کاربرد روش رامان اسپکتروسکوپ و اسپکتروفتومتر در در شناسایی توپازهای بهسازی شده

خدیجه خلیلی[1]، علی خسروی بختیاری[2]

[1]استادیار، پیام نور، تهران، ایران khalilikhadijeh@yahoo.com

[2]واحد فناور زمین کاوان دانش گستر،پارک علم و فناوری استان چهار محال و بختیاری

چکیده

توپاز، کانی با فرمول شیمیایی $Al_2(SiO_4)(F.OH)_2$ در رده سنگ‌های نیمه قیمتی شفاف است که به صورت بی رنگ، زرد مایل به قهوه‌ای، زرد عسلی، آبی روشن، صورتی مایل به قرمز، سبز روشن در طبیعت یافت می شود. با توجه به اینکه رنگ‌های زیبای آن از جمله: صورتی و آبی در طبیعت کمیاب می باشند بنابراین جهت ارتقا کیفیت رنگ، این کانی مورد بهسازی قرار می‌گیرد. این گوهر نیمه قیمتی، با جلای شیشه ای و سختی 8 در مقیاس موس از جمله سخت ترین گوهر های سیلیکاته می باشد. یکی از فاکتور های مهم در ارزش گذاری توپاز ها رنگ آنها می باشد. اکثر توپاز های طبیعی بیرنگ می باشند و قبل از بهسازی به عنوان یک گوهر باارزشی تلقی نمی شوند. برخی از توپازها به طور طبیعی به رنگ آبی هستند، اما احتمالاً 99٪ از توپاز های آبی که در جواهر فروشی های تجاری خرید و فروش می شوند توپاز های بیرنگی هستند که طی فرآیند پرتودهی و بهسازی حرارتی تشکیل شده اند. روش رامان اسپکتروسکوپ و اسپکتروفتومتر از جمله روش هایی هستند که برای مطالعات طیف نوری گوهر سنگ ها و شناسایی آنها به کار می رود. با استفاده از روش رامان اسپکتروسکوپ و اسپکتروفتومتر می توان نقایص ساختار بلوری و حفره های الکترونی ایجاد شده در کریستال های توپاز را که طی فرآیند بهسازی (پرتودهی یا حرارتی) ایجاد شده را شناسایی نمود و آن ها را از توپازهای طبیعی مجزا نمود. مطالعه ویژگی های توپازهای بهسازی شده برزیل و بررسی طیف جذب نوری نشان دهنده پیک طیف در 620 nm می باشد که با دوز پرتو تابش افزایش می یابد. تقریبا اکثر توپازهای مناطق مختلف برزیل طیف جذب نور تقریبا مشابهی منطبق با طیفی که برای توپازهایی با پرتو دهی نوترونی نشان داده شده ، نشان می دهند. این مسئله می تواند بیانگر این باشدکه رنگ ایجاد شده در توپازها طی فرآیند بهسازی پرتودهی به نوع منشاء توپازها بستگی ندارد.

کلید واژه: بهسازی، رامان اسپکتروسکوپ، فتواستروسکوپ، پرتو های تابشی، توپاز

Application of Raman spectroscope and Spectrophotometer method in In identifying treated topaz

Khalili khadijeh[1], khosravi bakhtiari Ali[2]

[1]Assistant Professor, Payam Noor, Tehran, Iran khalilikhadijeh@yahoo.com
[2]Kavan Danesh Gostar Earth Technology Unit, Chahar Mahal and Bakhtiari Science and Technology Park

Abstract
Topaz is a mineral with the chemical formula Al2(SiO4)(F.OH)2 in the category of transparent semi-precious stones that can be found in nature as colorless, brownish yellow, honey yellow, light blue, reddish pink, and light green. to be Considering that its beautiful colors such as: pink and blue are rare in nature, so in order to improve the color quality, this mineral is treatment. This semi-precious gem, with a glass polish and a hardness of 8 on the Mohs scale, is one of the hardest silicate gems. One of the important factors in valuing topazes is their color. Most natural topaz is colorless and is not considered a valuable gem before being treatment. Some topazes are naturally blue, but probably 99% of the blue topazes sold in commercial market are colorless topazes that have been treatment through irradiation and heat processes. Raman spectroscope and Spectrophotometer are among the methods that are used to study the optical spectrum of gemstones and identify them. By using the Raman spectroscope and Spectrophotometer methods, it is possible to identify the defects of the Crystallography structural the electron holes created in the topaz crystals. Studying the properties of treated Brazilian topazes and examining the light absorption spectrum shows the spectrum peak at 620 nm, which increases with increasing radiation dose. Almost most of the topazes from different regions of Brazil show almost the same light absorption spectrum, which corresponds to the spectrum shown for neutron irradiated topazes. This problem could indicate that the color created in the topazes during the radiation enhancement process does not depend on the type of origin of the topazes.
Keywords: treated, Raman spectroscope, **Spectrophotometer**, irradiation, topaz.

.

مقدمه

تقریبا اکثر کانی هایی که طی اکتشافات و استخراج ها به دست می آیند، کیفیت لازم برای استفاده شدن به عنوان گوهر را ندارند. از این رو، در پروسه ای قرار می گیرند تا کیفیت آنها ارتقا پیدا کند. به کلیه تغییراتی که بر روی گوهرهای نامرغوب انجام شده و موجب می شود که وزن، شفافیت، رنگ و یا کیفیت کلی آنها، تغییر پیدا کند، "بهسازی" نامیده می شود. در دنیای بهسازی گوهرها، از روشهای متفاوت بهسازی، برای ارتقای کیفیت گوهر استفاده می شود[1]. بهسازی گوهرها، موجب افزایش بهای تمام شده گوهر می شود و گاهی این افزایش ناگهانی قیمت، از قیراطی چند دلار تا قیراطی صدها دلار خواهد بود که بستگی به تکنیک بهسازی و نوع گوهر متفاوت است.

توپاز کانی با ترکیب شیمیایی "فلوئوسیلیکات آلومینیوم" در رده سنگ‌های شفاف و نیمه قیمتی است که به رنگ های سفید، بیرنگ، زرد، زرد روشن، عسلی تا قهوه ای، صورتی، آبی و سبز روشن در طبیعت وجود دارد. توپاز خالص شفاف، بی رنگ یا زرد کم رنگ است اما معمولا این کانی با حضور ناخالصی هایی از عناصر به رنگ های دیگر نیز قابل مشاهد می باشد. با توجه به اینکه رنگ یکی از معیار های تعیین کیفیت کانی توپاز می باشد و رنگ های صورتی و آبی نسبت به رنگ های دیگر در بین جواهر شناسان ارزش بیشتری داشته است بنابراین تحت تاثیر بهسازی رنگ های صورتی و طیف رنگی آبی در این کانی ایجاد می نمایند [2].

رنگ گوهرها معمولا بواسطه حضور عناصر ناخالص و یا تغییرات ساختاری و حفره های الکترونی ایجاد شده به واسطه یونیزه شدن مواد رادیو اکتیو و ایجاد مراکز رنگی بوجود می آید [3].

مطالعات نوری توپازها می تواند برای تعیین کیفیت توپاز جواهری [4] و همچنین برای ارزیابی شرایط فیزیکی و شیمیایی تشکیل این کانی مورد استفاده قرار گیرد [5]. روش رامان اسپکتروسکوپ و اسپکتروفتومتر ازجمله روش هایی هستند که برای مطالعات طیف نوری گوهر سنگ ها و شناسایی آنها به کار می رود. با استفاده از روش رامان اسپکتروسکوپ و اسپکتروفتومتر می توان نقایص ساختار بلوری و حفره های الکترونی ایجاد شده در کریستال های توپاز را که طی فرآیند بهسازی توسط پرتودهی یا بهسازی حرارتی ایجاد شده را شناسایی نمود و آن ها را از توپاز های طبیعی مجزا نمود [6]. ازجمله مزایای این روش ها غیر تخریبی بودن آن ها ، زمان کوتاه و هزینه نسبتا پایین آن ها می باشد. بحث و نتیجه گیری

توپاز، یک کانی سیلیکات آلومینیوم با مقادیر متغیر F و OH با فرمول شیمیایی $Al_2(SiO_4)(F.OH)_2$ است. نام این کانی ریشه در زبان سانسکریت داشته و از کلمه" توپاز"که به معنی آتش می باشد گرفته شده است. البته طبق نظر برخی محققین نام آن از جزیره ای در دریای سرخ که در گذشته توپازوس نام داشته و اکنون سنت جان و یا زیبرگیت و برای اولین بار این کانی در آن محل یافت شده است، گرفته شده است.

توپاز از جمله گوهرهایی است که بدلیل شفافیت عالی، درجه سختی بالا در بازار جواهرات سراسر جهان از محبوبیت تجاری ویژه ای برخوردار است [2,7]. به دلیل ویژگی های نوری این کانی در صنعت نیز کاربرد دارد هر چند کاربرد آن به عنوان سنگ زینتی بسیار رایج تر از کاربرد صنعتی آن است [8]. شکل بلوری این کانی منشوری - بی پیرامیدال – پیناکوئید در سستم بلوری ارتورومبیک است و معمولا بصورت تک بلور دیده می شود (جدول 1). گستره تغییر رنگ آن از بی‌رنگ، زرد مایل به قهوه‌ای، زرد عسلی، آبی روشن، صورتی مایل به قرمز، سبز روشن می باشد [9]. رنگ نارنجی-قرمز این کانی که توپاز سلطنتی نامیده می شود در شهر اورو پرتو در ایالت میناس گرایس، برزیل، در سال 1735 کشف شد و بسیار کمیاب است. توپاز صورتی کم رنگ در پاکستان یافت می شود اما اندازه آن همیشه بسیار کوچک است. سالیان قبل در معادن روسیه، توپازهای پاستلی-صورتی یافت می شد که این معدن مدت هاست که از بین رفته است.

توپاز یک گوهرسنگ نیمه قیمتی، با جلای شیشه ای و سختی 8 در مقیاس موس از جمله سخت ترین گوهر های سیلیکاته می باشد. از جمله ویژگی های بارز این کانی دارا

بودن خاصیت فلورسانس و شکست دوگانه (پلیوکروئیسم) که شناسایی این کانی را توسط گوهر شناسان آسانتر نموده است.

جدول1. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی توپاز

فرمول شیمیایی	SiO_2
جلا	الماسی تا شیشه ای
شفافیت	شفاف
رنگ	بی‌رنگ، زردمایل به قهوه‌ای، آبی روشن، صورتی مایل به قرمز، سبز روشن
رخ	کامل، شکستگی صدفی
سیستم بلوری	ارتورومبیک
چگالی	6/4-3/3
دیگر ویژگی ها	خاصیت فلورسانس، شکست دوگانه

طیف رنگی موجود در گوهر سنگ ها معمولا توسط دو عامل ایجاد می شود. یکی به دلیل وجود عناصر واسطه و جانشینی آنها با یکدیگر یا توسط اکسیژن های همجوار می باشد. دیگری مربوط به مراکز رنگی است. در گوهرسنگ های رنگی، وجود مراکز رنگی و میزان جذب نور توسط این مراکز، رنگ کانی را تعیین می نماید. در توپازهای رنگی طبیعی، مراکز رنگی پایدار وجود دارد. طی فرآیند بهسازی با روش پرتوافکنی و به دنبال آن حرارتی مراکز رنگی ناپایداری بوجود می آید. بنابراین زمانی که گوهرهای بهسازی شده تحت تاثیر حرارت و نور قرار گیرند مراکز رنگی ناپایدار از بین می روند و موجب بی رنگ شدن کانی می شود [6].

بر اساس میزان پایداری رنگ سه گروه رنگ حاصل از پرتودهی را در در توپازها می توان تشخیص داد. گروه اول آن دسته از توپازهایی که دارای مراکز رنگی با تله انرژی کم عمق هستند که این توپاز ها رنگ آنها در تاریکی و دمای اتاق پایدار می باشد، مانند خاصیت فلورسانس در توپازها که به عنوان مرکز رنگی ناپایدار است و اثر ان گذراست و بعد از توقف پرتو ماوراء بنفش از بین می رود.

دسته دوم توپازهایی که رنگ آن ها توسط پرتوافکنی با تله انرژی عمق متوسط ایجاد شده است. رنگ اینگونه توپازها با مرور زمان ناپایدار و بیرنگ می شود. مانند توپازهای زرد_قهوه ای کم رنگ که به سرعت از توپازهای بی رنگ در برابر پرتو گاما بوجود می آید و در عرض چند ساعت در مقابل نور خورشید بیرنگ می شوند و اما توپازهای به رنگ قهوه ای دارچینی کندتر بوجود می آیند و در عرض یک یا چند روز در مقابل خورشید بیرنگ می شوند. لازم به ذکر است توپازهای قهوه ای رنگ طبیعی به دلیل دارا بودن مراکز رنگ پایدار در مقابل نور رنگ آنها پایدار می باشد.

دسته سوم توپازهایی که مراکز رنگی آنها به واسطه پرتودهی با تله انرژی عمق زیاد مانند پرتو های نوترونی در راکتورهای هسته ای ایجاد شده است. این توپاز ها دارای رنگی پایدار در مقابل نور و حرارت هستند. مانند توپازهای به رنگ آبی لندنی که توسط پرتوهای پرانرژی نوترونی ایجاد می شوند.

رنگ قهوه ای در گوهر سنگ توپاز طبیعی ناشی از وجود مراکز رنگی پایدار می باشد، در حالی که عناصر کمیاب نیز می توانند باعث ایجاد رنگ هایی در این گوهرها شوند. نوع و میزان ناخالصی ها در توپازهای مختلف متفاوت می باشد (جدول2) [10].

جدول2. ناخالصی ها و تاثیرات رنگی آنها

ناخالصی	رنگ
کروم	قرمز /صورتی
تیتان/آهن	زرد
آهن	آبی
کروم/آهن	نارنجی
کروم/تیتان/اهن	صورتی/بنفش
اهن	سبز

توپاز یک گوهر نیمه قیمتی بهسازی شده معروف در بازار است. محل اصلی پیدایش این کانی پگماتیت های وابسته به توده های نفوذی اسیدی تا متوسط می باشد و در پگماتیت هایی که غنی از مواد فومرلی هستند این کانی بهتر تشکیل می شود. توپاز از سیالات فلوئورداری تشکیل می شود که در مراحل پایانی انجماد سنگ های آذرین سیلیسی منشاء گرفته اند. این کانی در کاواک های گدازه های ریولیتی و پگماتیت های گرانیتی به ویژه در انواع قلع دار و رگه های هیدروترمال نیز یافت می شود و کانی های

همراه تورمالین، آپاتیت، فلوریت و بریل، کوارتز و فلدسپات می باشد[11] این کانی به میزان جزیی حاوی ناخالصی هایی می باشد که در انباشته های مختلف متفاوت است. این ناخالصی ها موجب تغییر رنگ این کانی می شوند.

ذخایر اصلی سنگ قیمتی توپاز در کشور های برزیل و روسیه قرار دارند. سایر کشورها شامل مکزیک، ایالات متحده آمریکا (تگزاس و کلرادو) پاکستان و نیجریه می باشند.

توپاز آبی، گوهر سنگی بسیار رایج در بسیاری از جواهرفروشی ها، احتمالاً رایج ترین سنگی است که با قرار گرفتن طی فرآیند پرتودهی بهسازی می شود. برخی از توپازها به طور طبیعی به رنگ آبی هستند، اما احتمالاً 99٪ از توپاز های آبی که در جواهر فروشی های تجاری خرید و فروش می شوند توپاز های بیرنگی هستند که تحت تاثیر تشعشعات پرانرژی ایجاد می شود و سپس تا دمای متوسط گرم می شود تا رنگ آبی مشخصه خود را بدهد. اغلب توپازهای کم رنگ تا بی رنگ که پتانسیل تولید توپاز های آبی پررنگ و زیبا را تحت تاثیر بهسازی به روش پرتودهی دارند در برزیل، سریلانکا، نیجریه و چین استخراج می شوند [3].

روش های مختلف برای بهسازی گوهر ها وجود دارد و اما هر گوهری با توجه به خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آن و کیفیت آن تحت تاثیر روش های متفاوت بهسازی قرار می گیرد تا نتیجه مطلوب حاصل شود. از جمله روش های بهسازی توپاز ها: بهسازی حرارتی (Heat treatment)، پرتودهی(irradiation) (گاما،آلفا، بتا)، پوشش دهی سطحی (Surface Coating) و انتشار رنگ در سطح (Diffusion) می باشد.

بهسازی حرارتی: طی این فرآیند توپازهایی که به رنگ زرد ، نارنجی تا قهوه ای هستند تحت تاثیر حرارت قرار گرفته و توپاز هایی با رنگ صورتی (در طبیعت کمیاب) تشکیل می شود. این تغییر رنگ پایدار بوده و رنگ آن تغییر نمی کند. معمولا بهسازی این نوع توپاز ها به راحتی قابل تشخیص نیست.

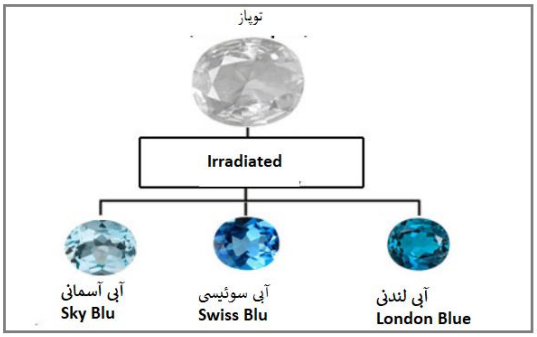
در روش بهسازی حرارتی گاها دیده می شود که در حین بهسازی خساراتی نیز به بلور وارد شده است از جمله اینکه ترک های موجود در سنگ بزرگ تر شده و موجب از بین رفتن و کاهش ارزش گوهر سنگ در حین حرارت شده است و اما در بعضی موارد ترک خوردگی های جزیی یا گسترده در گوهر به دلیل وجود ناخالصی های متنوع در داخل سنگ می باشد بطوریکه اگر سنگی که ناخالصی آن ضریب انبساط بیشتری از خود سنگ دارد را تا دمای بالاتر از آن حرارت دهند تنش بزرگی بوجود می آید. در برخی نمونه ها وجود چنین ترک هایی می تواند نشان دهنده بهسازی سازی حرارتی باشد [12].

بهسازی پرتودهی: تابش فرآیندی است که طی آن سنگ های قیمتی در معرض انواع مختلف تابش برای تغییر برخی از بخش های ساختار بلوری قرار می گیرند.

کریستال‌های ارزان و بی‌رنگ توپاز را با استفاده از روش پرتودهی (گاما،آلفا، نوترون) می توان بهسازی نمود. در این روش انرژی یونیزه کننده تابش، ساختار کریستالی کانی را تغییر می دهد و موجب خروج الکترون شده و یک نقصان در شبکه کریستالی توپاز توسط الکترون های جفت نشده ایجاد می شود و با ایجاد مراکز رنگی موجب تغییر رنگ توپاز می‌شود. توپاز در طبیعت به رنگ ابی کم رنگ یافت می شود و آبی پرنگ در توپازهای طبیعی بسیار نادر است. بنابراین توپاز با رنگ اشباع آبی عمیق که امروزه در بازار یافت می‌شود، نمود بیرونی در طبیعت ندارد. طیف آبی توپاز در اثر تغییر ساختار کریستالی بلور بی‌رنگ به وجود می‌آید و این تغییرات حاصل در معرض قرار گرفتن نمونه های بیرنگ توپاز در برابر تابش‌های گاما، الکترونی و نوترونی است. در واقع کریستال های بی‌رنگ تحت تاثیر این تابش‌ها، به رنگ صورتی تا قهوه‌ای نمایان شده و مجدداً با قرار گرفتن در برابر حرارت مناسب، با رنگ آبی نمایان می‌شود. با توجه به اینکه توپازهای آبی نتیجه تابش و حرارت هستند، تغییر رنگشان، دائمی و پایدار خواهد بود.

همه توپازهای بی رنگ را نمی توان به راحتی طی فرآیند بهسازی تبدیل به توپاز های آبی رنگ نمود. سنگ های نیجریه دارای بالاترین درصدی هستند که به راحتی تحت تاثیر بهسازی پرتودهی تغییر رنگ می دهند. سنگ های برزیل نیز مورد استفاده قرار می گیرند، اما به همان اندازه

به راحتی رنگ آبی را به خود نمی گیرند .این در حالی است که در توپاز های قهوه ای طبیعی مکزیک و یوتا تحت تاثیر بهسازی هیچ تغییر رنگی مشاهده نمی شود.
جهت رسیدن به بهترین تغییر رنگ و ایجاد رنگ آبی از توپاز های بیرنگ و طبیعی گاهی تابش پرتو گاما کافی است و این در حالی است که برای برخی نمونه ها جهت تغییر رنگ نیاز به تابش پرتو الفا لازم است و اما تقریبا تمامی نمونه های توپاز بیرنگ تحت تاثیر تابش پرتوهای نوترون به رنگ آبی تیره تغییر رنگ می دهند. عمق رنگ ایجادشده توسط تابش پرتو نوترون عمیق تر از رنگ هایی است که معمولاً توسط پرتودهی گاما یا بتا ایجاد می شود . این سایه تیره‌تر ناشی از نوترون گاهی اوقات آبی "لندن" نامیده می‌شود. یکی از روش های بهسازی سنگ های توپاز پرتودهی با نوترون در راکتور هسته ای می باشد [13,2] که توپاز بیرنگ پس از پرتودهی به رنگ های آبی آسمانی، آبی سوئیس و آبی لندن بهسازی می شود. در این بین آبی لندن که به رنگ آبی تیره تر است دارای ارزش قیمتی بالاتری است [13]. شکل (1)



شکل 1. انواع توپاز های حاصل از تابش پرتوهای رادیواکتیو

در میان ذرات مورد استفاده در بهسازی توپاز نوترون های تند بدلیل یونسازی قویتری که دارند موجب ایجاد رنگ تیره تری نسبت به سایر نوترون ها می شود. از جمله مهمترین مسائلی که باید در پرتودهی نمونه سنگ ها ی توپاز در نظر گرفته شود، بررسی ایمنی سنگ های پرتو دیده از دیدگاه فیزیک بهداشت است [14]. نتایج حاصل از پرتودهی سنگ توپاز خالص نشان داده است که پرتودهی توپاز فاقد عناصر ناخالص منجر به ایجاد ناخالصی های رادیواکتیو با طول عمر زیاد نخواهد گردید. و سنگ خالص از نظر ایمنی فیزیک بهداشت کاملا قابل مصرف در صنعت جواهر سازی است [2]. سنگ توپاز که حاوی ناخالصی هایی از عناصر منگنز می باشند بعد از پرتو دهی دارای اکتیویته صفر بوده و کاملا ایمن برای مصرف کننده می باشد. این در حالی است که گوهر سنگ توپازکه حاوی ناخالصی های Sc ، Taو Fe می باشند با اکتیویته بالایی که دارند در زمان کوتاهی پس از پرتودهی برای بهسازی و استفاده در صنعت جواهر سازی مناسب نمی باشند. همچنین، ناخالصی های Sc و Ta با صرف یک زمان خنک شوندگی در حدود 5/5 سال و Mn و Co با صرف یک زمان خنک شوندگی در حدود 100روز می توان سنگ را به حالت ایمن و قابل عرضه در بازار رساند [6].

بهسازی انتشار رنگ در سطح سنگ:

هدف از این روش، تولید رنگ های متفاوتی مانند قرمز، سبز و آبی است. پایداری ندارد و به دلیل این که رنگ در سطح سنگ انتشار یافته قابل تشخیص می باشد.

بهسازی پوشش سطحی : تمامی توپازهای بی رنگ را نمی توان با استفاده از روش پرتودهی بهسازی نمود و آن ها را به رنگ های آبی زیبا تبدیل نمود بنابر این در سال 1990 بهسازی توپاز ها با استفاده از روش روکش سطحی برای اولین بار ابداع شد و با این روش توانستند برای اولین بار توپاز های بیرنگ را تبدیل به توپاز هایی که ظاهری رنگین کمانی دارند و نام هایی مانند "Mystique" با رنگ های دیگر آبی تا سبز مایل به آبی یا سبز زمردی نامیده می شوند را ایجاد نمایند. تمام این توپازهای سطحی فقط روی سطح رنگ دارند و در صورت خراشیدگی یا آسیب دیدگی، مانند انواع دیگر قابل برش یا ترمیم نیستند، زیرا رنگ سطح حذف می شود و تنها سنگ بی رنگ اصلی باقی می ماندکه حتی از توپاز های بیرنگ طبیعی هم بی ارزش تر می باشد [6].

از جمله نقاط ضعف نگین بهسازی شده با روش روکش این است که، رنگ نگین به سرعت در اثر سایش یا صیقل از بین می رود. از سوی دیگر، نگین‌های بهسازی شده با این روش به راحتی قابل تشخیص و شناسایی خواهند بود، زیرا روکش مانع از تماشای خاصیت چند رنگی توپاز می‌شود.

هدف از این روش، تولید رنگ های رنگین کمانی برای سنگ توپاز آتشین (fire topaz) است. این رنگ ها

پایداری نداشته و با خراش دادن روی سطح سنگ قابل تشخیص می باشد.

توپاز های بهسازی شده – توپاز های طبیعی

روش های متفاوتی برای شناسایی توپازهای بهسازی شده از توپازهای طبیعی وجود دارد.

مهمترین روش شناسایی توپازهای طبیعی از توپازهای بهسازی شده روش (ICP-MS)[1] می باشد.در این روش با بررسی عناصر کمیاب موجود در گوهر سنگ توپازهای بهسازی شده شناسایی می شوند. البته این روش هزینه بر و زمان زیادی نیاز دارد و همچنین یک روش تخریبی است [15].

روش طیف سنجی رامان و اسپکتروفتومتر و کاربرد آنها در شناسایی توپازهای طبیعی و بهسازی شده

یکی از فاکتور های مهم در ارزش گذاری توپاز ها رنگ و کیفیت آن می باشد. اکثر توپاز های طبیعی بیرنگ می باشند و قبل از بهسازی به عنوان یک گوهر باارزشی تلقی نمی شوند [16] توپازهای حاضر اکثرا پرتودهی شده و بهترین مثال برای ارتقاء کیفیت رنگ توسط کاربرد تجاری پرتودهی می باشند رنگ های ایجاد شده طی فرآیند های بهسازی در توپازها حاکی از وجود نقص در ساختار بلوری یا حفره های الکترونی است. این حفره های الکترونی می توانند طول موج مشخصی از نور را جذب نمایند که رنگ ایجاد شده در توپاز را نشان می دهد. پرتودهی موجب حذف الکترون ها از ساختار بلوری گوهر و افزایش حفره های الکترونی یا نقایص بلوری در ساختار بلورین توپاز و ایجاد مراکز رنگی می شوند. مراکز رنگی معمولا توسط یک نقصان در بلور می تواند ایجاد شود بطوریه اگر این حفره در جایی تشکیل شود که توسط یک جفت الکترون اشغال شود در پشت آن یک الکترون جفت نشده باقی می ماند. این الکترون می تواند با جذب نور برای انتقال بین سطوح انرژی باعث ایجاد رنگ شود و هم جنین درصورتیکه شرایط مهیا باشد ایجاد فلورسانس نماید [17].

با استفاده از روش رامان اسپکتروسکوپ و اسپکتروفتومتر می توان نقایص ساختار بلوری و حفره های الکترونی ایجاد شده در کریستال های توپاز را که طی فرآیند بهسازی توسط پرتودهی یا بهسازی حرارتی ایجاد شده را شناسایی نمود و از توپاز های طبیعی رنگی مجزا نمود.

رامان اسپکتروسکوپ

روش طیف سنج رامان یکی از فناوری هایی نوین است که یه طور گسترده در بسیاری از علوم از جمله زمین شناسی و گوهر شناسی کاربرد دارد. بررسی گوهر سنگ ها و شناسایی ترکیب کانی ها، فازهای اصلی کانیایی و همچنین بررسی کانی های غیر سیلیکاته و فلزی دراین روش امکان پذیر است [18] بر خلاف شباهت زیاد تکنیک رامان با اسپکتروفتومتر، این دو روش در جزییات تئوری و طیفی متفاوت می باشند به نحوی که برا ی تشخیص دقیق تر یک ساختار از این دو تکنیک به صورت مکمل استفاده می نمایند.

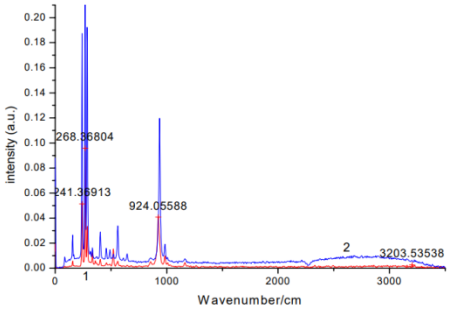
طیف سنجی رامان، تکنیک استفاده از پراکندگی نور است و برای مطالعه خواص ارتعاشی مولکول- های جامدات، مایعات و گازها کاربرد دارد [19]. در طیف سنج رامان، یک پرتو قوی از نور تکرنگ از میان نمونه ها عبور داده می شود و سپس نور پراکنده شده در زوایای راست اشعه اولیه بر طبق فرکانس آنالیز می شوند و بر حسب نوع نمونه بررسی و تفسیر می شوند. نور مرئی در ناحیه400-700 نانو متر قابل رویت می باشد و اساس کار طیف سنج رامان را تشکیل می دهد و منحنی های آن بر اساس شدت رامان و عدد موج ترسیم می شوند [20]. در طیف رامان ، پیک های اصلی نشان داده شده برای ساختار بلوری هرکانی به عنوان اثر انگشت منحصر به آن کانی یا گوهر تلقی می شود [6]. این روش با وجود اینکه یک روش غیر مخرب معرفی می شود اما در صورتیکه پرتو ها در یک

[1] Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer

نقطه بیش از حد متمرکز شوند یا لیزر با قدرت بالا به کار رفته باشد تخریب بصورت افزایش گرمای محلی و اکسیداسیون در نمونه ایجاد می شود [21].

طیف سنج رامان امکان تشخیص کانی ها را برای افرد غیر متخصص یا دارای تخصص و تجربه کم در زمینه کانی شناسی را فراهم می نماید و در شرایطی که تعداد نمونه ها زیاد باشد بدون نیاز به اماده سازی و تخریب نمونه ها در مدت زمان بسیار کمتری نسبت به سایر روش ها می توان کانی ها را شناسایی نمود. تشخیص بهسازی گوهر سنگ ها در بسیاری از موارد چالش بر انگیز است که با استفاده از طیف سنج رامان می توان بهسازی در توپاز را شناسایی نمود.

بررس های طیف رامان اسپکترومتری توپازهای طبیعی و توپاز های بهسازی شده توسط [16] (شکل 2) نشان داده است که یک وابستگی بین تغییر رنگ ایجاد شده طی فرآیند بهسازی و پیک پراکندگی ملکول OH دیده می شود. در توپازهای بهسازی شده با تابش نوترون، به دلیل تحرک بالای OH، شار نوترونی با انرژی بالا موجب نقص در ساختار کریستالی و ایجاد مراکز رنگی می شود [22] . هرچه مدت زمان تابش بیشتر می شود حفره های الکترونی شاخه ای شده و باافزایش تحرک، جذب نوری در این محدوده افزایش می یابد [23]. با توجه به اینکه در طیف رامان توپاز طبیعی، پیک های اصلی (منحنی پایین) به عنوان اثر انگشت منحصر به این کانی می باشد، قله های پیک طیف رامان توپازهای بهسازی شده (شکل 2 منحی بالا 2) حاکی از ایجاد مراکز رنگی با افزایش زمان تابش و افزایش دما می باشند. در محدوده بین 3000 تا 4000 انومالی ضعیفی مشاهده می شود که بر اساس ساختار بلوری که جانشینی OH و F صورت می پذیرد در تطابق با ارتعاش کششی ملکول OH می باشد.



شکل2. طیف رامان توپاز طبیعی در پایین و توپاز بهسازی شده با پرتوهای نوترونی در بالا (برگرفته از [16]).

روش اسپکتروفتومتر (طیف سنجی مرئی-فرابنفش-UV-ViS[2]):

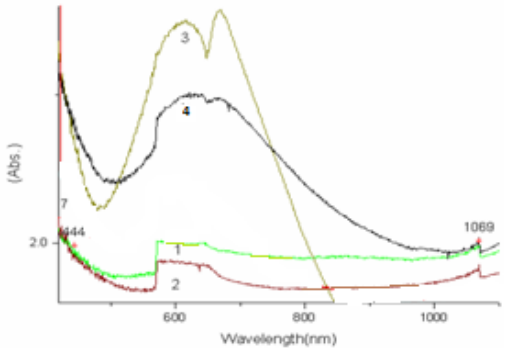
در طیف سنجی مرئی-فرابنفش(UV-ViS) یا اسپکتروفتومتری بخش‌هایی از نور تابشی جذب کانی می‌شود. اگر این نوارهای جذبی به صورت نمودار رسم شوند، می‌توانند برای شناسایی گوهر سنگ ها مورد استفاده قرار گیرند .جذب و عبور نور از گوهرها با ترکیبات شیمیایی و ساختار کریستالی آن‌ها مرتبط است. کاربرد طیف‌سنجی UV-Vis در گوهرشناسی سابقه طولانی دارد. روش اسپکتروفتومتر در مقایسه با سایز روش ها بسیار کارامدتر است. زیرا به آماده‌سازی نمونه نیازی ندارد، غیر مخرب است و در کوتاه‌ترین زمان ممکن نتایج را ارائه می‌دهد. از روی طول موج جذب شده می توان به نقص ساختار بلوری پی برد و توپاز های طبیعی و بهسازی را از همدیگر مجزا نمود [6].

بطور کلی توپاز های بیرنگ یا رنگ پریده برای تغییر رنگ طی فرآیند بهسازی حرارتی تا حرارت 300 درجه سانتی گراد طی چندین ساعت حرارت داده می شوند و هرچه این حرارت بیشتر باشد رنگ ایجاد شده عمق بیشتری پیدا می نماید. در حرارت کمتر از 200 درجه سانتی گراد هیچ گونه تغییر رنگی مشاهده نمی شود. با افزایش دما رنگ سنگ ها به زرد تا سبز قهوه ای و قهوه ای تغییر می نمایند. البته رنگ های ایجاد شده طی این فرآیند ناپایدار می باشند و با گذشت زمان محو می شوند. بنابراین، این بلور ها باید تحت تاثیر پرتو های تابش قرار بگیرند. فرایند

[2] Spectrophotometer ultraviolet and visible

پرتودهی موجب محو رنگ قهوه ای و سبز – قهوه ای می شود و رنگ آبی در گوهر ها ایجاد می نماید که پایدار می باشند. قابل ذکر است که در صورتی که توپاز تحت پرتو تابش گاما بهسازی شود در دمای 500تا 60 درجه سانتی گراد رنگ ایجاد شده بیرنگ می شود. این در حالی است که با توجه به اینکه تابش های نوترونی قدرت نفوذ بالایی دارند تا عمق گوهر نفوذ نموده و حفرات الکترونی بزرگتری ایجاد نموه و به همین دلیل طیف جذب نور ایجاد شده عمیق بوده و رنگ حاصل پایدار می باشد بطوریکه قرار گرفتن در معرض دمای بالا نیز تغییر رنگی در آن ایجاد نمی نماید [6].

مطالعه ویژگی های توپازهای بهسازی شده برزیل توسط [16] و بررسی طیف جذب نوری در محدوده طیفی از 350 تا 800 نانومتر در دمای اتاق (شکل 3) نشان دهنده پیک طیف در620 nm می باشد که با دوز پرتو تابش افزایش می یابد. تقریبا اکثر توپازهای مناطق مختلف برزیل طیف جذب نور تقریبا مشابهی را نشان می دهند منطبق با طیفی است که در شکل(3) برای توپازهایی با پرتو دهی نوترونی نشان داده شده است. این نشان می دهد که رنگ ایجاد شده به نوع منشاء توپازها بستگی ندارد.



شکل 3. خط 1و 2بهسازی شده با پرتو گاما. خط 3 بهسازی شده با نوترون. خط4 بهسازی حرارتی و تابش با گاما بعد از 4 ساعت در 200 درجه سانتی گراد (برگرفته از [16]).

بهسازی توپاز با پرتو گاما جذب نور کلی را در توپازها افزایش می دهد (شکل3 نمودار 1و2) و یک رنگ قهوه ای در بلور ایجاد می شود. طی بهسازی حرارتی در دمای 200-250 درجه سانتی گراد طیف جذبی نور قهوه ای از بین می رود و طیف جذبی در باند 620 nm طیف جذب نور آبی را نشان می دهد (منحنی 4). تابش پرتو نوترونی بدون افزایش حرارت طیف جذبی آبی با عمق بیشتر را ایجاد می کند (شکل 2 منحنی 3). تابش پرتو گاما نیز طی چندین ماه به طور پیوسته طیف رنگ آبی را بدون افزایش حرارت ایجاد می کند، این در حالی است که رنگ ایجاد شده نسبت به رنگ آبی در تابش نوترون روشن تر می باشد و علیرغم اینکه زمان زیادی برای ایجاد این رنگ صرف می شود ولی طی مدت زمانی کوتاهی رنگ از بین می رود.

منابع:

[1] karami, P, (2011), “new research about gemology, Treatments zone treatments,
[2] TRR-Rep, "Safty analysis of Tehran research reactor," 2009.

[3] Hautojärvi,) P., Rytsölä, K., Tuovinen, P., Vehanen, A., and Jauho, P., (1977), Department of Technical Physics, Helsinki University of Technology, SF-02150 Espoo 15, Finland, The American Physical Society
[4] Magalhaes C M S, Macedo Z S, Valerio M E G, Hernandes A C and Souza D N (2004) Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 218 277.
[5] Ivanova O A and Korovkin M V 2001 Izvestija Tomskogo politehnicheskogo universiteta 304 85 (in Russian)
[6] Salama, S. S. M. S., (2011),"" Study on Properties of Some Treated Gemstones," Benha University
[7] R. D. Pollak, "Method of processing gemstones to enhance their color," ed: Google Patents, 1992.
[8] Klein C (1999) The 21st edition of the manual of mineral science,
[9] Deer et al 1996
[10] Salama S, Helal A I and Gomaa M A 2012 Arab J. Nucl. Sci. Appl. 45 186-93
[11] William B. Simmons1, Federico Pezzotta2, James E. Shigley3, and Hartmut Beurlen, Granitic Pegmatites as Sources of Colored Gemstones, ELEMENTS, VOL. 8, PP. 281–287.2012

[12] عطاله بهرامی، فاطمه احمد پور، بهینه سازی رنگ در جواهرات، 1388.

[13] W. Ying, "Research on radiation-induced color change of white topaz," Radiation Physics and Chemistry, vol. 63, pp. 223-225, 2002.

[14] R. Crowningshield, "Irradiated topaz and radioactivity," Gems & gemology, pp. 215-217, 1981.

[15] M.A.Abdel-Rahman, M.S. Abdallah and Emad A. Badawi, (2005), Surface Review and Letters 12 (2).

[16] Helal,A.I., Gomaa, M.A.M., Abou-Salem, L.I., Nafie, H., and Badawi, E.A., Salama, S., (2010), Coloring of Topaz after Irradiation Radiation Physics & Protection Conference, Nasr City - Cairo, Egypt

[17] Vafaie, M, A., (2006), "Identification of gemstones, treatments", p.194 3.

[18] Schmitt, M., Popp, J., 2005. Raman spectroscopy at the beginning of the twenty- first century, Journal of Raman Spectroscopy, v. 37 p. 20-28

[19] Michaelian, K. H., Zhang, S. L., Yariv, S., and Lapides, I., 1998. Low-frequency Raman spectra of kaolinite / alkali halide complexes, Applied Clay Science, v. 13, p.233–243.

[20]- E. Roth, G. A. Hope, D. P. Schweinsberg, W. Kiefer, P. M. Fredericks, 1993. Simple Technique for measuringSurface Enhanced Fourier Transform Raman Spectra ofOrganic Compounds. Applied Spectroscopy, Vol. 47 (11), pp. 1794-1800

[21] White, Sh. N., 2008. Laser Raman spectroscopy as a technique for identification of seafloor hydrothermal and cold seep minerals, Chemical Geology, v. 256, p. 240- 252

[22] Gadsden J.A., (1975), Infrared Spectra of Minerals and Related Compounds, Butterworth, London.

[23] Souza, D.A., de Lima, J.F., Valerio, M.E., Fantini, C., Pimevta, M.A., Moreira, R.L., and Caldas, L.V., Nuclear, (2002), Instruments and Methods in Physics Research Section B, 191.230.