



## بررسی میزان تخلخل مؤثر و تعیین سطح ویژه فیروزه‌های کم‌عیار نیشابور به روش BET

محمدرضا اکرمی<sup>\*۱</sup>، محمد یزدی<sup>آ</sup>، فریبرز مسعودی<sup>آ</sup>، سعید نوجوان<sup>آ</sup>

\*۱- زمین‌شناسی اقتصادی، دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه شهید بهشتی، [mo.akrami@mail.sbu.ac.ir](mailto:mo.akrami@mail.sbu.ac.ir)

۲- زمین‌شناسی، عضو هیئت علمی دانشگاه شهید بهشتی، [m-yazdi@sbu.ac.ir](mailto:m-yazdi@sbu.ac.ir)

۳- زمین‌شناسی، عضو هیئت علمی دانشگاه شهید بهشتی، [f\\_masoudi@sbu.ac.ir](mailto:f_masoudi@sbu.ac.ir)

۴- شیمی تجزیه، عضو هیئت علمی دانشگاه شهید بهشتی، [s\\_nojavan3479@yahoo.com](mailto:s_nojavan3479@yahoo.com)

چکیده: جذب فیزیکی روشی قدرتمند در تحلیل ساختار مواد متخلخل است. با پیدایش دستگاه‌های اندازه‌گیری مبتنی بر جذب فیزیکی و با استفاده از داده‌های مربوط به حجم گاز یا مایع جذب شده روی سطح ماده متخلخل در فشارهای نسبی متفاوت، اطلاعات بسیار مفیدی مانند سطح ویژه با استفاده از تئوری‌های مختلف، حجم، اندازه و همچنین توزیع اندازه حفرات در گوهرها بدست می‌آید. با بررسی نتایج بدست آمده از شکل منحنی های جذب و دفع هم‌دما (BET)، می‌توان تخمینی از شکل حفرات بدست آورد. نمودار بدست آمده از تجزیه BET نمونه‌های مورد تجزیه در این پژوهش نشان داد که نوع جذب و واجذب آن‌ها از نوع دوم نمودارهای استاندارد آیوپاک بوده و جذب آن نسبتاً قوی می‌باشد. به‌طور کلی اگر نمودارها زیر  $P_0=0.5$  بهم متصل شده باشند، دارای میکروحفرات بیشتری بوده و اگر بالای این نقطه بهم متصل شوند مزوحفرات آن بیشتر است. نمونه‌های بررسی شده در این پژوهش نشان می‌دهد که مقدار  $P_0 \leq 0.5$  است. همچنین شکل هندسی حفرات در نمونه‌های مورد مطالعه به صورت ترک و استوانه‌های دو سر باز می‌باشد.

کلمات کلیدی: تخلخل، جذب فیزیکی، فیروزه، نیشابور، ایران

## The Effective Porosity and Surface Area Determination of Neyshabour Low-grade Turquoises by BET Method

**Abstract:** Physical absorption is a powerful method for analyzing the structure of porous materials. The instrumental methods show that the exact contents of fluids (gas or liquid) can be absorbed by the porous material surface at different relative pressures. The data show useful information such as specific surface area, volume, size and porosity size of material such as gems. BET data show the geometrical shape of porosity, absorption type, and type of porosity. The result of the analysis in this research shows that the geometrical shape of porosity is two sides open cylindrical type, the porosity is mainly micro-pore type ( $P_0 \leq 0.5$ ) and the absorption is high type.

**Keywords:** Porosity, physical absorption, Turquoise, Neyshabour, Iran



## ۱- مقدمه

ایران به لحاظ گوناگونی و ویژگی‌های منحصر بفرد زمین‌شناسی دارای پتانسیل مناسب از مواد معدنی بویژه سنگ‌های قیمتی است که از آن جمله می‌توان به فیروزه اشاره نمود. فیروزه از قدیمی‌ترین گوهرسنگ‌های شناخته شده در تاریخ است [۱] که می‌توان علت آن را در رنگ منحصر بفرد، تراش آسان و تجارت گسترده به دلیل قرار گرفتن ایران در جاده ابریشم دانست [۲]. در شکل ۱ پراکندگی ذخایر فیروزه در جهان به صورت شماتیک نشان داده شده است.



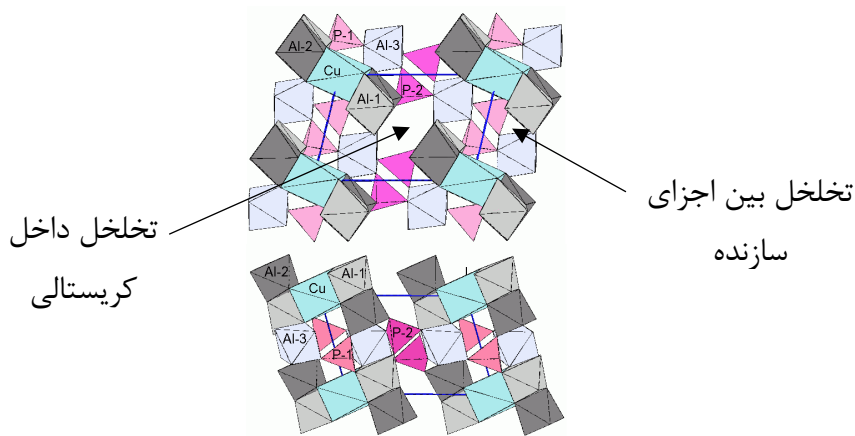
شکل (۱): نقشه پراکندگی ذخایر فیروزه در جهان

در ایران اما معدن فیروزه نیشابور در بخشی از پهنه‌ی البرز شرقی موسوم به پهنه بینالود در شمال شرق ایران [۳] و در ۵۵ کیلومتری شمال غرب شهرستان نیشابور واقع شده است و به عنوان شاخص‌ترین معدن گوهرسنگ ایران شهرت جهانی دارد [۴]. سابقه فعالیت این معدن به ۴۳۶۰ سال پیش از میلاد به اثبات رسیده است [۵]. وجود شدادی‌های متعدد قدیمی در بخش‌های مختلف معدن و تونل‌های استخراجی طویل و چند طبقه که هم اکنون نیز در حال بهره‌برداری هستند، تأییدی بر این ادعا است [۶].



شکل (۲): موقعیت جغرافیایی معدن فیروزه نیشابور

به طور کلی کانی‌های خانواده فیروزه، فسفات‌های هیدراته هستند با سیستم بلوری تریکلینیک و فرمول اصلی  $AB_6(PO_4)_x(OH)_{2x}(OH)_{8-4x} \cdot 4H_2O$  هستند که در آن، عناصر  $Ca$ ،  $Cu^{2+}$ ،  $Fe^{2+}$  و  $Zn$  به جای  $A$  و عناصر  $Al$ ،  $Fe^{3+}$  و  $Cr^{3+}$  به جای  $B$  پتانسیل جانشینی دارند. در شکل ۳ ساختار شماتیک بلوری فیروزه با فرمول شیمیایی  $CuAl_6(PO_4)_4(OH)_8 \cdot 5H_2O$  مشاهده می‌شود.



شکل (۳): ساختار بلورین فیروزه

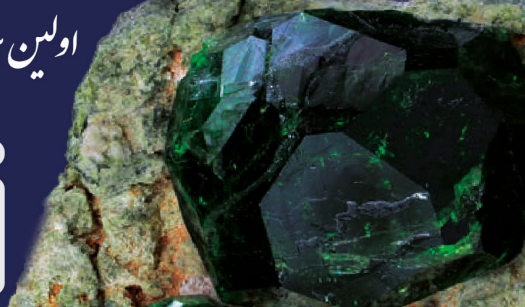
اندازه‌گیری مساحت سطح، حجم و توزیع منافذ، دارای کاربردهای متعددی در مطالعه کاتالیست‌ها، کربن فعال، مواد دارویی، سرامیک‌ها، پلیمرها، رنگ‌ها، پوشش‌ها و نانولوله‌ها می‌باشد. از این روش‌های مختلفی جهت اندازه‌گیری مساحت سطح و تخلخل، مورد توجه قرار گرفته است که می‌توان به روش‌های میکروسکوپی و روش‌های مبتنی بر جذب اشاره نمود. اگر یک ماده جامد، غیرقابل نفوذ و شکل کاملاً پایداری داشته باشد مساحت سطح کل آن به صورت تقریبی قابل اندازه‌گیری است. اما در مورد نمونه‌هایی با ساختار متخلخل، برای تعیین میزان تخلخل و همچنین مساحت سطح کل آن دشواری‌هایی وجود دارد. یکی از مهم‌ترین روش‌ها به منظور اندازه‌گیری دقیق مساحت کل نمونه‌های متخلخل روش BET است که براساس جذب برخی گونه‌های مولکولی خاص در حالت گاز روی سطح آنها استوار است [۷].

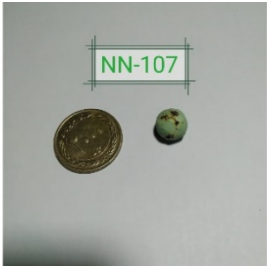

BET از حرف اول نام سه دانشمند به نام هایبرونر<sup>۱</sup>، امت<sup>۲</sup> و تلر<sup>۳</sup> که این تئوری را در سال ۱۹۳۸ ارائه کرده بودند، گرفته شده است. این سیستم بر اساس سنجش حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط سطح ماده در دمای ثابت نیتروژن مایع (۷۷ درجه کلوین) کار می‌کند. قبل از انجام فرایند سطح نمونه باید از آب، دی‌اکسید کربن و ... زدوده شود به این منظور از مجموعه‌ای از فرایندها شامل حرارت، خلاء و جریان گاز استفاده می‌شود [۸]. در این مقاله به بررسی میزان تخلخل، سطح ویژه و شکل هندسی حفرات دو نمونه فیروزه کم‌عیار نیشابور با استفاده از تئوری BET پرداخته شده است. نمودار BET که نمودار جذب<sup>۴</sup> و واجذب<sup>۵</sup> هم‌دما و نیز نامیده می‌شود، یک نمودار خطی است که میزان سطح موثر ماده از آن استخراج می‌شود.

## ۲- مواد و روش‌ها

در این پژوهش از ۲ نمونه فیروزه کم‌عیار از معدن فیروزه نیشابور استفاده شد که در جدول (۱) مشخصات آن آورده شده است.

1 Stephen Brunauer  
2 Paul Hug Emmett  
3 Edward Teller  
4 Adsorption Isotherm  
5 Desorption Isotherm



جدول (۱): مشخصات نمونه های مورد مطالعه			
رنگ	وزن	تصویر نمونه	کد نمونه
سبز	۱.۳۵۲ gr		NN-107
سفید مایل به آبی	۰.۹۶۳ gr		NN-108

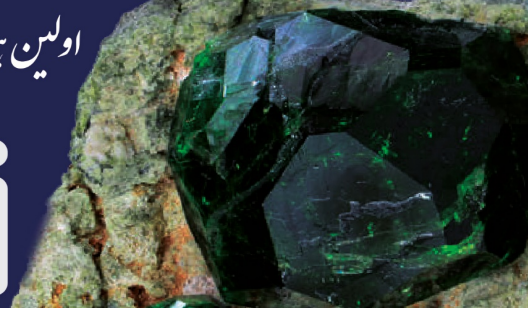
تاکنون پژوهش‌های زیادی در زمینه فیروزه در کشور انجام شده است که اکثر آن بر روی نمونه‌های گوهری و با ارزش بوده است در این نوشتار، ما سعی در بررسی نمونه‌های کم‌عیار فیروزه داریم، چرا که پژوهش‌هایی از این دست می‌تواند پیش زمینه‌ای برای مطالعات بعدی نظیر یافتن بهترین نوع فیروزه برای بهسازی و همچنین تشخیص نمونه‌های بهسازی شده از سایر فیروزه‌ها باشد.

پژوهش‌های مربوط به آزمایشات BET در آزمایشگاه تحقیقاتی حسگر مواد صبا انجام شد؛ این آزمایشگاه مجهز به دو دستگاه Belsorp mini ژاپن و یک دستگاه Finetec بوده و با استفاده از دقیق‌ترین متدهای تحلیلی یکی از مجهزترین و تخصصی‌ترین آزمایشگاه‌های BET در ایران است.

### ۳- نتایج و بحث

بیشتر مواد جامد در داخل ساختار خود دارای حفراتی هستند که با عنوان تخلخل شناخته شده و براساس اندازه، نوع و شکل خود تقسیم‌بندی می‌شوند. تخلخل عبارت است از تمام خلل و فرج‌های موجود که به دو صورت کل یا موثر بیان می‌شود. تخلخل کل، شامل تمام منافذ موجود در ماده است که از نسبت حجم حفره‌های موجود به حجم کل ماده بدست می‌آید. تخلخل موثر یا مفید شامل حفره‌های بهم متصل بوده که قادر است مایعات را از خود عبور دهد. این تخلخل از نسبت حجم حفره‌های متصل بهم به حجم کل ماده به دست می‌آید. همان‌طور که در جدول (۲) مشاهده می‌شود، براساس





دسته‌بندی که توسط آیوپاک<sup>۶</sup> صورت گرفته، ساختار محیط متخلخل با توجه به میانگین ابعاد حفره‌ها، می‌تواند حاوی حفره‌هایی کوچکتر از ۲ نانومتر با نام میکرو حفره مانند زئولیت‌ها، حفره‌هایی بین ۲ تا ۵۰ نانومتر با نام مزو حفره مانند سیلیکا و نوعی از کربن فعال و حفره‌های بزرگتر از ۵۰ نانومتر با نام ماکرو حفره مانند فلزات و سرامیک‌های پخته شده باشد [۷].

### جدول (۲): طبقه‌بندی حفرات بر طبق آیوپاک

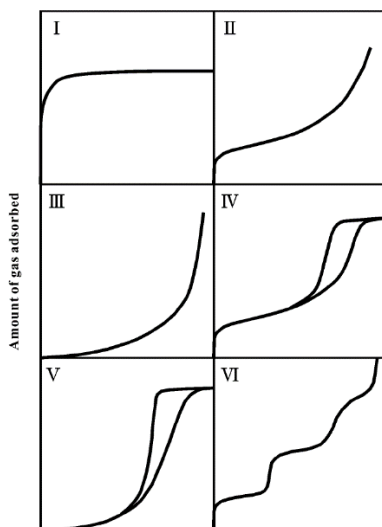
اندازه حفره بر حسب نانومتر	
حدود ۲	میکرو حفره
۲ تا ۵۰	مزو حفره
۵۰ یا بالاتر	ماکرو حفره

در بررسی تخلخل سنجی سه عامل سطح ویژه، حجم و اندازه حفرات مطرح می‌شود. سطح ویژه نسبت مساحت کل جسم متخلخل بر جرم آن و درصد تخلخل نسبت حجم مجموع حفرات بر حجم کل جسم است. اساس کار اندازه‌گیری تخلخل و سطح در این روش بر پایه جذب سطحی ماده جذب شونده است. جذب سطحی فرآیند جذب اتم‌ها یا مولکول‌های موجود در یک مایع یا گاز در تماس با یک سطح جامد است [۹]. این جذب بوسیله نیروهای چسبندگی روی می‌دهد. اگر شرایط به گونه‌ای اتخاذ شود که در آن یک لایه کامل از مولکول‌های ماده جذب شونده روی سطح بوجود آید، با تعیین ضخامت متوسط یک مولکول، می‌توان سطحی که یک مولکول اشغال می‌کند را محاسبه کرد؛ بنابراین، براساس میزان ماده جذب شده، می‌توان مساحت سطح کل نمونه را اندازه‌گیری نمود [۹]. مناسب‌ترین مواد برای این منظور، گازها یا بخار برخی از مواد هستند که ابعاد مولکولی کوچکی دارند و می‌توانند به داخل منافذی با ابعاد چند ده نانومتر نفوذ کنند. اندازه‌گیری میزان جذب سطحی در دمای ثابت انجام می‌گیرد. اندازه‌گیری مقدار ماده جذب شونده بر روی سطح جاذب در فشارهای نسبی مختلف انجام می‌شود. ایزوترم‌های جذب، رابطه‌های ریاضی‌اند که میزان ماده جذب شده روی سطح را نشان می‌دهند [۸].

### ۳-۱- انواع ایزوترم‌های جذب

پس از قرار گرفتن سلول حاوی نمونه مورد نظر در مخزن نیتروژن مایع، با افزایش تدریجی فشار گاز نیتروژن در هر مرحله میزان حجم گاز جذب شده توسط ماده محاسبه می‌شود. سپس با کاهش تدریجی فشار گاز، میزان واجذب ماده اندازه‌گیری می‌شود و در نهایت نمودار حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط ماده براساس فشار نسبی در دمای ثابت رسم می‌شود [۸]. براساس مطالعات گسترده‌ای که توسط برونر، امت و تالر (BET) صورت گرفت، همان‌طوری که در شکل ۴ نشان داده شده‌است، در سال ۱۹۸۵ توسط آیوپاک ایزوترم‌های جذب را به شش دسته تقسیم‌بندی کردند به بیان دیگر؛ در جذب فیزیکی، ایزوترم جذب می‌تواند به یکی از ۶ نوع کلی زیر طبقه‌بندی شود. جدول ۳ انواع و ویژگی‌های هر نمودار را بیان می‌کند [۷ و ۱۰].

<sup>6</sup> IUPAC



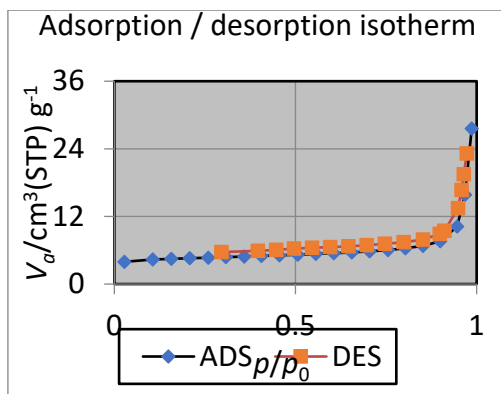
شکل (۴): انواع ایزوترم‌های جذب براساس مقدار ماده جذب شونده برحسب فشار نسبی [۷]

جدول (۳): ویژگی‌های ایزوترم جذب [۷]

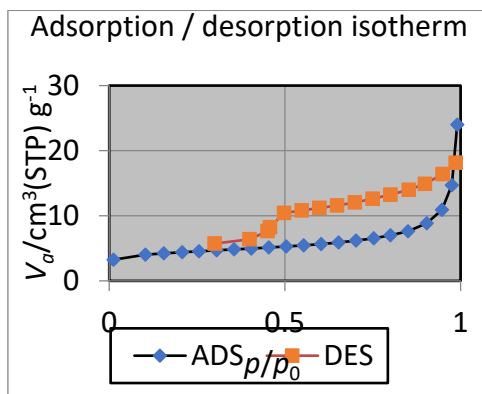
ویژگی‌ها		نوع
تخلخل	رابطه بین سطح نمونه و جذب شونده	
میکرو حفره	نسبتاً قوی	.I
میکرو حفره	نسبتاً قوی	.II
بدون حفره	ضعیف	.III
مزو حفره	نسبتاً قوی	.IV
مزو حفره	ضعیف	.V
میکرو حفره		
بدون حفره	نسبتاً قوی سطح نمونه حتی دارای توزیع انرژی می‌باشد	.VI



ضمن مطابقت نمودار بدست آمده از تجزیه BET نمونه‌های مورد مطالعه که در شکل ۵ قابل مشاهده است با نمودارهای استاندارد فوق، می‌توان نتیجه گرفت که نوع جذب و واجذب آن‌ها از نوع دوم بوده و با توجه به جدول ۳ جذب آن نسبتاً قوی می‌باشد. به‌طور کلی اگر نمودارها زیر  $p_0=0.5$  بهم متصل شده باشند، دارای میکروحفرات بیشتری بوده و اگر بالای این نقطه بهم متصل شوند مزوحفرات آن بیشتر است [۷] که این مهم با دقت در نمودارهای زیر مشخص است.



NN-107

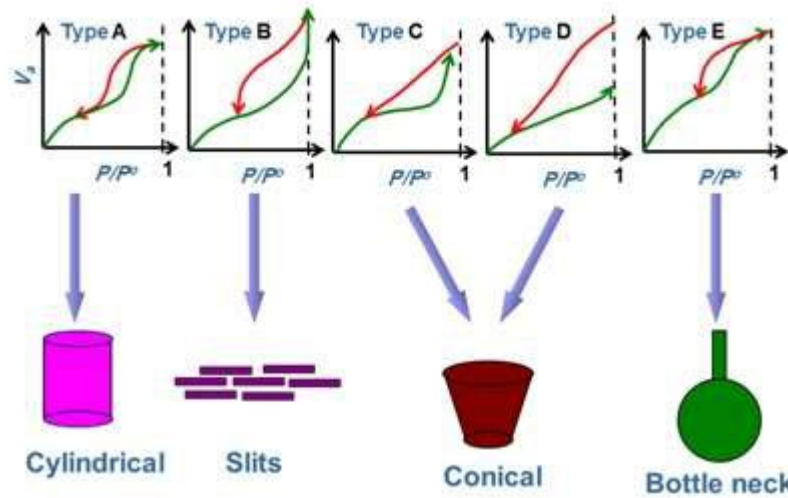


NN-108

شکل (۵): نمودارهای جذب و واجذب نمونه‌های مورد مطالعه

به فضای ایجاد شده بین نمودار جذب و واجذب، سطح پسماند یا فضای هیسترسیس<sup>۷</sup> گفته می‌شود که نشان‌دهنده حضور مزوحفره در ماده است و با استفاده از آن می‌توان اطلاعاتی در رابطه با هندسه حفره‌ها بدست آورد. به‌طور کلی هرچه سطح پسماند بیشتر باشد تخلخل در نمونه بیشتر خواهد بود. در شکل ۶، پنج نوع هیسترسیس با توجه به شکل حفره نشان داده شده است که با توجه به نمودارهای حاصل این‌گونه برداشت می‌شود که شکل هندسی حفرات نمونه‌های فوق به صورت ترک و استوانه‌های دو سر باز می‌باشد [۱۱].

<sup>7</sup> Hysteresis



شکل (۶): انواع هیسترسیس با توجه به هندسه حفره

### ۲-۳- تعیین سطح ویژه و محاسبه درصد تخلخل

سطح ویژه عبارتست از مساحت کل جسم متخلخل تقسیم بر جرم آن، در جدول ۴، مقادیر سطح ویژه ( $a_{s,BET}$ )، فراوانترین قطر حفرات ( $r_{p,peak}$ )، جرم حجمی ( $\rho$ )، حجم کل ( $V_t$ ) و درصد تخلخل برای هر نمونه به تفکیک بیان شده است. درصد تخلخل با استفاده از سطح ویژه مطابق فرمول ۱ محاسبه می‌گردد.

$$\text{درصد تخلخل (۱)} = \frac{V_t}{a_{s,BET} \times \rho} \times 100$$

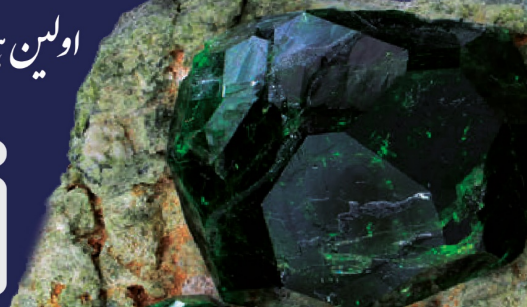
جرم حجمی فیروزه، تقریباً بین  $2/6 \text{ gr/cm}^3 - 2/8 \text{ gr/cm}^3$  بوده اما با توجه به جذب آب بالای نمونه‌ها امکان توزین آن‌ها در آب وجود نداشت لذا اطلاعات دقیقی از جرم حجمی نمونه‌ها در دسترس نیست به همین دلیل برای محاسبات فوق از  $\rho = 2/7 \text{ gr/cm}^3$  به عنوان میانگین جرم حجمی استفاده می‌کنیم.

جدول (۴): نتایج آزمایش BET

کد نمونه	$V_t$ حجم کل سنگ	$\rho$	$a_{s,BET}$	$r_{p,peak}$	درصد تخلخل
NN 107	$3.891 \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ g}^{-1}$	$2.7 \text{ gr/cm}^3$	$16.935 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	22.07 nm	8.5 %
NN 108	$3.6034 \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ g}^{-1}$	$2.7 \text{ gr/cm}^3$	$15.684 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	1.21 nm	8.5 %

در جدول (۴) فراوانترین قطر حفرات در نمونه NN 107 برابر با ۲۲ نانومتر بوده که با توجه به اطلاعات جدول ۲ تخلخل موجود به صورت مزوحفره است. در نمونه NN 108 فراوانترین قطر حفرات ۱/۲ نانومتر است که تخلخل آن به صورت میکروحفره می‌باشد.





## ۴- نتیجه گیری

با استفاده از جذب فیزیکی و تحلیل صحیح نتایج بدست آمده، می توانیم اطلاعات مفیدی مانند سطح ویژه، حجم تخلخل و توزیع اندازه حفرات را بدست آوریم. قبل از بدست آوردن اطلاعات ذکر شده، بررسی منحنی هم دما (ایزوترم جذب و دفع) درک نسبتاً خوبی از شکل حفرات خواهد داد و درنهایت با استفاده از شکل ایزوترم، نوع حفرات از نظر میکرو، مزو و یا ماکرو بودن تقریباً مشخص می شود و با دانستن این مطلب می توان بهترین نمونه را برای بهسازی انتخاب نمود. با بررسی نتایج بدست آمده از شکل منحنی های جذب و دفع هم دما (BET)، می توان تخمینی از شکل حفرات بدست آورد. نمودار به دست آمده از تجزیه BET نمونه های مورد تجزیه در این پژوهش نشان داد که نوع جذب و واجذب آن ها از نوع دوم نمودارهای استاندارد آیوپاک بوده و جذب آن نسبتاً قوی می باشد. نمونه های بررسی شده در این پژوهش با توجه به نمودارهای حاصل، نشان می دهد که مقدار  $P_0 \leq 0.5$  است به این معنا که نمونه های مورد مطالعه دارای میکرو حفرات بیشتری می باشد. همچنین شکل هندسی حفرات در آن ها با توجه به فضای پسماند ایجاد شده در نمودارها بیانگر اشکالی به صورت ترک و استوانه های دو سر باز می باشد.

## مراجع

- [۱]- کریم پور، م.، ملک زاده شفارودی، آ.، اسفندیارپور، ا. & محمدنژاد، ح.، ۱۳۹۰. معدن فیروزه نیشابور: نخستین کانی سازی مس- طلا- اورانیوم- عناصر نادر خاکی سبک نوع IOCG در ایران. نشریه زمین شناسی اقتصادی، سال سوم، شماره دوم، صص ۱۹۳-۲۱۶.
- [۲]- اوپسی، م.، یزدی، م. و قربانی، م.، ۱۳۹۵. معدن کاری فیروزه نیشابور در ایران قدیم. فصلنامه جغرافیا، جلد ۱۶ شماره ۵۱، صص ۸۷-۱۰۰.
- [3]- Baumann, A., Spies, O. and Lensch, G., 1984. Strontium isotopic composition of post-ophiolitic Tertiary volcanics between Kashmar, Sabzevar and Quchan/NE Iran. *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie-Abhandlungen*, pp.409-416.
- [4]- Spies, O., Lensch, G. and Mihem, A., 1983. Chemistry of the post-ophiolitic tertiary volcanics between Sabzevar and Quchan/NE-Iran. *Geodynamic project (geotraverse) in Iran, Final report, Geo. Suv of Iran, Report*, (51).
- [۵]- گاراژیان، ع.، عمران، لطفی، فرزانه، ۱۳۹۳. باستان شناسی فیروزه: انسان، سنگ و رنگ. پژوهش های انسان شناسی ایران، ۴(۲)، صص ۱۰۵-۱۲۴.
- [۶]- اوپسی، م.، یزدی، م.، قربانی، م.، ۱۳۹۵. مقایسه درجه بندی فیروزه در ایران قدیم و دوران معاصر، سی و پنجمین گردهمایی علوم زمین. صص ۳۱۰۳-۳۱۱۲.



[7]-Brunauer, S., Emmett, P.H. and Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American chemical society, 60(2), pp.309-319.

[8]- Gibson, N., Kuchenbecker, P., Rasmussen, K., Hodoroaba, V.D. and Rauscher, H., 2020. Volume-specific surface area by gas adsorption analysis with the BET method. In Characterization of Nanoparticles (pp. 265-294). Elsevier.

[۹]- فرخ پی، ف.، مفرح، ا.، نیک خصال، ر.، ۱۳۹۷. آشنایی با آنالیزهای سطح براساس جذب و دفع فیزیکی. فصلنامه تخصصی دانش آزمایشگاهی ایران، ۶(۴)، صص ۷-۱۲.

[۱۰]- تقی ملک، ه.، مرکی، م.، آذرگمان، م.، ۱۳۹۶. روش های اندازه گیری میزان تخلخل و سطوح مؤثر. فصلنامه علمی- تخصصی شاعا، ۲(۲)، صص ۵۵-۶۵.

[11]- Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G. and Sing, K.S., 2013. Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications. Academic press.