

The investigation of the chemical and structural variations of copper and silver sulphides by SRS (A case study of Mineralogical and Geochemical applications of X-ray absorption spectroscopy)

Morteza Razmara

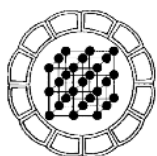
Department of geology, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

E-mail: MRAZMARA2000@yahoo.com

(received: ---/2002, received in revised form: ---/2003)

Abstract: The ABS_2 sulphides ($A=Cu$, or Ag), $B=As$, Sb , Bi) are a naturally occurring group of minerals, typically found in polymetallic vein deposits. Behind chemically simple, the minerals have a complex structure and undergo several temperature/composition phase transitions. In this study, synchrotron radiation is used to collect Ag , As , Bi , Cu , Cd , Hg and Sb K-edge EXAFS data from a series of synthetic sulphosalts. EXAFS are used to characterize and determine the local structure behavior. Analysis of the spectra has provided direct evidence about the coordination environment, the structural and electronic environments of major and minor cations within the substituted phases. In this study, M (metal or semimetal)-S bond distances of emplectite, chalcocite, miargyrite and smithite minerals were determined by EXAFS and XANES methods.

Keywords: *synchrotron radiation, EXAFS (X-ray Absorption Fine Structure), XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure), X-ray K-edge, sulpho-salt, miargyrite, smithite, emplectite.*



انجمن بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران

سال ۱۳۸۲، شماره ۲، از صفحه ۱۰۷ تا ۱۱۸

مجله
بلورشناسی
و کانی‌شناسی
ایران

مطالعه تغییرات شیمیایی و ساختمانی سولفیدهای نقره و مس توسط SRS (مطالعه‌ای از کاربردهای سینکروترون بر مبنای XAS در کانی‌شناسی - بلورشناسی و ژئوشیمی)

مرتضی رزم‌آرا

عضو هیئت علمی گروه زمین‌شناسی دانشگاه فردوسی مشهد.

پست الکترونیکی: MRAZMARA2000@yahoo.com

(دریافت مقاله ۱۳۸۱/۳/۲۹ ، دریافت نسخه نهایی ۱۳۸۱/۱۲/۱۴)

چکیده: سولفیدهای ABS_2 ($Ag = A$ یا Cu و $Bi = B$ یا Sb, As) گروهی از کانیهای طبیعی هستند که بیشتر در کانسارهای رگهای پلیمتالیک یافت می‌شوند. گرچه این کانیها از نظر ترکیب شیمیایی ساده به نظر می‌رسند اما از نظر ساختاری پیچیده‌اند و دستخوش گذار فازهای متعددی می‌شوند. در مطالعه سری سولفوسالت‌های سنتز شده، از سینکروترون برای دریافت داده‌های K-edge EXAFS عناصر Cu, Bi, Sb, Ag, As و Cd استفاده شد. داده‌های مورد نیاز موقعیت کاتیونهای اصلی و فرعی در فازهای جانشین شده به صورت موضعی، از آنالیز طیفها به طور مستقیم به دست آمدند. علاوه بر این، مطالعات EXAFS با استفاده از سینکروترون، برای تعیین ساختار و رفتار کاتیونها در مکانهای ساختاری انجام شد. طول پیوندهای $As-S, As-Ag, Ag-S, Cu-Bi, Bi-Sb, Bi-S, Sb-S, Cu-S$ و $As-As$ نیز در کانیهای میارژیرایت، امپلکتایت، چلکستیاییت، و اسمیتایت به روش بیناب نمایی جذب پرتو XAS تعیین شدند.

واژه‌های کلیدی: تابش سینکروترونی، *K-edge X-ray*، سولفوسالت، روش EXAFS، روش XANES.

مقدمه

روشهای جدید سینکروترون راه حل‌های منحصر به فردی در حل مسائل کانی‌شناسی، بلورشناسی، ژئوشیمی، فیزیک، شیمی و حتی زیست‌شناسی را فراهم آورده‌اند. توانایی به دست آوردن اطلاعات ساختاری، حتی انجام آزمایشهایی در سیستمهای ناهمگن را برای پژوهشگران ممکن ساخته است. گرچه پدیده بیناب نمایی جذب پرتو X از مدتها پیش شناخته شده بود، اما به دلیل ایجاد XAS به وسیله خود سینکروترون که به فناوریهای بسیار پیشرفته‌ای نیاز دارد، کاربردهای سینکروترون بر مبنای XAS، فناوری جدیدی است. تواناییها و قابلیت‌های منحصر به فرد این روش در حل مسائل بنیادی، لزوم استفاده و کاربردهای آنها در علوم زمین را روز به روز افزایش داده است، به نحوی که روش XAS به یک روش با ارزش در حل بسیاری از مسائل بنیادی کانی‌شناسی و بلورشناسی در دهه گذشته تبدیل شده است. کارایی روش EXAFS در حل مسائل تقارن بلوری، ابهامات ساختاری بلورها، هندسه موضعی شیشه‌های چندترکیبی و تعیین ساختار کانیهای دارای ساختار پیچیده، برای کانی‌شناسان و بلورشناسان بسیار با ارزش است. مهمترین دلایل استفاده پژوهشگران از تابشهای سینکروترونی عبارتند از:

- ۱- گستره وسیع طول موجی قابل استفاده پرتوهای X که از ۰/۰۱ nm تا ۱ Cm تغییر می‌کنند.

- ۲- امکان ایجاد پرتوهای کاملاً موازی با واگرایی قائم در حد یک میلی‌رادیان و پرتوهای قطبیده کاملاً خطی در سطح افقی که از یک ناحیه خیلی کوچک (در حدود 0.8 mm^2) منتشر می‌شوند.

- ۳- پایدار بودن پرتوها در حدود چندین ساعت در خلأ بسیار بالا.

- ۴- پی‌بودن همه تابشهایی که نرخ تکرار آنها از ۳/۱ MHz تا ۵۰۰ MHz تغییر می‌کنند.

مهمترین مسائل کانی‌شناسی، بلورشناسی و ژئوشیمی که با سینکروترون بر مبنای XAS قابل حل هستند به قرار زیراند [۱]:

- ۱- مطالعات بنیادی ساختار مواد بلورین، تعیین ساختار موضعی و حالت اکسایش کانیهای با ترکیب پیچیده و نیز تعیین نظم کوتاه‌برد کاتیونها.

- ۲- تعیین ساختار مواد با ساختار بسیار نامنظم (مثل شیشه‌ها، ژلها و مواد مذاب).

- ۳- تعیین و تشخیص موقعیت عناصر حتی در مقادیر اندک در کانیها و شیشه‌ها [۲].

- ۴- مطالعه تغییر گذارهای فاز و فرایندهای تشکیل هسته‌های بلوری.

- ۵- مطالعه واکنشهای سطحی بین آب و کانیها.

- ۶- کاربردهای دیگری مثل مطالعه کانیها در دماها و فشارهای بالا، و نیز بررسی فرایندهای ذوب و غیره.

مطالعات سولفوسالت‌های مس و نقره به کمک سینکروترون، توسط نگارنده در سینکروترون Daresbury (SRS) انگلستان انجام شده‌است. آزمایشهای EXAFS و XANES نیز با استفاده از همان سینکروترون (SRS) در یک چشمه الکترونی با انرژی و در خلأ بسیار بالا انجام گرفته‌است. مطالعات K-edge XAS سولفیدها، اطلاعاتی از ساختار شبکه‌ای عناصر Bi، Sb، Cu، Ag و As در کانیه‌های نقره و مس را فراهم آورد. علاوه بر این مکانهای ساختاری عناصر فرعی (مثل Cd و Hg) جانشین شده در ساختار سولفیدهای مس و نقره با استفاده از EXAFS مشخص شد و حتی امکان مطالعه ساختارهای ناشناخته، که با روشهای معمول شناسایی آنها ممکن نبود، فراهم گردید.

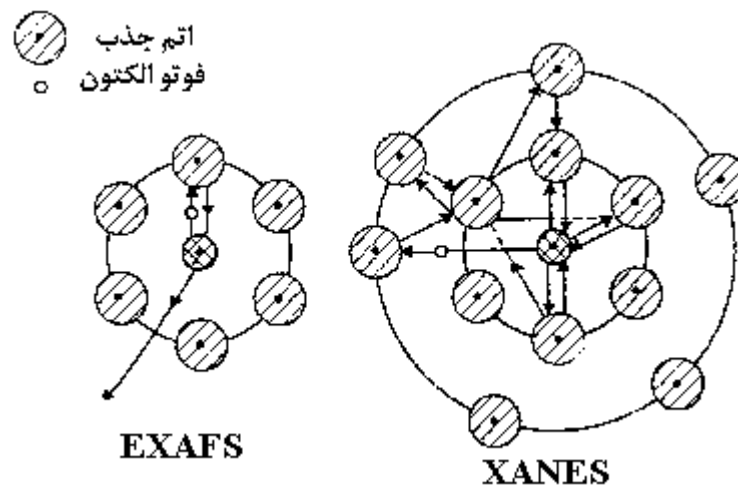
چگونگی ایجاد تابشهای سینکروترونی

ذراتی مثل الکترون یا پوزیترون هنگامی که با سرعتی نزدیک به سرعت نور در یک مسیر خمیده حرکت کنند، امواج الکترومغناطیسی تابش می‌کنند که تابش سینکروترونی نامیده می‌شوند. در عمل تابش سینکروترونی با استفاده از حلقه‌های ذخیره‌سازی پر انرژی خلأ بسیار بالا انجام می‌شود. ذرات باردار در حلقه‌ای از یک شتابدهنده خطی با انرژی تا حد چندین گیگاالکترون‌ولت تزریق می‌شوند و سپس این ذرات تا انرژی‌هایی از مرتبه ۱۵ GeV شتاب داده می‌شوند. انرژی فتوالکترونهای حاصل در گسترده پرتوهای X سخت (۵۰۰۰ - ۲۰۰۰ eV) تا پرتوهای فرابنفش (۲۰۰۰ eV - ۱) تغییر می‌کنند.

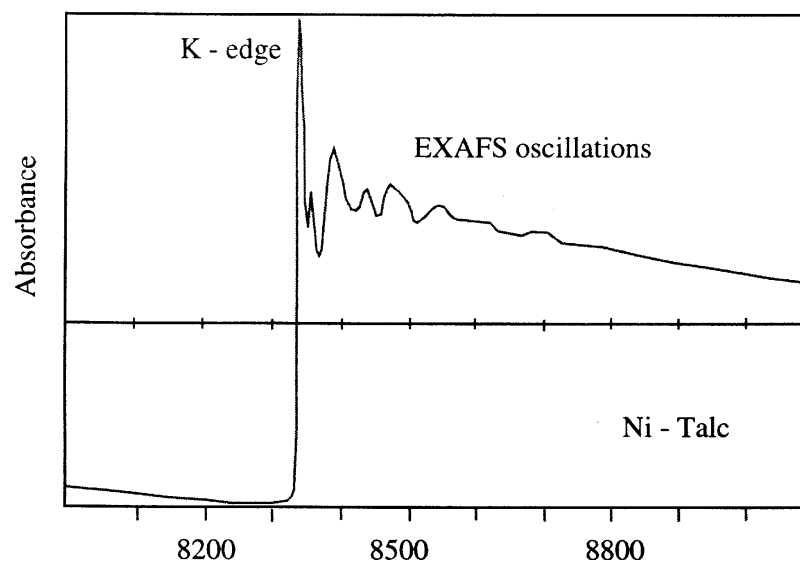
افزایش ناگهانی جذب پرتوهای X به وسیله یک ماده، در گستره کوچکی از انرژی پرتوهای X در لبه جذب آن ماده، که با برانگیختن یک الکترون از تراز داخلی اتم به یک تراز خالی همراه است، عامل پدیده XAS است (شکل ۱). اتم برانگیخته نیز طی فرایندهای ثانوی، مانند تابش پرتو (فلوئورسانی) و تولید الکترون آژر (Auger)، به حالت اولیه برمی‌گردد که از هر دو فرایند، آگاهیهای ارزشمندی درباره پیوند و ترکیب به دست می‌آیند [۳]. قابل ذکر است که در محدوده انرژی پرتوهای X (۱۰۰ - ۰/۵ KeV)، جذب، فرآیند غالب است (شکل ۲) [۴].

در آزمایشگاه بزرگ Daresbury منبع پرتو سینکروترون (SRS)، مجموعه عظیمی از سه شتابدهنده است. یک شتابدهنده خطی الکترونها را به یک تقویت کننده (booster) سینکروترون می‌فرستد. در اینجا الکترونها قبل از خارج شدن از سینکروترون با انرژی حدود ۶۰۰ MeV شتاب داده شده و سپس در حلقه ذخیره (storage ring) با انرژی ۲ GeV تزریق می‌شوند. تزریق الکترونها به حلقه ذخیره به مدت چندین دقیقه پیوسته ادامه می‌یابد تا اینکه جریانی در حدود ۳۰۰ mA ایجاد شود. انرژی الکترونها در حلقه ذخیره با افزایش میدان مغناطیسی افزایش می‌یابد تا اینکه به حدود ۲۰۰۰ MeV می‌رسد. تحت شرایط خلأ معمولی، طول عمر این پرتوها در حدود ۲۰ تا ۳۰ ساعت است. به این ترتیب و پس از گذشت کمتر از

یک ساعت، پرتو برای استفاده کابرن آماده است. سینکروترون به صورت شبانه‌روزی قابل استفاده است.



شکل ۱ نموداری از فرایند تکپراکنش در ناحیه EXAFS و نیز فرایند پراکنشهای متعدد در ناحیه XANES [۲].



شکل ۲ بیناب جذب پرتو X یک تالک نیکل دار در Ni-K-edge [۴].

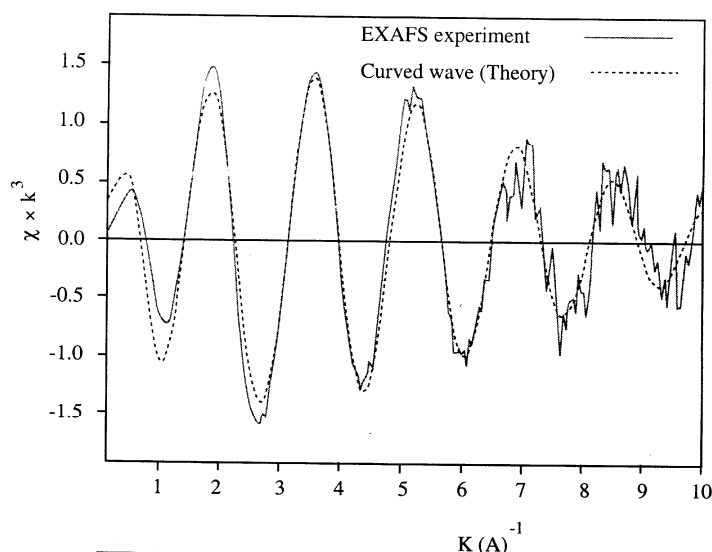
روشهای آزمایش

انجام آزمایش XAS در سینکروترون نیازمند عوامل زیر است:

- ۱- چشمه تابشی سینکروترون (SRS).
- ۲- حلقه‌های ذخیره.
- ۳- تکفام‌سازی و تابش سینکروترونی با استفاده از آهنرباهای خمیده.
- ۴- اندازه‌گیری میزان جذب. در این زمینه، روش تراگسیل در نمونه‌هایی که مقدار عنصر مورد نظر قابل توجه باشد (بیش از ۲٪ وزنی) قابل استفاده است. ولی در مورد نمونه‌هایی که مقدار عنصر مورد نظر کمتر از ۲٪ وزنی باشد باید از روش غیر مستقیم باید استفاده کرد.
- ۵- آنالیز طیفهای EXAFS. آنالیز داده‌ها معمولاً به صورتی استاندارد به شرح زیر انجام می‌شود:

- (۱) تصحیح تغییرات بیناب‌سنج (همسنجی)،
- (۲) حذف زمینه،
- (۳) بهنجارش،
- (۴) دریافت علامتهای EXAFS (شکل ۳)،
- (۵) برقراری مقدار E0،
- (۶) تبدیل فوریه (شکل ۳)،

(۷) برازش کمترین مربعات که عدد هم‌آرایی، فاصله متوسط اتمی و ضریب Debye Waller را به دست می‌دهد.



شکل ۳ مراحل نهایی بررسی یک طیف Ag K-edge EXAFS.

بسته به انرژی فوتون پرتو X تابیده شده و انرژی پیوند الکترونها در ماده جذب کننده، طیف جذب یک عنصر در نزدیکی لبه جذب به دو ناحیه اصلی تقسیم می‌شود:

۱- جذب پرتو X در نزدیکی لبه جذب، که خود شامل دو بخش زیر است (شکل ۲: الف)

بخش با انرژی پایین که به پیش‌لبه معروف است و با انتقال الکترون به لایه خالی مشخص می‌شود. (ب) بخش با انرژی متوسط که برای بررسی موضعی شیمی بلور، تقارن مکانی و تعیین حالت اکسایش مورد استفاده قرار می‌گیرد.

۲- جذب پرتو X در ماورای لبه جذب، که ساختار ریز جذب پرتو X را ایجاد می‌کند. در حدود چند صد الکترون‌ولت بعدی جذب کاهش می‌یابد و موجب تابش طیف‌های EXAFS می‌شود (شکل ۲).

کاربردهای سینکروترون در کانی‌شناسی، بلورشناسی و ژئوشیمی

در ادامه، نخست کاربردهای سینکروترون در این پژوهش بررسی می‌شوند، سپس برخی کاربردهای دیگر سینکروترون در علوم کانی‌شناسی و بلورشناسی معرفی خواهند شد.

(۱) **تعیین فواصل بین اتمی:** روش XAS در مقایسه با روشهای دیگر، مناسبترین روش در اندازه‌گیری مختصات اتمی و فواصل بین اتمی است (جدول ۱). روش XANES نیز امکان بررسی زوایای بین پیوندها را در شرایط مطلوب فراهم می‌آورد. در تحقیق حاضر، طول متوسط

پیوندهای Cu-Bi، Bi-Sb، Sb-S، Cu-S، As-S، As-Ag، Ag-S و As-As در کانیه‌های میارژیرایت، امپلکتایت، چلکستیبایت، و اسمیتایت از سولفوسالت‌های نقره و مس با استفاده از XAS تعیین شد که نتایج حاصل در **جدول ۲** ارائه شده‌اند.

جدول ۱ مختصات اتمی X, Y, Z و پارامترهای گرمایی همسانگرد (B) در کانیه‌های (الف) امپلکتایت و (ب) چلکستیبایت حاصل از بررسی‌های EXAFS. (۱): نتایج تحقیق حاضر، ۲: نتایج برگرفته از مرجع [۷]، ۳: نتایج برگرفته از مرجع [۸].

الف

	X		Y		Z		B (Å) ²	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Cu	۰.۷۴۶(۲)	۰.۷۵۰۹(۴)	۰.۷۵	۳.۴	۰.۱۷۲۱(۵)	۰.۱۷۱۹(۲)	۰.۹(۳)	۲.۲۹
Bi	۰.۲۳۱۸(۴)	۰.۲۳۱۵۶(۱)	۰.۲۵	۱.۴	۰.۰۶۳۸(۲)	۱.۰۶۳۰۴(۴)	۰.۵	۱.۶۴
S1	۰.۶۴۷(۲)	۰.۶۳۶۲(۶)	۰.۲۵	۱.۴	۰.۱۰۲(۱)	۰.۰۹۸۰(۲)	۱.۰	۱.۶۱
S2	۰.۱۲۹(۲)	۰.۱۲۵۸(۶)	۰.۷۵	۳.۴	۰.۱۸۲(۱)	۰.۱۷۷۷(۲)	۱.۰	۱.۶۶

ب

	X		Y		Z		B (Å) ²	
	1	3	1	3	1	3	1	3
Cu	۰.۷۴۶۳(۶)	۰.۷۵۰۰	۰.۷۵	۰.۷۵۰۰	۰.۱۷۲۱(۲)	۰.۱۷۵۰	۲.۲۰(۹)	---
Sb	۰.۲۲۴۵(۲)	۰.۲۳۸۰	۰.۲۵	۰.۲۵۰۰	۰.۰۶۳۶(۱)	۰.۰۶۲۵۰	۰.۵	---
S1	۰.۶۲۴(۱)	۰.۶۲۵۰۰	۰.۲۵	۰.۲۵۰۰	۰.۰۹۶۰(۴)	۰.۰۹۷۰۰	۱.۰	---
S2	۰.۱۳۱(۱)	۰.۱۲۵۰۰	۰.۷۵	۰.۲۵۰۰	۰.۱۷۸۷(۵)	۰.۱۷۵۰۰	۱.۰	---

This work: CuBiS₂ : R_I=14.9; R_{wp} = 20.2; R_{exp}=8.0

CuSbS₂ : R_I=26.8; R_{wp} = 23.5; R_{exp}=11.5

جدول ۲ پارامترهای ساختاری در کانیه‌های میارژیرایت، امپلکتایت، چلکستیبایت و اسمیتایت حاصل از بررسی‌های EXAFS.

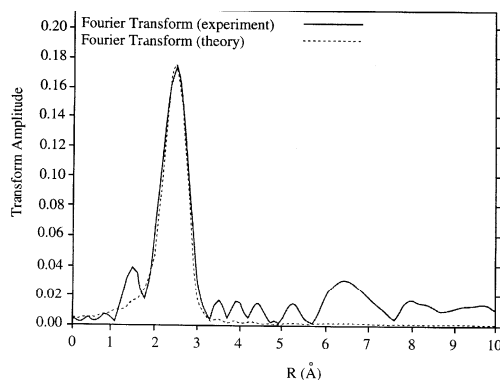
Phase	Atom bonds	R (Å)	C.N.	D.W. (Å) ²
β - miargyrite	Ag-S	۲.۵۵	۶	۰.۰۴۱
	Sb-S	۲.۴۰	۶	-
α-miargyrite	Ag(1)-S(3)	۲.۴۷	۳	۰.۰۵۶
Emplectite	Bi-S	۲.۵۹	۴	۰.۰۱۹
	Cu-Bi	۳.۴۲۹(۸)	۴	-
	Cu-S	۲.۳۰۰	۴	-
	S(1)-Cu-S(1)	۱۱۷.۶(۶)	۴	-
	S(1)-Cu-S(2)	۱۰۷.۰(۴)	۴	-
	S(2)-Cu-S(2)	۱۰۵.۲(۶)	۴	-
	Cu-S(1)-Cu	۱۱۷.۶(۶)	۴	-
	Cu-S(2)-Cu	۱۱۲.۲(۷)	۴	-
Chalcostibite	Cu-S	۲.۲۹	۴	۰.۰۱۴
	Cu-Sb	۳.۴۲۲(۳)	۴	-
	Sb-S(1)	۲.۴۵۱(۶)	۴	-
	S(1)-Cu-S(1)	۱۱۰.۱(۲)	۴	-
	S(1)-Cu-S(2)	۱۰۹.۷(۱)	۴	-

	S(2)-Cu-S(2)	۱۰۵/۴(۳)	۴	-
	Cu-S(1)-Cu	۱۱۰/۱(۳)	۴	-
	Cu-S(2)-Cu	۱۱۰/۲(۵)	۴	-
Smithite	Ag-As	۳/۵۸	۲	۰/۰۱۹
	As-S	۲/۲۹	۲	۰/۰۰۶
	As-As	۳/۵۳	۲	۰/۰۱۵

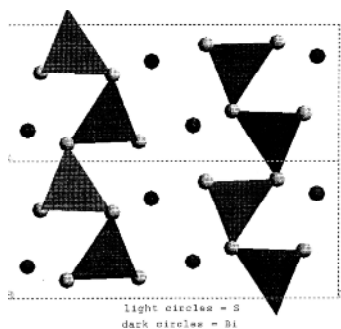
۲) تعیین عدد هم‌آرایی: آگاهی‌های مورد نیاز در مورد تعداد لیگاندها در اطراف یک اتم (عدد هم‌آرایی) را می‌توان به طور مستقیم از بررسی‌های EXAFS (جدول ۲) و به طور غیرمستقیم از طیف‌های XANES به دست آورد [۵]. بررسی‌ها نشان دادند که دامنه نوسانهای EXAFS به تعداد لیگاندهای پس پراکنده وابسته است. عددهای هم‌آرایی تعدادی از این سولفوسالته‌ها در جدول ۲ ارائه شده‌اند.

۳) تعیین واپیچش مکانی: واپیچش مکانی به معنی خارج از تقارن شدن گروهی از نقاط موضعی مفروض است. در فلزات واسطه، وجود یا عدم وجود مرکز تقارن در محل هم‌آرایی (به ویژه وقتی که مدارهای الکترونی d خالی هستند)، تأثیر زیادی بر شدت‌های قبل از جذب (در طیف‌های XANES) دارد. هنگامی که گروه نقاط فاقد مرکز تقارن باشند، این تأثیر به دلیل احتمال اختلاط مدارهای d-p است که به یاری XANES به خوبی قابل تشخیص است.

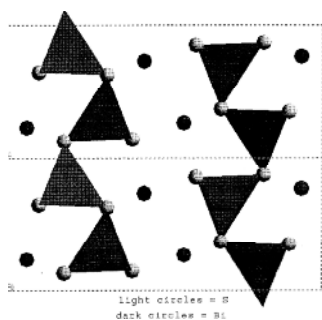
۴) تعیین ساختار کانیه‌ها حتی به صورت موضعی: به روش پراش پرتو X نمی‌توان فضای ساختار موضعی حقیقی هر یک از کاتیونها را تعیین کرد. اما با EXAFS تصویر بهتری از ساختار موضعی حقیقی در اطراف کاتیونهایی که فقط یک موضع بلورنگاری را اشغال می‌کنند به دست می‌آید. علاوه بر این، از بررسی‌های EXAFS می‌توان از نظم کوتاه‌برد آگاه شد، که پراش معمولی قادر به ارائه آن آگاهی‌ها نیست (شکل‌های ۴، ۵ و ۶).



شکل ۴ قله Ag-S تبدیلات فوریه مربوط به آنالیز طیف Ag K-edge EXAFS.



شکل ۵ ساختار چهاروجهی هرم‌های سه‌گوش به موازات (001) در CuBiS_4 که با EXAFS از کانی امپلکتایت سنتز شده در 310°C به دست آمده است.

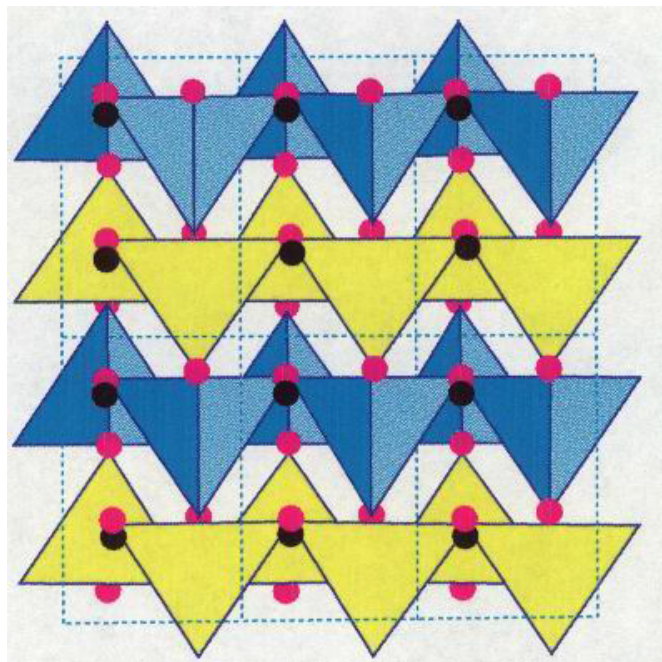


شکل ۶ ساختار چهاروجهی هرم‌های سه‌گوش به موازات (010) در CuSbS_4 که با EXAFS از کانی چلکستیاییت سنتز شده در 450°C به دست آمده است.

۵) اندازه‌گیری مستقیم بی‌نظمی: با استفاده از ضریب Debye-Waller در بررسیهای EXAFS می‌توان بی‌نظمیهای موضعی یک ماده را به طور مستقیم به دست آورد (جدول ۲). این عمل از طریق مشاهده عرض قله‌ای که وابسته به یک لایه هم‌ارایی خاص در تبدیل فوریه است به دست می‌آید. قله‌های عریض‌تر نشان‌دهنده گستره وسیع‌تری از فواصل شعاعی و در نتیجه بی‌نظمی بیشترند.

۶) تشخیص اتمهای مجاور: در مقایسه با روشهای بیناب‌نمایی دیگر، توانایی بررسیهای EXAFS در فراهم آوردن آگاهیهای کمی از اتمهای مجاور به طور مستقیم، منحصر به فرد است (جدول ۲). در این بررسی تعیین ساختار امپلکتایت با روشهای XAS، نشان داد که در ستونهای $<001>$ ساختار این کانی چهار وجهی‌های CuS_4 از گوشه‌ها به یکدیگر بسته شده‌اند و یاخته یک‌ آن $1 \times 2 \times 2$ است (شکل ۷).

۷) اطلاعات در مورد پیوند: با مطالعه طیفهای XANES کاتیونها و آنیونها، ساختار الکترونی سولفیدها و سولفوسالتها قابل برداشت است. آگاهی از پیوندها نیز به طور غیرمستقیم و از طریق اندازه‌گیریهای EXAFS به دست می‌آید.



شکل ۷ ستونهای $\text{orth} <001>$ در ساختار امپلکتایت که در آن چهاروجهی‌های Cu_4 از گوشه‌ها به یکدیگر بسته شده‌اند. دایره‌های سیاه: اتمهای S، دایره‌های خاکستری: اتمهای Bi، چهاروجهی‌ها: واحدهای Cu_4 ، یاخته $2 \times 1 \times 3$.

۸) تعیین درجه بی‌نظمی: اندازه‌گیری مستقیم بی‌نظمیهای موضعی در یک ماده، از مقدار ضریب Debye-Waller با تحلیل‌های EXAFS امکان‌پذیر است. معلوم شده است که عرض هر قله در ارتباط با همارایی ویژه‌ای در تبدیل فوریه به دست می‌آید.

۹) تعیین نظم کوتاه‌برد در کانیها: یکی از کاراییهای مهم بینابنمایی EXAFS کاربرد آن در تشخیص انواع اتمهایی است که در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند که برآوردی کمی از گستره نظم کوتاه‌برد (SRO) پیرامون یک عنصر انتخابی در محلولهای جامد را به دست می‌دهد. گاهی تفاوت‌های زیادی بین دستاوردهای حاصل از XRD و داده‌های EXAFS در مورد طول پیوند و عدد همارایی یک فاز یا ماده خاص وجود دارد، زیرا از XAS فقط ساختار اتمهای مجاور یا نظم کوتاه‌برد (SRO) به دست می‌آید، در صورتی‌که XRD چگونگی ساختار در گستره نظم دوربرد را نشان می‌دهد [۶].

(۱۰) نقشه‌برداری عنصری با ریزپردازش جذبی: با استفاده از پرتوهای X در سینکروترون، امکان ایجاد تصاویر فراهم می‌شود. در تحقیق حاضر، تصاویری از نحوهٔ پراکنش عناصر Sb و Ag در سولفوسالته‌ها به دست آمد.

(۱۱) کاربردهای دیگر سینکروترون:

(۱-۱۱) مطالعهٔ ساختار شیشه‌های سیلیکاته: شیشه‌ها نظم ساختاری ناچیزی در گسترهٔ چند انگستروم در اطراف یک کاتیون و آنیون دارند که با XAS به خوبی قابل بررسی است.

(۲-۱۱) مطالعهٔ مواد مذاب سیلیکاته: مطالعهٔ ساختاری مواد آبگون سیلیکاتهٔ چند ترکیبی فقط به چند روش محدود ممکن است که یکی از بهترین آنها روش XAS است (مثلاً، مطالعهٔ هندسهٔ هم‌ارایی Fe^{2+} در آبگونهای سیلیکاته با ترکیبهای $Na_2FeSi_2O_8$ و $K_2FeSi_2O_8$ در دماهایی تا ۱۲۰۰ K و در خلأ بالا).

(۳-۱۱) مطالعهٔ مواد تشکیل دهندهٔ زمین در دما و فشارهای قابل مقایسه با فشارهای گوشتهٔ زمین. از جمله می‌توان به امکان پراش پرتو X در فشارهای بالاتر از ۵۰۰ GPa و دماهای حدود ۳۰۰ K، و نیز بررسیهای طیف‌سنجی در فشارهایی بیش از ۳۰۰ GPa و دمای ۴ K اشاره کرد.

(۴-۱۱) بررسی تنش - کرنش در فشارهای بیش از ۵۰۰ GPa و نیز دماهای حدود ۶۰۰۰ °C.

(۵-۱۱) بررسی دقیق نمودار فازها با XRD در ۲۰۰ GPa و دماهای تا در حدود ۶۰۰۰ °C.

(۶-۱۱) امکان مطالعهٔ تک بلورها با XRD تا فشارهای بیش از ۲۰۰ GPa.

(۷-۱۱) مطالعهٔ خواص کانیها و گذار فاز در آنها.

(۸-۱۱) امکان بزرگ‌گمانه‌ها با انرژی بالا.

(۹-۱۱) تصویر برداری با کمک پرتو X با انرژی بالا.

(۱۰-۱۱) امکان آزمایش پراش پرتو X در زاویه‌های بسیار کوچک.

برداشت

نسلهای جدید سینکروترون که قابلیت ایجاد انرژیهای تا بیش از چندین GeV را دارند تأثیر شگرفی در تحول علوم کانی‌شناسی و بلورشناسی داشته و خواهند داشت. گسترش پژوهشهای بنیادی در کانی‌شناسی و بلورشناسی به تکامل نسلهای جدید سینکروترون بستگی دارند که فرصتهای نوینی از کاربردهای سینکروترون در کانی‌شناسی و بلورشناسی را فراهم خواهد آورد. امکان به دست آوردن آگاهیهای دقیق و یگانه از سینکروترون، موجب شناسایی چندین محلول جدید (مثل محلول جامد بین چلکستیتی و امپلکتیت) و نیز معرفی چند فاز جدید (مثل گامامیازیرایت) در این پژوهش شده است.

مراجع

- [1] Brown G.E., Calas G., Waychunas G.A., Petia J., *X-ray absorption spectroscopy and its application in mineralogy and geochemistry*, Reviews in Mineralogy (Min. Soc. Am.), **18** (1988) pp. 431-512.
- [2] Calas G., Brown G.E., Waychunas G.A., Petia J., *X-ray absorption spectroscopic studies of silicate glasses and minerals*, Phys. Chem. Minerals **15** (1987) pp. 19-29.
- [3] Charnock J.M., Garner C.G., Pattrick R.A.D., Vaughan D.G., *Investigation into the nature of copper and silver sites in argentian tetrahedrites using EXAFS spectroscopy*, Phys. and Chemistry of Minerals, **15** (1988) pp. 296-299.
- [4] Manceau A., Calas G., *Nickel-bearing clay minerals. 2. Intracrystalline distribution of nickel: an x-ray absorption study*, Clay Minerals **21** (1986) pp. 341-360.
- [5] Razmara M.F., Henderson C.M.B., Pattrick R.A.D., *The crystal chemistry of the solid solution series between chalcocite and emplectite*, Mineralogical Magazine, **61** (1997) pp. 79-81.
- [6] Razmara, M.F., *The chemistry, structure and solid solution of Ag(Sb, As, Bi)S₂ and the effect of Cd, Hg and Zn substitution into Ag (Sb, As, Bi)S₂*, PhD thesis, The University of Manchester (1997).
- [7] Hofmann W., Strukturelle und morphologische zusammenhänge bei erzen vom formeltyp ABC₂. I. Die struktur von wolfsbergit CuSbS₂ and Emplektit CuBiS₂. Under Beziehungen zuder struktur von Antimonit Sb₂S₃, Z. Krist. **84** (1932) pp. 177-203.
- [8] Porthine J.C., Nowacki W., *Refinement of the crystal structure of emplectite CuBiS₂*, Z. Krist. **141** (1975) pp. 387-402.