

SHORT LECTURES

Monday, June 14

SL1

Possibilities of sulphides prediction stability to weathering from the Rietveld analysis

MOŽNOSTI PROGNOZY STABILITY SULFIDŮ VŮČI ZVĚTRÁVÁNÍ Z PARAMETRŮ ZÍSKANÝCH RIETVELDOVOU METODOU

František Eichler

Švermova 268/76, CZ-460 10 Liberec 10 – Františkov, Česká republika,
eichler@geow.cz, www.geow.cz

Pro geochemické modelování procesu zvětrávání sulfidů byly zjišťovány distribuce a vazby majoritních, minoritních a stopových prvků na majoritní, minoritní a akcesorické horninotvorné minerály. K tomuto byly využity metody optické mikroskopie k zjištění homogenity sulfidů, rentgenové fluorescenční analýzy ke stanovení koncentrací chemických prvků a zejména rentgenové práškové difrakční analýzy ke stanovení kvalitativního složení sulfidů a Rietveldovy analýzy ke kvantitativnímu stanovení složení sulfidů a porovnání struktury analyzovaných vzorků s publikovanými údaji. Výsledky studia preparátů optickou mikroskopií, rentgenové fluorescenční analýzy, rentgenové práškové difrakční analýzy pak byly využity k výběru systému reakcí z geochemické databáze použitých programových systémů a to podle typu vazby chemických prvků na horninotvorné minerály, tj. chemická vazba ve struktuře minerálu (tj. izomorfní zastupování, iontově výměnné chemické reakce a chemické reakce při určeném pH a Eh), vazba na heterogenní příměsi (tj. plynové, kapalinové anebo pevné inkluze a jejich stabilita či rozpouštění při určeném pH a Eh) či fyzikálně chemické vazby (tj. sorpčně-desorpční reakce při určeném pH a Eh).

Jako příklad byly vybrány sulfidy s převahou pyritu a markazitu z dolu Jiří (Sokolovská uhelná a.s.) a to konkrétně z uhelné slaje, krystaly vzniklé v souvislosti s vulkanickou činností a uložené v zvětralé žule, framboidy vzniklé v souvislosti s vulkanickou činností a uložené v dolomitických vrstvách a sulfidy ze stěny pukliny náležící k systému tektonických poruch Podkrušnohorského zlomového pásma. Porovnání změn krystalové struktury minerálů z vybraných vzorků sulfidů a kvantitativní fázové složení vzorků bylo stanoveno Rietveldovou metodou programem *DBWS-9411* (Young et al. 1995). Výpočtem byly upřesněny počáteční parametry rentgenového práškového diagramu (tj. posun nulové pozice detektoru goniometru, posun roviny držáku vzorku od středu goniometru, koeficienty profilové funkce difrakčních píků, koeficienty polynomické funkce pro aproximaci průběhu pozadí difraktogramu, škálový faktor, koeficienty funkce pro korekci vlivu textury práškového preparátu na intenzitu difrakčních píků). Tvar difrakčních píků byl aproximován pseudo-Voigtovou profilovou funkcí (Hastings et al. 1984) s korekcí asymetrie (Rietveld 1969). Vliv textury práškového preparátu na intenzitu difrakčních

píků byl poopraven March-Dollasovou funkcí (March 1932, Dollase 1986). Fixními parametry byly počáteční strukturní parametry (mřížkové parametry, atomové souřadnice, okupační faktory atomů, teplotní izotropní faktory atomů) křemene SiO₂ (Will et al. 1988) pyritu FeS₂ (Sasaki et al. 1994) a markazitu FeS₂ (Johnson et al. 1995). Změny krystalové struktury minerálů v analyzovaných vzorcích oproti publikovaným strukturním parametrům byly posuzovány vzájemným porovnáním kritérií úspěšnosti výpočtu Rietveldovou metodou R_p , R_{wp} , R_{exp} , S , D a R_{Bragg} . Po upřesnění počáteční parametrů rentgenového práškového diagramu byl proveden pokus i o upřesnění počátečních strukturních parametrů pyritu a markazitu.

- Makroskopickým studiem vzorků, optickou mikroskopií, rentgenové fluorescenční analýzou a rentgenovou práškovou difrakční analýzou bylo zjištěno:
- Makroskopicky a mikroskopicky z nábrusů bylo zřejmé, že vzorky sulfidů byly složeny z jemnozrnného sulfidu, hrubozrnného sulfidu, částečně idiomorfne omezených krystalů pyritu a markazitu a framboidů.
- Rietveldovou metodou bylo stanoveno množství markazitu a pyritu. Porovnáním změn koncentrací markazitu a pyritu s výsledky stanovení koncentrací chemických prvků rentgenovou fluorescenční analýzou pak bylo usuzováno o vazbě Fe, S a As na uvedené sulfidy.
- Porovnání změny krystalové struktury minerálů v analyzovaných vzorcích oproti publikovaným strukturním parametrům nebylo jednoznačně interpretovatelné. To lze vysvětlit proměnlivým zastoupením pyritu a markazitu a v návaznosti na to i rozdílnou intenzitou difrakcí.
- Výsledky pokusu o upřesnění atomových souřadnic a okupačních faktorů atomů Fe, S a As Rietveldovou metodou nebyly jednoznačné. To lze vysvětlit přítomností více geneticky odlišných typů pyritu a markazitu, projevujících se morfologicky jako jemnozrnný sulfid, hrubozrnný sulfid, částečně idiomorfne omezené krystaly pyritu a markazitu a framboidy.

Pro geochemické modelování procesu zvětrávání sulfidů bylo použitelným výsledkem rentgenové práškové difrakční analýzy a Rietveldovy metody stanovení



koncentrací pyritu a markazitu. Další výsledky jako uspořádanost-neuspořádanost struktura a poměr zastoupení Fe a S ve struktuře pyritu a markazitu, které ovlivňují především kinetiku chemických reakcí při zvětrávání sulfidů a jejich termodynamickou stabilitu, nebyly dostatečně přesné a věrohodné, a tudíž pro geochemické modelování nebyly použitelné.

Literatura

Dollase W. A. (1986): Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: Application of the March model., *J. Appl. Cryst.*, **19**, 267-272.

Hastings J. B., Thomlinson W., Cox D. E. (1984): Synchrotron X-ray powder diffraction., *J. Appl. Cryst.*, **17**, 85-89.

Johnson N. E., Pollack S. S., Frommell E. W., Eldredge P. A. (1995): Powder diffraction analysis of an interstratified marcasite/pyrite structure., *Powder Diffraction*, **10**(3), 198-203.

March A. (1932): Mathematische Theorie der Regelung nach Korngestalt bei affiner Deformation., *Z. Kristallogr.*, **81**, 285-297.

Rietveld H. M. (1969): A profile-refinement method for nuclear and magnetic structures., *J. Appl. Cryst.*, **2**, 65-71.

Sasaki K., Kono H., Inagaki M. (1994): Structure strain in pyrite evaluated by X-ray powder diffraction., *J. Mater. Sci.*, **29**, 1666-1669.

Will G., Bellotto M., Parrish W., Hart M. (1988): Crystal structures of quartz and magnesium germanate by profile analysis of synchrotron-radiation high-resolution powder data., *J. Appl. Cryst.*, **21**, 182-1991.

Young R. A., Sakthivel A., Moss T. S., Paiva-Santos C. O. (1995): DBWS-9411, an Upgrade of the DBWS*. * Programs for Rietveld Refinement with PC and Mainframe Computers., *J. Appl. Cryst.*, **28**, 366-367.

Young R. A., Sakthivel A., Moss T. S., Paiva-Santos C. O. (1995): DBWS-9411, an Upgrade of the DBWS*. * Programs for Rietveld Refinement with PC and Mainframe Computers., *J. Appl. Cryst.*, **28**, 366-367.

SL2

CHANGES IN PHASE COMPOSITION OF $\text{NaAlH}_4 + \text{FeCl}_2$ COMPLEX HYDRIDE EXPOSED TO AIR

P. Roupcová^{1,2}, O. Schneeweiss¹

¹Institute of Physics of Materials, Academy of Sciences of Czech Republic v.v.i., Žitkova 22, 616 62 Brno, Czech Republic

²Institute of Material Science and Engineering, Faculty of Mechanical Engineering, Brno University of Technology, Technická 2, 616 69 Brno, Czech Republic, roupcova@ipm.cz

Keywords: Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction, hydrogen absorbing materials

Abstract

Phase composition in AlNaH_4 doped by FeCl_2 was studied by Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction and stabilities in Ar and air are compared. The results show that the hydride disappeared during the exposition to air. The major sodium alanate hydride is trapping gaseous impurities and transformed to the Na_2CO_3 and $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Introduction

Alanate hydride (AlNaH_4) is an important industrial material with outstanding physical and chemical properties. AlNaH_4 can be used as a re-hydrogenated as well as an environmental friendly material. Owing to their high storage capacity and relatively low temperature of recharging, AlNaH_4 -based complex hydride have been widely applied in hydrogen tank, fuel cells, MH battery, etc. [1-3] Additives of transition metal moderate the working temperature; kinetics of dehydrogenation and do not changed the hydrogen storage capacity [1-3]. The capacity of AlNaH_4 catalyst by 5 mol. % FeCl_2 is 4.65 wt. % (1st thermolysis) and 2.13 wt. % (2nd thermolysis) [1, 2]. Thermal decomposition of this material is work at around 100°C and hydrogenation at

$120^\circ\text{C}/150$ bar of H_2 . Iron ions observed by Mössbauer spectroscopy explained role of doping $\text{Fe}(\text{OEt})_2$ which formed the nanoscales particles and transformed into Fe-Al-alloy during the re-hydrogenation steps [2]. Three types of synthesis are commonly used for the metal doping: (i) ball-milling or wet chemical reaction presynthesized metal and hydride, (ii) ball-milling of precursors under the hydrogen, (iii) the telemetrically monitored process of ball-milling, hydrogenation, and doped by metal [4].

In this paper we compare properties of dry milled AlNaH_4 and 2 mol % $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ powders in argon atmosphere and in air.

Experimental details

The complex hydride sample was mixed by dry milling of commercial pure AlNaH_4 (Alfa Aesar) and 2 mol % $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ powders in argon atmosphere and in air. After the milling in Ar the powder was sealed in a plastic bag capsule filled by Ar.

The X-ray diffraction (XRD) and Mössbauer spectroscopy (MS) were applied for characterization of the structure of the as-prepared (before milling) powder, and after 0.5; 1 and 2.5 hours of milling in a protective (Ar) or in ambient atmospheres. XRD was carried out using X'Pert diffractometer and $\text{CoK}\alpha$ radiation with qualitative analysis by HighScore® software and the JCPDS PDF-4