



شناسائی کانی‌ها به روش طیف‌سنجی در ناحیه‌ی پرتوهای فروسرخ میانی (MW-IR) (بررسی موردی: کائولینیت و کربنات‌ها)

جمال طراح

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

(دریافت مقاله: ۹۵/۲/۱۲، نسخه نهایی: ۹۵/۴/۳۰)

چکیده: روش طیف‌سنجی با پرتوهای فروسرخ میانی (MW-IR) ابزاری است توانمند برای رمزگشایی از گروه‌های مولکولی در کانی‌ها. این روش با استفاده از آشکارسازی ارتعاش‌های اتمی از طریق فرایند جذب، شناسائی گروه‌های مولکولی در کانی‌ها را ممکن ساخته و سازوکارهای لازم را در بررسی فازی از مواد معدنی فراهم می‌کند. در این مقاله پس از شرح کوتاه روش IR، دو گروه از کانی‌ها در ناحیه‌ی فروسرخ بررسی می‌شوند: (۱) تعیین نوع کائولینیت در طیف OH این کانی (گستره $3400 - 3700 \text{ cm}^{-1}$) در ذرات ریز تا متوسط رس ($0.63 \mu\text{m}$) در یک ماسه‌سنگ و (۲) رفتار دو ماده‌ی معدنی از کربنات‌های طبیعی شامل دولومیت و کلسیت در گستره‌ی $600 - 2000 \text{ cm}^{-1}$. کائولینیت موجود در ذرات رس ماسه سنگ با استفاده از طیف تفاضلی رس نسوز، (Fireclay) تعیین شد. کربنات‌ها جابه‌جایی مشخصی را از نظر عدد موج در طیف جذب نشان می‌دهند که در صورت لزوم از طریق مندرج کردن می‌توان به یک بررسی کمی نیز دست یافت.

واژه‌های کلیدی: پرتوهای فروسرخ میانی (MW-IR)، بررسی فازی، پراش پرتو / ایکس، مواد معدنی، سرامیک.

مقدمه

اجتناب ناپذیر است. ویژگی‌های صنعتی نظیر خشک کردن و خواص روانگرایی، انعطاف‌پذیری، پخت و رفتار ذوب در وهله اول به خصوص به‌وسیله‌ی ترکیب کانی‌ها، نسبت هر کانی در ماده خام و مواد باطله همراه تعیین می‌شوند. با توجه به افزایش انتظار از شاخص‌بندی کیفی در مواد اولیه سرامیک و جرم‌ها (مخلوطی از مواد اولیه طبیعی یا مصنوعی)، کنترل کیفی بر مواد اولیه در حال تبدیل شدن، در فرآیند تولید بسیار ضروری به نظر می‌رسد. به این معنی که علاوه بر اندازه‌ی ذرات تعریف شده و کیفیت ترکیب شیمیایی مواد اولیه، ترکیب مواد معدنی آنها نیز باید حتی الامکان ثابت و از پارامتر پراکندگی

در بحث شناخت و استفاده مناسب از مواد معدنی هم بررسی فازی، چه کیفی یا کمی (تعیین ترکیب مواد معدنی و تغییرات آن) و هم بررسی عنصری (غنی و تهی شدن عناصر)، نقش مهمی در بررسی‌های شاخه‌های متعدد علوم زمین و رشته‌های دیگر نزدیک و وابسته نظیر خاک‌شناسی و سرامیک ایفا می‌کنند [۱]. به عنوان مثال در استفاده از خاک رس صنعتی برای تولید سرامیک‌های رسی و سرامیک‌های ویژه، سرامیک ساختمان، صنعت آجر و صنعت نسوز، رعایت شاخص‌های بسیار متفاوت در ساختار و ثبات ترکیب این ماده‌ی خام الزامی و

فوق‌العاده کم برخوردار باشد [۲]. در حالیکه بررسی شیمیایی مواد معدنی مورد نظر با تجهیزات دستگاهی توانمند و ظریف تا حد جزئی و بسیار کم (پی‌پی‌بی) قابل حصول است، بررسی فازی با وجود پیشرفت‌های قابل ملاحظه در روش و کاربرد روش‌های معمول مانند پراش‌سنج پرتو ایکس همچنان با محدودیت‌هایی مواجه است که از آن جمله می‌توان از محاسبه ضریب جذب جرمی در نمونه ناهمگن و آرایش ترجیحی کانی-ها نام برد [۱].

نتایج پژوهش‌های انجام گرفته در دهه‌های گذشته به خوبی نشان می‌دهند که بررسی کانی‌شناسی و تعیین ترکیب مواد معدنی، ردیابی همبستگی‌های موجود بین عناصر شیمیایی، انباشت و تهی شدن بعضی از آنها و یا تغییر در ترکیب شیمیایی کانی‌ها، تنها با بررسی عنصری و احتساب کانی‌ها از نتایج بررسی شیمیایی به روش محاسبه‌ای استاندارد میسر نیست [۳، ۵-۱]. زیرا در ترکیب شیمیایی بیشتر کانی‌ها مانند کانی-های رسی تغییرات و نوسان‌های بسیار زیادی قابل مشاهده است. محاسبات استاندارد اساساً بر پایه‌ی مفروضات دلخواه برای ترکیب شیمی کانی‌ها استوارند، که حاصل کار و نتیجه بسیار محدود است.

در ایران روش بررسی با میکروسکوپ قطبشی و بویژه روش‌های مختلف پراش پرتو ایکس برای شناخت مواد اولیه، جایگاه مهمی را به خود اختصاص می‌دهند، در حالیکه استفاده از نور فروسرخ با وجود توانمندی‌های بسیار زیاد در سرعت، حساسیت، دقت نسبتاً بالا و نیز اقتصادی‌تر بودن، چندان نقش بسزایی در این عرصه ایفا نمی‌کند. این روش برعکس علوم مربوط به شیمی اصولاً در پژوهش‌های وابسته به علوم زمین و بسیاری دیگر از رشته‌های مهندسی وابسته مانند سرامیک و نسوز هم تقریباً ناشناخته است و هم به جهت ناشناخته بودنش کمتر در دستور کار. لذا هدف از این پژوهش عبارت است از شناخت کیفی مواد معدنی و کانی‌ها با کمک طیف‌نگاری در گستره‌ی پرتوهای فروسرخ میانی (MW-IR)، که البته بر اساس امکانات موجود این بررسی موردی بوده و چگونگی تعیین نوع چندریختی (polymorph) کائولینیت و نیز بررسی دو ماده‌ی معدنی از کربنات‌های طبیعی (دولومیت و کلسیت)

در نهشته‌های رسوبی را شامل می‌شود. در آغاز لازم به نظر می‌رسد هر چند به اختصار چگونگی سازوکار طیف‌سنجی با پرتوهای فروسرخ و جایگاهش در پژوهش‌های وابسته به علوم-زمین (کانی‌شناسی، بلورشناسی و ...) برای خواننده مرور شود.

روش کار

سازوکار روش IR

از تأثیر متقابل نور با ماده، پدیده‌های فیزیکی مشخصی از جمله بازتاب، پراکندگی و جذب ظاهر می‌شوند که اساس روش طیف‌سنجی در ناحیه فروسرخ بر سرشتی جذب نور استوار بوده و رابطه‌ی تنگاتنگی با ساختمان مولکولی کانی‌ها دارد. صرف نظر از تعدادی محدود کانی‌ها با ساختار شبکه یونی، اغلب کانی‌های موجود در طبیعت از همبافت‌ها مولکولی مانند SO_4^{2-} ، CO_3^{2-} و SiO_4^{4-} با پیوند های غالباً اشتراکی تشکیل می‌شوند. در مولکول‌ها، فواصل اتم‌ها به هیچ‌وجه ثابت نیستند، بلکه این فواصل بیشتر روندی تعادلی را به نمایش می‌گذارند که حول آنها در حد معینی ارتعاشات درون مولکولی مقدور می‌شود. گستره‌ی بسامد اینگونه ارتعاش‌های درون مولکولی در گستره‌ی بسامدهای پرتوهای فروسرخ میانه در طول موجی برابر ۲٫۵ تا ۴۰ میکرومتر ($4000-250\text{ cm}^{-1}$) قرار دارد [۶]. این ناحیه از طیف از آن نظر که سازوکار فوق‌العاده دقیقی را برای شناخت از ساختار مولکول فراهم می‌کند، نه تنها به‌عنوان ابزاری غیر قابل انکار در پژوهش‌های ساختاری مولکول‌ها در علم شیمی مطرح است، بلکه با پیشرفت‌های تئوریک و عملی حاصل شده در فیزیک و شیمی توانسته جای خود را در پژوهش‌های کاربردی و بنیادی در علوم زمین نیز هر چه بیشتر باز کند. در این ارتباط می‌توان علاوه به امکان بررسی فازی کانی‌ها [۱] که موضوع این مقاله است، به بسیاری از بررسی-های گسترده دیگر در سال‌های اخیر از جمله در زمینه‌ی تشکیل گروه‌های OH در فاز مولیت در چگونگی تولید سرامیک [۷]، بررسی پدیده‌ی انتشار در کانی‌های فلدسپار [۸] و تعیین گروه‌های عامل مشارکت کننده در بلورهای مخلوط صنعتی برپایه‌ی طیف‌سنجی با پرتو فروسرخ، (IR) و یا طیف-نگاری انتقال فوریه‌ی فروسرخ (FT-IR) اشاره کرد [۹].

آماده‌سازی نمونه

با روش طیف‌سنجی در ناحیه‌ی پرتوهای فروسرخ، نمونه می‌تواند به هر سه شکل گاز، مایع و جامد مورد آزمایش قرار گیرد [۱۰، ۶]. آماده کردن نمونه برای هر کدام از این سه شکل، روش وابسته به خود را دارد. بدیهی است که در بررسی مواد معدنی و سرامیکی روش مربوط به اجسام جامد کاربرد دارد. از میان روش‌های مختلف برای آماده کردن نمونه جهت آزمایش (مثلاً یک نمونه رسوبی)، روش قرص پرسی با KBr (KBr pellet) کاربرد بیشتری دارد که شرح داده می‌شود: نخست نمونه خرد و سپس به اندازه‌ی ($< 2\text{m}\mu$) پودر شده و آنگاه با KBr خالص بعنوان ماده‌ی زمینه در یک هاون آگات به صورت همگن مخلوط می‌شود. غلظت نمونه باید بین ۰/۱ تا ۱ درصد باشد. ۲۰۰ میلی گرم از این مخلوط در فشار 10t/cm^2 در حدود ۵ دقیقه به صورت قرص بسیار نازک و شفاف فشرده شده و سپس با قرار گرفتن در مسیر تابش طیف آن ثبت می‌شود. استفاده از KBr به این دلیل است که این ترکیب دافع جذب آب به دلیل پیوند یونی‌اش در پرتو فروسرخ شفاف

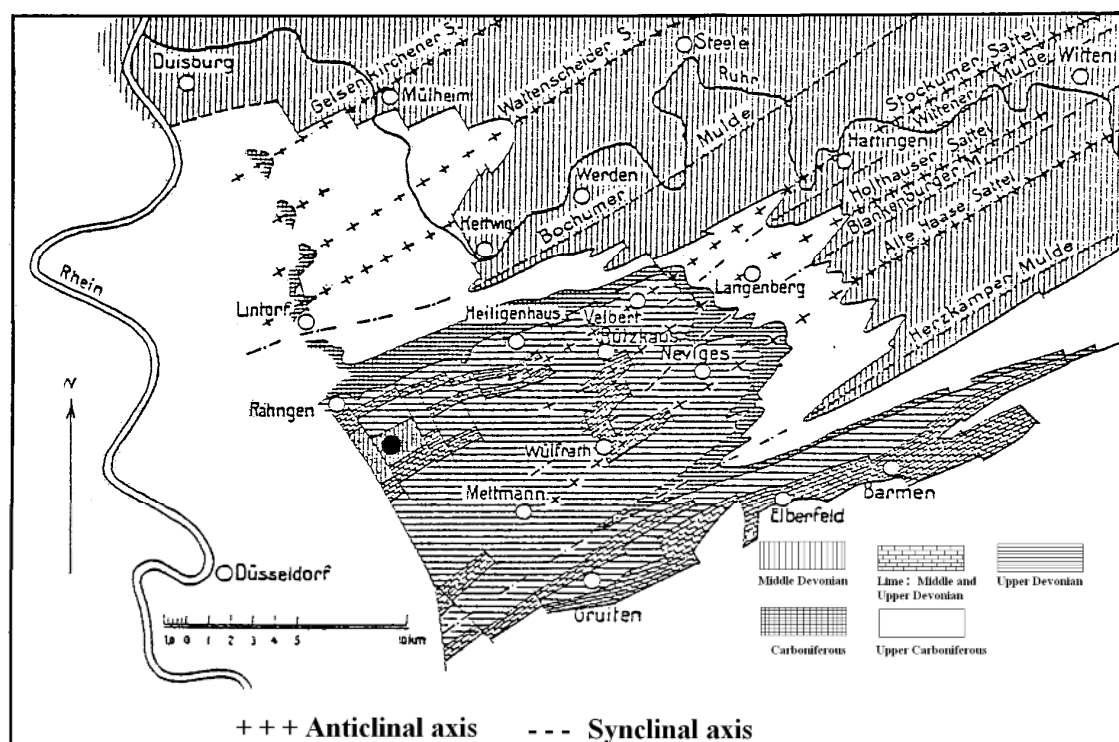
بوده و به عنوان زمینه (matrix) این پرتوها را جذب نمی‌کند.

نمونه‌های مورد بررسی

برای بررسی و کیفی مواد مورد نظر سه نمونه کربناتی و ماسه سنگ به شرح زیر انتخاب شدند.

نمونه‌ی ۱: این نمونه یک ماسه سنگ خاکستری از نیمرخ شوارتسباختال I (Schwarzachtal I) بوده است (شکل ۱).

این نیمرخ برای بررسی‌های ژئوشیمیایی و کانی‌شناسی از عمق ۷۵ تا ۶۱۷ متری در شمال شرق شهر دوسلدورف آلمان حفاری شد [۱۱]. از این ماسه سنگ که از سطوح فوقانی نیمرخ مورد نظر در عمق ۹۳ متر بود نخست ذرات $< 0.63\text{m}\mu$ (رده رس ریز و متوسط) با استفاده از یک مرکز گریز جدا شده بود. سپس با روشی که قبلاً توضیح داده شد یک قرص KBr با غلظت ۰.۵٪ تهیه و طیف OH کائولینیت در ناحیه‌ی $3700\text{--}3500\text{cm}^{-1}$ (منطقه ارتعاشات کششی OH) ثبت شد. در همین گستره ۵ نمونه‌ی استاندارد از انواع کائولینیت‌ها برای مقایسه انتخاب و طیف آنها نیز ثبت شد.



شکل ۱ نقشه‌ی زمین‌شناسی منطقه‌ی مورد بررسی (با تغییر و اقتباس از [۱۱]) برای برداشت نمونه ۱ از نیمرخ شوارتسباختال I (●)

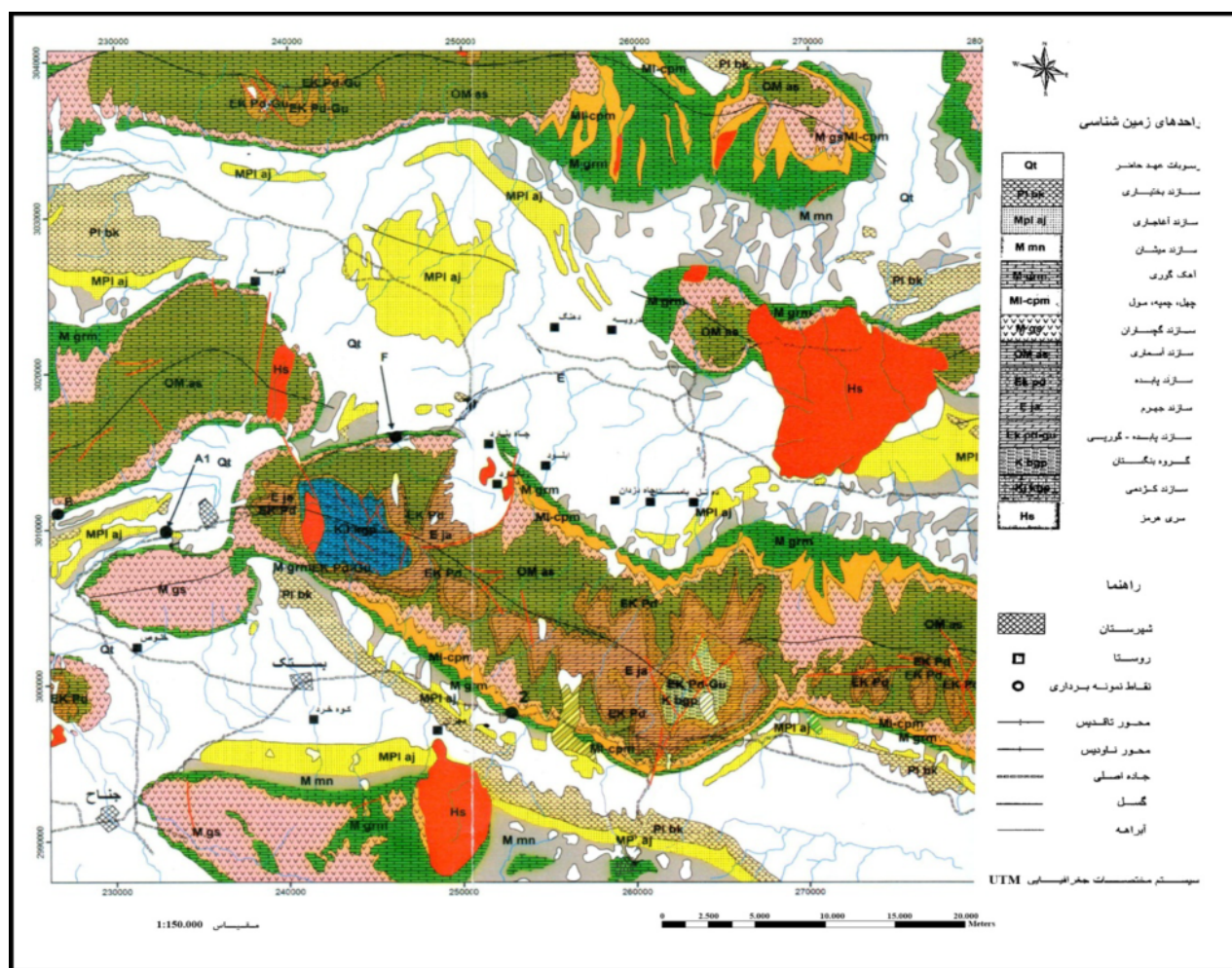
شرکت Perklin Elmer مدل 683 با پوششی از عدد موج بین $4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$ بوده است.

بحث و بررسی

چنانکه قبلاً اشاره شد، با طیف‌نمایی مولکولی با نور فروسرخ، ارتعاشات درون مولکولی به روشنی به عنوان اثر انگشت هر مولکول در طیف به صورت نوار جذب (Absorption Band) ظاهر می‌شوند. از آنجا که کانی‌ها انباشتی از مولکول‌ها هستند، با طیف‌نمایی مولکولی می‌توانیم به ترکیب کانی‌های یک نمونه پی ببریم. برای این منظور نمودار و یا طیف نمونه‌ی مورد نظر را که ترکیب مشخصی از کانی‌ها بوده با نمودار و یا طیف‌های کانی‌های معلوم و شناخته شده مقایسه و از این طریق کانی‌های درون نمونه تشخیص داده می‌شوند.

نمونه‌های A1 و F: این ۲ نمونه کربناتی از سازند میشان با سنی برابر میوسن پیشین در بستک در شمال غرب بندرعباس برداشت شدند (شکل ۲).

از این ۲ نمونه نتایج بررسی عنصری با XRF و بررسی فازی با XRD موجود است [۱۲]. نمونه A1 (شمال غرب بستک - شکل ۲) از مقدار ۹۸٪ دولومیت و ۲٪ پلاژیوکلاز تشکیل شده است. نمونه F (شمال شرق بستک - شکل ۲) تماماً از کانی کلسیت تشکیل شده است. برای این ۲ نمونه نیز قرص با دیسک KBr با غلظتی کمتر، یعنی ۰.۲٪، تهیه و طیف فروسرخ در ناحیه‌ی $2000 - 600 \text{ cm}^{-1}$ ثبت گردید. آماده‌سازی نمونه‌ها و طیف‌نگاری از آن‌ها در انسیتوی ژئوشیمی دانشگاه گوتینگن (آلمان) انجام شد. طیف‌سنج مورد استفاده از



شکل ۲: نقشه‌ی زمین‌شناسی منطقه‌ی مورد بررسی (با تغییر و اقتباس از [۱۲]) : محل برداشت نمونه A1 و F.

طیف OH کانی‌های رس و تعیین نوع کائولینیت

یکی از مهمترین گروه کانی‌های رسی رده‌ی کائولینیت است که از مواد اولیه‌ی اساسی در بسیاری از شاخه‌های صنعت از جمله صنعت نسوز محسوب می‌شود [۱۳]. در این مقاله به بررسی چگونگی تعیین نوع چندریختی کانی کائولینیت پرداخته می‌شود. برای شناخت کانی‌های رسی اصولاً از طیف OH این کانی‌ها در ناحیه‌ی $3700-3400\text{ cm}^{-1}$ (منطقه‌ی ارتعاشات کششی OH) استفاده شد [۱۴]. جدول ۱ نوارهای جذب برای چند کانی مهم از رس‌ها را در ناحیه‌ی ارتعاشات کششی OH نشان می‌دهد. به‌عنوان مثال کائولینیت علاوه بر سه نوار ضعیف، با یک نوار پر قدرت جذب در 3694 cm^{-1} و ایلیت تنها با یک نوار پر قدرت در 3622 cm^{-1} ظاهر می‌شوند. نمونه‌ی ماسه سنگ در ذرات $0.63\text{ }\mu\text{m} <$ علاوه بر کائولینیت (K) با مقداری بیشتر از کانی ایلیت (I) نیز همراه است (شکل ۳ الف). با توجه به نزدیک بودن نوار اصلی ایلیت و کائولینیت از نظر موقعیت عدد موج، باید تاثیر کانی ایلیت حذف شود. برای این منظور روش طیف‌نگاری در ناحیه پرتوهای فروسرخ (IR) سازوکار بسیار خوبی را با روش طیف‌سنجی تفاضلی فراهم می‌کند. با قرار دادن یک قرص KBr حاوی کانی ایلیت با مقداری تقریباً برابر با ایلیت در نمونه‌ی مورد آزمایش، در مسیر نور شاهد، تاثیر کانی ایلیت حذف می‌شود و یا به حداقل می‌رسد (شکل ۳ ب). این طیف تفاضلی، نمایی واقعی از کائولینیت موجود در نمونه‌ی ماسه سنگ است. اکنون می‌توان این طیف را با طیف انواع کائولینیت‌های استاندارد مقایسه کرد و از این طریق به نوع چندریختی کائولینیت در نمونه پی برد. برای این منظور طیف OH مربوط به ۵ نمونه‌ی استاندارد از معادن مختلف در آلمان (کائولینیت)، فرانسه (فایرکلی)، آمریکا (کائولینیت و هالوئیزیت) و مکزیک (دیکیت) در شکل ۴ قابل مشاهده است. یک مقایسه از کائولینیت موجود در ذرات $0.63\text{ }\mu\text{m} <$ نمونه‌ی ماسه سنگ با طیف‌های شکل ۴ به روشنی نشان می‌دهد که کائولینیت موجود در ذرات رس نمونه‌ی شماره‌ی ۱ از نوع فایرکلی است. این که چرا با وجودی که همه

این ۵ نمونه استاندارد از گروه کائولینیت هستند، ولی در ناحیه‌ی OH، بخصوص به دلیل تعداد نوارها، با طیف جذب متفاوت دیده می‌شوند ناشی از این واقعیت است که تعداد ارتعاشات علاوه بر وزن اتم‌ها و پیوند شیمیایی بین آنها، به چگونگی انتظام اتم‌ها در درون مولکول و محیط پیرامون آنها نیز بستگی دارد. در مورد کائولینیت به عنوان مثال، با وجودی که چگونگی قرارگیری اتم‌ها و تشکیل لایه‌های سیلیکات و گیبسیت در تمامی کانی‌های این گروه یکسان است، ولی تفاوت کمی در ساختار ورقه‌ای، اندازه و شکل ذرات دیده می‌شود [۱۵]. به طور مثال در کانی دیکیت اتم‌های هر ورقه در همخوانی کامل با اتم‌های ورقه زیرین نیستند.

درخور توجه است که نیمرخ Schwarzbachtal I از نظر سنی در دونین میانی و در منطقه‌ی گذار بین دیاژنز و متامورفیسم قرار دارد. قاعدتاً در چنین شرایطی از شکل‌گیری و تکامل کانی‌شناختی، کانی کائولینیت در اثر واکنش با آب موجود در فضای تخلخل سنگ‌ها بی‌ثبات است و به کانی ایلیت یا کلریت تبدیل می‌شود [۱۶]. بنابراین به احتمال زیاد، قرار داشتن ماسه سنگ در سطوح فوقانی نیمرخ و داشتن تخلخل زیاد، می‌تواند عواملی باشند که در شرایط پسا دیاژنز و با نفوذ آب‌های اسیدی نافذ، کائولینیت از دیگر کانی‌ها (مانند فلدسپار) به وجود آید. مقدار کائولینیت در اثر آنالیز کمی با IR در نمونه بالک (کوچکتر از ۲ میلی‌متر) بالغ بر ۲٪ است و در گروه $0.63\text{ }\mu\text{m} <$ به ۱۲٪ افزایش می‌یابد [۱۱]. یکی از برتری‌های روش طیف‌سنجی با پرتوهای فروسرخ، شناسائی سریع کائولینیت، حتی در مقیاس کم در حد درصد، در کنار کلریت است [۱]. در مقابل با روش‌های پراش پرتو ایکس، به دلیل پدیده هم پوشانی بین اولین بازتاب کائولینیت با شاخص میلر (001) و دومین بازتاب کلریت با شاخص میلر (002)، تشخیص این ۲ کانی بسهولت انجام پذیر نیست.

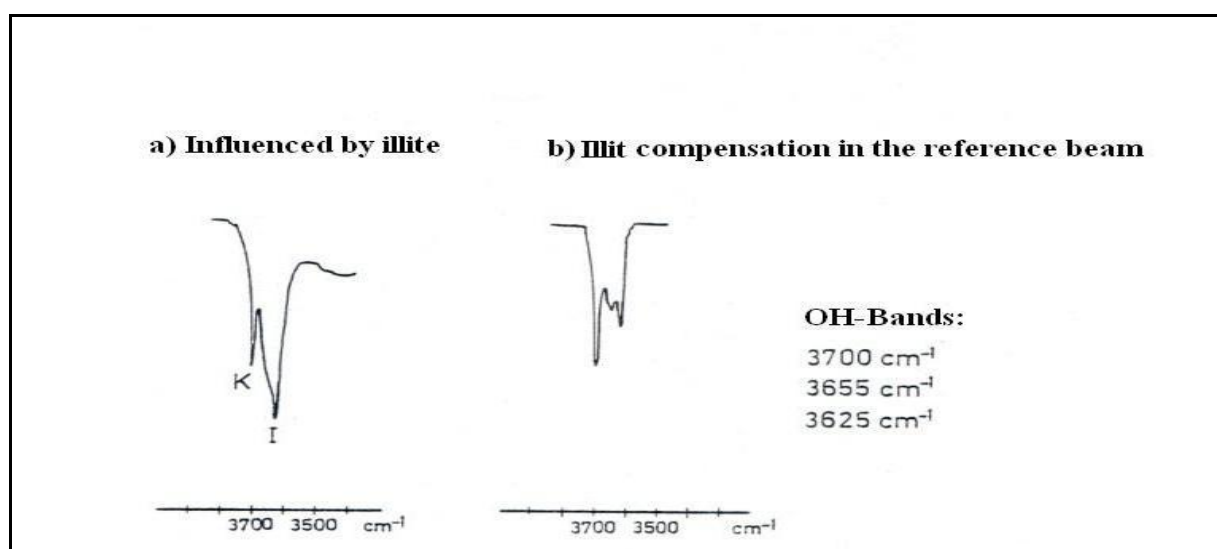
در مورد کانی‌های رس دیگر در جدول ۱، با توجه به قرار نداشتن در چارچوب این مقاله، به اختصار به چند نکته با اهمیت اشاره می‌شود. چنانکه در جدول ۱ دیده می‌شود،

توجه مربوط به کانی نانترونیت است که با داشتن عنصر آهن در لایه هشتوجهی و جذب در بسامد کمتر (3560 cm^{-1}) از کانی مونت موریلونیت، به آسانی از مونت موریلونیت هم گروه خود (گروه اسمکتیت) قابل شناخت است (جدول ۱). در مورد کانی‌های کلریت نیز انواع آهن‌دار به سهولت از انواع منیزیم‌دار تشخیص داده می‌شوند. این موارد از این اصل کلی ناشی می‌شوند که بسامد ارتعاش علاوه بر عدد اتمی عناصر به قدرت پیوند شیمیایی بین آنها و نیز به چگونگی فضای اطراف مولکول‌ها در شبکه بلوری بستگی دارد.

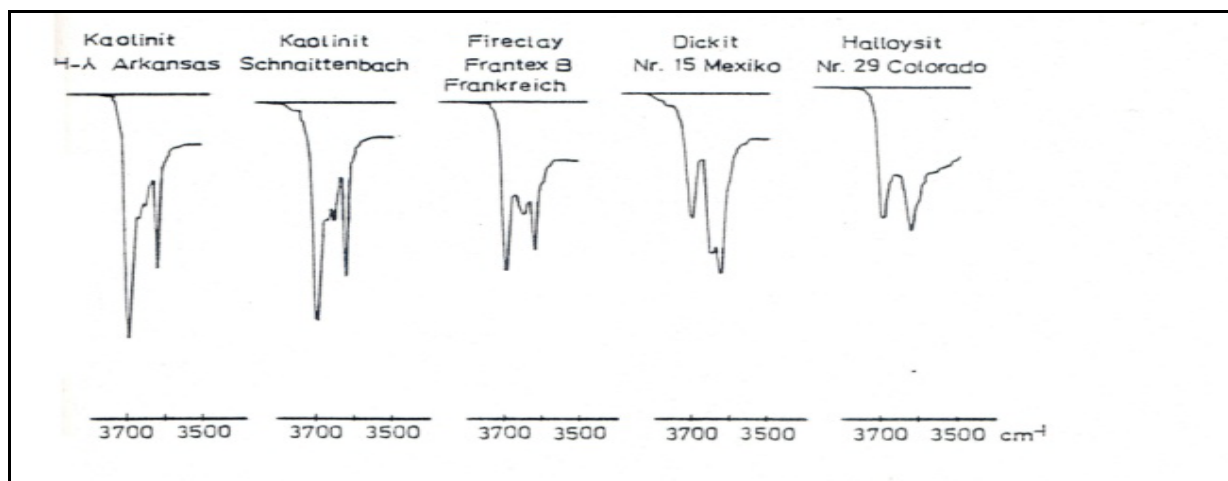
تشخیص مونت موریلونیت در ناحیه‌ی ارتعاشات کششی OH با قرار گرفتن نوار جذب این کانی (3624 cm^{-1}) نزدیک به نوار جذب ایلیت، امکان‌پذیر نیست. این پدیده شاید به خاطر ساختار یکسان شبکه‌ی T-O-T (چاروجهی-هشتوجهی-چاروجهی) در این دو ۲ گروه از کانی‌های رسی باشد، که به دلیل ساختار شبکه‌ای، هر دو از رس‌های ۲:۱ (دو به یک) به حساب می‌آیند. لذا برای اطمینان از وجود ایلیت، باید از جذب این کانی در بسامد 752 cm^{-1} استفاده شود [۱۷] که مربوط می‌شود به ارتعاش Al-OH در لایه هشتوجهی. نکته درخور

جدول ۱ بسامد (عدد موج) گروهی از کانی‌های رس در ناحیه‌ی ارتعاشات کششی OH [۱۴].

کانی رس	عدد موج ارتعاشات کششی OH (cm^{-1}) (نمایش عدد موج مربوط به نوار اصلی جذب با قلم سیاه)
کائولینیت	۳۶۹۴ ۳۶۶۸ ۳۶۵۲ ۳۶۲۱
ایلیت	۳۶۲۲
مونت موریلونیت	۳۶۲۴
نانترونیت	۳۵۶۰
کلریت منیزیم دار (کلینو کلر) کلریت آهن دار (آفروسیدریت)	۳۵۷۰ ۳۴۲۶ ۳۵۴۸ ۳۴۱۵



شکل ۳ طیف IR از نمونه ۱ در ناحیه‌ی OH ($3800\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$): الف) تأثیر کائولینیت (K) با ایلیت (I) و ب) حذف ایلیت در تابش شاهد.



شکل ۴ طیف فرو سرخ (IR) از چند نمونه‌ی استاندارد برای کانی‌های کائولینیت، فایرکلی، دیکیت و هالوئیزیت در ناحیه‌ی ارتعاشات کششی OH ($3700-3500\text{cm}^{-1}$).

بررسی طیف جذب کلسیت و دولومیت

کانی‌های کربناتی در غالب آهک‌های طبیعی به طور گسترده‌ای در صنایع مختلف از جمله سیمان، نسوز و غیره استفاده می‌شوند [۱۵]. این کانی‌ها برای گروه مولکولی CO_3^{2-} نوارهای جذب مشخصی را در طیف IR از خود نشان می‌دهند. آنها با یک نوار جذب بسیار شدید و پهن بین $1480-1410\text{ cm}^{-1}$ ، یک نوار جذب متوسط باریک بین $890-850\text{ cm}^{-1}$ و بالاخره یک نوار جذب ضعیف باریک بین $750-710\text{ cm}^{-1}$ مشخص می‌شوند (جدول ۲). جدول ۲ همه کانی‌های گروه کلسیت از جمله آنکريت و ردوکروزیت را در بر نمی‌گیرد. تفاوت اعداد مندرج در جدول ۲ برای نوار ضعیف در دو کانی کلسیت و دولومیت 16 cm^{-1} است. باید در نظر داشت که در کانی دولومیت، نسبت به کانی کلسیت نیمی از کاتیون‌ها از منیزیم تشکیل شده‌اند. سبک‌تر بودن اتم‌های منیزیم در مقایسه با اتم‌های کلسیم، ارتعاشی با بسامد بیشتر را موجب می‌شود که این موضوع سبب جابه‌جایی نوار جذب دولومیت بسوی عدد موجی بزرگتر شده است. این پدیده به خوبی در شکل ۵ که طیف IR دو نمونه دولومیت (A1) و کلسیت (F) را در ناحیه‌ی $2000-600\text{ cm}^{-1}$ نشان می‌دهد، به ویژه برای نوار ضعیف قابل مشاهده است.

تمامی کربنات‌های جدول ۲ به غیر از آراگونیت، از نوع کلسیت هستند که سیستم بلوری آنها سه کنجی است. لذا تعداد نوارهای اصلی جذب آنها اولاً برابر است و ثانیاً بسته به

وزن اتم‌های موجود، بسامد متغیری را از خود نشان می‌دهد. دامنه‌ی این تغییرات مختلف بوده که به ویژه در مورد نوار پر قدرت و متوسط کربنات‌ها، به‌خوبی مشاهده می‌شود: ماگنیزیت با سبکترین عنصر یعنی منیزیم بیشترین بسامد و سیدریت با آهن به عنوان سنگین‌ترین عنصر در سری واقع در جدول ۲، کمترین بسامد را از خود نشان می‌دهد. این موضوع در مورد نوار ضعیف با محدودیت همراه است، به طوری‌که برای سیدریت این نوار از نظر موقعیت بین دولومیت و ماگنیزیت قرار دارد. نتایج نشان می‌دهند که با رسم منحنی درجه‌بندی و انتخاب یک نوار جذب مناسب که پهن‌شدگی کمی نشان دهد، امکان بررسی کمی نیز فراهم می‌شود.

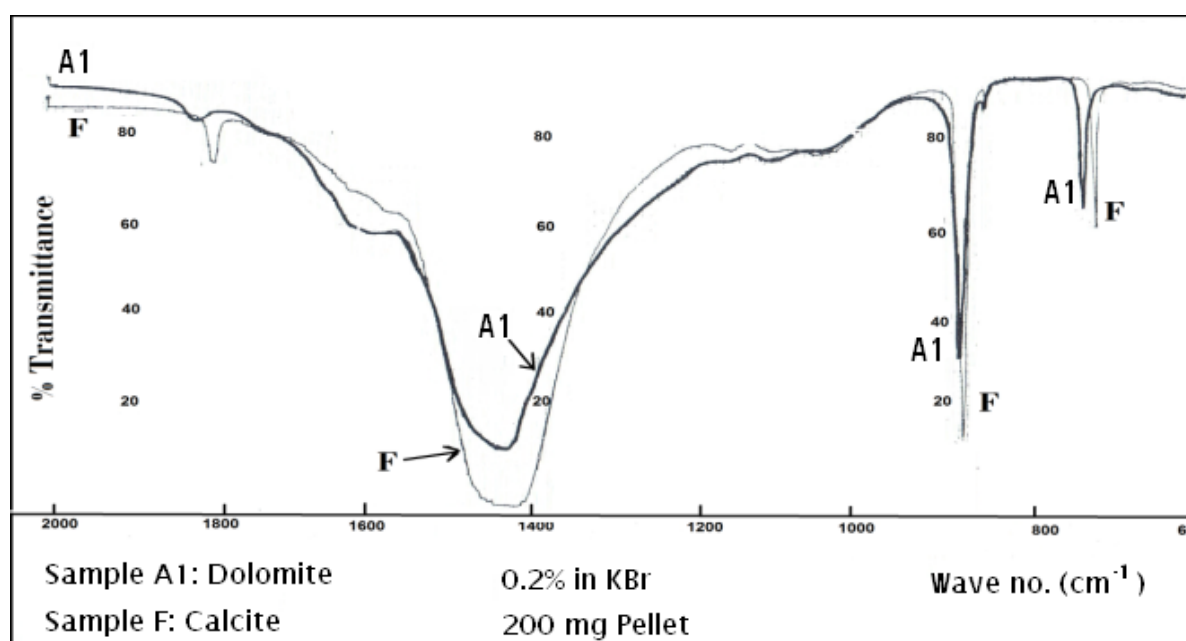
کانی آراگونیت در سیستم راستگوشه متبلور می‌شود و در نتیجه از یک انتظام اتمی دیگر برخوردار است. این کانی خود را در طیف IR با دو نوار جذب اضافی در ناحیه‌ی 1084 و 700 cm^{-1} نشان می‌دهد. مقایسه‌ی کلسیت و آراگونیت گویای نقش سیستم بلوری و چگونگی انتظام اتم‌ها و محیط اطراف در مولکول، در بوجود آوردن تعداد نوارهای جذب است.

برداشت

با روش طیف‌سنجی در ناحیه‌ی پرتوهای فروسرخ (IR) و با استفاده از روش تفاضلی در بخش طیف OH (ناحیه‌ی $3700-3500\text{ cm}^{-1}$) نوع چندریختی کائولینیت در ذرات ریز تا متوسط رس در یک ماسه سنگ تعیین شد.

جدول ۲ فرکانس (عدد موج) کانی‌های گروه کلسیت و فاز آراگونیت در ناحیه $2000-600\text{ cm}^{-1}$ [۱۴].

کانی	عدد موج (cm^{-1})			
کلسیت	۱۴۲۲	۸۷۶	۷۱۲	
دولومیت	۱۴۳۲	۸۸۲	۷۲۸	
ماگنیزیت	۱۴۴۵	۸۸۶	۷۴۸	
سیدریت	۱۴۱۸	۸۶۸	۷۳۷	
آراگونیت	۱۴۷۳	۱۰۸۴	۸۵۸	۷۱۲
				۷۰۰

شکل ۵ طیف جذب کلسیت (A1) و دولومیت (F) با پرتوهای فروسرخ در گستره $2000 - 600\text{ cm}^{-1}$

کائولینیت در کنار مقداری زیادی کلریت و یا برعکس قابل شناسایی است.

کانی‌های کربناتی از نظر ساختار بلوری یا در گروه کلسیت (سیستم سه‌کنجی) و یا در گروه آراگونیت (سیستم راستگوشه) قرار می‌گیرند. از جابه‌جائی مشخص نوارهای جذب در کربنات‌های نوع کلسیت در گستره $2000-600\text{ cm}^{-1}$ ، نوع کانی کربنات بسیار آسان قابل شناخت است. همچنین در صورت لزوم می‌توان از طریق مندرج کردن، به یک آنالیز کمی در این کربنات‌ها دست یافت. از آنجا که نوع کاتیون با یک عدد اتمی خاص نقشی با اهمیت در موقعیت بسامد ارتعاش دارد، انتظار

کائولینیت مربوطه فاز فایرکلی (خاک نسوز) است. با روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD) نظر به پدیده‌ی هم‌پوشانی بین اولین بازتاب کائولینیت با شاخص میلر (001) و دومین بازتاب کلریت با شاخص میلر (002)، تشخیص این ۲ کانی به سهولت انجام‌پذیر نیست. در مقایسه بین روش‌ها، تشخیص این ۲ فاز از رس‌ها در طیف جذب با IR بسیار آسان انجام می‌شود. در طیف کائولینیت، قویترین نوار جذب در حدود 3692 cm^{-1} OH ظاهر می‌شود، در حالیکه در کانی کلریت این نوار جذب بسته به ترکیب شیمیایی این کانی در گستره $3570 - 3548\text{ cm}^{-1}$ قرار دارد. به این ترتیب حتی مقدار بسیار ناچیزی از

[7] Eils N. K., Rüschner C. H., "Formation of structural bonded OH-groups in fused mullite – Influence of grain boundaries on the diffusion detected by transmission micro-IR spectroscopy", Diffusion Fundamentals 12, (2010) pp. 40-42

[8] Simonyan A.V., Behrens H., Dultz S. "Diffusive transport of water in porous feldspars from granitic saprolites: In situ experiments using FTIR spectroscopy", Geochimica et Cosmochimica Acta 73 (23) (2009) pp. 7019-7033

[۹] رضاقلی پوردیزجی ح، زرگر ز، "رشد بلور مخلوط، $NH_4H_2PO_4-KH_2PO_4$ از محلول آبی و اندازه گیری همزمان نرخ رشد وجوه $[100]$ و $[101]$ "، مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران، سال نوزدهم، شماره ۴، (۱۳۹۰) ص ۷۷۳-۷۸۰.

[10] Sathyanarayana D.N., "Vibrational Spectroscopy: Theory and Applications", published by New age international, 693 p., 2007.

[11] Tarrah J., "Schwarzbachtal I: Tonmineralogische Untersuchung eines Bohrprofils (unter besonderer Berücksichtigung der Chlorite)", Deutsche Hochschulschriften (Haensel-Hohenhausen), Vol. 2437, 53 p., 1997.

[۱۲] قربانی م، زارعی م، طراح ج، پوستی م، غلامعلیان ح، "زمین شناسی، کانی شناسی آهک ها و مارنهای سازند میشان در ناحیه بستک (استان هرمزگان) و بررسی امکان تولید سیمان از آنها"، گزارش نهایی طرح پژوهشی- دانشگاه هرمزگان، ۱۳۹۱.

[13] Paidar H., Tarrah J., Forghani K., "Untersuchung der Kaoline als Rohstoff in der Feuerfestindustrie, Ber. Deutsche Ton- und Tonmineralgruppe Bd. 10, pp. 69-73, 2004.

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

[۱۵] پایدار ح، "مواد اولیه مصرفی در صنایع سرامیک"، موسسه انتشاراتی نشر غزل (اصفهان)، ۳۶۹ ص، ۱۳۸۴.

می‌رود که این جابه‌جائی‌های جذبی در گستره‌ی مشخصی از بسامد در گروه آراگونیت نیز قابل مشاهده باشد.

قدردانی

مؤلف مراتب سپاس و قدردانی خود را از انسیتوی ژئوشیمی دانشگاه گوتینگن (آلمان) به خاطر فراهم کردن کارهای آزمایشگاهی و طیف‌نگاری و نیز از داوران محترم مجله‌ی بلور شناسی و کانی شناسی ایران ابراز می‌دارد.

مراجع

[1] Flehmig W., "Mineral Composition of pelitic Sediments in the Rhenohercynian Zone", In: Interacontinental 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), pp. 257-267, 1983.

[2] Gehlken P.-L., Krakow L., "Quantitative infrarotspektroskopische Bestimmung von Quarz bzw. freier Kieselsäure in keramischen Rohstoffen", Keramische Zeitschrift, 50 (2), pp. 91-93, 1998.

[3] Tarrah J., "Verwitterungsbilanzen von Böden auf der Basis modeler Mineralbestände (am Beispiel des Bodenprofils Spanbeck 4), Ber. d. Forschungszentr". Waldökosysteme Göttingen, Reihe A 52 p., 1988.

[4] Fichter J., Bonnaud P., Turpault M.-P., Ranger J., "Quantitative determination of minerals in acid forest soils of granite", Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 161, pp. 129-139, 1998.

[5] Tarrah J., Meiwes K.J., Meesenburg H., "Normative calculation of minerals in North German Loess soils using the modified CIPW-Norm", J. Plant Nutr. Soil Sci., 163, pp. 307-312, 2000.

[۶] اسکوگ د. ا، هالر ج، نیمن ت. ا، "اصول تجزیه دستگاهی- جلد اول"، ترجمه عبدالرضا سلاجقه- نشر دانشگاهی، ۴۳۴ ص، ۱۳۹۰.

[17] 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. 1988(6): 249-258.

[16] Dunoyer de Segonzac G., "*The Transformation of Clay Minerals during Diagenesis and low – grade Metamorphism, A Review*", Sedimentology 15, pp. 281-346, 1970.