

Mineralogy of accessory and rare minerals associated with chromite deposits in the khoy area

A. Emamalipour

*Department of Mining engineering, Urmia University
Email: a.imamalipour@urmia.ac.ir*

(Received: 7/3/2008, in revised form: 10/8/2008)

Abstract: The chromite deposits in the khoy area have lenticular, tubular and vein-like shapes which are found in serpentinized hurzburgite. Chromite and serpentine are major minerals and hematite and magnetite are minor phases in the chromitic ores. Furthermore, Fe, Ni, Cu, Co, Zn, Ru, Os, Ir, La, Ce, Gd and S elements are found as base metal sulfides (BMS), sulfides of platinum group elements (PGE), metal oxides, native elements, natural alloys and solid inclusions in chromite grains and or in serpentinic groundmass. These minerals have very fine grain sizes and recognitions of them by ore microscopic method was limited, so the investigations were continued by EMPA. The majority of these minerals have secondary origin and are related with serpentinization processes and only a few of them have primary origin. Among sulfide minerals bravoite, pyrotite, milerite, linaite and pyrite have secondary origin, whereas pentlandite has primary one. Chalcopyrite has been formed in two generations, as both primary and secondary origins. Among primary PGE minerals lourite ((Ru, Os, Ir) S_2) is considerable, which was found as a solid inclusion in the chromite grain and has primary origin. Native metals and natural alloys such as nickel, copper, iron and josephinite (Ni_3Fe) have been formed in microfractures of chromite grains filled by serpentine. A few REE-rich compositions were found in microfractures also and have secondary origin.

Keywords: *Khoy, Chromite, Serpentine, PGE, Solid Inclusions, Base metal, sulfides, Natural metals and alloys, Josephinite, Lourite.*



بررسی کانی‌شناسی کانیهای فرعی و کمیاب همراه با نهشته‌های کرومیت ناحیه خوی

علی امامعلی پور

گروه مهندسی معدن دانشگاه ارومیه

پست الکترونیکی: a.imamalipour@urmia.ac.ir

(دریافت مقاله: ۸۶/۱۲/۲۷، نسخه نهایی: ۸۷/۵/۲۰)

چکیده: نهشته‌های کرومیتی ناحیه خوی به شکلهای عدسی، تخته‌ای و رگه مانند در میان هارزبورژیت‌های سرپانتینی شده یافت می‌شوند. کرومیت و سرپانتین کانیهای اصلی و هماتیت و مگنتیت کانیهای فرعی کانسنگ کرومیتی را تشکیل می‌دهند. فزون بر آن، عناصر $\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Ru}, \text{Os}, \text{Ir}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Gd}$ و S در قالب سولفیدهای فلزهای پایه (BMS)، سولفیدهای عناصر گروه پلاتین، اکسیدهای فلزی، عناصر آزاد و آلیاژهای طبیعی به صورت میانبارهای جامد در بلورهای کرومیت و یا زمینه سرپانتینی و شکستگی‌های آنها یافت می‌شوند. در بیشتر موارد، به دلیل اندازه بسیار ریز این کانیها امکان شناسایی آنها به روش کانه نگاری با نور بازتابی وجود نداشت، به این منظور برای بررسی آنها از دستگاه ریزکالوکترونی استفاده شد. بیشتر این کانیها خاستگاه ثانوی دارند و در پیوند با پدیده سرپانتینی شدن پدیدار شده‌اند و تنها شمار اندکی از آنها دارای خاستگاه اولیه‌اند. در میان کانیهای سولفیدی براونیت، پیرویت، میلریت، لینه ایت و پیریت خاستگاه ثانوی، و پنتلاندیت خاستگاه اولیه دارند. کالکوپیریت در دو نسل پدیدار شده است، به گونه خاستگاه برخی از آنها اولیه و برخی دیگر ثانوی است. کانی لوریت $(\text{Ru}, \text{Os}, \text{Ir})\text{S}_2$ از کانیهای عناصر پلاتین با خاستگاه اولیه به صورت میانبار جامد درون دانه کرومیت جای دارد. فلزهای آزاد و آلیاژهای طبیعی همچون نیکل، مس، آهن، و ژوزفینیت (Ni_3Fe) در میان ریز درزه‌های پر شده از سرپانتین تشکیل شده‌اند. ترکیبهای برخی عناصر نادر خاکی نیز در شکستگیهای ریز کرومیتها یافت می‌شوند که خاستگاه همه آنها ثانوی است.

واژه‌های کلیدی: خوی، کرومیت، سرپانتین، عناصر گروه پلاتین، میانبار جامد، سولفیدهای، فلزهای پایه، فلزهای طبیعی و آلیاژها، ژوزفینیت، لوریت.

۱- مقدمه

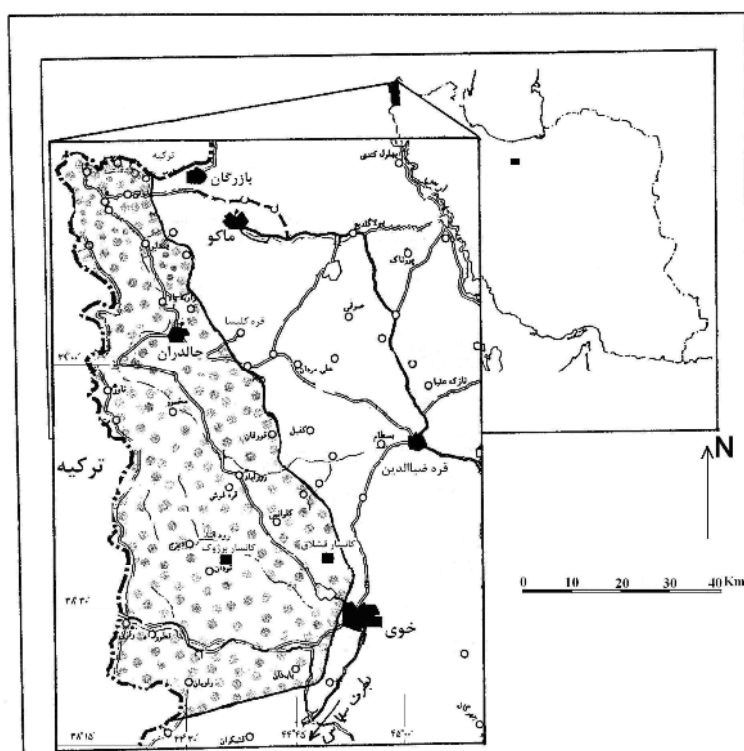
این پژوهش روی نمونه‌های برداشته شده از این دو کانسار انجام گرفته است.

پهنه افیولیتی خوی در شمال باختری کشور واقع است. این پهنه از کوههای آناتولی در ترکیه به سمت خاور گسترش می‌یابد و ناحیه‌ای گسترده را به پهنای حدود ۳۹۰۰ کیلومترمربع در مرز مشترک ایران و ترکیه می‌پوشاند. این سنگهای بازی (هارزبورژیت، دونیت و اندکی پیروکسنیت) که بیشترشان سرپانتینی شده‌اند، به تتهایی گسترده‌ای بیش از ۲۵۰ کیلومتر مربع از افیولیت یاد شده را می‌پوشانند.

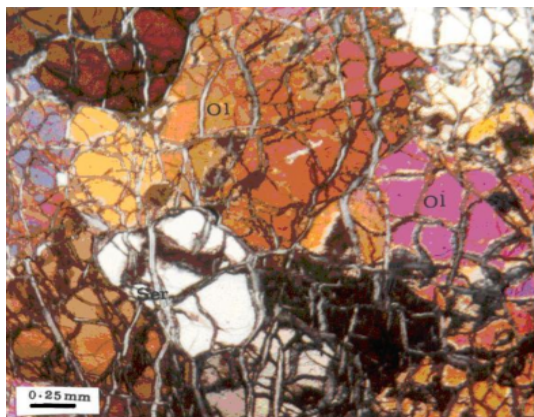
نهشته‌های کرومیتی ناحیه خوی به شکل انبانه‌های عدسی، رگه‌ای، تخته‌ای، و مدادی شکل درون هارزبورژیت‌های سرپانتینی شده حای دارند. نزدیک به ۱۰ رخداد کرومیتی در پهنه افیولیتی ناحیه خوی شناسایی شده‌اند. بیشتر این رخدادها ذخیره اندکی دارند و تنها کانسارهای مناطق قشلاق و برژوک قابل معدنکاری هستند. این دو کانسار به ترتیب در فاصله‌های ۱۸ و ۴۰ کیلومتری (به خط هوایی) شمال باختری شهر خوی واقع در شمال باختری کشور قرار گرفته‌اند (شکل ۱).

۶۵-۷۰ و ۲۵-۲۰ درصد حجمی است. رشته‌های نازک سرپانتین در این سنگها که فراورده سرپانتینی شدن است، در بیشتر تیغه‌های نازک به چشم می‌خورد. اولیوین کانی اصلی قشر دونیتی عدسیه‌های کرومیتی است (شکل ۲). در مواردی که فریند سرپانتینی شدن گسترش کامل یافته و سنگ اولیه به سرپانتینیت تبدیل شده است، اثری از اولیوین‌ها یافت نمی‌شود. در برخی موارد نیز رگچه‌های منیزیتی سنگ میزبان را قطع کرده‌اند [۱].

بر پایه بررسی‌های سنگ‌نگاری، سنگهای درونگیر کرومیتها در تیغه‌های نازک در بیشتر جاها بافت غربالی و شبکه‌ای نشان می‌دهند؛ به گونه‌ای که بقایای دانه‌های اولیوین در میان شبکه‌های سرپانتین دیده می‌شوند. مجموعه کانیایی این سنگها اغلب شامل اولیوین، ارتوپیروکسن (بیشتر به صورت بلورهای بی‌شکل تا نیمه شکل‌دار) و به مقدار کمتر کلینوپیروکسن است. کانی کرومیت نیز به عنوان کانی فرعی حضور دارد. میانگین فراوانی اولیوین و ارتوپیروکسن در این سنگها به ترتیب



شکل ۱ موقعیت جغرافیایی کانسارهای کرومیت قشلاق و برزوک (مربع‌های توپر) واقع در شمال خاوری خوی. پهنه افیولیتی خوی در شکل نشان داده شده است.



شکل ۲ تصویر میکروسکوپی از قشر دونیتی توده کرومیتی، بلورهای اولیوین (Ol) که در حال دگرسانی به سرپانتین هستند. نور PPL.

۲= روش مطالعه

در این کار پژوهشی، از روشهای بررسی میکروسکوپی شامل کانه نگاری (Microscopy Ore)، سنگ نگاری (Petrography) و ریز کاو الکترونی (Microprobe Electron) برای بررسی ترکیب شیمیایی کانیهای کمیاب و فرعی همراه با نهشته های کرومیتی ناحیه خوی استفاده شده است. بررسی کانیهای ریز و نیز میانبارهای جامد همراه کرومیتها بیشتر با به کارگیری امکانات دستگاه ریز کاو الکترونی (مدل Jeol Superprobe) مانند تصویربرداری به روش بازتابی الکترونیهای پرتاب شده (BEI)، تصویربرداری پرتو و آنالیز کمی و کیفی نقطه ای در سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور انجام گرفته است.

در این پژوهش، نخست تمام مقاطع صیقلی با استفاده از میکروسکوپ بازتابی با بزرگنماییهای ۱۰۰، ۲۰۰ و ۵۰۰ بررسی شدند و فازهای گوناگون درون بلورهای کرومیت، شکستگیهای موجود در دانه های کرومیت و زمینه سرپانتینی شناسایی شدند. این فازها اغلب اندازه های بسیار کوچکی دارند و قطر آنها در بیشتر موارد کمتر از ۳۰ میکرون است. از میان مقاطع صیقلی، تعداد ۹ نمونه که در بردارنده بیشترین تعداد میانبار بودند، پس از آماده سازی (پوشاندن سطح نمونه با کربن به روش تخلیه الکتریکی در خلأ)، با یک دستگاه ریز کاو الکترونی مورد بررسی قرار گرفتند. در مجموع تعداد ۳۵ مورد از فازهای گوناگون میانبارهای جامد با روشهای ویژه تجزیه کمی، به وسیله دستگاه ریز کاو الکترونی یاد شده تجزیه و ۱۰ مورد آنها نیز تنها به روش کیفی و بدون تجزیه کمی مورد بررسی قرار گرفتند.

۳= بحث و بررسی

۳-۱- کانه نگاری کرومیتها

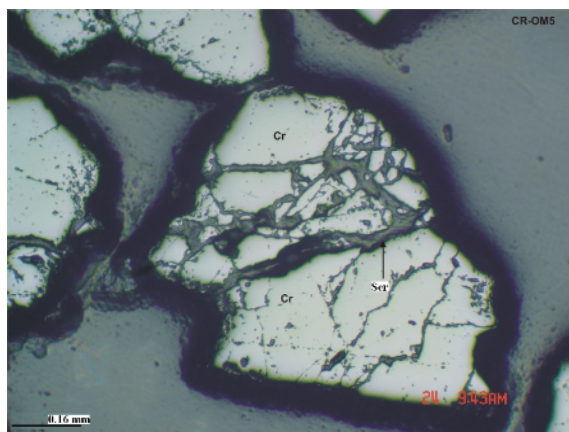
کرومیت های ناحیه خوی ترکیب کانی شناسی و بافتی تقریباً یکسانی دارند. کرومیت، سرپانتین، هماتیت، و مگنتیت کم و بیش در همه کانسنگها یافت می شوند. بافت های اصلی کرومیتها از نوع افشان، گرهی، توده ای، نواری، و کاتاکلاستی هستند. در نمونه های با بافت افشان، دانه های کرومیت جدا از هم و یا انبوهی از چند بلور شکل دار تا نیمه شکل دار با زمینه ای از کانی های سوزنی- رشته ای سرپانتین و در مواردی بقایای اولیوین و پیروکسن بطور کامل پوشیده شده اند. میانگین ابعاد دانه های شکل دار و نیز قطعات با کناره های گرد شده در حدود ۲۰۰ تا ۴۰۰ میکرون است. بافت توده ای از فراوانترین بافت های

نخستین ماگمایی در کرومیت های ناحیه است. در کانسنگ های با بافت توده ای، بلورهای شکل دار با بافت موزائیکی فشرده، حدود ۸۰-۹۰ درصد سطح مقاطع مورد بررسی را تشکیل می دهند. ابعاد این بلورها از ۳۰ میکرون تا یک میلیمتر متغیر است، به گونه ای که ابعاد بیشتر دانه ها فراتر از ۲۰۰ میکرون است [۱]. دانه های کرومیت دارای ریز درزها و شکستگیهای فراوانی هستند. بیشتر این ریز درزها را سرپانتین به صورت رگچه ای و شبکه مانند پر کرده است. سستبرای رگچه های سرپانتین در گیر با دانه های کرومیت متغیر بوده و از چند میکرون تا در مواردی حدود ۵۰ میکرون تغیر می کند (شکل ۳). در کناره های برخی از دانه های کرومیت تغییر رنگ دیده می شود که می تواند نشانه ای از تغییر در ترکیب کرومیت (دگرسانی) و یا وجود کانیهای دیگر گروه اسپینل به شمار آید. همچنین در برخی از دانه های کرومیت، برون رست (اکسلوشن) فاز هماتیت از کرومیت به صورت لکه های کوچک با اشکال غیر هندسی دیده می شود.

بافت و ساخت نواری از بافت های اولیه ماگمایی در کرومیت های ناحیه خوی است. این بافت در واقع ناشی از تکرار لایه های پرمایه از کرومیت و سرشار از کانیهای سیلیکاتی است، به طوری که فازهای اکسیدی و سیلیکاتی از همدیگر جدا شده و لایه های جدا از هم را تشکیل داده اند. در بیشتر موارد، میان لایه های سرشار از کرومیت، بافت افشان دارند. میانگین سستبرای این نوارها متغیر است و به ۰/۵ تا ۲ سانتی متر می رسد. بافت های کاتاکلاستی و کششی از بافت های ثانوی فراوان در کرومیت های ناحیه هستند. این بافتها بیشتر با فرایند سرپانتینی شدن در ارتباط اند و در مراحل پس از تبلور کرومیتها، بیشتر در طی جایگیری توده های فرا بازی میزبان در مناطق زمین ساختی فعال و پس از آن پدیدار شده اند.

۳-۲- کانیهای فرعی و کمیاب همراه کرومیتها

بر پایه بررسی های میکروسکوپی و تجزیه شیمیایی با ریز کاو الکترونی، فازهای گوناگون موجود در کرومیتها و زمینه سیلیکاتی آنها را می توان در گروه های سولفیدهای فلزهای پایه (BMS)، عناصر آزاد و آلیاژهای طبیعی فلزها، ترکیب های عناصر نادر خاکی، ترکیب های سیلیکاتی، اکسیدها و فلزهای نجیب جای داد. انواع فازهای شناسایی شده و نیز ترکیب شیمیایی آنها (بر حسب درصد وزنی عناصر) که بر پایه تجزیه های نقطه ای تعیین شده اند، در جدول های ۲، ۱ و ۳ ارائه شده اند.



شکل ۳ گسترش شکستگی‌های ریز در دانه‌های کرومیت (Cr) که در بیشتر موارد با سرپانتین (Ser) پر شده‌اند، نور بازتابی.

جدول ۱ انواع فازهای همراه کرومیت‌ها به صورت کانیه‌های فرعی و کمیاب، همراه با موقعیت آنها نسبت به بلورهای کرومیت بر پایه بررسی‌های میکروسکوپی و ریز کاو الکترونی.

گروه‌های موجود	محل مشاهده	منشاء احتمالی	فاز شناخته شده
	درون کرومیت	اولیه	پنتلاندیت مس‌دار $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu})_9\text{S}_8$ پنتلاندیت $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$ کالکوپیریت CuFeS_2
سولفیدهای فلزهای پایه (BMS)	بین دانه‌های کرومیت، در سرپانتین‌های درون درزه‌ها و شکاف‌ها	ثانوی	کالکوپیریت CuFeS_2 پیریت FeS_2 براونیت $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co})\text{S}_2$ پیروتیت FeS میلریت NiS لینه ایت $(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe})_3\text{S}_4$
عناصر خالص و آلیاژهای فلزهای پایه	بین دانه‌های کرومیت، در سرپانتین-های درون درزه‌ها و شکاف‌ها	ثانوی	Cu خالص Fe خالص Ni خالص آلیاژ Ni-Fe آلیاژ Ni_3Fe (اوروئیت (ژوزفینیت) آلیاژ Cu-Zn آلیاژ Fe-Cu-Zn
اکسیدها	برون رست از کرومیت درون کرومیت	اولیه اولیه	Fe_2O_3 هماتیت Fe_3O_4 مگنتیت
عناصر نادر خاکی	درون سرپانتین	ثانوی	اکسید La-Ce با مقدار کمی از Gd
ترکیب‌های سیلیکاتی	درون کرومیت	نخستین	اولیوین
	بین دانه‌های کرومیت	دومین	اولیوین سرپانتین
	درون کرومیت	اولیه	لوریت $(\text{Ru}, \text{Os}, \text{Ir})\text{S}_2$
فلزهای نادر	درون سرپانتین موجود در فضای بین دانه‌های کرومیت	ثانوی	Fe در بردارنده مقدار جزئی Rh, Ru Cu در بردارنده مقدار جزئی Ru, Zn پیریت در بردارنده Rh, Ru-Ni آلیاژ Ni-Fe در بردارنده Rh, Ru, Pd کالکوپیریت در بردارنده مقدار اندکی Ru

جدول ۲ درصد وزنی عناصر موجود در سولفیدهای فلزی بر پایه تجزیه‌های نقطه‌ای. در بعضی از کانیها، عناصر اضافی به دست آمده که به زمینه کرومیتی یا سیلیکاتی پیرامونی آنها مربوط می‌شود.

شماره نمونه	فاز شناخته شده	Fe	Ni	Cu	Co	S	Os	Ir	Ru	Rh
BPO-3/2	پیریت	۳۴٫۵۷	۱٫۵۸	-	-	۵۳٫۷۵	-	-	۶٫۲۲	۲٫۵۵
BPO-3/4	لینه ایت	۱۶٫۴۸	۴۱٫۹	-	۲۳٫۵۵	۱۷٫۱۴	-	-	-	-
BPO-2/4	لینه ایت	۱۰٫۷۴	۲۴٫۳۰	-	۳۴٫۸۲	۲۹٫۶۱	-	-	-	-
BPO-3/6	کالکوپنتلاندیت	۱۱٫۳۴	۳۹٫۹	۶٫۱	-	۴۱٫۳۴	-	-	-	-
BPO-2/7	لینه ایت	۱۳٫۱۸	۲۶٫۰	۰٫۶۶	۳۰٫۰	۲۸٫۵۷	-	-	-	-
KP-21/1	میلریت	۰٫۱۶	۶۳٫۷	۰٫۳۲	-	۳۵٫۳۳	-	-	-	-
KP-21/2	میلریت	۰٫۲۳	۵۸٫۳۲	۰٫۴۴	-	۴۰٫۸	-	-	-	-
KP-21/3	میلریت	۰٫۳	۶۳٫۰	-	-	۳۵٫۱۴	-	-	-	-
BK-11/19	کالکوپیریت	۲۹٫۳۲	-	۳۲٫۹۵	-	۳۴٫۹۲	-	-	-	-
BK-11/5	پیریت	۴۵٫۶۸	-	-	-	۵۳٫۵۶	-	-	-	-
BK-10/1	میلریت	۱٫۷۶	۶۱٫۱۵	-	-	۳۵٫۳۹	-	-	-	-
BK-10/3	لوریت	۱۰٫۵۲	۲۷٫۷	-	۱٫۳	۲۱٫۷۱	۵٫۷	۴٫۴۷	۲۵٫۰۶	-

جدول ۳ درصد وزنی عناصر موجود در فازهای فلزی آزاد (خالص) و آلیاژهای طبیعی فلزی بر پایه تجزیه‌های نقطه‌ای.

شماره نمونه	فاز شناخته شده	Fe	Ni	Cu	Zn	Co	S	La و Ce	Ru	Pd و Rh
BPO-3/2/2	آلیاژ Fe-Ni حاوی Ru, Rh و Pd	۶۳٫۷۵	۲٫۵۷	-	-	-	۵٫۳۳	-	۱۱٫۳۱	۵٫۰۳ و ۶٫۶
BPO-2/4/2	اواروئیت	۲۷٫۲	۷۱٫۵۵	۰٫۵۵	-	-	-	-	-	-
BK-9/5	آهن خالص	۹۸٫۵۸	-	-	-	-	-	-	۰٫۳۷	-
BK-9/3	مس خالص	-	-	۹۸٫۶	۰٫۷	-	-	-	۰٫۲۴	-
BK-9/4	آلیاژ Zn-Cu-Fe	۶۲٫۲۶	۱٫۶۴	۱۸٫۴۳	۱۴٫۴	-	-	-	-	-
BPO-2/2	ژوزفینیت	۲۷٫۱۹	۷۱٫۹۴	-	-	۰٫۴۳	-	-	-	-
BPO-2/8	آهن خالص	۹۹٫۰	-	-	-	۰٫۱۶	-	-	-	-
BPO-2/6	Ni همراه کمی Fe	۳٫۴۵	۹۴٫۸۶	۰٫۶۶	-	-	۰٫۲	-	-	-
BK-11/3	آهن خالص	۹۸٫۵۲	-	-	-	-	۰٫۲۵	-	-	-
QQ-20/4	Ni همراه کمی Fe	۳٫۴۵	۹۴٫۸۷	۰٫۶۶	-	-	۰٫۲	-	-	-
IN-26/3	آلیاژ Zn-Cu	۲٫۲	۰٫۷۵	۶۴٫۰	۳۰٫۴	۰٫۹۵	-	-	-	-
IN-26/4	آلیاژ La-Ce	-	-	-	-	-	-	La : ۳۳٫۱ و Ce : ۲۳٫۷	-	-
QQ-19/2	هماتیت	O : ۶۰٫۰ و Fe : ۳۹٫۴۸					-	-	-	-

سولفیدهای فلزهای پایه (BMS)

سولفیدهای فلزهای پایه، کم و بیش در از همه رخنمونهای بررسی شده حضور دارند. بیشتر این کانیه‌ها دارای قطری کمتر از ۳۰ میکرون هستند، و به ندرت در میان آنها ابعاد با قطری در حدود ۵۰ میکرون یافت می‌شوند. از میان این کانیه‌ها، تنها سه کانی پنتلاندیت مس‌دار (کالکوپنتلاندیت)، پنتلاندیت و بخشی از کالکوپیریتها به صورت میانبار درون بلورهای کرومیت دیده می‌شوند. کانیه‌های این گروه شامل پیریت، پیروتیت، میلریت، لینه ایت، و نیز بخشی از کالکوپیریتها در زمینه سیلیکاتی (سرپانتین)، فضای بین دانه‌های کرومیت و ریزشکستگیها جای دارند.

کانی لینه ایت (با فرمول شیمیایی $(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe})_3\text{S}_4$) پدیده جالبی را نشان می‌دهد. گردگرد بخش حاشیه‌ای این کانی را نواری می‌پوشاند که در آن میزان S و Co کاهش و مقدار Ni و Fe افزایش می‌یابد. این بخش حاشیه‌ای با رنگ به نسبت روشنتر از بخش داخلی قابل تشخیص است (شکل ۴-الف)؛ به دیگر سخن، ضریب بازتاب کلی بخش پیرامونی از بخش درونی بیشتر است، و این گویای آن است که عدد اتمی یا فراوانی فلزهای سنگین در بخش پیرامونی (درخشان) بیشتر از بخشهای درونی است. در برخی موارد نیز بخش حاشیه‌ای، نوار کاملی را تشکیل نمی‌دهد و فقط در برخی نقاط پیرامون کانی دیده می‌شود (شکل ۴-ب). برای شناسایی فازهای احتمالی و بررسی تغییرات موجود در ترکیب بخش‌های داخلی کانی لینه ایت و بخش حاشیه‌ای آن، مرکز و حاشیه چهار بلور آن به طور کمی مورد بررسی نقطه‌ای قرار گرفتند. تفاوت‌های موجود در ترکیب شیمیایی این بخشها در جدول ۴ نشان داده شده‌اند. بخش حاشیه‌ای بلور به طور مشخص از گوگرد و کبالت فقیر

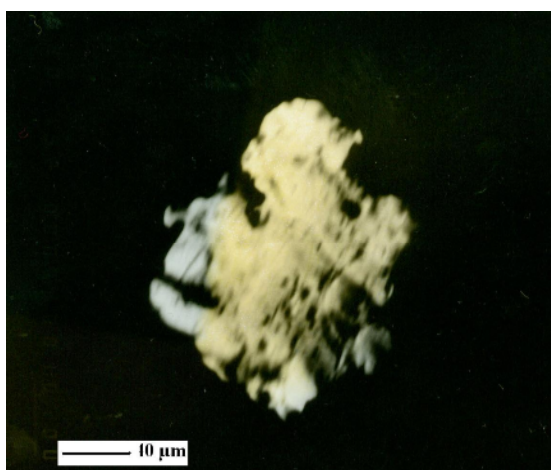
شده و ترکیب آن به سوی لینه ایت سرشار از نیکل، آلیاژهای فلزهای کبالت-نیکل-آهن دربردارنده مقادیری گوگرد و سرانجام ژوزفینیت (با فرمول Ni_3Fe) پیش می‌رود. لازم به یاد آوری است که بخشی و یا همه گوگرد حاصل از تجزیه شیمیایی بخش حاشیه‌ای، شاید آلودگی وارده از بخش درونی باشد. به ظاهر مرز میان دو فاز تیره و روشن تیز است، ولی حقیقت آن است که اثبات این موضوع بر پایه تجزیه‌های کمی نقطه‌ای بسیار دشوار است. خویی [۳] خاطر نشان می‌کند که در چنین مواردی ردیابی زونهای گذر از یک فاز به فاز دیگر حتی با کاربرد آشکار ساز پر قدرت و میکروسکوپ الکترونی امکان پذیر نیست. به سخن دیگر، دستگاه در ردیابی دگرگونی‌های کم و فزاینده توانایی چندانی ندارد [۳]. وجود چنین تغییراتی در کانی لینه ایت می‌تواند به احتمال با دگرسانی این کانی و تبدیل آن به ژوزفینیت وابسته باشد، به این معنی که ساختار شیمیایی این کانی در حال فروپاشی بوده و به طور فزاینده‌ای در حال از دست دادن گوگرد خویش است.

آلیاژهای طبیعی فلزها و عناصر آزاد

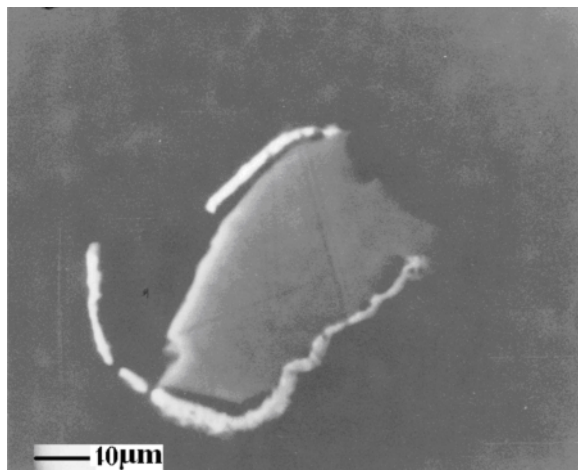
این گروه شامل آلیاژهای Cu-Zn، Ni-Fe، Cu، Fe و Ni هستند که همراه با عناصر آزاد (خالص) در اندازه‌های بسیار ریز تشکیل شده‌اند، همه آنها درون زمینه سرپانتینی و در فضای میان دانه‌های کرومیت و درزه‌های موجود در آن جای دارند، و از این رو به طور ثانویه تشکیل شده‌اند (شکل‌های ۵-الف و ب). همچنانکه پیش از این گفته شد، بیشتر این کانیه‌ها و آلیاژها از دگرسانی لینه ایت حاصل شده‌اند.

جدول ۴ مقایسه ترکیب شیمیایی بخش داخلی کانی لینه ایت و حاشیه‌های آن بر پایه تجزیه شیمیایی نقطه‌ای میکروسوند (مقادیر تمام عناصر بر حسب درصد).

	بلور A		بلور B		بلور C		بلور D	
	بخش داخلی	حاشیه	بخش داخلی	حاشیه	بخش داخلی	حاشیه	بخش داخلی	حاشیه
Fe	۱۰٫۷۴	۲۷٫۲	۵٫۷۷	۳۰٫۷۲	۱۳٫۱۸	۲۱٫۱۳	۸٫۶۱	۱۶٫۴۸
Ni	۲۴٫۳	۷۱٫۵۵	۹٫۱	۵۵٫۰	۲۶٫۰	۵۴٫۷۸	۱۷٫۱۳	۴۱٫۹
Cu	-	۰٫۵	۰٫۴۱	۰٫۸۴	۰٫۶۶	۰٫۴۰	-	-
Co	۳۴٫۸۲	-	۴۳٫۵	۷٫۳۷	۳۰٫۰	۱۱٫۶۵	۳۹٫۵۵	۲۳٫۵۵
S	۲۹٫۶۱	-	۴۰٫۳۷	۴٫۷۶	۲۸٫۵۷	۱۱٫۲۹	۳۴٫۰	۱۷٫۱۴

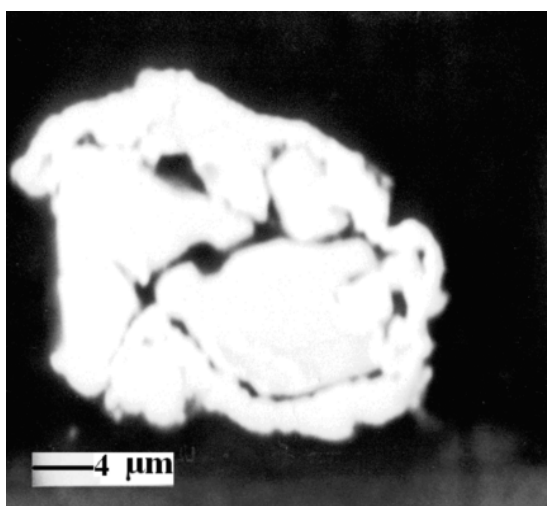


ب

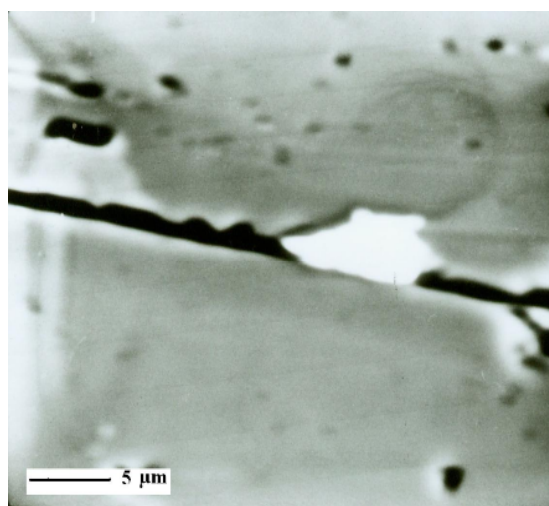


الف

شکل ۴ تغییر ترکیب شیمیایی (کانی شناسی) در کانی لینه ۱ از درون به سوی کناره آن با مرز تند و نوار حاشیه‌ای کامل (الف) و بدون نوار حاشیه‌ای کامل (ب).



(ب)



(الف)

شکل ۵ تصاویر SEM از نیکل خالص (الف) و کانی ژوزفینیت (ب) در سرپانتین واقع در شکستگی میان دانه کرومیت.

کانیهای سیلیکاتی و اکسیدها

کانیهای سیلیکاتی در اندازه‌های گوناگون بسیار ریز (۱۰ تا ۳۰ میکرون) تا درشت (حدود ۰/۱ تا ۰/۵ میلی متر) به صورت میانبرهای بی شکل درون بلورهای کرومیت دیده می‌شوند. اگرچه این کانیها دگرسان شده و بیشترشان به سرپانتین تبدیل شده‌اند، ولی ترکیب نخستین آنها به احتمال اولیون بوده است. فراوانی این کانیها درون برخی از دانه‌های کرومیت آنچنان بالاست که حالت حفره مانند به سطح آنها داده‌اند. لازم به یادآوری است که در اینجا تنها آن کانیهای سیلیکاتی بررسی شده‌اند که درون کرومیتها جای دارند و نسبت به آن اولیه‌اند،

ترکیبهای عناصر نادر خاکی

برخی از ترکیبهای عناصر نادر خاکی همراه با کرومیتها مورد بررسی یافت می‌شوند؛ برای مثال می‌توان به ترکیب اکسیدی La-Ce همراه با مقادیر جزئی Gd به قطر در حدود ۱۰ میکرون درون زمینه سرپانتینی کرومیت اشاره کرد. شکل‌های ۶-الف و ب به ترتیب تصویر میکروسکوپی (الکترونی) و پراش نگاشت پرتو X مربوط به این نمونه را نشان می‌دهند. پیش از این، وجود عناصر نادر خاکی در کرومیتها مجموعه‌های اوفیولیتی مناطق خواجه جمالی، فاریاب، آباده و اسفندقه نیز گزارش شده‌اند [۴].

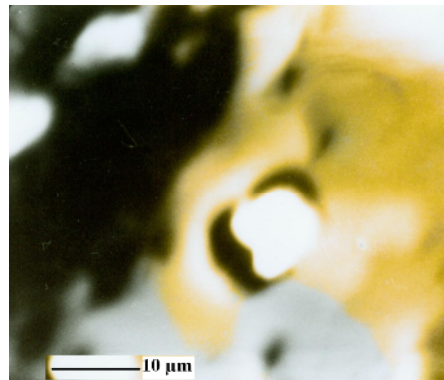
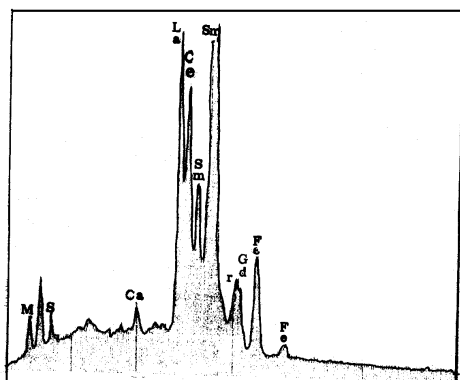
Pt, Pd و Au نیز در کرومیت‌های ناحیه منتفی نیست. وجود ترکیب‌های مختلف از عناصر گروه پلاتین در کرومیت‌های افیولیتی آلی گزارش شده است؛ برای مثال، Os به صورت فاز ارلیشمانیت (Erlichmanite) و آلیاژ Os-Ir همراه با کانی لوریت از کرومیت‌های افیولیت ناحیه اورتاجا (جنوب باختر ترکیه) گزارش شده است [۹].

از میان فازهای شناخته شده، سه کانی کالکوپیریت، پنتلاندیت، و لوریت به صورت اولیه پدیدار شده‌اند، اگرچه کالکوپیریت با خاستگاه ثانوی نیز در کرومیت‌ها یافت می‌شود. کانی لوریت به شکل بلور شکل‌دار با قطر کمتر از ۱۰ میکرون درون بلور کرومیت جای دارد (شکل ۷-الف). فازهای دیگر در درز و شکاف‌های میان دانه‌ها پخش شده‌اند و از این رو در پیدایش آنها فرایندهای ثانوی موثر بوده‌اند. شکل ۷-ب، نقشه پرتو X (X-Ray map) عنصر Ru مربوط به نمونه در بردارنده کانی لوریت را نشان می‌دهد. تمرکز نقاط روی کانی مورد بررسی دال بر تمرکز بالای عنصر Ru در آن است.

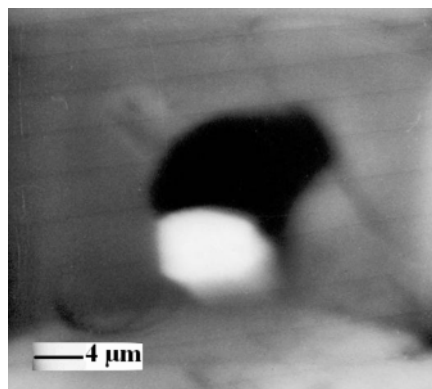
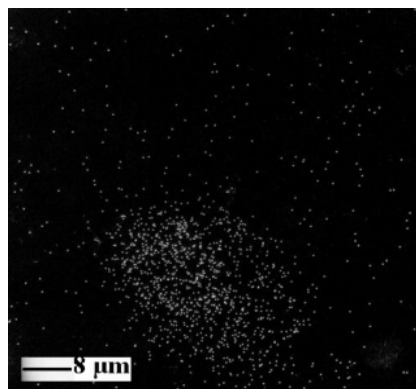
و آشکار است که بسیاری از این کانیه‌های سیلیکاتی که اکنون سرپانتینی شده‌اند، میان دانه‌های کرومیت و در درزه و شکاف‌های آن حضور دارند. از کانیه‌های اکسیدی تنها هماتیت و مگنتیت همراه با کرومیت‌ها شناسایی شدند. هر دوی این کانیه‌ها خاستگاه اولیه دارند. دانه‌های مگنتیتی درون بلورهای کرومیت جای دارند. دانه‌های هماتیت در حاشیه و بیرون از دانه‌های کرومیت یافت می‌شوند، ولی از آنجا که حاصل برون رست از کرومیت‌ها هستند، از این رو خاستگاه آنها نیز اولیه در نظر گرفته می‌شود. نیاز به توضیح است که احتمال وجود هماتیت با خاستگاه ثانوی نیز وجود دارد، اگرچه در این بررسی‌ها دیده نشد.

فلزهای نادر

از فازهای دربردارنده این فلزها، کانی لوریت (با فرمول شیمیایی $(Ru, Os, Ir)_2S_2$)، پیریت حاوی Ru و Rh، کالکوپیریت غنی از Ru، آلیاژ Ni-Fe دربردارنده Ru، Pd و Rh و فلزهای آزاد Fe و Cu دارای مقادیر اندکی Ru و Rh شناسایی شده‌اند، اگرچه وجود فازهای دیگر از جمله ترکیب‌های دربردارنده Ag،



شکل ۶ تصویر SEM ترکیب اکسیدی La-Ce در سرپانتین واقع در شکستگی و فضای میان کرومیت (الف) و پراش نگاشت پرتو X مربوط به آن (ب).

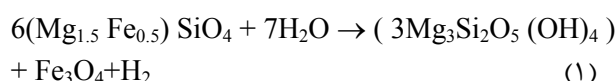


شکل ۷ تصویر SEM از کانی نیمه شکل‌دار لوریت به صورت میانبار درون بلور کرومیت (الف) و نقشه پرتو X (توزیع عنصر Ru) مربوط به آن (ب).

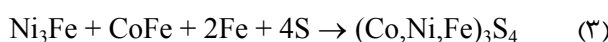
۳-۳- انگاره‌های فلز زایی

طیف گسترده‌ای از کانیهای فرعی و کمیاب همراه با نهشته‌های کرومیتی در ناحیه خوی دیده شده‌اند. بررسیهای انجام شده، ارتباط نزدیکی را میان برخی از آلیاژها با کانی لینه ایت نشان می‌دهد، به طوری که در حاشیه و پیرامون این کانی چنین آلیاژهایی را می‌توان یافت. در این دانه‌ها آشکارا دو فاز تیره و روشن دیده می‌شوند، به گونه‌ایکه فاز روشن دورتادور فاز تیره را فرا گرفته است. بر پایه تجزیه‌های نقطه‌ای، تغییرات ترکیبی این فازها را به این صورت می‌توان بیان کرد که از فراوانی گوگرد و کبالت از مرکز به حاشیه کاسته و بر فراوانی آهن و نیکل افزوده می‌شود. در مواردی نیز ترکیب بخش حاشیه‌ای (فاز درخشان) دال بر ژورفینیت بودن آن است. بر پایه این شواهد می‌توان گفت که ساختار شیمیایی این کانی در حال فروپاشی است (دگرسانی لینه ایت) و به گونه‌ی فزاینده‌ای در حال از دست دادن گوگرد خویش است. خویی [۳] ضمن بررسی فلزها و آلیاژهای طبیعی آهن و آهن-نیکل و ارتباط آنها با کانی پنتلاندیت در کرومیت‌های جغتای فرومد، پیشنهاد کرد که این کانیها پیامد دگرسانی پنتلاندیت هستند. با توجه به حضور پنتلاندیت در کرومیت‌های ناحیه خوی و همراهی فلزها و آلیاژهای یاد شده با آن، شاید بخشی از آنها از دگرسانی پنتلاندیت به وجود آمده باشند.

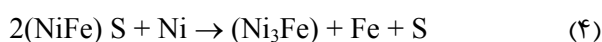
فلزها و آلیاژهای طبیعی آهن، نیکل، مس، و ژورفینیت همراه با کانیهای دیگری چون هیزلوودیت (Ni_3S_2)، براوئیت ($(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co})\text{S}_2$)، و وایروئیت (CoFe)، در بیشتر توده‌های کرومیتی که دستخوش سرپانتینی شده‌اند، گزارش شده است [۸، ۷، ۴، ۳، ۹]. به باور رامدور [۸]، آلیاژ طبیعی Ni-Fe به طور معمول در توده‌های سرپانتینی که حاصل دگرگونی دینامیکی یا ناحیه‌ای هستند، در دماهای کمتر از ۲۰۰ درجه سانتیگراد به وجود می‌آیند. در این که محتوای فلزی کانی ژورفینیت از مواد فعال شده طی سرپانتینی شدن جدا می‌شوند، اتفاق نظر وجود دارد. واکنشهای لازم برای آزاد شدن آهن در شرایط احیا روی می‌دهند و شرایط احیا نیز با هیدروژن آزاد شده طی فرآیند سرپانتینی شدن مطابق واکنشهای زیر فراهم می‌شود [۸]:



با توجه به تغییرات روی داده در کانی لینه ایت، روند گرسانی آن را به ژورفینیت، وایروئیت، و پیدایش آهن طبیعی (آزاد) می‌توان به صورت زیر در نظر گرفت:



خویی [۳] روند دگرسانی پنتلاندیت به ژورفینیت و آهن آزاد را چنین در نظر گرفته است:



اگرچه بررسیهای کانی‌شناسی گویای چنین واکنشهایی در پیدایش فازهای گوناگون ثانوی همراه با زمینه سرپانتینی کرومیت‌هاست، ولی تبیین شرایط اکسایش و احیا، پیدایش و پایداری چنین واکنشهایی دشوار است. سوال اساسی که در اینجا مطرح می‌شود آن است که چگونه آهن با گوگرد (برای تشکیل پیریت) ترکیب نمی‌شود و به صورت طبیعی پایدار می‌ماند. لازمه این دگرسانی و پایدار ماندن آهن آزاد و ژورفینیت، آن است که در محیط واکنش، گوگرد باید بدون حضور اکسیژن به سرعت خنثی شود. به اعتقاد خویی [۳] شاید پاسخ چنین باشد که احیا شوندگی محیط درست با ویژگی اکسایش آن برابر بوده است. فرجام این شرایط، پیدایش یک محیط نه اکسید و نه احیا بوده است، محیطی که در آن آلیاژهای طبیعی توانایی پایداری را داشته باشند.

لوریت از کانیهای PGE است که به صورت میانبار جامد همراه با کرومیت‌های ناحیه خوی شناسایی شد. چگونگی پیدایش کانیهای PGE اولیه در مجموعه‌های افیولیتی در ارتباط با تبلور و ته نشست بلورهای اولیوین و کرومیت توسط پژوهندگان مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. افزایش فوگاسیته اکسیژن پس از ته نشست اولیوین و ایجاد فاز سولفیدی پس از تبلور کرومیت عوامل مهم در تشکیل کانیهای PGE است [۵]. با افزایش فوگاسیته اکسیژن، کاهش شدید در حلالیت Ir (به عنوان نماینده عناصر IPGE که شامل عناصر Ir, Os, Ru هستند) بوجود می‌آید که منجر به ته نشست ترجیحی آنها به صورت آلیاژ (به عنوان مثال آلیاژ Os-Ir) و یا سولفید (به عنوان مثال لوریت)، برحسب مقدار فوگاسیته گوگرد در زمان تبلور می‌شود. بنابراین همزمان با تبلور اولیوین

چون سرپانتین، تالک، کلریت، منیزیت، کلسیت، هماتیت و هیدروکسیدهای آهن را تشکیل می‌دهند.

فازهای فرعی و کمیاب همراه با کرومیت‌های خوی از دیدگاه خاستگاه به دو گروه تقسیم می‌شوند؛ گروه نخست خاستگاه ماگمایی (اولیه) دارند و شامل پنتلاندیت، کالکوپیریت، پیروتیت و لوریت هستند. همه این کانیه‌ها درون بلورهای کرومیت جای دارند. لوریت کانی اولیه‌ای است که برای نخستین بار در این کار پژوهشی همراه با کرومیت‌های ناحیه خوی شناسایی شد.

گروه دوم، خاستگاه گرمابی و ثانوی دارند و بیشتر به فرایند سرپانتینی شدن وابسته‌اند. فازهای لینه ایت، ژوزفینیت، میلریت، پیریت، بخشی از کالکوپیریت، آلیاژهای Ni-Fe، فلزهای آزاد Fe و Cu، ترکیب‌های خاکهای نادر و ... نیز به این گروه تعلق دارند.

با توجه به بررسی‌های انجام شده به نظر می‌رسد که دگرسانی چند مرحله‌ای و فزاینده پنتلاندیت به لینه ایت و سپس لینه ایت به ژوزفینیت و آلیاژهای طبیعی فلزی و فلزهای آزاد فرایند اصلی در فلزایی این گونه کانیه‌ها باشد. تشکیل ترکیب‌های خاکهای نادر در زمینه سرپانتینی کرومیت‌ها با توجه به ماهیت ژئوشیمیایی این عناصر، به احتمال با تکاپوی گرماب سرشار از CO₂ در ارتباط است. در مجموعه‌های افیولیتی، پیدایش چنین آبگونی‌هایی حین دگرگونی یا دگرسانی در زمان جایگیری آنها در قاره و نیز پس از آن بسیار معمول است. کالکوپیریت در دونسل اولیه و ثانویه پدیدار شده است. هماتیت نیز به صورت فاز برون رست جدا شده از کرومیت به عنوان کانی اولیه در نظر گرفته می‌شود، هر چند که بخشی از آن ممکن است فراورده دگرسانی بوده و خاستگاه ثانوی داشته باشد.

مراجع

[۱] امامعلی پور، ع.، متالورژی افیولیت خوی با نگرشی ویژه بر انباشته‌های سولفیدی در آتشفشانی‌های زیر دریایی قزل داش خوی، رساله دکتری، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید بهشتی، ۱۳۸۰.

[۲] امامعلی پور، ع.، بهرامی، ع.، طالبی پور، س.، "بررسی کانه نگاری و پریارسازی کرومیت‌های ناحیه اند خوی به روش‌های

و افزایش فوگاسیته اکسیژن، کانیه‌های PGE متبلور می‌شوند و به عنوان هسته‌ای برای تبلور کرومیت عمل می‌کنند [۷]. پیدایش لوریت به صورت میانبار جامد درون بلور کرومیت دال بر آن است که فوگاسیته گوگرد در شروع تبلور کرومیت بحد کافی برای تشکیل لوریت بالا بوده است. فراوانی کم کانیه‌های PGE در کرومیت‌های ناحیه خوی نیز گویای غلظت‌های بسیار پایین این عناصر در ماگمای مافیکی است.

حضور ترکیب‌های خاکهای نادر (REE) همراه با کرومیت‌های این ناحیه از پدیده‌های جالب توجه است که در بررسی‌های ریزکوالکترونی به آن پی برده شد. با توجه به ویژگی‌های ژئوشیمیایی REE، به نظر می‌رسد که کانیه‌های سیلیکاتی (به ویژه پیروکسن)، زیر تاثیر گرماب‌های در بردارنده CO₂ قرار گرفته‌اند و عناصر نادر خاکی شبکه آنها شسته شده و به حالت اکسایش (کمپلکس‌های کربناتی) وارد محلول گرماب‌ها شده‌اند. دمای گرماب‌های مجموعه‌های افیولیتی در زمان سرپانتینی شدن پایین و pH آنها در حدود خنثی تا قلیایی است [۶]. در چنین شرایطی فعالیت یون کربنات (CO₃²⁻) بالاست و از این رو شرایط لازم برای شستشوی REE و جابه جایی آنها فراهم می‌شود. رخداد هرگونه تغییرات فیزیکی-شیمیایی در گرماب؛ از قبیل کاهش دما، تغییر pH، و کم شدن فعالیت یون کربنات به دلیل پیدایش کانی کلسیت، سبب ته نشست عناصر نادر خاکی در شکستگی‌های ریز در کرومیت‌ها خواهد شد.

۴- برداشت

نهشته‌های کرومیت انبانی از جمله کانسارهایی هستند که در سنگهای فرا بازی همچون دونیت و هارزبورژیت پدیدار می‌شوند، و از این رو کانیه‌های اصلی اولیه در آنها شامل کرومیت، اولیوین، و پیروکسن همراه با مقادیری مگنتیت و هماتیت هستند. وجود تناوبی از کرومیت و اولیوین (بافت نواری) در کانسنگها، بافت افشان (کرومیت در زمینه اولیوین) و نیز قشر دونیتی کرومیت‌ها، نه تنها گویای تبلور همزمان کرومیت و اولیوین در مراحل نخستین تبلور ماگمایی است، بلکه مقدم بودن شروع تبلور اولیوین را پیشنهاد می‌کند. در مرحله بعد از جایگیری مجموعه افیولیتی و نیز همزمان با آن کانیه‌های اولیه در اثر دگرسانی، دگرگونی و هوازدگی کانیه‌های ثانوی زیادی

solutions: Results at 200 to 300^{oc} and saturated vapor pressure", Mineral Deposita, Vol.2, 1994, pp. 373-390.

[7] Peck D.C., Keays R.R., "Geology, geochemistry and origin of platinum – group elements in chromitite occurrence in the Heazlewood complex", Tasmania, Economic Geology, Vol. 85, 1992, pp. 765-793.

[8] Ramdohr P., "The ore minerals and intergrowths", 2nd Edition, Pergamon press, Oxford, 1980.

[9] Uysal I., Sadiklar M.B., Tarkian M., Karsli O., Aydin F., "Mineralogy and composition of the chromitites and their platinum-group minerals from Ortaca (SW Turkey) : evidence for ophiolitic genesis", Mineralogy and petrology, Vol. 83, Springer-verlag, 2005, 219-242.

ثقلی، بیست و پنجمین گردهمایی علوم زمین، سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور، تهران، ۱۳۸۵.

[۳] خویی ن.، "فلزها و آلیاژهای طبیعی آهن و آهن-نیکل در افیولیت‌ها"، فصلنامه علمی علوم زمین، سازمان زمین‌شناسی کشور، شماره ۱ (۱۳۷۰)، ص ۷۴-۷۹.

[۴] عابدین زاده و.، "مطالعه اذخال‌های جامد واقع در کرومیت مناطق اسفندقه، فاریاب، آبادیه و طشک"، رساله کارشناسی ارشد دانشکده علوم دانشگاه شیراز، ۱۳۷۶.

[5] Elipoulos M.E., Vacondis I., "Geochemistry of chromitites & host rocks from the Pindos ophiolite complex, northwestern Greece", Chemical Geology., Vol. 122, 1995, pp.99-108.

[6] Pan P., Wood S.A., "Solubility of Pt and Pd sulfides and Au metal in aqueous bisulfide