نشریه علمی سازمان انرژی اتمی ایران
شماره ۱۹، صفحات ۵۸-۵۱، ۱۳۷۸

شناسایی و عیارسنجی بریلیوم در نمونه‌هایی از سنگهای یک معدن خراسان با روشهای ICP-OES و پراش پرتوهای X

اکرم‌السادات حسینی و مریم بیاتی
بخش مواد هسته‌ای
مرکز تحقیقات کشاورزی و پزشکی هسته‌ای کرج
سازمان انرژی اتمی ایران

چکیده

نمونه‌هایی از سنگهای یک معدن در استان خراسان که احتمال داده می‌شد حاوی ترکیبات بریلیوم باشند برای شناسایی نوع کانی و مقدار بریلیوم موجود در آنها، پس از طی مراحل نمونه‌سازی از جمله: خرد کردن، آسیاب کردن و حل کردن شیمیایی، با استفاده از روشهای ICP-OES[1] و پراش پرتوهای ایکس (XRD)[2] مورد تجزیه و تحلیل و بررسی قرار گرفتند. نتایج این بررسی نشان می‌دهد که نمونه‌ها حاوی مقادیر قابل توجهی از کانی بریل[3] می‌باشند به طوری که مقدار کانی بریل در سنگ معدن می‌تواند معرّف غنای معدن از این کانی باشد.

۱ـ مقدّمه

بریلیوم از لحاظ دارا بودن: ضریب الاستیسیتهٔ بالا (۲/۹ MPa)، بالاترین گرمای ویژه در بین فلزات ($1/88 j\ g^{-1}K^{-1}$)، استحکام و سختی[4]، چگالی کم ($1/848 gcm^{-3}$)، نقطه ذوب بالا ($1283^{\circ}C$) و قابلیت حفظ یا ثبات ابعادی، در بسیاری از کاربردهای نظامی، صنایع هوافضا و دریانوردی و هسته‌ای، مورد توجه است.

کشف و جداسازی اکسید بریلیوم در سال ۱۷۹۸م. در پی توجّه و پیشنهاد «اوی»[5] زمین‌شناس فرانسوی، که خواص اپتیکی زمرّد و بریل را یکسان یافته بود، به توسّط وُکلن[6] گزارش شد [۱]. با وجود آنکه ترکیبات بریلیوم قرنها پیش به صورت کانی بریل و زمرّد شناخته شده بودند، وُکلن بریل و زمرّد را تجزیهٔ شیمیایی کرده و ثابت نمود که هر دو ترکیب حاوی ماده‌ای مشترکند، که در واقع همان اکسید بریلیوم بود. وُهلر[7] در ۱۸۲۸، بریلیوم فلزی را به صورت پودر ناخالص از برهمکنش کلرایدهای بریلیوم و پتاسیوم بدست آورد و نام بریلیوم را او بر آن نهاد [۲]؛ این نام در سال ۱۹۵۷ تایید شد. بلورهای بریلیوم معمولاً کوچک و سبز رنگ یا آبی هستند. بریل گاهی به صورت رگه‌هایی در معادن کشف می‌شود، اما معمولاً به صورت یک محصول جانبی از حفاری منابع فلدسپار، اسپادومن یا میکا بدست می‌آید. غلظتهای بیشتری از بریلیوم را می‌توان در بقایای سنگهای ماگمایی و سنگهای پگماتیتی یافت. در جدول ۱ تعدادی از مهمترین کانی‌های بریلیوم با فرمول شیمیایی و ساختار بلوری آنها درج شده است[۵].

بریلیوم در صنعت هسته‌ای، برای تهیه چشمهٔ اولّیهٔ نوترون از طریق انجام واکنش هسته‌ای $^{9}Be(\alpha,n)C^{12}$، به عنوان کند کننده و منعکس‌کنندهٔ نوترون در رآکتورهائی که با شارنوترون بالا کار می‌کنند بکار می‌رود. همچنین به علّت قابلیت نفوذ بالای پرتوهای X در بریلیوم که عدد اتمی پایینی دارد (و این قابلیت در مقایسه با آلومینیوم ۱۷ برابر است)، این عنصر در ساخت پنجرهٔ

۱- Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy.
۲- XRays Differaction
۳- Beryl
۴- Stiffness
۵- Hauy
۶- Vauquelin
۷- Wohler

جدول ۱: تعدادی از مهمترین کانی‌های شناخته شدهٔ بریلیوم

نام کانی	فرمول شیمیایی	ساختار بلوری
بریل	$Be_3Al_2Si_6O_{18}$	تری گونال
بریلیت	$Be_3SiO_4(OH)_2H_2O$	اورتورومبیک یا مونوکلینیک
بریلونیت	$NaBePO_4$	مونوکلینیک
برتراندیت	$Be_4Si_2O_7(OH)_2$	اورتورومبیک
برگسلاگیت	$CaBeAlSO_4(OH)$	مونوکلینیک
کریزوبریل	$BeAl_2O_4$	اورتورومبیک
فناسیت	Be_2SiO_4	تری گونال

آشکارسازهای این پرتوها بکار می‌رود. در صنعت هوافضا ودریانوردی، به سبب داشتن گرمای ویژه و قابلیت هدایت حرارتی بالا، به عنوان «فرونهش حرارت»[۸] در ساخت ترمزهای هواپیما و قطعات ثابت راهنمایی در رادارها و به واسطهٔ درخشندگی و شفافیت، در ساخت قطعات بزرگ آینه‌ها در دستگاه‌های نوری ماهواره‌ها بکار می‌رود.

اولین کار در زمینهٔ تکنولوژی بریلیوم به توسّط لوبو[۹] در مقیاس آزمایشگاهی به وسیلهٔ الکترولیز سدیوم فلوئوراید مذاب و ترکیبات بریلیوم فلورئوراید انجام شد[۳]که نتیجهٔ آن بدست آمدن بلورهای هگزاگونال بریلیوم بود. او به این طریق به چگالی کم و نقطه ذوب بالای آن پی برد، همچنین با استفاده از ترکیب اکسید مس وکربن و اکسید بریلیوم نخستین آلیاژ بریلیوم را ساخت. اکنون حدود ۴۰ نوع کانی از بریلیوم شناسایی شده است که در آنها بریلیوم به صورت عنصر اصلی وجود دارد و ۵۰ نوع کانی هم شناخته شده است که در آنها بریلیوم به عنوان عنصر تصادفی یافت می‌شود[۴]. اما از میان آنها بریل با ترکیب $3BeO,Al_2O_3,6SiO2$ و برتراندیت با ترکیب $Be_4Si_2O_7(OH)_2$ از نظر استخراج، تجارتی شناخته شده‌اند. همچنین کانیهای کریزوبریل و هِلویت $(Mn,Fe,Zn)_4Be_3Si_3O_{12}S$ هم اخیراً کشف شده‌اند که حدود ۰/۱ تا ۱ درصد بریلیوم را از لحاظ تجارتی می‌توان از آنها استخراج کرد. برای استخراج بریلیوم از کانیهای مختلف روشهای متعدّدی بکار می‌برند که خارج از بحث ما در این مقاله است [۵،۶،۷،۸،۱۵]. از طرف دیگر، به علّت افزایش اهمیت بریلیوم و بالا رفتن مقدار مصرف این فلز و ترکیبات آن، در سالهای اخیر تلاشهایی در جهت یافتن منابع تازه‌تری از این فلز از جمله استفاده از مجموعه‌ای از روشهای شیمیایی برای شناسایی نوع کانی و ترکیبات زائد موجود در نمونه‌ها و اندازه گیری میزان بریلیوم موجود در آنها به عمل آمده است. اصولاً روشهای متعدّدی برای شناسایی و اندازه گیری بریلیوم وجود دارد که به طور کلی می‌توان آنها را به دو دستهٔ روشهای تجزیه و تحلیل دستگاهی و غیر دستگاهی تقسیم‌بندی کرد. روشهای غیر دستگاهی شامل استفاده از طیف وسیعی از معرّفها برای جداسازی ترکیبات بریلیوم از سایر عناصر و رسوب‌دهی آنها می‌شود. در روشهای دستگاهی نیز تجزیه و تحلیل کمّی وکیفی بریلیوم با استفاده از معرّفهای گوناگون و روشهای متنوّع از جمله: رنگ سنجی[۱۰]، فلوئورومتری، آنالیز از طریق فعّال‌سازی رادیوآکتیو، استفاده از طیف سنجی مرئی فرابنفش[۱۱]، طیف سنجی نشری، ICP-OES، اسپکتروسکوپی IR و غیره صورت می‌گیرد[۱۰،۱۱،۱۲،۱۳].

در این پژوهش با استفاده از ترکیب روشهای پراش پرتوهای

۸- Heat Sink
۹- Lebeau
۱۰- Colorimetry
۱۱- UV-Vis. spectroscopy

ایکس (XRD) و ICP-OES، آنالیز کمّی و کیفی نمونه‌های سنگ معدن، پس از آماده‌سازی نمونه‌ها به صورت مورد نیاز، انجام شد.

۲ـ مراحل آزمایش

۲-۱- مواد و وسایل

مواد شیمیایی مورد مصرف در فرایند نمونه‌سازی، مشتمل بر اسید سولفوریک و کربنات سدیوم با درجهٔ خلوص بالا، از شرکتهای ریدل و مرک تهیه شده‌اند. آنالیز نشری، به وسیلهٔ دستگاه ICP از شرکت Varian، مدل Liberty 150AX Turbo، صورت گرفت. مطالعات پراش اشعه X با دستگاه XRD از شرکت زیمنس مدل D5000 به عمل آمد. دستگاههای حرارتی مورد استفاده عبارت بودند از کورهٔ 1500°C شرکت Exciton مدل Azar 1500 و خشک کن 300°C شرکت طب آزما، و خرد کردن نمونه‌ها به وسیلهٔ آسیاب گلوله‌ای انجام گرفت.

۲-۲- نمونه‌سازی برای استفاده در دستگاه XRD

نمونه‌های سنگ معدن اولّیه به صورت قطعاتی با حجم‌های تقریبی ۲۰۰ تا ۴۸۰ سانتی‌متر مکعب بودند (شکل ۱). در روش مطالعه با XRD لازم بود که نمونه به پودر بسیار ریز و یکنواخت تبدیل شود. برای این منظور، قطعاتی از سنگ معدن به وزن کل تقریباً ۲kg در آسیاب گلوله‌ای، مخلوط با آب به مدّت بیست و چهار ساعت آسیاب شد؛ مخلوط معلّق جامد در مایع حاصل از آسیاب به مدت چهار ساعت درون کوره (خشک کن) در دمای 150°C خشک و سپس در هاون به صورت پودری کاملاً ریز سائیده شد. این پودر در مرحله بعد برای تهیهٔ طیف پراش پرتوهای x مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۳- نمونه‌سازی برای ICP

در آنالیز نمونه‌ها به وسیلهٔ دستگاه ICP، نمونه باید به صورت محلول باشد. برای این منظور با توّجه به امکانات موجود و با استفاده از روشهای تهیهٔ محلول [۹،۱۴]، پودر آماده شده در مرحلهٔ پیش گفته را به نسبت یک به پنج با کربنات سدیوم مخلوط کرده و سپس از آن تعدادی نمونهٔ یک گرمی تهیه و در دمای 1200°C به مدت سه ساعت در کوره حرارت داده شد. یک دسته از این نمونه‌ها (نمونهٔ شماره ۱) با ۷۰ میلی‌لیتر اسید سولفوریک ۵۰٪ و دستهٔ دیگر (نمونهٔ شماره ۲) با ۷۰ میلی‌لیتر اسید سولفوریک غلیظ شستشو شدند و پس از صاف کردن، در دستگاه ICP مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند.

شکل ۱ ـ تصویر سنگهای معدن حاوی بریل که نشان‌دهنده رنگ سبز کم‌رنگ بریل است.

۳ ـ یافته‌ها و نتایج

نتایج حاصل از آزمایش بر روی نمونه‌ها به روش XRD (به وسیلهٔ دستگاه پراش پرتوهای x با هدف مسی و با استفاده از پرتو $k\alpha$ آن) بیانگر این مطلب است که نمونه‌های سنگ معدن حاوی مقادیر قابل توجّهی کانی بریل (با شماره کارت ASTM ۰۴۳۰-۹) و همچنین مقادیری کورندوم[۱۲] (Al_2O_3 با شماره کارت ۰۱۷۳-۱۰) و کوارتز (SiO_2 با شماره کارت ۰۴۹۰-۵) می‌باشد که احتمال دارد مربوط به مقادیر مازاد آلومینیوم و سیلیسیومی باشد که در خلال سرد شدن سنگ معدن به صورت رگه‌های کورندوم و کوارتز در میان بلورهای بریل تشکیل شده باشند. نموداری از زمینه پراش کانی بریل استاندارد و زمینه پراش نمونه تهیه شده از سنگ معدن که با هم مورد مطالعه قرار گرفته‌اند در شکل ۲ نشان داده شده است. برای تعیین دقیق مقدار بریلیوم موجود در کانی ابتدا نمونه‌های سنگ

۱۲- Corundum (Corindon به فرانسه: کوزندون)

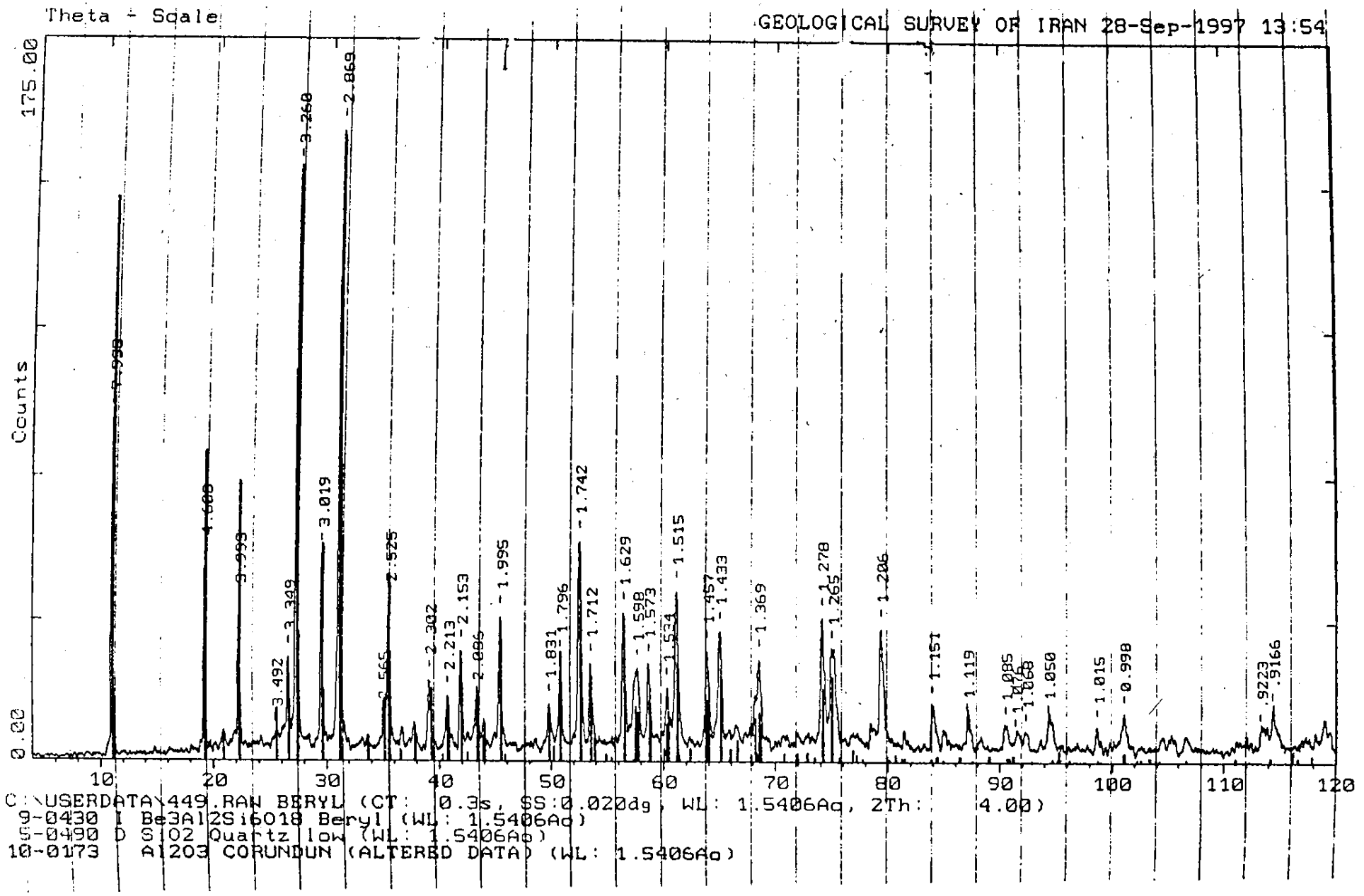
معدن پودر شده باکربنات کلسیوم تحت عمل ذوب قلیایی قرار گرفته‌اند. در جریان این عمل، سیلیس، آلومینیوم و بریلیوم موجود در نمونه‌ها به صورت سیلیکات، آلومینات و بریلیات سدیوم محلول در آمده‌اند. سپس این نمونه‌ها که در آنها بریلیوم به صورت محلول می‌باشد به همراه چهارنمونه استاندارد حاوی ۰/۵ و ۲ و ۵ و ۱۰ p.p.m بریلیوم (به صورت سولفات) به روش ICP تجزیه و تحلیل شدند. شکل‌های ۳ـالف و ب، نمودارهای سنجه‌بندی (کالیبراسیون) مربوط به این تجزیه و تحلیل را به ترتیب در طول موجهای ۳۱۳/۱۰۷nm و ۲۳۴/۸۶۱nm نشان می‌دهند و یافته‌های مربوط به شدّت، غلظت و طول موج اندازه گیری برای هر دو دسته نمونه‌ها در جدول ۲ مندرج است. مقادیر غلظت بریلیوم با انحراف استانداردهای ۰/۰۱۰۰۴۳ و ۰/۰۰۷۹۴۵ (به ترتیب برای دو طول موج پیش گفته) برای نمونه‌های دسته اول بطور متوّسط ppm ۱۸ و برای نمونه‌های دسته دوم که با اسید سولفوریک غلیظ استخراج شده بودند با انحراف استانداردهای ۰/۱۶۷۰۹ و ۰/۰۲۶۰۵۲ بطور متوسط ۳۵ppm بدست آمد (برای هر نمونه، شدت سه بار قرائت گردید).

۴ـبحث و نتیجه‌گیری

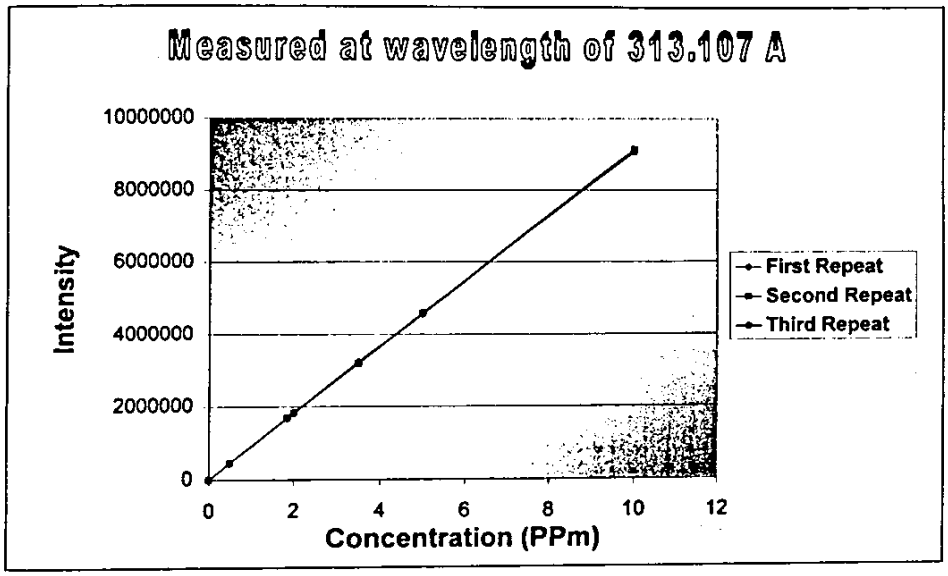
حداکثر مقدار بدست آمده برای غلظت بریلیوم مربوط به نمونه‌های شستشو شده با اسید سولفوریک غلیظ می‌باشد (در نمونه‌های دسته اول که با اسید سولفوریک ۵۰٪ شستشو شده بودند به علّت میزان اسیدی (اسیدیته) کمتر احتمالاً مقداری از بریلیوم موجود در نمونه به صورت اوکسید و هیدروکسید ته نشین و در مرحله صاف کردن حذف شده است). با توّجه به اینکه محلول بکار رفته برای تجزیه و تحلیل نمونه‌ها هفتاد بار رقیقتر شده بود مقدار واقعی بریلیوم موجود در نمونه جامد ۲۴۵۰ppm بدست می‌آید که این غلظت وجود مقدار قابل توجّهی بریلیوم را در نمونه‌ها نشان می‌دهد. بعلاوه با توّجه به اینکه نوع کانی بریل بوده و ناخالصی موجود در کانی معمولاً سیلیس و کوروندوم می‌باشد به نظر می‌رسد که استخراج بریلیوم از این نمونه سنگ با استفاده از روش تبدیل به سولفات که برای کانی بریل در نظر گرفته شده است از نظر شیمیایی قابل توّجه و پی‌گیری است زیرا، یکی از عمده مواد شیمیایی مورد مصرف در این روش، اسید سولفوریک است که درکشور تولید می‌شود.

تشکر و قدردانی

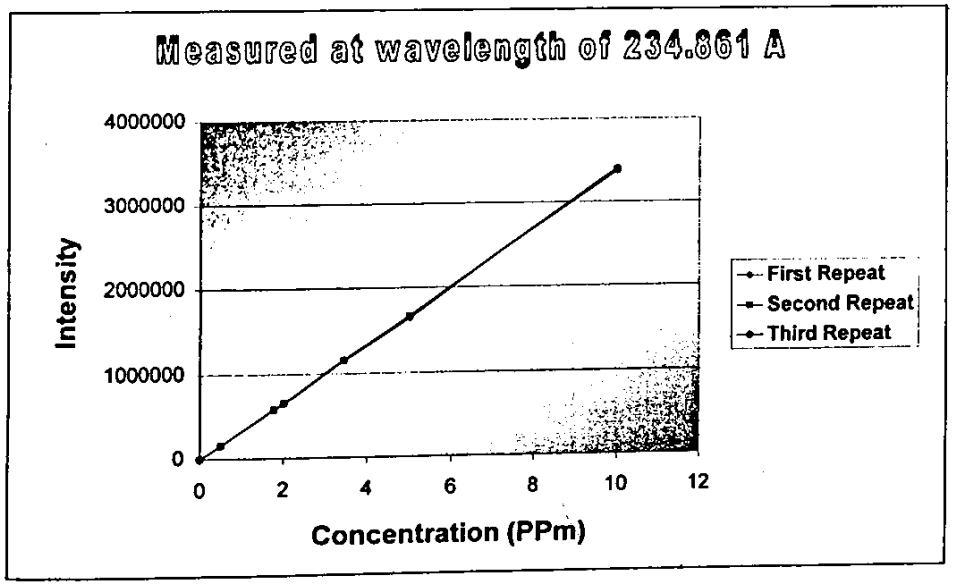
در پایان نویسندگان مراتب تشکر و قدردانی خود را از بخش تجزیه دستگاهی آزمایشگاه جابربن حیان ابراز می‌دارند.



شکل ۲ـ نمودار نتیجهٔ آزمایش پراش اشعهٔ ایکس نمونه‌ها. زمینه پراش بریل. استاندارد به همراه زمینه پراش نمونهٔ مورد بررسی، انطباق و میزان بریل در سنگ معدن را نشان می‌دهد.



الف



ب

شکل ۳ـ نمودارهای سنجه‌بندی مربوط به تجزیه و تحلیل دو دسته از نمونه‌های سنگ معدن به روش ICP-OES

الف: در طول موج ۳۱۳/۱۰۷ نانومتر ب: در طول موج ۲۳۴/۸۶۱ نانومتر

جدول ۲ ـ یافته‌های مربوط به شدت، غلظت و طول موج اندازه گیری برای دو دسته از نمونه‌ها

ICP						
First Standards	Wavelengths	Soln.Conc.(PPm)	Intensities			St.D
	234.861	0.5	157341	157211	157085	128
	313.042	0.5	889273	887756	903829	8874
	313.107	0.5	448881	453154	451775	2181
Second Standards	Wavelengths	Soln. Conc.(PPm)	Intensities			St.D
	234.861	2	645307	656695	655810	6335
	313.042	2	3680466	3638735	3674837	22644
	313.107	2	1821986	1825357	1836862	7800
Third Standards	Wavelengths	Soln.Conc.(PPm)	Intensities			St.D
	234.861	5	1645404	1668018	1676659	16140
	313.042	5	9134413	9078607	9034991	49835
	313.107	5	4563630	4584999	4589394	13783
Forth Standards	Wavelengths	Soln. Conc. (PPm)	Intensities			St.D
	234.861	10	3405115	3389745	3368617	18325
	313.042	10	13388925	13385348	13384206	2477
	313.107	10	9109871	9137872	9071290	33431
Blank	Wavelengths	Soln. Conc.(PPm)	Intensities			St.D
	234.861	0	54	48	57	5
	313.042	0	202	224	248	23
	313.107	0	326	386	409	43
First Samples Aver.	Wavelengths	Soln. Conc.(PPm)	Intensities			St.D
	234.861	3.4407	1146557	1151849	1157884	0.016709
	313.042		6223503	6278293	6298144	
	313.107	3.5031	3222984	3178504	3186361	0.026052
Sec.Samples Aver.	Wavelengths	Soln. Conc.(PPm)	Intensities			St.D
	234.861	1.7628	585674	584109	579149	0.010043
	313.042		3359148	3348159	3376345	
	313.107	1.8495	1684467	1697410	1685537	0.007945

References:

1. L. N. Vauquelin, Ann. Chem. phys. 26, 155,170,259(1798).
2. F.Wohler, Pogg. Ann. 13, 577 (1828).
3. P.Lebeau, Ann. Chim. Phys. 7, 16,457 (1899).
4. H. S. Burney, J. B. Talbot, J. Electrochem . Soc., Vol. 138, No. 10,P. 3140, (1991).
5. L. Willard, T.Roberts, T. J. Campbell, "Encyclopedia of Minerals" P.88, 669, (1990).
6. B. R. F. Kgellgren, The Production of Beryllium Oxide and Beryllium Copper, Presented at the Eighty - ninth general meeting of the electrochemical Society, Birmingham, Alabama, April 11-13, (1946).
7. H. Copaux, C. R. Acad. Sci. Vol. 168, P. 610, (1919).
8. H. C. Kawecki, Trans. Electrochem. Soc. 89, P. 229, (1946).
9. F. Pitard, "Applied geochemical analysis" John willy Publishers, (1986).
10. C. Yegu, Yankuang Ceshi, Vol. 8, No. 2, P.111 (1989).
11. L. Changsen, M. Chunai, Fenxi Shiyanshi, Vol. 8,No.6, P. 60(1989).
12. L. Wenxuan, Fenxi Shiyanshi, Vol. 8, No. 3, P. 72, (1989).
13. A. J. Aller, Appl. Spect. Vol. 44, No. 7, p.1159, (1990).

۱۴. تجزیه شیمیایی سنگها وکانیها تالیف فریدون رفیعی و محمود رضا ارمگان، سازمان زمین‌شناسی کشور، ۱۳۶۱.

15. Van nostrand's Scientific Encyclopedia 7th edition, Van Nostrand Reinhold (VNR edition), D. M. Considine.

Determination of Beryllium Content in several Mineral Sample from an Iranian mine Using ICP-OES and XRD Techniques

A.A.Hosseini and M. Bayati

Nuclear Materials Group

Nuclear Research Center for Agriculture & Medicine

Atomic Energy Organization of Iran

Abstract:

Several mineral samples (Light Coulored Crystalline Rock) of an Iranian mine which was supposed to be Beryl, have been examined for the presence and richness of Beryllium contents. X-ray diffraction as well as Induction Coupled Plasma techniques were used to analyze and characterize the samples. The results show that the samples contain a large fraction of beryl ore as well as rich beryllium contents which could be chemically reasonable to be exploited.