

بررسی نتایج شیمی تر در تعیین کمی مقادیر کاتیون های آهن در بیوتیت

*امیر علی طباخ شعبانی

پژوهشکده علوم زمین، سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور

(دریافت مقاله: ۸۹/۷/۶ ، نسخه نهایی: ۸۹/۱۱/۱)

چکیده: محتوای کاتیون های آهن سه نمونه بیوتیت از گروه میکائی هشت و جهی سه گانه واقعی به روش های ریز پردازندگی الکترونی، طیف نمایی موسبائر و شیمی تر تعیین شد. همزمان با آنالیز نمونه های میکا به روش شیمی تر، نمونه های استاندارد و مرجع بین المللی آنالیز شدن تا درستی روش ارزیابی شود. در این بررسی نسبت های $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ تعیین شده با طیف نمایی موسبائر نمونه های میکا که از دقت بالاتری برخوردارند همراه با آنالیز آهن کل از طریق ریز پردازندگی الکترونی با نتایج شیمی تر کاتیون های آهن مورد بررسی و مقایسه قرار گرفتند. مقایسه نتایج نشان می دهد در روش شیمی تر، نمونه های میکائی پودر شده در مرحله هی هضم اسیدی نسبت به میکاهای دانه ای به سهولت حل می شوند، لذا نتایج آنالیز از درستی و دقت بالاتری برخوردارند.

واژه های کلیدی: بیوتیت؛ کاتیون های آهن؛ طیف نمایی موسبائر؛ ریز پردازندگی الکترونی؛ شیمی تر؛ صحت و دقت.

بالقوه در بردارندگی خطاهای تصادفی بزرگ است. در این بررسی تلاش خواهد شد تا با تحميل نتایج $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ بدست آمده به روش طیف نمایی موسبائر بر نتایج آهن کل بدست آمده با ریز پردازندگی الکترونی مقادیر FeO و Fe_2O_3 در سه نمونه کانی بیوتیت تعیین شود. مقادیر FeO و Fe_2O_3 که بدین ترتیب حاصل تلفیق نتایج آنالیز دو روش دستگاهی ریز پردازندگی الکترونی و طیف نمایی موسبائر است از درستی و دقت بالایی برخوردارند که با نتایج محتوی FeO و Fe_2O_3 شیمی تر مقایسه می شود تا درستی و دقت آنالیز شیمی تر نمونه های دانه ای و پودر ارزیابی و دستور العمل های لازم برای تعیین کاتیون های آهن با درستی و دقت کافی پیشنهاد شود. در این بررسی تاثیر اندازه هی ذرات به عنوان خطای مهم تاثیرگذار بر نتایج آنالیز شیمی تر نشان داده شده است. در نخست لازم بنتظر می رسد که به اختصار محسن و معایب روش های طیف نمایی موسبائر و شیمی تر برای خواندن ممرور شود.

مقدمه

در برخی از بررسی های زمین شناختی داشتن داده های آهن دو و سه ظرفیتی دقیق و قابل اطمینان از نمونه برای تعیین ویژگی های سنگ شناسی و کانی شناسی الزامی است. به عنوان مثال، در سنگ های گرانیتی، بیوتیت دسترسی ترین نشانگر حالت اکسایش سنگ است [به عنوان مثال، ۱ و ۲]، بنابراین با داشتن مقادیر آهن دو و سه ظرفیتی قابل اعتماد می توان گریزندگی اکسیژن را به روش کمی مورد ارزیابی قرارداد. دقیق ترین روش تعیین نسبت $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ یک ماده می باشد که بگونه ای غیر مخرب انجام می پذیرد طیف نمایی موسبائر است [به عنوان مثال، ۳]. ولی این روش از جهت زمان بر بودن (به لحاظ گرفتن طیف و فرایند برآش داده های خام طیف، هزینه نسبتاً بالای آنالیز و نیز دسترسی نبودن آن در کشور سبب شده است از روش شیمی تر بر اساس تیتراسیون [۴] که شیوه متدائل برای تعیین مقدار کاتیون های آهن است استفاده کنیم. از آنجاکه روش اخیر مخرب است بنابراین

سنگ استفاده شد. نمونه‌های Hf1 و Hf2 بیوتیت مونزوگرانیت SLP میان دانه تا درشت دانه از پلوتون هالیفکس و نمونه‌ی بیوتیت-مسکویت مونزوگرانیت میان دانه تا درشت دانه، از پلوتون شربوروک لیک است.

بررسی میکروسکوپی مقاطع نازک صیقلی تهیه شده از نمونه‌های فوق نشان داد که ورقه‌های بیوتیت بیشتر نیمه شکلدار هستند و طول آنها تا ۵ میلی متر می‌رسد. رنگ آنها در نور قطبیده بدون آنالیزور قهوه‌ای قرمز و شواهد میکروسکوپی تغییر شکل (مانند خاموشی موجی و خم شدگی) از خود نشان نمی‌دهند.

روش بررسی جدایش کانی

برای خردایش نمونه‌های سنگ کل دستگاه خرد کننده‌ی فکی و نیز پودر کننده به کار گرفته شدند. برای داشتن دانه‌هایی در گستره‌ی ۴۵ تا ۶۵ میکرومتر (μm) نمونه‌های خرد شده الک و سپس برای حذف گرد و غبار با آب یا استون شسته شدند. برای جدایش دانه‌های مگنتیت موجود در نمونه‌ها از یک آهنربای قوی و برای کانی‌های فلزیک از مافیک از جدا کننده‌ی مغناطیسی مدل فرانتز استفاده شد. در پایان، تمام نمونه‌های جدایش یافته با استفاده از میکروسکوپ دو چشمی بازبینی و ناخالصی‌های همراه آن برداشته شدند تا تمرکز حداقل ۹۹٪ بیوتیت پدیدار شد. جدایش ناخالصی‌هایی چون نفوذی‌های بسیار ریز آپاتیت، زیرکن و بلورهای مسکویت یا کلریت به شکل بین لایه‌ای در بعضی از نمونه‌ها امکان‌پذیر نشد.

ریزپردازش الکترونی

آنالیز شیمیایی بیوتیت با طیف سنجی XRF-WD با بکارگیری ابرپردازنده‌ی JEOL-8900 را استفاده از ریزپردازنده‌ی الکترونی دانشگاه مک گیل - مونترال در شرایط 15 kV و 20 nA برای ۱۱ عنصر K, Na, Ca, Mg, Mn, Fe, Al, Ti, Si, F, Cl روى مقاطع نازک صیقلی سنگ انجام شد. ترکیب شیمیایی هر یک از سه نمونه بیوتیت مورد بررسی که میانگین ۳ تا ۵ آنالیز نقطه‌ای است، در جدول (۱) همراه با فرمول ساختاری بر پایه‌ی ۲۲ اتم اکسیژن ارائه شده است. H_2O بر پایه عنصر سنجی ($4(\text{OH} + \text{F} + \text{Cl}) = 4$) محاسبه و محتوای FeO و Fe_2O_3 از طریق تحمیل نسبت‌های $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ بدست آمده به روش طیف‌نمایی موسبائی تعیین شد.

روش طیف‌نمایی موسبائی

طیف‌نمایی موسبائی روش به نسبت متداول برای تشخیص محیط محلی آهن در کانی‌های آهن دار است [به عنوان مثال، ۸-۵٪ آهن کل است. افزون بر آن، این روش، همارایی هندسی و جمعیت کاتیون‌های آهن را نیز در ساختار جامد ماده بدست می‌دهد. به عنوان مثال، در سیلیکات‌های ورقه‌ای کاتیون آهن سه ظرفیتی در مکان‌های چاروچهی و هشت‌وجهی از یکدیگر تفکیک و از نظر کمی نسبت بین آنها تعیین می‌شود [۹]. حتی در مواردی این روش می‌تواند کاتیون‌های Fe^{2+} در مکان‌های هشت‌وجهی سیس و ترانس را تفکیک و نسبت آنها را تعیین کند [۱۰]. ولی عیب اصلی آن وابسته بودن درستی آن به توانایی ما در اندازه گیری ثابت درجه بندی است.

روش شیمی تر

روش شیمی تر روشی ساده است که نیاز به تجهیزات گران قیمت ندارد و بدون ارجاع به پارامترهای درجه‌بندی پیچیده‌ی محتوای آهن فرو را بر حسب وزن یا غلظت محصولات واکنشی بطور مستقیم اندازه گیری می‌کند [۱۱، ۱۲]. لیکن این روش روشنی مخبر است یعنی ماده‌ی مورد آنالیز پس از آنالیز بازیافت نمی‌شود. افزون بر این، برای فروپاشی و تخریب نمونه‌های سیلیکاتی از اسید استفاده می‌شود تا گونه‌های کاتیونی آهن وارد محلول شوند. در این مرحله برای جلوگیری از اکسایش Fe^{2+} در اثر اسیدهای قوی باید احتیاط لازم نیز لحاظ شود. نکته‌ی آخر اینکه، خردایش و نرمایش کانی‌های سیلیکاتی آهن دار در هوا، به ویژه در محیط آبدار، برای تخریب بهتر در مرحله‌ی هضم اسیدی علت اصلی اکسایش آهن است [۱۳].

توصیف نمونه ها

نمونه‌های بیوتیت در این پژوهش از سنگ‌های گرانیتی باتولیت کوهستان جنوبی آپالاش در کانادا جدا شده است. این باتولیت با مساحتی بالغ بر 7300 کیلومتر مربع بزرگترین باتولیت در کوهزاد آپالاش است که در جنوب غربی استان نوا اسکوشیا رخمنون دارد. این باتولیت با سن دونین (۳۷۰ میلیون سال) یک سویت مرکب متشکل از 13 پلوتون است [به عنوان مثال، ۱۳].

در این بررسی برای تهیه‌ی نمونه‌های بیوتیت، از سه نمونه

جدول ۱ ترکیب شیمیابی نمونه‌های بیوتیت و فرمول ساختاری برپایه‌ی Fe^{3+}/Fe با طیف‌نمای موسبایر تعیین شده است.

نمونه	SLP	Hf1	Hf2
تعداد نقاط آنالیز	3	5	4
SiO_2	۳۴,۶۵	۳۴,۹۸	۳۵,۰۱
TiO_2	۳,۷۹	۳,۴۳	۳,۶۸
Al_2O_3	۱۸,۳۳	۱۷,۸۸	۱۷,۷۶
Fe_2O_3	۳,۰۴	۲,۴۱	۲,۳۲
FeO	۲۰,۴۵	۱۹,۹۰	۱۹,۹۸
MnO	۰,۴۲	۰,۳۸	۰,۴۲
MgO	۵,۳۰	۶,۷۱	۶,۷۳
CaO	۰,۰۰	۰,۰۳	۰,۰۱
Na_2O	۰,۱۲	۰,۱۳	۰,۱۶
K_2O	۹,۷۶	۹,۶۹	۹,۶۲
H_2O	۳,۷۷	۳,۷۷	۳,۷۲
F	۰,۲۲	۰,۲۵	۰,۳۳
Cl	۰,۰۴	۰,۰۹	۰,۰۹
total	۹۹,۸۹	۹۹,۶۵	۹۹,۸۲
Si	۵,۳۵	۵,۳۹	۵,۳۹
Al	۲,۶۵	۲,۶۱	۲,۶۱
$\Sigma \text{T site}$	۸,۰۰	۸,۰۰	۸,۰۰
Al	۰,۶۸	۰,۶۴	۰,۶۱
Ti	۰,۴۴	۰,۴۰	۰,۴۳
Fe^{+3}	۰,۳۵	۰,۲۸	۰,۲۷
Fe^{+2}	۲,۶۴	۲,۵۶	۲,۵۷
Mn^{+2}	۰,۰۶	۰,۰۵	۰,۰۶
Mg	۰,۲۲	۱,۵۴	۱,۵۴
$\Sigma \text{O site}$	۵,۳۹	۵,۴۷	۵,۴۷
Ca	۰,۰۰	۰,۰۱	۰,۰۰
Na	۰,۰۴	۰,۰۴	۰,۰۵
K	۱,۹۲	۱,۹۰	۱,۸۹
$\Sigma \text{A site}$	۱,۹۶	۱,۹۵	۱,۹۴
OH	۳,۸۸	۳,۸۶	۳,۸۲
F	۰,۱۱	۰,۱۲	۰,۱۶
Cl	۰,۰۱	۰,۰۲	۰,۰۲
$\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$	۰,۷۱	۰,۶۵	۰,۶۵
Fe^{3+}/Fe	۰,۱۲	۰,۱۰	۰,۰۹

تا عنصر آهن بتواند با این ماده همبافت شود. سپس ۲۰ cc محلول ارتو فنانتروولین و ۱۰cc محلول سدیم نیترات به نمونه، و محلول‌های استاندارد و نمونه بلانک افزودیم و سپس حجم را به ۱۰۰cc رساندیم. پس از سپری شدن ۱ تا ۲ ساعت اندازه گیری را از طریق یک طیف‌سنجه با نور مریبی- فرا بنفس انجام دادیم.

اندازه گیری FeO به روش تتراسیون

پس از وزن کردن نیم گرم نمونه با یک گرم Na_2CO_3 جامد، آنها را در ارلن ریخته و سپس چند قطره HCl ۳۰cc و HF ۳۰cc غلیظ به آن اضافه کردیم. دهانه اrlen را به منظور جلوگیری از رسیدن اکسیژن هوا به نمونه و اکسایش آهن با یک سود کننده بسته شد. اrlen با محتویاتش روی اجاق بدون پشم شیشه [پنبه‌ی نسوز] به مدت ۱۵ دقیقه گرما داده شد تا بجوشد. سپس آن را با قرار دادن در مخلوط آب و یخ به سرعت سرد کردیم. به محتویات اrlen ۱۰cc اسید فسفویریک غلیظ (به منظور ختنی کردن اثر Fe^{+3}) و چند قطره باریم دی فنیل آمین به عنوان شناساگر نقطه‌ی پایانی اضافه و آن را با $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (دی کرومات پتاسیم تیترازول) ۱٪ عیار سنگی کردیم. پایان فرایند حالتی است که محلول کاملاً به رنگ بنفش تیره تغییر رنگ دهد.

بحث و بررسی طیف نمایی موسبائیر

در این پژوهش طیف‌های موسبائیر ۳ نمونه میکای هشت وجهی سه گانه واقعی مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۱) طیف موسبائیر یک نمونه بیوپتیت را به نمایش گذاشته شده است. تمام طیف‌های موسبائیر بیوپتیت دارای سه قله‌ی جذبی به تقریب در -0.1 , $+1.0$ و $+2.3 \text{ mm/s}$ هستند که به ترتیب با (۱) خطوط انرژی پایین دوگانه‌های Fe^{+2} و Fe^{+3} هشت وجهی، (۲) خطوط انرژی بالای دوگانه‌های Fe^{+3} هشت وجهی و (۳) خطوط انرژی بالای دوگانه‌های Fe^{+2} هشتوجهی همخوانی دارند. هیچیک از این طیف‌ها قله‌ی جذبی در حدود 0.4 mm/s دارد. این قله‌ی جذبی با خطوط انرژی بالای دوگانه نشان نمی‌دهد. این قله‌ی جذبی با خطوط انرژی بالای دوگانه‌های Fe^{+3} در مکان‌های هشتوجهی همخوانی دارد. این ویژگی با فرمول ساختاری نمونه‌ها که از نظر آلومینیم اشبع هستند همخوانی دارد. به عبارت دیگر در این نمونه‌ها Al^{+3} هشت‌جهی‌های باقیمانده را پر کرده و نیاز به Ti و Fe^{+3} برای کامل کردن مکان‌های هشت وجهی ندارد.

طیف نمایی موسبائیر

طیف‌های عبوری طیف‌نمایی موسبائیر ایزوتوپ ^{57}Fe ۳ نمونه بیوپتیت در شرایط دمای متعارف (22°C) با بکارگیری یک چشم‌های ^{57}CO با ماتریس رو دیم با گستره‌ی سرعت $\pm 4 \text{ mm/s}$ و ترانس دیوسر با شتاب ثابت به دست آمد. درجه‌بندی طیف‌ها با به کارگیری یک ورقه‌ی آهن غنی از ^{57}Fe پیش و پس از هر آزمایش انجام گرفت. تمام موقعیت‌ها نسبت به این درجه‌بندی یا به عبارت دیگر نسبت جابه‌جایی مرکز (CS) این آهن آلفای فلزی در دمای متعارف گزارش شده است.

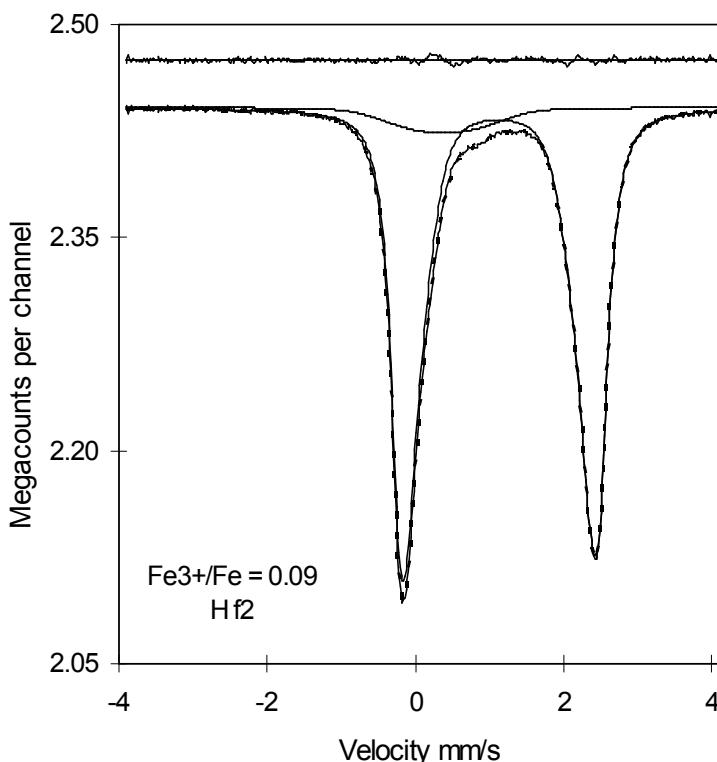
مدل جدید از نظر ویگت شکل اختیاری (QSD) برای برازش طیف‌ها بکار گرفته شد.

این مدل فرض می‌کند که QSD واقعی برای هر ظرفیت معین و عدد هماوایی هر مکان معین از تعداد مشخصی از سازنده‌های گاؤسی تشکیل یافته که بر پایه‌ی آمار قابل توجیه و کاربرد است [۱۴].

در تهیه نمونه‌های جاذب برای طیف‌نمایی موسبائیر مقدار نمونه‌ی به کار گرفته شده، بر پایه‌ی روش [۱۵] در به بیشینه رساندن نسبت سیگنال [علامت] به نوفه، بین ۷۰ تا ۱۳۰ میلی گرم تعیین شد. این مقدار میکا که با ضخامت جاذب ایده‌آل (یا نزدیک به ایده‌آل) همخوانی دارد با واژلین در یک ظرف به قطر داخلی ۰.۵ اینچ و ضخامت ۵ میلی متر مخلوط شد. این روش، جهت‌یابی کتره‌ای دانه‌های میکا را در نمونه‌های جاذب فراهم می‌آورد و اجازه می‌دهد تا برابری در مساحت خطوط انرژی در طرف‌های دوگانه‌ی بالا و پایین محتوی Fe^{+2} و Fe^{+3} به صورت هشت وجهی شکل گیرد [۱۶].

شیمی تر

اندازه گیری آهن کل (Fe_2O_3 total) به روش طیف- نورسنجی ۲، گرم از نمونه را در یک بوته‌ی تفلون ریخته و به آن ۱۵cc اسید مخلوط ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF} + \text{HNO}_3$) اضافه کردیم، پس از آن بوته تفلون را روی یک اجاق روشن تا زمان خروج بخارهای اسید سولفوریک قرار دادیم به طوریکه یک حالت زله مانند به خود بگیرد. سپس به این تفلون ۸cc اسید نیتریک غلیظ همراه با مقداری آب اضافه کردیم و دوباره روی اجاق قرار دادیم تا بجوشد. پس از جوشش، محتویات را خنک کرده و در بالن ۲۵۰cc ریختیم. برای درجه‌بندی از سه محلول استاندارد با غلظت‌های مشخص و نمونه‌ی بلانک استفاده کردیم. به این نمونه ۵ cc هیدروکسیل آمین هیدروکلرید ۱۰٪ اضافه کردیم



شکل ۱ طیف برازش یافته موسبائر نمونه بیوتیت (Hf2). خط اتصال دهنده نقاط داده‌های خام، نتیجه‌ی برازش است. خطوط ممتد دیگر مشارکت‌های جداگانه‌ی Fe^{+2} و Fe^{+3} هشت وجهی را نشان می‌دهند. طیف تفاوت در بالای طیف با همان مقیاس عمودی ترسیم شده است.

مشارکت Fe^{+2} هشت وجهی از مجموع سه مولفه گاؤسی و Fe^{+3} هشت وجهی بسته به ساختار طیف از یک یا دو مولفه گاؤسی تشکیل شده باشد. پارامترهای برازش بهترین برازش طیف‌ها در جدول (۲) ارائه شده‌اند.

خط ممتد که نقاط داده‌های خام را در یک طیف به هم ارتباط می‌دهد نتیجه‌ی برازش است. خطوط ممتد دیگر، مشارکت‌های جداگانه‌ی Fe^{+2} و Fe^{+3} هشتوجهی هستند. طیف تفاوت (باقیمانده) با همان مقیاس عمودی طیف نماینده به نمایش در آمده است. در تمام طیف‌ها فرض شده است که

جدول ۲ پارامترهای برآشی طیف نمای موسبائر طیف نمونه‌های بیوتیت.

sample	SLP	Hf1	Hf2
fit	۱-۳	۱-۳	۱-۳
BG	۱۰۴۹۷۰۰	۱۳۴۳۶۰۰	۱۵۴۴۱۰۰
$\delta_0[3^+]$	۰,۲۴۷	۰,۲۷۴	۰,۲۴۴
$\delta_0[2^+]$	۱,۰۰۳	۱,۰۵۱	۱,۰۴۱
$\delta_1[2^+]$	۰,۰۴۵	۰,۰۲۷	۰,۰۳۱
$\Delta_{01}[3^+]$	۰,۵۵۶	۰,۶۴۰	۰,۸۱۰
$\sigma_{\Delta 1}[3^+]$	۰,۹۲۶	۰,۹۶۷	۰,۸۱۸
$\Delta_{01}[2^+]$	۲,۵۹۹	۲,۶۵۲	۲,۶۵۲
$\sigma_{\Delta 1}[2^+]$	۰,۴۱۴	۰,۰۷۵	۰,۰۷۵
$\Delta_{02}[2^+]$	۲,۰۶۱	۲,۴۶۷	۲,۴۶۱
$\sigma_{\Delta 2}[2^+]$	۰,۱۶۵	۰,۲۶۶	۰,۲۶۰
$\Delta_{03}[2^+]$	۲,۲۰۴	۱,۸۲۱	۱,۸۲۷
$\sigma_{\Delta 3}[2^+]$	۰,۳۴۴	۰,۲۰۱	۰,۲۱۱
χ^2_{red}	۲,۸۵۲	۳,۰۴۰	۴,۰۱۴
$\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+}+\text{Fe}^{2+})$	۰,۱۲	۰,۱۰	۰,۰۹

مرجع نیز آنالیز شدند تا درستی روش ارزیابی شود. بنابراین از دو نمونه استاندارد و مرجع سنگ کل که به صورت پودر در ابعاد ۲۰۰ میکرون (M0-12) و آندزیزیت بازالت (MY-3) استفاده شد. نمونه های استاندارد و مرجع مورد استفاده هورنبلنیدیت (Hornblende) هستند که از هر یک ده بخش مساوی (هر بخش یک گرم) توزین و محتوای آهن فرو و آهن کل به ترتیب از طریق شیمی تر و طیف سنجی نوری برابر روش توصیف شده در بالا تعیین شد که نتایج آنها در جدول (۴) همراه با پارامترهای آماری محاسبه شده ارائه شده اند. مقادیر انحراف معیار پایین نتایج FeO نمونه های استاندارد و محاسبه ای اندازه ای انحراف معیار مرکب [۱۷] (۰,۳۴) در مقایسه با انحراف معیار مرکب نتایج نمونه های بیوتیت دانه ای (۰,۲۴) (جدول ۳) این پرسش را مطرح می کند که آیا تکرار پذیری یا دقت نسبتاً بالای آنالیز نمونه های پودر می تواند بیانگر تاثیر اندازه هی ذرات باشد؟ بدیهی است دیگر منابع خطا به دستورالعمل های آزمایشگاهی نظیر توزین نمونه، آماده سازی و توزین محلول های معرف و اکسایش در طی فروپاشی و تخریب نمونه ارتباط دارد.

تعیین آهن فرو به روش شیمی تر

ابتدا از هر یک از سه نمونه بیوتیت جدا شده از سنگ های گرانیتی که ابعاد دانه ها در گستره ۴۵ تا ۶۵ میکرون است، هفت بخش مساوی (هر بخش یک گرم) توزین شد و محتوای آهن کل و آهن فرو آنها بنابر روش توصیف شده در بالا در آزمایشگاه شیمی تر سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور تعیین شد. نتایج تعیین محتوی آهن کل و آهن فرو آنها در جدول (۳) ارائه شده است. بررسی نتایج ارئه شده در جدول (۳) نشان از گستره نسبتاً وسیع نتایج آنالیز FeO (یعنی تفاضل میان بزرگترین و کوچکترین مقدار در هر مجموعه) و اندازه هی پراکندگی یا دقت پایین داده ها یا خطای تصادفی (یعنی مقدار و جهت آنها تغییر می کند) دارد که با پارامتر آماری انحراف معیار (SD) سنجیده می شود. مقادیر بالای انحراف معیار محاسبه شده برای هر یک از نمونه های بیانگر تکرار پذیری ضعیف آنالیز نمونه های بیوتیت به شکل دانه ای است (جدول ۳).

همزمان با آنالیز نمونه های بیوتیت، نمونه های استاندارد و

جدول ۳ نتایج تعیین اکسید کاتیون های آهن نمونه های بیوتیت دانه ای (ابعاد ۲۵۰-۳۵۰ میکرون) با شیمی تر. توجه: انحراف معیار مرکب محاسبه شده برای نتایج FeO با عیار سنجی ۰,۲۴ درصد وزنی است.

تجزیه Fe ₂ O ₃			
دفعات آنالیز	SLP	Hf1	Hf2
۱ مرتبه	۲۶,۹۷	۲۵,۵۲	۲۴,۸۳
۲ مرتبه	۲۶,۶۱	۲۵,۴۶	۲۴,۸۷
۳ مرتبه	۲۶,۹۰	۲۵,۲۱	۲۴,۹۲
۴ مرتبه	۲۵,۲۱	۲۵,۵۲	۲۵,۱۴
۵ مرتبه	۲۷,۰۸	۲۵,۶۱	۲۴,۹۸
۶ مرتبه	۲۶,۷۲	۲۵,۶۳	۲۵,۰۵
۷ مرتبه	۲۶,۹۴	۲۴,۴۸	۲۵,۰۱
میانگین	۲۶,۶۳	۲۵,۳۶	۲۴,۹۷
انحراف استاندارد	۰,۶۵	۰,۴۰	۰,۱۱

تجزیه FeO			
مرتبه	۲۰,۸۶	۱۹,۷۶	۱۸,۶۱
۱ مرتبه	۲۱,۰۶	۲۰,۴۸	۲۰,۲۰
۲ مرتبه	۲۱,۰۴	۲۰,۰۱	۱۵,۷۸
۳ مرتبه	۱۶,۱۰	۱۷,۳۰	۱۴,۷۰
۴ مرتبه	۱۷,۸۵	۱۴,۷۸	۱۹,۶۳
۵ مرتبه	۱۸,۵۴	۱۵,۳۶	۱۸,۶۸
۶ مرتبه	۲۱,۱۹	۱۴,۸۱	۱۳,۵۹
میانگین	۱۹,۵۲	۱۷,۵۰	۱۷,۳۱
انحراف معیار	۲,۰۳	۲,۵۷	۲,۵۹

جدول ۴ نتایج آنالیز ۱۰ مرتبه نمونه های استاندارد و مرجع برای تعیین آهن فرو و آهن کل با طیف سنجی و عیارسنجی. انحراف معیار مرکب محاسبه شده برای $\text{FeO}_{\text{total}} = ۰,۳۴$ درصد وزنی و میانگین خطای نسبی آن $۱,۷$ - است. انحراف معیار مرکب محاسبه شده برای آهن کل $\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ total} = ۰,۲۰$ درصد وزنی است.

نمونه ۳		نمونه ۱۲			
دفعات آنالیز	دفاتر آنالیز	Fe ₂ O ₃ total	FeO	Fe ₂ O ₃ total	FeO
مرتبه - ۱		۱۹,۲۰	۹,۰۰	۱۱,۰۳	۶,۸۶
مرتبه - ۲		۱۹,۲۲	۹,۲۵	۱۱,۰۷	۶,۶۵
مرتبه - ۳		۱۸,۵۷	۹,۸۶	۱۰,۷۰	۶,۸۹
مرتبه - ۴		۱۸,۴۵	۱۰,۲۶	۱۰,۶۷	۷,۲۰
مرتبه - ۵		۱۸,۶۲	۱۰,۲۹	۱۰,۷۵	۷,۰۳
مرتبه - ۶		۱۸,۷۵	۹,۴۵	۱۰,۸۳	۷,۰۳
مرتبه - ۷		۱۸,۷۶	۱۰,۰۹	۱۰,۶۶	۶,۹۵
مرتبه - ۸		۱۸,۶۵	۹,۹۰	۱۰,۷۰	۶,۹۴
مرتبه - ۹		۱۸,۶۵	۱۰,۰۵	۱۰,۷۰	۷,۱۸
مرتبه - ۱۰		۱۸,۴۵	۱۰,۱۷	۱۰,۸۸	۷,۰۱
میانگین		۱۸,۷۳	۹,۸۳	۱۰,۸۰	۶,۹۷
مقادیر شناخته شده		۱۸,۲۶	۹,۷۲	۱۰,۵۴	۶,۸۲
خطای مطلق		۰,۴۷	۰,۱۱	۰,۲۶	۰,۱۵
خطای نسبی		۲,۵۸	۱,۱۵	۲,۴۶	۲,۲۶
میدان		۱۸,۶۵	۹,۹۸	۱۰,۷۳	۶,۹۸
انحراف معیار		۰,۲۷	۰,۴۵	۰,۱۵	۰,۱۶

نمونه اول، دوم و سوم به ترتیب $۱۵, ۲۰$ و ۲۵ دقیقه بود. نتایج تعیین محتوای اکسید آهن فرو نمونه های یاد شده از طریق عیارسنجی به ترتیب $۱۵,۷۹, ۱۸,۸۴$ و $۲۱,۴۶$ درصد وزنی بود. مقایسه نتایج نشان می دهد که مقدار $۲۱,۴۶$ درصد وزنی FeO با زمان انحلال ۲۵ دقیقه بسیار نزدیک به مقدار میانگین $(۲۱,۰۶)$ است (جدول ۵). بنابراین، این آزمون به روشنی تاثیر زمان در انحلال اسیدی دانه ها را نشان می دهد. از آنجا که ابعاد دانه ها در گستره ۲۵ تا ۳۵۰ میکرون است به احتمال دانه های بزرگتر هضم اسیدی ناقص در زمان های کوتاه تر دارند.

چنانکه پیش تر گفته شد همزمان با آنالیز نمونه های بیوتیت، نمونه های استاندارد و مرجع برای ارزیابی درستی روش شیمی تر آنالیز شدند. میانگین نتایج آهن کل بدست آمده از طریق آنالیز دستگاهی طیف سنجی نوری اگر چه خطای نسبی مثبت $۲,۵$ درصدی را دارند خیلی به نتایج شناخته شده نزدیک هستند (جدول ۴) که بیانگر درستی روش فوق است. در این راستا دستورالعمل آماری آزمون- t [۱۷] برای تشخیص خطای

بنابراین برای آزمون این مسئله، از هر یک از ۳ نمونه بیوپتیت دانه ای توصیف شده در بالا بخش مساوی توزین و در هاوونی از جنس آگات در زیر استون (برای جلوگیری از اکسایش آهن دو ظرفیتی در معرض هوا) در مدت یکسان پودر در ابعاد ۲۰۰ مش تهیه شد. سپس محتوای آهن فرو هر یک از آنها در آزمایشگاه سازمان زمین شناسی تعیین شد که نتایج در جدول (۵) به نمایش گذاشته شده اند. انحراف معیار مرکب محاسبه شده این نتایج ($= ۰,۳۷$) بسیار نزدیک به انحراف معیار مرکب نتایج عیارسنجی نمونه های استاندارد سنگ کل $(= ۰,۳۴)$ است. این تجربه به روشنی تاثیر اندازه هی ذرات را در انحلال اسیدی نشان می دهد، به عبارت دیگر فروپاشی ناقص طی هضم اسیدی نمونه های دانه ای به احتمال منبع مهم خطای محسوب می شود. علاوه بر این، عامل تاثیر گذار دیگر در انحلال اسیدی زمان است که برای بررسی آن، یکی از نمونه های بیوتیت دانه ای (نمونه SLP) را انتخاب و سه بخش با وزن مساوی از آن تهیه شد. زمان های سپری شده برای انحلال

FeO است. آنالیز نقطه‌ای مکرر ریزپردازش الکترونی روی بیوتیت استاندارد (BIOT-LP6) با مقدار شناخته شده‌ی ۱۰,۳۶ درصد وزنی آهن کل [۱۸] به صورت FeO مقدار میانگین ۱۰,۱۷ را با دقت (۰,۲۱) به دست داد. این دقت در تعیین آهن کل با ریزپردازش الکترونی با دقت تعیین آهن کل از طریق طیف‌سنجی نوری (۰,۲۰) در سازمان زمین‌شناسی تقریباً یکی است. بنابراین، درستی و دقت اندازه‌گیری‌های آهن کل با ریزپردازندۀ الکترونی همراه با نسبت‌های بسیار دقیق کل با $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ طیف نمایی موسبائی می‌تواند به عنوان محکی برای آزمون روش شیمی تر محسوب شود مشروط به اینکه نمونه‌ها به شکل پودر تهیه شده باشند.

دقت نتایج ۶ بار تعیین FeO نمونه‌های بیوتیت هنگامی که پودر شده باشند به روش شیمی تر برابر با ۰,۳۷ است (جدول ۵) که با دقت تعیین FeO در نمونه‌های استاندارد و مرجع (۰,۳۴) تقریباً برابر است. به لحاظ درستی، میانگین نتایج FeO به دست آمده از روش شیمی تر نسبت به نتایج ریزپردازش الکترونی - طیف‌نمایی موسبائی اگر چه بسیار نزدیک است اما اندکی بیشتر است (یعنی به طور متوسط +۰,۳۲ درصد وزنی). این درصد خطا (٪) تقریباً با درصد خطای تعیین FeO در نمونه‌های استاندارد (۱,۷٪) همخوانی دارد (جدول ۶).

بکار گرفته شد که خطای سیستماتیک یا بایاس در داده‌های آهن کل را در سطح اهمیت ۱٪ تایید کرد. افزون بر این، انحراف معیار مرکب (۰,۲۰) محاسبه شده برای این نتایج دقت بالای روش دستگاه طیف‌سنجی نوری- فراینفش را در تعیین آهن کل نشان می‌دهد (جدول ۴).

میانگین نتایج اکسید آهن فرو هر یک از مواد استاندارد و مرجع که ده بار از طریق شیمی تر آنالیز شدند به نتایج گزارش شده بسیار نزدیک است (جدول ۴) که دلالت بر درستی این روش در تعیین Fe^{2+} دارد. بنابراین دستورالعمل آماری آزمون- t خطای نسبی مثبت ۰,۲۳ درصدی نتایج، یک خطای تصادفی است. انحراف معیار مرکب (۰,۳۴) دقت این روش در تعیین

Fe^{2+} است.

با مشخص شدن درستی و دقت روش شیمی تر از طریق آنالیز مواد استاندارد و مرجع، لازم است دقت نتایج تعیین آهن کل با ریزپردازندۀ الکترونی نیز بررسی شود.

چنانکه پیش‌تر مطرح شد ترکیب شیمیایی هر یک از سه نمونه بیوتیت که حاصل میانگین ۳ تا ۵ آنالیز نقطه‌ای است از طریق طیف‌سنجی پراکنش طول موج با به کارگیری ریزپردازندۀ الکترونی تعیین شد (جدول ۱). محتوای FeO و Fe_2O_3 با اعمال نسبت‌های $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ به دست آمده از بررسی طیف‌سنجی موسبائی تعیین شد. لازم به یادآوری است که ریزپردازندۀ الکترونی تنها قادر به تعیین آهن کل به صورت

جدول ۵ نتایج آنالیز ۶ مرتبه نمونه‌های بیوتیت پودر شده برای تعیین آهن فرو (FeO) به روش تتراسیون. انحراف معیار مرکب محاسبه شده برای ۰,۳۷ FeO درصد وزنی است.

نمونه	SLP	Hf1	Hf2
مرتبه ۱	۲۱,۴۷	۲۱,۱۳	۲۱,۲۹
مرتبه ۲	۲۰,۹۷	۲۰,۰۸	۲۰,۲۷
مرتبه ۳	۲۰,۹۷	۲۰,۰۴	۲۰,۱۰
مرتبه ۴	۲۰,۹۱	۲۰,۱۱	۲۰,۰۴
مرتبه ۵	۲۱,۰۶	۲۰,۱۵	۲۰,۳۷
مرتبه ۶	۲۰,۹۵	۲۰,۰۷	۲۰,۰۶
میانگین	۲۱,۰۶	۲۰,۲۶	۲۰,۳۶
انحراف معیار	۰,۲۳	۰,۴۶	۰,۵۱

جدول ۶ مقایسه‌ی نتایج تعیین آهن فرو (FeO) به روش تلفیقی طیف نمای موسبائر- ریزپردازنده‌ی الکترونی با روش شیمی‌تر برای نمونه‌های بیوپتیت پودر شده. میانگین خطای نسبی محاسبه شده روش شیمی‌تر نسبت به روش تلفیقی طیف نمای موسبائر- ریزپردازنده‌ی الکترونی $+2.32\%$ درصد وزنی است.

نمونه	SLP	Hf1	Hf2
ریزپردازنده‌ی موسبائر	۲۰.۴۵	۱۹.۹۰	۱۹.۹۸
شیمی‌تر	۲۱.۰۶	۲۰.۲۶	۲۰.۴۱
خطای مطلق	.۰۶۱	.۰۳۶	.۰۴۳
خطای نسبی	۲.۹۸	۱.۸۳	۲.۱۵

سپاس و قدردانی خود را ابراز می‌دارد.

مراجع

- [1] Burkhard D.J.M., "Biotite Crystallization temperature and redox states in granitic rocks as indicators for tectonic setting", Geologie en Mijnbouw, 71, (1993) 337-349.
- [2] Lalonde A., Bernard P., "Composition and color of biotite from granites: Two useful properties in the characterization of plutonic suites from the Hepburn internal zone of Wopmay orogen, NW Territories.", Canadian Mineralogist, 31, (1993) 203-217.
- [3] Lalonde A.E., Rancourt D.G., Ping J.Y., "Accuracy of ferric/ferrous determinations in phyllosilicates: A comparison of Mössbauer and wet-chemical methods.", Special issue of Hyperfine Interaction entitled Mössbauer Spectroscopy in Clay Science, edited by D. G. Rancourt, 117, (1998) 175-204.
- [4] Amonette J. E., Scott A. D., "Determination of ferrous iron in non-refractory silicate minerals-1. An improved semi-micro oxidimetric method.", Chemical Geology, 92, (1991) 329-338.
- [5] McCammon C., "Mössbauer spectroscopy of Minerals.", Mineral physics and crystallography, A handbook of physical constants, AGU reference, (1995) shelf 2.
- [6] Murad E., "Clays and clay minerals: What can Mössbauer spectroscopy do to help understand them?", Hyperfine Interactions, Volume 117, (1998) Numbers 1-4.
- [7] Kuzmann E., Nagy S., Vertes A., "Critical review of analytical applications of Mössbauer spectroscopy illustrated by mineralogical and geological examples.", Pure Applied Chemistry, Vol. 75, No. 6, (2003) 801-858.

برداشت

تأثیر اندازه‌ی ذرات بر دقت پایین نتایج به دست آمده از روش شیمی‌تر در مقایسه با دقت نتایج حاصل از آنالیز ریزپردازشی - طیف نمایی موسبائر به روشنی نشانگر فروپاشی ناقص نمونه‌های دانه‌ای طی هضم اسیدی است که به احتمال زیاد منبع مهم خطای شمار می‌رود. برای حصول دقت و درستی بالا در آنالیز شیمی‌تر، نمونه‌های سیلیکاتی دانه‌ای باید در حد ۲۰۰ مش پودر شوند تا هضم اسیدی آن به طور کامل صورت گیرد. افزون بر این، اندازه‌گیری Fe^{+2} به روش شیمی‌تر مستعد خطاها‌یی است که یکی از آنها اکسایش آهن هنگام خردایش و نرمایش نمونه پیش از آنالیز در معرض هوا است. برای جلوگیری از اکسایش آهن، نرمایش نمونه باید در زیر استون و در هاوونی از جنس آگات صورت گیرد. بنابراین با رعایت این نکات نتایج تعیین FeO حاصل از روش شیمی‌تر نمونه‌های بیوپتیت و نتایج تعیین همزمان FeO نمونه‌های استاندارد و مرجع از دقت تقریباً یکسانی (به ترتیب 0.37 و 0.34 درصد وزنی) برخوردار شدند. همچنین مقایسه‌ی نتایج اکسید کاتیون‌های آهن با مقادیر شناخته شده برای این نمونه‌ها دلالت بر درستی روش دارد.

مقایسه‌ی اندازه‌گیری‌های آهن کل از دو روش دستگاهی ریزپردازنده‌ی الکترونی و طیف‌نور سنجی فرا بنفس نشان داد که این دو روش از دقت یکسانی ($\sigma = 0.2$) برخوردارند.

قدرتانی

نویسنده از خانم دکتر سیما عوض مقدم به خاطر مطالعه و نظرات سازنده و از خانم‌ها ابوالحسنی و سامانی به خاطر انجام آنالیزهای شیمیایی همچنین از داوران محترم مجله نهایت

- [13] MacDonald M. A., "Geology of the South Mountain Batholith, southwestern Nova Scotia.", Department of Natural Resources, Mineral Resources Branch, Open File Report (2001) ME 2001-002.
- [14] Rancourt D. G., Ping J. Y., "Voigt-based methods for arbitrary-shape static hyperfine parameter distributions in Mössbauer spectroscopy.", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, (1991) B53, 85-97.
- [15] Rancourt D. G., McDonald A. M., Lalonde A. E., Ping J. Y., "Mössbauer absorber thicknesses for accurate site populations in iron-bearing minerals.", American Mineralogist, 78, (1993) 1-7.
- [16] Rancourt D. G., "Mössbauer spectroscopy of minerals II, Problem of resolving cis and trans octahedral Fe^{2+} sites.", Physics and Chemistry of Minerals, 21, (1994) 250-257.
- [17] Caulcutt R., Boddy R., "Statistics for Analytical Chemists.", Chapman and Hall, (1991) 253 pp.
- [18] Roddick J. C., "High precision intercalibration of $40Ar$ - $39Ar$ standards.", Geochemica et Cosmochimica Acta, vol. 47, 5, (1983) 887-898.
- [8] Murad E., "Mössbauer spectroscopy of clays and clay minerals.", Handbook of Clay Science, edited by F. Bergaya, B.K.G. Theng and G. Lagaly. Developments in Clay Science, Vol. 1 Elsevier Ltd. 755, (2006) Chapter 12.1.
- [9] Rancourt D. G., Dang M. Z., Lalonde A. E., "Mössbauer spectroscopy of tetrahedral Fe^{3+} in trioctahedral micas.", American Mineralogist, 77, (1992) 34-43.
- [10] Shabani A. A. T., Rancourt D. G., Lalonde A. E., "Determination of Cis- and trans- Fe^{2+} population in $2M_1$ muscovite by Mössbauer Spectroscopy.", Special issue of Hyperfine Interaction entitled Mössbauer Spectroscopy in Clay Science, edited by D. G. Rancourt, 117, (1998) 117-129.
- [11] Johnson W. M., Maxwell J. A., "Rock and Mineral Analysis", (1981) Wiley, New York.
- [12] Amonette J. E., Khan F. A., Gan H., Sttucki J. W., Scott A. D., "Comparison of Oxidimetric, Spectrophotometric, and Mössbauer Spectroscopic Methods for Determination of $Fe(II)$ in Nonrefractory Minerals.", In Clays for our Future: Proceeding 11th International Clay Conference (1997), ed. H. Kodama, A. R. Mermut, and J. K. Torrance, pp. 277-286. Ottawa, Ontario, Canada.