

بررسی نتایج شیمی تر در تعیین کمی مقادیر کاتیون‌های 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 کاتیون‌های آهن سه نمونه بیوتیت از گروه میکای هشت وجهی سه گانه‌ی واقعی به روش‌های ریزپردازنده‌ی الکترونی، طیف‌نمایی موسبائر و شیمی تر تعیین شد. همزمان با آنالیز نمونه‌های میکا به روش شیمی تر، نمونه‌های استاندارد و مرجع بین المللی آنالیز شدند تا درستی روش ارزیابی شود. در این بررسی نسبت‌های Fe^{3+}/Fe^{2+} تعیین شده با طیف‌نمایی موسبائر نمونه‌های میکا که از دقت بالاتری برخوردارند همراه با آنالیز آهن کل از طریق ریزپردازنده‌ی الکترونی با نتایج شیمی تر کاتیون‌های آهن مورد بررسی و مقایسه قرار گرفتند. مقایسه‌ی نتایج نشان می‌دهد در روش شیمی تر، نمونه‌های میکای پودر شده در مرحله‌ی هضم اسیدی نسبت به میکاهای دانه‌ای به سهولت حل می‌شوند، لذا نتایج آنالیز از درستی و دقت بالاتری برخوردارند.

واژه‌های کلیدی: بیوتیت؛ کاتیون‌های آهن؛ طیف‌نمایی موسبائر؛ ریزپردازنده‌ی الکترونی؛ شیمی تر؛ صحت و دقت.

مقدمه

بالقوه در بردارنده‌ی خطاهای تصادفی بزرگ است. در این بررسی تلاش خواهد شد تا با تحمیل نتایج Fe^{+3}/Fe^{+2} بدست آمده به روش طیف‌نمایی موسبائر بر نتایج آهن کل بدست آمده با ریزپردازنده‌ی 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 دستگامی ریزپردازنده‌ی الکترونی و طیف‌نمای موسبائر است از درستی و دقت بالایی برخوردارند که با نتایج محتوی FeO و Fe_2O_3 شیمی تر مقایسه می‌شود تا درستی و دقت آنالیز شیمی تر نمونه‌های دانه‌ای و پودر ارزیابی و دستور العمل‌های لازم برای تعیین کاتیون‌های آهن با درستی و دقت کافی پیشنهاد شود. در این بررسی تاثیر اندازه‌ی ذرات به عنوان خطای مهم تاثیرگذار بر نتایج آنالیز شیمی تر نشان داده شده است. در نخست لازم بنظر می‌رسد که به اختصار محاسن و معایب روش‌های طیف‌نمایی موسبائر و شیمی تر برای خواننده مرور شود.

در برخی از بررسی‌های زمین‌شناختی داشتن داده‌های آهن دو و سه ظرفیتی دقیق و قابل اطمینان از نمونه برای تعیین ویژگی‌های سنگ‌شناسی و کانی‌شناسی الزامی است. به عنوان مثال، در سنگ‌های گرانیتی، بیوتیت دسترس‌ترین نشانگر حالت اکسایش سنگ است [به عنوان مثال، ۱ و ۲]، بنابراین با داشتن مقادیر آهن دو و سه ظرفیتی قابل اعتماد می‌توان گریزندگی اکسیژن را به روش کمی مورد ارزیابی قرارداد. دقیق‌ترین روش تعیین نسبت Fe^{+3}/Fe^{+2} یک ماده‌ی جامد که بگونه‌ی غیر مخرب انجام می‌پذیرد طیف‌نمایی موسبائر است [به عنوان مثال، ۳]. ولی این روش از جهت زمان بر بودن (به لحاظ گرفتن طیف و فرایند برآزش داده‌های خام طیف، هزینه نسبتاً بالای آنالیز و نیز دسترس نبودن آن در کشور سبب شده است از روش شیمی تر براساس تیتراسیون [۴] که شیوه‌ی متداول برای تعیین مقدار کاتیون‌های آهن است استفاده کنیم. از آنجاکه روش اخیر مخرب است بنابراین

*نویسنده مسئول، تلفن: ۶۴۵۹۲۲۸۵ (۰۲۱)، نمابر: ۶۶۰۷۰۵۱۷ (۰۲۱)، پست الکترونیک: aatshabani@gmail.com

روش طیف‌نمایی موسبائر

طیف‌نمایی موسبائر روش به نسبت متداول برای تشخیص محیط محلی آهن در کانی‌های آهن‌دار است [به عنوان مثال، ۵-۸]. دقت این روش در تعیین نسبت Fe^{+3}/Fe^{+2} در حدود ۲٪ 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 چاروجهی 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 اندازه‌گیری 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 اندازه‌گیری می‌کند [۱۱، ۱۲]. لیکن این روش روشی مخرب 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 آهن‌دار در هوا، به ویژه در محیط آبدار، برای تخریب بهتر در مرحله‌ی هضم اسیدی علت اصلی اکسایش آهن است [۳].

توصیف نمونه‌ها

نمونه‌های بیوتیت در این پژوهش از سنگ‌های گرانیتی باتولیت کوهستان جنوبی آپالاش در کانادا جدا شده است. این باتولیت با مساحتی بالغ بر ۷۳۰۰ کیلومتر مربع بزرگترین باتولیت در کوهزاد آپالاش است که در جنوب غربی استان نوا اسکوشیا رخنمون دارد. این باتولیت با سن دونین (۳۷۰ میلیون سال) یک سویت مرکب متشکل از ۱۳ پلوتون است [به‌عنوان مثال، ۱۳].

در این بررسی برای تهیه‌ی نمونه‌های بیوتیت، از سه نمونه

سنگ استفاده شد. نمونه‌های Hf1 و Hf2 بیوتیت مونوزوگرانیت میان دانه تا درشت دانه از پلوتون هالیفکس و نمونه‌ی SLP، بیوتیت-مسکویت مونوزوگرانیت 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 تا 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 مش (۲۵۰-۳۵۰ 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 فلسیک از مافیک از جدا کننده-ی 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 و با بکارگیری ابرپردازنده‌ی JEOL-8900 با استفاده از ریزپردازنده‌ی الکترونی دانشگاه مک گیل - مونترال در شرایط ۱۵ kV و ۲۰ nA برای ۱۱ عنصر K, Na, Ca, Mg, Mn, Fe, Al, Ti, Si, F, Cl روی 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 ($OH + F + Cl = 4$) محاسبه و محتوای FeO و Fe_2O_3 از طریق تحمیل نسبت‌های Fe^{3+}/Fe^{2+} به‌دست آمده به روش طیف‌نمای موسبائر تعیین شد.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی نمونه‌های بیوتیت و فرمول ساختاری برپایه‌ی ۲۴ (O + OH + F + Cl). نسبت Fe^{3+}/Fe با طیف‌نمای موسبائر 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 ₂ O ₃	۱۸٫۳۳	۱۷٫۸۸	۱۷٫۷۶
Fe ₂ O 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 ₂ O	۰٫۱۲	۰٫۱۳	۰٫۱۶
K ₂ O	۹٫۷۶	۹٫۶۹	۹٫۶۲
H ₂ O	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
ΣT 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
ΣO 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
ΣA 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
Fe/(Fe+Mg)	۰٫۷۱	۰٫۶۵	۰٫۶۵
Fe ³⁺ /Fe	۰٫۱۲	۰٫۱۰	۰٫۰۹

طیف نمایی موسبائر

طیف‌های عبوری طیف‌نمای موسبائر ایزوتوپ ^{57}Fe ۳ نمونه بیوتیت در شرایط دمای متعارف (22°C) با بکارگیری یک چشمه ^{57}Co با ماتریس رودیم با گستره‌ی سرعت $\pm 4\text{mm/s}$ و ترانس دیوسر با شتاب ثابت به دست آمد. درجه‌بندی طیف‌ها با بکارگیری 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 هم‌اواپی 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 طیف‌نمای موسبائر مقدار نمونه‌ی به کار گرفته شده، بر پایه‌ی روش [۱۵] در به بیشینه رساندن نسبت سیگنال [اعلامت] به نوفه، بین ۷۰ تا ۱۳۰ میلی گرم تعیین شد. این مقدار میکا که با ضخامت جاذب ایده‌ال (با نزدیک به ایده‌ال) همخوانی دارد با وازلین 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**اندازه‌گیری 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 ژله 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

تا عنصر آهن بتواند با این ماده همیافت شود. سپس ۲۰ cc محلول ارتو فنانترولین و ۱۰cc محلول سدیم نترات 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 طیف‌سنج با نور مرئی - فرا بنفش انجام دادیم.

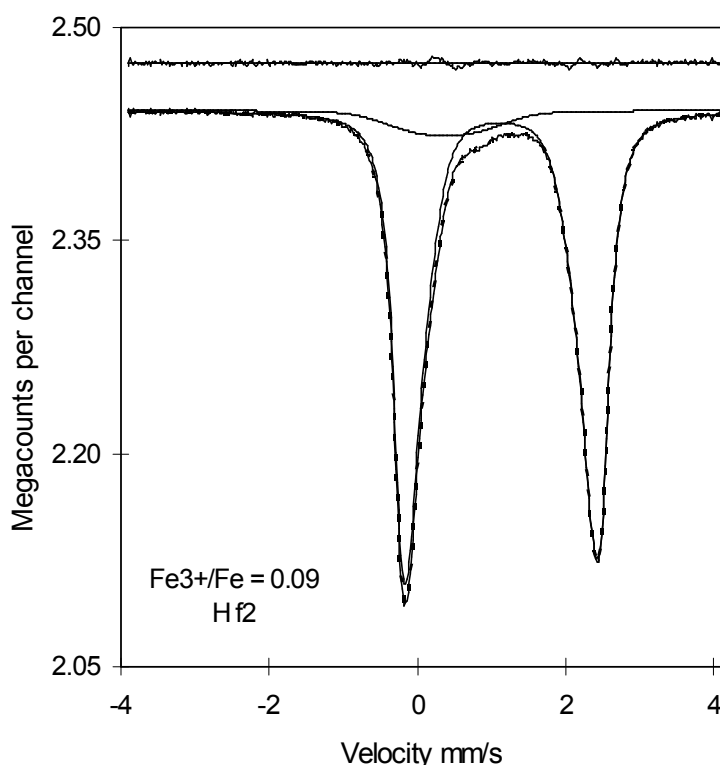
اندازه گیری FeO به روش تتراسیون

پس از وزن کردن نیم گرم نمونه با یک گرم Na_2CO_3 جامد، آنها را در ارلن ریخته و سپس چند قطره HF و ۳۰cc HCl غلیظ به آن اضافه کردیم. دهانه ارلن را به منظور جلوگیری از رسیدن اکسیژن هوا به نمونه و اکسایش آهن با یک سرد کننده بسته شد. ارلن 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 ارلن ۱۰cc اسید فسفریک غلیظ (به منظور خنثی 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) ۰٫۱ عیارسنجی کردیم. پایان فرایند حالتی است که محلول کاملاً به رنگ بنفش تیره تغییر رنگ دهد.

بحث و بررسی**طیف نمایی موسبائر**

در این پژوهش طیف‌های موسبائر ۳ نمونه میکای هشت وجهی سه گانه واقعی مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۱) طیف موسبائر یک نمونه بیوتیت را به نمایش گذاشته شده است.

تمام طیف‌های موسبائر بیوتیت 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 $+0.4\text{mm/s}$ 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 اشباع هستند همخوانی دارد. به عبارت دیگر در این نمونه‌ها Al^{+3} هشت‌وجهی‌های باقیمانده را پر کرده و نیاز به Ti و Fe^{+3} برای کامل کردن مکان‌های هشت وجهی ندارد.



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 گاوسی و Fe^{+3} هشت وجهی بسته به ساختار طیف از یک یا دو مولفه گاوسی 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} هشت وجهی 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 برازشی 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	۱٫۸۳۱	۱٫۸۲۷
$\sigma_{\Delta 3}[2^+]$	۰٫۳۴۴	۰٫۲۰۱	۰٫۲۱۱
χ^2_{red}	۲٫۸۵۲	۳٫۰۴۰	۴٫۰۱۴
$Fe^{3+}/(Fe^{3+}+Fe^{2+})$	۰٫۱۲	۰٫۱۰	۰٫۰۹

تعیین آهن فرو به روش شیمی تر

ابتدا از هر یک از سه نمونه بیوتیت جدا شده از سنگ‌های گرانیته که ابعاد دانه‌ها در گستره‌ی ۴۵ تا ۶۵ مش 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 زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور تعیین شد. نتایج تعیین محتوای آهن کل و آهن فرو آنها در جدول (۳) ارائه شده است. بررسی نتایج ارائه شده در جدول (۳) نشان از گستره نسبتاً وسیع نتایج آنالیز FeO (یعنی تفاضل میان بزرگترین و کوچکترین مقدار در هر مجموعه) و اندازه‌ی پراکندگی یا دقت پایین داده‌ها یا خطای تصادفی (یعنی مقدار و جهت آنها تغییر می‌کند) دارد که با پارامتر آماری انحراف معیار (SD) سنجیده می‌شود. مقادیر بالای انحراف معیار محاسبه شده برای هر یک از نمونه‌ها بیانگر تکرارپذیری ضعیف آنالیز نمونه‌های بیوتیت به شکل دانه‌ای است (جدول ۳).

همزمان با آنالیز نمونه‌های بیوتیت، نمونه‌های استاندارد و

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 مش استفاده شد. نمونه‌های استاندارد و مرجع مورد استفاده هورنبلندیت (MY-3) و آندزیت بازالت (MO-12) 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 طیف‌سنجی نوری برابر روش توصیف شده در بالا تعیین شد که نتایج آنها در جدول (۴) همراه با پارامترهای آماری محاسبه شده ارائه شده‌اند. مقادیر انحراف معیار پایین نتایج FeO نمونه‌های استاندارد و محاسبه‌ی اندازه انحراف معیار مرکب [۱۷] (۰٫۳۴) در مقایسه با انحراف معیار مرکب نتایج نمونه‌های بیوتیت دانه‌ای ($\sigma = ۲٫۴$) (جدول ۳) این پرسش را مطرح می‌کند که آیا تکرارپذیری یا دقت نسبتاً بالای آنالیز نمونه‌های پودر می‌تواند بیانگر تاثیر اندازه‌ی ذرات باشد؟ بدیهی است دیگر منابع خطا به دستورالعمل‌های آزمایشگاهی نظیر توزین نمونه، آماده‌سازی و توزین محلول‌های معرف و اکسایش در طی فروپاشی و تخریب نمونه ارتباط دارد.

جدول ۳ نتایج تعیین اکسید کاتیون‌های آهن نمونه‌های بیوتیت دانه‌ای (ابعاد ۲۵۰-۳۵۰ میکرون) با شیمی تر. توجه: انحراف معیار مرکب محاسبه شده برای نتایج FeO با عیار سنجی ۲٫۴ درصد وزنی است.

تجزیه Fe ₂ O ₃			
دفعات آنالیز	SLP	Hf1	Hf2
مرتب ۱	۲۶٫۹۷	۲۵٫۵۲	۲۴٫۸۳
مرتب ۲	۲۶٫۶۱	۲۵٫۴۶	۲۴٫۸۷
مرتب ۳	۲۶٫۹۰	۲۵٫۳۱	۲۴٫۹۲
مرتب ۴	۲۵٫۲۱	۲۵٫۵۲	۲۵٫۱۴
مرتب ۵	۲۷٫۰۸	۲۵٫۶۱	۲۴٫۹۸
مرتب ۶	۲۶٫۷۲	۲۵٫۶۳	۲۵٫۰۵
مرتب ۷	۲۶٫۹۴	۲۴٫۴۸	۲۵٫۰۱
میانگین	۲۶٫۶۳	۲۵٫۳۶	۲۴٫۹۷
انحراف استاندارد	۰٫۶۵	۰٫۴۰	۰٫۱۱
تجزیه FeO			
مرتب ۱	۲۰٫۸۶	۱۹٫۷۶	۱۸٫۶۱
مرتب ۲	۲۱٫۰۶	۲۰٫۴۸	۲۰٫۲۰
مرتب ۳	۲۱٫۰۴	۲۰٫۰۱	۱۵٫۷۸
مرتب ۴	۱۶٫۱۰	۱۷٫۳۰	۱۴٫۷۰
مرتب ۵	۱۷٫۸۵	۱۴٫۷۸	۱۹٫۶۳
مرتب ۶	۱۸٫۵۴	۱۵٫۳۶	۱۸٫۶۸
مرتب ۷	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 نمونه‌های استاندارد و مرجع برای تعیین آهن فرو و آهن کل با طیف سنجی و عیارسنجی. انحراف معیار مرکب محاسبه شده برای FeO ۰٫۳۴ درصد وزنی و میانگین خطای نسبی آن ۱٫۷- درصد وزنی است. انحراف معیار مرکب محاسبه شده برای آهن کل (Fe₂O₃ total) ۰٫۲۰ درصد وزنی است.

نمونه MY-3			نمونه MO-12	
دفعات 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
مدیان	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 نمونه‌های یاد شده از طریق عیارسنجی به ترتیب ۱۵/۷۹، ۱۸/۸۴ و ۲۱/۴۶ درصد وزنی بود. مقایسه‌ی نتایج نشان می‌دهد 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 دانه‌ها را نشان می‌دهد. از آنجا که ابعاد دانه‌ها در گستره‌ی ۲۵۰ تا ۳۵۰ میکرون است به احتمال دانه‌های بزرگتر هضم اسیدی ناقص در زمان‌های کوتاه‌تر دارند.

چنانکه پیش‌تر گفته شد همزمان با آنالیز نمونه‌های بیوتیت، نمونه‌های استاندارد و مرجع برای ارزیابی درستی روش شیمی‌تر آنالیز شدند. میانگین نتایج آهن کل بدست آمده از طریق آنالیز دستگاهی طیف‌سنجی 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 خطا

بنابراین برای آزمون این مسئله، از هر یک از ۳ نمونه‌ی بیوتیت دانه‌ای توصیف شده در بالا ۶ بخش مساوی توزین و در حاوی 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 زمین‌شناسی تعیین شد که نتایج در جدول (۵) به نمایش گذاشته شده‌اند. انحراف معیار مرکب محاسبه شده‌ی این نتایج ($\sigma = 0.37$) بسیار نزدیک به انحراف معیار مرکب نتایج عیارسنجی نمونه‌های استاندارد سنگ کل ($\sigma = 0.34$) است. این تجربه به روشنی تاثیر اندازه‌ی ذرات را در انحلال اسیدی نشان می‌دهد، به عبارت دیگر فروپاشی ناقص طی هضم اسیدی نمونه‌های دانه‌ای به احتمال منبع مهم خطا محسوب می‌شود. علاوه بر این، عامل تاثیرگذار دیگر در انحلال اسیدی زمان است که برای بررسی آن، یکی از نمونه‌های بیوتیت دانه‌ای (نمونه SLP) را انتخاب و سه بخش با وزن مساوی از آن تهیه شد. زمان‌های 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 ($\sigma = 0.21$) به دست داد. این دقت در تعیین آهن کل با ریزپردازش الکترونی با دقت تعیین آهن کل از طریق طیف‌سنجی نوری ($\sigma = 0.20$) در سازمان زمین‌شناسی تقریباً یکی است. بنابراین، درستی و دقت اندازه‌گیری‌های آهن کل با ریزپردازش الکترونی همراه با نسبت‌های بسیار دقیق Fe^{+3}/Fe^{+2} طیف نمایی موسبائر 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 ($\sigma = 0.34$) تقریباً برابر است. به لحاظ درستی، میانگین نتایج FeO به دست آمده از روش شیمی تر نسبت به نتایج ریزپردازش الکترونی - طیف‌نمایی موسبائر اگر چه بسیار نزدیک است اما اندکی بیشتر است (یعنی به‌طور متوسط ۲/۳۲+ درصد وزنی). این درصد خطا (۲/۳٪) 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 ($\sigma = 0.20$) محاسبه شده برای این نتایج دقت بالای روش دستگاه طیف‌سنجی نوری - فرابنفش 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 ۲/۳ درصدی نتایج، یک خطای تصادفی است. انحراف معیار مرکب $\sigma = 0.34$ 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 ریزپردازش الکترونی نیز بررسی شود.

چنانکه پیش‌تر مطرح شد ترکیب شیمیایی هر یک از سه نمونه‌ی بیوتیت که حاصل میانگین ۳ تا ۵ آنالیز نقطه‌ای است از طریق طیف‌سنجی پراکنش طول موج با به کارگیری ریزپردازش الکترونی تعیین شد (جدول ۱). محتوای FeO و Fe_2O_3 با اعمال نسبت‌های Fe^{3+}/Fe^{2+} به دست آمده از بررسی طیف‌سنجی موسبائر تعیین شد. لازم به یادآوری است که ریزپردازش 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 FeO ۰/۳۷ 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 شیمی تر برای نمونه های بیوتیت پودر شده. میانگین خطای نسبی محاسبه شده روش شیمی تر نسبت به روش تلفیقی طیف نمای موسبائر- ریزپردازنده‌ی الکترونی ۲٫۳۲+ درصد وزنی است.

نمونه	SLP	Hf1	Hf2
ریزپردازنده‌ی موسبائر	۲۰٫۴۵	۱۹٫۹۰	۱۹٫۹۸
شیمی تر	۲۱٫۰۶	۲۰٫۲۶	۲۰٫۴۱
خطای مطلق	۰٫۶۱	۰٫۳۶	۰٫۴۳
خطای نسبی	۲٫۹۸	۱٫۸۳	۲٫۱۵

برداشت

تاثیر اندازه‌ی ذرات بر دقت پایین نتایج به دست آمده از روش شیمی تر در مقایسه با دقت نتایج حاصل از آنالیز ریزپردازشی - طیف نمایی موسبائر به روشنی نشانگر فروپاشی ناقص نمونه- های دانه‌ای طی هضم اسیدی است که به احتمال زیاد منبع مهم خطا به شمار می‌رود. برای حصول دقت و درستی بالا در آنالیز شیمی تر، 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 شیمی تر 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 حاوی از جنس آگات صورت گیرد. بنابراین با رعایت این نکات نتایج تعیین FeO حاصل از روش شیمی تر نمونه‌های بیوتیت و نتایج تعیین همزمان FeO نمونه‌های استاندارد و مرجع از دقت تقریباً یکسانی (به ترتیب ۰٫۳۷ و ۰٫۳۴ درصدوزنی) برخوردار شدند. همچنین مقایسه‌ی نتایج اکسید کاتیون‌های آهن با مقادیر شناخته شده برای این نمونه‌ها دلالت بر درستی روش دارد.

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

قدردانی

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

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.

- [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.", Geochimica 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.