



برآورد مقادیر کربنات آهن و منگنز در دولومیت‌ها به روش پراش پرتو ایکس

مینا خاشعی، غلامرضا میراب شبستری*، محمدحسین زرین کوب

گروه زمین‌شناسی، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران

(دریافت مقاله: ۹۰/۱/۲۱، نسخه نهایی: ۹۰/۷/۱)

چکیده: هدف از این پژوهش، برآورد مقدار کربنات آهن و منگنز در دولومیت آهن‌دار به روش پراش پرتو ایکس بوده است. این روش نسبت به روش‌های شیمیایی معمول که برای تعیین مقادیر آهن و منگنز کاربرد دارند، به سهولت و با صرف هزینه‌ای کمتر انجام می‌گیرد. در این راستا تعداد ۲۰ نمونه دولومیتی وابسته به چهار سازند با سنین مختلف و موقعیت جغرافیایی متفاوت شامل سازندهای سیبزار، شتری، مزدوران و سلطانیه، انتخاب و مقادیر آهن و منگنز در آن‌ها به روش طیف‌سنجی جذب اتمی آنالیز و تعیین شد. در مرحله‌ی بعد تمامی نمونه‌ها به روش XRD آنالیز شدند. در نهایت با ترسیم مقادیر فاصله‌ی شبکه‌ای نسبت به مقادیر آهن و منگنز نموداری حاصل شد و تابع $r^2 = 0.897$ و $۳۶۶۷.۲ - ۱۲۷۱.۵ d_{۰.۴} = \text{FeCO}_3 + \text{MnCO}_3 \text{ mol\%}$ از آن نمودار به دست آمد. از این رابطه می‌توان برای برآورد محتوای آهن و منگنز در نمونه‌های مجهول دولومیتی دیگر که تنها به روش پراش پرتو ایکس آنالیز می‌شوند استفاده کرد.

واژه‌های کلیدی: پراش پرتو ایکس؛ دولومیت؛ دولومیت آهن‌دار؛ دولومیت منگنز‌دار.

مقدمه

منیزیم با مقادیر آهن بالا، با فرمول تقریبی $\text{CaMg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{CO}_3)_2$ ، به کار می‌رود [۴]. هدف از این پژوهش برآورد مقادیر آهن و منگنز در ساختار دولومیت است که از نظر کانی‌شناسی و بررسی ساختار دولومیت با اهمیت است. همچنین تعیین مقادیر این عناصر می‌تواند در تفسیر تاریخچه‌ی دیاژنز و تبادلات ژئوشیمیایی مفید واقع شود. برای نمونه، مقادیر آهن در شرایط احیایی و در اعماق بیشتر افزایش می‌یابد، بنابر این با اندازه‌گیری مقادیر این عنصر در دولومیت‌ها می‌توان به شرایط دیاژنز پی‌برد. متداول‌ترین روش‌هایی که برای تجزیه‌ی عناصر آهن و منگنز کاربرد دارند عبارتند از تجزیه با دستگاه‌های XRF (پرتو ایکس فلورسانس)، AAS (طیف‌سنجی جذب اتمی) و ICP

کانی دولومیت در شکل‌ها و انواع مختلف آن دومین کانی مهم تشکیل دهنده‌ی سنگ‌های کربناتی به‌شمار می‌رود. دولومیت در سیستم به صورت لوزی رخ متبلور می‌شود [۱]. شبکه‌ی بلوری دولومیت ایده آل از لایه‌های متناوب کلسیم و منیزیم تشکیل، و با لایه‌های کربنات تفکیک شده‌اند [۲]. آهن و منگنز از معمولی‌ترین عناصری هستند که می‌توانند در ساختار دولومیت‌های طبیعی جانشین شوند. این دو عنصر به‌طور معمول جانشین منیزیم در شبکه دولومیت می‌شوند [۳]. دولومیت آهن‌دار (حاوی بیش از ۲ مول درصد FeCO_3) و نیز آنکریت از کانی‌هایی هستند که در اثر جانشینی آهن می‌توانند تشکیل شوند. اصطلاح آنکریت برای کربنات‌های کلسیم-

شهمیرزاد در شمال سمنان [۱۰]، مزدوران (ژوراسیک پسین) در حوضه‌ی کپه‌ داغ، سبیزار (دونین میانی) در منطقه ازبک کوه (ایران مرکزی، طبس)، در نهایت شتری (تریاس میانی) در کوه‌های شش انگشت (ایران مرکزی، طبس) نمونه‌برداری صورت گرفت (شکل ۱).

روش بررسی

در این پژوهش تعداد ۱۰۰ نمونه سنگ به طور کتره‌ای از سازندهای مورد نظر برداشت شد. نمونه‌های مورد نیاز برای آنالیزهای شیمیایی می‌بایست از هر دو نوع دولومیت‌های آهن-دار و فاقد آهن، و ترجیحاً فاقد شکستگی و پرشدگی تهیه می‌شد. برای تفکیک دقیق نمونه‌های آهنی، سنگ آهنک دولومیتی و دولومیتی از یکدیگر، سطح تازه‌ای از نمونه‌ها با معرف آلزارین قرمز^۱ و فروسیانید پتاسیم^۲ به روش دیکسون^۳ [۱۱] رنگ‌آمیزی شدند. سپس مقادیر مواد نامحلول در اسید در تعداد ۲۶ نمونه منتخب از دولومیت‌ها تعیین شد [۱۲] و در پایان تعداد ۲۰ نمونه مناسب، با مقادیر مواد نامحلول کمتر از ۱۵ درصد، برای تعیین میزان عناصر Fe و Mn با دستگاه جذب اتمی مدل شیمادزو ۶۷۰^۴ در آزمایشگاه شیمی دستگاهی گروه شیمی دانشگاه فردوسی مشهد آنالیز شدند. دقت اندازه‌گیری این دستگاه (بر مبنای یک درصد جذب) برای عنصر آهن، ۰/۰۸۴ پی‌پی‌ام و منگنز، ۰/۰۴ پی‌پی‌ام بوده است. نتایج حاصل پس از کسر مواد غیرقابل حل، به مقادیر واقعی تبدیل شده و اصطلاحاً مقادیر اصلاح شده (Revised) هر یک از این عناصر محاسبه شدند. در مرحله‌ی بعد، این نمونه‌ها به روش پراش پرتو ایکس، نوع فیلیپس^۵ پودری، مدل PW1840 با لامپ مس و شدت جریان ۳۰ میلی آمپر و ولتاژ ۴۰ کیلووات، از زاویه‌ی 2θ برابر با ۲۵ تا ۴۰ درجه در آزمایشگاه پرتو ایکس گروه زمین‌شناسی دانشگاه بیرجند آنالیز شدند. در نهایت پس از تجزیه و تحلیل داده‌ها، با استفاده از نرم افزار اکسل محاسبات مربوطه انجام شد و نمودارهایی برای رسیدن به نتایج مورد نظر رسم شدند.

(طیف‌سنجی تابشی) [۵]. معمولاً به‌کارگیری روش‌های شیمیایی معمول نیازمند صرف هزینه قابل توجهی است. همچنین در برخی موارد آماده‌سازی نمونه‌ها بسیار وقت‌گیر و حساس است و گهگاه دسترسی به دستگاه‌های مورد نظر برای این اندازه‌گیری امکان‌پذیر نیست. در این پژوهش سعی بر آن بوده است که با استفاده از روش تجزیه‌ای XRD (پراش پرتو ایکس)، علاوه بر آگاهی از ترکیب شیمیایی نمونه‌های مجهول و نیز فازهای ویژه موجود، بتوان مقدار آهن و منگنز موجود در دولومیت آهن‌دار را به سهولت و با صرف هزینه‌ای کمتر برآورد کرد.

به دلیل تفاوت قابل توجه در شعاع یونی Ca^{2+} (۱/۰ آنگسترم)، Mg^{2+} (۰/۷۲ آنگسترم)، Fe^{2+} (۰/۷۸ آنگسترم) و Mn^{2+} (۰/۸۳ آنگسترم) [۶]، تغییرات ایجاد شده در ابعاد یاخته‌ی یک به روش جاننشینی‌های اتمی معمول، می‌تواند با دقتی قابل قبولی با پراش پرتو ایکس اندازه‌گیری شوند.

پراش پرتو ایکس، حاصل برهم‌کنش پرتوهای ایکس و چگونگی هندسی بلورها است [۷]. پراش در اصل پدیده‌ی پراکندگی است که بسیاری از اتم‌ها در آن شرکت دارند. از آنجا که اتم‌ها به‌طور متناوب در یک شبکه قرار می‌گیرند، میان پرتوهای پراکنده شده از آنها روابط فازی معینی وجود دارد. این روابط فازی به گونه‌ای هستند که تداخل مخرب در بیشتر جهات پراکندگی رخ می‌دهد، ولی در چند جهت، تداخل سازنده ایجاد شده و باریکه‌های پراشیده شکل می‌گیرند [۷]. در نتیجه جاننشینی‌های یونی و تغییر ابعاد سلولی، تغییراتی در پرتوهای پراشیده ایجاد می‌شود. جاننشینی آهن و منگنز به جای منیزیم فاصله‌ی شبکه‌ای را تغییر می‌دهد و این حالت را می‌توان به روش XRD اندازه‌گیری کرد [۸].

بنابر این آسان‌ترین روش برای تعیین محتوای آهن و منگنز دولومیت، هر چند با اعتباری کمتر، استفاده از تغییرات ایجاد شده در فاصله‌ی سلولی در بلورها یا به بیان دیگر مقادیر d_{104} در نتیجه‌ی جاننشینی‌های یونی است. تغییرات در محتوای آهن و منگنز را می‌توان با یک ارتباط خطی ساده بین d_{104} و مول درصد $FeCO_3 + MnCO_3$ برآورد کرد.

در این پژوهش، از دولومیت‌های چهار سازند دولومیتی از مناطق مختلف ایران با سنین متفاوت [۹] شامل سازندهای سلطانیه (پرکامبرین پسین-کامبرین پیشین) واقع در شمال

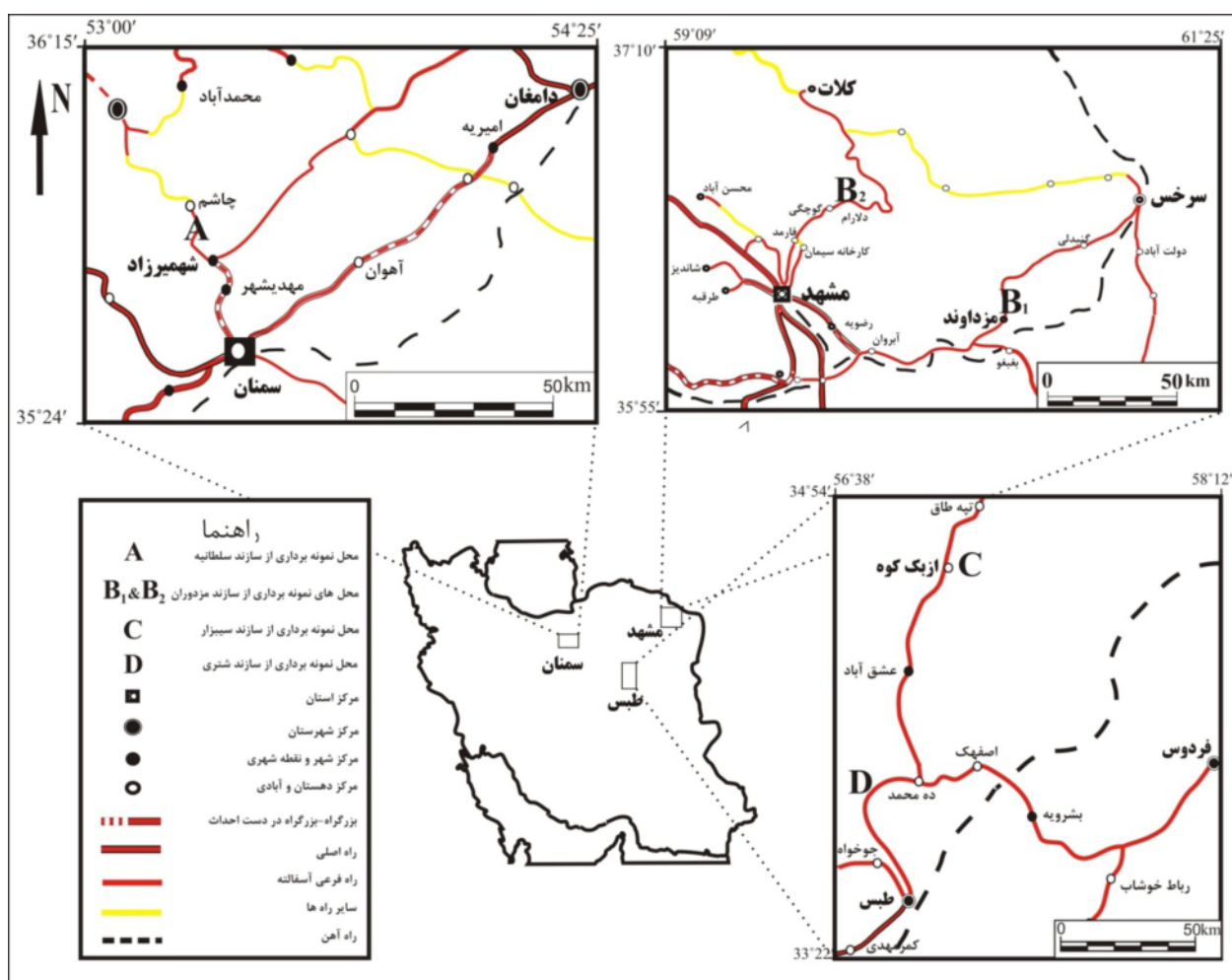
1- Alizarin-Red Stain

2- Potassium Ferrocyanide

3- Dickson

4- Shimadzo-AA 670

5- Philips PW1840



شکل ۱ نقشه راه‌های دسترسی به سازندهای مورد بررسی.

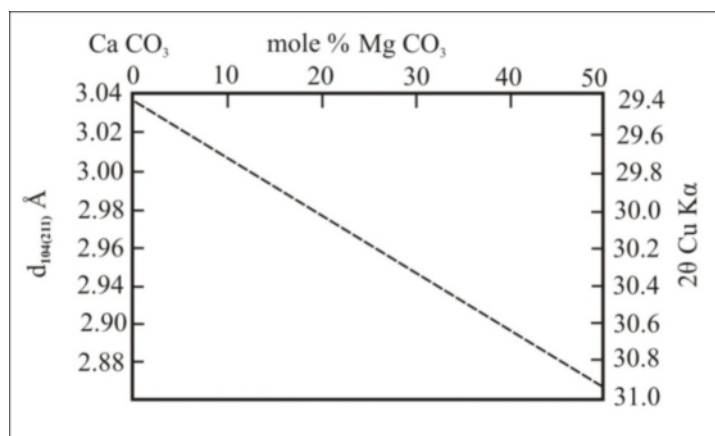
بحث و بررسی

تشکیل دولومیت‌ها، دولومیت‌های آهن‌دار و آنکریت‌های غیر عادی (حاوی کلسیم اضافی بیش از حد استیوکیومتری اهنصر سنجی) به طور معمول اتفاق می‌افتد [۱۳]. جانشینی کلسیم به جای منیزیم باعث افزایش فاصله شبکه‌ای (شکل ۲) می‌شود و اغلب به روش XRD برای اندازه‌گیری استفاده می‌شود و نسبت Ca/Mg، را با اندازه‌گیری موقعیت قله‌ی d_{104} نسبت به یک استاندارد ارائه می‌دهد [۶].

چنانکه از شکل ۲ پیداست، به دلیل شعاع یونی کوچکتر منیزیم نسبت به کلسیم، با افزایش مقادیر $MgCO_3$ در کلسیت به سمت دولومیت، فاصله‌ی شبکه‌ای (مقادیر d_{104}) کاهش می‌یابد و میزان انحراف موقعیت قله‌ی d_{104} (2θ $CuK\alpha$) افزایش می‌یابد.

روش دقیق‌ترین آنالیز XRD مستلزم سنجش دقیق

پارامترهای سلولی (ابعاد سلولی a, c) و حجم سلولی است [۱۵]. این امر در جایی که فازهای خالص وجود دارند و امکان اندازه‌گیری دقیق فاصله‌ی شبکه‌ای (d-spacing) وجود دارد، میسر است. با سنجش فاصله‌ی شبکه‌ای در کانی‌های کربناتی ارزی رخ، می‌توان محتوای آهن و منگنز در دولومیت‌های آهن-دار و آنکریت را تعیین کرد. بدین منظور دو فرض وجود دارد، اول این که ترازهای غیر عادی جانشینی کلسیم نسبتاً کم باشد (کلسیم اضافی ≥ 5 مول درصد) و دوم، میزان بی‌نظمی قابل توجه نباشد، (که می‌تواند با مقایسه‌ی شدت پراش با یک کانی منظم با ترکیب شیمیایی مشابه آزمود). سپس تغییرات در محتوای آهن و منگنز را می‌توان با یک ارتباط خطی ساده بین مقادیر d_{104} و مول درصد $MnCO_3 + FeCO_3$ برآورد کرد. این ارتباط به گونه‌ای است که با افزایش مقادیر d_{104} ، مول درصد $MnCO_3 + FeCO_3$ افزایش می‌یابد.



شکل ۲ کاهش مقدار d_{104} با افزایش میزان $MgCO_3$ در ساختار کانی‌های کربناتی [۱۴].

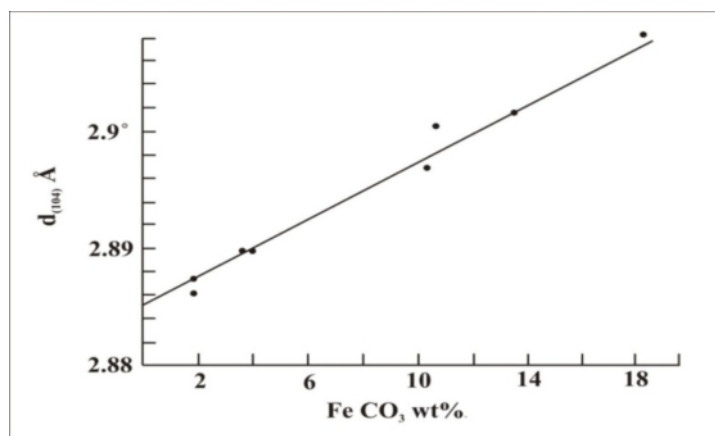
اولیهی محتوای آهن به روش جذب اتمی، موفق شدند تا یک منحنی مدرج شده برای دولومیت آهن‌دار ارائه دهند (شکل ۳). چنانکه پیش از این نیز اشاره شد، علاوه بر آهن، منگنز نیز از معمولی‌ترین عناصری است که می‌تواند جانشین منیزیم در ساختار دولومیت‌ها شود. تغییر ایجاد شده در فاصله‌ی شبکه‌ای در اثر جانشینی آهن و منگنز به جای منیزیم را می‌توان به روش پراش پرتو ایکس (XRD) اندازه‌گیری کرد [۸].

داده‌های دقیق برای هر دو آنالیز شیمیایی و پارامترهای یاخته‌ی یک یا d_{104} ، مربوط به دولومیت‌های آهن‌دار و یا آنکریت اندک است. داده‌های جدول ۱ همراه با داده‌هایی از آنالیز ۱۸ دولومیت آهن‌دار و آنکریت که توسط گلدشمیت و همکارانش [۱۳] ارائه شدند، برای ایجاد یک ارتباط گرافیکی [نگاره‌ای] بین d_{104} و مول درصد $MnCO_3 + FeCO_3$ مورد استفاده قرار گرفته‌اند (شکل ۴). تمامی کانی‌های یاد شده در جدول ۱ منظم بوده و ترکیبی نزدیک به ایده آل دارند.

حضور کلسیم اضافی، مقادیر مول درصد $MnCO_3 + FeCO_3$ برآورد شده را تغییر خواهد داد. علت این است که اتم‌های بزرگ‌تر کلسیم در جایگاه‌های منیزیم و آهن (و شاید منگنز) جانشین شده‌اند. افزایش حاصل در حجم سلولی به افزایش متناظر در d_{104} منجر می‌شود [۱۵]. به طوری که آنکریت‌ها و دولومیت‌های آهن‌دار غیر عادی، مقادیر مول درصد $MnCO_3 + FeCO_3$ بالاتری نسبت به مقادیر برآورد شده برای فازهای ایده آل مشابه، ارائه خواهند داد.

در اثر جانشینی آهن به جای کاتیون‌های دیگر، دولومیت آهن‌دار (حاوی بیش از ۲ مول درصد $FeCO_3$) و آنکریت با مقادیر بسیار بالاتر حدود ۲۵ مول درصد $FeCO_3$ ایجاد می‌شود. با توجه به اندازه‌ی اندکی بزرگ‌تر یون آهن نسبت به یون منیزیم، افزایش قابل توجهی در فاصله‌ی شبکه‌ای d_{104} به وجود می‌آید [۱۶-۱۸].

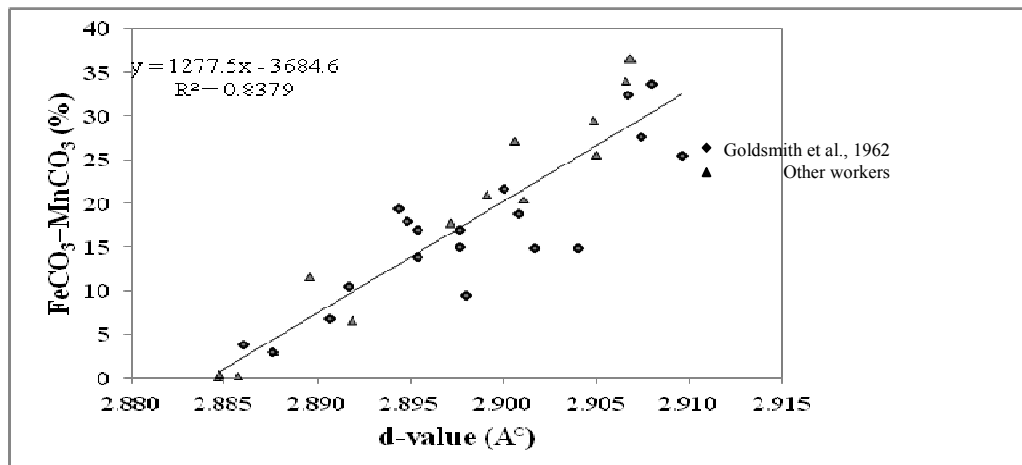
در سال ۱۹۷۴، الهاشمی و همینگوی [۱۸] با آنالیزهای



شکل ۳ منحنی درجه بندی شده وابسته به فواصل d_{104} گزارش شده از دولومیت‌های محتوی $FeCO_3$ [۱۸].

جدول ۱ داده‌های ژئوشیمیایی و بلورشناسی کربنات‌های مشخص در سری محلول جامد $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 - \text{Ca}(\text{FeMn})(\text{CO}_3)_2$.

Material	mol % Fe+Mn	d104 [Å]	Reference
LA	۰٫۱	۲٫۸۸۴۶	[۱۵]
SAN-2	۰٫۲	۲٫۸۸۵۷	[۱۹]
Eugi dolomite	۰٫۵	۲٫۸۸۴۷	[۱۵]
Dolomite	۳٫۰	۲٫۸۸۷۶	[۲۰]
Dolomite	۳٫۰	۲٫۸۸۷۶	[۲۱]
REO-11	۶٫۵	۲٫۸۹۱۹	[۱۹]
BM1931-294	۱۱٫۵	۲٫۸۸۹۶	[۲۲]
Ankerite	۱۷٫۷	۲٫۸۹۷۱	[۲۳]
SUL-2	۲۰٫۵	۲٫۹۰۱۱	[۱۹]
DA-8-3	۲۱٫۰	۲٫۸۹۹۱	[۱۹]
CEB	۲۵٫۵	۲٫۹۰۵۰	[۱۹]
AMNH 6376	۲۷٫۱	۲٫۹۰۰۶	[۲۲]
GALL-2	۲۹٫۵	۲٫۹۰۴۹	[۱۹]
Ankerite	۳۴٫۰	۲٫۹۰۶۶	[۲۱]
AMNH 8059	۳۶٫۵	۲٫۹۰۶۹	[۲۲]

شکل ۴ ترسیم مقادیر مول درصد $\text{FeCO}_3 + \text{MnCO}_3$ نسبت به $d\text{-value}[\text{Å}]$ با استفاده از داده‌های جدول ۱ (مثلاً) همراه با داده‌های گلدسمیت و همکاران [۱۳] (لوزی).

نتایج مربوط به آنالیز دولومیت‌های مورد بررسی از سوی AAS در جدول ۲ ارائه شده‌اند. شایان ذکر است که پیش از انجام آزمایش‌های اصلی پراش پرتو ایکس روی نمونه‌های دولومیتی مورد بررسی، تعدادی نمونه معلوم از مخلوط پودر دولومیت و مقدار مشخصی اکسید روی (ZnO) به عنوان استاندارد داخلی که در آزمایشگاه گروه علوم زمین و اقیانوس-شناسی دانشگاه لیورپول انگلستان مورد آزمایش قرار گرفته بودند [۲۴]، دوباره با XRD مورد استفاده در این پژوهش آنالیز شدند. در نمودار پراش این نمونه‌ها، نقطه‌ی اوج وابسته به

از طرف دیگر تعداد زیادی از نمونه‌های آنالیز شده توسط گلدسمیت و همکاران [۱۳] غیرعادی بوده و اغلب با داشتن کلسیم اضافی مشخص می‌شوند. زمانی که این داده‌ها، با داده‌های به دست آمده از فازهای ایده‌آل [آرمانی] نزدیک، مقایسه می‌شوند، پراکندگی قابل توجهی نشان می‌دهند. برخی از این پراکندگی‌ها ممکن است به دلیل خطا در آنالیزهای شیمیایی و XRD باشد [۱۳]. اما بیشتر پراکندگی‌ها به تغییرات محتوای کلسیم و منگنز در نمونه‌های منحصر به فرد نسبت داده می‌شود.

دولومیتی آنالیز شده نشان می‌دهد که در نمونه‌های گوناگون، زاویه‌ی وابسته به موقعیت شدیدترین نقطه‌ی اوج مقادیر متفاوتی است (شکل‌های ۵ و ۶). علاوه بر این، هیچیک از زاویه‌ها با زاویه‌ی پراش در دولومیت عادی ($2\theta = 30.99$) [۶] همخوانی ندارد. علت تفاوت در موقعیت شدیدترین نقطه اوج، یا به بیان دیگر تفاوت در مقدار زاویه‌ی 2θ ، به تغییرات ایجاد شده در ابعاد سلولی به دلیل جانشینی‌های یونی مربوط می‌شود. بررسی مقادیر مول درصد $MnCO_3 + FeCO_3$ در مقایسه با مقادیر زاویه‌ی 2θ نشان می‌دهد که هر چه مقادیر جانشینی یا به عبارت دیگر مقدار مول درصد $MnCO_3 + FeCO_3$ بیشتر باشد، میزان انحراف رخ داده در موقعیت قوی‌ترین نقطه اوج بیشتر شده (به این معنی که 2θ از زاویه‌ی 2θ ی مربوط به دولومیت عادی بیشتر فاصله می‌گیرد) و مقدار عددی زاویه‌ی 2θ کوچکتر می‌شود.

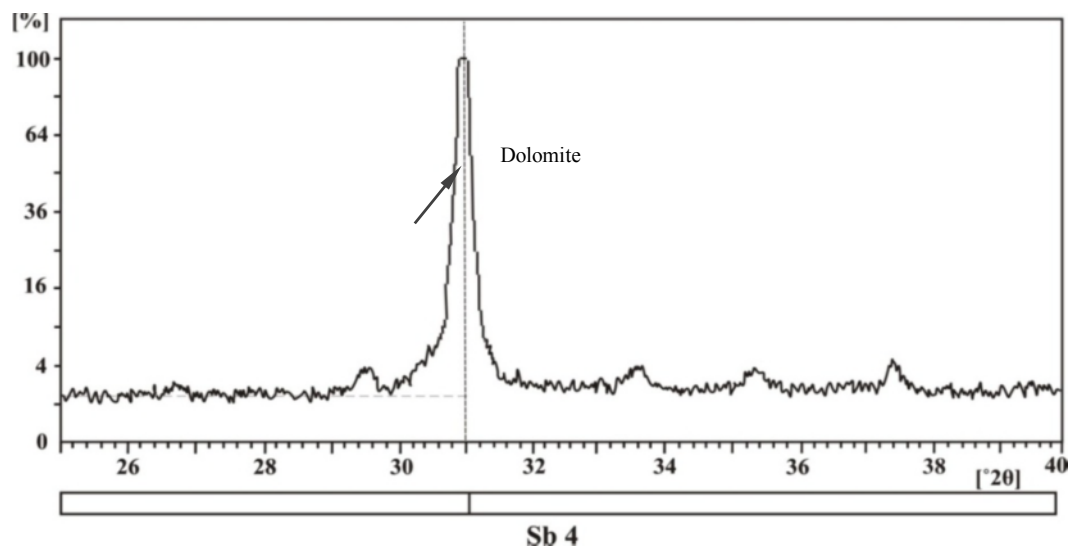
ZnO روی نقطه‌ی مشابه استاندارد ZnO منطبق شده و در نتیجه مدرج بودن دستگاه مورد استفاده به اثبات رسید. به این ترتیب اطمینان حاصل شد که در آنالیز نمونه‌های دولومیتی مورد بررسی، انحرافی که در نقطه‌ی اوج وابسته به دولومیت مشاهده می‌شود، به دلیل اختلال در عملکرد دستگاه نبود، بنابراین به وجود کربنات‌های آهن و منگنز نسبت داده می‌شود. به منظور وضوح بیشتر میزان انحراف ایجاد شده در نقطه‌ی اوج پراش، گستره زاویه پراش 2θ بین ۲۵ تا ۴۰ درجه انتخاب شد. نتایج حاصل از آنالیز XRD نمونه‌ها در جدول ۳ ارائه شده‌اند. در نمونه‌های مورد بررسی، مقادیر فاصله‌ی شبکه‌ای (d-value) بین ۲,۸۸۴۳ تا ۲,۸۹۲۵ آنگسترم (میانگین ۲,۸۸۷۷ آنگسترم) و مقادیر زاویه 2θ در شدیدترین نقطه‌ی اوج پراش XRD، بین ۳۰,۷۷۵ تا ۳۱,۱۰۵ درجه (میانگین ۳۰,۹۳۷ درجه) بودند. مقایسه‌ی مقادیر زاویه 2θ در نمونه‌های

جدول ۲ نتایج حاصل از محاسبات مقادیر مول درصد کربنات آهن و کربنات منگنز، وابسته به نمونه‌های دولومیتی مورد بررسی از سازندهای سبزار (Sb)، مزدوران (Mz)، شتری (Sh) و سلطانیه (So).

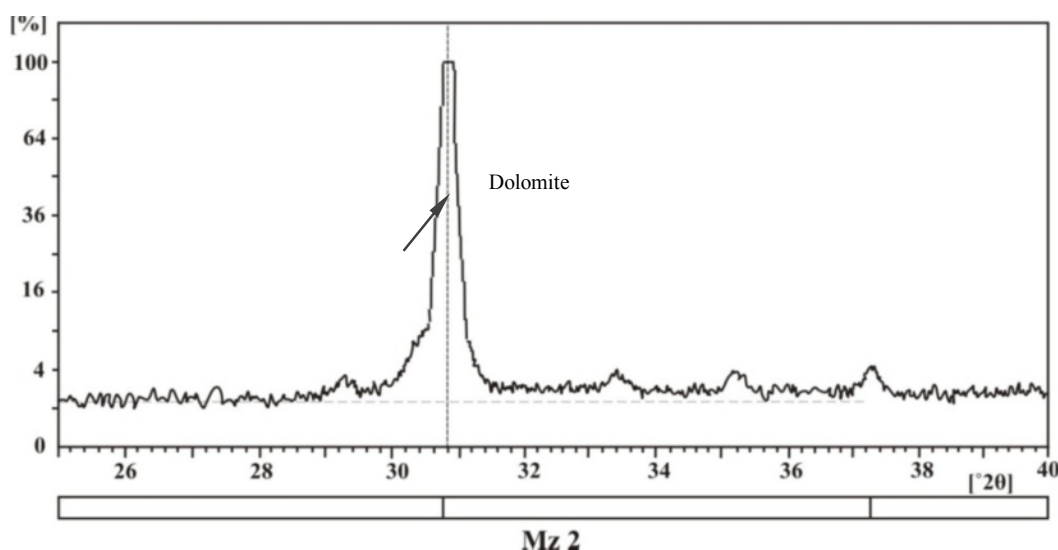
Sample No	Rev. Fe (%)	Rev. Mn (%)	mol (%) $FeCO_3$	mol (%) $MnCO_3$
Sb 1	۹,۰۱	۰,۸۵	۸,۰۶	۰,۷۷
Sb 2	۵,۹۱	۰,۶۸	۵,۲۹	۰,۶۱
Sb 3	۹,۰۱	۲,۱۰	۸,۰۷	۱,۹۱
Sb 4	۱,۷۵	۰,۳۰	۱,۵۷	۰,۲۷
Sb 5	۱,۸۸	۰,۱۷	۱,۶۸	۰,۱۶
Mz 1	۸,۵۰	۱,۹۰	۷,۶۱	۱,۷۳
Mz 2	۷,۴۱	۱,۸۶	۶,۶۳	۱,۷۰
Mz 3	۳,۸۸	۱,۴۲	۳,۴۸	۱,۲۹
Mz 4	۰,۲۰	۰,۰۱	۰,۱۸	۰,۰۱
Mz 5	۴,۸۴	۰,۱۹	۴,۳۳	۰,۱۸
Sh 1	۸,۸۹	۰,۲۶	۷,۹۶	۰,۲۴
Sh 2	۱,۴۶	۰,۰۳	۱,۳۱	۰,۰۲
Sh 3	۸,۷۶	۰,۲۵	۷,۸۵	۰,۲۲
Sh 4	۱,۴۵	۰,۰۴	۱,۳۰	۰,۰۴
Sh 5	۵,۱۸	۰,۱۴	۴,۶۴	۰,۱۳
So 1	۲,۳۲	۰,۴۴	۲,۰۸	۰,۴۰
So 2	۱,۶۵	۰,۴۰	۱,۴۸	۰,۳۶
So 3	۲,۲۱	۰,۵۴	۱,۹۸	۰,۴۹
So 4	۱,۲۹	۰,۰۴	۱,۱۵	۰,۰۳
So 5	۴,۲۱	۱,۰۹	۳,۷۷	۱,۰۰

جدول ۳ نتایج حاصل از آنالیز پراش پرتو ایکس و نیز مقادیر مول درصد $\text{FeCO}_3 + \text{MnCO}_3$ وابسته به نمونه‌های دولومیتی مورد بررسی از سازندهای سبزار (Sb)، مزدوران (Mz)، شتری (Sh) و سلطانیه (So).

Sample No	mol (%) $\text{FeCO}_3 + \text{MnCO}_3$	d-value (Å)	Angle° (2θ)
Sb 1	۸,۸۳	۲,۸۹۱۱	۳۰,۹۰۵
Sb 2	۵,۹۱	۲,۸۸۹۹	۳۰,۹۳۰
Sb 3	۹,۹۸	۲,۸۹۲۰	۳۰,۸۹۵
Sb 4	۱,۸۴	۲,۸۸۵۴	۳۱,۰۴۰
Sb 5	۱,۸۴	۲,۸۸۵۶	۳۰,۹۶۵
Mz 1	۹,۳۴	۲,۸۹۲۵	۳۰,۹۰۰
Mz 2	۸,۳۳	۲,۸۸۹۱	۳۰,۷۷۵
Mz 3	۴,۷۶	۲,۸۸۷۹	۳۰,۹۴۰
Mz 4	۰,۱۹	۲,۸۸۴۳	۳۰,۹۸۰
Mz 5	۴,۵۱	۲,۸۸۷۲	۳۰,۸۰۵
Sh 1	۸,۲۰	۲,۸۹۱۴	۳۰,۹۱۰
Sh 2	۱,۳۳	۲,۸۸۴۷	۳۱,۱۰۵
Sh 3	۸,۰۷	۲,۸۹۱۲	۳۰,۸۷۵
Sh 4	۱,۳۳	۲,۸۸۴۹	۳۰,۹۷۰
Sh 5	۴,۷۶	۲,۸۸۷۹	۳۰,۹۴۰
So 1	۲,۴۸	۲,۸۸۶۲	۳۰,۹۶۰
So 2	۱,۸۴	۲,۸۸۵۶	۳۰,۹۶۵
So 3	۲,۴۸	۲,۸۸۵۹	۳۰,۹۶۰
So 4	۰,۱۹	۲,۸۸۴۳	۳۰,۹۸۰
So 5	۴,۷۶	۲,۸۸۷۵	۳۰,۹۴۰



شکل ۵ نمودار XRD وابسته به نمونه‌ی دولومیتی Sb 4 از سازند سبزار. مقدار زاویه 2θ وابسته به شدیدترین نقطه‌ی اوج دولومیت برابر با ۳۱,۰۴ درجه است.



شکل ۶ نمودار XRD وابسته به نمونه‌ی دولومیتی Mz 2 از سازند مزدوران. مقدار زاویه‌ی 2θ وابسته به شدیدترین نقطه‌ی اوج دولومیت برابر با ۳۰٫۷۷۵ درجه است.

سازند مورد بررسی با داده‌های جمع‌آوری شده از منابع دیگر (داده‌های جدول ۱ و داده‌های گلدشمیت و همکاران [۱۳]) ادغام شده و نمودار نهایی (شکل ۷) ترسیم شد و تابع ۱ به دست آمد. با استفاده از این رابطه می‌توان تنها با داشتن مقدار فاصله‌ی شبکه‌ای حاصل از آنالیز XRD، میزان مول درصد $FeCO_3 + MnCO_3$ موجود در نمونه‌های دولومیتی مجهول را برآورد کرد.

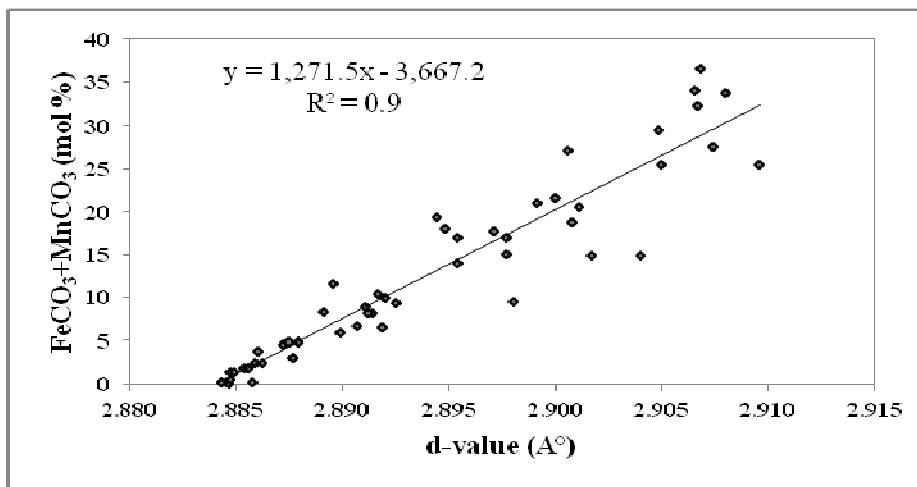
$$mol\% FeCO_3 + MnCO_3 = 1271.5 d_{104} - 3667.2$$

تابع ۱

(r² = 0.897)

بررسی مقادیر d (فاصله‌ی شبکه‌ای) نیز نشان می‌دهد که این رقم‌ها در دولومیت‌هایی با ترکیب مختلف، متفاوت است. بررسی این مقادیر و مقایسه‌ی آن‌ها با مجموع مقادیر کربنات آهن و کربنات منگنز نشان می‌دهد که هر چه مقادیر جانشینی یا به عبارت دیگر مقدار مول درصد $MnCO_3 + FeCO_3$ بیشتر باشد، مقادیر فاصله‌ی شبکه‌ای افزایش می‌یابد.

در راستای دسترسی به هدف‌نهایی این پژوهش، مقادیر فاصله‌ی شبکه‌ای (d-value) و نیز مول درصد $FeCO_3 + MnCO_3$ به دست آمده از نمونه‌های دولومیتی مربوط به چهار



شکل ۷ نمودار نهایی نشان دهنده‌ی تغییرات مقادیر مول درصد $FeCO_3 + MnCO_3$ نسبت به d-value[Å]. این نمودار با استفاده از داده‌های حاصل از این پژوهش (جدول ۳) و داده‌های گردآوری شده از منابع دیگر (شکل ۶) ترسیم شده است.

برداشت

داده‌های حاصل از آنالیز پراش پرتو ایکس نشان می‌دهد که موقعیت نقطه‌ی اوج وابسته به تمامی نمونه‌های دولومیتی آهن‌دار نسبت به دولومیت معمولی انحراف نشان می‌دهد. همچنین، زاویه‌ی پراش (2θ) وابسته به شدیدترین نقطه اوج در تمامی نمونه‌های آنالیز شده با یکدیگر و نیز با زاویه‌ی پراش وابسته به شدیدترین نقطه‌ی اوج دولومیت عادی متفاوت است. با توجه به این که انحراف در خطوط پراشیده نسبت به حالت ایده آل می‌تواند به تغییر در ساختار بلوری نسبت داده شود، می‌توان چنین نتیجه گرفت که جانشینی‌های معمول اتمی همچون جانشینی آهن و منگنز به جای منیزیم در شبکه‌ی دولومیت‌ها موجب تغییر در ابعاد سلولی و در نهایت تغییر در موقعیت خطوط پراش شده است. مقایسه‌ی داده‌های حاصل و ترسیم نمودار وابسته نشان دهنده‌ی وجود یک روند مشخص بین مقادیر فاصله‌ی شبکه‌ای و میزان آهن و منگنز است، به طوری که با افزایش مقادیر آهن و منگنز مقادیر فاصله‌ی سلولی نیز افزایش می‌یابد.

با استفاده از داده‌های حاصل از این پژوهش و ادغام آنها با داده‌های جمع‌آوری شده از منابع دیگر، تغییرات مول درصد کربنات آهن و کربنات منگنز نسبت به مقادیر فاصله‌ی سلولی ترسیم شده و نمودار نهایی و تابع وابسته حاصل شده است. نمودار و تابع یاد شده، این امکان را فراهم می‌کنند که تنها با داشتن مقادیر فاصله‌ی شبکه‌ای حاصل از آنالیز XRD بتوان میزان کربنات آهن و منگنز موجود در نمونه‌های دولومیتی آهن‌دار مجهول را برآورد کرد.

مراجع

- [۱] رحیم پور بناب ح.، "سنگ شناسی کربنات‌ها: ارتباط دیاژنز و تکامل تخلخل"، انتشارات دانشگاه تهران (۱۳۸۴) ۴۸۷ ص.
- [2] Warren J., "Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations", *Earth-Science Reviews* 52 (2000) 1-81.
- [۳] آدابی م.ح.، "ژئوشیمی رسوبی"، انتشارات آریسن زمین (۱۳۸۳) ۴۳۶ ص.
- [4] Tucker M.E., Wright P.V., "Carbonate Sedimentology", Blackwell Scientific Publication, London (1990) 482.

[5] Rollinson H., "Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation", Longman Group (1995) 344.

[6] Tucker M.E., "Techniques in Sedimentology", Blackwell Scientific Publications (1989) 394.

[۷] کالیته بی.دی.، "مبانی پراش پرتو ایکس"، جلد اول، ترجمه بیژن اعتمادی و جمشید عمیقیان، انتشارات دانشگاه شیراز (۱۳۷۵) ۳۸۹ ص.

[۸] تاکر ام.ای.، "سنگ شناسی رسوبی"، ترجمه سیدرضا موسوی حرمی و اسدا... محبوبی، انتشارات جهاد دانشگاهی مشهد (۱۳۸۳) ۴۹۳ ص.

[۹] آقاباتی ع.، "زمین شناسی ایران"، انتشارات سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور (۱۳۸۳) ۵۹۲ ص.

[۱۰] میراب شبستری غ.، آدابی م.ح.، "کاربرد اطلاعات ژئوشیمیایی در تشخیص منشأ و تعیین دمای محیط تشکیل دولومیت‌های سازند سلطانیه در شمال سمنان"، مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران شماره ۱ (۱۳۸۱) ص ۳-۱۶.

[11] Dickson J.A.D., "A modified staining techniques for carbonates in thin section", *Nature* 205 (1965) 587.

[12] Hefnawi M.A.E., Mashaly A.O., Shalaby B.N., Rashwan M.A., "Petrography and geochemistry of Eocene limestone from Khashm Al-Raqaba area, El-Galala El-Qibliya, Egypt", *Carbonates and Evaporites* 25 (2010) 193-202.

[13] Goldsmith J.R., Graf D.L., Witters J., Northrop D.A., "Studies in the system CaCO₃-MgCO₃-FeCO₃: 1. Phase relation; 2. A method for major element spectrochemical analysis; 3. Compositions of some ferroan dolomite", *Journal of Geology* 70 (1962) 659-688.

[14] Goldsmith J.R., Graf D.L., Heard H.C., "Lattice constants of the calcium-magnesium carbonates", *American Mineralogist* 46 (1961) 453-457.

[15] Reeder R.J., Sheppard C.E., "Variation of lattice parameters in some sedimentary dolomites", *American Mineralogist* 69 (1984) 520-527.

[16] Goldsmith J.R., Graf D.L., "Structural and compositional variation in some natural dolomites", *Journal of Geology* 66 (1958) 678-692.

[17] Runnells D.D., "Errors in X-ray analysis of carbonates due to solid solution variation in the

- [21] Beran A., Zemann J., "Refinement and comparison of the crystal structures of a dolomite and an Fe-rich ankerite", *Tschermaks Mineralogische and Petrographische Mitteilungen* 24 (1977) 279-286.
- [22] Reeder R.J., Dollase W.A., "Structural variation in the dolomite-ankerite solid-solution series: An X-ray, Mossbauer and TEM study", *American Mineralogist* 74 (1989) 1159-1167.
- [23] Howie R.A., Broadhurst F.M., "X-ray data for dolomite and ankerite", *American Mineralogist* 43 (1958) 1210-1214.
- [24] Mirab Shabestari G., "Diagenesis and Reservoir properties of the Great Oolite Formation (Middle Jurassic), Weald Basin, South of England", [Unpubl. PhD Thesis], University of Liverpool, U.K. (2006) 285.
- composition of component minerals", *Journal of Sedimentary Petrology* 40 (1970) 1158-1166.
- [18] Al-Hashimi W., Hemingway J.E., "Recent dolomitization and the origin of the rusty crusts of Northumberland: A reply", *Journal of Sedimentary Petrology* 44 (1974) 271-274.
- [19] Gill P.P., Pesquera A., Velasco F., "X-ray diffraction, infrared and Mosbauer studies of Fe-rich carbonates", *European Journal of Mineralogy* 4 (1992) 521-526.
- [20] Effenberger H., Mereiter K., Zeeman J., "Crystal structure refinements of magnesite, calcite, rhodochrosite, siderite, smithsonite and dolomite with discussion of some aspects of the stereochemistry of calcite-type carbonates", *Zeitschrift fur Kristallographie* 156 (1981) 233-243.