



ویژگی‌های اپتیکی و شیمی کانی فلوئوریت‌های رنگین از معادن استان مازندران و علل رنگبندی آنها

عبدالحليم مختومی^۱، بهنام شفیعی بافتی^{*}^۱، رحیم لطفی اوریمی^۲

۱- گروه زمین‌شناسی، دانشگاه گلستان، گرگان، ایران

۲- گروه فیزیک دانشگاه گلستان، گرگان، ایران

(دریافت مقاله: ۹۷/۱۲/۲۸، نسخه نهایی: ۹۸/۴/۵)

چکیده: فلوئوریت‌های رنگین و بی‌رنگ از معادن استان مازندران به منظور دستیابی به علل رنگبندی آنها به روش‌های طیف‌سنجی، پرتودهی گاما، گرمادهی و تجزیه شیمیایی بررسی شدند. همه فلوئوریت‌ها در ناحیه فرابینفس جذب نشان دادند اما در بخش مرئی، فلوئوریت بنفس پررنگ حدود ۵۶۰ نانومتر و فلوئوریت قهوه‌ای پررنگ حدود ۴۳۳ نانومتر دارای نوار جذبی پهن بودند و انواع بی‌رنگ و سفید نوار جذبی نداشتند. پرتودهی فلوئوریت بی‌رنگ اولیه با پرتوی گاما افزون بر رنگین نمودن آنها، موجب ایجاد نوار جذبی در طیف سفید نوار جذبی نداشتند. گرمادهی فلوئوریت‌های بنفس پررنگ موجب کاهش رنگ به صورتی کمرنگ و فلوئوریت بنفس کمرنگ به بی‌رنگ گردید. از نظر شیمیایی، فلوئوریت قهوه‌ای پررنگ و بنفس پررنگ از بیشترین مقدار (۱) مجموع غلظت عناصر خاکی نادر (حدود $\Sigma\text{REEs}=20 \text{ ppm}$)، Y (۹ ppm) برای فلوئوریت قهوه‌ای و $3/5 \text{ ppm}$ برای فلوئوریت بنفس) و (۲) مجموع غلظت عناصر رادیواکتیو U و Th (۲/۸ ppm) برای فلوئوریت قهوه‌ای و $7/9 \text{ ppm}$ برای فلوئوریت بنفس) برخوردار بودند. برایه این پژوهش، ناراستی‌های شبکه‌ای در ساختار فلوئوریت ناشی از واپاشی پرتوزاد اورانیوم و توریوم که مراکز رنگ را در شبکه بلوری فلوئوریت سبب می‌شوند به عنوان مهمترین عامل ایجاد رنگ در فلوئوریت‌های مورد بررسی معرفی شدند که با آزمایش‌های پرتودهی گاما و گرمادهی تأیید شد.

واژه‌های کلیدی: فلوئوریت، رنگبندی، طیف جذبی، شیمی کانی.

مقدمه

[۲]. به نظر می‌رسد که نظریه به نسبت جدید مراکز رنگ (مراکز R, M, F) در ارتباط با رنگ فلوئوریت‌ها در بین پژوهشگران پرطرفدارترین نظریه باشد [۳، ۲]. بررسی‌های اپتیکی متعدد بر فلوئوریت‌های طبیعی دارای رنگ‌های مختلف و یا بر فلوئوریت‌های رنگین مصنوعی با روش‌های طیف‌سنجی نوری نشان داده است که این فلوئوریت‌ها در گستره طول موج‌های مرئی نور طیف جذب، عبور، نشر و چگالی اپتیکی متفاوتی را به نمایش می‌گذارند و بر پایه طیف‌جذبی نوری، در مورد رنگ‌های متنوع فلوئوریت به نتایج زیر رسیده‌اند [۶-۴]:- رنگ ناشی از وجود مراکز الکترونی و انباست آنها در بلورهای خالص مانند رنگ بنفس و آبی [۷]، ۲-رنگ ناشی از جذب

تنوع رنگی فلوئوریت‌ها از گذشته‌های دور موضوع بررسی‌های بلورشناسی، کانی‌شناسی، فیزیک و علوم وابسته بوده است و در مورد علت پیدایش رنگ‌های مختلف نظریه‌های متعددی مطرح شده است. مهمترین نظریه‌ها به حضور ناخالصی‌ها در فلوئوریت اشاره داشته است که اغلب جانشین کلسیم در ساختار فلوئوریت می‌شوند و از مهمترین آنها می‌توان به عناصر خاکی نادر اشاره کرد [۱]. بمباران رادیواکتیو در نتیجه واپاشی پرتوزای اورانیوم (U) و توریوم (Th) در فلوئوریت و ایجاد ناراستی‌های ساختاری در شبکه بلوری فلوئوریت از دیگر نظریه‌های مطرح شده در زمینه رنگبندی فلوئوریت‌هاست

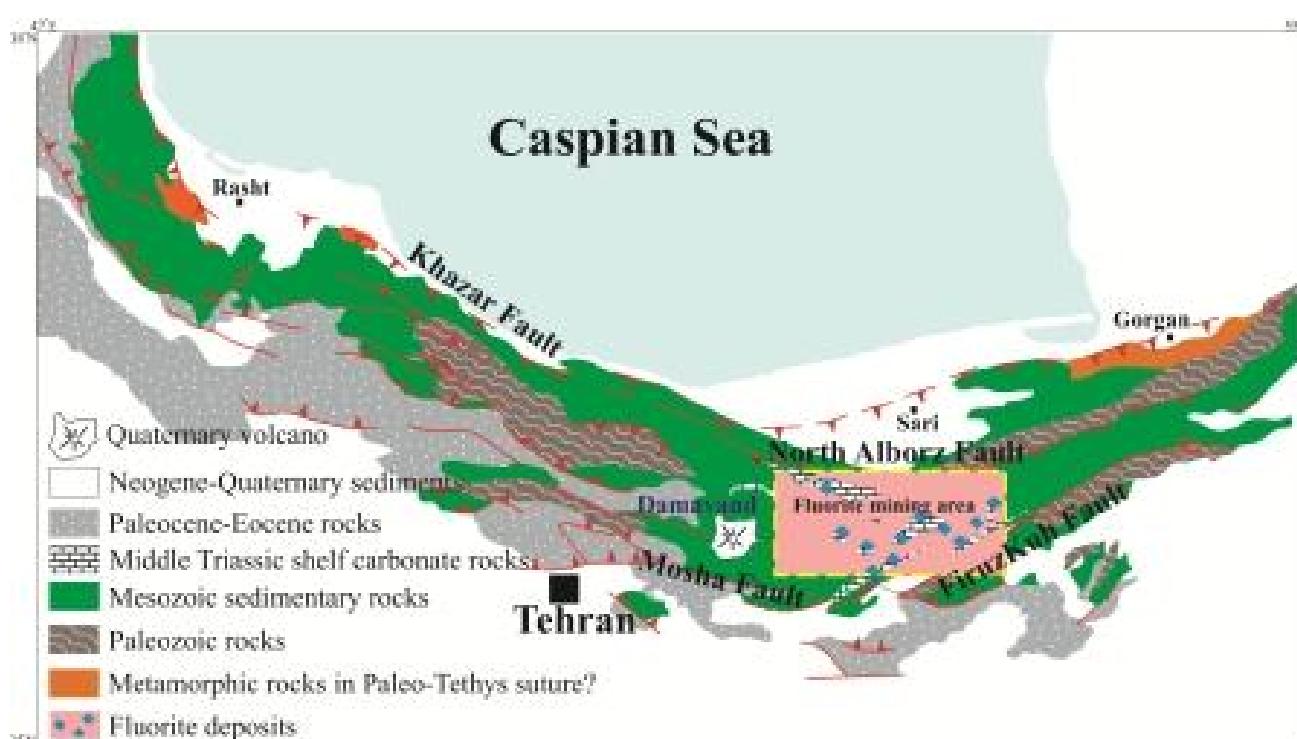
*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۱۷۳۲۲۴۵۸۸۲، نمایر: ۰۱۷۳۲۲۴۵۹۶۷، پست الکترونیکی: b.shafiei@gu.ac.ir

فلوئوریت‌ها و مشخصه‌های اپتیکی آنها، ارتباط بین رنگ‌بندی فلوئوریت‌ها و ناخالصی‌های شیمیایی موجود در ساختار آنها و ناراستی‌های شبکه‌ای ناشی از واپاشی پرتوزاد عناصر رادیواکتیو و علل احتمالی رنگ‌بندی فلوئوریت‌ها بررسی شده است.

روش پژوهش

برای انجام این پژوهش، تعداد ۲۰ نمونه از فلوئوریت‌های رنگین با رنگ‌های سفید، بنفش تیره، بنفش کم رنگ، قهوه‌ای کمرنگ، قهوه‌ای پررنگ و فلوئوریت بی‌رنگ و شفاف، از معادن فلوئوریت پاچی-میانا، کمرپشت و اراء در بخش مرکزی کوهزاد البرز در شرق استان مازندران برداشت شد (شکل ۱). به منظور طیف‌سنجی جذبی نمونه‌ها در گستره طول موج‌های فرابنفش - مرئی و نشری، در مجموع تعداد ۶ نمونه فلوئوریت خالص به رنگ‌های بنفش پررنگ، بنفش کمرنگ، قهوه‌ای پررنگ، قهوه‌ای کمرنگ، سفیدرنگ و بی‌رنگ به دقت و با استفاده از میکروسکوب دو چشمی انتخاب شدند (شکل ۲). نمونه‌های خالص از فلوئوریت‌های رنگین و بی‌رنگ برداشت شده، پس از برش، سایش، صیقل و ریز صیقل، به صورت تیغه‌هایی با ضخامت حدود ۲ میلیمتر زیر میکروسکوب بررسی شدند.

کلسیم کلریدی مانند رنگ سبز، بنفش، آبی و ۳-رنگ ناشی از وجود هر دو پدیده جذب یون‌های ناخالصی و وجود حفره‌های الکترونی جفت نشده در فلوئوریت‌های زرد و قهوه‌ای. مراکز رنگ در فلوئوریت‌ها که مکان جذب نور در بلور هستند در واقع مراکز میکرونی یا نانومتری الکترون‌های گرفتار در بلور یا در نقایص موجود در آن هستند که معمولاً با ناخالصی‌های شیمیایی مانند عناصر خاکی نادر و سدیم و یا در اثر تابش پرتوهای پرتوی UV و X ایجاد می‌شوند [۷]. دو مرکز F کنار هم در یک بلور یک مرکز M و سه مرکز F در کنار هم یک مرکز R را ایجاد می‌کنند که این مراکز اغلب به‌وسیله ویژگی‌های اپتیکی مجزایی مشخص می‌شوند [۸]. معادن فلوئوریت در استان مازندران دارای فلوئوریت‌هایی با رنگ‌های متنوع شامل بنفش تیره، بنفش، بی‌رنگ، زرد-قهوه‌ای، سفید، نباتی و بی‌رنگ است که تا کنون تنوع رنگی و دلایل رنگ‌بندی آنها بررسی نشده است. در این پژوهش بر پایه نتایج آزمایش‌های فیزیکی، شیمیایی و زمین‌شناسی، رنگ‌بندی فلوئوریت‌ها و مسائل مهمی چون تفاوت‌ها و شباهت‌های اپتیکی بلورهای فلوئوریت با رنگ‌های مختلف، ارتباط بین رنگ



شکل ۱ موقعیت ناحیه معدنکاری فلوئوریت در نقشه زمین‌شناسی ساده کمربند کوهزادی البرز [۱۰،۹].



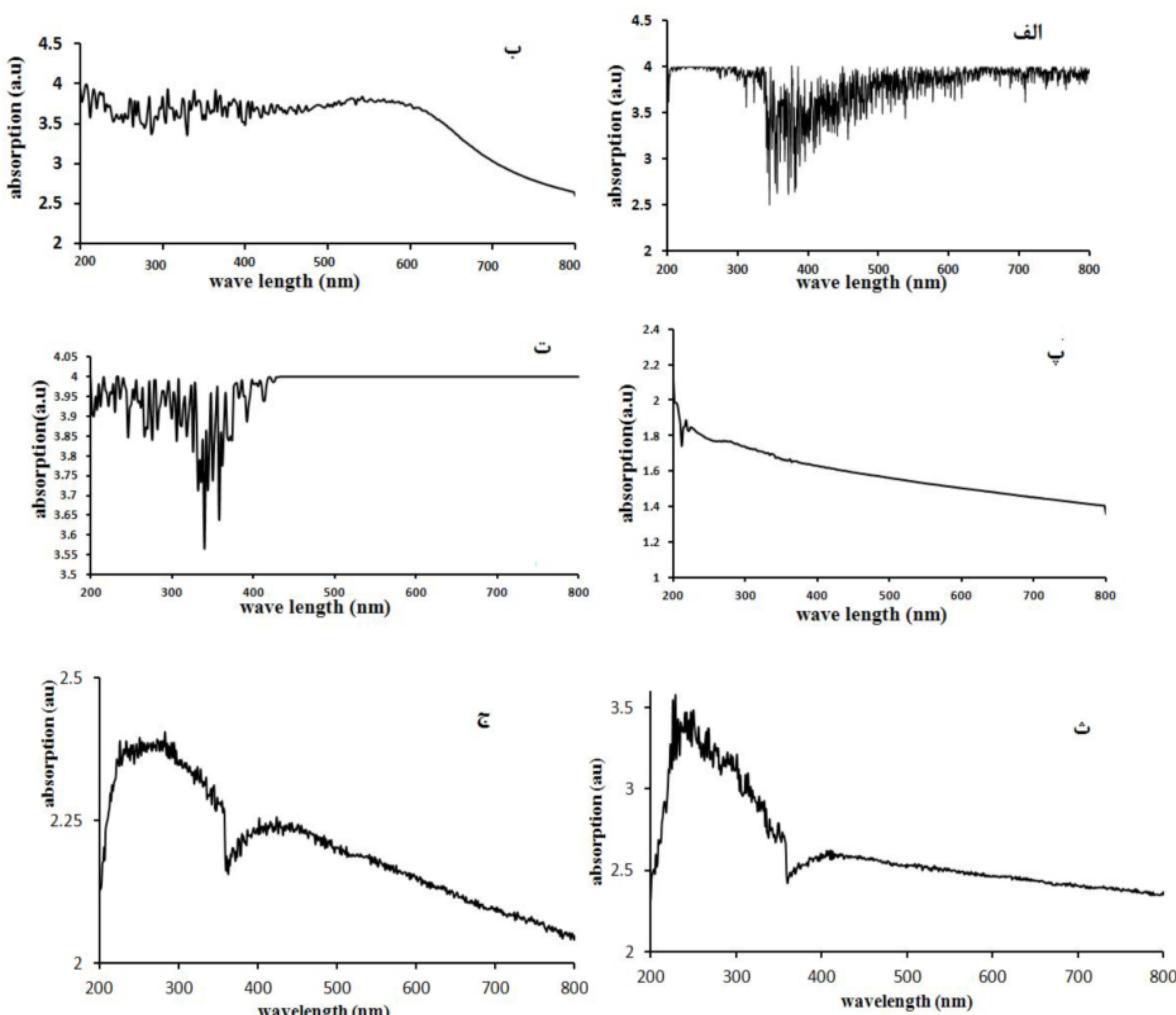
شکل ۲ انواع فلوریت‌های رنگی و بی‌رنگ مورد بررسی: الف- نمونه بی‌رنگ، ب- نمونه قهوه‌ای کمرنگ (کرم رنگ)، پ- نمونه سفیدرنگ (نباتی)، ت- نمونه بنفش کمرنگ، ث- نمونه بنفش تیره و ج- نمونه قهوه‌ای پررنگ.

دانشگاه گلستان (با شیب ۲ درجه سانتیگراد در هر دقیقه تا رسیدن به دمای ۴۰ درجه سانتیگراد و سپس ثابت نگه داشتن دما به مدت ۲ ساعت در آن دما) از دیگر آزمایش‌های انجام شده در این پژوهش برای پی بردن به علل رنگ‌بندی فلوریت‌ها بود.

بحث و بررسی

نتایج طیف‌سننجی جذبی فرابنفش-مرئی: همه نمونه‌های فلوریت مورد بررسی در ناحیه فرابنفش طیف امواج دارای جذب بودند که در فلوریت قهوه‌ای پررنگ و کرم رنگ شدت جذب نسبت به نمونه‌های دیگر (سفید، بی‌رنگ، بنفش پررنگ و بنفش کمرنگ) بیشتر بود (شکل ۳). فلوریت‌های بی‌رنگ و سفید در ناحیه مرئی طیف جذب ویژه‌ای را نشان ندادند (شکل‌های ۳ الف و پ). البته الگوی جذب آنها در بخش مرئی یکسان نبود. فلوریت بنفش پررنگ از طول موج ۵۱۰ تا ۵۸۰ نانومتر افزایش در جذب را نشان داد که بیشترین شدت جذب در ۵۶۰ نانومتر رخ داده بود (شکل ۳ ب). طیف جذبی فلوریت بنفش کمرنگ که بین ۴۲۵ تا ۴۵۰ نانومتر نسبت به سایر نقاط مرئی ضعیفتر بود (شکل ۳ ت). فلوریت‌های قهوه‌ای پررنگ و کرم رنگ در ۴۳۵ نانومتر بیشترین شدت جذب را داشتند؛ البته شدت جذب بود در فلوریت قهوه‌ای پررنگ بیشتر بود (شکل‌های ۳ ث و ج).

دیده شد که به جز فلوریت‌های سفید رنگ که دارای میانبارهای باریت و آنیدریت بودند، در بقیه نمونه‌ها میانبارهای میکروسکوپی از کانی‌های دیگر وجود ندارند. سپس طیف جذبی این تیغه با استفاده از طیف‌سننج جذبی فرابنفش-مرئی SHIMADZU مدل UV1800 در دانشگاه گلستان ثبت شد سپس، نمونه‌های خالص از فلوریت‌های مورد بررسی با هاون چینی خرد و پودر شده و از محلول سوسپانسیون آنها طیف نشری تهیه شد. همچنین، برای دستیابی به شیمی کانی مقدار ۲ گرم پودر با اندازه ذرات ۲۰۰ میکرون از ۵ نمونه فلوریت‌های رنگین به آزمایشگاه‌های شرکت Actlabs کانادا ارسال گردیدند نمونه‌ها با روش طیف‌سننجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-MS) برای عناصر فرعی و کمیاب با حد تشخیص ۰/۱ ppm برای عناصر واسط فلزی، غیرفلزی و شبه فلزات و حد تشخیص ۱/۰ ppm برای عناصر خاکی نادر و عناصر رادیواکتیو تجزیه شیمیایی شدند. همچنین، تیغه‌های نازک (با ضخامت تقریبی ۳ میلیمتر) از ۲ نمونه فلوریت بی‌رنگ، شفاف و خالص در پژوهشکده کاربرد پرتوهای سازمان ایرانی اتمی ایران با پرتوهای گاما با شدت‌های ۲ کیلوگری و ۸۸ کیلوگری پرتودهی شده و سپس از نمونه‌های پرتودیده طیف جذبی تهیه شد. گرمادهی قطعاتی از ۲ نمونه فلوریت خالص با رنگ‌های بنفش تیره و بنفش کمرنگ (یاسی) درون کوره مدل Paragone در آزمایشگاه فیزیک جامدات دانشکده علوم



شکل ۳ طیف‌های جذبی در گستره نورمئی و فرابینفش برای فلوریت‌های بی‌رنگ و بارنگ طبیعی مورد بررسی: الف: نمونه سفید رنگ، ب: نمونه بنفش پررنگ، پ: نمونه بی‌رنگ، ت: نمونه بنفش کمرنگ (یاسی)، ث: نمونه قهوه‌ای پررنگ و ج: نمونه قهوه‌ای کمرنگ

کیلوگری پرتودهی شده بود، در ناحیه فرابینفش نوار جذبی جدیدی با شدت بالا در حدود طول موج ۳۲۰ نانومتر به وجود آورد و در ناحیه مرئی نیز نوار جذبی بیشینه در ۶۰۰ نانومتر به وجود آمد (شکل‌های ۶ الف و ب). در طیف نمونه‌ای که با شدت ۸۸ کیلوگری پرتودهی شده بود نیز در ناحیه فرابینفش، نوار جذب قوی در ۳۲۰ نانومتر و در ناحیه مرئی نیز در ۵ نقطه‌ی ۴۰، ۵۱۰، ۵۷۲، ۶۲۸ و ۶۶۸ نانومتر نوارهای جذبی به وجود آمدند (شکل ۶ ج).

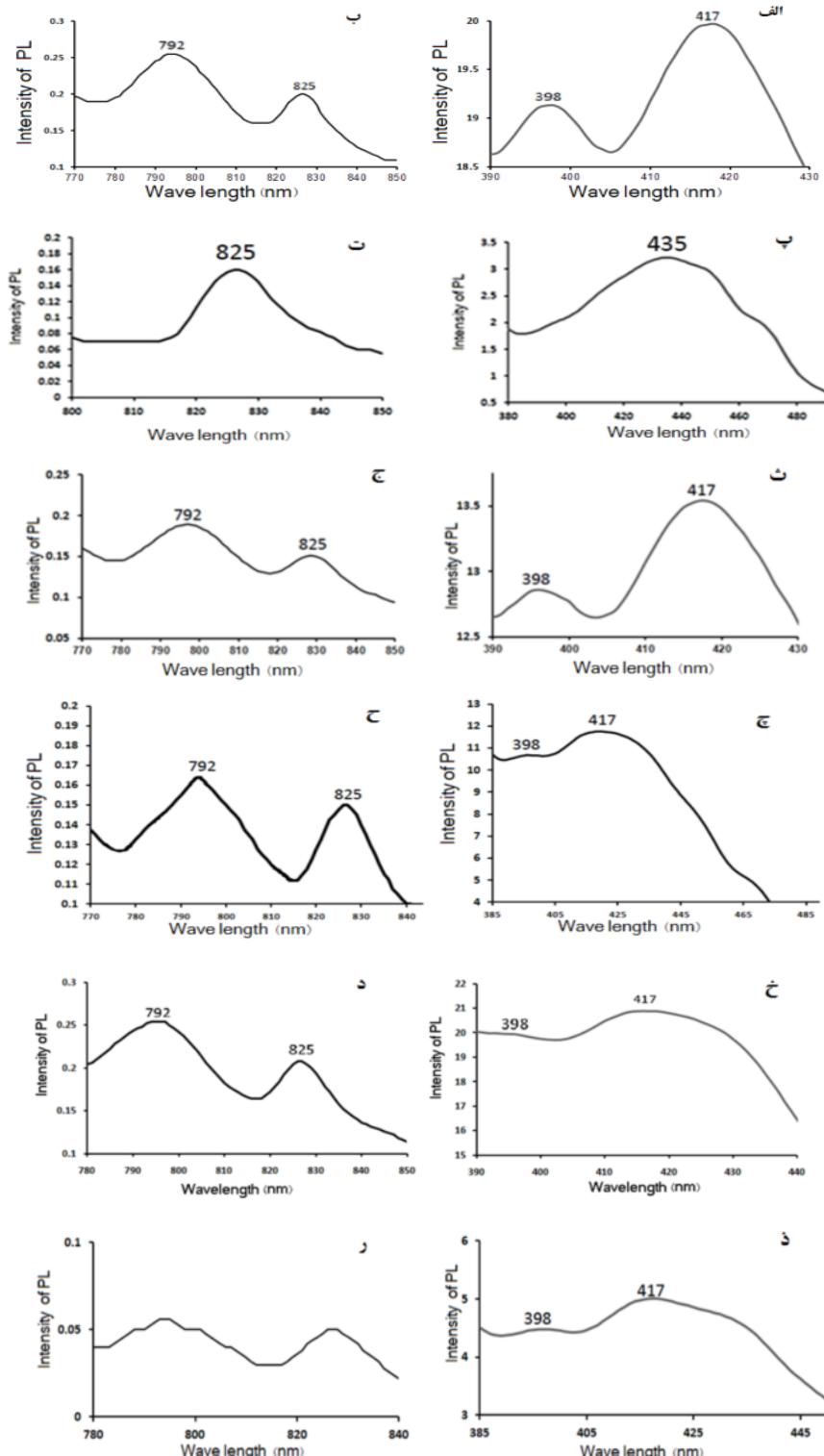
نتایج گرمادهی: فلوریت بنفش کمرنگ خالص (بدون میانبارهای میکروسکوپی از کانی‌های دیگر) در اثر گرمادهی رنگ خود را به طور کامل از دست داد و فلوریت بنفش پررنگ خالص نیز به رنگ صورتی کمرنگ درآمد (شکل ۷). طیف‌سنجی نمونه‌های گرمایی دیده نشان داد که فلوریت بنفش کمرنگ

نتایج آزمایش‌های نورافشانی: همه فلوریت‌های مورد بررسی جز فلوریت قهوه‌ای پررنگ در چهار طول موج ۴۱۷، ۳۹۸، ۷۹۲ و ۸۲۵ نانومتر بیشترین نشر را نشان دادند (شکل ۴). فلوریت قهوه‌ای پررنگ در ۴۳۵ و ۸۲۵ نانومتر بیشترین نشر را داشتند (شکل ۴). از نظر الگوی نشر در طول موج‌های ۳۹۸ و ۸۲۵ نانومتر هیچ تفاوتی در نمونه‌ها دیده نشد، اما در ۴۱۷ نانومتر، فلوریت قهوه‌ای پررنگ بیشترین تفاوت را با سایر نمونه‌ها نشان داد (شکل ۴ ح).

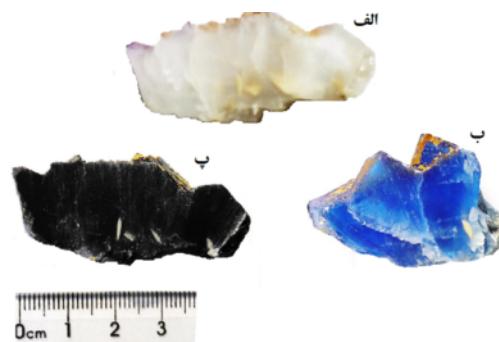
نتایج پرتودهی: تانوارن پرتودهی گاما به فلوریت بی‌رنگ با شدت ۲/۵ کیلوگری باعث تغییررنگ آن به آبی آسمانی و با شدت ۸۸ کیلوگری موجب تغییر رنگ به خاکستری تیره شد (شکل ۵). طیف‌سنجی فلوریت بی‌رنگ پیش و پس از تانوارن پرتودهی گاما نشان داد که برای نمونه‌ای که با شدت ۲/۵

بنفس پررنگ نیز پس از گرمادهی به ۴۸۸ نانومتر تغییر مکان داد. افزون بر این، در شدت جذب نیز کاهش دیده شد (شکل های ۸ الف-ب).

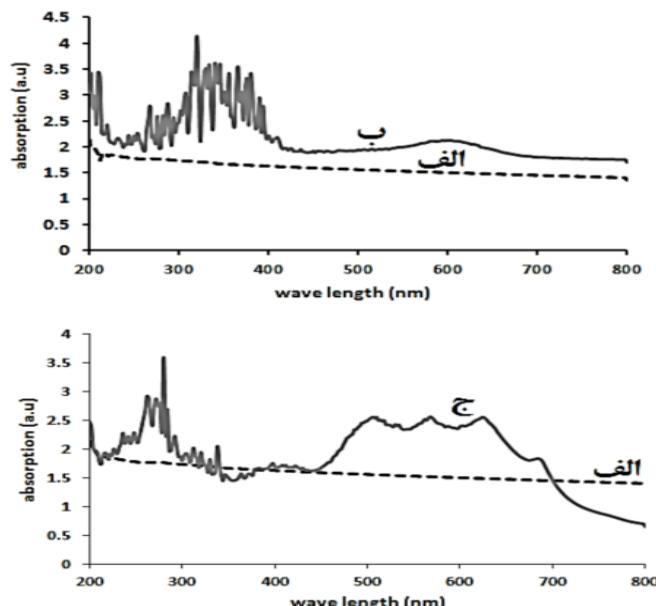
خالص پس از گرمادهی در همه نقاط طیف مرئی جذب یکسانی داشت و از شدت جذب نیز در تمام نقاط کاسته شد (شکل های ۸ پ-ت). جذب بیشینه در ۵۶۰ نانومتر برای فلئوریت



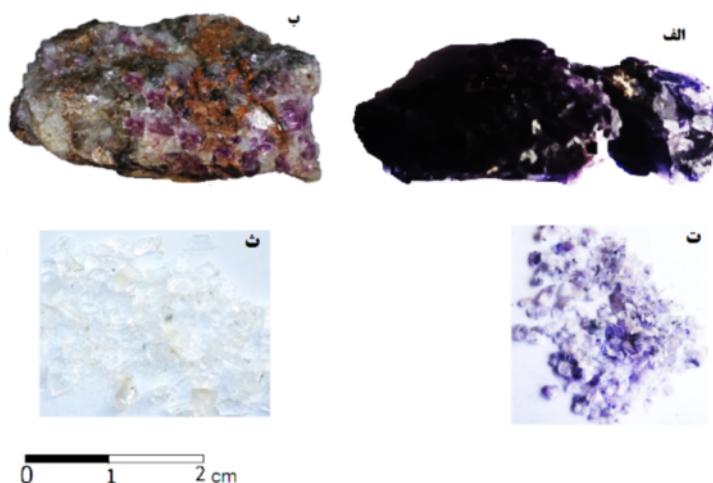
شکل ۴ طیف نشری نورخشانی نمونه‌های مختلف رنگ: الف و ب: نمونه‌ی سفید رنگ، پ و ت: نمونه‌ی قهوه‌ای پررنگ، ث و ج: نمونه‌ی بنفس پررنگ، خ و ح: نمونه‌ی قهوه‌ای کمرنگ، ذ و ر: نمونه‌ی بنفس کمرنگ.



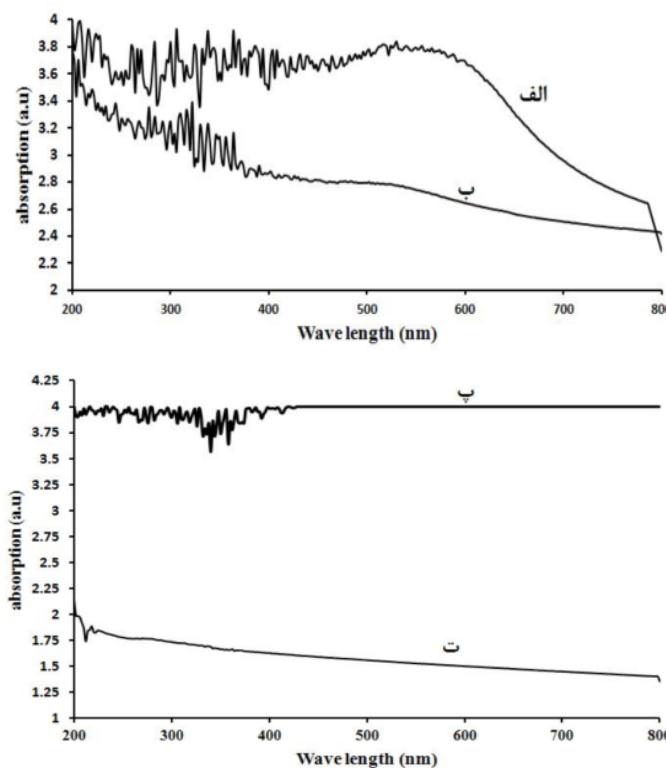
شکل ۵ الف- نمونه بی رنگ پیش از پرتودهی. ب- قطعه‌ای از همان نمونه پس از پرتوگاما با شدت ۲/۵ کیلوگرمی که به رنگ آبی آسمانی درآمده است و پ- همان نمونه پس از پرتوگاما با شدت ۸۸ کیلوگرمی که به رنگ خاکستری تیره درآمده است.



شکل ۶ نمودار تغییرات نوارهای جذبی پیش و پس از پرتودهی. الف- طیف مربوط به فلوروریت بی رنگ پیش از تابوون پرتوگاما. ب- طیف مربوط به نمونه آبی رنگ پس از پرتوگاما با شدت ۲/۵ کیلوگرمی. پ- طیف مربوط به نمونه‌ی خاکستری تیره پس از پرتوگاما با شدت ۸۸ کیلوگرمی.



شکل ۷ الف- نمونه بنفش پررنگ پیش از گرمادهی. ب- همان نمونه پس از گرمادهی. پ- نمونه بنفش کمرنگ (یاسی) پیش از گرمادهی. ت- همان نمونه پس از گرمادهی.



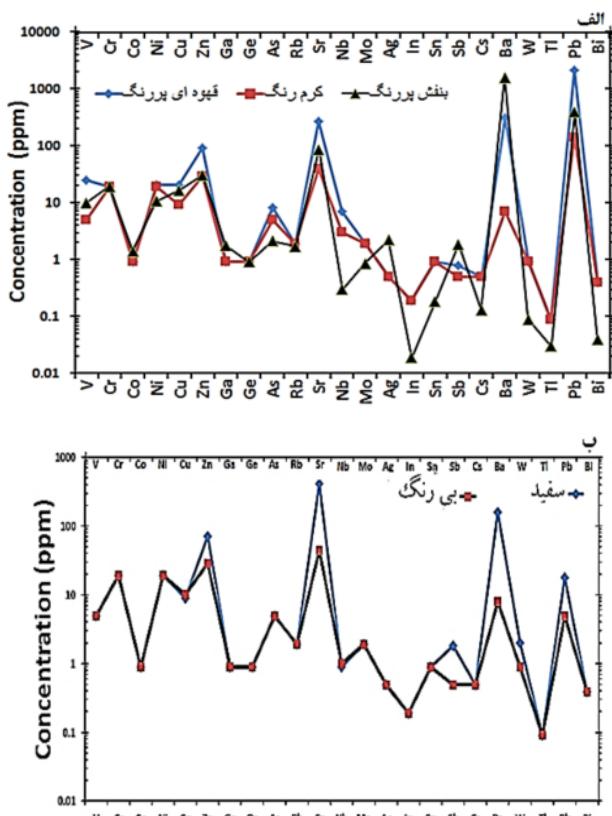
شکل ۸ الف- طیف جذبی فلوریت بنفش پررنگ، ب- همان فلوریت پس از گرمادهی تا دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد که به رنگ صورتی کمرنگ درآمد، پ- فلوریت بنفش کمرنگ (یاسی)، ت- همان نمونه پس از گرمادهی تا دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد

فلوریت سفید (به ترتیب ۱۵۸ و ۴۱۲ ppm) و کمترین آن در فلوریت بی‌رنگ (به ترتیب ۴۴ و ۸ ppm) بدست آمد (شکل ۹). الگوی توزیع عناصر خاکی نادر فلوریت‌های قهقهه‌ای پررنگ و کمرنگ (یا کمرنگ) کاملاً یکسان بوده و تنها تفاوت آنها در کمتر بودن غلظت عناصر خاکی نادر در فلوریت قهقهه‌ای کمرنگ (کمرنگ) است (شکل ۱۰ الف). از بین عناصر خاکی نادر، Ce در فلوریت بنفش پررنگ (۱۶.۶ ppm) و قهقهه‌ای پررنگ (۱۲.۲ ppm) بیشترین غلظت را دارد. Y در فلوریت قهقهه‌ای پررنگ بیشترین غلظت (از ۶ ppm در نوع کمرنگ تا ۹ ppm در نوع قهقهه‌ای پررنگ) را دارد (جدول ۱ و شکل ۱۰). الگوی توزیع غلظت عناصر خاکی نادر در فلوریت-های سفید و بی‌رنگ کاملاً یکسان بود، حتی غلظت عناصر نیزه‌ای در دو مورد Nd و Th تفاوتی با هم نداشتند (شکل ۱۰ ب). همچنین غلظت عناصر رادیواکتیو U و Th در فلوریت بنفش پررنگ (۷.۹ ppm) و در نمونه قهقهه‌ای پررنگ (۲.۸ ppm) بیشتر از سایر نمونه‌ها بوده است (شکل ۱۰ ت، جدول ۱).

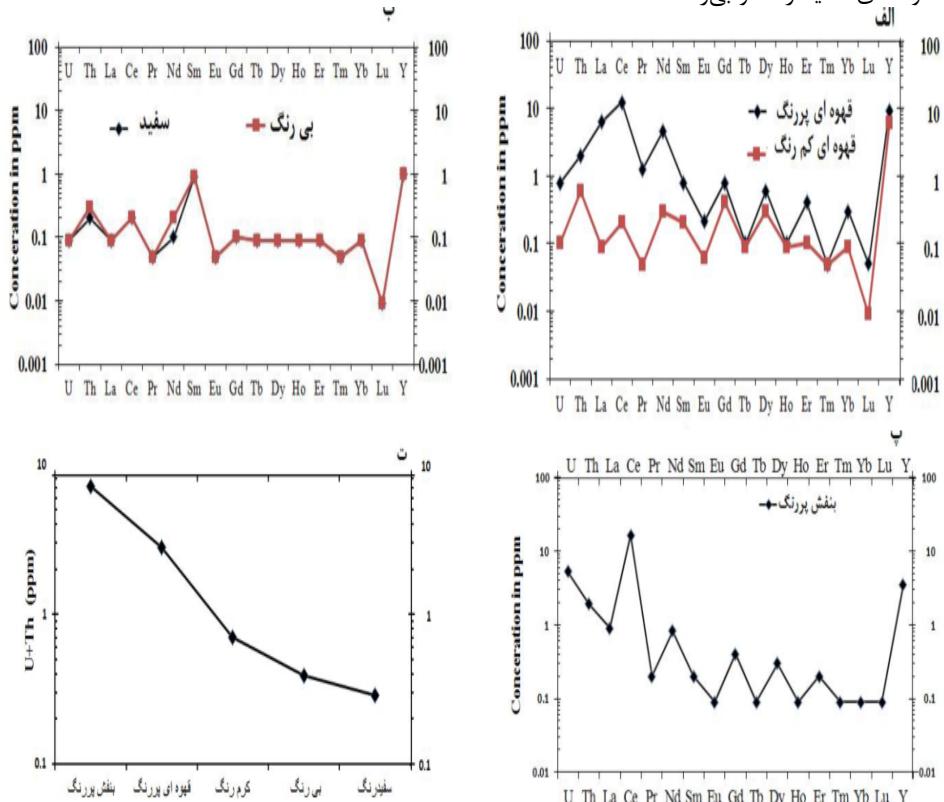
نتایج تجزیه شیمیایی: نمونه‌های مورد بررسی دارای انواع ناخالصی‌های شیمیایی بیشتر با غلظت‌های عادی و کمتر غیرعادی از عناصر واسطه فلزی، غیرفلزی، شبیه فلزات، عناصر خاکی نادر و رادیواکتیو بودند. عناصر خاکی نادر (La, Ce, Nd, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu V, Cr, Co, Ni, Cu, Mo, Pb, Zn, Sn, W, Ag, Nb) در فلوریت قهقهه‌ای پررنگ بیشترین مجموع غلظت (۲۸۹۳/۶۲ ppm) و در فلوریت بی‌رنگ کمترین مجموع غلظت (۱۷۸/۷۱ ppm) را نشان دادند (جدول ۱، شکل‌های ۹ و ۱۰). در بین عناصر واسطه فلزی، بیشترین غلظت برای Pb در فلوریت قهقهه‌ای پررنگ (۲۰.۷ ppm)، Brای Ba در فلوریت بنفش پررنگ (۱۵۷.۰ ppm) و Brای Sr در فلوریت سفید رنگ (۴۱.۲ ppm) بدست آمد (شکل ۹). همچنین Tl در همه نمونه‌ها کمترین غلظت را دارد (جدول ۱-۰.۰۳-۰.۰۹ ppm). اگرچه الگوی توزیع غلظت عناصر واسطه فلزی در فلوریت‌های سفید و بی‌رنگ یکسان بود ولی بیشترین غلظت عناصر قلیایی خاکی Ba و Sr در

جدول ۱ غلظت عناصر موجود در فلوروریت بر حسب .ppm

عنصر	قهوهای کمرنگ	قهوهای بیرونگ	بیرونگ	سفید	بنفسج پورنگ
V	۴/۹	۲۵	۴/۹	۴/۹	۱۰
Cr	۱۹	۱۹	۱۹	۱۹	۱۹
Co	۰/۹	۰/۹	۰/۹	۰/۹	۱/۴
Ni	۱۹	۲۰	۱۹	۱۹	۱۰/۵
Cu	۹	۲۰	۱۰	۹	۱۶/۵
Zn	۲۹	۹۰	۲۹	۷۰	۳۰/۲
Ga	۰/۹	۰/۹	۰/۹	۰/۹	۱/۷۸
Ge	۰/۹	۰/۹	۰/۹	۰/۹	۰/۹
As	۹/۴	۸	۴/۹	۴/۹	۱/۲
Rb	۱/۹	۱/۹	۱/۹	۱/۹	۱/۷
Sr	۳۹	۲۶۸	۴۴	۴۱۲	۸۴/۶
Y	۶	۹	۱	۱	۳/۵
Zr	۱۰	۴۰	۴/۹	۴/۹	۱۸/۹
Nb	۳	۷	۱	۰/۹	۰/۳
Mo	۱/۹	۱/۹	۱/۹	۱/۹	۰/۸۶
Na	-	-	-	-	۱/۵۳
Ag	۰/۴۹	۰/۴۹	۰/۴۹	۰/۴۹	۲/۲
In	۰/۱۹	۰/۱۹	۰/۱۹	۰/۱۹	۰/۰۱۹
Sn	۰/۹	۰/۹	۰/۹	۰/۹	۰/۱۸
Sb	۰/۴۹	۰/۸	۰/۴۹	۱/۸	۱/۸۵
Ba	۷	۳۱۰	۸	۱۵۸	۱۵۷/۰
La	۰/۰۹	۶۳	۰/۰۹	۰/۰۹	۰/۹
Ce	۰/۲	۱۲/۲	۰/۲	۰/۲	۱۶/۶
Pr	۰/۰۴۹	۱/۲۷	۰/۰۴۹	۰/۰۴۹	۰/۲
Nd	۰/۳	۴۶	۰/۲	۰/۱	۰/۸۳
Sm	۰/۲	۰/۸	۰/۰۹	۰/۰۹	۰/۲
Eu	۰/۰۶	۰/۲۱	۰/۰۴۹	۰/۰۴۹	۰/۰۹
Gd	۰/۴	۰/۸	۰/۱	۰/۱	۰/۴
Tb	۰/۰۹	۰/۰۹	۰/۰۹	۰/۰۹	۰/۰۹
Dy	۰/۳	۰/۶	۰/۰۹	۰/۰۹	۰/۳
Ho	۰/۰۹	۰/۱	۰/۰۹	۰/۰۹	۰/۰۹
Er	۰/۱	۰/۴	۰/۰۹	۰/۰۹	۰/۲
Tm	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۰۹
Yb	۰/۰۹	۰/۳	۰/۰۹	۰/۰۹	۰/۰۹
Lu	۰/۰۱	۰/۰۹	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۹
Hf	۰/۷	۰/۹	۰/۱۹	۰/۱۹	۰/۴
Ta	۰/۷	۰/۸	۰/۴	۰/۴	۰/۰۵
W	۰/۹	۰/۹	۰/۹	۲	۰/۰۹
Tl	۰/۰۹	۰/۰۹	۰/۰۹	۰/۰۹	۰/۰۳
Pb	۱۳۷	۲۰۷۰	۴/۹	۱۸	۳۸۹
Bi	۰/۳۹	۰/۳۹	۰/۳۹	۰/۳۹	۰/۰۴
Th	۰/۶	۲	۰/۳	۰/۲	۱/۹
U	۰/۱	۰/۸	۰/۰۹	۰/۰۹	۵/۳



شکل ۹. غلظت عناصر واسطه فلزی در فلوروریت‌های رنگین و بی‌رنگ مورد بررسی: الف- نمونه‌های بنفش پررنگ، قهوه‌ای پررنگ (یا کرمرنگ) و قهوه‌ای سفید پررنگ. ب- نمونه‌های سفید رنگ و بی‌رنگ.



شکل ۱۰. غلظت عناصر خاکی نادر به همراه Y، U و Th. الف- در نمونه‌های قهوه‌ای پررنگ و کرمرنگ (یا کرمرنگ)، ب- در نمونه‌های سفید رنگ و بی‌رنگ، پ- در نمونه بنفش رنگ. ت- مجموع غلظت U و Th در نمونه‌های مختلف رنگی.

شیمیابی از جمله یون‌های فلزی به ویژه عناصر واسط فلزی و عناصر خاکی نادر بعنوان یکی از عوامل اصلی ایجاد رنگ در بسیاری از کانی‌ها معرفی شده است [۷-۱۲] (جدول ۲). در این پژوهش، رنگ‌های مشاهده شده برای فلوئوریت‌ها مستقل از غلظت عناصر خاکی نادر و عناصر واسط فلزی در آنها است؛ به جزء Y که غلظت آن با رنگ ایجاد شده هماهنگی دارد، در سایر موارد چنین ارتباطی دیده نمی‌شود. البته در فلوئوریت بنفسن رنگ نیز غلظت Y قابل توجه است و باید رنگی از گروه رنگ‌های قهوه‌ای را پدید بیاورد، اما در عمل چنین نیست. نتایج به دست آمده از آزمایش‌های گرمادهی و پرتودهی فلوئوریت‌ها که باعث تغییر رنگ و تغییر طیف جذبی قابل ملاحظه‌ای در آنها شد نیز در تایید عدم نقش ناخالصی‌های عنصری در کنترل رنگ فلوئوریت‌هاست. در آزمایش گرمادهی، فلوئوریت‌های بنفسن پرنگ و کمرنگ بی‌آنکه عنصری به آنها اضافه یا کم شود تغییر رنگ دادند. افزون بر این، در آزمایش تانوارن پرتوی گاما، در حالی که هیچ عنصر واسط فلزی یا خاکی نادر به سیستم اضافه یا کم نشد، تغییر رنگ قابل توجهی به وجود آمد. بنابراین نمی‌توان حضور ناخالصی‌های عنصری در فلوئوریت‌ها را دلیل تنوع رنگ در فلوئوریت‌ها دانست. اگرچه بر پایه آنچه که تاکنون بیان شد نمی‌توان نقش مستقیمی برای یون‌های ناخالصی موجود در فلوئوریت‌ها در ایجاد نوارهای جذبی در نظر گرفت، اما آنها به طور غیرمستقیم در ایجاد رنگ‌ها تأثیرگذارند و بر این اساس به گروههای زیر تقسیم شده‌اند [۴]: الف- عناصر تک ظرفیتی به ویژه Na^+ که به راحتی می‌توانند جانشین Ca^{2+} شبکه‌ی بلوری شوند. حضور این یون تشکیل مراکز رنگ را آسانتر می‌کند، ب- عناصر خاکی نادر با ظرفیت 3^+ و Y^{3+} که به عنوان تله الکترون عمل کرده و ایجاد مراکز F را شدت می‌بخشند، پ- عناصر رادیواکتیو U و Th که با عمل واپاشی رادیواکتیو، پرتوهای پرقدرت جهت ایجاد تغییر در ساختار فلوئوریت را فراهم می‌آورند و ت- عنصر Ce که طی واکنش‌هایی موجب ایجاد مراکز رنگ زرد و قهوه‌ای O_3^- در بلور می‌شود.

برداشت
نتایج برآمده از طیف سنجی فرابینش- مرئی نشان داد که همه انواع رنگی و بی‌رنگ فلوئوریت در ناحیه فرابینش (۴۰۰ تا ۲۰۰ نانومتر) جذب دارند، اما شدت جذب در آنها متغیر است و بیشترین شدت در فلوئوریت قهوه‌ای پرنگ در ۲۳۰ نانومتر دیده می‌شود. فلوئوریت بنفسن پرنگ در ۵۶۰ نانومتر و قهوه‌ای پرنگ در ۴۳۳ نانومتر دارای نوار جذب پهنه هستند. گرمادهی نمونه‌ها تا دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد موجب تغییر رنگ و طیف جذبی فلوئوریت بنفسن پرنگ از ۵۶۰ به ۴۸۸ نانومتر و برای بنفسن کمرنگ موجب از بین رفتن کامل طیف جذبی و کاهش جذب شد. تانوارن پرتوی گاما به نمونه اولیه بی‌رنگ با شدت ۲/۵ کیلوگرمی موجب ایجاد رنگ آبی آسمانی و نوار جذبی پهنه در ۶۱۰ نانومتر گردید و گامای با شدت ۸۸ نانومتر نیز موجب ظهور ۵ نوار جذبی جدید در ۴۰۴، ۵۱۰، ۵۷۲، ۶۲۸ و ۶۶۸ نانومتر شد. تجزیه شیمیابی نمونه‌ها نشان داد که در فلوئوریت عناصر بسیاری به ویژه عناصر واسط فلزی و خاکی نادر جانشین شده‌اند. بطور کلی، نمونه‌های فلوئوریت قهوه‌ای پرنگ و بنفسن پرنگ از نظر عناصر خاکی نادر و عناصر واسط فلزی از بقیه نمونه‌ها غنی‌تر هستند. گفتنی است که فلوئوریت‌های بنفسن رنگ کانسار فلوئوریت قهرآباد در غرب ایران نیز بیشترین غلظت عناصر خاکی نادر را در بین فلوئوریت رنگین این کانسار نشان داده‌اند [۱۱]. فلوئوریت قهوه‌ای کم- رنگ (یا کمرنگ) از نظر غلظت عناصر خاکی نادر و Y نسبت به نمونه‌های سفید و بی‌رنگ غنی‌تر است، در حالی که از نظر غلظت عناصر واسط فلزی پس از فلوئوریت سفید رنگ قرار دارد. فلوئوریت‌های سفید و بی‌رنگ از نظر غلظت عناصر خاکی نادر و Y یکسان هستند، اما از نظر عناصر واسطه فلزی تفاوت‌های چشمگیری دارند به طوری که فلوئوریت سفید رنگ غلظت بالاتری از عناصر واسطه را داراست و فلوئوریت بی‌رنگ در بین سایر نمونه‌ها ناخالصی کمتری دارد.
تاکنون نظریه‌ها و فرضیه‌های متعددی درباره علت رنگ- بندي در فلوئوریت‌ها مطرح شده است، اما حضور ناخالصی‌های

جدول ۲ رنگ مورد انتظار از حضور عناصر فرعی و کمیاب در فلوئوریت‌ها و غلظت میانگین این عناصر مذکور در فلوئوریت‌های رنگین مورد بررسی.

عنصر	رنگ ایجاد شده	مرجع	بنفسن	سفید	بی‌رنگ	قهوهای پرنگ	قهوهای کمرنگ
V	سبز، آبی	[12]	۱۰	۴,۹	۴,۹	۲۵	۴,۹
Cr	قرمز، سبز	[12]	۱۹	۱۹	۱۹	۱۹	۱۹
Co	قرمز، آبی	[12]	۱۴	۰,۹	۰,۹	۰,۹	۰,۹
Cu	انواع رنگ، آبی، سبز، فیروزه‌ای	[12]	۱۶,۵	۹	۱۰	۲۰	۹
Ni	رنگ سبز	[12]	۱۰,۵	۱۹	۱۹	۲۰	۱۹
Y	قهوهای، نارنجی	[17]	۳,۵	۱	۱	۹	۹
Sm	سبز، زرد متمایل به سبز	[17]	۰,۲	۰,۰۹	۰,۰۹	۰,۰۹	۰,۰۹
Eu	زرد	[1]	۰,۰۹	۰,۰۴۹	۰,۰۴۹	۰,۰۴۹	۰,۰۶

خوبی با مدل ارائه شده توسط بیرسوی [۴] همخوانی دارد؛ این موارد به شرح زیر هستند: مجموع غلظت عناصر خاکی نادر و Y فلوریت بنفس پرنگ و قهقهه‌ای پرنگ بیشتر از نمونه‌های بی‌رنگ و سفید است. این امر با تسهیل ایجاد مراکز F همخوانی دارد. در فلوریت بنفس پرنگ ضمن ایجاد جذب در ناحیه‌ی فرابینفس موجب نوار جذبی در ۵۸۰ نانومتر شده است (شکل ۱۱ الف). در مقایسه، مجموع غلظت U و Th در فلوریت بنفس تیره بیشتر از سایر نمونه‌های است. غلظت بیشتر عناصر رادیواکتیو پیدایش مراکز رنگ در اثر تابش پرتوهای رادیواکتیو را تقویت می‌کند. آزمایش تانوارن پرتو گاما نظریه پیدایش مراکز F در اثر تابش‌های پرقدرت را به شدت تأیید می‌کند. از بین رفتمندی گرچه با نظریه‌ی کلسیم کلوئیدی همخوانی بیشتری دارد، اما با نظریه مراکز الکترونی رنگ نیز قابل توجه است. فرض بر این است که در شرایط افزایش دما، الکترون‌های مرکز رنگ با دریافت انرژی محل خود را ترک کرده و موجب ازبین رفتمندی گلور می‌شوند. غیریکوتاخت بودن توزیع رنگ وجود پیوستگی بین بخش‌های بی‌رنگ و رنگین در بلور را می‌توان چنین توضیح داد که بلور در شرایط اولیه بی‌رنگ بوده و پس از دریافت پرتوهای رادیواکتیو طی دوره زمین‌شناسی، رنگ آن تغییر کرده است. براساس پژوهش‌های انجام شده، مقدار کمی از عناصر رادیواکتیو توان ایجاد تغییر رنگ را دارد [۱] و رخداد آن را طی زمان زمین‌شناسی امکان پذیر می‌کند [۱۴].

نظریه‌های متعددی در مورد رنگ قهقهه‌ای فلوریت ارائه شده است. سازگارترین نظریه با رنگ قهقهه‌ای در برخی از نمونه‌های فلوریت این پژوهش، نظریه مراکز رنگ O_3^- برای فلوریت‌های منطقه معدنی کنتاکی-ایلینویز در ایالات متحده امریکاست [۱۵] که مشابه با فلوریت‌های مورد بررسی هستند [۱۶] و از منظر شیمی عناصر خاکی نادر و طیفهای جذبی نیز شباهت‌های قابل ملاحظه دارند. سازوکار تشکیل این مراکز رنگ به این صورت است که چون فلوریت‌ها آماده پذیرش عناصر خاکی نادر هستند، بنابراین انواع مختلف یون‌های خاکی نادر در ساختار آن‌ها جایگزین می‌شوند. در بین عناصر خاکی نادر، Ce اهمیت ویژه‌ای در ایجاد مراکز رنگ دارد [۱۵-۱۷]. از طرفی، اکسیژن می‌تواند طی فرآیند آبکافت به راحتی وارد بلور شود. یون مولکولی O_3^- می‌تواند جانشین دو یون F^- در شبکه بلوری شود. توازن بار الکتریکی هنگام جانشینی O_3^- به وسیله

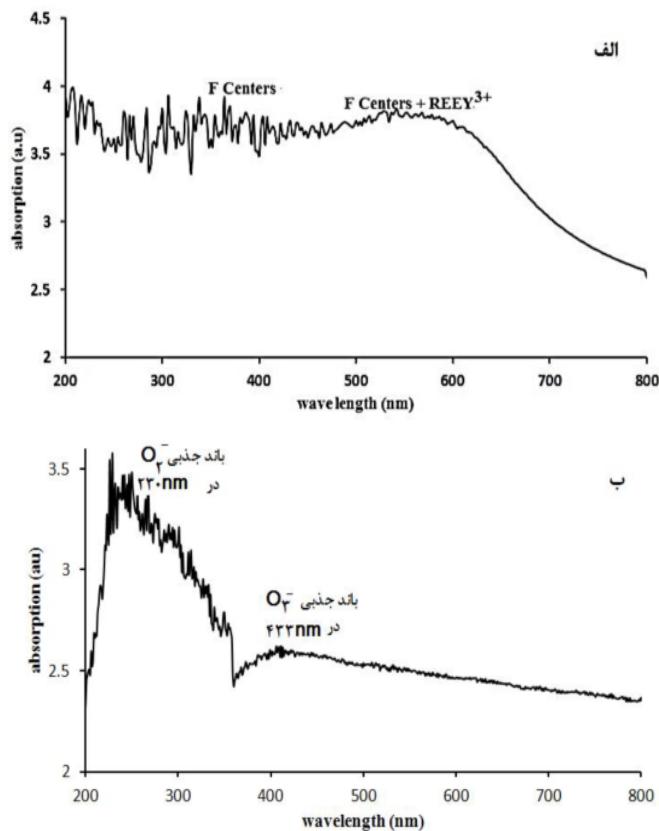
نظریه مراکز F که برای توضیح رنگ هالیدهای قلیائی ارائه شده یکی دیگر از پرطریدارترین نظریه‌ها در رابطه با رنگین بودن کانی هاست [۷-۱۳]. براساس این نظریه، رنگ به وسیله مراکزی به نام مرکز F به وجود می‌آید. در واقع، مرکز F یک تهی‌جای یون منفی همراه با یک الکترون مقید به آن است که این نقص بلوری از نوع فرانکل است و در آن آئیون یا کاتیون از جای خود خارج شده و به یون بین‌نشین تبدیل می‌شود [۸]. ثابت شده است که تعداد مراکز F با تعداد یون‌های بین‌نشین شده آئیونی برابر است [۱۳]. این نوع نقص بلوری در فلوریت‌ها از رانده شدن یون منفی فلورین از جایگاه خود به وجود می‌آید. این امر زمانی رخ می‌دهد که تابش‌های پر انرژی به بلور فلوریت برخورد کند و یا این که بلور در شرایطی که نظر بار الکتریکی خنثی بماند، باید یک الکترون یک جایگاه جای خالی را اشغال کند و یک مرکز رنگ الکترونی به وجود آید. الکترون جفت نشده در حالت برانگیخته خود است و می‌تواند منشأ رنگ و رخشانی باشد [۷-۱۴]. ثابت شده است که فلوریت‌ها همواره دارای مقدار کافی از عناصر رادیواکتیو U و Th برای ایجاد مرکز رنگ هستند [۱]. گفته شده است که گرچه غلظت مواد رادیواکتیو در فلوریت‌ها کم است، اما در مدت زمان طولانی زمین‌شناسی اثر خود را بر بلور می‌گذارد [۱۴]. وجود مراکز F در سایر هالیدهای قلیائی چون NaCl , KCl , RbCl و CsCl نیز گزارش شده است [۸]. افزون بر تابش‌های پرقدرت، عوامل دیگری نیز موجب تشدید و یا تسهیل ایجاد مراکز F می‌شوند که عبارتند از [۴]: (۱) عناصر خاکی نادر و Y: که به حالت سه ظرفیتی خود در بلور حضور دارند. آنها هنگام جانشینی با یون F^- بین‌نشین خنثی می‌شوند. REE^{3+} و Y^{3+} در ساختار بلور به عنوان تله الکترون عمل می‌کنند. بنابراین، اگر چنین بلوری تابش پرقدرت دریافت کند الکترون‌های تهی‌جای آئیونی را راحت‌تر از یون‌های Ca^{2+} به دام می‌اندازد. (۲) عناصر تک ظرفیتی به ویژه Na^+ که می‌تواند به راحتی جانشین Ca^{2+} شود. برای حفظ موازنی در بلور، به ازای هر یون Na^+ یک یون Ca^{2+} همراه با یک حفره ایجاد می‌شود که هریک از آنها با یک یون F^- خنثی می‌شوند. در این حال، یون دیگر مقید به کلسیم آزاد شده و به یون بین‌نشین تبدیل می‌شود. بنابراین حضور Na^+ پیدایش مرکز F را آسانتر می‌سازد. نتایج به دست آمده از فلوریت‌های مورد بررسی به

در اثر O_2^- به وجود آمده است [۱۵] (شکل ۱۱ ب). علت نورافشانی در فلورئوریت‌های مورد بررسی نیز در ظاهر ارتباط مستقیم با حضور عناصر خاکی نادر در فلورئوریت‌ها دارد. این یون‌ها به عنوان مراکز رخشانی عمل می‌کنند. مراکز F³⁺ و Ce³⁺ رخشانی در ناحیه فرابینفس را به وجود آورده‌اند. یون‌های O₃²⁺, Eu²⁺, O₂⁻ و O₃⁻ مهمترین عامل رخشانی در حدود ۴۱۷ نانومتر بوده و رخشانی ضعیف در ۷۹۲ و ۸۲۰ نانومتر نیز به حضور یون‌های سه ظرفیتی چون Dy³⁺ نسبت داده شده است [۵]. همه نمونه‌های مورد بررسی طیف‌های نورخشانی پهنه‌ی را با چند نقطه اوج نشان می‌دهند. علت طیف‌های نقاط اوج در ۳۹۸ نانومتر به مراکز F³⁺ و Ce³⁺ و در ۴۱۷ نانومتر به یون فعال کننده Eu²⁺ نسبت داده شده‌اند (شکل ۱۲ الف). نشر نورخشانی ضعیفتر در طول موج‌های فروسرخ ۷۹۲ و ۸۲۵ نانومتر به حضور یون‌های فعال کننده Sm³⁺, Er³⁺, Sm³⁺ و Dy³⁺ نسبت داده شده است (شکل ۱۲ ب).

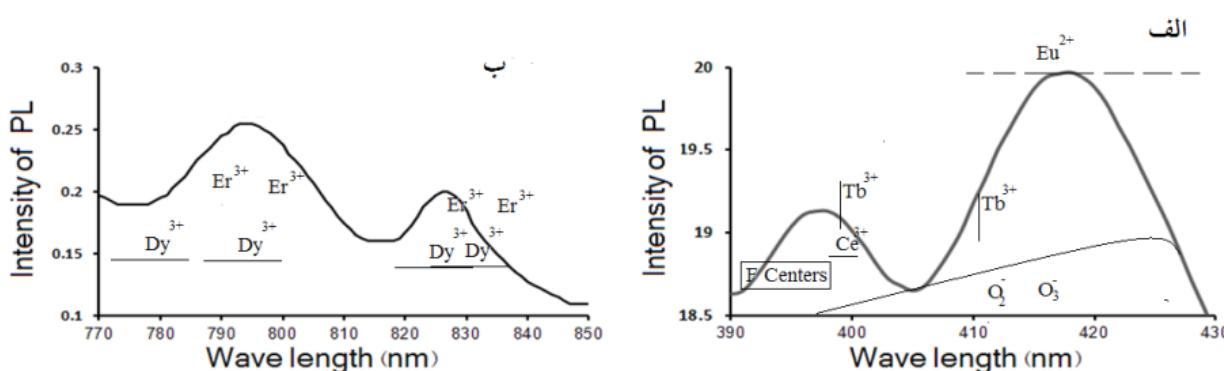
Na⁺ انجام می‌شود. واکنش شیمیایی که صورت می‌گیرد به صورت زیر است:

$$\text{Ce}[\text{O}_3(\text{CO}_3)].4\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_3\text{Na} + \text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 + \text{OH}^- + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$$

محلول‌های باقیمانده و تهشیش نشده دارای یون‌های کربنات و Ce³⁺ بوده که قادر به تشکیل کمپلکس پراکسیدی هستند. براساس واکنش بالا، پراکسید سریوم سیال در سطح بلور طی رشد تجزیه شده و Na⁺ و O₃⁻ را بر جای می‌گذارد و در پی آن جانشین شدن O₃⁻ با دو یون F⁻ همسایه صورت می‌گیرد که باز الکتریکی آن با Na⁺ خنثی می‌شود. مرکز O₃⁻ در بلور ماندگار است. پس از تجزیه شدن پراکسید سریوم در سطح بلور Ce³⁺ به شکل ذرات کربناتی که نمی‌تواند به سادگی در ساختار فلورئوریت شرکت کنند در می‌آید. البته کربنات سریوم مانند یک کاتالیزور عمل کرده و تشکیل O₃⁻ را پیش می‌برد. انجام این واکنش نیاز به محیط احیایی دارد که نتایج بررسی‌ها وجود این شرایط را تأیید می‌کند [۱۵]. علت نوار جذبی ۴۳۳ نانومتر یون مولکولی O₃⁻ است. همچنین نوار جذبی قوی ۲۳۰ نانومتر



شکل ۱۱ الف- طیف جذبی فلورئوریت بنفس پرنگ. نوارهای جذبی ناحیه فرا بنفش در اثر مراکز F و بین ۵۰۰ تا ۶۰۰ نانومتر به وسیله مراکز REE³⁺ یا Y³⁺ به وجود آمده‌اند. ب- طیف جذبی فلورئوریت قهقهه‌ای رنگ که در ۲۳۳ نانومتر به حضور O₂⁻ و در ۴۳۳ نانومتر به مراکز O₃⁻ نسبت داده شده است.



شکل ۱۲ طیف نشری به همراه یون‌های فعال کننده نورخشانی: الف- بین طول موج‌های ۳۹۰ تا ۴۳۰ نانومتر و ب- بین ۷۷۰-۸۵۰ نانومتر.

- [4] Birsoy R., "Coloration of fluorites and problems related to their origin. New Mexico Institute of Mining and Technology", Socorro, New Mexico (1978).
- [5] Sills J., Hausfeld S., Claub W., Pahl U., Lindner R., Reichling M., "Impurities in synthetic fluorite for deep ultraviolet optical applications", Journal of Applied Physics, 106(2009) 1091-1098
- [6] Dill H.G.M., Webber B., "Variation of color, structure and morphology of fluorite and the origin of hydrothermal F-Ba deposits at Nabburg-Wolsendorf, SE Germany", Neues Jahrbuch für Mineralogie 187 (2010) 113-132
- [7] Nassau K., "The origins of color in minerals", American Mineralogist, 63 (1978) 219-229.
- [8] Kittel C., "Introduction to solid state physics. 8th Edition", Jun Wiley & Sons, Hand Book in solid state physics (2005).
- [9] Allen M.B., Ghassemi M.R., Shahroabi M., Qorashi M., "Accommodation of late Cenozoic oblique shortening in the Alborz range", northern Iran. Journal of Structural Geology 25 (2003) 659–672.
- [10] Zanchi et al. Zanchi A., Zanchetta S., Garzanti E., Balini M., Berra F., Mattei M., Muttoni G., "The Eo-Cimmerian (Late? Triassic) orogeny in North Iran. In South Caspian to Central Iran Basins (eds M.F. Brunet, M. Wilmsen, & J.W. Granath)", pp. 31-55. Geological Society of London, Special Publications no. 312 (2009).
- [11] Alipour S., Abedini A., Talaie B., "Geochemical characteristics of the Qahr-Abad fluorite deposit, southeast of Saqqez", western Iran. Arabian Journal of Geosciences, 8 (2015) 7309–7320.
- [12] Rossman G.R., Fritsch E., "An update on color in gems part I", Introduction and colors caused by dispersed metal ions, 23 (1987) 126-139.

از آنجا که انرژی امواج فروسرخ بسیار کم‌تر از پرتوهای فرابنفش و مرئی است، شدت نشر رخشانی آن‌ها نیز به مراتب پایین‌تر است. شدت رخشانی نمونه‌های مورد بررسی به صورت زیر بود: فلوریت قهوه‌ای > بنفش کم رنگ > کرم رنگ > بنفسن تیره > سفید = بی‌رنگ. این در حالی است که مجموع غلظت عناصر خاکی نادر و Y نمونه‌ها رابطه‌ای بر عکس را نشان می‌دهد؛ یعنی فلوریت قهوه‌ای پررنگ و بنفسن پررنگ بیشترین غلظت عناصر خاکی نادر را دارد. در توضیح علت این تفاوت باید به عامل بازدارندگی ناشی از تمرکز یا خود بازدارندگی اشاره کرد. چنانچه غلظت یون‌های فعال کننده بالا باشد، در اثر تداخل عمل آنها و پیشگی بازدارندگی پدید می‌آید که این حالت بازدارندگی ناشی از انتقال انرژی بین یون‌های مشابه و کنار هم است [۱۸]. در بین نمونه‌های مورد بررسی، فلوریت‌های سفیدرنگ و بی‌رنگ کمترین مقدار غلظت عناصر خاکی نادر را دارند، در حالیکه غلظت Ba و Sr در نمونه سفیدرنگ بیشتر است. علت رنگ سفید فلوریت‌ها نیز پدیده ساده فیزیکی حضور میانبارهای جامد کانی‌های سفیدرنگ چون باریت و انیدریت در کانی بی‌رنگ و شفاف فلوریت است که ناشی از تشکیل فلوریت‌ها به صورت جانشینی کانی‌های سفیدرنگ باریت و انیدریت است [۲۰-۱۹].

مراجع

- [1] Przibraum K., "Color bands in fluorspar", Nature, 172 (1938) 860-861.
- [2] Allen D., "Variations in chemical and physical properties of fluorites", American mineralogist, 37 (1952) 910-930.
- [3] Mackenzie K.J.D., Green J.M., "The Cause of coloration in Derbyshire Blue John banded fluorite and other blue banded fluorites", Mineralogical magazine, 38 (1971) 470-459

- [18] Tarashchan A.N., Waychunas G., "Interpretation of luminescence spectra in terms of band theory and crystal field theory. Sensitization and quenching photo luminescence, radio luminescence, and cathodo luminescence", In: Advanced mineralogy 2, Berlin, Springer Verlag, (1995) 124-35.
- [19] Zabihitabar Sh., Shafiei B., "Mineralogy and mode occurrence of sulfides, sulfates and carbonates at fluorite mines in East of Mazandaran province", Journal of Geology of Iran, 33 (2015) 62-78 (in Persian with English abstract).
- [20] Nabeiloo F., Shafiei B., Amini A., "Diagenetic and post-diagenetic fabrics in Kamarpasht fluorite mine (east of Mazandaran province): Explaining and genetic interpretation", Journal of Economic Geology, 9 (2017) 483 - 507 (in Persian with English abstract).
- [13] Gorlich P., "The color center absorption of X-ray colored alkaline earth fluoride crystals", Solid State Physics, 25: 93-103.
- [14] Nassau K., "The origin of color in gems and minerals", Gems & Gemology, 15 (1975) 4-43.
- [15] Trinkler M., Monecke T., Thomas R., "Constraints on the genesis of yellow fluorite in hydrothermal barite-fluorite veins of the erzebirge, eastern Germany: evidence from optical absorption spectroscopy REEs data, and fluid-inclusion investigations", The Canadian Mineralogist, 43 (2005) 883-898.
- [16] Mehraban Z., Shafiei B., Shamanian G.H., "REEs geochemistry in fluorite deposits of Elika Formation (East of Mazandaran Province)", Journal of Economic Geology, 8: 201-221 (in Persian with English abstract) (2016).
- [17] Bill H., Calas G., "Color centers, associated Rare Earth Ions and origin of Coloration in natural fluorites", Physics and Chemistry of Minerals, 3 (1978) 117-131.