



## بررسی شیمی ایلیت با نور فروسرخ میانی (MW-IR) و روش ICP-AES (مطالعه موردی: خاک رسی Stoob، شرق اطریش)

جمال طراح\*

گروه زمین شناسی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد بندرعباس، بندرعباس، ایران

(دریافت مقاله: ۹۶/۶/۲۹، نسخه نهایی: ۹۶/۱۰/۲۰)

**چکیده:** در این پژوهش، ترکیب شیمیایی ایلیت در ذرات سیلت ریز (۶۳-۲ میکرون) در خاک رسی شتوب (شرق اطریش) بر پایه تعداد ۱۰ اتم اکسیژن و ۲ یون هیدروکسیل بر اساس فرمول ساختاری:  $(K, Na)_{1-z} Al_{2-x} (Mg, Fe_{(tot)})_x (Al_{1-x} Si_{3+x} Z = H_3O^+)$   $(OH)_2$  تعیین گردید. برای این منظور، مقدار  $x$  (مجموع کاتیون‌های  $Mg$  و  $Fe_{(tot)}$ ) از بررسی بسامد ارتعاش خمشی  $Al^{VI}-O-$  در گستره  $550-510\text{ cm}^{-1}$  تعیین شد و ترکیب شیمیایی شبکه اصلی ایلیت (چار وجهی-هشت وجهی - چار وجهی) طبق فرمول بالا، بدست آمد. با محاسبه نسبت منیزیم از طریق ارزیابی همبستگی بین مقدار این عنصر، برآمده از تجزیه‌تر با طیف‌سنجی نشر اتمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-AES) و کمیت ایلیت (به دست آمده از نوار جذب این کانی در گستره ارتعاشات کششی  $OH$  در  $3800-3400\text{ cm}^{-1}$  مقدار فرمولی  $Fe_{(tot)}$  در لایه هشت‌وجهی تعیین گردید. به همین ترتیب، مقدار کمی هر یک از کاتیون‌های میان لایه‌ای ( $K, Na$ ) نسبت به هم نیز مشخص شد.

**واژه‌های کلیدی:** پرتوهای فروسرخ میانی (MW-IR)، بررسی فازی، پراش پرتو ایکس، ذرات سیلت ریز، شیمی کانی ایلیت.

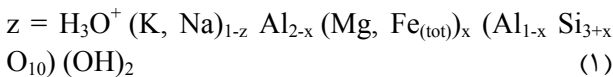
### مقدمه

کانی میکای آبدار معروف به ایلیت یکی از فراوانترین کانی‌های رسی در طبیعت بشمار می‌رود. این کانی به عنوان فراورده هوازنگی سنگ‌های اولیه با ورود به چرخه فرآیندهای رسوبی از تشکیل دهنده‌های اصلی سنگ‌ها و نهشته‌های رسوبی - آواری محسوب می‌شود. در مورد فراوانی ایلیت این اشاره کافیت که مقدار آن در رسوبات فراوان پلیتی مربوط به پالئوزوئیک و رخداد بزرگ کوهزائی هرسینین، حدود سه چهارم مجموع کل کانی‌های رسی برآورد می‌شود [۱] و به همراه کانی کلریت (با مقداری حدود یک چهارم) تنها همبرزاد اصلی کانی‌های رس را در فرآیند میانزایی و گذار به دگرگونی تشکیل می‌دهد. نیاز روزافزون کشورها به کانی رس که هم به آسانی قابل برداشت و فرآوری و همچنین از نظر اقتصادی توجیه‌پذیر باشد، باعث شده است که برای تأمین آن، خاک‌های رسی مرغوب با

توان رسی بالا بیشتر مورد توجه قرار گیرند. خاک رس مورد بحث در این مقاله از جمله این مواد محسوب می‌شود که پتانسیل کاربردی آن در صنایع مختلف بویژه سرامیک از دیرباز مطرح بوده است. براساس بررسی‌های فازی با پراش پرتو ایکس [۲] بر ذرات کوچکتر از ۲ میکرون این خاک، کانی‌های رسی به ترتیب فراوانی عبارتند از کائولینیت، ایلیت، اسمکتیت و به مقدار جزئی کلریت اولیه (طیف کانی‌های غیر رسی کوارتز و بصورت جزئی آلپیت و فلدسپار پتاسیم را در بر می‌گیرد). این خاک رس زمانی بیشتر در کانون توجه قرار گرفت که یک طرح آزمایشی جهت درستی سنجی از تجزیه فازی با روش‌های معمول پراش پرتو ایکس، به ویژه در ذرات رس، انجام شد [۲]. قرار گرفتن این خاک رس در طرح مزبور، موجب بررسی گسترده‌تر این ماده معدنی شد که از جمله می‌توان به محاسبه کانی‌ها به روش نرم [۳] و یا با تجزیه فازی و

موج‌های ۲/۵ تا ۵۰ میکرومتر را در بر می‌گیرد. برای چگونگی سازوکار طیف‌سنجی با نور فرورسرخ میانی و اهمیت این روش به مراجع [۷-۵] رجوع شود.

تغییر ترکیب شیمیایی کانی‌ها در اصل با جابجایی‌های مشخص نوار جذب (بسامد یا عدد موج) در طیف همراه است. برای مثال در میکاهای سفید پاراگنیت، موسکویت، با افزایش Si (Mg و Fe) و کاهش Al (Na و K)، طول موج جذب از ۲/۱۸۰ میکرومتر ( $4587 \text{ cm}^{-1}$ ) به سمت ۲/۲۱۵ میکرومتر ( $4515 \text{ cm}^{-1}$ ) برای میکائی با ترکیب فیزیکی جابه‌جا می‌شود که تشخیص این فازها در بحث اکتشاف اهمیت زیاد دارد [۵]. این گستره در ناحیه فرورسرخ نزدیک قرار دارد. در گستره فرورسرخ میانی نیز که در این پژوهش مورد توجه است، تغییرات شیمیایی بارزی در کانی‌ها آشکار می‌شوند. برای کانی‌های رسی در گذشته بررسی‌های بسیار جامعی در این گستره طول موجی انجام گرفته است که خلاصه‌ای از آنها توسط بسان و همکاران [۸] گزارش شده است. این پژوهش‌ها بر پایه استفاده از ارتعاشات کششی بین یون‌های هیدروکسیل (OH) در لایه هشت‌وجهی و کاتیون‌های محصور شده توسط آنها استوار است. در مورد میکای آبدار یا ایلیت به ویژه، بررسی‌های انجام شده بر ارتعاشات خمشی  $\text{Al}^{\text{VI}}\text{-O-Si}$  نیز بسیار سودمند بوده است که با توجه به فرمول ساختاری ایلیت بر پایه تعداد ۱۰ اتم اکسیژن و ۲ یون هیدروکسیل:



در زیر بیشتر شرح داده می‌شود: پارامتر  $x$  در فرمول بالا تفاوت عمده در شبکه اصلی (چار-وجهی-هشت‌وجهی-چاروجهی) موسکویت با ایلیت را نشان می‌دهد. این پارامتر ( $x$ ) در واقع بیان کننده مقدار جابجایی آلومینیوم توسط دیگر کاتیون‌ها (بیشتر Mg و  $\text{Fe}_{(\text{tot})}$ ) در لایه هشت‌وجهی است که این مقدار با تغییرات عدد موج ارتعاش خمشی  $\text{Al}^{\text{VI}}\text{-O-Si}$  در گستره  $550\text{-}510 \text{ cm}^{-1}$  یک رابطه خطی دارد. هر چه مقدار  $x$  بزرگتر شود، عدد موج این ارتعاش خمشی به سمت اعداد کوچکتر میل می‌کند و برعکس. در بررسی این قسمت از طیف، برای ایلیت‌های سنتز شده نخست تصور بر این بود که  $x$  فقط مقدار Mg را در لایه هشت‌وجهی بیان می‌کند [۹]. در بررسی‌های بعدی به نقش  $\text{Fe}^{2+}$  نیز در کنار Mg پی برده شد [۱]. با این نتیجه، در بررسی‌های دقیقتر بر انواع گوناگونی از میکا/ ایلیت‌های طبیعی تأثیر قابل توجه

شیمیایی به روش طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو  $x$  (TEM-EDX) [۴] در رده‌های رس (کوچکتر از ۲ میکرون) و رس ریز (کوچکتر از ۰/۲ میکرون) اشاره کرد. جداسازی و تفکیک بیشتر ذرات رده رس گرچه آشکارا انباشت و غنی‌شدگی اسمکتیت (در ذرات کوچکتر از ۰/۲ میکرون) و ایلیت (در رده کوچکتر از ۲ میکرون) را نسبت به هم نشان داد، اما در یک بررسی مقدماتی برای این پژوهش مشخص شد که این ذرات سیلت ریز (۲-۶/۳ میکرون) هستند که بطور غالب در برگیرنده ایلیت هستند (کنترل با پراش پرتو ایکس). نتایج به دست آمده دست مایه و زمینه ساز این ایده شد که برای شناخت دقیق‌تر ترکیب شیمیایی ایلیت بعنوان یکی از مهمترین کانی‌های رسی ۱:۲ در بسیاری از مواد اولیه، ترکیبی از طیف‌سنجی با پرتوهای فرورسرخ میانه و روش شیمی‌تر تا چه میزان جوابگو و کارساز است. عبارت دیگر در صورت در دسترس نبودن تجهیزات گران قیمتی مانند TEM-EDX، و لزوم توجه بیشتر به دانش "زمین طیف‌سنجی" [۵] در کشور چگونه می‌توان، با یک طیف‌سنج ساده دوپرتوی IR و روش ICP-AES به بررسی شیمی ایلیت پرداخت؟

لزوم پاسخ به پرسش بالا از این منظر نیز ضروری است که در پژوهش پیشین [۶] به امکانات کاربردی پرتوهای فرورسرخ میانه برای بررسی ویژگی‌های کیفی کانی‌ها از جمله چگونگی تعیین نوع چندریختی در مورد کائولینیت اشاره شد اما شیمی کانی‌ها بررسی نگردید. روش طیف‌سنجی در گستره پرتوهای فرورسرخ میانی (MW-IR: 4000-200 $\text{cm}^{-1}$ ) ابزاری توانمند برای شناسایی گروه‌های مولکولی در کانی‌ها بوده و به این جهت سازوکاری مناسب برای تعیین ترکیب شیمیایی آنهاست. لذا در این پژوهش، با توجه به امکانات موجود، شیمی ایلیت در شتوب اتریش با نور MW-IR و روش ICP-AES بررسی می‌شود. برای این منظور، شبکه اصلی کانی ایلیت (چاروجهی-هشت‌وجهی-چاروجهی) به کمک طیف‌سنج پرتوهای فرورسرخ میانه و مقدار کاتیون Mg در جایگاه هشت‌وجهی و نیز نسبت کاتیون‌های میان لایه (K, Na) از رابطه همبستگی بین مقادیر تعیین شده آنها (با شیمی‌تر) و کمیت ایلیت، برآمده از تجزیه و تحلیل طیف جذب، بررسی می‌شوند.

### روش کار

در طیف امواج الکترومغناطیسی، گستره فرورسرخ میانی از نظر عدد موجی تابش‌های در گستره  $4000\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$  و یا طول

این ذرات سپس رده رس (کوچکتر از ۲ میکرون) با دستگاه مرکز گریز (مدل Junior Christ) جدا شد، بطوریکه نمونه نهایی بدست آمده در رده سیلت ریز (۲-۶/۳ میکرون) قرار داشت.

#### مشخصه یابی نمونه ها

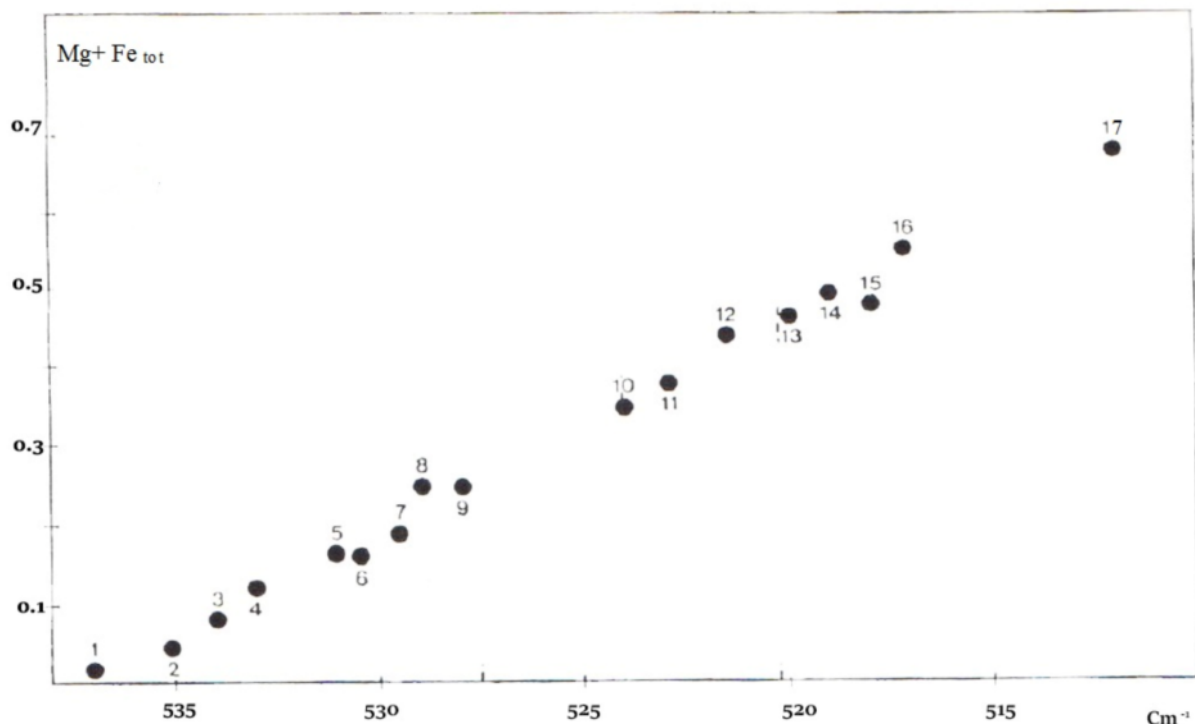
##### بررسی با پراش پرتو ایکس

یک نمونه از ذرات سیلت ریز با روش معمولی ژله ای که مخصوص تفکیک و تشخیص کانی های رس است، تهیه و الگوی پراش پرتوی x آن در گستره صفر تا ۳۵ درجه با پراش سنج فیلیپس مدل لامپ Co ka ثبت شد. در این روش با کشیدن خمیری از نمونه مورد آزمایش بر یک فرورفتگی (با ابعادی معین) روی یک لام شیشه ای، صفحات (001) کانی های رسی در راستای محور c بطور بارز نمایان می شوند. الگوهای پراش ایلیت پیش و پس از اشباع با اتیلن گلیکول ثبت شدند. این بررسی برای اطمینان از عدم وجود کانی های اسمکتیتی در رده ۲-۶/۳ میکرون ضروری بود.

Fe<sup>3+</sup> نیز برای کانی شناسان مشخص شد [۱۰]. از تقاضل x و Mg، که مقدار Mg از روش شیمی تر و کمیت ایلیت قابل محاسبه است، مقدار کل آهن بدست می آید. شکل ۱ نتیجه را برای ۱۷ نمونه استاندارد از میکا ایلیت های طبیعی از نوع هشت- دو نشان می دهد.

##### نمونه و آماده سازی نمونه ها

برای بررسی ترکیب شیمیایی ایلیت، خاک رسی شتوب واقع در جنوب منطقه بورگنلند (Burgenland) در شرق اتریش انتخاب شد. این خاک با سن ترشیاری فاقد کربنات است و در حوزه رسوبی اوپرپولندرف (Oberpullendorf) قرار دارد [۲]. از این خاک رس برای صنایع سرامیک و سفال استفاده می شود. هدف از این پژوهش تعیین ترکیب شیمیایی ایلیت در ذرات سیلت ریز (۲-۶/۳ میکرون) است. برای این منظور، حدود ۵ گرم از این خاک رس با ذرات کوچکتر از ۲ میلیمتر برای آماده کردن نمونه جهت جدا کردن ذرات مورد نظر برای بررسی فازی و عنصری توزین شد. ابتدا ذرات کوچکتر از ۶/۳ میکرون و از



شکل ۱ بسامد جذب ارتعاش خمشی Al<sup>VI</sup>-O-Si در ایلیت/میکاهای طبیعی به صورت تابعی از مقدار منیزیم و مجموع آهن در لایه هشت وجهی [۱۰]. نمونه ها شامل: ۱- موسکویت از Goshen، ۲- ایلیت از Solingen، ۳- ایلیت از Plettenberg، ۴- شیل TB، ۵- ایلیت از Baden، ۶ و ۷- میکا از مجموعه نمونه ها در انجمن زمین شیمی گوتینگن، ۸- ایلیت از Baden، ۹- سریسیت از Sauerland، ۱۰- آرکوز سریسیتی شده، ۱۱- ماسه سنگ از Baden، ۱۲- ایلیت H-35 از Fithian، ۱۳- فیلیت از Steiermark، ۱۴- ایلیت از Wisconsin، ۱۵- سریسیت از Ausschlag، Zobern، ۱۶- توف از Osterode و ۱۷- سریسیت از Tanus.

## طیف‌نگاری با پرتو فرو سرخ میانی

جهت بررسی ذرات سیلت ریز (۶۳-۲ میکرون) با پرتو فروسرخ میانی یک قرص KBr با غلظت ۰/۵ درصد، چنان که در پژوهش پیشین [۶] شرح داده شده بود، تهیه و طیف‌های بخشی لازم با طیف سنج مدل perklin Elmer در گستره  $cm^{-1}$  ۳۸۰۰-۵۰۰ ثبت شد.

سپس با قرار دادن یک قرص KBr حاوی کانی‌های کائولینیت و کوارتز با مقداری تقریباً برابر با مقدار آنها در نمونه مورد آزمایش در مسیر تابش شاهد، گستره‌های نام برده به روش تفاضلی نیز ثبت شدند. برای این منظور، از نمونه استاندارد Doerentrup (کوارتز) و Langendernbach (کائولینیت)، از مجموعه نمونه‌های استاندارد در دپارتمان زمین‌شیمی گوتینگن، استفاده شد.

## تجزیه شیمیایی تر به روش ICP-AES

مقدار عناصر اصلی (جز Si) به روش طیف‌سنجی نشر اتمی-پلاسمای جفت شده القایی (ICP-AES) در پژوهش‌ده مطالعات کاربردی جنگل (در گوتینگن) تعیین شد. برای انحلال سیلیکات‌ها از اسیدهای  $HNO_3/HF$  استفاده گردید. از میان عناصر اندازه‌گیری شده بیش از همه Mg، Na و K مورد توجه بودند. مقدار Mg برای تعیین ترکیب هشت‌وجهی در شبکه اصلی ایلیت (چاروجهی-هشت‌وجهی-چاروجهی) و دو عنصر دیگر برای بدست آوردن نسبت آنها به عنوان کاتیون‌های میان لایه‌ای ضروری است.

## نتایج و بحث

شیمی کانی ایلیت بسیار ناهمگن است. ترکیب شیمیایی آن متغیر بوده و متأثر از مقادیر بسیار متفاوتی از عناصر Na, K, Al, Si, Fe,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , Mg است. بعنوان مثال در مراجع برای  $K_2O$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  به ترتیب مقادیر ۲۵-۳۰، ۴۵-۵۰ و ۶-۱۱٪ گزارش شده است [۱۱]. نوسان در شیمی این کانی با مقادیر مختلف کاتیون‌های میان لایه‌ای بویژه K و نسبت‌های بسیار متفاوتی در ترکیب صفحات چاروجهی بوسیله جایگزینی  $Al \rightarrow Si^{IV}$  و صفحات هشت‌وجهی بوسیله جایگزینی‌های  $Mg \rightarrow Al^{VI}$  و  $Fe^{2+} \rightarrow Al^{VI}$  و  $Fe^{3+} \rightarrow Al^{VI}$  قابل توجیه است. تا پیش از تکامل فنون نوین مانند میکروسکوپ الکترونی مجهز به تجزیه نقطه‌ای (EDX)، برای بررسی ترکیب شیمیایی کانی ایلیت در یک نمونه رسوبی و در بردارنده چند کانی مختلف، نخست کانی‌های همراه (کربنات‌ها، کلریت و...) از طریق حل

کردن گزینشی و تدریجی با محلول‌های رقیق اسیدی از نمونه مورد نظر حذف شده و از بررسی عنصری ذرات یا رسوب باقیمانده بلور شیمی فاز ایلیت بازمحاسبه می‌شد. در این روش تلاش بر این بود تا با توجه به استفاده از محلول‌های اسیدی تا حد امکان از تغییرات شیمیایی احتمالی در رسوب باقیمانده با ساختار ایلیتی جلوگیری شود. با این وجود بسته به بلورینگی حساسیت نسبت به محلول‌های اسیدی، با کاهش مقدار پتاسیم میان لایه‌ای افزایش چشم‌گیری نشان می‌داد [۱۲].

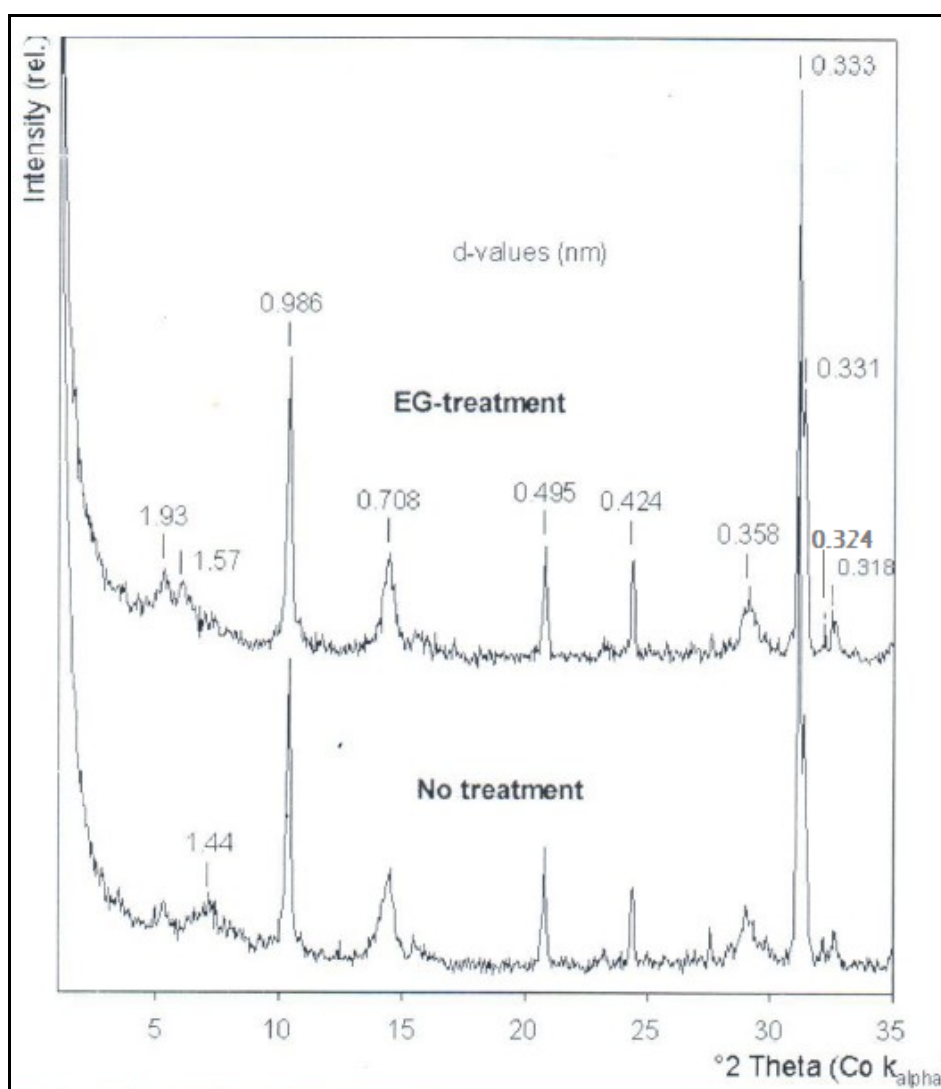
روش بررسی با طیف‌سنج در گستره پرتوهای فروسرخ میانی، در صورت عدم دسترسی به تجهیزات مدرن چون TEM-EDX، تعیین ترکیب شیمیایی کانی ایلیت را بدون کاربرد محلول‌های اسیدی فراهم می‌کند. با ترکیبی از این روش و روش شیمی‌تر می‌توان در تعیین شبکه اصلی (چار-وجهی-هشت‌وجهی-چاروجهی) و کاتیون‌های میان لایه به نتایج خوبی دست یافت. به علاوه، تأثیر کانی‌های همراه را می‌توان با روش طیف‌نگاری تفاضلی حذف کرد و یا کاهش داد.

## بررسی فازی در رده سیلت ریز

الگوی پراش در رده سیلت ریز (شکل ۲) مشخص می‌کند که از کانی‌های معروف به ۲:۱، میکای آبدار یا ایلیت با ثابت شبکه ۰/۹۸۶ نانومتر، فاز رسی غالب در این رده را تشکیل می‌دهد. این موضوع به این دلیل اهمیت دارد که تغییر در ترکیب کاتیون‌های میان لایه‌ای رس‌ها، در موقعیت جذب اثر چندان مشخصی از خود بجا نمی‌گذارد [۱۳]. از سایر کانی‌های ۲:۱ تنها مونت‌موریلونیت (با فاصله صفحه‌ای ۱/۴۴ نانومتر) بسیار ضعیف ظاهر شده و چنان که از شکل ۲ نمایان است، پس از تیمار با مایع دو قطبی اتیلن گلیکول نیز تغییرات قابل ملاحظه‌ای در آن دیده نمی‌شود. ظاهر شدن قله‌های ضعیفی از جمله ۱/۵۷ و ۱/۹۳ نانومتر پس از تیمار با اتیلن گلیکول می‌تواند بیانگر وجود مقداری بسیار ناچیز از رس‌های اسمکتیتی و یا لایه مخلوط بجا مانده از ذرات ریزتر باشد [۴]. از دیگر کانی‌ها در رده سیلت ریز می‌توان به کائولینیت (با قله شدید: ۰/۷۰۸ نانومتر) و کوارتز با دومین قله شدید و بدون همپوشی (۰/۴۲۴ نانومتر) و مقداری بسیار اندک آلبیت (قله ۰/۳۱۸ نانومتر) و ارتوز (قله ۰/۳۲۴ نانومتر) اشاره کرد.

## بررسی شیمی ایلیت در رده سیلت ریز

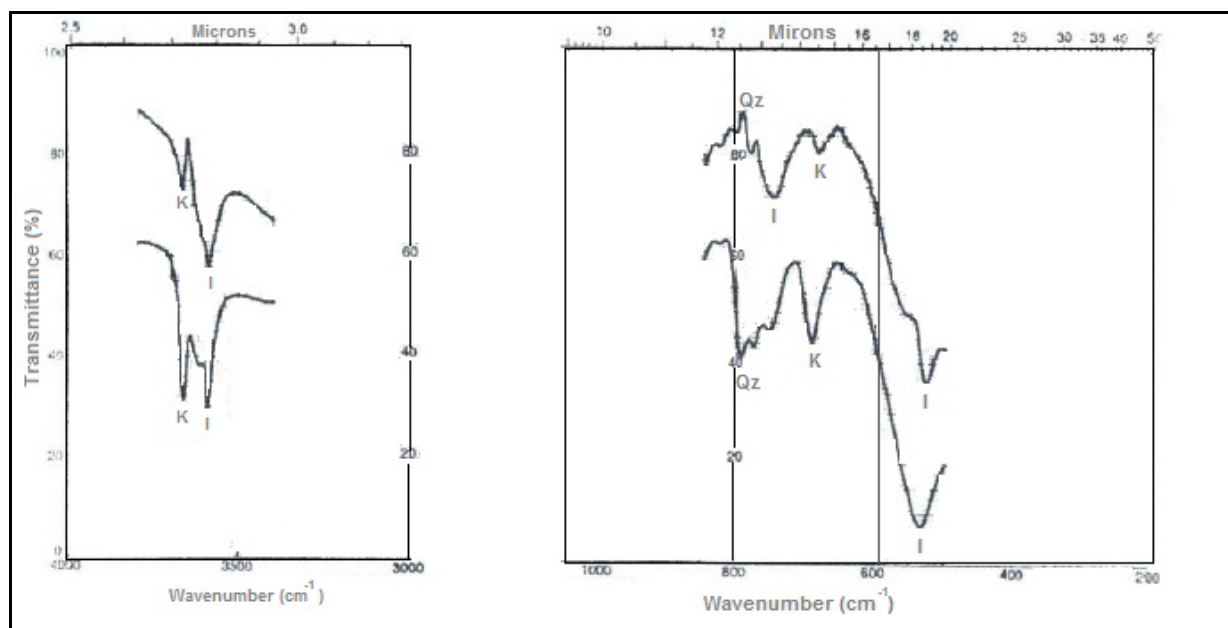
جهت بررسی شیمی ایلیت در رده سیلت ریز ۳ قسمت از طیف MW-IR مورد بررسی قرار گرفت.



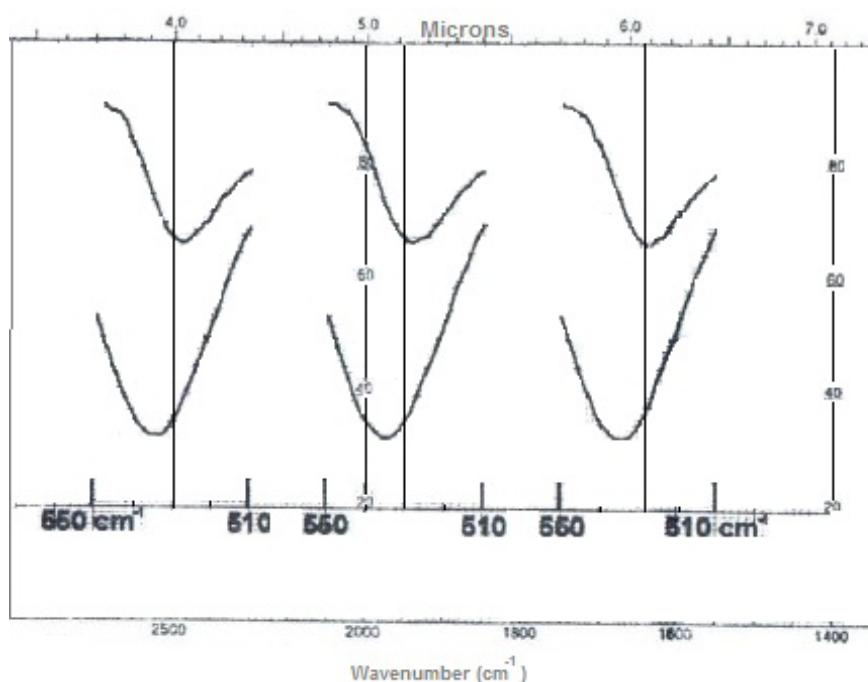
شکل ۲ الگوی پراش پرتو X از ذرات سیلت ریز پیش (No treatment) و پس از (EG-treatment) اشباع با اتلین گلیکول.

حذف شود. برای این منظور، چنان که گفته شد. با قرار دادن یک قرص KBr حاوی کانی کائولینیت و کوارتز با مقداری تقریباً برابر با مقدار آنها در نمونه مورد آزمایش در مسیر نور شاهد، تاثیرگذاری این کانی‌ها حذف شده و یا کمینه می‌شود (طیف‌های بالائی در شکل‌های ۳ و ۴). برای تعیین مقدار کانی‌های همراه شامل کائولینیت (K) و کوارتز (QZ) از روش بررسی فازی کمی با نور IR در گستره ارتعاشات کششی OH (برای کائولینیت) و نوار جذبی در  $798\text{cm}^{-1}$  (برای کوارتز) استفاده شد [۱۴]. با توجه به نوارهای جذبی در طیف‌های بالائی شکل ۳ دیده می‌شود که کوارتز تقریباً بطور کامل حذف شده است، بطوریکه بیشینه جذب نه به سمت پائین که حتی کمی به سمت بالا قرار می‌گیرد و این در حالی است که از کائولینیت هنوز مقدار کمی موجود است.

۱- گستره  $3400-3800\text{cm}^{-1}$ ، ناحیه ارتعاشات کششی OH در کانی‌های رسی (طیف پایینی شکل ۳)  
 ۲- گستره  $500-850\text{cm}^{-1}$ ، ناحیه ارتعاشات کششی Si-Si کوارتز و ارتعاشات خمشی کانی‌های رسی  
 ۳- محدوده ۵ بار بزرگ شده (طیف‌های پایینی شکل ۴) در گستره  $510-550\text{cm}^{-1}$  (برای خوانش دقیقتر عدد موج مربوط به ارتعاش خمشی  $\text{Al}^{\text{VI}}\text{-O-Si}$ )  
 نوارهای جذبی در شکل ۳ (طیف‌های پائینی) مربوط به ایلیت (I) و نیز کانی‌های همراه شامل کائولینیت (K) و کوارتز (QZ) هستند. با توجه به جذب کائولینیت در  $542\text{cm}^{-1}$  و احتمال همپوشی آن با ارتعاش  $\text{Al}^{\text{VI}}\text{-O-Si}$  در گستره  $\text{cm}^{-1}$  و نیز نزدیک بودن یکی از نوارهای جذب کوارتز در  $510-550\text{cm}^{-1}$  به این گستره، باید تأثیرگذاری این کانی‌ها



شکل ۳ طیف جذبی ایلیت: I پیش (نوارهای پائینی) و پس (نوارهای بالائی) از حذف کانی‌های همراه کوارتز (Qz) و کائولینیت (K).



شکل ۴ طیف جذبی ۵ بار بزرگ شده ایلیت در گستره  $510-550 \text{ cm}^{-1}$  (ارتعاش  $\text{Al}^{\text{VI}}\text{-O-Si}$ ) پیش (نوارهای پائینی) و پس (نوارهای بالائی) از حذف کانی‌های همراه.

دارد که در کانی موسکویت آرمانی شامل دو Al است. جایگزین شدن Al توسط Mg و  $\text{Fe}_{(\text{tot})}$  که با مقدار x بیان می‌شود، افزایش Si را نیز به اندازه x (در موقعیت چاروجهی) به همراه دارد که در راستای تشکیل یک ساختار ایلیتی با ترکیب فنزیت پیش می‌رود.

بلور شیمی شبکه اصلی ایلیت (چاروجهی-هشتوجهی-چاروجهی)

مجموع تغییرات در بلور شیمی کانی ایلیت را می‌توان بر اساس فرمول ساختاری (۱) بر مبنای تعداد ۱۰ اتم اکسیژن و ۲ یون هیدروکسیل بیان کرد. در فرمول، دو جایگاه هشتوجهی وجود

ساختاری این کانی می‌تواند با یک پارامتر دیگر که در آن کمبود کاتیون‌ها در واحدهای میان لایه لحاظ می‌شود، کامل گردد. از آنجاکه در میکای آبدار یا همان ایلیت، اشغال کامل واحدهای میان لایه با کاتیون‌های K و Na به اندازه عدد ۱ غیر ممکن است، پارامتر z در رابطه (۱) در واقع مقدار کمبود کاتیون‌های میان لایه‌ای را نشان می‌دهد. این کمبود برابر با مقدار یون‌های وارد شده  $H_3O^+$  به واحدهای میان لایه‌ای توسط آب‌های نافذ است.

مقدار اکسیدهای  $Na_2O/K_2O/MgO$  (ستون ۳) برآمده از بررسی عنصری به روش ICP-AES در جدول ۱ (ستون سوم) آورده شده است. مقدار کمی ایلیت نیز در جدول ۱، (ستون دوم) آورده شده است که چگونگی تعیین آن در قسمت ۳-۳ توضیح داده شد. از کمیت ایلیت و مقدار اکسیدهای نام برده، نسبت مولی کاتیون‌ها برای فرمول ساختاری ایلیت محاسبه شد که البته برای کاتیون‌های K و Na نسبت قرار گرفته در فلدسپارهای آلبیت و ارتوز (اعداد داخل پرانتز) از مقدار کل کسر گردید. مقدار کاتیون‌های میان لایه برابر با ۰/۶۹ برای K و ۰/۱۳ برای Na است (جدول ۱ ستون چهارم). در ضمن، کاتیون Mg براساس فرمول ساختاری (رابطه ۱) بعنوان یک تشکیل دهنده برای لایه هشت‌وجهی در نظر گرفته شد که در کنار  $Fe_{(tot)}$  برای ساختارهای ایلیتی با یک ترکیب فنزیتی قابل توجیه است. فرمول ساختاری ایلیت در جدول ۱ (ردیف آخر) آورده شده است.

شکل ۴ طیف ۵ بار بزرگ شده را در گستره  $510-550\text{ cm}^{-1}$  با سه بار تکرار در هنگام ثبت، پیش و پس از حذف کانی‌های همراه، نشان می‌دهد. چنان که اشاره شد بسامد این ارتعاش خمشی  $(Al^{VI}-O-Si)$  با مقدار x (مجموع کاتیون‌های Mg و  $Fe_{(tot)}$ ) به جای Al در لایه هشت‌وجهی در یک رابطه خطی قرار دارد (شکل ۱). به این ترتیب که از جابه‌جا شدن موقعیت جذب در گستره  $510-550\text{ cm}^{-1}$  ابتدا می‌توان مجموع مقدار کاتیون‌های Mg و  $Fe_{(tot)}$  را بدست آورد. چنان که از طیف‌های بالایی شکل ۴ عدد موج میانگین  $528\text{ cm}^{-1}$  به دست می‌آید که با وارد کردن آن در شکل ۱، عدد ۰/۲۵ برای پارامتر x نتیجه می‌شود. به این ترتیب، از تفاضل ۰/۲۵-۲ برای  $Al^{VI}$  عددی برابر با ۱/۷۵ و برای  $Al^{IV}$  بر اساس فرمول ساختاری بالا عددی برابر با ۰/۷۵ به دست می‌آید. مقدار فرمولی Mg در لایه هشت‌وجهی می‌تواند از مقدار این عنصر برآمده از تجزیه شیمی تر (ICP-AES) و کمیت ایلیت، به دست آمده از نوار جذبی این کانی در گستره ارتعاشات کششی OH کانی‌های رس ( $3400-3800\text{ cm}^{-1}$ ) محاسبه شود که مقدار آن ۰/۱۸ می‌شود (جدول ۱). با احتساب کمیت فرمولی  $Fe_{(tot)}$  در لایه هشت‌وجهی ( $0,25-0,18 = 0,07$ ) در نهایت ترکیب بلور شیمی کانی ایلیت برای شبکه اصلی (چار-وجهی-هشت‌وجهی-چاروجهی) مشخص می‌شود.

#### نسبت کاتیون‌های میان لایه‌ای (K, Na)

اکنون با تعیین ترکیب شیمیایی شبکه اصلی ایلیت، فرمول

جدول ۱ مقدار کاتیون‌های میان لایه‌ای K و Na (اعداد داخل پرانتز): مقدار کاتیون‌های موجود در آلبیت و ارتوز و Mg برای ایلیت و فرمول ساختاری آن.

4			3			2	1
مقدار کاتیون در ۲ واحد ساختاری ایلیت			تجزیه شیمیایی با ICP-AES (%)			طیف‌سنجی با نور IR (%)	خاک رس شتوب ۲-۶۳ (میکرون)
$Mg^{VI}$	$Na^{XII}$	$K^{XII}$	MgO	$Na_2O$	$K_2O$	ایلیت	
۰/۱۸	۰/۱۳	۰/۶۹	۰/۷۷	۰/۸۲ (۰/۴۲)	۳/۷۳ (۰/۳۴)	۴۱	
$(K, Na)_{1-z} Al_{2-x} (Mg, Fe_{(tot)x} (Al_{1-x} Si_{3+x} O_{10}) (OH)_2 z = H_3O^+$ $(K_{0.69}, Na_{0.13}) Al_{1.75} (Mg_{0.18}, Fe_{(tot)0.07}) (Al_{0.75} Si_{3.25} O_{10}) (OH)_2 z = 0.18$							فرمول ساختاری ایلیت

## برداشت

با روش طیفسنجی در ناحیه پرتوهای فرسرخ میانی (MW-IR) ترکیب شبکه اصلی ایلیت (چاروجهی-هشتوجهی-چاروجهی) و با روش شیمی تر (ICP-AES) مقدار  $Mg^{VI}$  و نسبت کاتیون‌های میان لایه (K, Na) (از رابطه همبستگی بین مقدار تعیین شده از تجزیه شیمیایی و کمیت ایلیت، برآمده از تجزیه و تحلیل طیف جذبی)، بررسی شد. این روش برای رده سیلت ریز که کانی‌های رس ۲:۱ آن تقریباً بطور کامل از نوع ایلیت هستند استفاده گردید و با بهره جستن از یک طیفسنج دو پرتوی، اثر همپوشی کانی‌های همراه (کوارتز و کائولینیت) تا حد امکان حذف شد. این روش طیفنگاری تفاضلی کاربرد بسیاری دارد و در تعیین ویژگی چند ریختی کائولینیت نیز بکار گرفته شد [۶].

## قدردانی

نویسنده مراتب سپاس و قدردانی خود را از دپارتمان زمین شیمی دانشگاه گوتینگن (آلمان) به خاطر در اختیار گذاشتن تجهیزات جدا سازی ذرات، انجام بررسی فازی با XRD و طیفسنجی نور با نور IR و نیز از پژوهشکده مطالعات کاربردی جنگل (در گوتینگن) برای بررسی عنصری به روش طیفسنجی نشر اتمی-پلاسمای جفت شده القایی (ICP-AES) و همچنین داوران محترم مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران ابراز می-دارد.

## مراجع

- [1] Flehmig W., "Mineral Composition of pelitic Sediments in the Rhenohercynian Zone", In: Intercontinental Fold Belts. Case Studies in the Variscan Belt of Europe and the Damara Belt in Namibia (Eds. H. Martin and F.W. Eder, Berlin, Springer) (1983) 257-267.
- [2] Ottner F., Gier S., Schwaighofer B., "Ton Aus leobersdorf oder Stoob- Geeignete Materialien fuer einen Ringversuch zur quantitativen Tonmineralanalyse, Ber. Deutsch Ton – und Tonmineralgruppe Bd. 7 (2000) 214-221.
- [3] Tarrach J., Kasbohm J., "Zum Chemismus von 2:1-Tonmineralen der Ringversuchsprobe "Ton

Stoob" als Datenbasis zur normativen Erfassung der mineralogischen Zusammensetzung", Ber. Deutsch Ton – und Tonmineralgruppe Bd. 9 (2002) 219-227.

[4] Kasbohm J., Tarrach J., Henning K. H., "Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen an Feinfraktionen der Ringversuchsprobe Ton Stoob", Ber. Deutsch Ton – und Tonmineralgruppe Bd. 9 (2002) 71-84.

[5] Mirnezad H., Lankarani M., "Methods of device analysis in earth sciences", University of Tehran Press 3406, (1393/2014), 332 p.

[6] Tarrach, j., "Mineral identification by spectroscopy in the infrared radiation (IR), Case study: kaolinite and carbonates", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy, Vol. 25, No. 1 (Spring 1396/2017) 25-34.

[7] Farmer V.C., "The infrared spectra of minerals", Mineralogical Society London, (1974).

[8] Besson G., Drits V.A., Dayniak L.G., Molair B.B., "Analysis of cation distribution in dioctahedral micaceous minerals on the basis of IR", Clay miner. 22 (1987) 465-478.

[9] Stubican V., Roy R., "Isomorphous substitution and infrared spectra of layer lattice silicates", Amer. Mineral., 46 (1961) 32-51.

[10] Flehmig W., Gehlken P.L., "Chemical variations in the octahedral composition of Paleozoic illites and their genetic significances: An infrared spectroscopic study", N. Jb. Mineral., Mh. 6 (1988) 249-258.

[11] Deer W.A., Howie R.A., Zussmann J., "Rock forming minerals. – Vol. 3, Sheet Silicates", (1992) 270 p.

[12] Ostrom M.E., "Separation of Clay Minerals from Carbonate Rocks buy using acid", J. Sediment. Petrol, 31 (1961) 123-129.

[13] Van der Marel H.W., Beutelspacher H., "Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their mixtures", (1976), 369 p.

[14] Flehmig W., Kurze R., "Die quantitative infrarotspektroskopische Phasenanalyse von Mineralmengen", N. Jb. Mineral., Abh. 119 (1973) 101-112.