

## طیف‌بینی رامان و پراش پرتو ایکس کانسنگ گرافیت، مجموعه سوریان

فرید مر، زهرا غلامی\*، سینا اسدی

بخش علوم زمین، دانشکده علوم، دانشگاه شیراز

(دریافت مقاله: ۹۳/۲/۳، نسخه نهایی: ۹۳/۴/۷)

**چکیده:** مجموعه‌ی آتشفشانی-رسوبی سوریان در لبه‌ی شرقی پهنه‌ی دگرگونی-ماگمایی سندنج-سیرجان در جنوب غرب ایران قرار گرفته است. گرافیت شیبست فراوان‌ترین واحد سنگ‌شناختی این مجموعه است و به دلیل بالا بودن عیار گرافیت (بیشینه ۵۰٪) دارای ارزش اقتصادی است. کانی‌های باطله در کانسنگ گرافیت، عبارتند از کوارتز، مسکوویت، کلینوکلر، پلاژیوکلاز، زیرکن و ایلمنیت. آشکار بودن قله‌ی G در مرتبه‌ی اول جابه‌جایی طیف رامان (حدود  $1587 \text{ cm}^{-1}$ ) و فاصله‌ی بین صفحه‌ای (فاصله  $d$ )  $3.35$  آنگستروم، نشان‌دهنده‌ی کانی گرافیت کاملاً بلورین با ساختار منظم در این مجموعه است. رابطه‌ی خطی بین دمای دگرگونی و پارامتر  $R_1$  و  $R_2$  رامان، گرافیت را به یک زمین‌دماسنج دقیق تبدیل کرده است. با استفاده از این زمین‌دماسنج دمای دگرگونی در مجموعه‌ی سوریان، گستره‌ی دمایی ۲۳۴ تا ۲۵۸ درجه‌ی سانتی‌گراد را نشان می‌دهد که با بررسی‌های پیشین صورت گرفته در منطقه و تعیین شرایط دما و فشار در حد رخساره دگرگونی شیبست سبز تا آمفیبولیت زیرین این مجموعه همخوانی دارد.

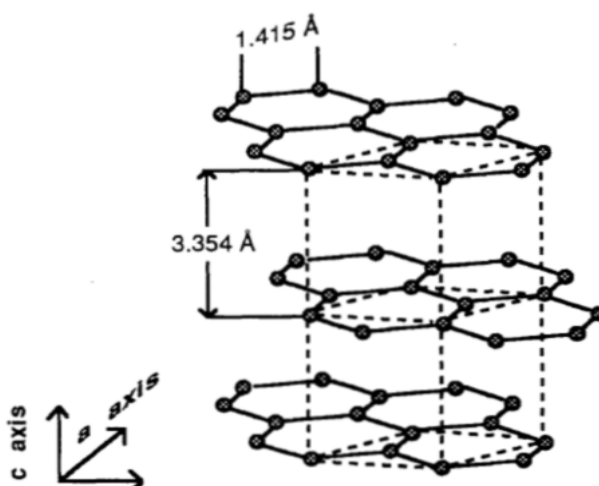
**واژه‌های کلیدی:** گرافیت؛ طیف رامان؛ پراش پرتو ایکس؛ زمین‌دماسنج؛ دگرگونی؛ مجموعه‌ی سوریان.

### مقدمه

سازوکارهای اصلی تشکیل ذخایر گرافیت شامل دو فرآیند

نهشت از شماره‌ی کربن‌دار و گرافیتی شدن می‌شود [۴]. گرافیتی شدن مواد کربن‌دار که در دگرگونی ناحیه‌ای یا مجاورتی رخ می‌دهد، به تولید گرافیت از تبدیل شیمیایی مواد آلی (جامد، مایع، گاز) و یا تغییر شکل فیزیکی مواد کربنی با ساختار نامنظم به مواد با ساختار منظم، می‌شود [۵]. با افزایش درجه‌ی دگرگونی مواد کربنی نخست به گرافیت بی‌شکل تبدیل شده و سپس در شرایط دما و فشار در رخساره‌های بالاتر دگرگونی، گرافیت بی‌شکل به گرافیت با ساختار بلورین تبدیل می‌شود [۶]. بنابراین سنگ‌های دگرگونی مانند انواع شیبست، آمفیبولیت و گنیس، سنگ‌های اصلی در برگزیده ذخایر بزرگ گرافیت هستند [۷].

کانی گرافیت یک چندگون (allotrop) کربن با ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی منحصر به فرد است. آرایش اتم‌های کربن در یک شبکه‌ی ششگوش (شکل ۱) و پیوندهای کوالانسی درون-لایه‌ای، گرافیت را یکی از پایدارترین و واکنش‌ناپذیرترین مواد طبیعت تبدیل کرده است، به طوری که این کانی می‌تواند تا دمای  $2200^\circ \text{C}$  ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خود را حفظ کند. پیوندهای ضعیف واندروالس بین لایه‌های کربن، باعث کاهش سختی گرافیت (۱ تا ۲ در مقیاس موس) شده و آن را به یک روان‌کننده‌ی مناسب در صنعت تبدیل کرده است. این کانی به دلیل دارا بودن الکترون‌های جابه‌جا شده (delocalized) و متحرک، در ساختار اتمی خود، از رسانندگی الکتریکی و گرمایی خوبی برخوردار است [۱-۳].



شکل ۱ آرایش اتم‌های کربن در یک شبکه هگزاگونال و تشکیل یک‌پایخته گرافیت [۳].

### بحث و بررسی

#### موقعیت جغرافیایی و زمین‌شناسی مجموعه آتشفشانی - رسوبی سوربان

منطقه‌ی مورد بررسی بخشی از مجموعه‌ی آتشفشانی - رسوبی سوربان در شمال‌شرق شیراز (بوانات) است. این منطقه در  $53^{\circ}45'$  -  $53^{\circ}40'$  طول شرقی و  $30^{\circ}20'$  -  $30^{\circ}15'$  عرض شمالی قرار دارد (شکل ۲).

مجموعه‌ی آتشفشانی - رسوبی سوربان در لبه‌ی شرقی منطقه‌ی ماگمایی دگرگونی سنندج - سیرجان واقع شده است. بر اساس پیشینه‌ی زمین‌دینامیکی پهنه‌ی سنندج - سیرجان، در این منطقه در بازه‌ی زمانی نئوپروتروزوئیک تا دونین یک حوضه‌ی سکویی حاشیه‌ی قاره‌ای کششی قرار داشته که با نازک‌شدگی پوسته در پالئوزوئیک پایینی همراه بوده است [۸]. از اواخر پالئوزوئیک بالایی تا تریاس میانی، پهنه‌ی سنندج - سیرجان با پدیده‌ی کافتش و نهشت کربنات‌ها، گدازه‌های بالشی و برش‌های همزمان با رسوب‌گذاری همراه بوده است، که نشانگر رژیم زمین‌ساختی کششی و جدایش بلوک ایران مرکزی از گندوانا و گسترش بستر اقیانوس نئوتتیس است [۹]. پس از این مرحله با شروع فرورانش پوسته‌ی اقیانوسی نئوتتیس به زیر صفحه عربی، تقریباً ۳ مرحله دگرگونی و دگرشکلی همزمان با فرورانش و ایجاد کمربندهای مزدوج و دگرگونی ناشی از برخورد (کرتاسه بالای) در منطقه رخ داده است [۱۰]. بنابر بررسی‌های اسدی و همکاران (۲۰۱۳)، دگرگونی در این منطقه تا حد رخساره‌ی شیست سبز-آمفیبولیت زیرین است [۱۱]، که منجر به تشکیل واحدهای سنگی گرافیت‌شیست، کلریت-شیست، میکاشیست و عدسی‌های کوارتزی در منطقه شده-

هدف اصلی این پژوهش تعیین درجه‌ی بلوری شدن کانی گرافیت، نوع و درصد ناخالصی‌های کانسنگ گرافیت، تشخیص نوع گرافیت با ساختار بلوری منظم از گرافیت‌های با ساختار بلوری نامنظم و برآورد دمای فرآیند گرافیتی شدن در مجموعه - ی آتشفشانی - رسوبی سوربان است. در این راستا بررسی‌های میکروسکوپی، طیف‌سنجی رامان و پرتوسنجی پراش پرتو ایکس به کار گرفته شدند.

بیشترین استفاده‌ای که از تجزیه پراش پرتو ایکس می‌شود اندازه‌گیری فاصله‌ی بین صفحات (فاصله  $d$ ) در ساختار اتمی مواد است که با استفاده از آن می‌توان گرافیت‌های کاملاً بلورین را از مواد کربن‌دار با ساختار نامنظم تشخیص داد [۵]. استفاده از طیف‌سنجی رامان راهکاری مناسب برای تعیین درجه و دمای گرافیتی شدن است که با استفاده از محاسبه نسبت‌های  $R_1$  و  $R_2$  محاسبه شده و بر اساس مساحت و شدت قله‌های  $D_1$ ،  $D_2$  و  $G$ ، بنابر رابطه ۱ و ۲ و موقعیت و شدت قله‌های رامان  $D_1$ ،  $D_2$  و  $G$  به کار گرفته می‌شود.

### روش بررسی

در بازدید صحرایی از منطقه، نمونه‌برداری از بخش شرقی حفره‌ی معدنی مس جیان که دارای بیش‌ترین رخنمون گرافیت‌شیست است، انجام شد. نمونه‌های کانسنگ گرافیت بر مبنای رنگ و دارا بودن بیش‌ترین میزان مواد کربنی انتخاب شدند و برای تجزیه‌ی پراش پرتو ایکس (XRD) به آزمایشگاه سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی شمال غرب کشور ارسال شدند. طیف‌سنجی رامان از این نمونه‌ها نیز در آزمایشگاه رامان بخش فیزیک دانشگاه تربیت مدرس انجام شد.

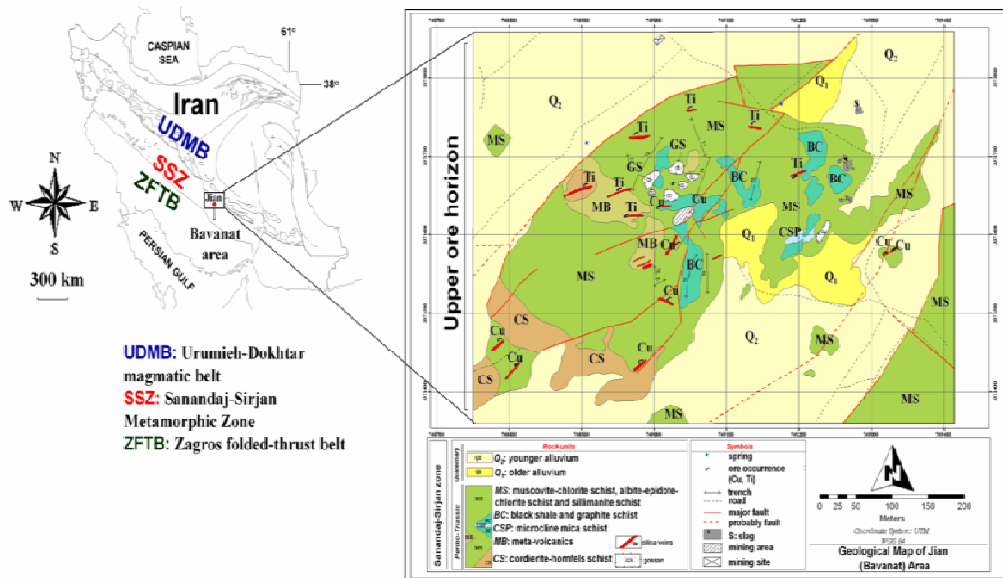
(شکل ۳ الف) همراه با سایر کانی‌های ورقه‌ای، برگ‌وارگی سنگ را تشکیل داده است (شکل ۳ ب).  
 کوارتز و مسکوویت به‌عنوان مهم‌ترین کانی‌های باطله تحت تاثیر دگرگونی ناحیه‌ای و عملکرد شاره‌های دگرگون-گرمایی ثانویه، دگرسان شده‌اند. سایر کانی‌های موجود در کانسنگ گرافیت عبارتند از کلینوکلر، آلبیت، زیرکن و ایلمنیت (جدول ۱).

طیف‌های پراش پرتو ایکس، تمام نمونه‌های گرافیت شیسست را در  $26.6^\circ$  تا  $27.5^\circ$   $2\theta$  و یا کمتر از این میزان نشان می‌دهند (شکل ۴، الف و ب) که نشان دهنده‌ی کاملاً بلوری بودن گرافیت این نمونه‌هاست [۵].

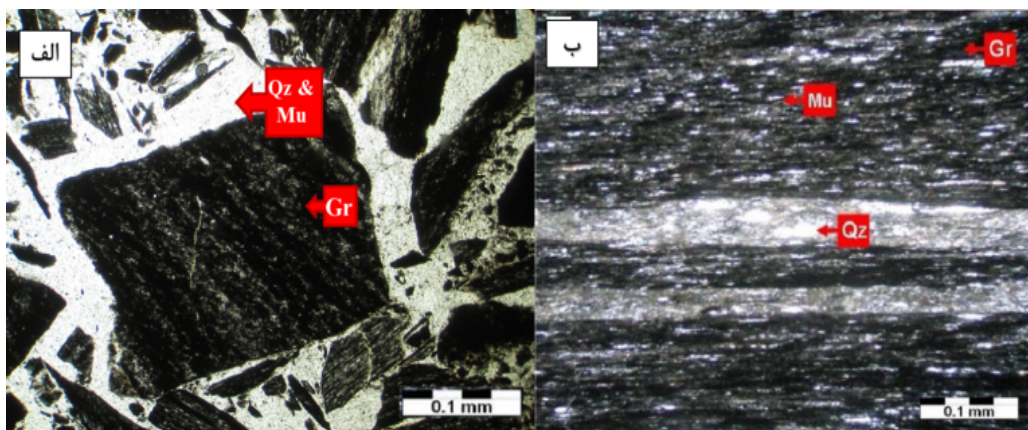
است. گرافیت‌شیست یکی از واحدهای سنگ‌شناختی غالب در مجموعه سوریان است که فراوانی کانی گرافیت در آن (عیار بیش از ۵۰٪)، این مجموعه را به عنوان یک ذخیره‌ی کانسنگ گرافیت معرفی می‌کند.

### پراش پرتو ایکس

بررسی‌های کانی‌شناختی، با استفاده از پراش پرتو ایکس آنکساری و پس از آن‌که نمونه‌های پودر شده، از غربال ۲۵۰ میکرومتر عبور داده شدند، و با استفاده از ( Bruker -D8 Advanced و با مشخصات step increment: 0.05° and Cu-ka filter ) انجام شد. مشاهدات میکروسکوپی و بررسی‌های پراش پرتو ایکس، نشان داد که گرافیت فراوان‌ترین کانی در گرافیت‌شیست‌هاست. این کانی به صورت پولک‌های درشت



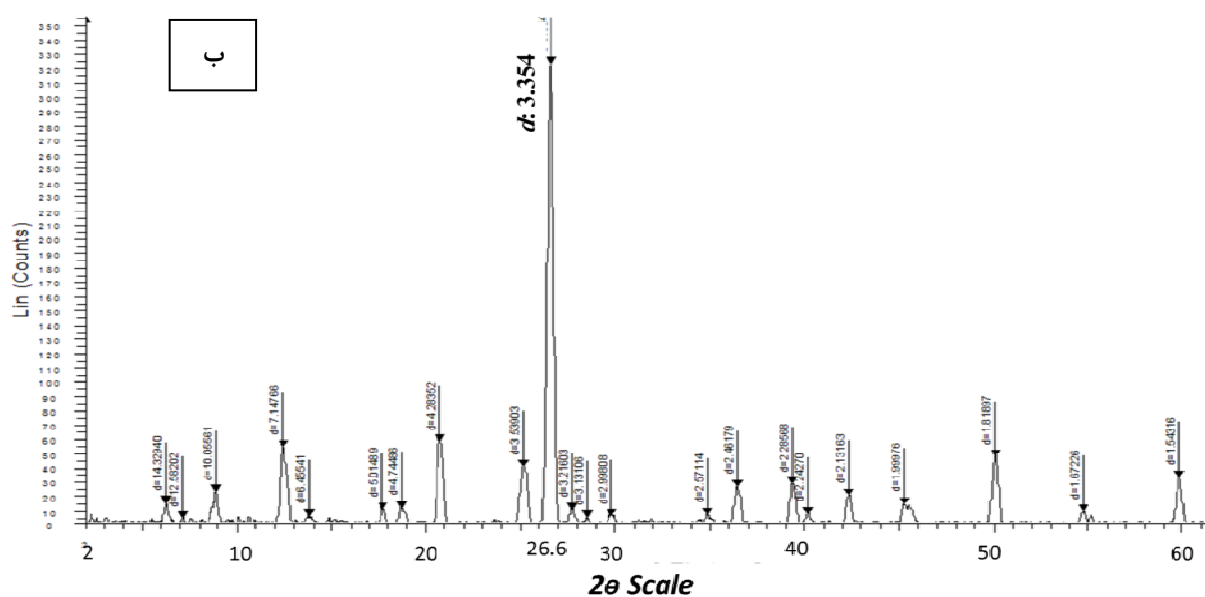
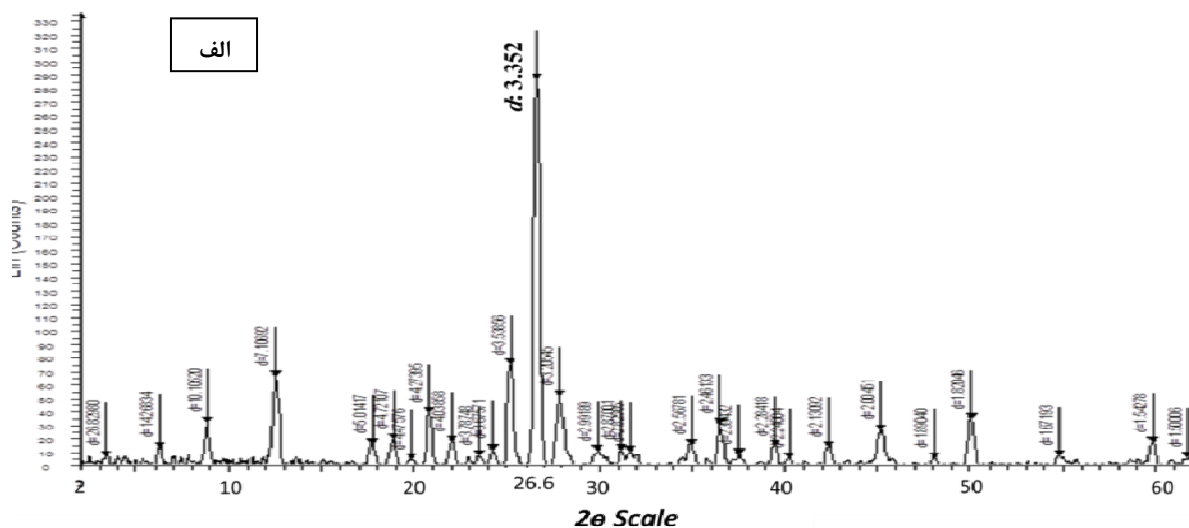
شکل ۲ نقشه‌ی زمین‌شناسی منطقه‌ی بوانات [۱۱].



شکل ۳ مقطع میکروسکوپی از کانسنگ گرافیت، الف- پولک‌های درشت گرافیت در زمینه‌ای از کوارتز و مسکوویت، ب- شیسست‌وارگی در واحد گرافیت شیسست با فراوانی کانی گرافیت، کوارتز و مسکوویت. Qz: کوارتز، Gr: گرافیت، Mu: مسکوویت.

جدول ۱ درصد فراوانی کانی‌های موجود در نمونه‌های کانستگ گرافیت با استفاده از روش تجزیه پراش پرتو ایکس.

	نمونه ۱	نمونه ۲	نمونه ۳	نمونه ۴
Graphite	۲۵	۴۸,۲	۴۹,۳	۳۵,۸
Muscovite	۱۸,۲	۱۵,۹	۱۳,۱	۲۳,۶
Clinochlore	۱۸	۱۲,۵	۱۴,۵	۱۶,۲
Quartz	۳۴,۴	۱۴,۶	۱۴,۲	۱۵,۸
Albite	۴,۶	۸	۸,۸	۸,۴
Zircon	۰,۸	۰,۷	۰,۲	۰,۱
Ilmenite	۰,۱	۰,۱	-	۰,۱



شکل ۴ نتایج تجزیه پراش پرتو ایکس نمونه‌های کانستگ گرافیت، در هر دو نمونه الف و ب، نمونه گرافیت d: ۳۳۵ آنگستروم را نشان می‌دهد که کاملاً بلوری بودن این کانی را تایید می‌کند [۵].

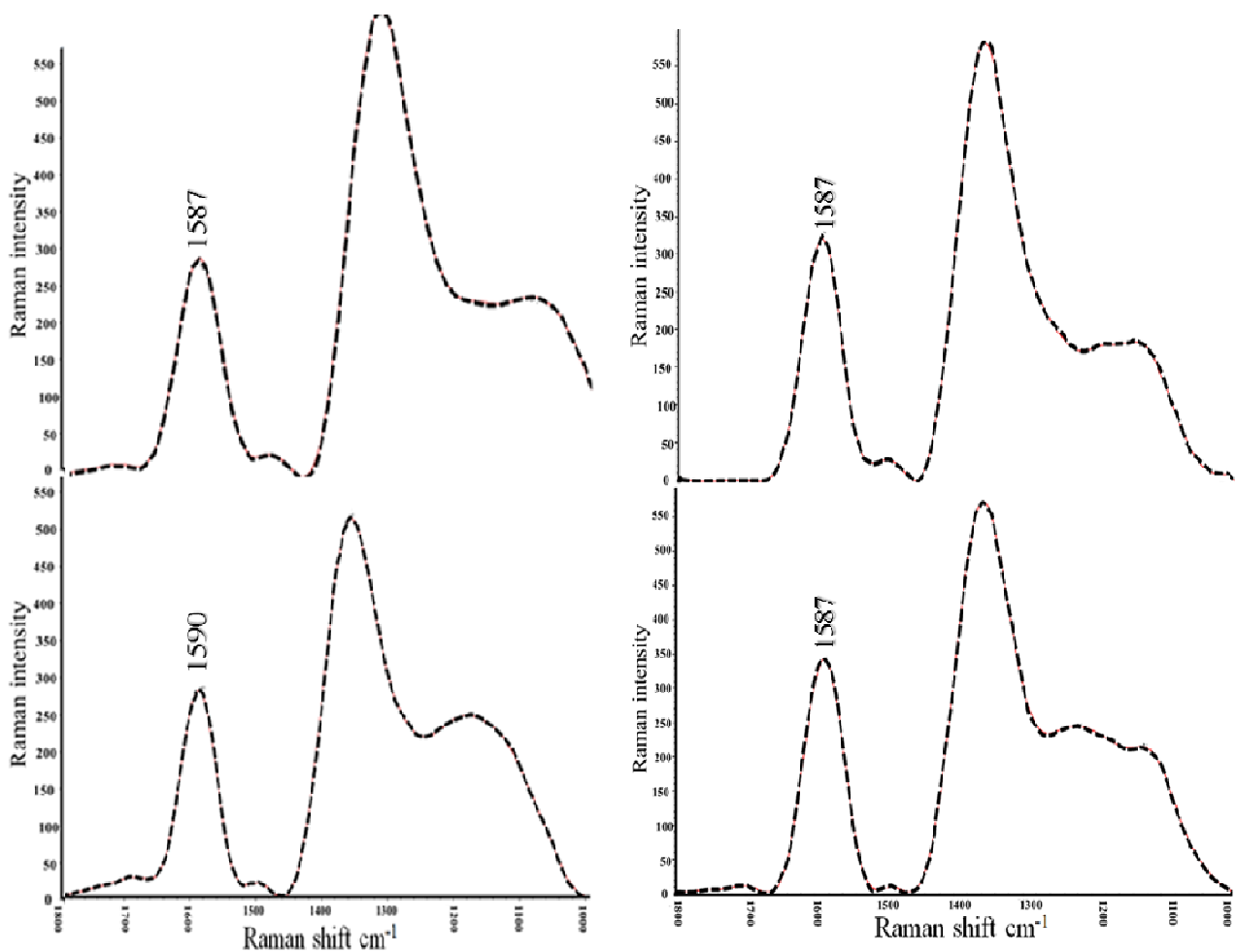
## طیف‌سنجی رامان

تمام نمونه‌های گرافیت شیبست منطقه در مرتبه‌ی اول (First Order) طیف رامان، در جابه‌جایی رامان تقریباً  $1587 \text{ cm}^{-1}$  (نوار G) قله‌ی روشنی را نشان می‌دهند. این نمونه‌ها در جابه‌جایی رامان تقریباً  $1620 \text{ cm}^{-1}$  هیچ‌گونه قله‌ای را نشان نمی‌دهند (شکل ۵).

نسبت‌های  $R_1$  و  $R_2$  رامان محاسبه شده برای نمونه‌های گرافیت به ترتیب در گستره‌ی بین  $1/66$  تا  $2/09$  و  $0/74$  تا  $0/77$  را شامل می‌شوند (جدول ۲). دمای دگرگونی نیز در گستره‌ی بین  $234/16$  تا  $258/21$  اندازه‌گیری شد (شکل ۵، الف و ب).

از روش‌های تجزیه‌ای مختلفی برای تعیین مشخصات مواد کربن‌دار از جمله گرافیت استفاده شد. این روش‌ها عبارتند از اندازه‌گیری بازتابش نوری [۱۲]، طیف‌سنجی فرسوخ [۱۳]، پراکندگی پراش نوترونی [۱۴]، پراش پرتو ایکس و طیف‌سنجی رامان.

در آزمایش‌های معمول پراش پرتو ایکس، بازتاب از صفحه-ی  $(002)$  برای گرافیت‌های با ساختار منظم و تابش  $\text{CuK}\alpha$   $2\theta$ :  $6.6^\circ$ ، اطلاعات فاصله‌ی بین صفحه‌ای (فاصله  $d$ ) به دست می‌آید که با استفاده از آن می‌توان گرافیت‌های کاملاً بلورین با  $d: 3.35 \text{ \AA}$  را از مواد کربنی نامنظم با  $d > 3.35 \text{ \AA}$  تشخیص داد [۵].



شکل ۵ طیف‌های رامان نمونه‌های گرافیت شیبست.

جدول ۲ نتایج داده‌های طیف‌سنجی رامان نمونه‌های گرافیت شیست و محاسبات  $R_1$ ،  $R_2$  و  $T$  (°C).

	موقعیت G	شدت رامان G	موقعیت $D_1$	شدت رامان $D_1$	$R_1$	$R_2$	$T$ (°C)
نمونه ۱	۱۵۸۷	۲۹۰	۱۳۵۵	۵۳۰	۱،۸۲	۰،۷۵	۲۵۴
نمونه ۲	۱۵۸۷	۳۴۳	۱۳۵۷	۵۷۰	۱،۶۶	۰،۷۴	۲۵۸،۲۱
نمونه ۳	۱۵۹۰	۳۱۰	۱۳۵۵	۶۵۰	۲،۰۹	۰،۷۷	۲۳۴،۱۶
نمونه ۴	۱۵۹۲	۳۷۰	۱۳۵۶	۶۶۵	۱،۷۹	۰،۷۵	۲۵۳،۰۹

### برداشت

شواهد کانی‌شناختی و پراش پرتو ایکس نشانگر عیار بالای گرافیت در گرافیت‌شیست‌های رخنمون شده در مجموعه‌ی آتشفشانی رسوبی سوریان است. در این مجموعه کانی‌های گرافیت (بیش از ۵۰٪)، همراه با کانی‌های کوارتز، مسکوویت، کلینوکلر، آلبیت، زیرکن و ایلمنیت، کانسنگ گرافیت را تشکیل می‌دهند.

فاصله بین صفحه‌ای بلورین، مقدار  $3/35$  آنگستروم  $(d: 3/35 \text{ \AA})$  و وجود قله واضح در جابه‌جایی رامان تقریباً  $1587 \text{ cm}^{-1}$  بلوری شدن کامل کانی گرافیت در این مجموعه را نشان می‌دهد و باعث بالا رفتن قیمت کانسنگ گرافیت، در بازار جهانی عرضه این ماده معدنی می‌شود. فاصله‌ی  $d$  کمتر از  $3/35$  آنگستروم برای ۲ نمونه از گرافیت شیست‌های منطقه با شرایط قرارگیری این مجموعه در پهنه‌ی دگرگونی - ماگمایی - سندانج - سیرجان و عملکرد تنش‌های یک‌جانبه همخوانی دارد.

نسبت‌های  $R_1$  و  $R_2$  رامان نمونه‌های گرافیت به ترتیب  $1/66$  تا  $2/09$  و  $0/74$  تا  $0/77$  اندازه‌گیری شدند و میانگین دمای دگرگونی در منطقه،  $250$  درجه‌ی سانتی‌گراد تعیین شد که با شرایط دمایی رخساره‌ی دگرگونی شیست سبز همخوانی دارد (شکل ۶).

### قدردانی

نویسندگان این مقاله مراتب قدردانی و تشکر خود را از سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی شمال غرب کشور مرکز تبریز، به‌دلیل تجزیه‌ی نمونه‌ها به روش پراش پرتو ایکس ابراز می‌دارند. همچنین از مدیریت محترم و کارکنان زحمت‌کش معدن مس جیان، به ویژه جناب آقای عباسی و مهندس بلوچی به خاطر همکاری‌شان سپاسگزاریم.

گرافیت‌های با ساختار کاملاً بلورین در مرتبه‌ی اول طیف رامان ( $1000 \text{ cm}^{-1}$  تا  $1800 \text{ cm}^{-1}$  جابه‌جایی رامان) در جابه‌جایی رامان تقریباً  $1580 \text{ cm}^{-1}$  قله واضحی را نشان می‌دهند که همان نوار G است. این نوع گرافیت در جابه‌جایی رامان تقریباً  $1620 \text{ cm}^{-1}$  (نوار  $D_2$ ) قله ضعیف‌تری نسبت به نوار G را نشان می‌دهد [۱۵].

پارامترهای  $R_1$  و  $R_2$  بنابر رابطه‌ی (۱) و (۲) محاسبه می‌شوند و در تعیین درجه‌ی دگرگونی به کار می‌روند.

$$R_2 = (D_1 / G + D_1 + D_2)_A \quad (1)$$

$$R_1 = (D_1 / G)_H \quad (2)$$

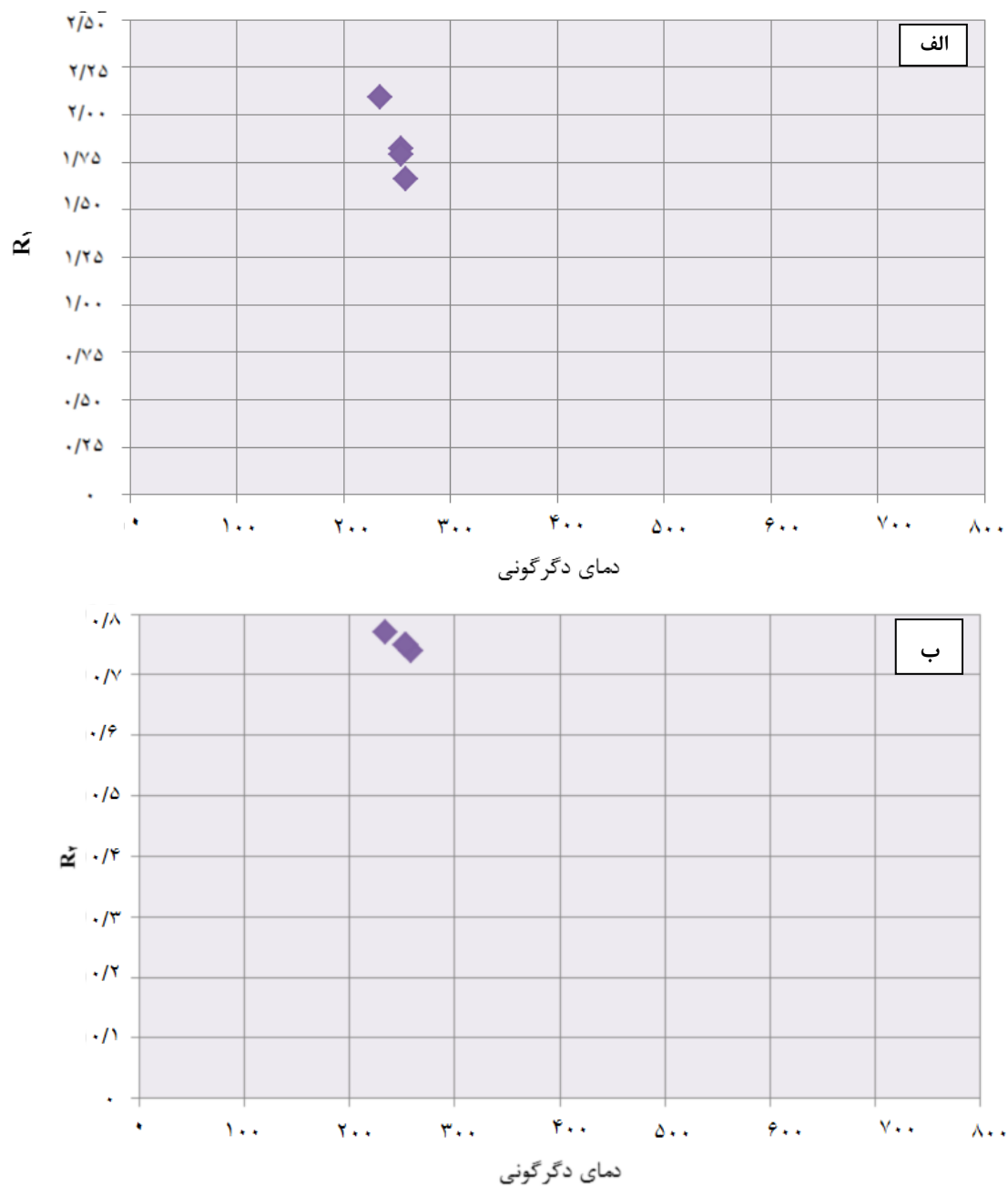
شاخص A و H به ترتیب نشان دهنده‌ی مساحت قله و بیشترین شدت قله است [۱۶].

بیساک و همکاران [۱۷] برای اولین بار با استفاده از داده‌های رامان مواد کربن‌دار، دماسنج دگرگونی دقیقی را تعریف کردند.

بنابر بررسی‌های رال و همکاران [۱۵]، با استفاده از رابطه‌ی (۳)، دمای دگرگونی و فرآیند گرافیتی شدن محاسبه می‌شود.

$$T (\text{ }^\circ\text{C}) = 737/3 + 32/9 R_1 - 1067 R_2 - 80/638 R_1^2 \quad (3)$$

فرآیند گرافیتی شدن مواد کربنی به شدت به دمای دگرگونی وابسته است و رابطه‌ی خطی موجود بین دمای دگرگونی و پارامتر  $R_2$  طیف رامان، گرافیت را به یک دماسنج دگرگونی قابل اعتماد تبدیل کرده است. این دماسنج به ویژه کاربرد گسترده‌ای در نمونه‌هایی که در گستره‌ی دمایی کمتر از  $100$  تا  $800$  درجه‌ی سانتی‌گراد تشکیل شده‌اند، دارد. در این گستره با افزایش دما، پارامتر  $R_2$  کاهش می‌یابد [۱۵].



شکل ۶ تعیین دمای دگرگونی الف- با استفاده از نسبت  $R_1$  رامان ب- با استفاده از نسبت  $R_2$  رامان.

#### مراجع

- [3] Krauss U.H., Schimdt H.W., Taylor A.T., Sutphin D.M., "International Strategic Minerals Inventory Summary Report – Natural Graphite", US Geological Survey Circular (1989) 930-H.
- [4] Luque F.J. Huizeng J.M., Crespo-Feo E., Wada H., Ortega L., Barrenchea, J.F., "Vein graphite deposits: geological settings, origin, and economic significance", Miner Deposita (2013) DOI 10.1007/s00126-013-0489-9.
- [5] Wopenka B., Pasteris J.D., "Structural

- [1] Balan A., Kumar R., Boukhicha M., Beyssac O., Bouillard J.C., Taverna D., Sacks W., Marangolo M., Lacaze E., Gohler R., Escoffier W., Poumirol J.M., Shukla A., "Anodic bonded graphene", J Phys D ApplPhys, (2010) 43:374013.
- [2] Crossley P., "Graphite: High-tech supply sharpens up", Industrial Minerals (2000) 398:31-47.

- [12] Okyama-Kusunose Y., Itaya T., "Metamorphism of carbonaceous material in the Tono contact aureole, Kitakami Mountains, Japan", Journal of Metamorphic Geology, (1987) 5 121 - 139.
- [13] Rouzaud J.N., Guechati N., Kister J., Conrad J., "Structural characterization of coalification: Example of Gironville Borehole", Bulletin de la Societe geologique de France (1991) 162, 201 – 209.
- [14] Midner D. F. R., Carpenter J.M., "On the short range atomic structure of non-crystalline carbon", Journal of non-crystalline Solids, (1982) 47 391-402.
- [15] Rahl J., Anderson K., Brandon M., Fassoulas C., "Raman spectroscopic carbonaceous material thermometry of low-grade metamorphic rocks: Calibration and application to tectonic exhumation in Crete", Greece. Earth and Planetary Science Letters (2005) 240 (2005) 339–354
- [16] Beyssac F., Brunet J.P., Petitet B., Goffe' J.N., Rouzaud J.N., "Experimental study of the microtextural and structural transformations of carbonaceous materials under pressure and temperature", Eur. J. Mineral. 15 (2003) 937–951.
- [17] Beyssac B., Goffe C., Chopin J.N., Rouzaud "Raman spectra of carbonaceous material in metasediments; a new geothermometer", J. Metamorph (2002) Geol. 20 859–871.
- characterization of kerogens to granulite-facies graphite - applicability of Raman microprobe spectroscopy", American Mineralogist, (1993) 78 533-557.
- [6] Landis C.A., "Graphitization of dispersed carbonaceous material in metamorphic rocks", Contr Mineral and Petrol, (1971). 30, 34-45.
- [7] Kalyoncu R.S., "Graphite", U.S. Geological Survey Minerals Yearbook, (1998) pp 34.1-34.3.
- [8] Alavi M., "Structures of the Zagros Fold-Thrust belt in Iran", American Journal of Science 13 (2007) 1064–1095.
- [9] Sheikholeslami M.R., Pique A., Mobayen P., Sabzehei M., Bellon H., Emami M.H., "Tectono-metamorphic evolution of the Neyriz metamorphic complex, Quri-Kor-e-Sefid area (Sanandaj-Sirjan Zone, SW Iran)", Journal of Asian Earth Sciences., (2008) 31 pp 504–521.
- [10] Sarkarinejad Kh., Azizi A., "Slip partitioning and inclined dextral transpression along the Zagros Thrust System, Iran", Journal of Structural Geology, (2008) 30 pp 116-136.
- [11] Asadi S., Moore F., Fattahi N. "Fluid inclusion and stable isotope constraints on the genesis of the Jian Cu deposit, Sanandaj-Sirjan metamorphic zone, Iran", Geofluid (2013) 13 pp 66 – 81.