

## یادداشت فنی

# تخمین کمی کانی‌های رسی با استفاده از تجزیه و تحلیل طیف اشعه ایکس (XRD) به روش ریتولد کانسنگ مس سونگون

شهاب اسدپور<sup>۱</sup>، پرویز پورقهرمانی<sup>۲\*</sup>، جواد وظیفه مهربانی<sup>۳</sup>

۱. کارشناس ارشد فرآوری مواد معدنی، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، asadpourshahab@gmail.com

۲. استاد فرآوری مواد معدنی، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، Pourghahramani@sut.ac.ir

۳. استادیار فرآوری مواد معدنی، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، mehrabani@sut.ac.ir

دریافت: ۱۴۰۱/۰۷/۱۸ - پذیرش: ۱۴۰۱/۱۲/۰۸

## چکیده

در این مقاله دو نمونه از کانسنگ مس سونگون برداشت و پس از آماده‌سازی‌های اختصاصی نمونه‌ها، نوع کانی‌های رسی در نمونه‌ها با استفاده از نمودارهای اشعه ایکس شناسایی و سپس با تجزیه و تحلیل نمودارهای حاصل به روش ریتولد مقدار کانی‌های رسی تخمین زده شد. همچنین با تهیه نمونه‌های استانداردسازی شده با اختلاط وزنی مشخصی، دقت و صحت روش ریتولد ارزیابی شد. نتایج بدست آمده نشان داد که کانی‌های رسی غالب در نمونه‌های برداشت شده از کانسنگ مس سونگون شامل ایلیت، کائولینیت، مسکویت و مونت‌موریلونیت است که مقدار آن‌ها برای نمونه رس پایین به ترتیب ۶/۱۲، ۲، ۱۱/۴۱ و ۵/۵۱ درصد و در نمونه رس بالا به ترتیب ۱۰/۴۶، ۲/۳۶، ۷/۸۷ و ۰/۳۲ درصد تخمین زده شد. مقایسه نتایج روش ریتولد با نمونه‌های استانداردسازی شده نشان داد که علیرغم وجود خطاهای جزئی، نتایج بدست آمده قابل اطمینان و رضایت‌بخش‌اند به طوری که بیشترین مقدار اختلاف مجموع کانی‌های رسی در نمونه‌های استانداردسازی شده که به روش ریتولد مورد بررسی قرار گرفت، ۳/۱۲ درصد محاسبه شد. همچنین مقایسه نتایج روش ریتولد با روش استاندارد بیرونی نشان داد که تجزیه و تحلیل کل نمودار پراش اشعه ایکس به مراتب نتایج دقیق‌تری نسبت به استفاده از شدت یک پیک خاص (روش استاندارد بیرونی) ارائه می‌کند.

## کلمات کلیدی

کانی‌های رسی، پراش پرتو ایکس، روش ریتولد، روش استاندارد بیرونی، مس سونگون

## ۱- مقدمه

منفرد از نمودار XRD برای نمونه‌های پودری با جهت‌یافتگی خاصی دقت کافی ندارند [۱۵] زیرا شدت بازتاب‌های XRD کانی‌های رسی معمولاً با جهت‌گیری ترجیحی افزایش می‌یابد برای مثال بیشتر ذرات کانی‌های رسی حالت صفحه‌ای و ورقه‌ای دارند و روش‌های آماده‌سازی معمول اغلب جهت‌گیری ترجیحی از کانی‌های رسی ایجاد می‌کند [۱۳، ۱۸، ۱۹]. همچنین ساختار منحصربه‌فرد، انواع چندگانه‌ای‌ها<sup>۲</sup> و نواقص بلورین<sup>۴</sup> کانی‌های رسی می‌تواند ترکیبات شیمیایی متفاوتی را ایجاد کند که همه این موارد در جهت‌گیری ترجیحی آن‌ها تاثیرگذارند. به عنوان مثال جایگزینی‌های ایزومورفیک در ورقه T و ورقه O (در مونت‌موریلونیت و ایلیت،  $Si^{4+}$  در لایه T با  $Al^{3+}$  و  $Al^{3+}$  در ورقه O معمولاً با  $Mg^{2+}$  جایگزین می‌شوند) الگوهای بدست آمده از کانی‌های رسی را متفاوت می‌سازد [۷، ۲۰]. به همین دلیل در حال حاضر روش‌هایی که در آن جهت‌گیری تصادفی مدنظر است (روش‌های استفاده از کل نمودار XRD) مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۵]. روش پراش‌سنجی برای اولین بار به منظور مطالعه تک‌بلورها مورد بررسی قرار گرفت. هرچند دستیابی به اطلاعات ریزساختاری در اولین تک‌بلورهای تهیه شده به دلیل سادگی ترکیب بلور و تقارن بالای آن به خوبی امکان‌پذیر بود اما در رابطه با ترکیبات پیچیده به دلیل تقارن پایین و همپوشانی برخی از پیک‌ها، در عمل شناسایی آن‌ها امکان‌پذیر نبود. در این راستا، راه‌حل‌های بهبود قدرت تفکیک پراش‌سنج و استخراج اطلاعات پیک‌های همپوشانی شده به روش تطابق حداقل مربعات (تابع گوسین<sup>۵</sup>) در محاسبات مطرح و این ایده به عنوان اساس روش ریتولد<sup>۶</sup> مورد استفاده قرار گرفت. روش ریتولد یک رویکرد تمام‌الگو<sup>۷</sup> است که در ابتدا برای اصلاح پارامترهای ساختاری معرفی شد [۱۷]. با این وجود در دو دهه گذشته برای آنالیز کمی فازها نیز مورد استفاده قرار گرفته است. این روش بر اساس روش برازش حداقل مربعات، اختلاف بین الگوی پراش اندازه‌گیری شده و الگوی شبیه‌سازی شده را به حداقل می‌رساند (رابطه ۱). الگوی شبیه‌سازی شده XRD با استفاده از تعداد زیادی از پارامترها از جمله پارامترهای ساختار بلوری هر ترکیب فازی ( $F_K$ )، فاکتور مقیاس برای فازهای تشکیل‌دهنده برای تنظیم شدت نسبی پراش‌ها ( $S_F$ )، پارامترهای توصیف‌کننده پروفایل پیک و پس‌زمینه ( $I_t^b$ )، پارامترهای شبیه‌سازی خطاهای ابزاری

تاثیرات مخرب کانی‌های رسی با توجه به نوع و مقدار آن‌ها در فلوتاسیون کانسنگ‌های مس پورفیری مانند افزایش مصرف مواد شیمیایی، دنباله‌روی و پوشش سطح ذرات با نرمه، تغییر پایداری کف، افزایش گرانیروی دوغاب و نظایر آن موجب شده است که وجود روشی سریع و دقیق برای شناسایی نوع و مقدار کانی‌های رسی اهمیت بسزایی در کنترل فرآیند پیدا کند [۱-۳]. وجود کانی‌های رسی در معدن مس سونگون منجر به مشکلاتی از قبیل کاهش بازیابی و عیار کنسانتره این کانسنگ می‌شود [۱]. در طی قرن گذشته، پراش اشعه ایکس (XRD) یکی از مهم‌ترین روش‌های تحلیلی مورد استفاده در مطالعه کمی و کیفی نمونه‌های زمین‌شناسی بوده است [۴-۸] و تاکنون تحقیقات زیادی در زمینه آنالیزهای کیفی و کمی منتشر شده است [۸-۱۰] با این وجود در گذشته به دلیل اثرپذیری این روش از تغییرات بلورینگی<sup>۱</sup>، جهت‌گیری‌های ترجیحی<sup>۲</sup> (توزیع غیرتصادفی از بلورها در نمونه) در قالب نمونه و متفاوت بودن قدرت جذب اشعه ایکس برای کانی‌های موجود در مخلوط نمونه، روش XRD در موارد محدودی برای ارزیابی کمی استفاده شده است [۱۱]. امروزه روش XRD در تجزیه و تحلیل کمی و کیفی کانی‌های رسی در مقایسه با هر روش دیگری مانند طیف‌سنجی مادون قرمز فوریه (FTIR)، تجزیه شیمیایی و میکروسکوپ الکترونی کارایی بیشتری دارد [۱۲]. با توسعه روش‌های مختلف تجزیه و تحلیل و مدل‌سازی نمودارهای XRD، امروزه صحت و دقت این روش‌ها بیشتر شده و این روش طرفداران زیادی را به ویژه در مطالعه نمونه‌های رس‌دار به خود جلب کرده است [۱۳، ۱۴]. روش‌های متعددی برای آنالیز کمی کانی‌های تشکیل‌دهنده در سنگ‌ها بر اساس پراش اشعه ایکس طراحی شده است که در ابتدا معمولاً برای شناسایی مواد معدنی موجود در زغال‌سنگ به صورت نیمه‌کمی مورد استفاده قرار می‌گرفت [۱۱]. از روش‌های سنتی برای آنالیز کمی فازها می‌توان به روش‌های استاندارد داخلی، استاندارد بیرونی و یا روش مقایسه مستقیم بر اساس تعیین شدت پراش‌های انتخاب شده و مقایسه آن با شدت مرجع (شدت الگوی پراش تهیه شده از نمونه خالص همان کانی) با در نظر گرفتن یک یا دو پیک خاص اشاره کرد [۱۵، ۱۶]. مشخص است که در نظر گرفتن کل محدوده نمودار XRD اطلاعات قابل ملاحظه‌ای را نسبت به در نظر گرفتن شدت یک پیک خاص فراهم می‌کند [۱۷]. روش‌های تجزیه و تحلیل بر اساس یک و یا دو پیک

<sup>3</sup> Polytype<sup>4</sup> Defects<sup>5</sup> Gaussian function<sup>6</sup> Rietveld<sup>7</sup> Whole pattern<sup>1</sup> Crystallinity<sup>2</sup> Preferred orientation

دستگاه XRD مدل D5000 شرکت زیمنس (آلمان) واقع در سازمان زمین‌شناسی شمال غرب کشور با آند مس و طول موج  $K\alpha = 1/54184 \text{ \AA}$  و با گام‌های  $0.2^\circ$  و  $1^\circ$  درجه<sup>۱</sup> و زمان شمارش ثانیه<sup>۲</sup> بر هر گام تهیه شد. از نرم‌افزار Xpert HighScore plus برای شناسایی فازها و تحلیل اولیه و از نسخه چهارم نرم‌افزار Maud برای تحلیل کمی به روش ریتولد استفاده شد. همچنین از دستگاه همزن اولتراسونیک مدل HD2200 شرکت SONOPULS از آلمان برای متفرق‌سازی نمونه‌ها در مرحله آماده‌سازی استفاده شد. کانی‌شناسی نمونه‌ها نشان داد که علاوه بر کانی‌های رسی، کانی‌های کالکوپیریت، پیریت، فلدسپار و کوارتز نیز در نمونه‌ها قابل شناسایی است.

## ۲-۱- آماده‌سازی و شناسایی نوع کانی‌های رسی

در ابتدا آماده‌سازی‌های فیزیکی و شیمیایی برای حذف کانی‌های غیررسی به منظور شدت بخشی به پیک‌های ضعیف کانی‌های رسی، حذف اثرات منفی از قبیل پهن‌شدگی پیک‌ها، سیمان‌شدگی، افزایش زمینه و فلوکولاسیون کانی‌های رسی انجام گرفت. مهم‌ترین مراحل آماده‌سازی‌ها در جداسازی کانی‌های رسی از کانی‌های دیگر شامل فرایندهای ته‌نشینی، سانتریفیوژ و پراکنده‌سازی با استفاده از امواج اولتراسونیک است [۲۴]. برای این منظور، به  $50^\circ \text{C}$  گرم از هر نمونه در یک بشر یک لیتری آب مقطر تا ارتفاع ۱۲ سانتی‌متری اضافه شده و سپس نمونه‌ها به مدت ۵ دقیقه با یک همزن مکانیکی هم زده شد. سپس همزمان با همزن مکانیکی به مدت سه دقیقه با توان ۱۰۰ وات امواج اولتراسونیک در آن‌ها دمیده شد. انتخاب زمان کم عمل‌آوری با اولتراسونیک برای جلوگیری از تخریب ساختار کانی‌های رسی بود. پس از پراکنده‌سازی نمونه‌ها، زمان ته‌نشینی یک ساعت برای ته‌نشین شدن ذرات بزرگ‌تر از ۶ میکرون محاسبه شد. برای محاسبه زمان ته‌نشینی از روابط ۳ و ۴ استفاده شد.

$$V = \frac{gd^2(\sigma_s - \sigma_f)}{18 \cdot \eta} \quad (3)$$

$$t = \frac{h}{v} \quad (4)$$

$\sigma_s$ : چگالی ذرات

$\sigma_f$ : چگالی سیال

d: قطر ذرات

h: ارتفاع سطح پالپ در بشر

$\eta$ : ویسکوزیته سیال در دمای  $25^\circ \text{C}$  درجه

t: زمان ته‌نشینی

همچنین اثرات ناشی از کرنش شبکه  $(\Phi(2\theta_i - 2\theta_K))$  جهت‌گیری ترجیحی  $(P_K)$ ، فاکتور جذب  $(A)$ ، فاکتور لورنتس پلاریزاسیون  $(L_K)$  و اندازه ذرات مطابق رابطه ۲ که به رابطه کلاسیک شدت معروف است محاسبه می‌شود [۱۴، ۲۱]. یک ویژگی کلیدی آنالیز کمی فازها به روش ریتولد این است که فراوانی یک فاز در بین فازهای تشکیل‌دهنده را می‌تواند مستقیم به وسیله اعمال فاکتور مقیاس محاسبه کند. بنابراین آنالیز کمی می‌تواند بدون نیاز به آزمایش بر روی نمونه‌های استاندارد انجام شود [۱۷، ۲۲].

$$M = \sum_i w_i (I_i^{exp} - I_i^{cal})^2, \quad w_i = \frac{1}{I_i^{exp}} \quad (1)$$

$$I_i^{cal} = S_F \sum_K L_K |F_K|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + I_i^b \quad (2)$$

که در آن:

$I_i^{exp}$ : شدت مشاهده شده در هر مرحله i

$I_i^{cal}$ : شدت محاسبه شده در هر مرحله i

M: باقیمانده

K: اندیس میلر برای هر (hkl) در انعکاس براگ

$F_K$ : ساختار بلوری هر ترکیب فازی

$S_F$ : فاکتور مقیاس برای فازهای تشکیل‌دهنده برای تنظیم شدت نسبی پراش‌ها

$I_i^b$ : پارامتر توصیف‌کننده پروفایل پیک و پس‌زمینه

$\Phi(2\theta_i - 2\theta_K)$ : پارامترهای شبیه‌سازی خطاهای ابزاری همچنین اثرات ناشی از کرنش شبکه

$P_K$ : جهت‌گیری ترجیحی

A: فاکتور جذب

$L_K$ : فاکتور لورنتس پلاریزاسیون

هدف این مقاله ارایه نتایج تجزیه و تحلیل کمی کانی‌های رسی دو نمونه از معدن مس سونگون با استفاده از روش ریتولد و مقایسه نتایج آن با روش‌های استاندارد بیرونی و بررسی دقت آنالیز ریتولد با استفاده از ساخت نمونه‌های استاندارد است. همچنین نتایج روش ریتولد قبل و بعد از حذف مواد مزاحم برای کانی‌های رسی مقایسه شده است.

## ۲- مواد و روش تحقیق

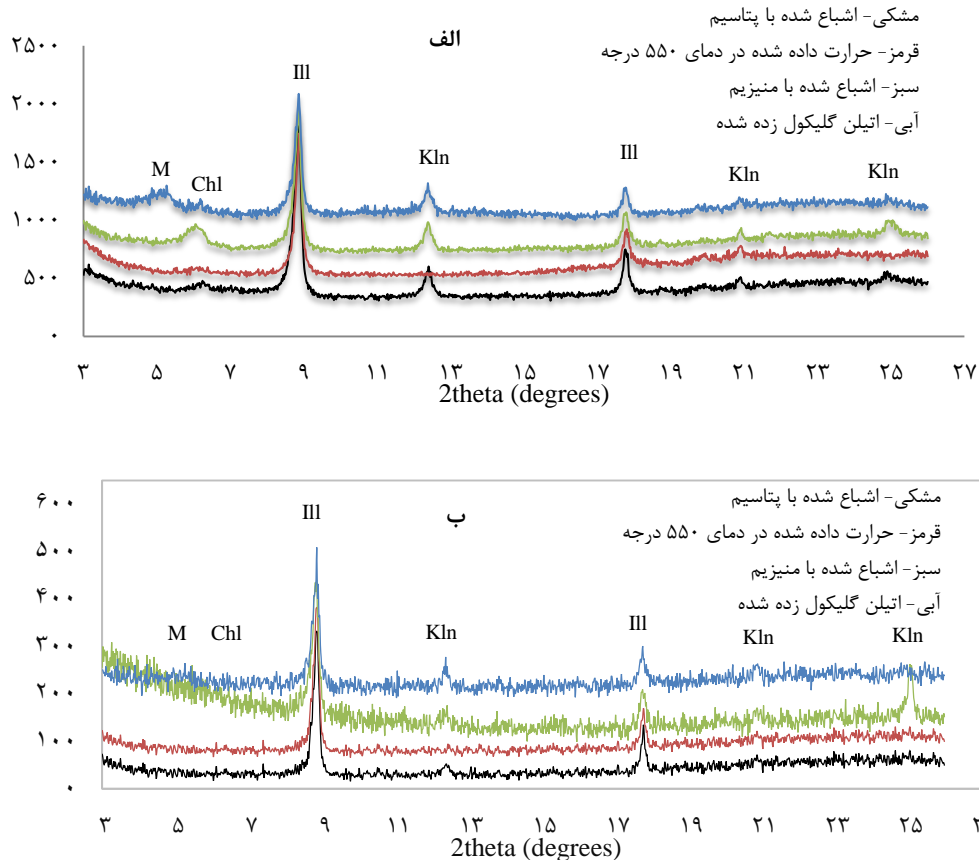
معدن مس سونگون در ۳۵ کیلومتری شمال ورزقان و در ۱۰۰ کیلومتری شمال شرق تبریز، کانساری پورفیری است. برای شناسایی نوع و مقدار کانی‌های رسی معدن مس سونگون دو نمونه با رس کم و زیاد برداشته شد. بعد از آماده‌سازی و همگن‌سازی اولیه نمونه‌ها، نمودار XRD نمونه‌ها با استفاده از

<sup>1</sup> Step Size

<sup>2</sup> Scan Step Size

معرض بخار اشباع اتیلن‌گلیکول برای شناسایی رسی‌های انبساط‌پذیر و حرارت دادن نمونه به مدت نیم ساعت در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد برای شناسایی کائولینیت انجام شد [۲۵،۲۶،۲۷]. سپس نمودار XRD همه نمونه‌ها تهیه شد. جابه‌جایی پیک‌های اصلی در اثر آماده‌سازی‌های مختلف در قسمت الف شکل ۱ برای نمونه رسی پایین نشان داد که کانی‌های رسی ایلیت، کائولینیت، مونت‌موریلونیت و به مقدار خیلی کم کلریت در نمونه وجود دارد و متعاقباً بررسی قسمت ب شکل ۱ برای نمونه‌ای با رسی بالا نشان داد نمونه یاد شده حاوی کانی‌های رسی ایلیت، کائولینیت و مونت‌موریلونیت است.

پس از ۱ ساعت، ۵ سانتی‌متر بالایی بخش مایع بشر با دقت به وسیله مکش تخلیه و به ظرف دیگری برای جدایش بخش رس هدایت شد. برای جداسازی موثر رس‌ها از سایر کانی‌ها این عمل ۴۰ مرتبه تکرار شد تا اینکه بخش سیال کاملاً شفاف شود. نمونه‌های رس‌دار تخلیه‌شده جمع‌آوری و برای جداسازی ذرات زیر ۶ میکرون، پالپ یاد شده به سانتریفیوژ هدایت و به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۶۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شد. پس از اتمام عمل سانتریفیوژ بخش جامد جمع‌آوری و در دمای زیر ۵۰ درجه خشک شد [۲۴]. پس از استخراج بخش رس، مراحل آماده‌سازی‌های ویژه دیگر از جمله قرار دادن نمونه‌ها در



شکل ۱- جابه‌جایی پیک‌های اصلی در اثر عمل‌آوری مختلف برای نمونه‌های الف- با رسی پایین و ب- رس بالا (M: مونت‌موریلونیت، Chl: کلریت، Ill: ایلیت، Kln: کائولینیت)

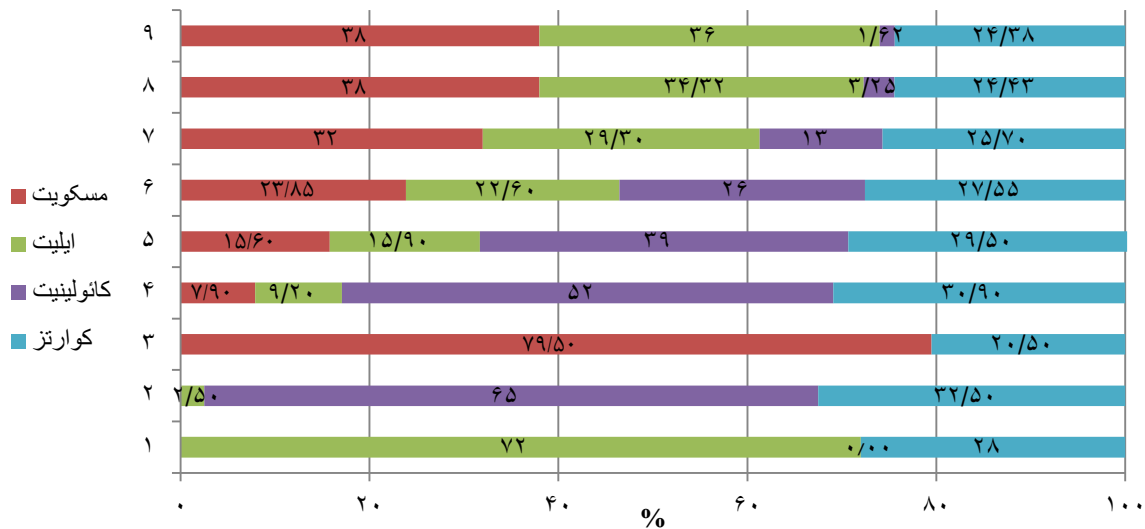
محدودیت زیادی همراه است. با توجه به فازهای کانی‌های رسی موجود در نمونه‌های مورد مطالعه، نمونه پر عیار کائولینیتی از معدن کائولن زنوز متشکل از ۶۵ درصد کانی کائولینیت، ۲/۵ درصد ایلیت و ۳۲/۵ درصد کوارتز تهیه شد. نمونه ایلیتی پر عیار شامل ۷۲ درصد ایلیت و ۲۸ درصد کوارتز از آزمایشگاه‌های کانی‌شناسی تهیه شد. برای تهیه نمونه پرعیار مسکویت، کانی مسکویت به طور دستی از کانسنگ معدنی در آزمایشگاه دانشگاه سهند تهیه شد و آنالیز آن نشان داد که مقدار کانی

## ۲-۲- تهیه نمونه‌های استاندارد

یکی از روش‌های مناسب برای کمی‌سازی مقدار فازهای موجود در نمونه‌های مجهول که اطلاعات بلورشناسی در مورد آن‌ها در دسترس نیست، روش استاندارد بیرونی است [۲۸]. برای تهیه نمونه‌های استاندارد بیرونی پس از شناسایی فازهای موجود در نمونه‌های مجهول، روش اختلاط وزنی نمونه‌های پرعیار با درصد‌های وزنی مختلف به کار گرفته می‌شود. دسترسی به نمونه‌های رسی خالص برای تهیه نمونه‌های استاندارد با

هر یک از نمونه‌های استاندارد در شرایط اسکن یکسان با نمونه‌های مجهول انجام شد. با اندازه‌گیری شدت بارزترین پیک هر فاز، منحنی نسبت شدت بر حسب درصد وزنی برای کائولینیت و مجموع مسکویت و ایلیت (به دلیل همپوشانی پیک‌های این دو فاز) ترسیم شد. سپس درصد وزنی هر فاز با استفاده از نمودارهای XRD نمونه‌های استاندارد به روش ریتولد محاسبه شد تا در ارزیابی دقت و صحت روش ریتولد به کار گرفته شود.

مسکویت در آن ۷۹٫۵ درصد و مقدار کوارتز همراه آن ۲۰٫۵ درصد است. برای تهیه نمونه‌های استاندارد بیرونی این سه نمونه پر عیار تهیه شده به کار گرفته شد. از اختلاط وزنی آن‌ها با درصد‌های مختلف یک سری نمونه ۹ تایی با مقدار مشخص و معینی از کائولینیت، مسکویت و ایلیت تهیه شد که ترکیب وزنی و کانی‌شناسی آن‌ها در شکل ۲ ارایه شده است. برای مثال، نمونه ۱ که صددرصد از نمونه ایلیتی پر عیار تهیه شده است حاوی ۷۲ درصد ایلیت و ۲۸ درصد کوارتز است. جمع‌آوری نمودار XRD



شکل ۲- درصد وزنی کانی‌های رسی در تهیه ۹ نمونه استاندارد

#### ۴-۲- مدل‌سازی و شبیه‌سازی به روش ریتولد

روش مدل‌سازی و شبیه‌سازی ریتولد به گونه‌ای است که پارامترهای قابل اصلاح را تا آنجایی تغییر می‌دهد تا مقادیر باقی‌مانده کمینه شود. بنابراین، دستیابی به یک الگوی پراش محاسباتی با حداکثر انطباق با الگوی پراش اندازه‌گیری شده هدف اصلی این روش است. برای این منظور ضروری است که در خلال تجزیه و تحلیل شرایط اندازه‌گیری از جمله  $K\alpha_1$  و  $K\alpha_2$  شعاع گونیومتر<sup>۲</sup> و نوع تیوب اشعه ایکس مورد استفاده مشخص و در کالیبراسیون نرم‌افزار به کار گرفته شوند [۲۸]. برای ارزیابی کیفیت برازش و انطباق و همچنین برای تشخیص کیفیت مدل‌سازی و شبیه‌سازی از معیارهای مختلفی استفاده می‌شود که می‌توان به معیارهای برازش R-expected، R-Weighted pattern و خط ریتولد اشاره کرد. معیار ترکیبی زیر نیز با استفاده از نسبت دو پارامتر  $R_{WP}$  با  $R_{EXP}$  بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد.

#### ۳-۲- ایجاد فایل اطلاعات بلورشناسی

برای مدل‌سازی و شبیه‌سازی نمودارهای XRD مورد نظر باید فایل اطلاعات بلورشناسی<sup>۱</sup> را تهیه و ایجاد کرد. برای این منظور معمولاً از داده‌های جمع‌آوری شده در پایگاه‌های اطلاعات بلورشناسی مانند Crystallographic.net و یا هر منبع بلورشناسی دیگر استفاده می‌شود. در صورت نبود اطلاعات برای فازی در منابع موجود باید فایل اطلاعات بلورشناسی جدید برای آن فاز ایجاد شود. یک فایل اطلاعات بلورشناسی حاوی اطلاعاتی مانند پارامترهای شبکه، موقعیت اتمی، زوایای پراش، عناصر تقارن و سیستم تبلور است. در جدول ۱ اطلاعات فایل بلورشناسی مورد نیاز برای سه فاز کانی‌های رسی مورد نظر ارایه شده است. در مطالعه حاضر اطلاعات فازهای کانی‌شناسی پس از شناسایی فازها با استفاده از نمودارهای تهیه شده XRD با استفاده از نرم افزارهای جستجو و تطبیق فازی مختلف مانند EXPERT EVA (نسخه سوم) استفاده شد. برای مدل‌سازی و شبیه‌سازی نمودارهای XRD مورد نظر به روش ریتولد از نرم افزار MAUD استفاده شد.

<sup>2</sup> Goniometer Radius

<sup>1</sup> Crystallography information file

جدول ۱- اطلاعات بلورشناسی بدست آمده برای کانی‌های رسی

پارامترهای شبکه			سیستم تبلور	عناصر تقارن	اطلاعات بلورشناسی
c	b	a			نوع رس
۱۹,۷۲۹۱	۹,۱۲۹۱	۴,۹۵۴۹	منوکلینیک	C2/c:b1	ایلیت
۱۹,۸۰۳۹	۹,۰۵۰۶	۵,۲۹۰۶	منو کلینیک	C2/c:b1	مسکویت
۷,۳۹۰۶	۸,۹۴۱۹	۵,۱۵۳۵	تری کلینیک	P1	کائولینیت

P: سطح تقارن، C: مرکز تقارن، c و b: پارامتر شبکه

$$GOF = \frac{R_{WP}}{R_{EXP}} \quad (5)$$

که در آن:

GOF: دقت برازش و انطباق

R<sub>EXP</sub>: باقی مانده مورد انتظار

R<sub>WP</sub>: باقی مانده وزنی

مربعات پس از شناسایی فازی، تهیه اطلاعات بلورشناسی مورد نیاز، اصلاح پارامترهای شبکه، فاکتورهای مقیاس، پارامترهای اتمی که در روش مدل‌سازی و شبیه‌سازی مورد استفاده قرار می‌گیرند، انجام می‌شود. برای کلیه نمونه‌ها، مقدار فاکتور برازش R<sub>WP</sub> همواره کمتر از ۱۰ درصد و مقدار فاکتور R<sub>EXP</sub> کمتر از ۷ درصد بدست آمد که دال بر برازش و انطباق قوی نمودار شبیه‌سازی شده با نمودار اندازه‌گیری شده است (جدول ۲). برازش دو نمودار حاصل هر چقدر انطباق بیشتری داشته باشد تخمین کمی فازهای مورد نظر با دقت بیشتری همراه خواهد بود. بنابراین تهیه و برازش نیمرخ نمودار XRD حاصل از شبیه‌سازی با استفاده از داده‌های بلورشناسی برای تخمین فازهای موجود بسیار ضروری است. نمونه‌ای از برازش و انطباق نمودار XRD شبیه‌سازی شده با اندازه‌گیری شده برای نمونه استاندارد ۲ در شکل ۳ ارائه شده است. واضح است که برازش با دقت بالایی انجام شده و اختلاف درصد وزنی اندازه‌گیری شده با مقدار واقعی ۰/۱ درصد است. مقایسه نتایج بدست آمده برای نمونه‌های استاندارد نشان می‌دهد که درصد وزنی کانی‌ها با استفاده از روش ریتولد با دقت بالایی تخمین زده شده است به طوری که بیشترین اختلاف مربوط به نمونه شماره ۹ با درصد خطای ۳/۱۲ درصد است (اختلاف مجموع مقدار واقعی کانی‌های رسی با مجموع مقدار محاسبه شده به روش ریتولد) که علت آن می‌تواند به همپوشانی اکثر پیک‌های ایلیت و مسکویت به دلیل تشابه اطلاعات بلورشناسی و ساختاری آن‌ها مرتبط باشد. از طرفی، نمونه‌های دو فازی (نمونه‌های شماره ۱ تا ۳) که تنها یک نوع کانی رسی دارند در مقایسه با نمونه‌های چند فازی (نمونه‌های ۴ تا ۹) با خطای بسیار ناچیزی تخمین خورده‌اند. می‌توان گفت که با افزایش تعداد فاز و یا تنوع کانی‌های رسی در یک نمونه خطای تخمین مقدار فازهای موجود در نمونه افزایش می‌یابد.

دقت برازش و انطباق (GOF) در حالت ایده‌آل برابر ۱ بوده ولی نمی‌تواند کمتر از ۱ باشد. در یک مدل‌سازی و شبیه‌سازی رضایت‌بخش مقدار GOF کمتر از ۲ است (مقدار فاکتور R<sub>WP</sub> برای ساختارهای ساده کمتر از ۱۰ درصد و برای ساختارهای پیچیده مانند منوکلینیک و تری‌کلینیک کمتر از ۱۵ درصد مقدار قابل قبولی است). هر چه خط ریتولد (تفاضل طیف شبیه‌سازی شده از اندازه‌گیری شده، شکل ۳) به خط راست نزدیک‌تر باشد، نشان‌دهنده دقت بالای برازش و انطباق است [۲۳]. با توجه به این که وجود مقدار زیادی ناخالصی‌ها همراه نمونه‌ها می‌تواند سبب کاهش شدت پراش کانی‌های رسی، جابه‌جایی موقعیت پیک‌ها و یا فاصله صفحات بلوری و تغییر پهنا پیک‌ها شود بنابراین درصدهای وزنی کانی‌های رسی برای نمونه‌های رس بالا و رس پایین در دو حالت محاسبه شد. به عبارتی، نمودار XRD نمونه‌ها بدون آماده‌سازی و هم پس از آماده‌سازی و حذف مواد مزاحم همراه رس‌ها تهیه و سپس با استفاده از روش ریتولد درصدهای وزنی کانی‌های موجود در آن‌ها در دو حالت تخمین زده شد.

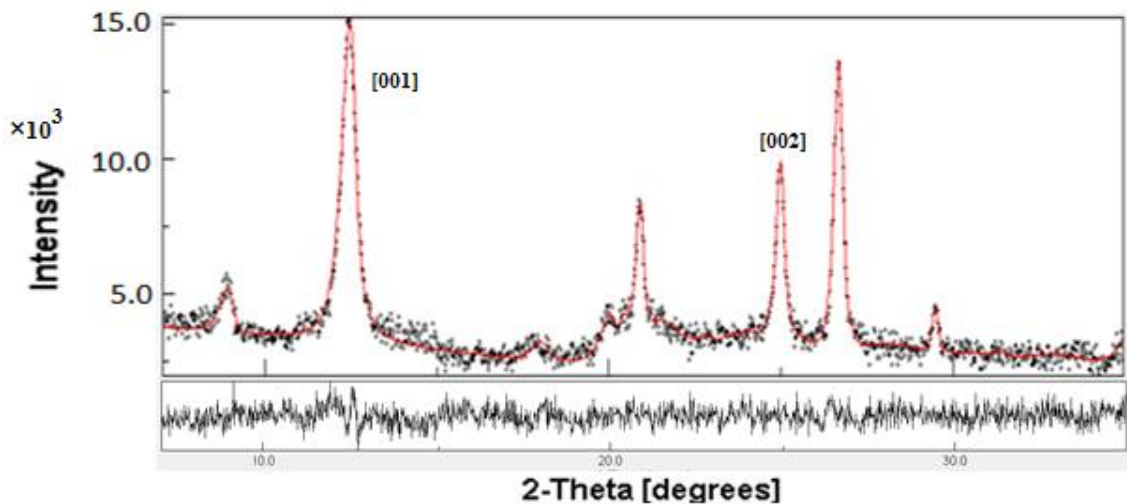
### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- تجزیه و تحلیل نمونه‌های استاندارد

برای برازش نمودار XRD حاصل از روش ریتولد با نمودار اندازه‌گیری شده در آزمایشگاه، از روش مینیم‌سازی مربع تفاضل آن دو نمودار استفاده شد. کمینه‌سازی تفاضل

جدول ۲- نتایج آنالیز کمی بدست آمده از روش ریتولد برای نمونه‌های استاندارد و درصد اختلاف با مقدار واقعی

نمونه	مسکویت	ایلیت	کائولینیت	کوارتز	Rwp	Rexp	اختلاف بین مجموع مقدار واقعی و محاسبه شده	درصد اختلاف مجموع مقدار واقعی و محاسبه شده
۱	۰	۷۲٫۵۸	۰	۲۷٫۴۲	۶٫۹۱	۵٫۶۴	۰٫۵۸	۰٫۸
۲	۰	۲٫۸۵	۶۴٫۷۲	۳۵٫۲۸	۷٫۱۲	۵٫۳۱	۰٫۰۷	۰٫۱
۳	۸۰٫۰۵	۰	۰	۱۹٫۹۵	۷٫۲۵	۵٫۸۹	۰٫۵۵	۰٫۶۹
۴	۷	۹٫۸	۵۳٫۳۶	۲۹٫۸۴	۹٫۱۸	۶٫۴۲	۱٫۰۶	۱٫۵۳
۵	۱۶٫۳۲	۱۴٫۸۵	۳۸	۳۰٫۸۳	۷٫۸۰	۵٫۱۴	۱٫۳۳	۱٫۸۸
۶	۲۴٫۳۱	۲۳٫۵۲	۲۵٫۲	۲۶٫۹۷	۷٫۳۵	۶٫۸۷	۰٫۵۸	۰٫۸
۷	۳۱٫۵	۲۹٫۶۱	۱۳٫۹	۲۴٫۹۹	۷٫۴۶	۶٫۰۵	۰٫۷۱	۰٫۹۵
۸	۳۶٫۹۷	۳۳٫۷۹	۳٫۰۴	۲۶٫۲	۸٫۶۷	۵٫۸۱	۱٫۷۷	۲٫۳۴
۹	۳۶٫۷۶	۳۴٫۹۹	۱٫۵۱	۲۶٫۷۴	۹٫۹۴	۵٫۶۱	۲٫۳۶	۳٫۱۲



شکل ۳- مقایسه نمودار XRD حاصل از روش شبیه‌سازی ریتولد و نمودار اندازه‌گیری شده برای نمونه استاندارد شماره ۲. منحنی نقطه چین سیاه رنگ نمودار اندازه‌گیری شده و منحنی قرمز رنگ نمودار حاصل از شبیه‌سازی را مشخص می‌کنند. خط ممتد سیاه رنگ در زیرمنحنی‌ها تفاضل آن دو نمودار را نشان می‌دهد

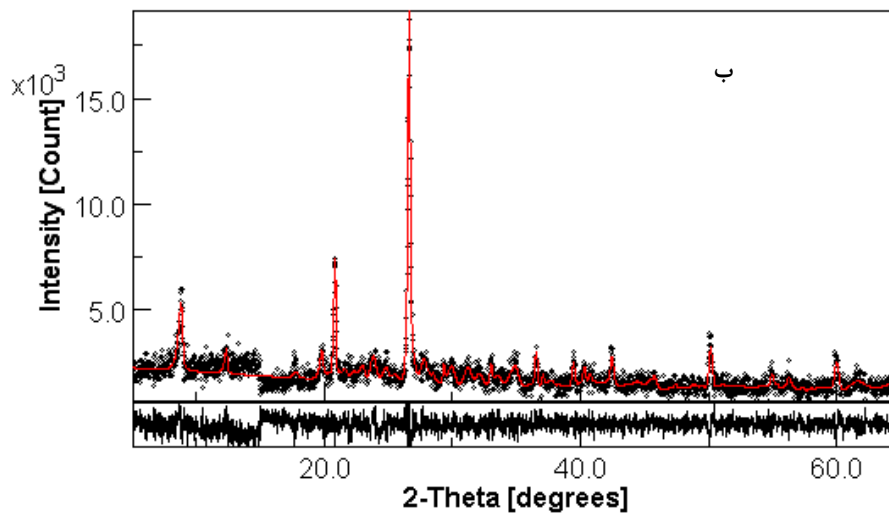
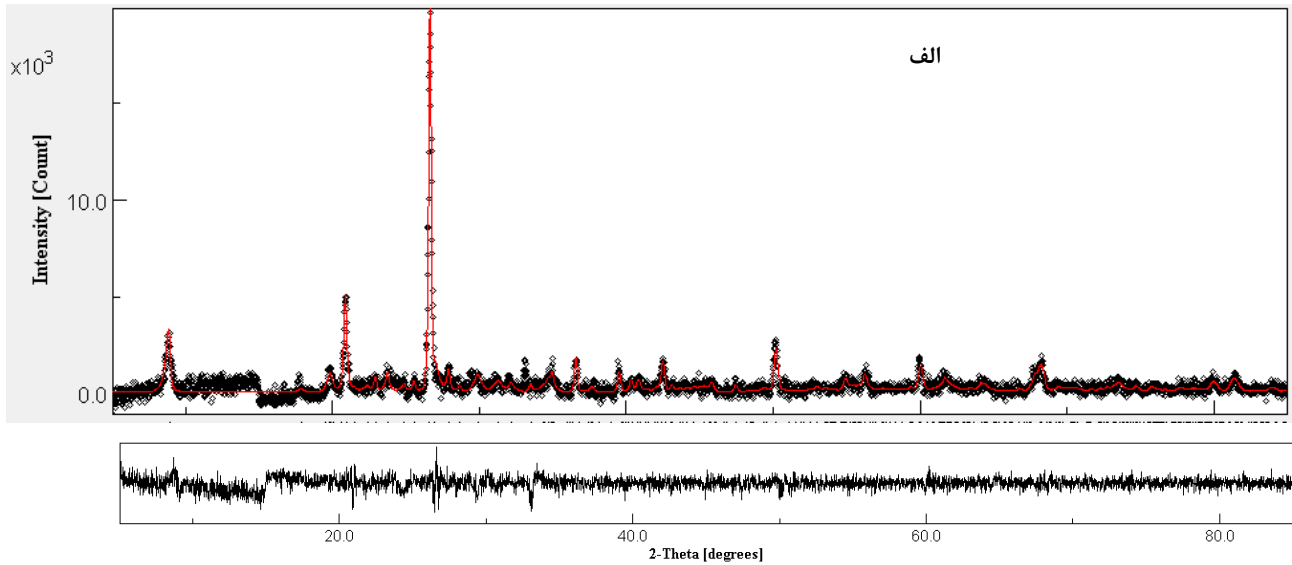
### ۲-۲- مطالعه نمونه‌های کانسنگ مس سونگون

پس از بررسی نمونه‌های استاندارد و اطمینان از دقت روش تجزیه و تحلیل مورد استفاده، تجزیه و تحلیل نمونه‌های برداشت شده از کانسنگ مس سونگون مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج بدست آمده برای نمونه‌های رس بالا و رس پایین قبل از حذف و جداسازی مواد مزاحم همراه آن‌ها با استفاده از روش ریتولد در جدول ۳ ارایه شده است. مقدار فاکتور Rwp برای هر دو نمونه کمتر از ۱۰ درصد بدست آمد و خط ریتولد برای هر دو نمونه تقریباً شبیه خط راست است (شکل ۴) که دال بر دقت بالای برازش و انطباق دارد. نتایج بدست آمده نشان داد که ایلیت کانی رسی غالب در هر دو نمونه است و علاوه بر آن کائولینیت نیز به مقدار کمی در هر دو نمونه وجود دارد. از

مشاهده شکل ۴ ملاحظه می‌شود که در هر دو نمونه پیک کائولینیت موجود در  $2\theta=12.4$  شدت خیلی کمی دارد و مقدار کائولینیت برای نمونه‌های رس بالا و رس پایین به ترتیب ۱٫۰۵ و ۱٫۶۱ درصد بدست آمد. همچنین پیک مونت‌موریلونیت موجود در  $2\theta=6$  در هر دو نمونه واضح و قابل تشخیص نیست. دلیل این امر این است که وجود ناخالصی‌ها به مقدار زیاد شدت پیک‌های کانی‌های رسی را کاهش داده است و سبب عدم ظهور واضح پیک کانی‌های رسی با مقدار کم در نمونه می‌شود. بنابراین پیش‌بینی می‌شود که پس از حذف مواد مزاحم (هر نوع موادی به جز کانی‌های رسی) مقدار کانی‌های کائولینیت و مونت‌موریلونیت تغییر یابند.

جدول ۳- نتایج روش ریتولد برای نمونه‌های مس سونگون قبل از جدایش مواد مزاحم

نمونه	مسکویت	ایلیت	کائولینیت	مونت موریلونیت	کوارتز	فلدسپار	پیریت	کالکوپیریت	Rwp	Rexp
رس پایین	۱۱٫۴۱	۶٫۰۱	۱٫۶۱	۰	۶۹٫۰۴	۴٫۹۱	۶٫۳۹	۰٫۶۳	۸٫۱۱	۵٫۱۹
رس بالا	۷٫۸۷	۹٫۲۱	۱٫۰۵	۰	۷۰٫۲۶	۶	۵	۰٫۶۱	۸٫۶۹	۵٫۱۶

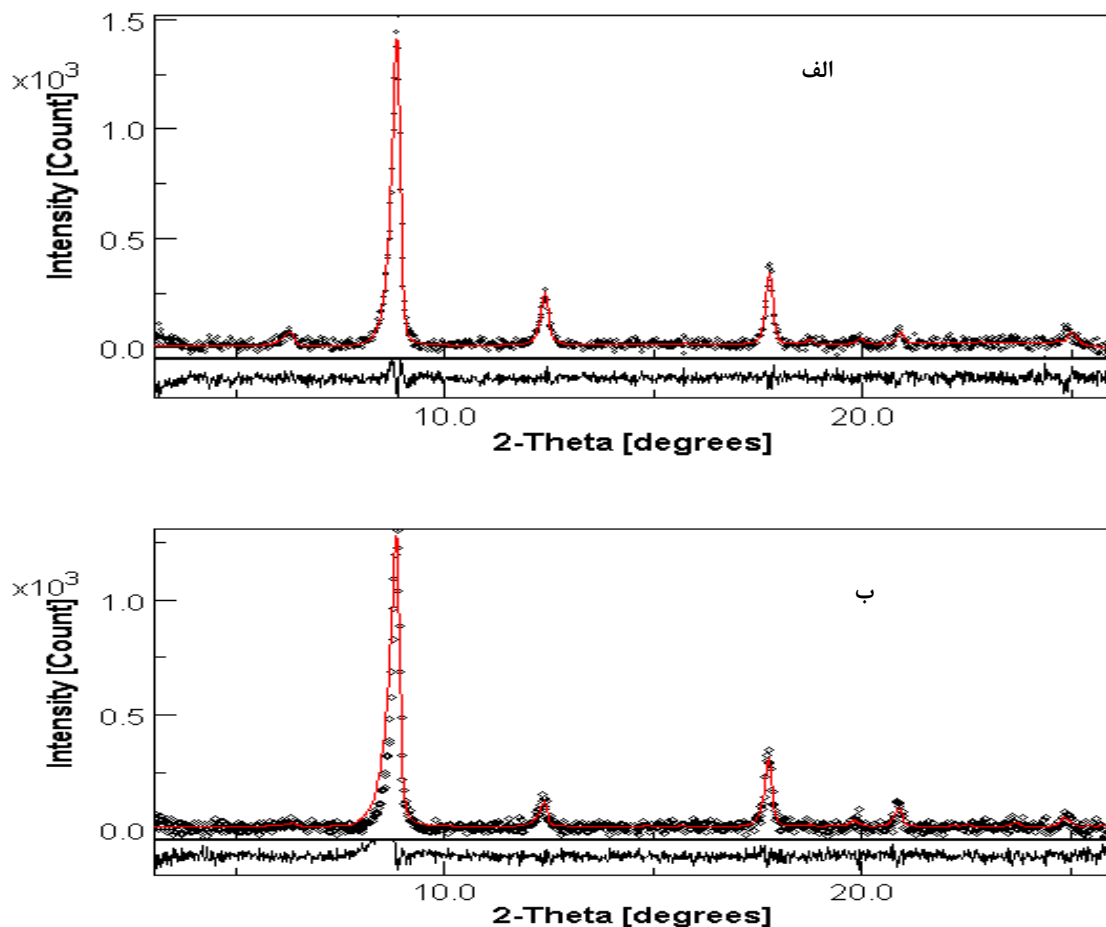


شکل ۴- مقایسه نمودار حاصل از شبیه‌سازی به روش ریتولد با نمودار اندازه‌گیری شده برای نمونه‌های برداشت شده از کانسنگ مس سونگون قبل از آماده‌سازی و حذف مواد مزاحم. الف- برای نمونه رس بالا و ب: برای نمونه رس پایین. منحنی نقطه‌چین سیاه رنگ نمودار اندازه‌گیری شده و منحنی قرمز رنگ نمودار حاصل از شبیه‌سازی را مشخص می‌کند. خط ممتد سیاه رنگ در زیر منحنی‌ها تفاضل آن دو نمودار را نشان می‌دهد.

(اثر شدت بخشی به پیک‌ها). بنابراین افزایش مقدار کائولینیت و مونت‌موریلونیت نشان‌دهنده تاثیر مثبت حذف مواد مزاحم در تخمین مقدار کانی‌های رسی است. بنابراین برای دستیابی به دقت بالا در نمونه‌هایی که دارای کانی‌های رسی‌اند، توصیه می‌شود که نمودارهای XRD حاصل از آماده‌سازی و بدون آماده‌سازی برای شناسایی و تخمین دقیق‌تر مقدار رس‌ها مورد تجزیه و تحلیل قرار گیرد.

نتایج حاصل پس از حذف مواد مزاحم در نمونه‌ها نشان داد که مجموع کانی‌های رسی برای نمونه‌های رس بالا و رس پایین به ترتیب ۱۳٫۱۴ و ۸٫۶۳ درصد است. با استفاده از روش ریتولد (جدول ۴) مقدار کائولینیت در نمونه‌های رس بالا و رس پایین به ترتیب ۲٫۳۶ و ۲ درصد محاسبه شد. از شکل ۵ مشاهده می‌شود که هر دو نمونه دارای مقدار کمی مونت‌موریلونیت است که قبل از حذف مواد مزاحم شناسایی آن‌ها میسر نبود





شکل ۵- مقایسه نمودار حاصل از شبیه‌سازی به روش ریتولد با نمودار اندازه‌گیری شده برای نمونه‌های برداشت شده از کانسنگ مس سونگون پس از آماده‌سازی و حذف مواد مزاحم. الف- برای نمونه رس پایین و ب- برای نمونه رس بالا. منحنی نقطه چین سیاه رنگ نمودار اندازه‌گیری شده و منحنی قرمز رنگ نمودار حاصل از شبیه‌سازی را مشخص می‌کند. خط ممتد سیاه رنگ در زیر منحنی‌ها تفاضل آن دو نمودار را نشان می‌دهد

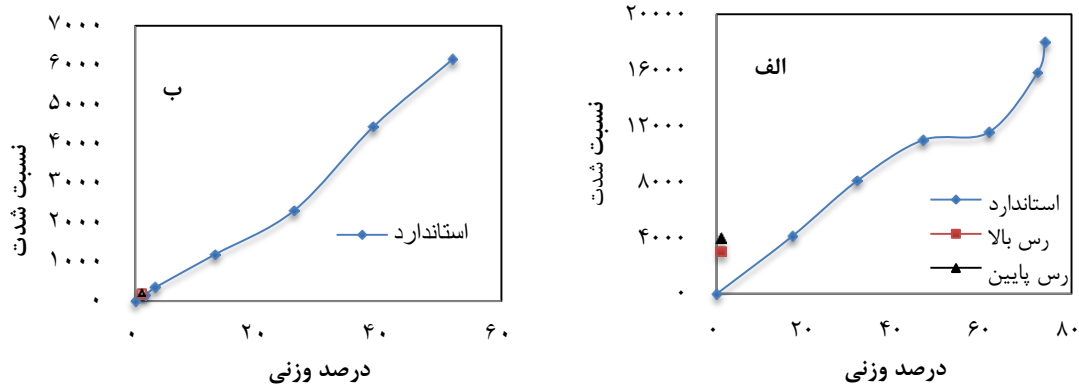
جدول ۴- نتایج بدست آمده از روش ریتولد برای نمونه‌های مس سونگون پس از جدایش مواد مزاحم

نمونه	ایلیت	کائولینیت	مونت موریلونیت	Rwp	Rexp
رس پایین	۶/۱۲	۲	۰/۵۱	۷/۰۱	۵/۴۵
رس بالا	۱۰/۴۶	۲/۳۶	۰/۳۲	۷/۳۹	۵/۰۶

کائولینیت با استفاده از روش ریتولد تقریباً دو برابر مقدار بدست آمده از روش استاندارد است. همچنین برای مجموع مسکویت و ایلیت در مورد نمونه رس بالا اختلاف ۵/۲۱ درصدی وجود دارد. دلیل این امر این است که در روش استاندارد بیرونی فقط شدت بارزترین پیک هر فاز در کمی‌سازی آن فاز استفاده می‌شود در حالی که عوامل مختلفی می‌تواند در مقدار شدت پیک‌ها تاثیر گذارد. همچنین پیک‌های هم‌پوشانی شده در این روش قابل شناسایی نیستند. بنابراین در نظر گرفتن کل نیم‌رخ XRD نسبت به شدت یک پیک خاص به مراتب دقت بالایی دارد و در نتیجه روش ریتولد روش دقیق‌تری نسبت به روش استاندارد بیرونی در شناسایی کانی‌های رسی است.

### ۳-۳- مقایسه نتایج حاصل از روش ریتولد و روش استاندارد بیرونی

در روش استاندارد بیرونی پس از تهیه نمودارهای XRD و تعیین شدت پیک‌های مشخص، منحنی واسنجی درصد وزنی فازها بر حسب شدت پیک ترسیم شد (شکل ۶). با استفاده از طیف نمونه‌های مجهول و شدت پیک‌های آن‌ها می‌توان از روی منحنی واسنجی درصد وزنی آن‌ها را بدست آورد. بر این اساس، مقدار کائولینیت برای نمونه‌های رس پایین و رس بالا به ترتیب ۱/۳ و ۱/۱ درصد و درصد وزنی مجموع ایلیت و مسکویت به ترتیب ۱۶/۵ و ۱۱/۸۷ درصد محاسبه شد. در جدول ۵ نتایج بدست آمده از دو روش مقایسه شده‌اند. واضح است که مقدار بدست آمده برای



شکل ۶- منحنی واسنجی شدت پیک‌های مشخصه بر حسب درصد وزنی برای الف- مجموع ایلیت و مسکویت و ب- کائولینیت

جدول ۵- مقایسه نتایج روش ریتولد و استاندارد بیرونی

روش ریتولد(درصد)		روش استاندارد بیرونی(درصد)		نوع کانی
رس بالا	رس پایین	رس بالا	رس پایین	
۲,۳۶	۲	۱,۱	۱,۳	کائولینیت
۱۷,۰۸	۱۷,۴۲	۱۱,۸۷	۱۶,۵	مجموع مسکویت و ایلیت

بنابراین روش ریتولد یک روش مطمئن برای تخمین کمی رس‌ها از نمودار XRD است.

- شناسایی، تجزیه و تحلیل و تخمین مقدار کانی‌های رسی در نمونه‌های کانسنگ مس سونگون نشان داد که تا به حال روش‌های به کار گرفته شده در تخمین و ارزیابی مقدر آن‌ها و حتی شناسایی کانی‌های رسی در آن مجتمع با خطاهای فاحشی همراه بوده است.

#### تقدیر و تشکر

از مسوولین محترم امور تحقیق و توسعه شرکت صنایع ملی مس ایران به دلیل همکاری صمیمانه و اجازه انتشار این مقاله، تشکر و قدردانی می‌شود.

#### منابع

۱. اسدپور، شهاب‌پور قهرمانی، وظیفه مهربانی، عبادی. «بررسی تاثیر کانی‌های رسی بر کارایی فلوتاسیون کانسنگ مس سونگون». نشریه مهندسی معدن، ۱۳۹۹.
۲. Wang, Y. Peng, T. Nicholson a, R. Lauten, 2015. "The different effects of bentonite and kaolin on copper flotation" Applied Clay Science. 225
۳. Farrokhpay, S., Ndlovu, B. and Bradshaw, D., 2016. Behaviour of swelling clays versus non-swelling clays in flotation. Minerals Engineering, 96, pp.59-66.
۴. Ross, C.S., Kerr, P.F., 1931. The clay minerals and their identity. J. Sediment. Petrol. 1, 55e65.

#### ۴- نتیجه‌گیری

- با مطالعه نمونه‌های کانسنگ معدن مس سونگون با روش‌های مختلف، کانی‌های ایلیت، کائولینیت، مونت‌موریلونیت و کانی مسکویت به عنوان کانی‌های رسی موجود در نمونه‌های برداشت شده از کانسنگ سونگون شناسایی شد.
- کمی‌سازی دو نمونه به روش تجزیه و تحلیل نمودار XRD به روش ریتولد مشخص کرد که در نمونه رس پایین مقدار ایلیت، کائولینیت، مسکویت و مونت‌موریلونیت به ترتیب ۶,۱۲، ۲، ۱۱,۴۱ و ۰,۵۱ درصد و در نمونه رس بالا به ترتیب ۱۰,۴۶، ۲,۳۶، ۷,۸۷ و ۰,۳۲ درصد است. روش ریتولد قادر به تمیز نمونه‌هایی با مقدار کانی‌های رسی نزدیک به هم است.
- مقایسه نتایج روش ریتولد قبل و بعد از جدایش مواد مزاحم همراه کانی‌های رسی نشان داد برای رسیدن به دقت بالا در کمی‌سازی کانی‌های رسی با استفاده از روش ریتولد باید نمودار XRD هم قبل از آماده‌سازی و هم بعد از آماده‌سازی و حذف مواد مزاحم تهیه و مورد تجزیه و تحلیل قرار گیرد. به ویژه زمانی که مقدار کانی‌های رسی در نمونه کمتر (زیر ۵ درصد) باشد این روش بسیار مفید واقع می‌شود.
- مقایسه نتایج بدست آمده از روش ریتولد با نمونه‌های استاندارد و روش استاندارد بیرونی نشان داد که نتایج بدست آمده از روش ریتولد دارای دقت بالایی است.

- 25(6): p.394-395.
17. RIETVELD, H.M. 1969: *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*. J. Appl. Crystallogr. 2, 65-71
  18. Lippmann, F., 1970. *Functions describing preferred orientation in flat aggregates of flake-like clay minerals and in other axially symmetric fabrics*. Contrib. Mineral. Petrol. 25, 77e94.
  19. Srodo\_n, J., Drits, V.A., McCarty, D.K., Hsieh, J.C., Eberl, D.D., 2001. *Quantitative X-ray diffraction analysis of clay-bearing rocks from random preparations*. Clay Clay Miner. 49,514e528.
  20. Srodo\_n, J., McCarty, D.K., 2008. *Surface area and layer charge of smectite from CEC and EGME/H<sub>2</sub>O retention measurements*. Clay Clay Miner. 56, 155e174.
  21. Hill, R. and C. Howard, 1987. *Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method*. Journal of Applied Crystallography, 20(6): p. 467-474.
  22. Will, G., 2006: *Powder diffraction: The Rietveld method and the two stage method to determine and refine crystal structures from powder diffraction data*. Springer Science & Business Media.
  23. Cateigner, d., 2013. *combined analysis*. Technology & Engineering, 496.
  24. مور رینولدزو. ج.ا. گلناز «شناسایی گانی‌های رسی به روش طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس» موسسه انتشارات ستایش , ۱۳۹۲.
  25. Moore, D.M. and Reynolds, R.C., 1989. *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals* (Vol. 322, p. 321). Oxford: Oxford university press.
  26. Poppe, L.J., Paskevich, V.F., Hathaway, J.C. and Blackwood, D.S., 2001. *A laboratory manual for X-ray powder diffraction*. US Geological Survey Open-File Report, 1(041), pp.1-88.
  27. Brindley, G.W., 1980. *Crystal structures of clay minerals of clay minerals and their X-ray identification*. Mineralogical Society Monograph., 5, pp.Chapter-2.
  28. Beckhoff, B., et al., 2007: *Handbook of practical X-ray fluorescence analysis*. Springer Science & Business Media.
  29. Lutterotti, L., 2007. *MAUD tutorial - Hippo Texture Analysis Wizard*. Dipartimento di Ingegneria dei Materiali, Università di Trento,
  5. Clark, G.L., Reynolds, D.H., 1936. *Quantitative analysis of mine Dusts*. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed 8, 36e40.
  6. Bish, D.L., Howard, S.A., 1988. *Quantitative phase analysis using the Rietveld method*. J. Appl. Crystallogr. 21, 86e91.
  7. Srodo\_n, J., 2002. *Quantitative mineralogy of sedimentary rocks with emphasis on clays and with applications to K-Ar dating*. Mineral. Mag. 66, 677e687
  8. Chipera, S.J., Bish, D.L., 2013. *Fitting full x-ray diffraction patterns for quantitative analysis: a method for readily quantifying crystalline and disordered phases*. Adv. Mater. Phys. Chem. 03, 47e53.
  9. Brindley, G., 1980. *Quantitative X-ray mineral analysis of clays*. In: Brindley, G.W., Brown, G. (Eds.), *Crystal structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification, first ed*. Mineralogical Society, London, pp. 411e438 (Chapter 7).
  10. Chung, F.H., 1974. *Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. I. Matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis*. J. Appl. Crystallogr. 7, 519e525.
  11. Ward, C.R., Taylor, J.C., Matulis, C.E. and Dale, L.S., 2001. *Quantification of mineral matter in the Argonne Premium Coals using interactive Rietveld-based X-ray diffraction*. International Journal of Coal Geology, 46(2-4), pp.67-82.
  12. Zhou, X., Liu, D., Bu, H., Deng, L., Liu, H., Yuan, P., & Song, H. (2018). *XRD-based quantitative analysis of clay minerals using reference intensity ratios, mineral intensity factors, Rietveld, and full pattern summation methods: A critical review*. Solid Earth Sciences, 3(1), 16-29.
  13. Moore, D.M., Reynolds, R.C., 1997. *X ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, second ed. Oxford University Press, Oxford.
  14. Hillier, S., 2000. *Accurate quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by XRD: comparison of a Rietveld and a reference intensity ratio (RIR) method and the importance of sample preparation*. Clay Miner. 35, 291e302.
  15. Ufer, K., Stanjek, H., Roth, G., Dohrmann, R., Kleeberg, R. and Kaufhold, S., 2008. *Quantitative phase analysis of bentonites by the Rietveld method*. Clays and Clay Minerals, 56(2), pp.272-282.
  16. Cullity, B.D. and J.W. Weymouth, 1957. *Elements of X-ray Diffraction*. American Journal of Physics,