



۱۶ و ۱۷ بهمن
۱۳۹۸
دانشگاه
بیجند

بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران

۲۷مین همایش



تفکیک انواع فیروزه نیشابور بر اساس رنگ و بررسی روند عناصر به روش ICP-MS

راحیل استیری^{۱*}، مرتضی رزم‌آرا^۲، زهرا مختاری^۳

^{۱*} دانشجوی کارشناسی ارشد زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

Rahil.estiry@gmail.com

^۲ گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

Razmara.um.ac.ir

^۳ گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه نیشابور، نیشابور، ایران

Zahra.mokhtari@neyshabur.ac.ir

چکیده

معدن فیروزه نیشابور در بخشی از پهنه البرز شرقی موسوم به پهنه بینالود در شمال شرق ایران قرار گرفته است. کانی فیروزه یکی از قدیمی‌ترین جواهرات شناخته شده در دنیا است و معدن فیروزه نیشابور، به دلیل دارا بودن فیروزه‌هایی با رنگ آبی آسمانی زیبا، مشهورترین معدن فیروزه جهان است. در این پژوهش انواع فیروزه از معدن نیشابور را از لحاظ طیف رنگی و ساختار شیمیایی مورد بررسی قرار داده‌ایم. عامل موثر در کیفیت فیروزه، رنگ مرغوب آن است. علاوه بر رنگ، سایر خواص فیزیکی فیروزه از جمله، سیستم تریکلینیک، سختی ۶-۵، وزن مخصوص ۲٫۸-۲٫۶، شکستگی صدفی و نامنظم، نداشتن رخ و رنگ خاکه سفید با خطوط سیاه و قهوه‌ای، در تشخیص کانی فیروزه از کانی‌های مشابه عاملی موثر است. برای تعیین میزان عناصر، از آنالیز شیمیایی به روش ICP-MS استفاده کرده‌ایم، که در این روش چندین عنصر همزمان به صورت نیمه کمی قابل آنالیز می‌باشند. نتایج بدست آمده، بیانگر فراوانی عناصر Cu, Al, P, Zn, La, Ce در فیروزه‌های آبی نسبت به فیروزه‌های سبز رنگ است. از طرفی Fe ماکزیمم فراوانی را در فیروزه‌های سبز نشان می‌دهد، در نتیجه می‌توان این عنصر را عامل رنگ سبز در فیروزه دانست. بدین ترتیب، میزان فراوانی عناصر در انواع فیروزه، مرغوبیت و عدم مرغوبیت این گوهر با ارزش را برای ما آشکار می‌سازد.

کلیدواژه‌ها: نیشابور، معدن فیروزه، آنالیز شیمیایی، طیف رنگی



Neyshabur Turquoise Types Separation Based on Color and Evaluation of Element Trend by ICP-MS Method

Rahil Estiri^{1*}, Morteza Razmara², Zahra Mokhtari³

1. M.Sc. student of Geology, Faculty of science, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran
2. Department of Geology, Faculty of science, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran
3. Department of Geology, Faculty of science, Neyshabour University, Neyshabour, Iran

Abstract

Neyshabur Turquoise mine is located in a part of the eastern Alborz zone called Binalood zone in northeast of Iran. Turquoise is one of the oldest known jewelry in the world and the Turquoise mine of Neyshabur, because of the beautiful Turquoises blue sky, the most famous Turquoise mine in the world. In this study, we investigated the Turquoise types of the Neyshabur mine in terms of color spectrum and chemical structure. An effective factor in the quality of Turquoise is its excellent color. In addition to color, other physical properties including Turquoise, triclinic system, hardness 6-5, specific gravity 2.8- 2.6, shell and irregular fracture, no cleavage and white soil color with black and brown lines, it is effective in distinguishing Turquoise from similar minerals. We used chemical analysis by ICP-MS to determine the amount of elements, in this method, several elements are simultaneously semi-quantifiable. The results show that Cu, Al, P, Zn, La, Ce are more abundant in aquatic Turquoise than green Turquoise. On the other hand, Fe shows the highest abundance in green turquoise, so it can be considered as a factor in green Turquoise. As such, the abundance of elements in the turquoise, high quality and low quality elements of this precious gem reveals to us.

Keywords: Neyshabur, Turquoise mine, Chemical analysis, Color spectrum

۱- مقدمه

معدن فیروزه نیشابور در بخشی از پهنه البرز شرقی موسوم به پهنه بینالود در شمال شرق ایران قرار گرفته است. فیروزه یک کانی ثانویه کمیاب از گروه فسفات‌ها و یک نوع ترکیب پیچیده هیدروفسفات مس و آلومینیم است که در نتیجه تجزیه و تخریب سنگ‌های دارای سیلیکات و فسفات آلومینیم واجد سولفور مس در طبیعت بوجود می‌آید. کانی فیروزه با ترکیب شیمیایی $Cu Al_5(Po_4)_4(OH)_8.4H_2O$ ، یکی از قدیمی‌ترین جواهرات شناخته شده است و معدن فیروزه نیشابور، به دلیل دارا بودن فیروزه‌هایی با رنگ آبی آسمانی زیبا، مشهورترین معدن فیروزه جهان است. جایگاه فعلی فیروزه در ایران، بیش از هر چیز، متوجه سابقه چندین هزارساله اکتشاف و تجارت آن است. فیروزه از نظر رنگ دارای طیف وسیعی است. این طیف شامل رنگ‌های آبی خیلی روشن تا آبی تیره، سبز روشن تا سبز تیره و سبز- آبی روشن تا سبز- آبی تیره می‌باشد. سایر خواص فیزیکی فیروزه، که در مطالعه نمونه دستی و میکروسکوپی این کانی به ما کمک می‌کند در جدول شماره ۱ به اختصار بیان شده است (Webster., 1975). در پژوهش حاضر، سعی بر آن شده که از بین ۱۶ نمونه رنگی با



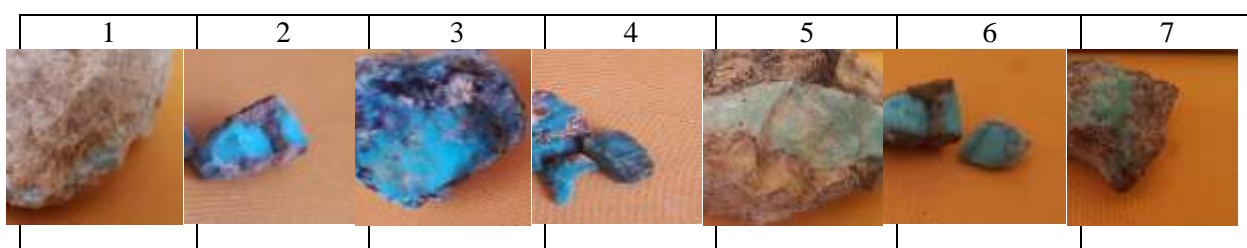
طیف رنگی آبی تا سبز، ۷ نمونه از لحاظ تغییر رنگ و خصوصیات فیزیکی و از بین آنها ۴ نمونه جهت انجام آنالیز شیمیایی انتخاب و مورد بررسی قرار گرفته‌اند. آنالیز ژئوشیمیایی انجام شده بر روی این چهار نمونه، به روش ICP-MS بوده، که در این روش چندین عنصر همزمان به صورت نیمه کمی قابل آنالیز می‌باشند. همچنین از دیگر مزایای این روش این است که، این دستگاه حد آشکارسازی بسیار خوب، عدم نیاز به نمونه‌های رسانا و قدرت تفکیک مکانی قابل قبول، آماده‌سازی ساده نمونه و توانایی آنالیز سریع را دارد، از طرفی این روش برای تعیین عناصر کمیاب در کانی‌ها و شیشه‌ها مناسب می‌باشد (رزم آرا، ۱۳۸۴).

۲- مواد و روش‌ها

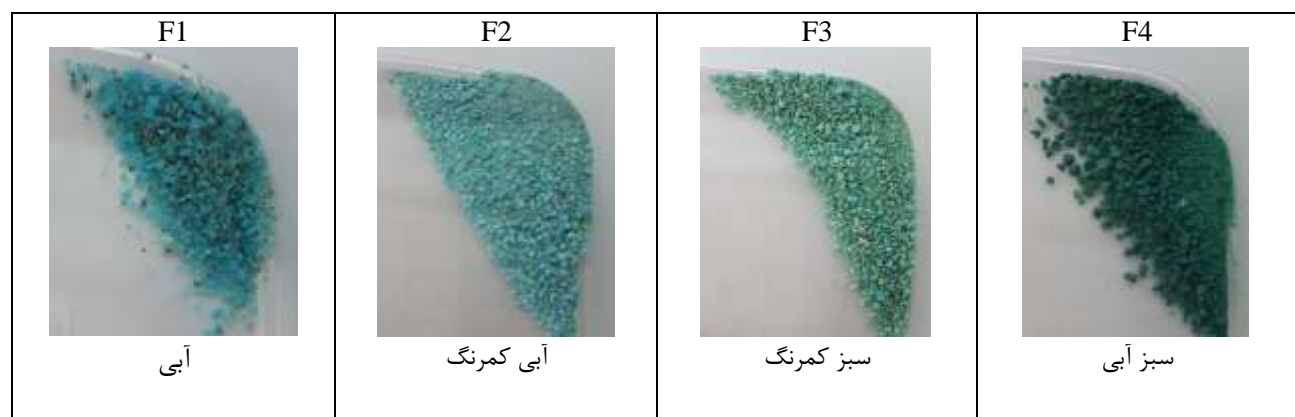
در ابتدا ۷ نمونه از فیروزه‌های معدن نیشابور را که از این معدن جمع‌آوری شده است، بر اساس تفاوت رنگ‌های مشاهده شده مطابق (شکل ۱)، از آبی تا سبز جدا نموده‌ایم. سپس از بین آنها چهار نمونه جهت انجام آنالیز ژئوشیمیایی ICP جدا شده‌اند. این چهار نمونه فیروزه را جداگانه خرد کرده و زیر میکروسکوپ بیناکولار از آلودگی‌ها و ناخالصی‌ها که بیشتر محتوای اکسید آهن بود جداسازی گردید. در مرحله بعد نمونه‌ها ابتدا بوسیله آب مقطر و سپس با محلول استون مجدداً شستشو داده شد و پس از خشک شدن، نمونه‌ها با هاون آگاتی سائیده شد و هر کدام از نمونه‌ها را جداگانه در قوطی‌های مخصوص نمونه قرار داده و آنالیز ICP در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه فردوسی مشهد انجام شد (شکل ۲). هدف از انجام این آزمایش در ابتدا فراوانی در تعداد رنگ انواع فیروزه‌های معدن نیشابور با استفاده از مطالعات میکروسکوپی و نمونه دستی و نیز بررسی تغییر روند میزان عناصر اصلی و فرعی سازنده فیروزه در چهار رنگ مختلف می‌باشد.

ترکیب شیمیایی	$Cu Al_5(Po_4)_4(OH)_8 \cdot 4H_2O$	سختی	۵-۶
رنگ	آبی تیره، آبی، سبز مایل به آبی، سبز، سبز تیره، سفید	وزن مخصوص	۲/۶-۲/۸
چند رنگی	ندارد	سیستم بلوری	تریکلینیک
شفافیت	مات	شکستگی	صدفی شکل و نامنظم
خط اثر	سفید همراه با نقاط قهوه‌ای و سیاه	ضریب شکست	۱/۶۵ - ۱/۶۱
رخ	ندارد	شکست دوگانه	۰/۰۴
پراکندگی نور	ندارد	فلورسانس	سبز، زرد و آبی روشن

جدول ۱- خصوصیات فیزیکی کانی فیروزه (Webster., 1975)



شکل ۱- تغییر رنگ فیروزه‌های نیشابور از آبی کم رنگ تا سبز پررنگ



شکل ۲- نمونه‌های پودر شده فیروزه جهت انجام آنالیز ICP

۳- بحث

به‌طور کلی تقسیم‌بندی‌های مختلفی برای فیروزه می‌توان در نظر گرفت. مبنای این تقسیم‌بندی می‌تواند رنگ، خواص فیزیکی، نحوه استخراج، کیفیت و ارزش سنگ خام فیروزه، نوع و شکل فیروزه تراشیده، معدنی که فیروزه از آن استخراج شده و نوع ذخیره فیروزه باشد. معدن فیروزه نیشابور حاوی انواع فیروزه با کیفیت‌های مختلف است. اگر مبنای تقسیم‌بندی را رنگ در نظر بگیریم، مرغوب‌ترین آنها به رنگ آبی و نامرغوب‌ترین نوع، فیروزه سفید یا چغاله می‌باشد که سختی بسیار پایینی دارد و فاقد ارزش می‌باشد. رنگ فیروزه معمولاً بین سبز تا آبی متغیر است. تبدیل رنگ آبی به سبز به مرور زمان می‌تواند به علت از دست دادن آب آن باشد. در حرارت ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد، رنگ آبی آسمانی فیروزه به رنگ سبز مات تبدیل می‌شود. تغییر رنگ در نگین فیروزه در نتیجه تابش نور آفتاب، تبخیر آب طبیعی موجود در فیروزه و یا حتی در اثر مواد شیمیایی موجود در لوازم آرایشی نیز به وجود می‌آید (O,Donoghue., 2006). در این پژوهش برای تعیین ترکیب شیمیایی انواع فیروزه، چهار نمونه از فیروزه‌های این معدن، به رنگ‌های آبی، آبی مایل به سفید، سبز کم‌رنگ و سبز مایل به آبی، به روش ICP-MS تجزیه شدند. نتایج مربوط به این آنالیز بر حسب ppm در جدول زیر آورده شده است.



شماره نمونه	F1 فیروزه آبی	F2 فیروزه آبی مایل به سفید	F4 فیروزه سبز مایل به آبی	F3 فیروزه سبز کم‌رنگ
Fe	5775	18643	31916	50979
Cu	65738	58247	70440	56883
Al	175927	163715	158082	4536
P	175927	111747	109745	37602
Zn	1322	763	239	503
As	21	136	<1	<1
Mo	<1	<1	5	35
Co	25	12	4	8
Li	9	288	63	5
Pb	<1	7	4	1
Au	<1	<1	<1	<1
Ag	1	<1	<1	<1
Th	1	<1	45	<1
Nb	6	17	2	3
La	18	13	<1	10
Ce	43	39	50	22

جدول ۲- آنالیز شیمیایی کانی فیروزه به روش ICP-MS بر حسب ppm

به طور کلی کانی‌های گروه فیروزه دارای ترکیب شیمیایی $AB_6(PO_4)_xPO_3(OH)_{2-x}(OH)8.4H_2O$ می‌باشند. عناصر $Ca^{+2}, Cu^{+2}, Fe^{+2}, Zn^{+2}$ در جایگاه A و عناصر Cr, Al, Fe^{+3} در جایگاه B می‌توانند جایگزین یکدیگر شوند (King, 2002). در کانی فیروزه، Cu, Al, P اعضای اصلی تشکیل دهنده می‌باشند و بعضی از عناصر نیز به صورت فرعی جایگزین مس‌شوند که مهم‌ترین آنها Fe می‌باشد. همان‌طور که در جدول شماره ۲ مشاهده می‌کنید Cu در محدوده فیروزه آبی فراوانی بیشتری نشان می‌دهد ولی با ورود به محدوده فیروزه سبز این مقدار افت می‌کند. بنابراین می‌توان Cu را یک عامل تاثیرگذار در رنگ آبی فیروزه دانست. تأثیر عنصر مس بر رنگ آبی فیروزه توسط طیف سنجی نیز به اثبات رسیده است (Reddy et al 2006). بر خلاف Cu، Fe ماکزیمم فراوانی را در فیروزه‌های سبز نشان می‌دهد، در نتیجه می‌توان این عنصر را عامل رنگ سبز در فیروزه دانست. Fe^{+3} می‌تواند جانشین Al شود (Reddy et al 2006). زمانی که Fe^{+3} وارد ساختار فیروزه می‌شود، رنگ فیروزه به طرف سبز تغییر می‌کند. از طرفی Al کاهش قابل ملاحظه‌ای را در فیروزه‌های سبز نسبت به فیروزه‌های آبی نشان می‌دهد که دلیل این کاهش جایگزینی Fe^{+3} به جای Al است. همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، از بین عناصر جزئی، عنصر Zn را در محدوده فیروزه‌های آبی با فراوانی بیشتری نسبت به فیروزه‌های سبز داریم. بر اساس ترکیب شیمیایی کانی‌های گروه فیروزه، مس و روی می‌توانند در کنار یکدیگر و در یک جایگاه قرار گیرند بنابراین، امکان جایگزینی این عناصر با یکدیگر وجود دارد. در مالزی در منطقه Pahag نسبت Cu/Zn در فیروزه‌های آبی و سبز را



محاسبه و بر اساس آن فیروزه‌ها را دسته بندی کرده‌اند (Murthy1989). در آنالیز انجام شده این نسبت را برای ۳ رنگ از فیروزه‌های معدن نیشابور نیز آورده‌ایم که به نتیجه‌ای مشابه دست یافته‌ایم. اعداد محاسبه شده از این نسبت، بر حسب درصد در جدول شماره ۳ مشاهده می‌شود.

شماره نمونه	Cu	Zn	Cu/Zn
F1 فیروزه آبی	6.573	0.132	50.53
F2 فیروزه آبی مایل به سفید	5.824	0.076	83.14
F3 فیروزه سبز کمرنگ	5.688	0.050	113.6

جدول ۳- مقادیر Cu و Zn بر حسب درصد و نسبت Cu/Zn فیروزه‌های نیشابور

نتایج حاصل از این نسبت نشان می‌دهد که فیروزه سبز نسبت Cu/Zn بیشتری به فیروزه آبی رنگ دارد. این نسبت به حضور بالای Zn در فیروزه‌های آبی اشاره می‌کند. در فیروزه، روی جانشین مس می‌شود و به دلیل فراوانی عنصر مس در فیروزه‌های آبی، میزان روی نیز در این فیروزه‌ها نسبت به فیروزه‌های سبز افزایش یافته و باعث کوچک‌تر شدن نسبت Cu/Zn می‌شود. دیگر عنصر اصلی کانی فیروزه P می‌باشد. در P نیز از رنگ آبی فیروزه به سمت سبز کاهش قابل ملاحظه‌ای را در این عنصر مشاهده می‌کنیم. در بین عناصر کمیاب خاکی که در آنالیز انجام شده، La و Ce از گروه LREE ها داریم. در این دو عنصر نیز کاهش میزان آنها را از آبی به سمت سبز داریم. به عبارتی این عناصر در فیروزه‌های مرغوب فراوانی بیشتری نسبت به فیروزه‌هایی با ارزش کمتر دارند.

۴- نتیجه گیری

با توجه به مطالعات انجام شده در منطقه معدن فیروزه نیشابور و بررسی عناصر تشکیل دهنده این گوهرسنگ با ارزش، به روش ICP-MS، مس را عامل مؤثر در رنگ آبی فیروزه و آهن را عامل تاثیرگذار در تغییر رنگ فیروزه از آبی به سبز دانست. Cu, Al, P, Zn, La, Ce عناصری هستند که در میزان فراوانی آنها در ساختار فیروزه، منجر به بهبود کیفیت فیروزه و داشتن رنگ مرغوب این کانی هستیم. همچنین نسب Cu/Zn نیز که در کانی فیروزه می‌توانند در یک جایگاه و در کنار هم قرار گیرند، بیان‌گر فراوانی میزان Zn در رنگ آبی فیروزه است، در نتیجه این نسبت در فیروزه‌های آبی نسبت به فیروزه‌های سبز درصد پایین‌تری را نشان می‌دهد. همچنین Fe ماکزیمم فراوانی را در فیروزه‌های سبز نشان می‌دهد، در نتیجه می‌توان این عنصر را عامل رنگ سبز در فیروزه دانست. از طرفی امروزه دستیابی به اطلاعات مربوط به عناصر نادر خاکی، زمین‌شناسان را در جهت رسیدن به اکتشافات جدید یاری می‌نماید. همان‌طور که اشاره شد دو عنصر لانتان و سریم از خانواده عناصر نادر خاکی سبک میزان فراوانی بیشتری در رنگ آبی فیروزه نسب به سبز نشان می‌دهند.



۵- تقدیر و تشکر

ضمن سپاس بیکران خداوند، بر خود لازم می‌دانم از زحمات اساتید ارجمند سپاسگذاری نمایم و آرزو دارم خداوند به من آن توان کرامت کند که اندیشه‌ام را والاتر از حقارت‌های روزانه زندگی نگاه دارم. از استاد راهنمای ارجمندم جناب آقای دکتر رزم آرا سپاسگذارم که با هوش و درایت علمی، سخت‌کوشی و پژوهش را در عمل به من آموختند. از استاد مشاور دلسوز و مهربانم سرکار خانم دکتر مختاری، که با تواضع علمی و راهنمایی‌های خردمندانه همواره همراه بنده بوده‌اند. از سرکار خانم طلایی در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه فردوسی کمال تشکر را برای همکاری و آمادی سازی بموقع نمونه‌ها دارم. از خانواده عزیزم بسیار ممنون و متشکرم که همواره پشتیبان و همراه اینجانب هستند. همچنین از دانشگاه بیرجند سپاسگذارم که در جهت برگزاری ۲۷مین همایش بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران در دانشگاه بیرجند شرایط را برای علاقه‌مندان و پژوهشگران فراهم نموده‌اند.

۶- مراجع

- ۱- تقی پور، ن.، خدابنده لو، پ.، ۱۳۹۳. ویژگی‌های ژئوشیمیایی فیروزه معادن نیشابور و باغوی دامغان. اولین همایش ملی گوهرشناسی- بلورشناسی ایران، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران
- ۲- دهنوی، ن.، ۱۳۸۸. پترولوژی و ژئوشیمی سنگ‌های آذرین منطقه شهر فیروزه (غرب نیشابور) و کانه زایی وابسته به آنها، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شاهرود، ۱۷۸ صفحه.
- ۳- رزم آرا، م.، ۱۳۸۴. مبانی و کاربرد میکروسکوپ‌های الکترونی و روش‌های آنالیز پیشرفته، انتشارات دانشگاه فردوسی مشهد، ۳۴۷ صفحه.
- ۴- گاراژیان، ع.، قرائی، ف.، ۱۳۹۴. فیروزه و فرهنگ، انتشارات حکمت کلمه، ۱۴۴ صفحه

Refrence

- 5-King, J. R. (2002). "Minerals explained 36." *Geology Today*, Vol. 18, No. 3.
- 6-Murthy, N. K. (1989). "The occurrence of turquoise and faustite in Tras, Pahang." *Geol. Soc. Malasia.*, pp. 147-156.
- 7- O,Donoghue, M. ed., 2006. *Gems*. Taylor & Francis.
- 8-Reddy, B.J., Frost, R.L., Weir, M.L., and Martens, W.N., (2006). "Ultraviolet- visible, near infrared and mid infrared reflectance spectroscopy of turquoise". *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 14,241-250
- 9- Webster, R., 1975. *Gems, Their Sources and Identification*, London, Butterworth & Co. Ltd.