شناسایی ساختار و نوع آرایش مولکولی کانی‌ها بر پایه بررسی‌های طیف‌سنجی رامان

سوده صدیقیان[۱]، شمس‌الدین دامنی گل[۲]

[۱ و ۲]-گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ولایت، ایرانشهر، ایران
ysedighian@yahoo.ca

چکیده

طیف‌سنجی رامان یک تکنیک تحلیلی مبتنی بر اثر رامان است که در آن نور از یک مولکول پراکنده می‌شود و اطلاعاتی در مورد حالت‌های ارتعاشی خود ارائه می‌دهد. طیف‌سنجی رامان یک جایگزین سریع و غیرمخرب به جای روش‌های مطالعاتی معمول است که بزرگترین نقطه قوت آن توانایی در ارائه سریع تصویری از ساختار شیمیایی ماده است. این تصویر می‌تواند برای شناسایی ویژگی شیمیایی مواد جامد، مایع و گاز با ضریب اطمینان بالا مورد استفاده قرار گیرد. مطالعه کانی‌های مختلف تشکیل‌دهنده سنگ‌های سطح زمین از جمله سنگ‌های فوق بازی که درصد دگرسانی در آنها بسیار بالاست نیز با استفاده از این روش بسیار مفید و ارزشمند است. به طوری که در درک بهتر شرایط طی شده بر واحدهای سنگی هر منطقه بسیار تاثیرگذار است.

واژه‌های کلیدی

نور، کانی، ساختار شیمیایی، طیف‌سنجی رامان.

مقدمه

پوسته زمین متشکل از مجموعه سنگ‌های متنوعی است که هر یک از یک یا چند کانی مختلف تشکیل شده‌اند. هر کانی با داشتن ترکیب شیمیایی و ساختار بلورین خاص خود قابل تشخیص است. شناسایی کانی در مواردی که فاقد هرگونه دگرسانی و جایگزینی می‌باشد به راحتی توسط روش‌های میکروسکوپی و نهایتاً آنالیزهای شیمیایی ممکن است. اما زمانی که میزان دگرسانی در کانی افزایش می‌یابد تشخیص کانی اولیه به شدت دچار مشکل می‌گردد. در این شرایط برای به دست آوردن اطلاعات دقیق در مورد تاریخچه تشکیل کانی و نهایتاً سنگ، به کارگیری طیف‌سنجی رامان بسیار سودمند خواهد بود. این روش با داشتن خواص غیرمخرب و وضوح بالا (< ۱ میکرومتر)، اطلاعات ارزشمندی نظیر مشخصات شیمیایی، خصوصیات ساختارهای مولکولی، تاثیرات باندی، محیط و تنش بر روی نمونه را در اختیار محققان قرار می‌دهد.

طیف‌سنجی رامان که مکمل طیف‌سنجی فروسرخ است، مطالعه نوعی از برهمکنش بین نور و ماده است که در آن نور دچار پراکندگی غیرالاستیک می‌شود. در آزمایشات طیف‌سنجی رامان، فوتون‌های تک طول موج در ناحیه مرئی بر روی نمونه متمرکز می‌شود و عموماً لیزر به عنوان منبع نوری شدت بالا به کار می‌رود. فوتون‌ها با مولکول‌ها برهمکنش می‌کنند و بازتابیده، جذب یا پراکنده می‌شوند. طیف‌سنجی رامان فوتون‌های پراکنده شده را مطالعه می‌کند [۱]. در حقیقت پراکندگی رامان یا اثر رامان یک پدیده دو فوتونی است. در طی فرآیند پراکندگی رامان قطبش‌پذیری مولکول با توجه به حرکت ارتعاشی آن تغییر می‌کند. برهمکنش قطبش‌پذیری یک مولکول با نور لیزر یک گشتاور دو قطبی ایجاد می‌کند. نوری که توسط این دوقطبی ایجاد می‌شود، شامل پراکندگی رامان و پراکندگی ریلی است. روش طیف-سنجی رامان با بهره‌گیری از این پدیده، مواد را تجزیه و تحلیل می‌کند. پراکندگی رامان در واقع نشاندهنده پیوندهای درون یک مولکول است. همین مسئله باعث می‌شود تا طیف رامان برای یک ساختار مولکولی منحصر به فرد باشد. در واقع طیف رامان یک ساختار مولکولی، اثر انگشت (fingerprint) آن ساختار به حساب می‌آید.

در این پژوهش تلاش گردیده است تا با بررسی نحوه عملکرد طیف-سنجی رامان کاربرد این روش را در شناسایی کانی‌های موجود در سنگ‌های دگرسان ارزیابی نماییم.

بحث

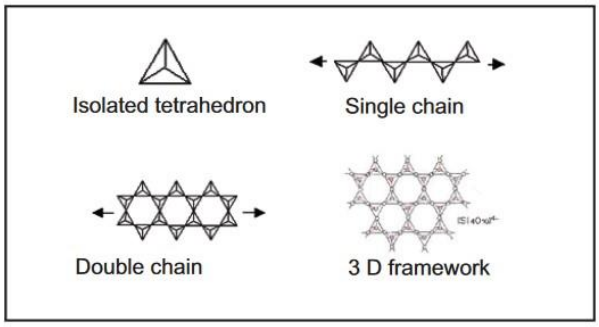
از ویژگی‌های طیف‌سنجی رامان حساس بودن اثر رامان حتی به تفاوت-های جزئی در ساختارهای شیمیایی است. این در حالی است که حتی اگر همه ارتعاشات با طیف‌سنجی رامان قابل مشاهده نباشند (بسته به تقارن مولکول یا کریستال)، اطلاعات کافی برای تشخیص گروه‌ها یا فازهای ساختاری مختلف مرتبط با یک نوع خاص کانیایی مانند سیلیکات‌ها یا کربنات‌ها به دست می‌آید.

علاوه بر این، در یک نمودار به دست آمده از آنالیز رامان، گاهی برای تفکیک پیک‌های با فاصله نزدیک به وضوح طیفی بالا نیاز است. این پیک‌ها نوع خاص آرایش کانیایی را در شرایط فشار و دمایی اعمال شده

در زمان تشکیل آن کانی را نشان می‌دهد. در حقیقت، تمایز طیفی عامل کلیدی برای تشخیص تغییرات کوچک پیک‌های ناشی از شرایط فشار و دمای بالا خواهد بود.

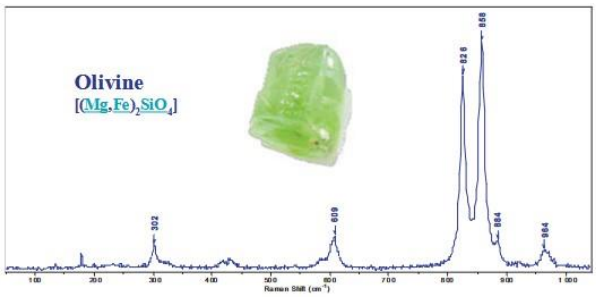
بر مبنای تحقیقات پیشین صورت گرفته، در کتابخانه‌های طیفی رامان نمودارهای استاندار کانی‌های متعدد وجود دارد. شناسایی آسان کانی‌ها، با تکیه بر این کتابخانه‌های طیفی [۲] یا پایگاه‌های داده‌ای ایجاد شده توسط محققان صورت می‌گیرد.

کانی‌های سیلیکاته، که از مهمترین کانی‌های تشکیل‌دهنده سنگ‌های پوسته و گوشته هستند، از بنیان‌های تترائدری SiO_4^{4-} تشکیل شده‌اند. گاهی عناصری چون آلومینیوم، منیزیم، آهن، کلسیم، پتاسیم و غیره نیز در این بنیان‌ها با مقادیر کم حضور دارند. طیف‌سنجی رامان این توانایی را داراست که انواع مختلف کانی‌های سیلیکاته را سریعاً شناسایی نماید (شکل ۱).



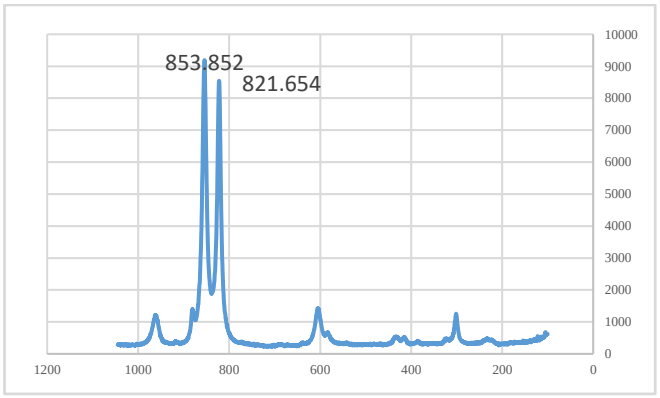
شکل ۱- وجود آرایش‌های تترائدری متفاوت در کانی‌های سیلیکاته.

الیوین یکی از کانی‌های متداول در انواع سنگ‌های آذرین بازی و فوق-بازی است و به گروه کانی‌های نزوسیلیکاته تعلق دارد. در این نوع کانی-ها تترائدرهای SiO_4^{4-} منفرد حضور دارند. طیف رامان این کانی پیک-های شدیدی را در محدوده ۸۰۰-۱۰۰۰ cm^{-1} و قلل کوتاهتری را بین ۳۰۰ و ۶۵۰ cm^{-1} نشان می‌دهد (شکل ۲).



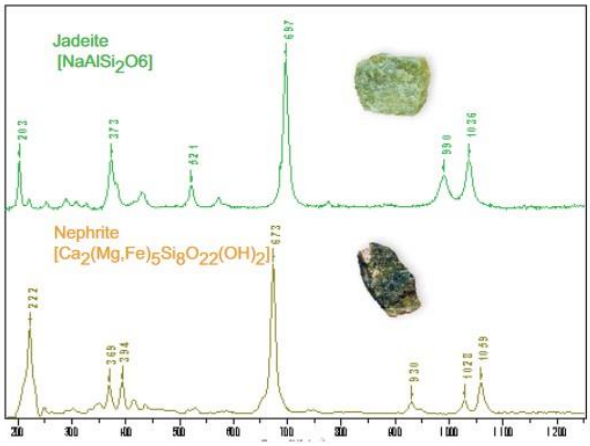
شکل ۲- نمودار طیفی کانی الیوین.

در شکل ۳ طیف رامان متعلق به کانی الیوین از محدوده مطالعاتی بافت کرمان نشان داده شده است. همانطور که در این نمودار دیده می‌شود شدیدترین پیک‌ها تا حدود زیادی با پیک‌های استاندارد ارائه شده برای کانی الیوین مطابقت دارد که محدوده ۸۰۰ تا ۸۶۰ cm^{-1} را نشان می-دهد. لازم به ذکر است که سنگ‌های دربرگیرنده این کانی‌های الیوین سنگ‌های فوق‌بازی پریدوتیت می‌باشند که در پایین‌ترین بخش از سکانس افیولیتی در این محدوده قرار دارند. این کانی در این نمونه‌های سنگی به شدت دچار دگرسانی سرپانتینی شده‌اند و در نتیجه شناسایی کانی اولیه با روش‌های معمول مطالعاتی بسیار مشکل می‌باشد. اما با تکیه بر نمودار به دست آمده از طیف‌سنجی رامان می‌توان با اطمینان نوع کانی را شناسایی کرد.

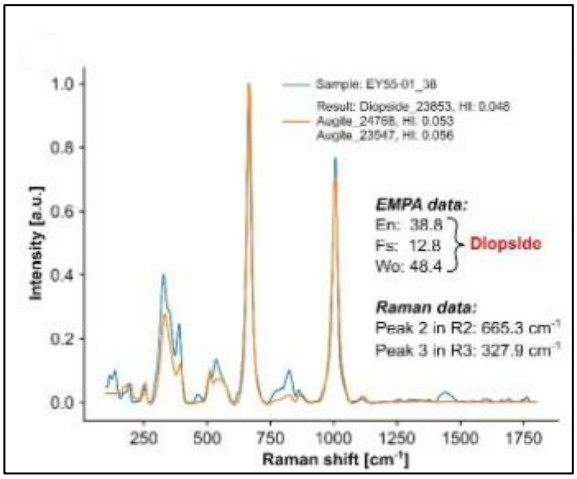


شکل ۳- طیف رامان متعلق به کانی الیوین مربوط به منطقه مطالعاتی بافت کرمان.

کانی‌های اینوسیلیکاته سیلیکات‌های زنجیره‌ای هستند که به دو گروه پیروکسن (متشکل از زنجیره‌های منفرد $SiO4^{4-}$) و آمفیبول (متشکل از زنجیره‌های منفرد $SiO4^{4-}$) تقسیم می‌شوند. طیف رامان برای کانی-های پیروکسن (نظیر ژادئیت) در محدوده بین ۶۵۰ و ۷۰۰ cm^{-1} یک پیک شدید را نشان می‌دهد [۳]. در این میان آمفیبول‌ها با داشتن دو زنجیره از تترائدرها، طیف رامان تقریباً مشابه‌ای با کانی‌های پیروکسن دارند. همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود طیف رامان در ژادئیت و تفریت (نوعی آمفیبول) تقریباً در محدوده بالاترین پیک مشابه است. در شکل ۵ نمونه‌ای از طیف رامان کانی‌های دیوپسید و اوژیت ترسیم شده‌اند [۴].



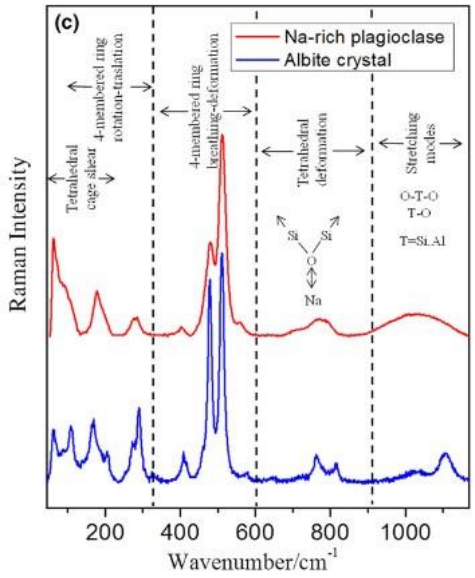
شکل ۴- طیف رامان به دست آمده از دو کانی ژادئیت و تفریت.



شکل ۵- نمودار حاصل از طیف رامان برای نمونه اوژیت و دیوپسید.

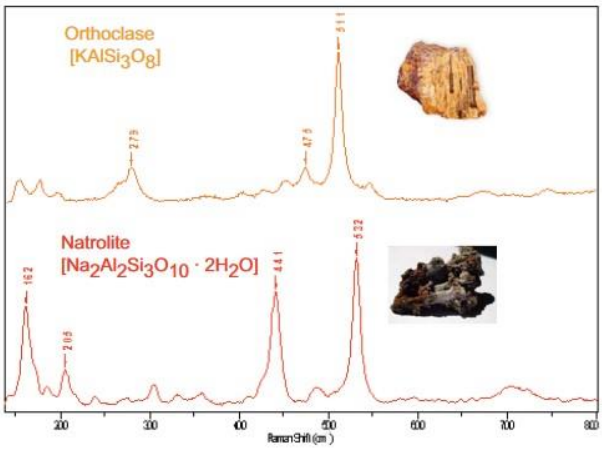
فلدسپات‌ها و زئولیت‌ها متعلق به گروه تکتوسیلیکاته هستند که دارای چارچوبی سه بعدی از تترائدرها می‌باشند. فلدسپات‌ها سه عضو انتهایی شامل پتاسیم (اورتوکلاز)، سدیم (آلبیت) و کلسیم (آنورتیت) دارند. برای تمایز بین آنها می‌توان از تغییر در موقعیت پیک‌ها، به ویژه برای پیک‌های نزدیک به ۵۰۰ و ۲۸۰ cm^{-1} استفاده کرد.

همانطور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود [۵] پیک‌های طیف رامان نشاندهنده کانی فلدسپار غنی در سدیم (پلاژیوکلاز غنی در سدیم و آلبیت) می‌باشد.



شکل ۶- طیف رامان برای پلاژیوکلاز غنی در سدیم و بلور آلبیت.

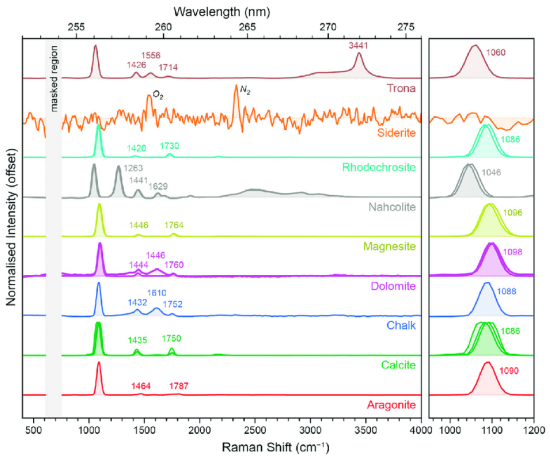
زئولیت‌ها به دلیل خواص متخلخل خود به ندرت خالص هستند و انواع مختلفی از چارچوب‌های زئولیت وجود دارد. به عنوان مثال یک طیف ناترولیت ارائه شده است (شکل ۷). شدیدترین پیک در ۵۳۲ cm^{-1} مشاهده می‌شود.



شکل ۷- طیف رامان کانی‌های تکتوسیلیکاته اورتوکلاز و ناترولیت.

کربنات‌ها همانند سیلیکات‌ها کانی‌هایی هستند که به وفور در سطح زمین وجود دارند. این کانی‌ها با حضور یک یون کربنات $CO3^{2-}$ مشخص می‌شوند و طیف‌سنجی رامان در آنها بسته به چگونگی پیوند بین کاتیون دو ظرفیتی (Ca^{2+}، Fe^{2+} و غیره) با آنیون کربنات دارد. در این کانی‌ها تغییرات فرکانسی را می‌توان در دو محدوده طیفی بین ۱۲۰ تا ۴۵۰ cm^{-1} (نشاندهنده ساختارهای کریستالوگرافیک) و بین ۱۰۸۰

تا ۱۱۰۰ cm^{-1} (مخصوص یون کربنات $CO3^{2-}$) مشاهده کرد [۶] (شکل ۸).



شکل ۸- طیف‌های رامان مرتبط با نمونه‌های مختلف کربناتی.

نتیجه‌گیری

طیف‌سنجی رامان ابزاری سودمند و عملیاتی برای مطالعه و شناسایی پدیده‌های زمین‌شناسی است. این تکنیک روشی سریع و قابل اعتماد برای تأیید نمونه‌های کانیایی و سنگی است؛ به طوری که قابلیت تفکیک کانی‌های پیروکسن و دولومیت را از یکدیگر دارد. از این روش می‌توان اطلاعات شیمیایی را بدون هیچ روش استخراج یا آماده‌سازی خاصی به دست آورد. این امر توانایی طیف‌سنجی رامان و در نتیجه تجزیه و تحلیل را در محل رخنمون‌های سنگی و در صحرا مستقیماً فراهم می‌نماید. از تصویربرداری رامان می‌توان برای مطالعه نمونه‌ها در حوزه‌های مختلف علوم زمین از جمله کانی‌شناسی، گوهرشناسی، سنگ‌شناسی، زمین‌باستان‌شناسی، دیرینه‌شناسی، سیاره‌شناسی یا آتشفشان‌شناسی استفاده کرد.

مراجع

[1] Bumbrah, G.S., Sharma, R.M., 2016. “Raman spectroscopy: Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse”. Egyptian Journal of Forensic Sciences, 3: 209-215.
[2] Chalmers, J.M., Griffiths, P.R., 2006. Handbook of Vibrational Spectroscopy, vol.4, Ed., Wiley, p 3180.
[3] Goryainov, S.V., Smirnoov, M.B., 2001. “Raman spectra and lattice-dynamical calculations of natrolite”. Eur.J.Mineral., 13: 507-519.
[4] Lünsdorf, N.K., Kalies, J., Ahlers, P., Dunkl, I., Eynatten, H., 2019. “Semi-Automated Heavy-Mineral Analysis by Raman Spectroscopy”. Minerals, 9: 385.
[5] Fuertes de la Llave, V., del Campo, A., Fernández, J.F., Enríquez, E., 2018. “Structural insights of hierarchically engineered feldspars by confocal Raman microscopy”. Journal of Raman Spectroscopy, 50/5:741-754.
[6] Hollis, J.R., Abbey, W., Beegle, L.W., Bhartia, R., Ehlmann, B.L., Miura, J., Monacelli, B., Moore, K., Nordman, A., Scheller, E., Uckert, K., Wu, Y., 2021. “A deep-ultraviolet Raman and Fluorescence spectral library of 62 minerals for the SHERLOC instrument onboard Mars 2020”. Planetary and Space Science, 209: 105356.