

## مقایسه ویژگی‌های گوه‌شناسی و طیف‌سنجی رامان فیروزه‌های کم‌عیار نیشابور و میدوک، ایران

محمد رضا اکرمی\*، دانشجوی کارشناسی ارشد زمین‌شناسی اقتصادی، دانشگاه شهید بهشتی،  
mo.akrami@mail.sbu.ac.ir

محمد یزدی، استاد دانشکده علوم زمین دانشگاه شهید بهشتی، m-yazdi@sbu.ac.ir

فریبرز مسعودی، استاد دانشکده علوم زمین دانشگاه شهید بهشتی، f\_masoudi@sbu.ac.ir

زیبا دلپسند، مسئول آزمایشگاه موسسه توسعه گوه‌شناسی ایران، ziba.delpasand@gmail.com

### چکیده

طیف‌های حاصل از تجزیه با دستگاه طیف سنج رامان برای شناسایی گروه‌های عاملی موجود در ساختار فیروزه استفاده می‌شود. این گروه‌های عاملی مهم‌ترین عامل ایجاد پیک‌های جذبی در طیف سنج است که شدت این پیک‌ها را در محدوده عدد موجی مربوط به این گروه‌ها نشان می‌دهد. به همین دلیل برای مقایسه ویژگی‌های فیروزه‌های کم‌عیار کاربرد خوبی دارد. فیروزه‌های کم‌عیار با منشاءهای متفاوت، با استفاده از ابزار گوه‌شناسی و دستگاه تجزیه طیف سنجی رامان، آزمایش و مورد مقایسه قرار گرفتند. در این پژوهش، ۲ نمونه از معدن فیروزه نیشابور در شمال شرق ایران و ۲ نمونه از معدن میدوک کرمان در جنوب غرب ایران مورد بررسی قرار گرفت. از آزمایش‌های گوه‌شناسی به دلیل کم‌عیار بودن نمونه‌های مورد مطالعه و تداخل بسیار بالای آن‌ها نتیجه مناسبی حاصل نشد. طیف‌های رامان بدست آمده از ۴ نمونه مورد مطالعه در باندهای  $900\text{ cm}^{-1}$  تا  $4500\text{ cm}^{-1}$  بسیار مشابه بود. اما تفاوت قوی در باندهای  $100\text{ cm}^{-1}$  تا  $900\text{ cm}^{-1}$  قابل مشاهده است که ممکن است به علت تفاوت در میزان سیلیس و یا به علت جانشینی  $\text{Fe}^{3+}$  به جای  $\text{Al}^{3+}$  در کالکوسیدریت یا همان فیروزه سبز رنگ باشد.

کلیدواژه: فیروزه، طیف سنجی رامان، نیشابور، میدوک، ایران

## Comparison of gemology and Raman spectroscopy between Neyshabour and Kerman low-grade turquoises, Iran

Mohammadreza Akrami\*, MSC in Economical Geology, Shahid Beheshti University,  
mo.akrami@mail.sbu.ac.ir

Mohammad Yazdi, professor of earth science faculty, Shahid Beheshti University, m-yazdi@sbu.ac.ir

Fariborz Masoudi, professor of earth science faculty, Shahid Beheshti University, f\_masoudi@sbu.ac.ir

Ziba Delpasand, Head of Laboratory in gemological development institute of Iran,  
ziba.delpasand@gmail.com

### Abstract

The spectra obtained from the Raman analysis show the functional groups present in the turquoise structure, which is the most important cause of the absorption peaks within the wavelength range of these groups. Therefore we used this method to analysis low grade turquoise from Neyshabur area in NE of Iran and Meydok area in SW of Iran. 4 samples of low grade turquoise with different origin, two samples from Neyshabur turquoise mine and two samples from Meydok mine were tested by using Raman spectroscopy and gemology instruments. Gemology tests did not yield good results due to the low purity of the samples and their high porosity. The Raman spectra obtained from the 4 samples studied were very similar in bands  $900\text{ cm}^{-1}$  to  $4500\text{ cm}^{-1}$  but strong differences were observed in bands  $100\text{ cm}^{-1}$  to  $900\text{ cm}^{-1}$ , which may be due to differences in silica content or due to substitution of  $\text{Fe}^{3+}$  rather than  $\text{Al}^{3+}$  in chalcociderite which is the green turquoise.

**Keywords:** Turquoise, Raman spectrometer, Neyshabour, Meydok, Iran

## 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 (کریم‌پور و همکاران، ۱۳۹۰) که می‌توان علت آن را در رنگ منحصر بفرد، تراش آسان و تجارت گسترده به دلیل قرار گرفتن ایران در جاده ابریشم دانست (اویسی و همکاران، ۱۳۹۵). در شکل ۱ پراکندگی ذخایر فیروزه در جهان به صورت شماتیک نشان داده شده است.



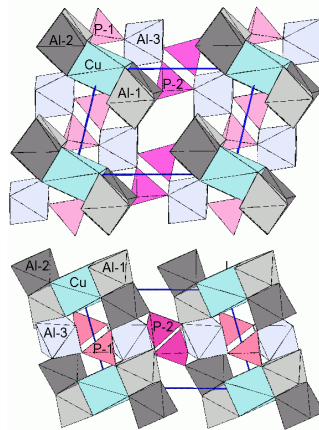
شکل ۱- نقشه پراکندگی ذخایر فیروزه در جهان

در ایران اما معدن فیروزه نیشابور در بخشی از پهنه‌ی البرز شرقی موسوم به پهنه‌ی بینالود در شمال‌شرق ایران (Bauman, A 1983) و در ۵۵ کیلومتری شمال‌غرب شهرستان نیشابور واقع شده‌است و به عنوان شاخص‌ترین معدن گوهرسنگ ایران شهرت جهانی دارد (Spies, O 1983). سابقه‌ی فعالیت این معدن به ۴۳۶۰ سال پیش از میلاد به اثبات رسیده است (گاراژیان و لطفی قرائی ۱۳۹۳). 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 (اویسی و همکاران، ۱۳۹۵). از طرف دیگر معدن مس میدوک در فاصله ۴۲ کیلومتری شمال شرق شهر بابک و ۱۳۲ کیلومتری شمال‌غرب معدن مس سرچشمه قرار گرفته است. فاصله مستقیم آن تا شهر بابک ۲۷ کیلومتر و تا سرچشمه ۸۰ کیلومتر است. منطقه میدوک قسمتی از بخش مس‌خیز استان کرمان است که از نظر زمین‌شناسی می‌توان آن را قسمتی از سیستم کوهزایی آلپ هیمالیا در نظر گرفت (عبادی ۱۳۹۰). در شکل ۲ موقعیت دو معدن مذکور بر روی نقشه ایران مشاهده می‌شود.



شکل ۲- موقعیت جغرافیایی معدن فیروزه نیشابور و معدن میدوک

به طور کلی کانی‌های خانواده فیروزه، فسفات‌های هیدراته هستند با سیستم بلوری تریکلینیک و فرمول اصلی  $AB_6(PO_4)_x(OH)_{2x}(OH)_8 \cdot 4H_2O$  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

در مطالعه گوهرها و سنگ‌های بهادار، علاوه بر اینکه با تست‌های غیرتخریبی و تخصصی گوهرشناسی نظیر پلاریسکوپ، رفرکتومتر و وزن مخصوص؛ از روش‌های نوین دیگری مانند طیف‌سنجی رامان نیز استفاده می‌شود که امروزه از متداول‌ترین روش‌های مطالعه گوهرها می‌باشد. طیف رامان اطلاعاتی را در مورد فرکانس‌های ارتعاش معمولی و ارتعاش مختلف و سطوح ارتعاشات مولکولی را آشکار می‌کند. بنابراین طیف‌سنجی رامان اغلب برای شناسایی گروه‌های اصلی در مولکول‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. فرکانس ارتعاشی از یک گروه اصلی در مواد مختلف اثر یکسان دارد. طیف‌سنجی رامان، مطالعه‌ی نوعی از برهم‌کنش بین نور و ماده است که در آن نور دچار پراکندگی می‌شود (بیزدی، ۱۳۹۲). غالباً فوتون‌هایی که با مولکول‌ها برهم‌کنش می‌کنند، به‌طور الاستیک پراکنده می‌شوند. به این پراکندگی، پراکندگی ریلی گفته می‌شود و فوتون‌های پراکنده شده همان طول موج نور فرودی را دارند. انرژی از دست داده شده ارتباط مستقیمی با گروه عاملی، ساختار مولکولی متصل به آن، نوع اتم‌های مولکول و محیط آن دارد. طیف‌های رامان هر مولکول منحصر به فرد است. از این رو می‌توان از آن مانند اثر انگشت در تشخیص ترکیبات مولکولی روی یک سطح، درون یک مایع یا در هوا استفاده کرد.

### روش مطالعه

در این مطالعه از ۴ نمونه فیروزه کم‌عیار با منشاءهای متفاوت، دو نمونه از معدن فیروزه نیشابور و دو نمونه از معدن میدوک کرمان با مشخصات ظاهری تقریباً یکسان استفاده شد که در جدول زیر مشخصات آن آورده شده است.

جدول ۱- مشخصات نمونه های مورد مطالعه

توضیحات	رنگ	وزن	تصویر نمونه	کد نمونه
نیشابوری	سبز	۱.۳۵۲ gr		NN-107
نیشابوری	سفید مایل به آبی	۰.۹۶۳ gr		NN-108
کرمانی	سفید مایل به سبز	۱.۱۳۲ gr		KN-108
کرمانی	آبی	۱.۰۲۱ gr		KN-111

تاکنون مطالعات 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 مطالعات 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.

مطالعات گوه‌شناسی نمونه‌های مذکور، در آزمایشگاه موسسه توسعه گوه‌شناسی ایران واقع در دانشکده علوم زمین دانشگاه شهید بهشتی انجام شد که شامل مشاهدات چشمی به صورت مسلح و غیر مسلح، مطالعه خواص نوری و چند رنگی، ضریب شکست، مشاهدات میکروسکوپی و وزن مخصوص می‌باشد. مطالعات طیف‌سنجی رامان نیز در آزمایشگاه همین موسسه صورت گرفت که دستگاه مذکور تولید شرکت تکسان (Teksan)، مدل تکرام Takram P50C0R10، طول موج لیزر: ۵۳۲ nm و توان لیزر ۳۰ میلی وات بوده و شرکت فوق از شرکت‌های موفق مرکز رشد دانشگاه شهید بهشتی می‌باشد.

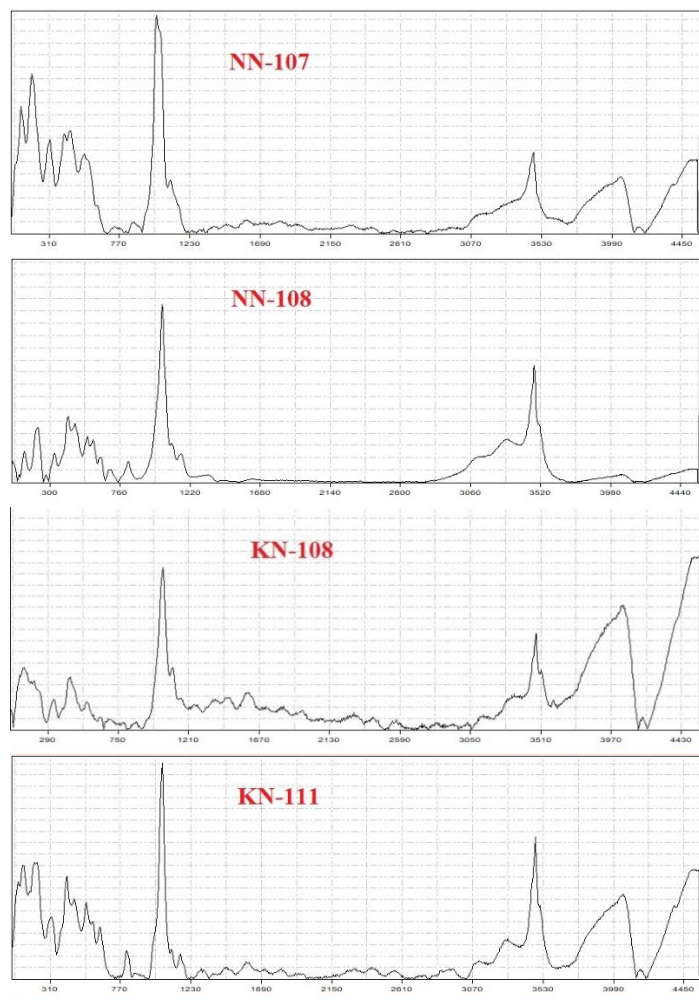
## بحث و نتیجه‌گیری

### مطالعات گوه‌شناسی

در مطالعات گوه‌شناسی نمونه‌های فوق به نتایج قابل توجهی رسیدیم و آن این که هیچ تست استاندارد گوه‌شناسی بر روی نمونه‌های کم‌عیار فیروزه نتیجه درست نمی‌دهد؛ برای مثال جهت مطالعات ضریب شکست با دستگاه رفرکتومتر، مایع مخصوص رفرکتومتر توسط نمونه‌ها جذب می‌شود و در کمتر از یک ثانیه هاله پدید آمده از روی صفحه مندرج دستگاه محو می‌شود و قابلیت خواندن عدد ضریب شکست عملاً وجود ندارد. همچنین در محاسبات وزن مخصوص نیز به نتیجه مشابهی رسیدیم به طوری که هنگام توزین نمونه در آب توسط ترازو بسیار دقیق سه صفر موجود در آزمایشگاه، نمونه‌ها به طور مداوم شروع به جذب آب می‌کردند و این امکان برای ما فراهم نشد تا وزن دقیقی از نمونه‌ها در آب برای محاسبه وزن مخصوص آن‌ها داشته باشیم. لازم به ذکر است که تمامی تست‌های فوق بر روی چند نمونه تصادفی دیگر مورد آزمایش قرار گرفت که نتایج حاصل نیز مانند نمونه‌های اصلی با خطای بسیار زیاد همراه بود.

### مطالعات طیف سنجی رامان

در مقایسه طیف رامان بدست آمده از تجزیه نمونه‌ها می‌توان نتیجه گرفت که طیف‌های حاصل به واحدهای ساختاری سازنده آن یعنی فسفات، آب و هیدروکسیل وابسته است که هر واحد ساختاری ارتعاش مخصوص به خود را دارد (صبافی و دیگران، ۱۳۹۴). طیف‌های حاصل از تجزیه نمونه‌های فوق بر روی بازه  $100\text{ cm}^{-1}$  تا  $4500\text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده پیک‌های متفاوتی می‌باشد. با توجه به شکل‌های زیر که نشان دهنده طیف نمونه‌های مورد مطالعه می‌باشد، اولین پیک حاصل در محدوده  $900\text{ cm}^{-1}$  تا  $1100\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود. این محدوده نشان‌دهنده باندهای کششی فسفات است (Frost and Reddy, 2006) و همانطور که تصاویر گویای مطلب می‌باشد، طیف‌های رامان تمامی نمونه‌های مورد مطالعه این پیک را با اختلاف کمی از هم نشان می‌دهند. در محدوده باندهای  $2600\text{ cm}^{-1}$  تا  $3800\text{ cm}^{-1}$  پیک‌های حاصل ناشی از ارتعاش کششی بنیان‌های هیدروکسیل و آب می‌باشد (Black et al., 2006). برای بررسی دقیق‌تر، محدوده را کوچکتر در نظر می‌گیریم؛ به این صورت که پیک‌های  $3400\text{ cm}^{-1}$  تا  $3600\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوندهای کششی مولکول‌های آب است و دو نوع پیک مشاهده شده نشان از دو منشاء متفاوت آب در تشکیل فیروزه دارد. پیک دوم در نمونه NN-107 به سختی مشاهده می‌شود.



شکل ۴-طیف رامان نمونه‌های مورد مطالعه

طیف‌های رامان بدست آمده از چهار نمونه مورد مطالعه در باندهای  $900\text{cm}^{-1}$  تا  $4500\text{cm}^{-1}$  بسیار مشابه بوده اما تفاوت قوی در باندهای  $100\text{cm}^{-1}$  تا  $900\text{cm}^{-1}$  قابل مشاهده است، که ممکن است به علت تفاوت در میزان سیلیس و یا به علت جانشینی  $\text{Fe}^{3+}$  به جای  $\text{Al}^{3+}$  در کالکوسیدریت یا همان فیروزه سبز رنگ باشد.

### نتیجه‌گیری

با توجه به این که فیروزه گوهری متخلخل به حساب می‌آید و این تخلخل با میزان کیفیت گوهری آن نسبت مستقیم دارد، می‌توان عدم نتیجه‌گیری درست در زمینه تست‌های گوهرشناسی را به خاطر کم‌عیار بودن نمونه‌های مورد مطالعه دانست چراکه میزان تخلخل بسیار بالای آنها موجب جذب مایع مخصوص رفرکتومتر و جذب آب هنگام توزین در زمان محاسبه وزن مخصوص شده‌است. همچنین طیف سنجی این نمونه‌ها نشان داد که طیف رامان با ساختار داخلی کانی‌ها و سنگ‌ها ارتباط مستقیم دارد. در این نوشتار با مقایسه طیف‌های حاصل از نمونه‌های مورد مطالعه نشان داده شد که علی‌رغم شباهت‌های ظاهری بین آنها، تفاوت‌های ظریفی در طیف رامان آنها قابل مشاهده هست که می‌تواند در منشاء شناسی فیروزه نقش بسزایی داشته باشد. محدوده طیف  $100\text{cm}^{-1}$  تا  $500\text{cm}^{-1}$  نشان دهنده میزان آهن، آلومینیوم و مس بوده که بیشترین تفاوت در طیف‌های حاصل در همین محدوده می‌باشد. نمونه‌های NN-107 به رنگ سبز و

KN-111 به رنگ آبی در این محدوده شدیدترین پیکها را نشان می‌دهد لذا می‌توان اینگونه برداشت کرد که این تفاوت در نتیجه جایگزینی عناصر بوجود آمده است که جابه‌جایی باندها به طرف طول موج‌های کمتر را به همراه دارد. تجزیه طیف رامان می‌تواند یک روش مناسب برای تشخیص انواع فیروزه‌ها باشد.

## منابع فارسی

کریم‌پور، م؛ ملکزاده شفاوردی، آ؛ اسفندیارپور، ا؛ محمدنژاد، ح؛ (۱۳۹۰). معدن فیروزه نیشابور: نخستین کنای سازی مس- طلا- اورانیم- عناصر نادر خاکی سبک نوع IOCG در ایران. نشریه زمین‌شناسی اقتصادی، سال سوم، شماره دوم، صص ۱۹۳-۲۱۶.

اویسی مسعود، محمد یزدی و منصور قربانی، ۱۳۹۵، معدنکاری فیروزه نیشابور در ایران قدیم، فصلنامه جغرافیا، جلد ۱۶، شماره ۵۱، صص ۸۷-۱۰۰.

اویسی مسعود، محمد یزدی و منصور قربانی، ۱۳۹۵، مقایسه درجه بندی فیروزه در ایران قدیم و دوران معاصر، سی و پنجمین گردهمایی علوم زمین. صص ۳۱۰۳-۳۱۱۲.

گاراژیان، ع، عمران، لطفی، & فرزانه. (۲۰۱۴). باستان‌شناسی فیروزه: انسان، سنگ و رنگ. پژوهش‌های انسان‌شناسی ایران، ۴(۲)، ۱۰۵-۱۲۴.

یزدی م، ۱۳۹۲، روش‌های تجزیه نمونه‌های ژئوشیمیایی، انتشارات جهاد دانشگاهی شهید بهشتی، ۱۸۲ص.

صباغی، ح؛ فرح بخش، ا؛ اسلام کیش، ت؛ (۱۳۹۴). تفکیک رنگی فیروزه و تعیین مهمترین پارامتر آن با آنالیزهای XRD، XRF و طیف‌سنجی FT-IR؛ مطالعه موردی معدن فیروزه نیشابور. همایش ملی علوم زمین‌شناسی و معدن با نگرشی بر دریاچه ارومیه، ایران، ارومیه.

## References

- Bauman, A., Spes, O., & Lensch, G. (1983). Strontium isotopic composition of post-ophiolitic tertiary volcanics between Kashmar, Sabzevar and Quchan INE Iran.
- Spies, O., Lensch, G., & Mihem, A. (1983). Chemistry of the post-ophiolitic Tertiary volcanism between Sabzevar and Quchan/NE Iran. Geodynamic Project (Geotraverse) in Iran, final report. Geological Survey of Iran, 53.
- Frost, R. L., Reddy, B. J., Martens, W. N., & Weier, M. (2006). The molecular structure of the phosphate mineral turquoise—a Raman spectroscopic study. *Journal of Molecular Structure*, 788(1-3), 224-231.
- Black, L., Breen, C., Yarwood, J., Deng, C. S., Phipps, J., & Maitland, G. (2006). Hydration of tricalcium aluminate (C 3 A) in the presence and absence of gypsum—studied by Raman spectroscopy and X-ray diffraction. *Journal of Materials Chemistry*, 16(13), 1263-1272.