Budapest Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

1111 Budapest, Szent Gellért tér 4.

Kutatási beszámoló

Szigetelőpapírok pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálata és elektronsugaras mikroanalízise

1. A kutatás célja

Az utóbbi néhány évben az olajpapír szigetelésű nagyfeszültségű transzformátoroknál számos olyan meghibásodást tapasztaltak, amelyet valószínűleg rézszulfid (Cu_2S) filmképződés okozott annak ellenére, hogy az olaj megfelelt a szabványok által előírt korrozív kén vizsgálatoknak. A rézszulfid képződésének mechanizmusa még nem ismert. Feltehetően a korrozív és potenciálisan korrozív kénvegyületek az olajban reakcióba lépnek a rézzel, s az így képződött félvezető rézszulfid filmréteg kirakódhat a rézvezetőn és a szigetelőpapíron egyaránt, valamint bediffundálhat magába a szigetelőpapírba is, ezáltal csökkentve az átütési szilárdságot és a részleges kisülés begyújtási feszültségét.

A félvezető réz-szulfid réteg keletkezési körülményeinek megismerése érdekében az Ovit ZRt. Vegyi Laboratóriuma - a CIGRE A2-32.01-es munkabizottsága által ajánlott tesztmódszer szerint - az üzemi körülményeket modellező kísérletekben, különböző típusú és gyártótól származó magyar transzformátorokban használt olajokban reprodukálta a rézszulfid képződést. A vizsgálat során szigetelőpapírral bevont rézlemezt 15 ml olajjal teli headspace fiolába merítettek és oxigén jelenlétében, lezárva, 3 napig 150 °C-on termosztálva tartottak. Az elszíneződött rézfelület (sötét szürke, barna, áttetsző fekete) már szemmel láthatóan is mutatta a réz-szulfid keletkezését.

A BME Szervetlen és Analitikai Tanszékén a laboratóriumi kísérletekben használt szigetelőpapírok vizsgálata történt pásztázó elektronmikroszkóppal. A vizsgálatok során a különböző olajokban kezelt papírokon kirakódott vékony filmekről megfelelő nagyításban (50-500x) képeket készítettünk (SEM), majd a filmek több pontjáról ill. kisebb területéről mintát véve elektronsugaras mikroanalízissel (EDX) megállapítottuk a lerakódások elemi összetételét.

2. Mintaelőkészítés:

A kutatás során16 db, felületén szilárd lerakódásokat tartalmazó papírmintát vizsgáltam (jelölésük: M1-M16). Refernciaként 4 db tiszta, lerakódásoktól mentes papírmintát is készítettem oly módon, hogy a fenti 16 minta közül 4 db-ot kiválasztottam, és ezek szennyeződéstől mentes részét vizsgáltam (jelölés: P1, P5, P8, P13, az M1, M5, M8, M13 mintákból kivágva)

A papírmintákat a kapott állapotban vizsgáltam (mérés előtt a felületüket nem vontam be a pásztázó elektronmikroszkópos felvételeknél szokásos elektromosan vezető fémréteggel). A minták egy-egy jellemző (szilárd lerakódásokat tartalmazó) részéből kb.1x1 cm-es darabot kivágtam, majd ezeket a darabokat mindkét oldalán tapadó, előzőleg alumínium mintatartóra felragasztott,elektromosan vezető szénszalagon rögzítettem. Egyéb mintaelőkészítés nem volt szükséges (pl. arany réteggel való bevonás), mivel a méréseket végeztem, és itt a mintatér gáztartalma meggátolta a minták elektromos töltődését.

3. Vizsgálatok:

3.1 Pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálat (SEM – Scanning Electron Microscopy):

A mintákról kis vákuum (LV - Low Vacuum) üzemódban visszaszórt elektron (BSE – Back-Scattered Electron) detektort használva készítettem felvételeket. A BSE detektor esetén a jelintenzitás arányos a vizsgált terület átlagos rendszámával - minél világosabb a kép, annál nagyobb az átlagos rendszám. Kis vákuum üzemmódban a mintatérben maradt levegő (kb.30-40 Pa nyomás) ionizációja következtében keletkezett különböző ionok, elvezetvén a minta felületéről a becsapódott elektronokat, meggátolják az elektromosan nem vezető minta feltöltődését, s így megfelelő minőségű kép készíthető.

3.2. Elektronsugaras mikroanalízis (EDX – Energy Dispersive X-ray spectroscopy):

A pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálat során a kapott képen több ponton vagy területen végeztem elemzést. A mérés során meghatároztam az adott pont vagy terület összetételét, melyet atomszázalékban adtam meg. Az egyes elemek jelenlétét 0,1 % felett tekinthetjük szignifikánsnak.

4. A mérési eredmények értékelése:

Minden mintáról (M1–M16) és referencia mintáról (P1-P13) egy-egy elektronmikroszkópos felvételt mutatok be (1-22. ábrák), melyeken megfelelő nagyításban (50-00x) jól láthatók a papírra kirakódott szilárd szennyződések. Az ábrákon piros számozott négyzetek ill. keresztek jelölik az összetétel meghatározás (EDX mérés) mintavételi helyeit. Az összetétel meghatározás eredményeit táblázatokban foglaltam össze (1-22. táblázat). A táblázatok oszlopai az egyes mintavételi helyeknek felelnek meg. A táblázatok sorai az egyes mintavételi pontokban az elemek atomszázalékos arányát mutatják. Minden mintánál átlagösszetételt és szórást számoltam.

A referenciaként vizsgált tiszta P1, P5, P8, P13 papírminták 99 %-ban szénből és oxigénből (cellulóz , szerves alapú ragsztó) állnak, ezen kívül 0,1 atom %-ot meghaladó mennyiségben csak az alumínium (Al) fordul elő, amelynek jele származhat az alumínium mintatartó detektorba jutó szórt sugárzásából. Egy mintát (P1) leszámítva csak a 0,1 atom %-os határ alatt található még néhány elem (Na, Mg, Si, P, Cl, K, Ca), közöttük a vizsgálataink szempontjából érdekes kén (S) és réz (Cu) is. A referenciaminták szén-oxigén aránya viszonylag nagy eltérést mutatott, a szén-tartalom 59-67 % között , az oxigén-tartalom 31-39 % között változott. Erre ilyen kevés minta elemzése alapján magyarázatot nem tudunk adni, viszont a kutatás szempontjából érdekes réz és kén-tartalommal ez a változás semmilyen összefüggésbe nem hozható.

Az M1-M16 mintákon található szilárd anyag morfológiája nagy hasonlóságot mutat: a vékony felületi réteg bár tagolt, de egybefüggő, megdermedt üvegre emlékeztető sima felületű bevonat. Sok mintánál ezen a felületen elszórva kis méretű nagyon világos (fehér) szemcsék láthatók. A visszaszórt elektron detektorral készült képen ez arra utal, hogy a szemcséket alkotó atomok rendszáma jóval nagyobb, mint az őket körölvevő egybefüggő rétegé. Az elektronmikroszkópos képen látottakat alátámasztják az elemanalízis eredményei: a világos szemcsék réz-tartalma viszonylag magas, ugyanakkor kén szinte egyátalán nem található bennük. További jellemző adat, hogy a szemcséken mért oxigén-tartalom jelentősen kisebb, mint a szemcsék környezetében mérhető. Fentiek alapján a világos szemcsék nagy valószínűséggel réz szemcsék. Mivel ezek a rézszemcsék nem az átlagösszetételt képviselik, ezért ezeket nem vettük figyelembe az átlagösszetétel számításánál. A réz szemcséknek megfelelő kiugró összetételű mérési pontokat szürke háttérrel jelöltük a mérési eredményeket bemutató táblázatokban. Mivel a rézszemcsék eloszlása a mintákban nem volt egyenletes, ez jelentősen hozzájárulhatott a minták összetételének inhomogenitásához.

Az M1-M16 minták jellemző, üvegszerű szennyeződéseinek elemanalízise alapján a mintákat két csoportra oszthatjuk. Az egyik csoportot azok a minták alkotják, amelyeknél a szennyező réteg kén-tartalma elhanyagolható (nem éri el a 0.1 atom%-ot), ugyanakkor réz, bár csak kis mennyiségben (néhány tized %) található bennük (M5-9, M12, M14, M16). Ez a réz-tartalom nem kén vegyület formájában van jelen, származhat a nagyon apró világos szemcsékből.

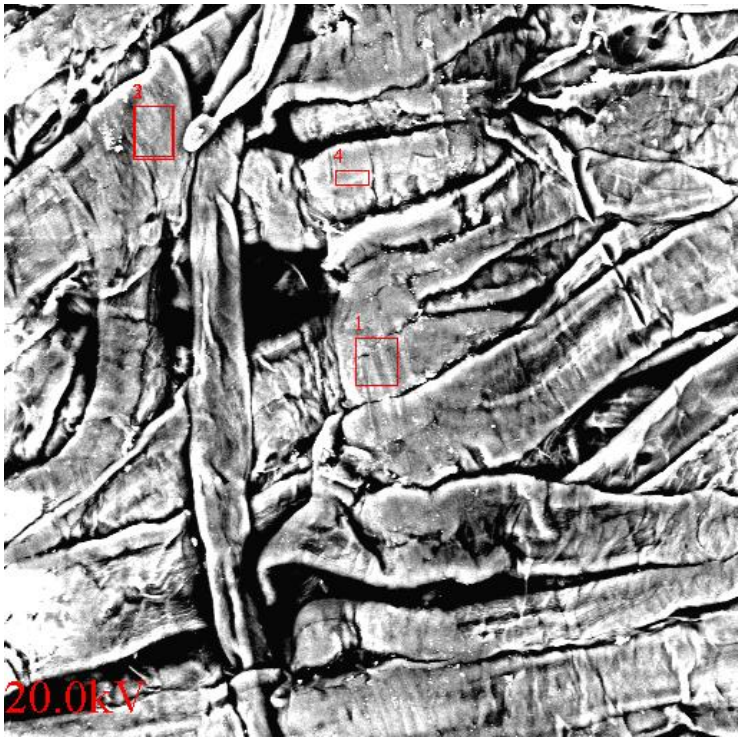
Az M1-M16 minták másik csoportját azok a papírok alkotják, amelyeken szennyező réteg már számottevő (min. 1 atom %) mennyiségben tartalmaz ként (M1-4, M10-11, M13, M15). Ezen mintákban

a réz mennyisége is jóval nagyobb (2-12 %), mint az előző csoportnál. Feltételezhetjük, hogy itt réz-szulfid kiválás történt. Ha megnézzük a minták réz-kén atomi arányát annak értéke 2.1-3 között változik, vagyis minden esetben nagyobb a feltételezhetően jelenlévő Cu_2S molekulaképletű réz(I)-szulfidban számítható 2-es értéknél. Az eltérést szintén a szennyező rétegben egyenetlenül és különböző méretben jelenlévő magas réz-tartalmú szemcsék okozhatják.

Budapest, 2012. 12. 12.

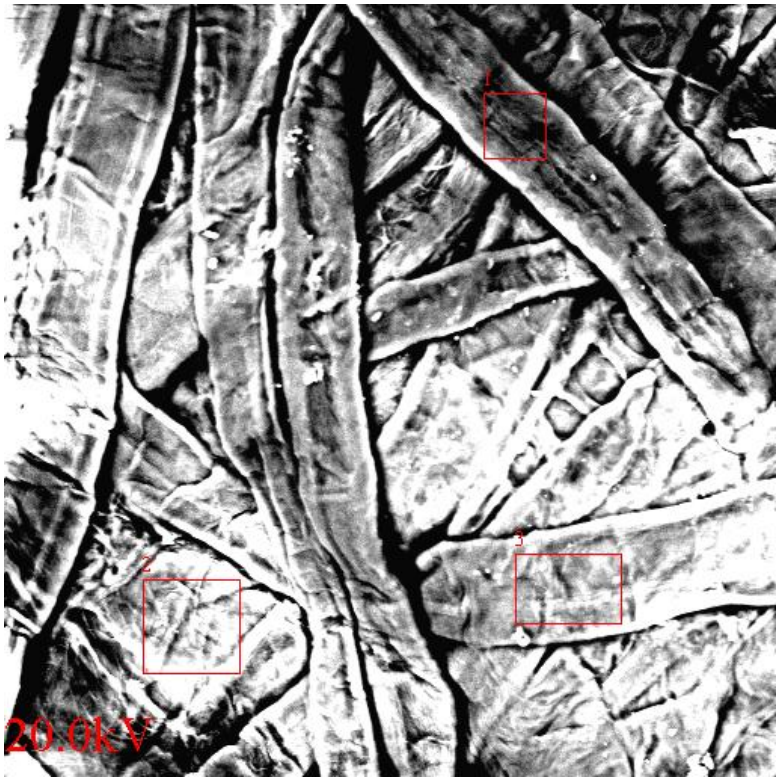
Dr. Koczka Béla

1. **ábra. P1 referencia minta SEM felvétele 500x nagyításban, bejelölve rajta az EDX mérés mintavételi területei**



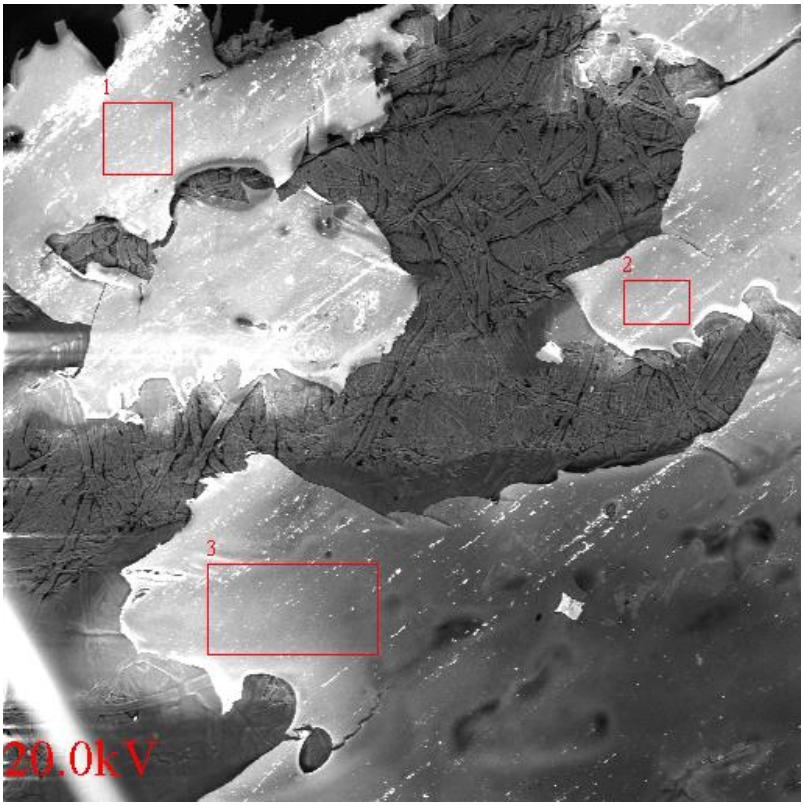
2. **ábra. P5 referencia minta SEM felvétele 500x nagyításban, bejelölve rajta az EDX mérés mintavételi területei**

3. ábra. P8 referencia minta SEM felvétele 500x nagyításban, bejelölve rajta az EDX mérés mintavételi területei

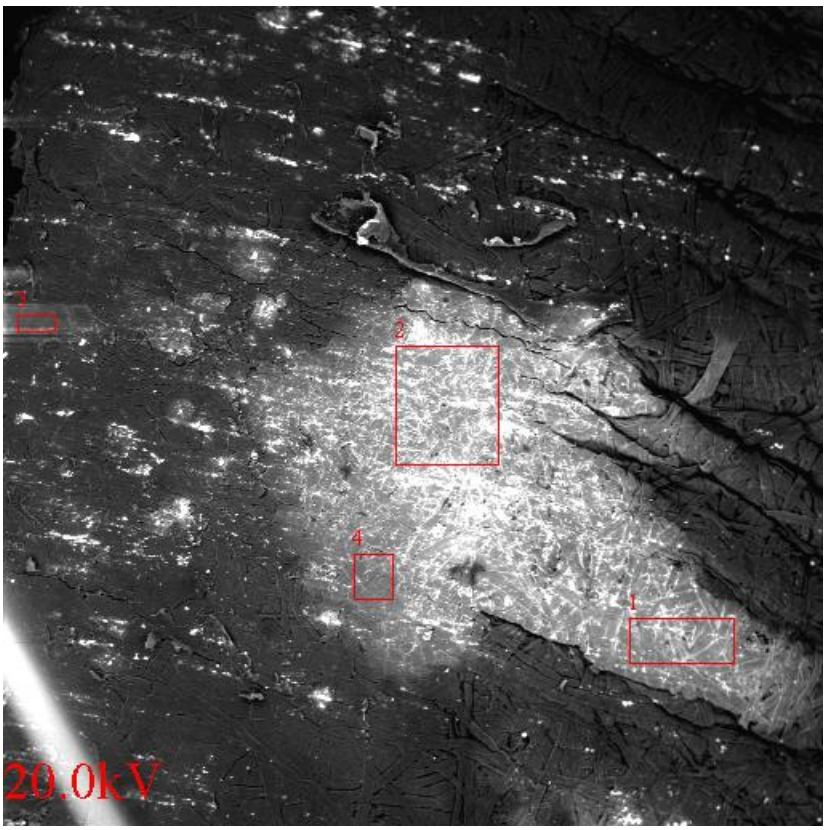


4. ábra. P13 referencia minta SEM felvétele 500x nagyításban, bejelölve rajta az EDX mérés mintavételi területei

5. ábra. M1 minta SEM felvétele 50x nagyításban, bejelölve rajta az EDX mérés mintavételi területei

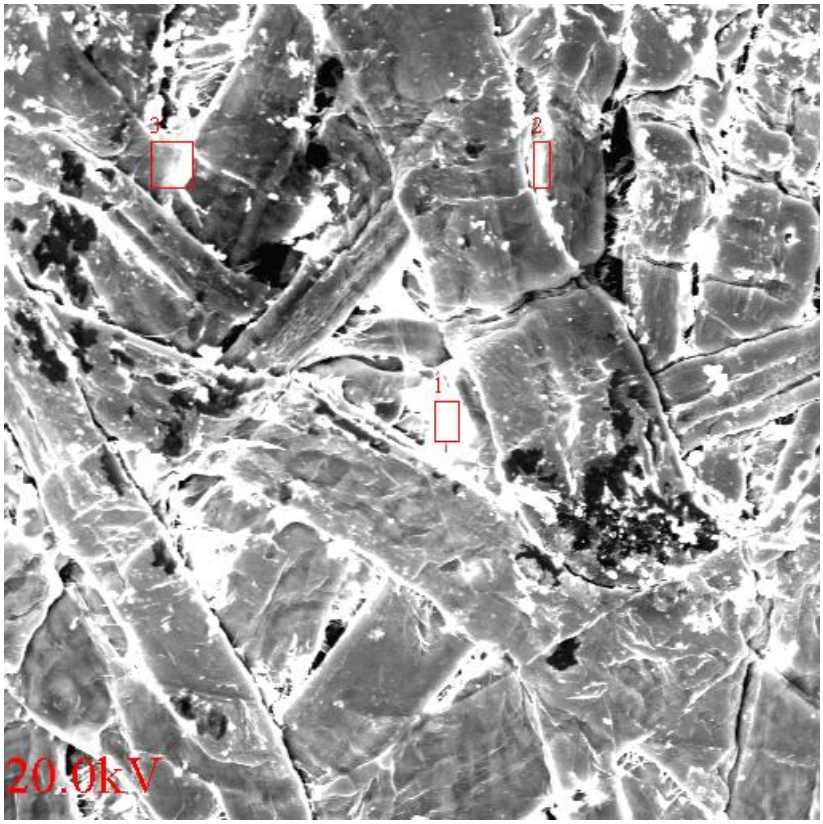


6. ábra. M2 minta SEM felvétele 50x nagyításban, bejelölve rajta az EDX mérés mintavételi területei

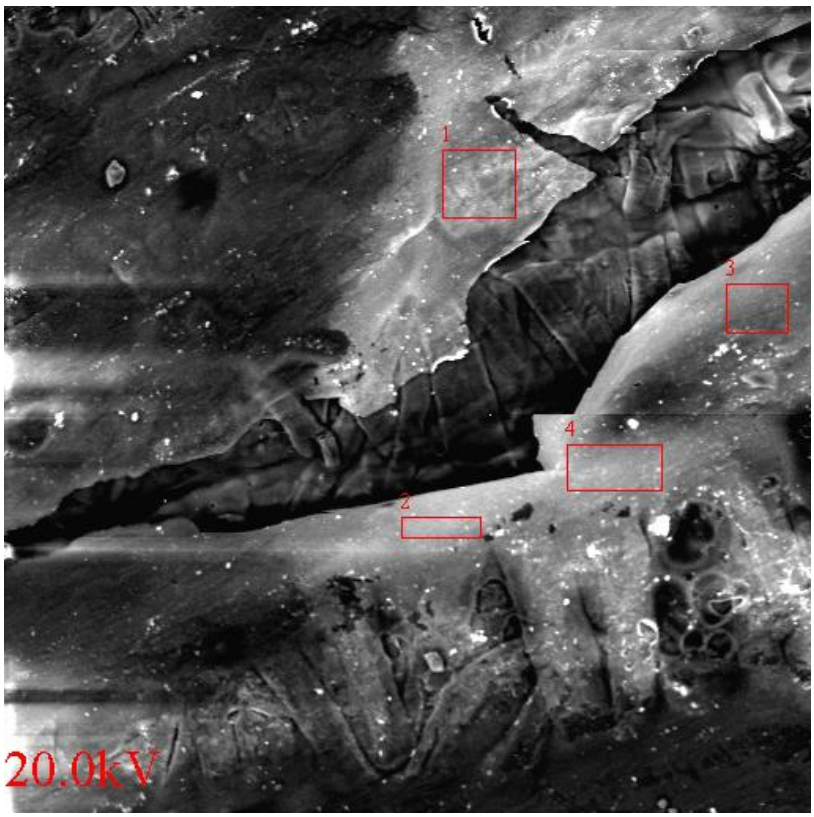


SEM felvétel az EDX mérés mintavételi pontjaival (50x nagyítás)

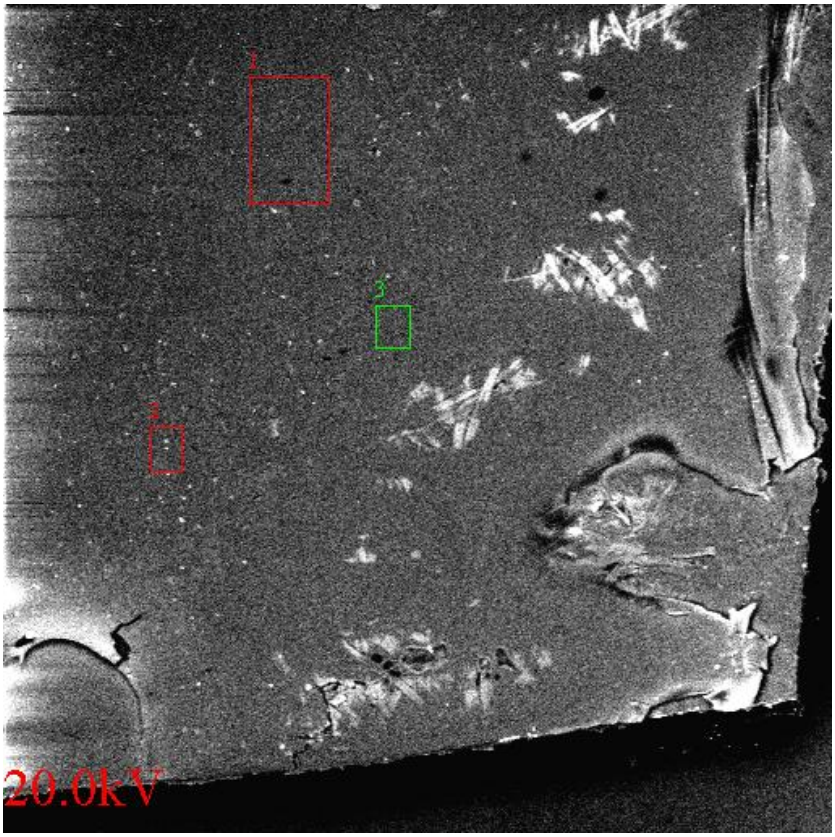
7. ábra. M3 minta SEM felvétele 500x nagyításban, bejelölve rajta az EDX mérés mintavételi területei



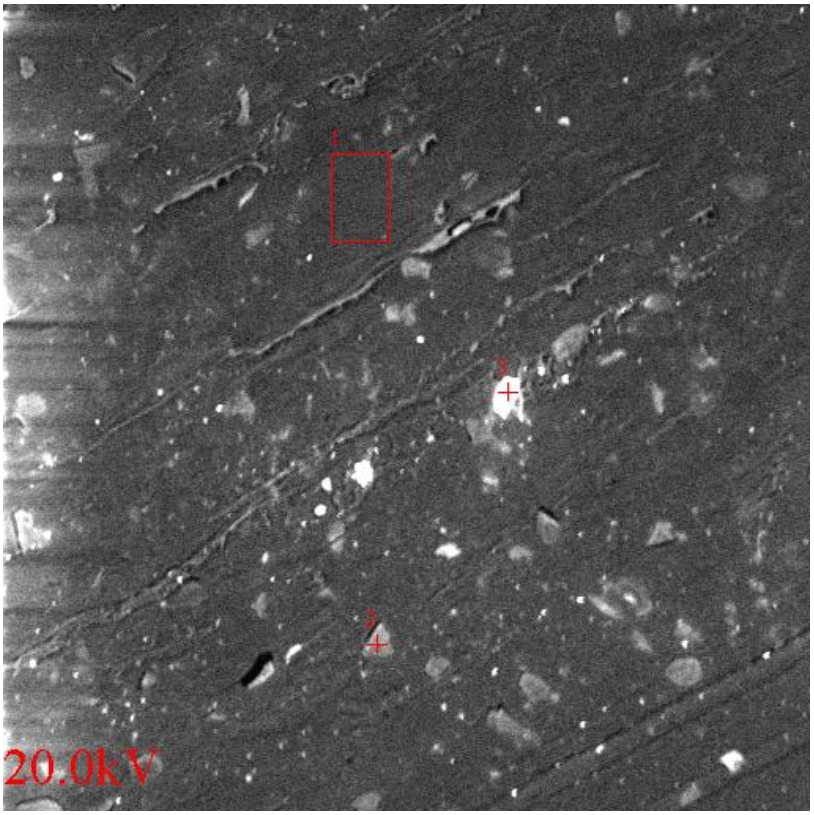
8. ábra. M4 minta SEM felvétele 200x nagyításban, bejelölve rajta az EDX mérés mintavételi területei



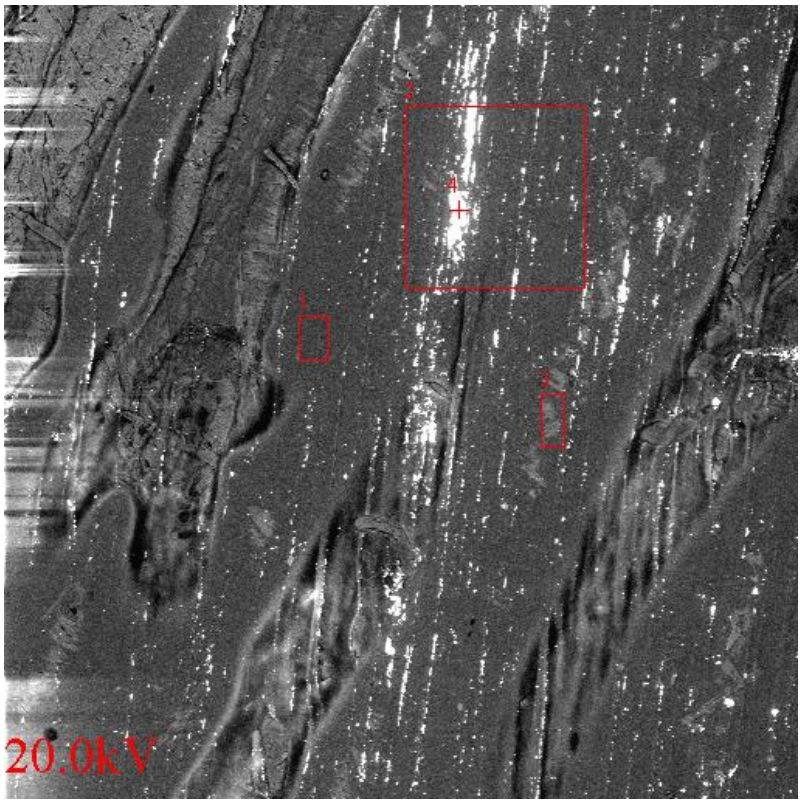
9. ábra. M5 minta SEM felvétele 50x nagyításban, bejelölve rajta az EDX mérés mintavételi területei



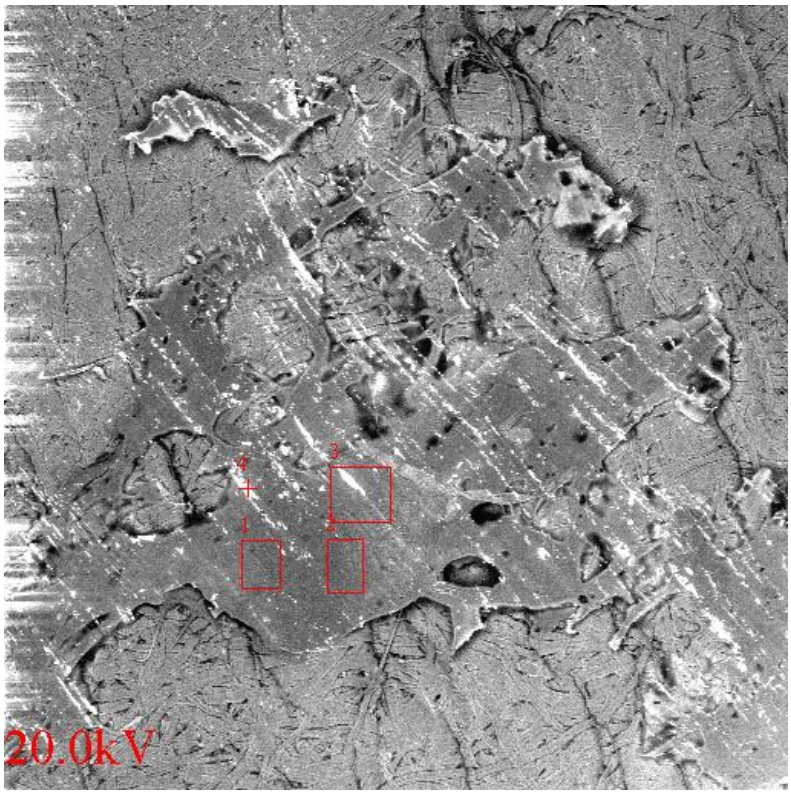
10. ábra. M5 minta SEM felvétele 200x nagyításban, bejelölve rajta az EDX mérés mintavételi területei



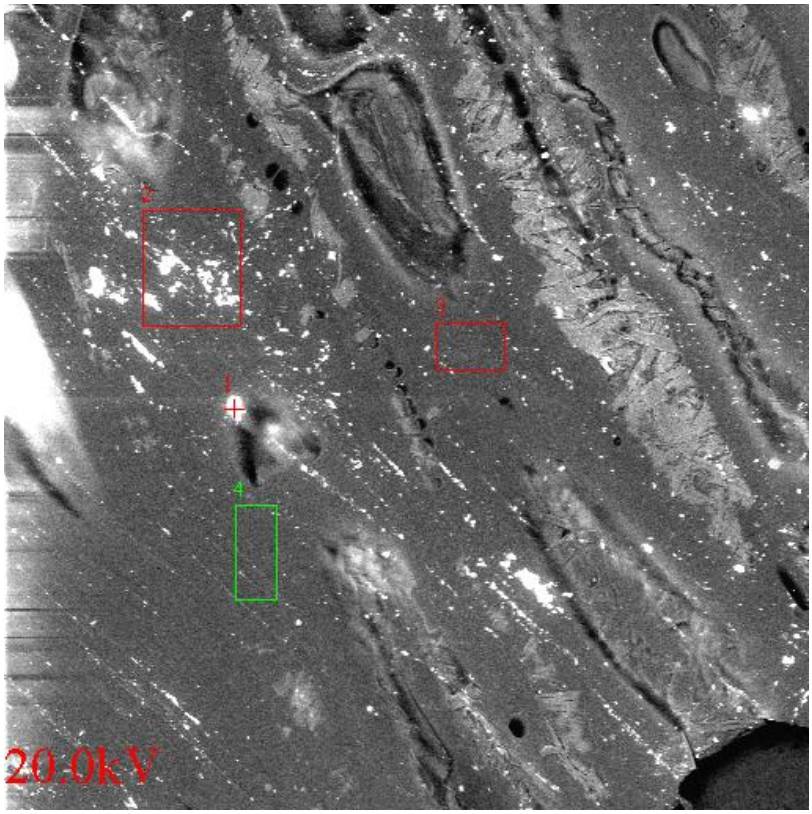
11. ábra. M6 minta SEM felvétele 450x nagyításban, bejelölve rajta az EDX mérés mintavételi területei



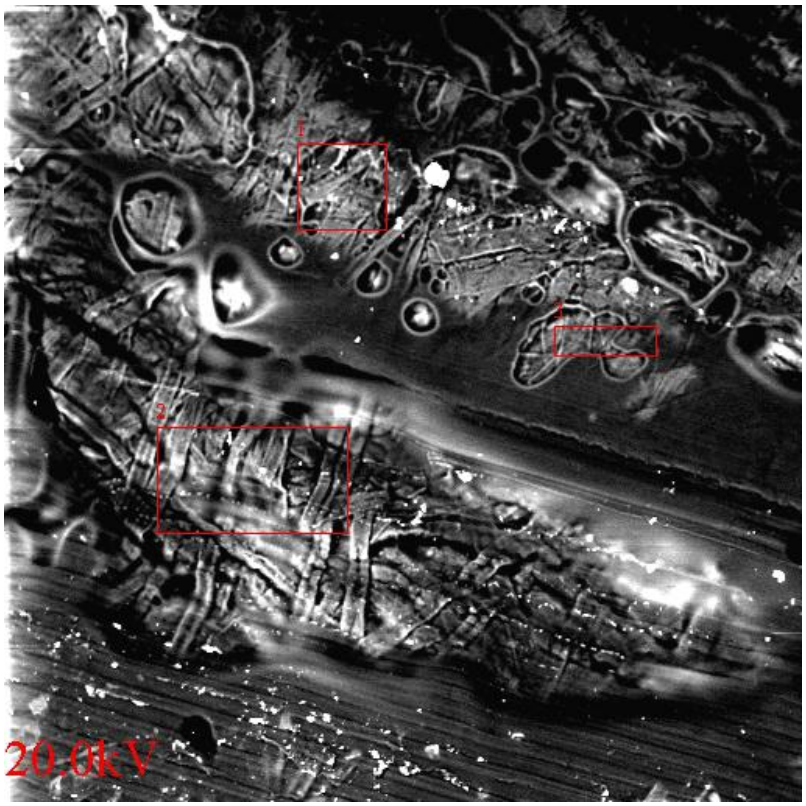
12. ábra. M7 minta SEM felvétele 50x nagyításban, bejelölve rajta az EDX mérés mintavételi területei



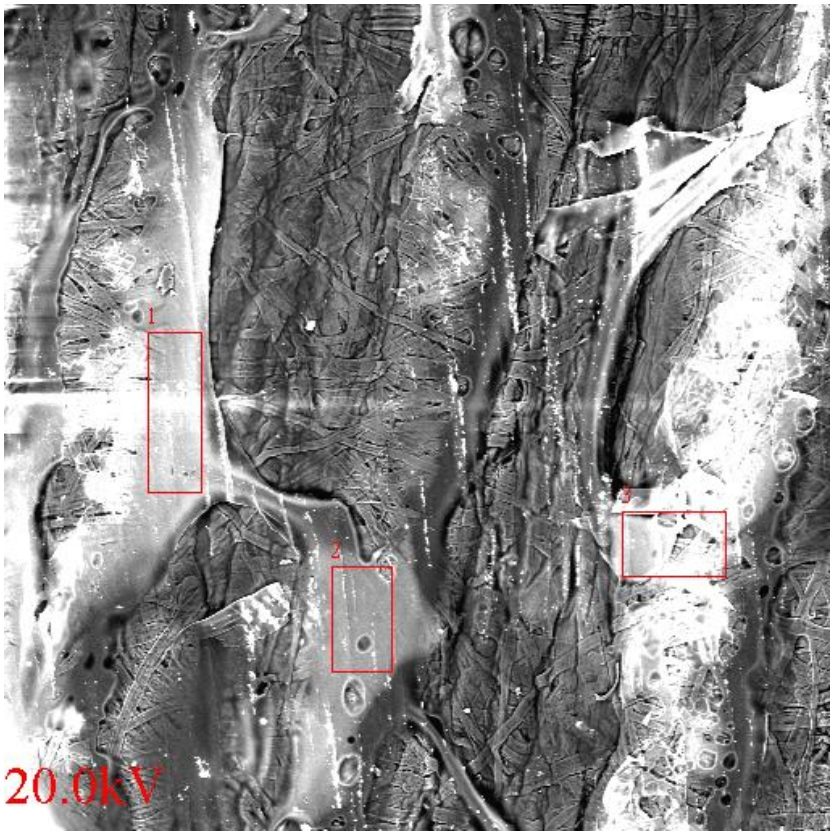
13. ábra. M8 minta SEM felvétele 50x nagyításban, bejelölve rajta az EDX mérés mintavételi területei



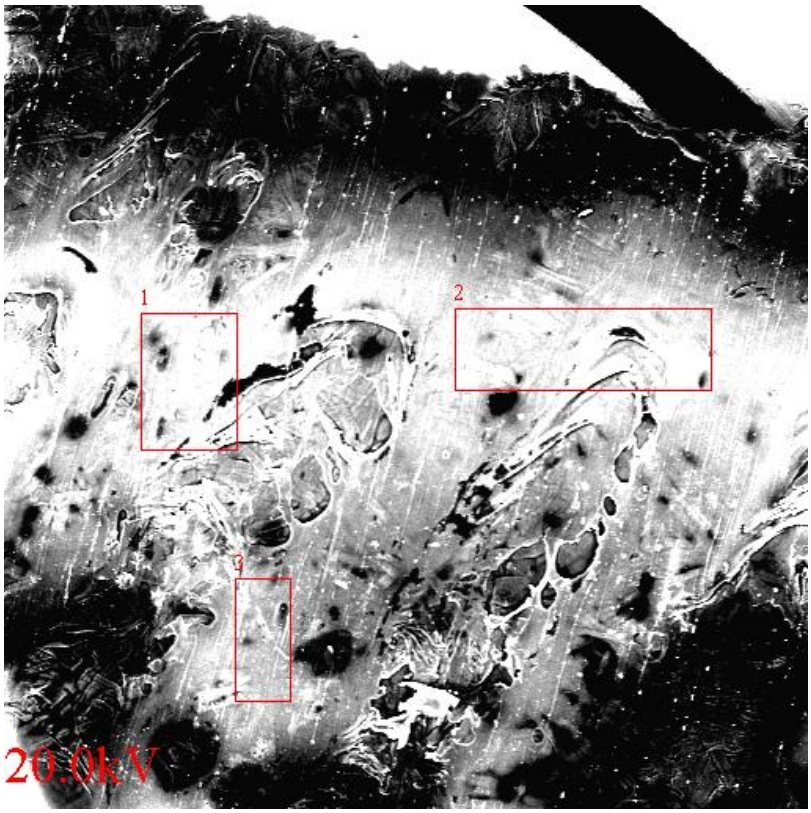
14. ábra. M9 minta SEM felvétele 100x nagyításban, bejelölve rajta az EDX mérés mintavételi területei



15. ábra. M10 minta SEM felvétele 50x nagyításban, bejelölve rajta az EDX mérés mintavételi területei

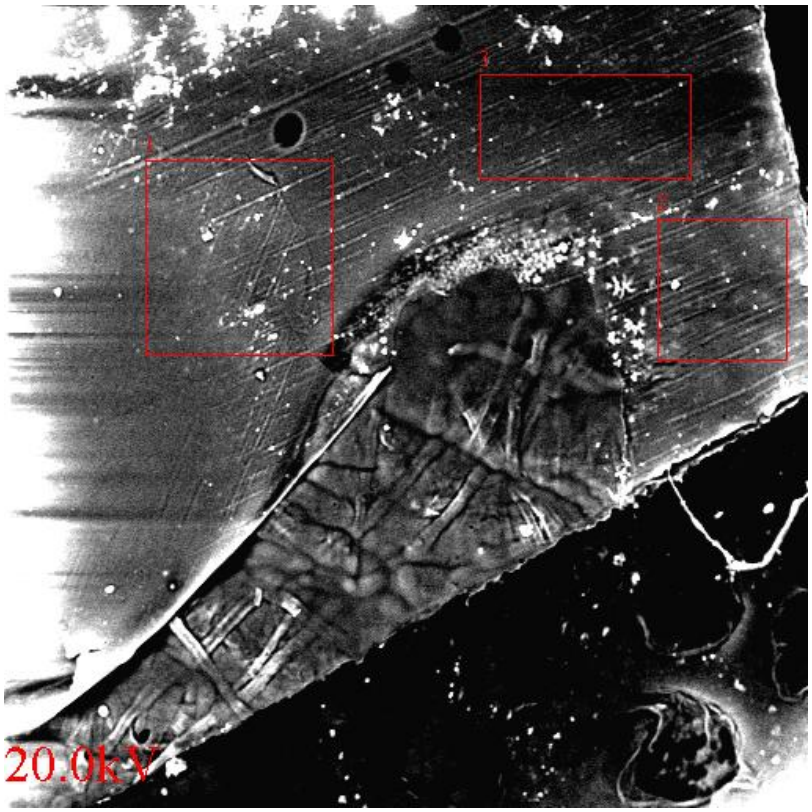


16. ábra. M11 minta SEM felvétele 50x nagyításban, bejelölve rajta az EDX mérés mintavételi területei

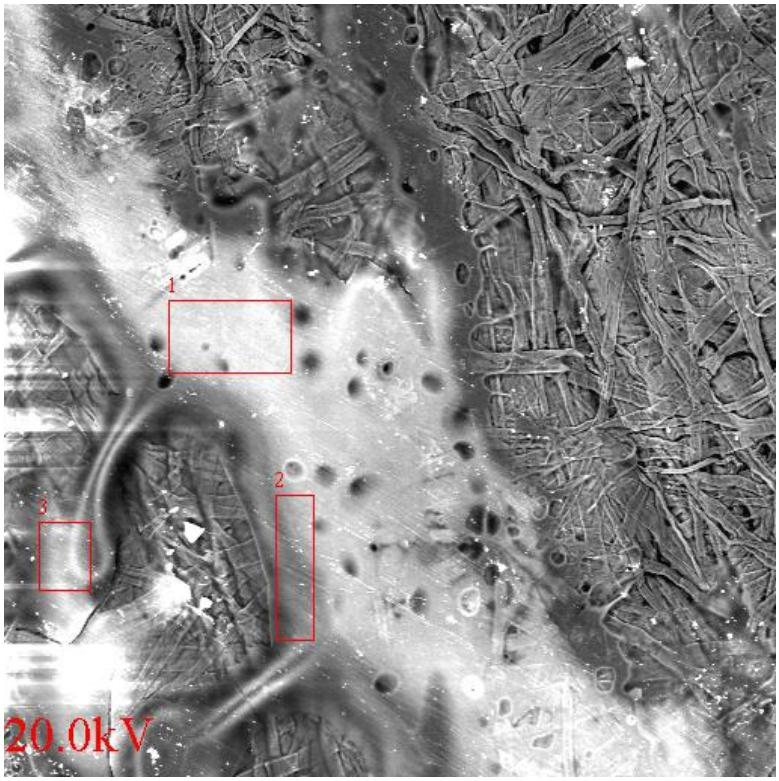


17. ábra. M11 minta SEM felvétele 70x nagyításban, bejelölve rajta az EDX mérés mintavételi területei

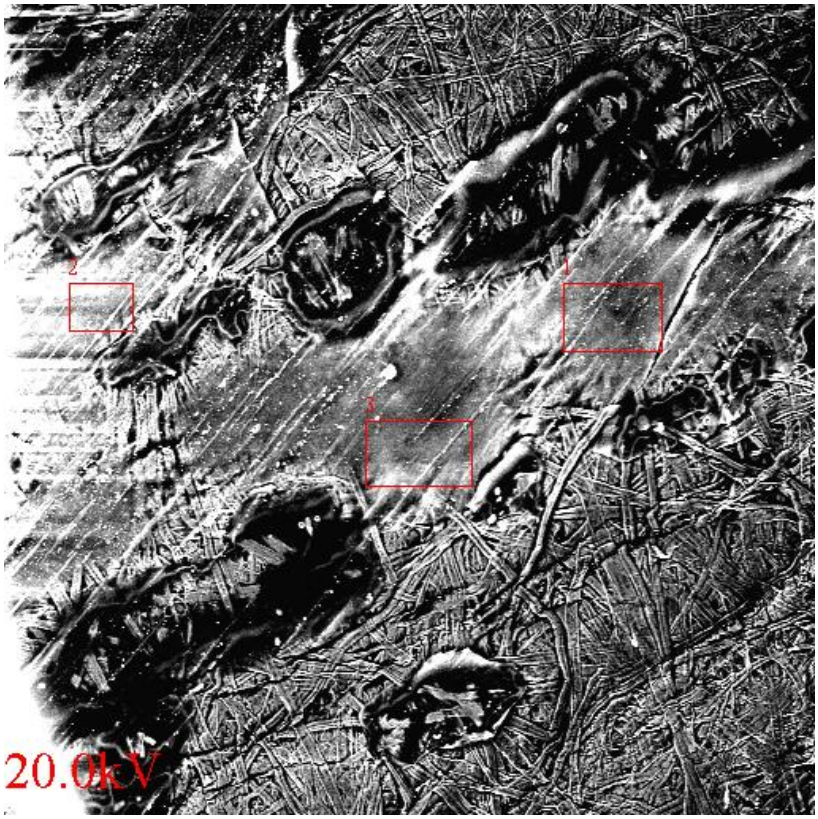
18. ábra. M12 minta SEM felvétele 70x nagyításban, bejelölve rajta az EDX mérés mintavételi területei



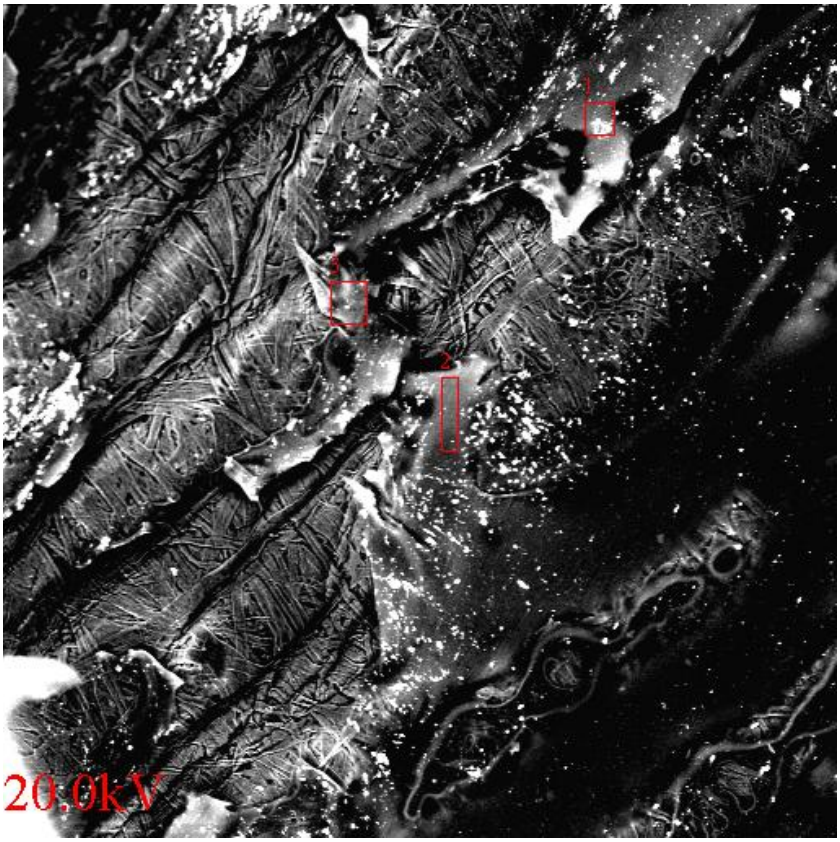
19. ábra. M13 minta SEM felvétele 70x nagyításban, bejelölve rajta az EDX mérés mintavételi területei



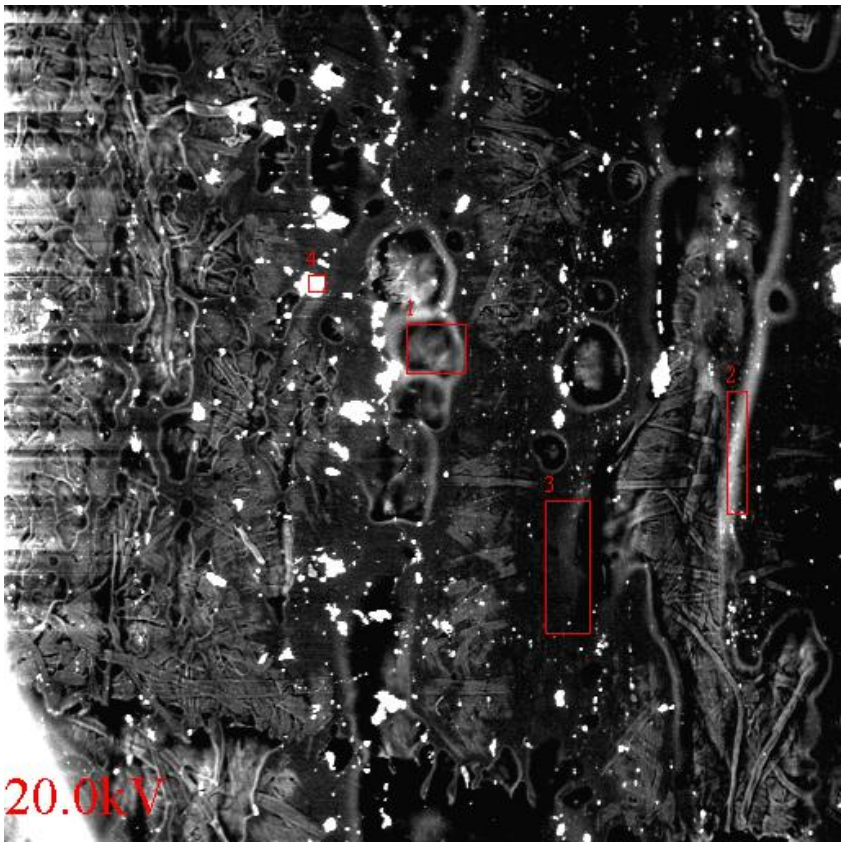
20. ábra. M14 minta SEM felvétele 50x nagyításban, bejelölve rajta az EDX mérés mintavételi területei



21. ábra. M15 minta SEM felvétele 50x nagyításban, bejelölve rajta az EDX mérés mintavételi területei



22. ábra. M16 minta SEM felvétele 50x nagyításban, bejelölve rajta az EDX mérés mintavételi területei



1. táblázat. P1 referencia minta: elemi összetételek a vizsgált területeken (50x)

Elem	P1-1	P1-2	P1-3	Átlag	Szórás
C	67,85	73,33	72,14	71,11	2,35
O	31,37	26,19	26,85	28,14	2,30
Na	0,15	0,02	0,12	0,10	0,06
Mg	0,02	0,01	0,02	0,02	0,00
Al	0,15	0,16	0,16	0,16	0,00
Si	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01
P	0,02	0,00	0,01	0,01	0,01
S	0,06	0,07	0,08	0,07	0,01
Cl	0,12	0,01	0,13	0,09	0,05
K	0,15	0,02	0,30	0,16	0,11
Ca	0,04	0,08	0,12	0,08	0,03
Cu	0,05	0,08	0,06	0,06	0,01

2. táblázat. P5 referencia minta: elemi összetételek a vizsgált területeken (500x)

Elem	P5-1	P5-2	P5-3	Átlag	Szórás
C	64,66	63,08	63,17	63,64	0,72
O	34,95	36,46	36,55	35,99	0,74
Na	0,06	0,02	0,04	0,04	0,02
Mg	0,02	0,04	0,01	0,02	0,01
Al	0,11	0,10	0,07	0,09	0,02
Si	0,02	0,04	0,03	0,03	0,01
P	0,01	0,02	0,00	0,01	0,01
S	0,04	0,06	0,02	0,04	0,02
Cl	0,02	0,01	0,02	0,01	0,00
K	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00
Ca	0,05	0,06	0,04	0,05	0,01
Cu	0,06	0,10	0,04	0,07	0,02

3. táblázat. P8 referencia minta: elemi összetételek a vizsgált területeken (500x)

Elem	P8-1	P8-2	P8-3	Átlag	Szórás
C	63,57	56,47	60,79	60,27	2,92
O	36,18	41,99	38,65	38,94	2,38
Na	0,02	0,04	0,04	0,03	0,01
Mg	0,01	0,04	0,04	0,03	0,01
Al	0,10	0,83	0,16	0,36	0,33
Si	0,00	0,03	0,04	0,03	0,01
P	0,01	0,03	0,02	0,02	0,01
S	0,02	0,05	0,06	0,04	0,01
Cl	0,01	0,07	0,04	0,04	0,03
K	0,01	0,05	0,02	0,02	0,02
Ca	0,04	0,19	0,07	0,10	0,06
Cu	0,04	0,22	0,08	0,11	0,08

4. táblázat. P13 referencia minta: elemi összetételek a vizsgált területeken (500x)

Elem	P13-1	P13-2	P13-3	Átlag	Szórás
C	59,69	63,56	62,26	61,84	1,61
O	39,72	35,94	37,23	37,63	1,57
Na	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01
Mg	0,06	0,05	0,04	0,05	0,01
Al	0,22	0,18	0,14	0,18	0,03
Si	0,02	0,03	0,02	0,02	0,00
P	0,00	0,02	0,02	0,01	0,01
S	0,07	0,04	0,05	0,05	0,01
Cl	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00
K	0,01	0,03	0,01	0,02	0,01
Ca	0,09	0,07	0,09	0,08	0,01
Cu	0,09	0,06	0,11	0,09	0,02

5. táblázat. M1 minta: elemi összetételek a vizsgált területeken (50x)

Elem	M1-1	M1-2	M1-3	Átlag	Szórás
C	58,47	47,83	54,41	53,57	4,38
O	25,14	33,59	33,99	30,90	4,08
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,04	0,09	0,04	0,06	0,02
Al	1,75	1,06	1,04	1,28	0,33
Si	0,12	0,09	0,06	0,09	0,03
P	0,22	0,27	0,20	0,23	0,03
S	4,21	5,62	3,33	4,39	0,94
Cl	0,04	0,07	0,02	0,04	0,02
K	0,02	0,05	0,06	0,04	0,02
Ca	0,03	0,12	0,09	0,08	0,04
Cu	9,96	11,23	6,77	9,32	1,88

6. táblázat. M2 minta: elemi összetételek a vizsgált területeken (50x)

Elem	M2-1	M2-2	M2-3	M2-4	Átlag	Szórás
C	49,04	42,62	53,72	46,74	46,13	3,25
O	38,99	43,75	45,04	43,05	41,93	2,57
Na	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00
Mg	0,01	0,06	0,03	0,15	0,07	0,07
Al	0,59	0,71	0,35	0,64	0,65	0,06
Si	0,08	0,04	0,08	0,07	0,06	0,02
P	0,03	0,04	0,02	0,03	0,03	0,00
S	3,11	4,20	0,17	2,78	3,37	0,74
Cl	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,01
K	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,01
Ca	0,09	0,10	0,04	0,14	0,11	0,03
Cu	7,99	8,43	0,48	6,34	7,59	1,10

7. táblázat. M3 minta: elemi összetételek a vizsgált területeken (500x)

Elem	M3-1	M3-2	M3-3	Átlag	Szórás
C	53,80	55,75	57,39	55,64	1,47
O	22,44	24,60	28,48	25,17	2,50
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,09	0,06	0,12	0,09	0,02
Al	1,13	1,04	0,74	0,97	0,17
Si	0,05	0,09	0,03	0,06	0,02
P	0,00	0,02	0,01	0,01	0,01
S	7,10	5,80	3,99	5,63	1,27
Cl	0,08	0,01	0,02	0,04	0,03
K	0,03	0,02	0,04	0,03	0,01
Ca	0,12	0,10	0,08	0,10	0,02
Cu	15,16	12,51	9,11	12,26	2,47

8. táblázat. M4 minta: elemi összetételek a vizsgált területeken (200x)

Elem	M4-1	M4-2	M4-3	M4-4	Átlag	Szórás
C	61,12	64,01	65,07	61,12	62,83	1,75
O	33,66	31,50	31,39	33,85	32,60	1,16
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,03	0,01	0,01	0,03	0,02	0,01
Al	0,47	0,33	0,19	0,40	0,35	0,10
Si	0,04	0,03	0,43	0,03	0,13	0,17
P	0,06	0,03	0,02	0,01	0,03	0,02
S	1,33	1,27	0,81	1,42	1,21	0,23
Cl	0,04	0,02	0,02	0,03	0,03	0,01
K	0,02	0,01	0,02	0,03	0,02	0,01
Ca	0,03	0,03	0,04	0,07	0,04	0,01
Cu	3,20	2,75	2,00	3,01	2,74	0,46

9. táblázat. M5 minta: elemi összetételek a vizsgált területeken (50x)

Elem	M5-50x-1	M5-50x-2	M5-50x-3	Átlag	Szórás
C	65,80	65,58	65,89	65,69	0,16
O	33,29	33,43	33,25	33,36	0,10
Na	0,28	0,26	0,22	0,27	0,01
Mg	0,02	0,05	0,04	0,03	0,02
Al	0,20	0,26	0,25	0,23	0,05
Si	0,04	0,06	0,07	0,05	0,02
P	0,05	0,05	0,04	0,05	0,00
S	0,04	0,03	0,03	0,03	0,00
Cl	0,11	0,08	0,08	0,09	0,01
K	0,06	0,06	0,03	0,06	0,00
Ca	0,05	0,05	0,04	0,05	0,00
Cu	0,08	0,08	0,08	0,08	0,00

10. táblázat. M5 minta: elemi összetételek a vizsgált területeken (200x)

Elem	M5-200x-1	M5-200x-2	M5-200x-3	Átlag	Szórás
C	65,75	69,16	73,71	67,45	2,41
O	33,48	29,39	14,17	31,44	2,89
Na	0,26	0,45	0,00	0,36	0,13
Mg	0,01	0,03	0,03	0,02	0,01
Al	0,09	0,09	0,16	0,09	0,00
Si	0,04	0,06	0,04	0,05	0,01
P	0,05	0,05	0,06	0,05	0,00
S	0,02	0,08	0,03	0,05	0,04
Cl	0,12	0,20	0,09	0,16	0,05
K	0,04	0,05	0,02	0,05	0,01
Ca	0,05	0,05	0,03	0,05	0,00
Cu	0,10	0,41	11,66	0,25	0,22

11. táblázat. M6 minta: elemi összetételek a vizsgált területeken (450x)

Elem	M6-1	M6-2	M6-3	M6-4	Átlag	Szórás
C	65,46	64,97	63,20	69,38	64,54	1,19
O	34,12	34,20	36,32	22,52	34,88	1,25
Na	0,05	0,02	0,06	0,00	0,05	0,02
Mg	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,01
Al	0,15	0,14	0,12	0,19	0,14	0,01
Si	0,03	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01
P	0,04	0,05	0,03	0,05	0,04	0,01
S	0,01	0,02	0,04	0,14	0,02	0,01
Cl	0,01	0,01	0,02	0,05	0,01	0,01
K	0,01	0,01	0,01	0,04	0,01	0,00
Ca	0,02	0,02	0,01	0,04	0,02	0,00
Cu	0,08	0,51	0,15	7,54	0,25	0,23

12. táblázat. M7 minta: elemi összetételek a vizsgált területeken (50x)

Elem	M7-1	M7-2	M7-3	M7-4	Átlag	Szórás
C	65,71	65,12	65,67	64,46	65,50	0,33
O	33,28	33,96	32,78	21,94	33,34	0,59
Na	0,23	0,29	0,39	0,00	0,30	0,08
Mg	0,02	0,02	0,01	0,03	0,01	0,01
Al	0,30	0,21	0,21	0,50	0,24	0,05
Si	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	0,01
P	0,13	0,11	0,15	0,05	0,13	0,02
S	0,03	0,02	0,03	0,08	0,03	0,00
Cl	0,01	0,01	0,02	0,08	0,01	0,00
K	0,02	0,03	0,05	0,03	0,03	0,01
Ca	0,03	0,02	0,03	0,05	0,03	0,01
Cu	0,23	0,21	0,64	12,75	0,36	0,24

13. táblázat. M8 minta: elemi összetételek a vizsgált területeken (50x)

Elem	M8-1	M8-2	M8-3	M8-4	Átlag	Szórás
C	73,36	64,63	63,96	64,32	64,30	0,34
O	16,19	34,58	35,70	35,32	35,20	0,57
Na	0,00	0,02	0,05	0,06	0,04	0,02
Mg	0,02	0,00	0,01	0,02	0,01	0,01
Al	0,14	0,07	0,06	0,09	0,07	0,01
Si	0,03	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01
P	0,04	0,05	0,05	0,04	0,04	0,01
S	0,04	0,04	0,02	0,02	0,02	0,01
Cl	0,02	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01
K	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
Ca	0,04	0,04	0,01	0,03	0,03	0,01
Cu	10,11	0,54	0,10	0,09	0,24	0,25

14. táblázat. M9 minta: elemi összetételek a vizsgált területeken (100x)

Elem	M9-1	M9-2	M9-3	Átlag	Szórás
C	63,95	62,45	62,78	63,06	0,64
O	35,29	36,94	36,74	36,33	0,73
Na	0,06	0,04	0,02	0,04	0,02
Mg	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00
Al	0,08	0,06	0,08	0,07	0,01
Si	0,03	0,02	0,03	0,02	0,01
P	0,05	0,04	0,03	0,04	0,01
S	0,05	0,02	0,02	0,03	0,01
Cl	0,03	0,02	0,03	0,03	0,00
K	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00
Ca	0,05	0,05	0,04	0,04	0,00
Cu	0,38	0,34	0,21	0,31	0,07

15. táblázat. M10 minta: elemi összetételek a vizsgált területeken (50x)

Elem	M-10-1	M-10-2	M-10-3	Átlag	Szórás
C	58,24	58,01	61,08	59,11	1,40
O	33,44	33,70	27,10	31,42	3,05
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,03	0,01	0,02	0,02	0,01
Al	0,25	0,20	0,15	0,20	0,04
Si	0,21	0,05	0,06	0,11	0,07
P	0,16	0,13	0,09	0,13	0,03
S	2,00	2,04	2,75	2,26	0,35
Cl	0,05	0,02	0,01	0,03	0,02
K	0,03	0,05	0,05	0,04	0,01
Ca	0,15	0,10	0,15	0,13	0,02
Cu	5,45	5,70	8,54	6,56	1,40

16. táblázat. M11 minta: elemi összetételek a vizsgált területeken (50x)

Elem	M-11-50x-1	M-11-50x-2	M-11-50x-3	Átlag	Szórás
C	58,24	58,01	61,08	59,11	1,40
O	33,44	33,70	27,10	31,42	3,05
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,03	0,01	0,02	0,02	0,01
Al	0,25	0,20	0,15	0,20	0,04
Si	0,21	0,05	0,06	0,11	0,07
P	0,16	0,13	0,09	0,13	0,03
S	2,00	2,04	2,75	2,26	0,35
Cl	0,05	0,02	0,01	0,03	0,02
K	0,03	0,05	0,05	0,04	0,01
Ca	0,15	0,10	0,15	0,13	0,02
Cu	5,45	5,70	8,54	6,56	1,40

17. táblázat. M11 minta: elemi összetételek a vizsgált területeken (70x)

Elem	M-11-70x-1	M-11-70x-2	M-11-70x-3	Átlag	Szórás
C	62,06	54,99	63,57	60,21	3,74
O	34,27	34,59	33,38	34,08	0,51
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,03	0,06	0,02	0,04	0,02
Al	0,17	0,33	0,18	0,23	0,07
Si	0,00	0,15	0,10	0,08	0,06
P	0,08	0,25	0,08	0,13	0,08
S	0,86	2,58	0,61	1,35	0,88
Cl	0,02	0,08	0,03	0,04	0,02
K	0,01	0,07	0,03	0,04	0,02
Ca	0,07	0,22	0,15	0,15	0,06
Cu	2,42	6,69	1,86	3,65	2,16

18. táblázat. M12 minta: elemi összetételek a vizsgált területeken (70x)

Elem	M-12-1	M-12-2	M-12-3	Átlag	Szórás
C	66,39	66,03	65,74	66,05	0,26
O	32,59	32,74	33,36	32,90	0,33
Na	0,07	0,08	0,06	0,07	0,01
Mg	0,04	0,02	0,01	0,02	0,01
Al	0,17	0,35	0,24	0,25	0,07
Si	0,03	0,05	0,06	0,04	0,01
P	0,19	0,10	0,12	0,14	0,04
S	0,03	0,04	0,02	0,03	0,01
Cl	0,03	0,03	0,03	0,03	0,00
K	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00
Ca	0,06	0,08	0,07	0,07	0,01
Cu	0,41	0,47	0,30	0,40	0,07

19. táblázat. M13 minta: elemi összetételek a vizsgált területeken (70x)

Elem	M-13-1	M-13-2	M-13-3	Átlag	Szórás
C	54,91	61,65	70,01	62,19	6,18
O	31,69	31,36	22,05	28,37	4,47
Na	0,00	0,00	0,07	0,02	0,03
Mg	0,13	0,01	0,02	0,05	0,05
Al	0,56	0,41	0,51	0,49	0,06
Si	0,14	0,12	0,07	0,11	0,03
P	0,13	0,13	0,09	0,12	0,02
S	3,53	1,45	0,98	1,99	1,11
Cl	0,01	0,04	0,03	0,03	0,01
K	0,04	0,05	0,05	0,05	0,00
Ca	0,14	0,21	0,18	0,17	0,03
Cu	8,73	4,57	5,95	6,42	1,73

20. táblázat. M14 minta: elemi összetételek a vizsgált területeken (50x)

Elem	M-14-1	M-14-2	M-14-3	Átlag	Szórás
C	65,59	66,75	66,77	66,37	0,55
O	32,53	31,18	31,21	31,64	0,63
Na	0,18	0,24	0,26	0,22	0,04
Mg	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01
Al	0,08	0,10	0,10	0,09	0,01
Si	0,03	0,04	0,05	0,04	0,01
P	0,13	0,18	0,11	0,14	0,03
S	0,05	0,09	0,04	0,06	0,02
Cl	0,04	0,01	0,02	0,02	0,01
K	0,05	0,04	0,01	0,03	0,02
Ca	0,05	0,06	0,03	0,04	0,01
Cu	1,27	1,30	1,40	1,32	0,05

21. táblázat. M15 minta: elemi összetételek a vizsgált területeken (50x)

Elem	M-15-1	M-15-2	M-15-3	Átlag	Szórás
C	67,79	62,84	60,55	63,73	3,02
O	30,20	34,97	37,59	34,25	3,06
Na	0,06	0,13	0,10	0,09	0,03
Mg	0,03	0,02	0,02	0,02	0,00
Al	0,09	0,09	0,10	0,09	0,00
Si	0,03	0,05	0,02	0,04	0,01
P	0,10	0,13	0,03	0,09	0,04
S	0,21	0,33	0,36	0,30	0,06
Cl	0,02	0,02	0,01	0,02	0,00
K	0,02	0,03	0,02	0,02	0,00
Ca	0,06	0,10	0,05	0,07	0,02
Cu	1,40	1,30	1,15	1,28	0,10

22. táblázat. M16 minta: elemi összetételek a vizsgált területeken (50x)

Elem	M-16-1	M-16-2	M-16-3	M-16-4	Átlag	Szórás
C	65,30	64,32	65,18	70,46	64,93	0,53
O	33,62	34,86	34,31	10,90	34,26	0,62
Na	0,00	0,04	0,03	0,00	0,03	0,02
Mg	0,01	0,01	0,03	0,01	0,02	0,01
Al	0,14	0,05	0,06	0,27	0,08	0,05
Si	0,04	0,06	0,05	0,03	0,05	0,01
P	0,04	0,03	0,05	0,01	0,04	0,01
S	0,05	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02
Cl	0,01	0,01	0,02	0,03	0,01	0,00
K	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00
Ca	0,04	0,04	0,02	0,02	0,03	0,01
Cu	0,73	0,54	0,23	18,23	0,50	0,25