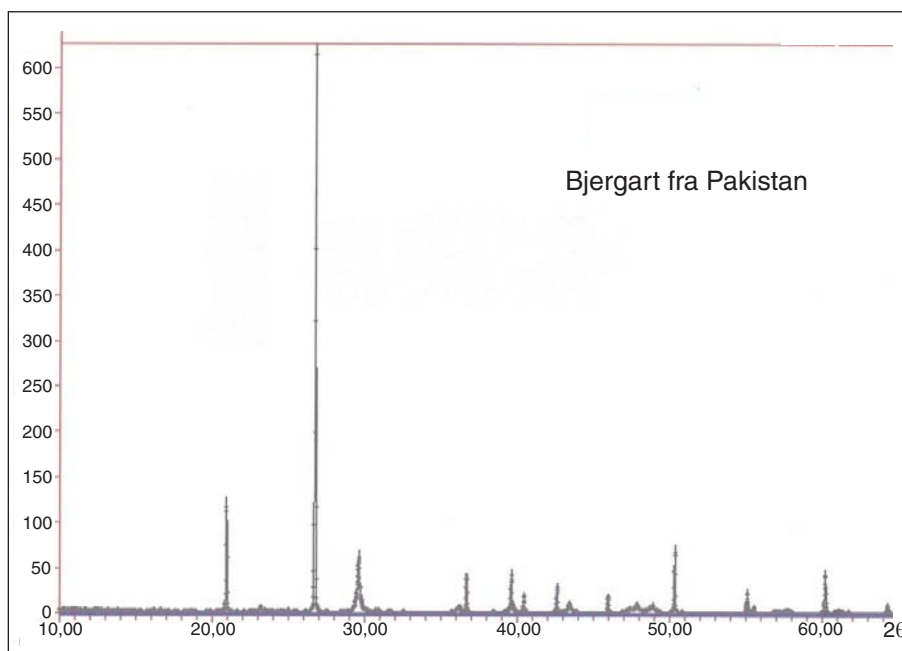
$x_j, y_j, z_j$ : koordinater for atom  $j$

$B_j$ : Debye-Waller faktor (svingningsfaktor) for atom  $j$

$W_\alpha$ : vægtbrøken for fasen  $\alpha$

$\rho_\alpha$ : massefylden for fasen  $\alpha$

$\mu_M$ : massefylden for hele prøven



Pulverdiagram optaget med et moderne diffraktometer. (Grafik: UVH modificeret efter forfatterens forlæg)

For en given kemisk forbindelse, fx et mineral, er Bragg-vinklerne,  $\theta_i$ , for mineralets pulverdiagram uafhængige af tilstedeværelsen af andre mineraler. Intensitetsforholdene påvirkes imidlertid af tilstedeværelsen af andre faser.

Ligning (1) ser måske lidt overvældende ud, men de fleste størrelser er kendte eller kan let beregnes.

Rietveld-metoden bygger på, at samtlige faser i en blanding er identificeret, og at krystalstrukturene af samtlige faser er kendte. For en tilfældig vinkel  $2\theta_i$  i et diffraktogram vil bidragene til intensiteten,  $I(2\theta_i)$ , for en enkelt fase,  $\alpha$ , i almindelighed komme fra flere mere eller mindre overlappende Bragg-reflekser samt fra en baggrund.

Udtrykket kan generelt formuleres således:

$$I(2\theta_i) = S(\alpha) \sum_{hkl} [L(2\theta_i) \cdot |F(hkl)|^2 \cdot \varphi(2\theta_i - 2\theta(hkl))] + b(2\theta_i) \quad (2)$$

hvor:

$S(\alpha)$ : er en skalafaktor

$L(2\theta_i)$ : en geometrisk faktor, jvf. ligning (1)

$F(hkl)$ : er en strukturfaktor, jvf. ligning (1)

$\varphi$ : er en funktion, der beskriver en refleksionsprofil, der er centreret omkring  $2\theta_{hkl}$ , maksimum-vinklen for refleksion hkl

$b(2\theta_i)$ : er en baggrundsintensitet.

I beregningen af  $F(hkl)$  indgår enheds-celleparametrene,  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , samt strukturparametrene og Debye-Waller-faktoren. I beregningen af  $\varphi$  indgår typisk seks til tolv parametre. Ved en mindste kvadraters analyse tilpasses beregnede  $I(2\theta_i)$  værdier til observerede. Generelt forfines skalafaktoren, enheds-celleparametrene og profilparametrene samt en baggrundsfunktion. For en enkelt, ren fase kan endvidere de strukturelle parametre,  $x_j$ ,  $y_j$ ,  $z_j$ , forfines. For en blanding må man normalt indskrænke sig til

## Også vandværkerne har brug for at lade idéerne gro

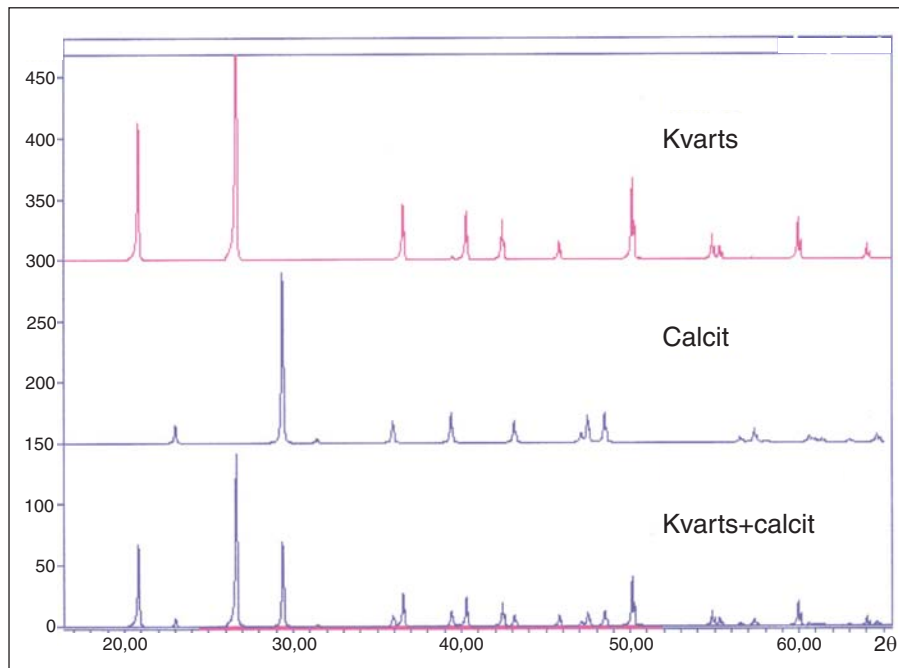
Gode idéer der udspringer af erfaring og ekspertise fører frem til frugtbare løsninger. Vand-Schmidt har specialiseret viden inden for:

- Vandforsyningsanlæg
- Brøndboring
- Ledningsanlæg
- Projektering/rådgivning
- Service

- ring og få gode råd og uforbindende tilbud



**Vand-Schmidt a/s**  
 Jernbanegade 5 • 6070 Christiansfeld  
 Tlf. 74 56 11 11 • Fax. 74 56 32 69



Eksemplet viser, at linjerne for et tofasesystem er summen af linjerne fra de to enkelte faser. Dette er grundlaget for anvendelsen af pulverdiffraktion til både kvalitativ og kvantitativ faseanalyse. (Grafik: UVH modificeret efter forfatterens forlæg)

at forfine hver fases skalafaktor, enheds-celleparametre, profilparametre og en fælles baggrundsfunktion. Bemærk, at i ligning (1) indgår størrelsen

$$\frac{W_\alpha}{\rho_\alpha \mu_M^\alpha}$$

i skalafaktorerne, der således indeholder oplysning om prøvens kvantitative sammensætning. Forholdene mellem skalafaktorerne for de enkelte faser kan derfor omregnes til et sæt af vægtbrøker for faserne.

Der findes en række effektive "Public Domains", dvs. gratis programmer til Rietveld-metoden, der kan fås via Internettet. Anvendelsen af dem kræver en betydelig computerkapacitet, dog ikke mere end hvad der i dag normalt findes i en personlig computer, men hvad, der er mere vigtigt, forudsætter en korrekt anvendelse af metoden en del indsigt i krystallografi og den teoretiske baggrund for diffraktionsprocesserne. I reference 4) beskrives resultaterne fra en undersøgelse, hvor seks ens prøver blev analyseret i en række forskellige laboratorier. Det viste sig, at der var en ret stor spredning i analyseresultaterne, omend flertallet gav acceptable resultater. Væsentlige unøjagtigheder fandtes især med prøver, der indeholdt stoffer med ekstrem ydre form såsom nåle- eller pladeform, hvorved der forekom en foretrukket orientering af krystallitterne. Store forskelle i absorptionskoefficienter mellem forskellige faser kan også give væsentlige fejl, medmindre der korrigeres for denne effekt, hvad de færreste programmer gør. Man gør derfor klogt i ikke at antage, at enhver Rietveld-analyse giver ufejlbarlige resultater.

### Data fra Geologisk Institut, Aarhus

I foråret 2007 blev der på Geologisk Institut ved Aarhus Universitet anskaffet et røntgenpulverdiffraktometer af højeste kvalitet. I den forbindelse ønskede lektor Ole Bjørnslev Nielsen at efterprøve apparatet ved at vurdere nye data af kendte standardminerale og af blandinger deraf. Anne Thoisen og Charlotte Rasmussen optog med stor omhu diagrammer af 10 standard-minerale (kaldet "monominerale") der burde bestå af én enkelt fase) samt en lerprøve kaldet L4, der ikke vil blive omtalt nærmere her, da studiet af lerminerale er en videnskab i sig selv. Endvidere blev der lavet en række blandinger af standardprøverne. "Monomineralerne" var følgende:

Anhydrit,  $\text{CaSO}_4$ , aragonit,  $\text{CaCO}_3$ , baryt,  $\text{BaSO}_4$ , calcit,  $\text{CaCO}_3$ , dolomit,  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ , gips,  $\text{CaSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , kvarts,  $\text{SiO}_2$ , magnesit,  $\text{MgCO}_3$ , mikroklin,  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  og plagioklas, som specificeres senere samt salt,  $\text{NaCl}$ .

Blandingerne omfattede blandt andre 9 kombinationer,  $\{A, B\}$ , hvor der for hver kombination blev lavet tre blandingsforhold:  $A_x B_{1-x}$  hvor  $x$  var henholdsvis 0,25, 0,50 og 0,75, altså 27 blandinger. De udvalgte standardprøver var: aragonit, calcit, dolomit, gips, kvarts og L4. Imidlertid blev ikke alle kombinationer af disse stoffer fremstillet. Endvidere blev der lavet blandinger med 99 % kvarts og 1 % calcit samt af 99 % calcit og 1 % kvarts. Ovennævnte diagrammer blev overladt til mig med henblik på en analyse efter Rietveld-metoden. Analysen viste, at anhydrit, aragonit, baryt, calcit, gips, kvarts, plagioklas og salt inden for måleusikkerheden var én-fasesystemer.

Programmet GSAS (General Structure Analysis System) blev anvendt til samtlige analyser.

### Rietveld-analyser på "monomineraler"

#### Kvarts

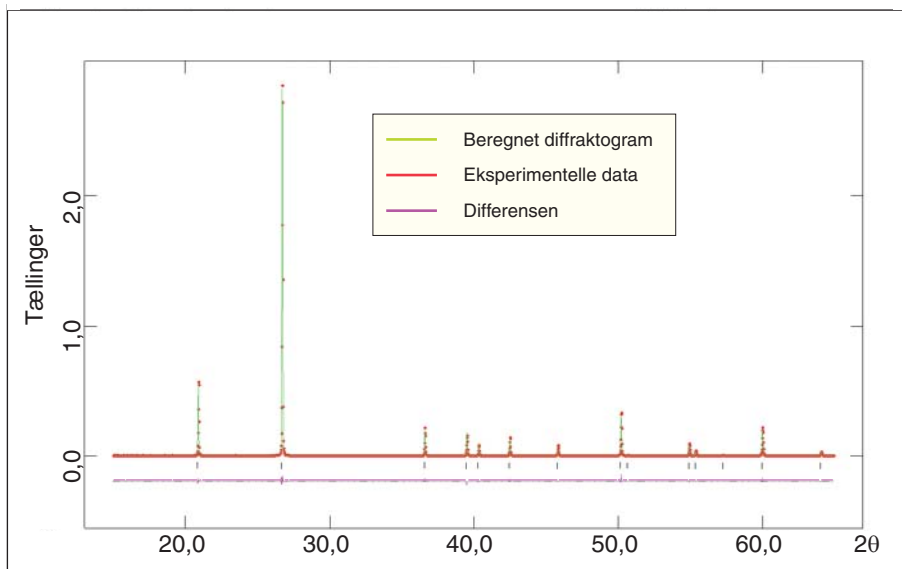
Da kvarts ofte anvendes som en sekundær standard i pulverdiffraktometri, var en detaljeret sammenligning med de data, der angives i PDF-databasen, af særlig interesse. De i PDF-basen angivne værdier er for en enkeltkrystal af kvarts, der blev knust til pulver.

Nogle vigtige sammenligninger vises i tabellen nedenfor til venstre. De i parentes anførte tal for gitterkonstanterne a og c for PDF-data er sandsynligvis  $2\sigma$ -værdier. Det ses, at differensen mellem  $a_{PDF}$  og  $a_{Rietveld}$  er 0,0002 Å, og differensen mellem  $c_{PDF}$  og  $c_{Rietveld}$  er 0,0003 Å, altså ca.  $2\sigma$ . I statistikersprog ville man sige, at man har mindre end 5 % sandsynlighed for at begå en fejl, hvis man forkaster den nulhypotese, at Århus-data og PDF-data hidrører fra forskellige typer materiale. Man kan således konkludere, at Århus-diffraktometret giver data, der er i god overensstemmelse med internationalt anerkendte værdier. I figuren øverst på denne side vises i grafisk form resultatet af Rietveld-analysen af kvarts:

For de øvrige én-fasesystemer er konklusionerne lidt anderledes. Afvigelserne imellem data fra Århus og fra PDF er ganske vist så små, at identifikationen ikke kan drages i tvivl, men i nogle tilfælde er der evidens for, at der er små forskelle i kemisk sammensætning mellem prøverne fra Århus og dem fra PDF. For eksempel tyder resultaterne for baryt,  $BaSO_4$ , fra Århus på, at

Gitterkonstanter for kvarts fra Rietveld-analyse i Ångström-værdier:

	a	c	Volumen
Resultat	4,913527	5,405051	113,010
Sigma, $\sigma$	0,000016	0,000032	0,001
PDF-data	4,9133 (2)	5,4053 (4)	113,00



Den røde farve viser de eksperimentelle data, den grønne kurve det beregnede diffraktogram, og den violette kurve nederst i billedet viser differensen mellem observerede og beregnede værdier. (Grafik: UVH modificeret efter forfatterens forlæg)

2-3 % af bariumatomerne i prøven er erstatet af strontiumatomer. For salt, NaCl, gælder det, at Århus-prøven kan indeholde små mængder af kalium og/eller brom.

For plagioklas, der defineres som en fast opløsning af albit,  $NaAlSi_3O_8$ , og anorthit,  $CaAl_2Si_2O_8$ , angives sammensætningen ofte ved formlen  $Ab_xAn_{1-x}$ . Minerallet andesin, der i PDF-filen er anført med sammensætningen:  $0,62NaAlSi_3O_8, 0,38CaAl_2Si_2O_8$ , forkortet som  $Ab_{62}An_{38}$ , viste god overensstemmelse med data for Århus-prøven. Den struktur, der blev udgangspunkt for forfinin-

gen, beskrives imidlertid som  $Ab_{52}An_{48}$ , et mineral fra Hogarth Ranges, Australien. Strukturdata fra dette mineral kunne forklare  $2\theta$ -værdierne for alle linjerne, men det blev nødvendigt også at forfine på strukturkoordinaterne for at få en tilfredsstillende overensstemmelse med intensiteterne, men der blev ikke ændret på den kemiske sammensætning. Gitterkonstanterne vises i tabellen nedenfor til højre:

De relative afvigelser mellem cellelængderne fra PDF-værdierne og dem fra Rietveld-forfiningen er som følger:  $\Delta a/a = 0,06$

Gitterkonstanter for en plagioklas – Århus-data:

	a	b	c	alpha	beta	gamma	Volumen
Resultat	8,168488	12,858317	7,109797	93,561	116,249	89,895	668,192
Sigma, $\sigma$	0,000149	0,000195	0,000086	0,002	0,001	0,002	0,018
PDF-data	8,164	12,857	7,118	93,69	116,3	89,59	668,22

# Vi borer over hele landet..!

- Kerneboringer
- Hulsneglsboringer
- Højslevboring
- Tørboring
- Luftslylleboring
- Skylléboring

- ring og hør nærmere...



POUL CHRISTIANSEN A/S  
Brønborer- &  
Ingeniørfirma  
7840 Højslev  
Tlf. 97 53 52 22

100 år

- din sikkerhed for erfaring og kompetence...



Billede af en tilfældig prøve under fremstilling. I baggrunden ses færdige prøver. (Foto: Sune Holm, 2008)

%,  $\Delta b/b = 0,008\%$ ,  $\Delta c/c = 0,1\%$ . Da der er tale om to lidt forskellige kemiske sammensætninger, kan der ikke drages andre konklusioner, end at relativt små forskelle i kemisk sammensætning ikke forhindrer en identifikation af plagioklaser ud fra XRD-metoden.

Standarderne for dolomit, lermineralet L4, magnesit og mikroklin viste sig at være flerfasesystemer.

### Dolomit

Ren dolomit har formlen  $\text{Ca}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{CO}_3$ . Nogle af  $\text{Mg}^{2+}$ -ionerne i gitteret kan erstattes med for eksempel  $\text{Fe}^{2+}$ -ioner, hvilket fører til en ekspansion af krystalgitteret. PDF-filen indeholder fx data for mineralet Ankerit, der angives med formlen:

$\text{Ca}(\text{Fe}_{0,545}\text{Mg}_{0,431}\text{Mn}_{0,031}\text{Ca}_{0,011})(\text{CO}_3)_2$ , og som er isostrukturelt (*isostrukturel: som har samme struktur*) med dolomit, men med en enhedscelle, hvis volumen er 2 % større end den rene dolomits. Århus-dolomitprøven indeholder kvarts, og desuden ser det ud som om, der er to kun lidt forskellige dolomitfaser tilstede, hvor den ene fase synes at være jernholdig, da enhedscellens volumen er 1 % større end ren dolomits.

Ifølge Rietveld-forfiningen er prøvens sammensætning som vist i tabellen nedenfor.

### Magnesit

Magnesit-standardens består overvejende af magnesit, 94,5 % men indeholder desuden også kvarts, 3,8 %, og formentligt lidt dolomit, ca. 1,7 %. Formodningen om tilstedeværelsen af dolomit bygger på tilstedeværelsen af en enkelt linje samt på, at den kemiske set er plausibel.



Foto af central del af diffraktometret.

- A: Indfaldende stråle
- B: Prøvens placering
- C: Detektor
- D: Prøvearm til automatisk anbringelse af prøver, og E: Prøveholder. (Foto: UVH)

### Mikroklin

Data for mineralet mikroklin,  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ , findes i PDF-databasen, og alle linjer derfra samt adskillige andre findes i diagrammet for Århus-prøven. En nærmere analyse viser, at der foruden mikroklin er plagioklas, albit og kvarts i prøven. Sammensætningen  $\text{Ab}_{62}\text{An}_{38}$  fra ovennævnte plagioklasstandard sammen med Na-albit og kvarts gav et resultat, der gjorde det muligt at forklare hele diffraktogrammet. Det virker bemærkelsesværdigt, at man kan udføre en forfining med tre feldspat-mineraler samt kvarts på en mineralprøve.

Den kvantitative sammensætning er ifølge Rietveld-forfiningen således:

- Mikroklin,  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ , 52,8 %
- Plagioklas,  $\text{Ab}_{62}\text{An}_{38}$ , 32,4 %
- Albit,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , 10,8 %
- Kvarts, 4,0 %

### Rietveld-analyser på blandinger

Følgende kombinationer er analyseret ved hjælp af Rietveld-forfininger: kvarts-aragonit; kvarts-calcit; kvarts-dolomit; kvarts-gips. Da der er tale om binære



Charlotte Rasmussen anbringer prøver i diffraktometret. (Foto: UVH)

blandinger, anføres kun resultaterne for kvarts.

### A: Kvarts - Aragonit

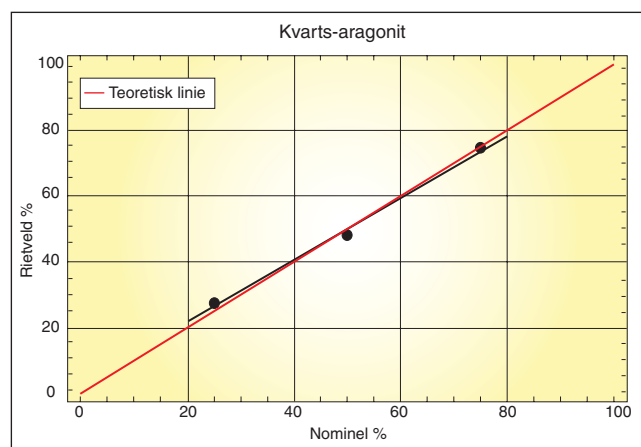
Rietveld-forfiningerne for kvarts-aragonitblandingerne viser forholdsvis god overensstemmelse mellem nominelle og fundne blandingsforhold, og overensstemmelsen bliver bedre, jo højere kvartsindholdet er. Differensen mellem nominelle og fundne værdier overstiger ganske vist mangefold, de af programmet beregnede standardafvigelser, ( $\sigma$ ), men da disse er beregnede ud fra en matematisk model, der bygger på en række forudsætninger, som ikke fuldstændigt kan opfyldes, skal man ikke tillægge disse  $\sigma$ -værdier for megen vægt.

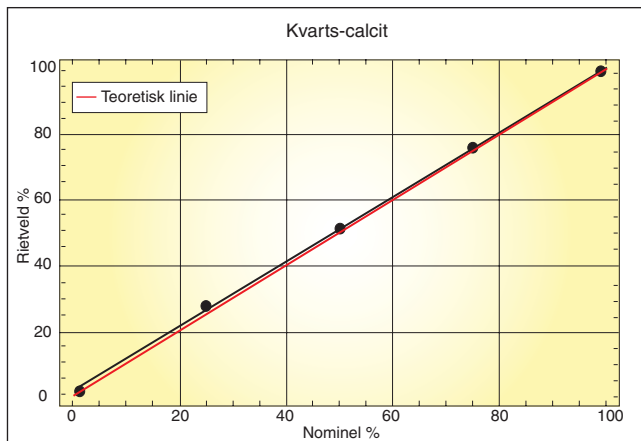
For blandingen med 25 % kvarts findes 28,83 %, altså en relativ afvigelse på 15 %, men for 50 % kvarts er afvigelsen kun 3 % og for 75 % er den på 2,4 %. I alle tre tilfælde overestimeres kvartsindholdet. Nedenstående figur viser relationen mellem det nominelle %-indhold af kvarts og det fundne fra Rietveld-forfiningerne.

Prøvens sammensætning ifølge Rietveld-forfiningen:

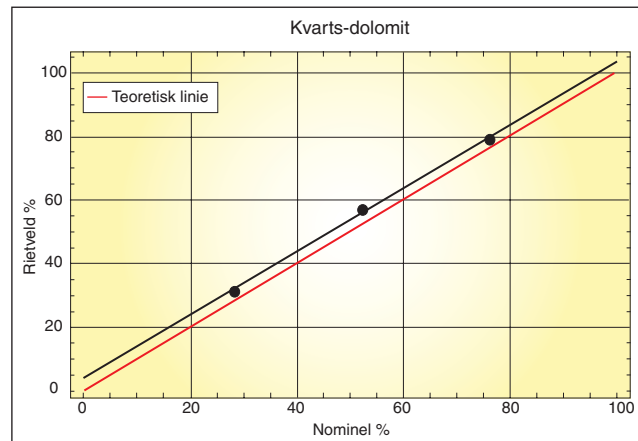
	Ren dolomit	Kvarts	"Dolomit med Fe"
Masseprocent	67,19 %	4,31 %	28,50 %
Sigmas, $\sigma$	0,13 %	0,11 %	0,20 %

Figuren viser relationen mellem det nominelle %-indhold af kvarts og det fundne fra Rietveld-forfiningerne. Regressionslinjen for de tre værdier ligger tæt ved den teoretiske linje, interpolationer vil være pålidelige, men ekstrapolationer vil være fejlbehæftede. (Grafik: UVH modificeret efter forfatterens forlæg)





Kvartsindholdet bestemmes generelt lidt for højt hér. (Grafik: UVH modificeret efter forfatterens forlæg)



Alle kvartsværdier bestemt ved Rietveld-metoden er for høje. (Grafik: UVH modificeret efter forfatterens forlæg)

#### B: Kvarts - Calcit

For kvarts-calcit-blandingerne er billedet lidt anderledes. Her har vi både nominelle og Rietveld-værdier nær skalaens endepunkter. For blandingen med nominelt 99 % kvarts findes 98,91 %, hvilket må siges at være tilfredsstillende. Ligeledes for blandingen med 1 % kvarts, hvor der findes 1,6 %, hvilket er acceptabelt for så små mængder. Regressionslinjens hældningskoefficient er 0,986. Kvartsindholdet her bestemmes generelt lidt for højt, se figuren øverst til venstre på denne side

I disse beregninger regnes der med, at calcit viser foretrukken orientering efter 1 0 4.

#### C: Kvarts - Dolomit

Som tidligere omtalt kompliceres kvarts-dolomit-blandingernes forhold af, at dolomitstandard indeholder 4,3 % kvarts, og at dolomitten synes at bestå af to lidt forskellige dolomit-faser, hvoraf den ene kaldes "dolomit med Fe".

Lineariteten mellem nominelt og Rietveld-bestemt kvartsindhold er god. Regressionslinjens hældningskoefficient er 0,993, men som det ses på grafen øverst til højre på denne side, er alle kvartsværdier bestemt ved Rietveld-metoden for høje.

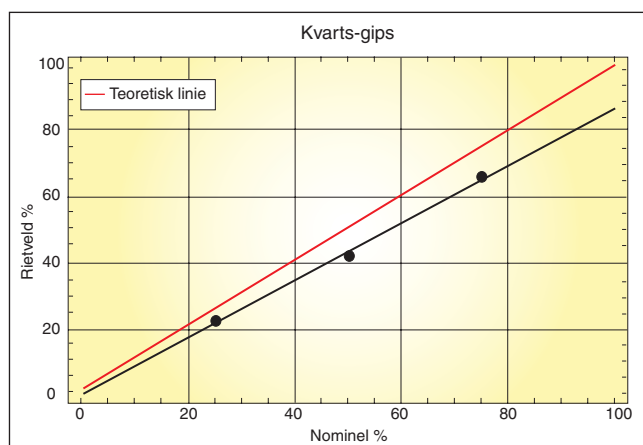
#### D: Kvarts - Gips

For kvarts-gips-blandingerne er forholdene anderledes. Her ses kvartsindholdet at være væsentligt lavere end det nominelle. Som det ses på figuren nedenfor, er sammenhængen mellem de nominelle kvartsprocenter og dem, der er fundet ved Rietveld-metoden, nogenlunde lineær, men kurven ligger langt under den teoretiske værdi, og der er her ikke parallelitet mellem den observerede og den teoretiske linje. I beregningerne indgår der en antagelse af, at gips viser foretrukken orientering efter 0 1 0.

#### Konklusion

Disse fire eksempler viser, at man for binære blandinger kan få en god lineær sammenhæng mellem nominelle værdier og værdier fra Rietveld-forfininger. I nogle tilfælde får man også relativt nøjagtige bestemmelser. Der er publikationer, der beretter om meget præcise bestemmelser af flerfasesystemer. Præcisionen afhænger blandt andet af, hvor god prøvetilberedningen og tællestatistikken er. Det bør endvidere bemærkes, at den præcision, hvormed indholdet af en fase kan bestemmes, aftager med antallet af faser i prøven.

Flere af de her anførte eksempler viser



Kvartsindholdet ses hér at være væsentligt lavere end det nominelle. (Grafik: UVH modificeret efter forfatterens forlæg)

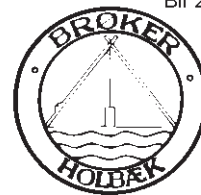
imidlertid, at man ikke uden videre kan regne med, at man ved Rietveld-metoden altid får korrekte resultater. Især ikke når én eller flere komponenter udviser foretrukken orientering som fx ved gips. Om end formålet her har været at beskrive en standardfri metode, bør det dog nævnes, at man kan forøge sikkerheden i analysen ved at tilføje en standardsubstans i kendt mængde. Tilsætning af en standard er en

### BRONDBORINGSFIRMAET BRØKER I.S.

Kontor og værksted: Telefon 59 44 04 06  
Spånnebæk 7, 4300 Holbæk.  
Fax 59 44 69 00

Thomas Brøker, privat 59 44 08 71  
Bil 21 42 38 71

Henrik Brøker, privat 59 43 09 94  
Bil 23 34 77 01



VORT SPECIALE ER:

BRONDBORING, rotations- og tørboring.

MILJØBORING, hulsneglsboring med kærneprøveudtagning.

REGENERERING af borerer.

PRØVEPUMPNING af borerer og kildepladsundersøgelser med avanceret elektronisk udstyr og EDB-behandling.

Vi forhandler GRUNDFOS pumper og vort veludstyrede værksted renoverer Grundfos' vandværkspumper.

Vi leverer og monterer underjordiske GLASFIBERPUMPEBRØNDE af eget fabrikat med udstyr i rustfrit stål tilpasset de aktuelle dimensioner.

nødvendighed, hvis man ønsker at kvantificere mængden af en amorf fase. Endvidere er det værd at nævne, at et ofte overset aspekt ved Rietveld-metoden er den ekstra sikkerhed, man opnår for den kvalitative analyse, når man også kvantitativt kan gøre rede for tilstedeværelsen af hver enkel fase i et multifasesystem.

*Forfatteren takker Ole Bjørnslev Nielsen, Charlotte Rasmussen og Anne Thoisen for godt samarbejde og for fri adgang til indsamlede data. Endvidere takker han Ulla V. Hjuler og Charlotte Rasmussen for hjælp til forbedring af præsentationen af billedmaterialet.*

#### Referencer:

- 1) Rietveld, H. M. (1967). "Line Profiles of Neutron Powder-Diffraction Peaks for Structure Refinement", *Acta Cryst.*, Vol. 22, 151- 152.
- 2) Rietveld, H. M. (1969). "A Profile Refinement Metod for Nuclear and Magnetic

*Structures", J. Appl. Cryst., Vol. 2, 65- 71.*  
3) Larson, A. C. and Von Dreele, R. B. (2001). *General Structure Analysis System (GSAS)*, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748.  
4) Scarlett, N. V. Y., Madsen, I. C., Cranswick, L. M. D., Lwin, T., Groleau, G., Stephenson, G., Aylmore, M. and Agron-Olshina, N. (2002). "Outcomes of the International Union of Crystallography Commission on Powder Diffraction Round Robin on Quantitative Phase Analysis: samples 2, 3, 4, synthetic bauxite, natural granodiorite and pharmaceuticals", *J. Appl. Cryst.* Vol.35, 383-400. ■

*Gipskrystal. Den ydre form af krystaller bevares normalt ved pulverisering. Derfor vil små gipskrystaller fortrinsvis lægge sig på den store, flade side i prøver til pulverdiffraktion. Det kaldes "foretrukken orientering". (Foto: Ole Johnsen, Geologisk Museum)*



## ■ Kort nyt

### Kondomer som klimahjælper

Den britiske tænketank *Optimum Population Trust* (OPT) har beregnet, at 33 kr. brugt på kondomer og p-piller i ulandene kan reducere CO<sub>2</sub>-udslippet med et ton, hvilket gør det til et langt billigere klimaindsatsområde end at investere i fx sol- og vindenergi. Ifølge tænketanken får man langt mere for pengene i form af CO<sub>2</sub>-reduktion, hvis i-landene investerer i familieplanlægning og gratis uddeling af præventionsmidler i udviklingslandene, end hvis tilsvarende beløb var blevet anvendt på alternative energikilder.

Ifølge OPT vil det koste 1.088 mia. kr. at reducere befolkningstilvæksten med 500 mio. frem til 2050 svarende til en CO<sub>2</sub>-reduktion på 34 gigaton. Til sammenligning vil det koste næsten fem trillioner kr. at opnå samme reduktion gennem grønne teknologier.

Verdens befolkning vokser i øjeblikket med 84 mio. mennesker om året, og ifølge FN vil Jordens befolkning vokse fra 6,8 mia. i dag til ca. 9 mia. i 2050.

Miljøstrateg ved OPT, David Burton, opfordrede politikerne til at sætte befolk-

ningstilvæksten på dagsordenen ved klimatopmødet i København, idet CO<sub>2</sub>-udslippets størrelse i stor udstrækning afhænger af Verdens befolknings størrelse.

David Burton fremhæver Iran som et godt eksempel trods det despotiske og brutale muslimske teokrati, der styrer landet. På ti år har man stoppet befolkningstilvæksten i Iran ved at undervise nygifte par, således at gennemsnittet i dag er to fødte børn pr. kvinde.

OPT, som bl.a. støttes af profiler som David Attenborough, der i mange år stod bag legendariske naturudsendelser på BBC, opfordrer via dets hjemmeside [www.popoffs.com](http://www.popoffs.com) enkeltpersoner og virksomheder til at beregne deres CO<sub>2</sub>-aftryk og donere penge til prævention og familieplanlægning i ulandene.

JP/SLJ

### Enge og moser forsvinder

Enge bliver i stigende grad pløjet op, og flere og flere moser bliver fyldt op med jord af landmænd, som ikke overholder naturfredningslovgivningen. Danmarks Na-

turfredningsforening er på vej med omkring 250 sager om ødelagt natur alene i Faaborg-Midtfyn kommune.

Foreningens direktør René la Cour Sell er af den opfattelse, at der i stort set hver eneste kommune i Danmark kan føres sager, hvor landmænd har overtrådt naturfredningsbestemmelserne.

Ved at sammenligne gamle luftfotos med nyere overblikkort er det lykkedes foreningen at finde sagerne om overtrædelse af naturbeskyttelsesloven i Faaborg-Midtfyn kommune.

Ritzau/SLJ

### Jordskælv i Argentina

Et jordskælv målt til 6,1 på Richter-skalaen rystede 16. november det nordlige Argentina nær grænsen til Chile og Bolivia ifølge USA's Geologiske Overvågning (USGS).

Skælvet ramte dele af Andesbjergene omkring 190 km nordvest for San Salvador de Jujuy. Der var ikke umiddelbart meldinger om hverken ødelæggelser eller tilskadekomne.

AFP/SLJ ■