

معرفی، بلورشناسی و پیدایش کانی اریثرایت ($\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$) در نشانه معدنی تاریک دره، شمال شرقی ایران

جمال قوی^۱، محمدحسن کریم‌پور^{۲*}، یانمینگ پن^۳، سید احمد مظاهری^۱

۱- گروه زمین شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

۲- گروه پژوهشی اکتشاف ذخایر معدنی شرق ایران، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

۳- گروه زمین شناسی دانشگاه ساسکاچوان، کانادا

(دریافت مقاله: ۹۵/۱۲/۲، نسخه نهایی: ۹۶/۴/۷)

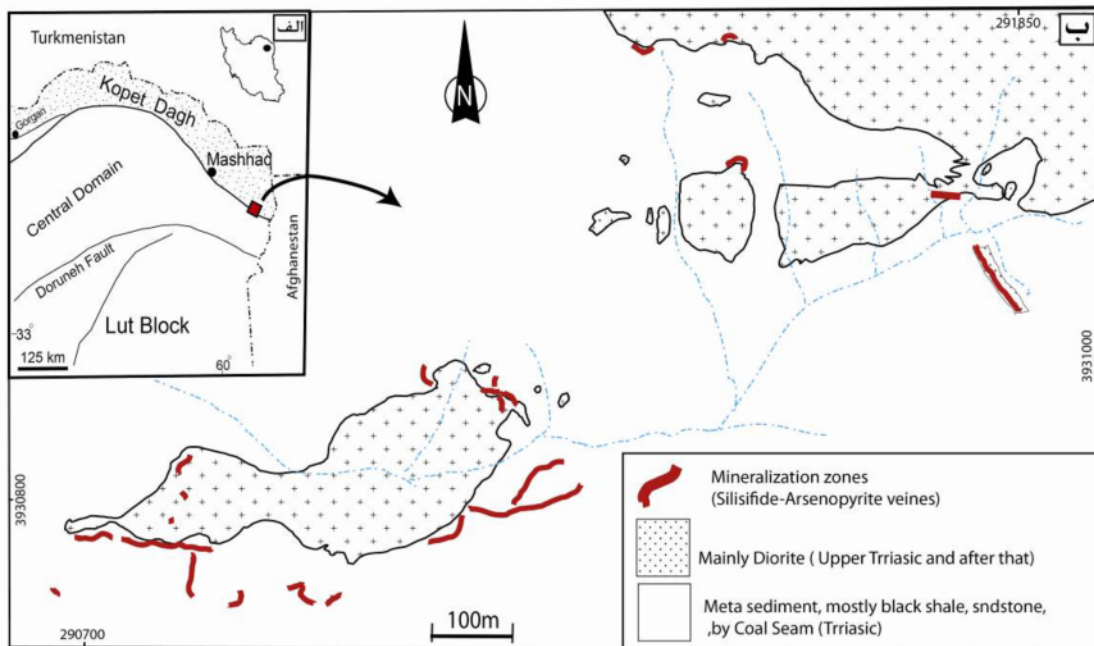
چکیده: اریثرایت ($\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$) یکی از کانی‌های کمیاب آرسنیک و از گروه وی‌وانیت است. این کانی در سطوح هوازده پهنه‌های کانی‌سازی رگه‌ای آرسنوپیریت±پیریت همراه با کانی‌هایی چون اسکوردایت و هیدرواکسیدهای آهن در نشانه معدنی طلا-تنگستن تاریک دره (شمال شرقی ایران) به تازگی شناسایی شده است. اریثرایت در نمونه دستی به رنگ سرخ کمرنگ تا صورتی براق با اگرگات شعاعی و ستاره‌ای بوده و در بررسی‌های میکروسکوپی با کشیدگی در راستای محور c بلورشناسی دارای چند رنگی است. این کانی دارای تقارن کج‌لوزی با پارامترهای یاخته $\beta = 104.98$ ، $c = 4.764$ ، $b = 13.447$ ، $a = 10.251$ و گروه فضایی $C2/m$ است. واحدهای چاروجهی آرسنیک و هشت‌وجهی‌های کبالت و آهن با اتصال اکسیژن و هیدروژن، ساختار بلوری این کانی را شکل داده‌اند. در بررسی با میکروسکوپ الکترونی روبشی این کانی با ظاهری الواری نمود دارد و بررسی‌های تکمیلی حضور عناصر Co و As در ساختار بلوری و ترکیب شیمیایی آن را تأیید نموده‌است. طیف‌های پراش پرتو X پهنه‌های کانی‌سازی حضور آرسنوپیریت را به عنوان فاز سولفیدی اصلی مشخص نمود و تجزیه به روش طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت‌شده القایی غنی‌شدگی آنها را در عنصر کبالت نشان داد. هوادیدگی سطحی آرسنوپیریت در فراهم آوردن آبگون‌های آرسنات و کاتیون کبالت برای تبلور کانی اریثرایت نقش اساسی داشته‌اند. این کانی تنها در گستره اسیدیته ۶ تا ۸ پایدار بوده و تغییرات شرایط اکسایش-احیا در پیدایش و پایداری این کانی در منطقه مهم است و تبلور اریثرایت را کنترل می‌کند.

واژه‌های کلیدی: اریثرایت؛ آرسنوپیریت؛ کبالت؛ اسکوردایت؛ تاریک دره.

مقدمه

تنگستن و بی‌هنجاری‌های طلا در ناحیه چشمه‌گل بر می‌گردد [۱]. در سال ۱۳۸۱ بررسی‌های صحرایی و مقدماتی با نگاهی اکتشافی در منطقه تاریک دره صورت گرفته و نتایج حاصل توسط خاکزاد و همکاران [۲] ارائه شده است. قوی و همکاران در سال ۱۳۹۰ هاله‌های پراکندگی دومین و توزیع زمین‌شیمیایی عناصر در خاک‌های پیرامون این نشانه معدنی را بررسی کردند [۳] و پژوهش‌های تکمیلی جامع توسط مولفان در دست انجام است که نتایج آن نیز منتشر خواهد شد.

منطقه اکتشافی تاریک دره در شمال شرقی ایران در استان خراسان رضوی و در ۴۵ کیلومتری شمال تربت جام واقع است (شکل ۱). این منطقه در مرز پهنه ساختمانی ایران مرکزی و کپه داغ قرار دارد. نفوذ توده آذرین تربت جام به سن تریاس پسین در سنگ‌های رسوبی تریاس پیشین تا میانی مهم‌ترین جلوه فعالیت ماگمایی در منطقه است. پیشینه بررسی‌های اکتشافی در این ناحیه به سال ۱۳۴۵ و گزارشی مبنی بر شناسایی رگه‌های آرسنوپیریت و کانی‌های



شکل ۱ الف) نقشه مناطق ساختاری ایران و موقعیت منطقه مورد بررسی، ب) نقشه زمین‌شناسی که بخش‌های کانی‌سازی شده در بردارنده رگه‌ها و رگچه‌های سیلیسی و آرسنوپیریت در آن مشخص شده‌اند.

روش بررسی

بررسی‌های صحرایی این پژوهش با پیمایش، شناسایی و نمونه‌برداری از پهنه‌های کانی‌سازی و دگرسانی، انجام شده است. تعداد ۵۰ نمونه‌سنگ، خرده‌سنگ و کلوخه معدنی هوازده با هدف شناسایی کانه‌های فلزی و کانی‌های دگرسان از نزدیکی و داخل پهنه‌های کانی‌سازی برداشت شد. بررسی‌های آزمایشگاهی شامل آماده‌سازی ۳۰ نمونه برای بررسی به روش پراش پرتوی X، جداسازی کانی و تهیه ۷ نمونه مقطع نازک صیقلی جهت بررسی‌های میکروسکوپی (با نور عبوری، بازتابی) بوده است. ۱۷ نمونه از رگه‌های آرسنوپیریت نیز به منظور تجزیه عنصری به روش طیف‌سنجی پلاسمای جفت شده القایی (ICP) و فعال‌سازی نوترونی انتخاب شدند.

طیف‌سنجی XRD در ایران (خارج از دانشگاه) و بخشی از بررسی‌های میکروسکوپی قطبشی، بازتابی و تجزیه‌های شیمیایی به روش‌های فعال‌سازی نوترونی ICP-FUS و IANN در دانشگاه ساسکاچوان کانادا انجام شد. همچنین ۴ نمونه کانی (آرسنوپیریت و اریترایت) با میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM (در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه فردوسی مشهد) مجهز به طیف‌سنج پراش انرژی پرتوی X (EDX) به منظور تعیین شکل

کانی‌های آرسنیک با حالت‌های سولفیدی، اکسیدی، سولفوسالت، فلز خالص و آلیاژهای فلزی در طبیعت شناخته شده‌اند. آبگون‌های آرسنیک‌دار نیز معمول هستند و مقادیری از آن در آب و خاک‌ها ردیابی شده و آثار زیست‌محیطی آن در پاره‌ای از مناطق ایران مورد توجه قرار گرفته است [۴]. آرسنوپیریت با فرمول FeAsS متداول‌ترین کانی آرسینک‌داری است که تا حدود ۴۵ درصد وزنی آن را عنصر آرسنیک تشکیل می‌دهد و در انواع کانسارهای آذرین، گرمابی و سیستم‌های پورفیری وجود دارد و به علت ارتباط نزدیک آن با طلا، برای استحصال طلا معدنکاری می‌شود.

رگه‌های کوارتز-آرسنوپیریت در نشانه معدنی تاریک‌دره، مهم‌ترین شکل و نوع کانی‌سازی در این منطقه است. هنگام بررسی‌های میدانی پیرامون پهنه‌های کانی‌سازی در برخی رخنمون‌ها، سطوح کوچکی با رنگ سرخ کم رنگ تا صورتی همراه و در پیوند با کانی سولفیدی آرسنوپیریت شناسایی شد که در بررسی‌های پیشین در این منطقه شناخته و گزارش نشده است. بررسی‌های صحرایی و آزمایشگاهی منجر به شناسایی کانی اریترایت در این منطقه شد که سپس از ارائه نتایج نخستین آن [۵]، در این مقاله به معرفی تکمیلی بخشی از یافته‌های مربوط به این کانی می‌پردازیم.

بلوری، نوع و فراوانی کیفی عناصر در کانی‌های مورد نظر بررسی شدند.

نتایج

زمین‌شناسی عمومی

نشانه معدنی منتسب به طلا-تنگستن تاریک دره در شمال شرقی ایران و شمال غرب شهر تربت جام، در حد فاصل پهنه زمین‌ساختی ایران مرکزی و پهنه کپه‌داغ قرار دارد (شکل ۱). در مقیاس ناحیه‌ای، این ناحیه ادامه شرقی کمربند فلززایی رشته کوه‌های بینالود قلمداد شده است [۶]. کهن‌ترین واحدهای سنگی منطقه مورد بررسی گروه شیلی-ماسه سنگی آق دربند (سازند میانکوهی)، به سن تریاس پسین است که دچار دگرگونی ناحیه‌ای شده است [۷]. نفوذ توده آذرین درونی با طیف سنگ‌شناسی گابرو تا دیوریت، به صورت استوک و دایک در واحدهای نام برده نیز موجب دگرگونی مجاورتی آنها شده است. تنها سنگ‌های دگرگونی مجاورتی که نتیجه تزریق توده‌های درونی بوده‌اند هورنفلس‌های کوردیوریت‌دار هستند.

پهنه‌های معدنی، کانه‌شناسی سطحی و دگرسانی

رگه‌ها و رگچه‌های آرسنوپیریت-سیلیسی، مهم‌ترین شکل کانی‌سازی در نشانه معدنی تاریک دره هستند. کانی‌سازی‌های آرسنوپیریت به صورت رگه‌ای و در همبری توده آذرین نفوذی با سنگ دربرگیرنده خود یعنی واحد سیلتستون و شیل (هورنفلس) با طول چند متر و عرض ۳۰ سانتی متر شناسایی شده‌اند. رگه‌های ناپیوسته سیلیسی با بیشینه ضخامت ۴۰ سانتی‌متر و طولی بین ۵ تا ۲۵ متر دیده شده‌اند و گاهی تا حدود ۹۰ درصد آرسنوپیریت دارند. روند رگه‌های یاد شده بیشتر در راستای شمال شرق- جنوب غرب است (شکل ۱). کانی‌سازی توسط گسل‌ها کنترل شده است و با دگرسانی‌های آرژیلی، کربناتی، اورالیتی و سربسیتی و به ویژه آغشتگی‌های اکسید و هیدرواکسید آهن (با ابعاد چند متر تا صد متر) همراهی کامل دارد. رنگ رگه‌ها از سفید روشن (به علت فراوانی کوارتز) تا قهوه‌ای سرخ به علت وجود هیدرواکسیدهای آهن و خاکستری تیره -سبز (به علت اسکوردیت) تغییر می‌کند.

در نمونه‌های دستی آرسنوپیریت، کانی‌های مس‌دار (آغشتگی‌های مالاکیت در سطوح و درزه‌ها)، اکسید و هیدرواکسیدهای آهن، اسکوردیت، کوارتز و کلسیت شناسایی شده‌اند و بررسی‌های کانه‌شناسی میکروسکوپی رگه‌های کانه-دار، پیرویت دگرسان، پیریت، اکسید تیتانیم و ایلمینیت،

کالکوپیریت، کولین، کالکوزین و مارکازیت را نشان داده است. رگه‌های کلسیت‌دار، دارای شدت دگرسانی ضعیف‌تر و حجم کانی‌سازی سولفیدی کمتری هستند.

جانشینی عناصر کبالت، نیکل و منگنز به جای آهن در ترکیب آرسنوپیریت معمول است و در مواردی حضور مقادیر بالای عنصر کبالت، معدنکاری آرسنوپیریت را به منظور استحصال کبالت مورد توجه قرار داده است [۸]. نتایج تجزیه شیمیایی رگه‌های آرسنوپیریت منطقه تاریک دره آورده شده است جدول ۱ که نشان‌دهنده حضور عناصر کبالت، نیکل و روی در این رگه‌هاست.

نتایج حاصل از بررسی‌های XRD بخش‌های کانی‌سازی در جدول ۲ آورده شده است. آرسنوپیریت به عنوان فاز سولفیدی غالب همراه با گانگ کوارتز دیده می‌شود. در جستجوی‌های تکمیلی و دقیق‌تر در بخش‌های هوادیده رگه‌های آرسنوپیریت، کانی کمیاب اریثرایت (شکل‌های ۲ الف، ب و پ) به همراه کانی‌های اسکوردیت و هیدروکسیدهای آهن شناسایی شد.

کانی‌شناسی اریثرایت

تاکنون بیش از ۳۰۰ کانی آرسنیک‌دار در طبیعت شناخته شده است که از این تعداد تقریباً ۶۰ درصد آرسنات (Arsenate)، حدود ۲۰ درصد سولفیدی و سولفوسالت، ۱۰ درصد اکسیدی و مابقی زیر گروه آرسنیت (Arsenite) هستند [۹]. آرسنات (As^{5+}) و آرسنیت (As^{3+}) دو گونه از مهم‌ترین ترکیبات آرسنیک در سنگ‌ها، خاک و آب هستند. اریثرایت (Erythrite) نخستین بار در سال ۱۸۳۲ میلادی از ناحیه اشنبرگ (Schneeberg) در کشور آلمان گزارش شد و نام آن نیز از واژه یونانی اریثروز ($\text{ἐρυθρός} = \text{erythros}$) به معنی سرخ گرفته شده است [۱۰]. اطلاعات چندانی در مورد این کانی موجود نیست. این کانی جزء کانی‌های آرسنیت است و براساس طبقه‌بندی دانا (Dana classification) به رده وی-ویانیت (Vivianite) تعلق دارد. بلورهای بزرگ کانی اریثرایت نسبتاً نادر بوده و تاکنون درشترین بلورهای آن (با کشیدگی ۶ سانتی‌متر) در ناحیه معدنی Bou Azzer کشور مراکش شناسایی شده است [۱۱].

کانی اریثرایت را در منطقه مورد بررسی را می‌توان با دقت نظر به طور پراکنده بر سطوح هوادیده و پوشش سطحی برخی از رگه‌های در بردارنده کانی‌های آرسنوپیریت به شکل سطوح کوچکی با رنگ سرخ لاک‌ی تا صورتی یافت. البته رنگ آن به

کانی ثانویه از جمله اسکوردیت و هیدرواکسیدهای آهن در متنی از آرسنوپیریت دیده می‌شوند. این کانی نیمه درخشان بوده و در سطوح رخ [010] جلای نیمه الماسی و مرواریدی دارد (شکل‌های ۲ الف، ب، پ).

تدریج در سطوح رخنمون و در معرض هوا کم‌رنگ و کدر می‌شود. این کانی به شکل‌های رشته‌ای و سوزنی، از آگرگات‌های به صورت بلورهای ریز تخت یا برجسته شعاعی و شکوفه مانند (cobalt bloom) تشکیل می‌شود، به طور معمول لکه‌ها و خال‌هایی ستاره‌گون (بیشینه قطر یک سانتی‌متر) به همراه

جدول ۱ تجزیه شیمیایی رگه‌های سیلیسی- آرسنوپیریت (الف)، بلورهای آرسنوپیریت (ب) و کانی اریترایت (پ) [۱۲-۱۴].

Sample.No	As %	S %	Co %	Ni ppm	Pb ppm	Ag ppm	Bi ppm	Cu ppm	Sb ppm	Zn ppm	Fe %
112	۶٫۸۲	۰٫۳۵۸	۰٫۲۹۲	۱۰۳۰	۹	۰٫۵	۳۵	۸	۱۰۹	۲۱	-
TC-2	۶٫۶۶	۵٫۰۲	۰٫۱۰۶	۸	۲۰٫۶	۴٫۰۳	۴۷۸	۷۸۵۰	۵۴	۲۵٫۳	۱۸٫۹
TT-14	۵٫۰۳	۰٫۷۹۸	۰٫۱۳۸	۷۷	۱۷٫۲	۳٫۰۱	۵۷۳	۳۴۴	۹۶٫۹	۳۶٫۹	۱۰٫۶
TT-4	۰٫۸۹	۰٫۰۸۲	۰٫۱۵۹	۲۵	۹٫۴	۱٫۶۹	۴۴٫۴	۲۰۹۰	۶٫۹	۵۹٫۳	۱۷٫۴
TT-10	۱٫۵۵	۰٫۴۷۹	۰٫۱۰۸	۱۵	۴۷٫۶	۱۵٫۷	۷۸۷	۵۵۸۰	۲۶٫۲	۳۲٫۷	۲۲٫۷
TO-1	۰٫۷۶۲	۰٫۸۶۴	۰٫۰۲۳	۹	۹٫۵	۱٫۶	۲۵٫۲	۲۶۱۰	۲٫۱	۱۰٫۷	۱۱٫۸
TO-2	۰٫۲۲	۰٫۴۱۳	۰٫۰۱۹	۹	۶٫۴	۰٫۶۲	۳٫۶	۳۷۷۰	۰٫۹	۱۳۳	۱۰٫۹
الف TO-3	۳٫۸	۳٫۰۴	۰٫۴۰۴	۲۵	۹٫۹	۲٫۱۷	۲۵۰	۱۲۸۰۰	۱۷٫۴	۱۴۹	۱۱٫۳
TO-4	۳٫۱۵	۲٫۶۸	۰٫۱۱۳	۸	۱۴٫۲	۲٫۴۷	۱۰۸	۲۵۶۰۰	۱۲٫۳	۱۵۵	۱۴٫۳
MH-8	۱۴٫۵	na	۰٫۱۴۵	۴	۲۰٫۶	۱٫۲۹	۱۰۴۰	۳۹۰۰	۲۵۴	۲۰۸	۱۸
59	۶٫۳	na	۰٫۱۱۹	۱۸	۷۰	۱	۴۸۹	۱۰۸۴	۱۰۶	۲۴	-
50	۲٫۱	na	۰٫۰۶۳۹	۳۰	۶۵	۲٫۳	۲۹۵	۱۵۰۶	۵۲	۲۰	-
83	۳٫۶۷	na	۰٫۴۱۸۵	۲۲۷	۳۵	۰٫۳۷	۱۲	۹۲	۸	۳۰	-
TT-4	۳٫۲۷	na	۰٫۰۲۵	۳	۳۰٫۹	۴٫۵	۱۲۸	۱۲۷۰	۹۲٫۳	۱۸٫۳	۱۹٫۴
TT-1	۳٫۱۸	na	۰٫۱۲۶	۹	۳۵٫۴	۰٫۶۸	۶۰٫۸	۴۰۴	۷۵	۱۰۰	۱۰٫۷
TT-2	۵٫۸	na	۰٫۰۲۵	۱۲	۳۱٫۳	۱٫۶۵	۵۸۱	۴۵۵	۱۲۱	۱۷٫۵	۱۲٫۴
KT-8	۱٫۱۱	na	۰٫۰۱۹	۴۵	۱۱٫۷	۰٫۰۰۵	۳٫۳	۱۸۷	۷٫۵	۳۴٫۴	۴٫۹
ب 1	۴۲٫۳۱	۱۹٫۳۹	۰٫۰۷	-	na	۲۰۰	-	۲۰۰	۱۰۰	na	۳۶٫۵۴
2	۴۲٫۶۷	۲۰٫۳۴	۰٫۱۱	۳۰۰	na	na	-	۱۰۰	۱۰۰	na	۳۶٫۳۷
3	۴۶	۱۹٫۷	-	na	na	na	-	-	-	na	۳۴٫۳
610-22	۴۶٫۳۱	۱۹٫۱۶	۰٫۳۷۰	na	na	na	-	-	-	na	۲۹٫۹۱
c-8	۴۴٫۲۸	۲۱٫۴۳	۰٫۰۷	na	na	na	۳۰۰	۴۰۰	۱۸۰۰	na	۳۴٫۴۱
10	۴۱٫۷۷	۲۲٫۵۹	-	na	na	na	-	۱۵۰۰	-	۳۲۰۰۰	۲۵٫۲۳
پ 8*	۲۵٫۰۳	na	۲۹٫۵۳	na	na	na	na	na	na	na	na
9	۲۶	na	۲۵٫۵	۵۵۰۰	na	na	na	na	na	na	۰٫۵

× مقدار O و H به ترتیب ۲٫۶۹ و ۴۲٫۷۵ درصد وزنی می‌باشد.

جدول ۲ کانی‌ها شناسایی شده به روش پراش اشعه ایکس از زون‌های کانی سازی و دگرسان.

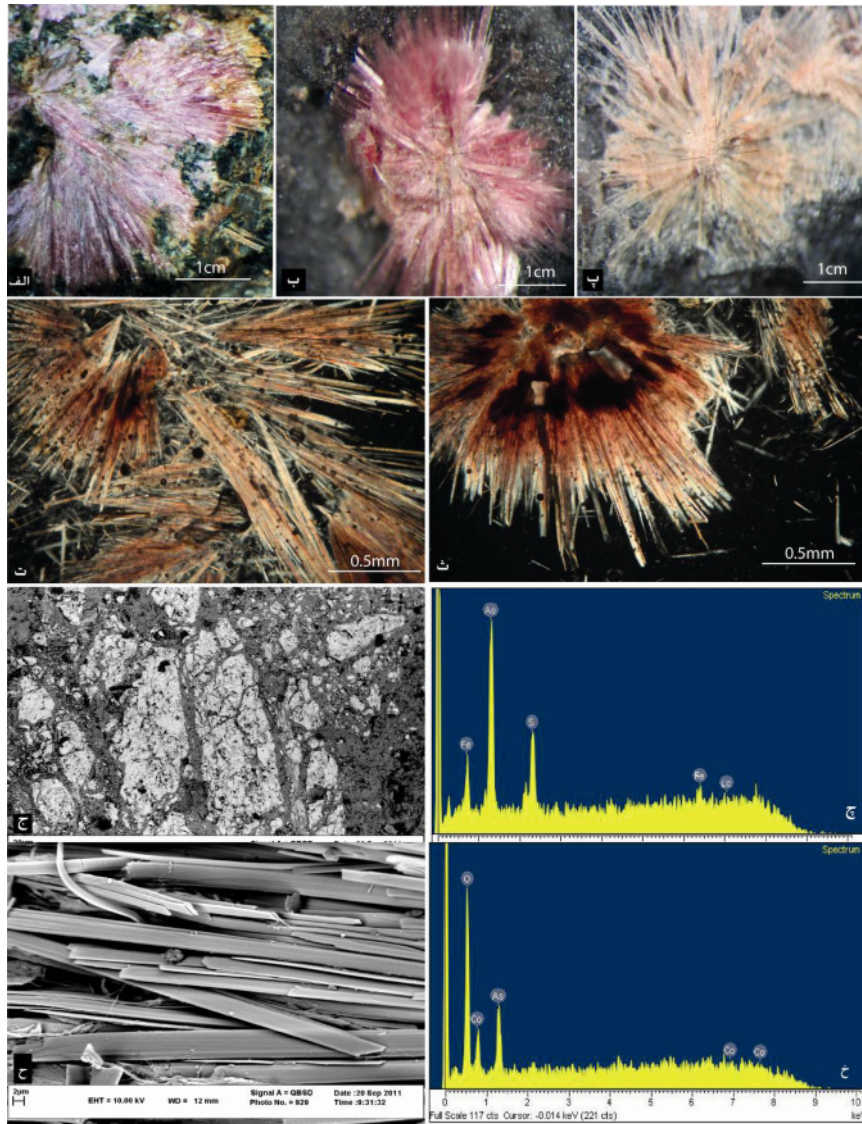
نوع کانی	فاز اصلی	فاز فرعی
سیلیکات	کوارتز، آلبیت، میکروکلین اورتوکلاز، آنورتوکلاز، آنورتیت، کلریت، مسکویت- ایلیت، مونت موریلونیت	هورنبلند
کربنات‌ها	کلسیت	دلومیت
اکسیدها	گوتیت، هماتیت	مگنتیت،
سولفید	آرسنوپیریت	-

× کانی‌های موسکویت، فلوگوپیت و ایلیت از نظر ساختار شبکه تبلور شبیه هم می‌باشند که در XRD تمایز آنها مشکل است در مورد فلدسپات‌ها یک انحلال جامد کامل (Solid Solution) بین انواع آنها وجود دارد یون‌ها سدیم، پتاسیم و کلسیم می‌توانند در شبکه سیلیکات‌های آلومینیوم به جای یکدیگر قرار گیرند.

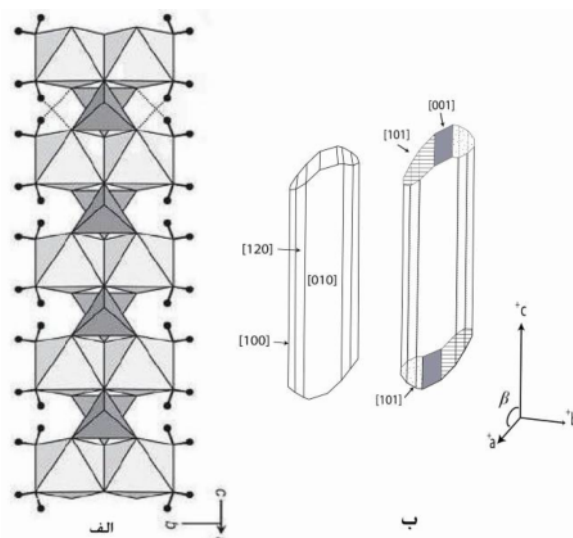
ساختار و سازندهای بلوری

ساختار کانی اریثرایت برای نخستین بار توسط بارث تعیین شد. اریثرایت دارای واحد ساختاری ۸-۴-۱-۱ است که این واحدهای ساختمانی در شبکه سه‌بعدی با توزیع خوشه‌های چاروجهی آرسنیک و هشت‌وجهی‌های کبالت و آهن با اکسیژن و هیدرواکسیدهای یکسان به هم متصل شده‌اند. این کانی دارای تقارن کج‌لوزی (تک‌میلی) بوده و پارامترهای یاخته یکه آن $a = 10.251, b = 13.447, c = 4.764, \beta = 104.98$ و گروه فضایی آن $C2/m$ است [۱۲]. در بررسی‌های میکروسکوپی (شکل‌های ۲، ت، ث) اریثرایت

دارای اندازه‌های متفاوتی است و بیشترین طول و عرض آن به ترتیب به ۱۰ و یک میلیمتر می‌رسد. این کانی در مقاطع طولی به صورت خود شکل به صورت بلورهای کشیده، سوزنی و الواری معمولاً به شکل منشوری است و در مقاطع عرضی به صورت بلورهای مربعی شکل دیده می‌شود. تیغه‌های نازک این کانی در راستای [010] بلورشناسی، حالت انعطاف‌پذیر و خم‌شو دارند و در صفحه [010] پهن شده و در راستای [001] کشیده شده‌اند (شکل ۳ ب). نمود الواری و رخ عالی [010] اریثرایت ناشی از ساختار چهاروجهی آنها است که در آن ورقه‌ها از چهار وجهی‌های هشت عضوی به موازات هم گرفته‌اند (شکل ۳ الف).



شکل ۲ الف، ب و پ) نمونه‌های دستی از حالت ستاره‌ای و بلورهای سوزنی شکل کانی اریثرایت با رنگ سرخ تا صورتی کم رنگ ت و ث)، مقاطع میکروسکوپی از کانی اریثرایت دارای چندرنگی ج و چ) تصویر SEM و طیف EDX کانی آرسنوپیریت، ح و خ) تصویر SEM بلورهای الواری شکل کانی اریثرایت و طیف EDX آنها.



شکل ۳ الف) ساختار سه‌بعدی بلور اریثرایت، که هرم‌های خاکستری تیره چاروجهی‌های آرسنیک، هشت‌وجهی‌های خاکستری روشن کبالت و آهن، دایره‌های سیاه، اتم‌های هیدروژن و خطوط تیره پیوند اکسیژن به هیدروژن را نشان می‌دهند. ب) سیستم و محورهای بلورشناسی کانی-اریثرایت (برگرفته از [۱۰، ۱۳]).

چنین ساختار شیمیایی با داشتن Fe و P در ترکیب خود به کانی وی‌ویانیت معروف است. کانی اریثرایت با کانی‌های انابریژیت (Annabergite) و هورنسایت (Hornesite) چند ریخت و انحلال جامد تشکیل می‌دهند (جدول ۳) و گستره ترکیب شیمیایی آن با مقادیر $\text{Co}_{95.4-0.1}$ ، $\text{Ni}_{0.2-99.8}$ ، $\text{Mg}_{4.4}$ قابل تغییر است (شکل ۴). تجزیه‌های شیمیایی کانی اریثرایت نشان از ناخالصی‌های Ni، Fe، Zn در ساختمان این کانی دارد (جدول ۱). براساس داده‌های بدست آمده از ۵ بار تجزیه ریزکاو الکترونی و تجزیه به روش SEM-EDAM بر بخش‌های مختلف بلورهای الواری شکل کانی اریثرایت، تمرکز عناصر As و Co در شبکه این کانی است (شکل‌های ۲ ح و خ).

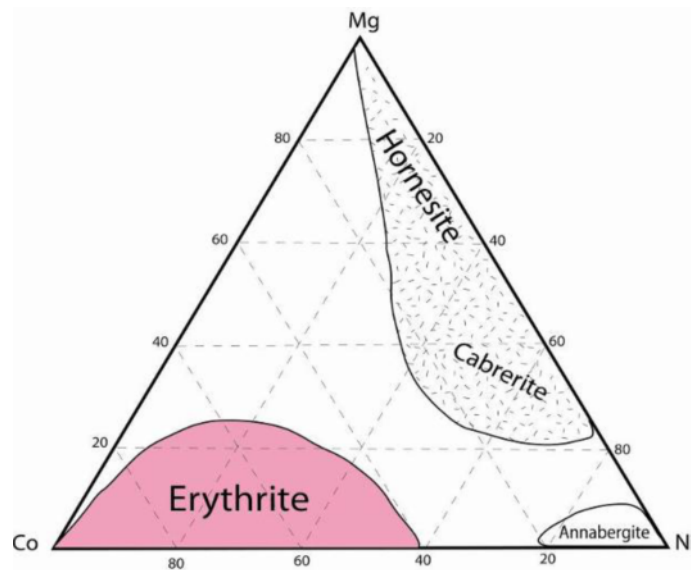
مشاهدات میکروسکوپی این کانی در نور طبیعی نشان داد که کانی اریثرایت دارای چند رنگی قابل مشاهده‌ای از رنگ صورتی کمرنگ تا و بنفش کمرنگ است و در نور قطبیده با ساختار منطقه‌ای ناواضح به صورت تغییر رنگ از مرکز به حاشیه دیده می‌شود (شکل‌های ۲ ت و ث). این کانی خاصیت بلوری دو محوری مثبت دارد و زاویه $2V$ آن بین $85-90$ درجه در نوسان است. تغییرات چند رنگی در کانی اریثرایت به جایگزینی یونی Co^{2+} و Co^{8+} نسبت داده شده است [۱۴].

ترکیب شیمیایی و کانی‌شناسی

کانی اریثرایت به گروهی از کانی‌ها با ساختار شیمیایی $M_3(\text{XO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ تعلق دارد در این فرمول $M = \text{Fe}, \text{Co}$ ، $X = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cr}$ می‌تواند فسفر یا آرسنیک باشد [۱۵].

جدول ۳ مشخصات کانی‌شناسی اریثرایت و مقایسه با مهمترین هم ریخت‌های دیگران [۸].

هورنسایت	انابریژیت	اریثرایت	فرمول شیمیایی
$\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	
سفید، بیرنگ	سبز سیبی، سبز زرد تا سفید خاکستری	سرخ کم رنگ، سرخ پوست هلویی، سرخ لاک‌ی تا صورتی، سرخ پوست پیازی	رنگ
شعاعی، برگواره ای و ستونی	تیغه ای	منشوری، سوزنی و رشته ای، لکه های شعاعی با آگرگت ستاره‌گون (Stellate) غیر متبلور به صورت پودری و قشر خاک مانند	شکل بلوری
کج لوری	کج لوری	کج لوری	سیستم تبلور
خوب در رویه [010] و ضعیف [100]	خوب در رویه [010] و ضعیف [100] و [102]	خوب در رویه [010] و ضعیف [100] و [102]	رخ (شکافتگی)
۱	۱.۵-۲.۵	۱.۵-۲.۵	سختی (موهس)
مرواریدی، شفاف	نیمه الماسی، شیشه ای تا مرواریدی شفاف تا نیمه شفاف	نیمه درخشان، نیمه الماسی و مرواریدی در سطوح رخ، شفاف تا نیمه شفاف	جلا و روشنایی
-	سبز کمرنگ تا سفید	سرخ کمرنگ تا صورتی	رنگ خاکه
۲.۵۷	۳.۰۵	۳.۰۶	متوسط وزن مخصوص (g cm^{-3})



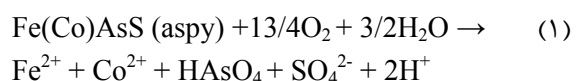
شکل ۴ نمودار مثلی سیستم $M(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ که انحلال جامد کانی‌های اریثرایت، آنابرژیت و هورنسایت را نشان می‌دهد برگرفته از [۱۵] با تغییرات جزئی.

بحث و برداشت

آرسنوپیریت مهمترین و اصلی‌ترین کانه آرسینک‌دار در نشانه معدنی تاریک دره است که تا حدود ۴۵ درصد وزنی آن را عنصر آرسنیک تشکیل داده است. آرسنوپیریت‌ها با بافت فشرده، توده‌ای و دانه‌ای دیده می‌شوند که در بخش‌های سطحی شکسته و خرد شده‌اند.

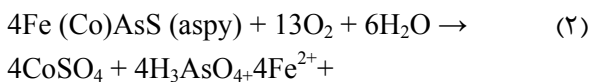
آرسنوپیریت در دامنه گسترده‌ای از شرایط احیایی و محیط‌های با اسیدیته متفاوت پایدار است (شکل ۵ پ) اما در موقعیت‌های اکسیدان در معرض هوا و آب قرار گرفته و به واسطه هوازدگی، اکسیده می‌شوند.

تجزیه شیمیایی رگه‌های آرسنوپیریت منطقه تاریک دره مقدار عنصر کبالت را تا ۲۹۰۰ پی‌پی‌ام و نیکل را بیشتر از ۱۰۰۰ پی‌پی‌ام نشان داد. بر این اساس می‌توان نتیجه گرفت که کبالت و نیکل موجود در ساختار آرسنوپیریت پس از هوازدگی آرسنوپیریت براساس رابطه زیر به همراه آبگون اسیدی آرسنیک و سولفات به صورت محلول آزاد می‌شوند [۱۶،۹].

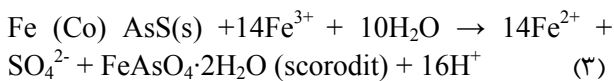


چنان که در شکل ۵ الف دیده می‌شود یون کبالت در محیط اکسیدان تا pH کمتر از ۸ معمولاً عنصری متحرک است و هیدرواکسیدهای آهن، منگنز و یون سولفات می‌توانند موجب

تثبیت این یون شوند [۱۷]. از این رو، اکسایش آرسنوپیریت-های حاوی عنصر کبالت را می‌توان طبق رابطه زیر در نظر گرفت که منجر به تولید آبگون‌های اسیدی و سولفات کبالت در سطوح هوازده می‌شود:



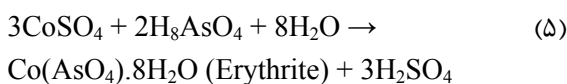
همزمان و با پیشرفت اکسایش آرسنوپیریت و آزاد شدن یون هیدروژن، pH محیط کاهش می‌یابد. در چنین شرایطی می‌توان انتظار واکنش زیر و تشکیل کانی ثانویه اسکوردایت را داشت [۱۸].

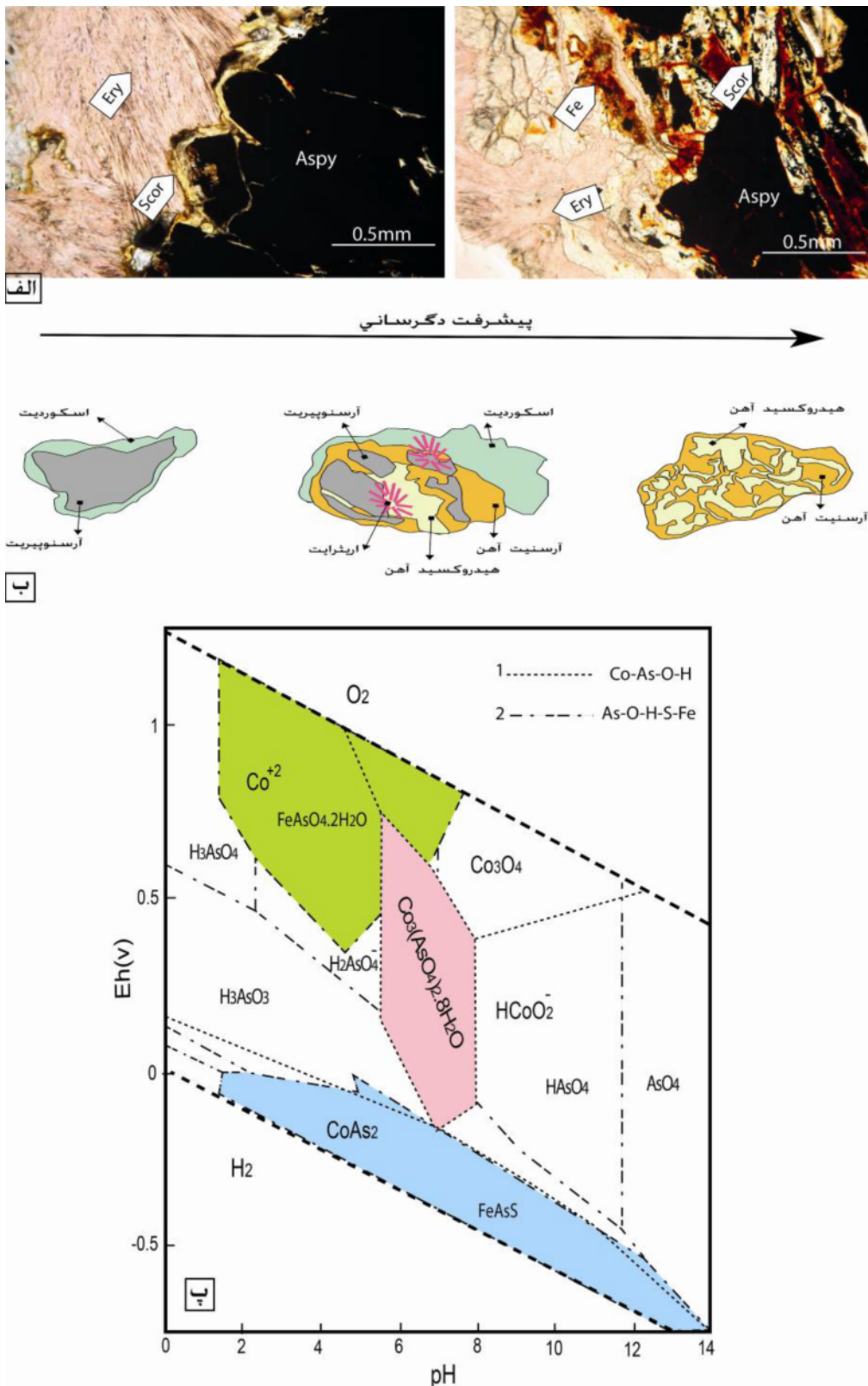


زمانی که نرخ اکسایش آرسنوپیریت کاهش می‌یابد، pH افزایش یافته و کانی اسکوردایت ناپایدار شده و براساس رابطه زیر شکسته و به گوتیت و آرسنیت آبگون دگرسان می‌شود:



همزمان و با کاهش اسیدیته در گستره pH ۶ تا ۸ (شکل ۵ الف) آرسنات‌های آبگون محیط در واکنش با ترکیبات کبالت طبق رابطه زیر منجر به تشکیل و تبلور کانی اریثرایت در سطوح هوازده می‌شوند:





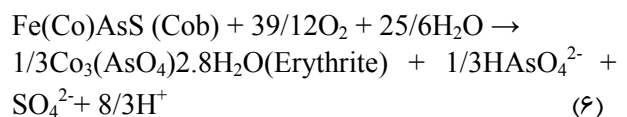
شکل ۵ الف) مقاطع میکروسکوپی که در آن دگرسانی آرسنوپیریت به اسکوردیت و اریثرایت دیده می‌شود. ب) طرحواره از مراحل پیشرفت دگرسانی آرسنوپیریت و تولید فراورده‌های ثانویه. پ) نمودار Eh-pH برای سیستم Co-As-O-H (محدوده خط چین شماره ۱) و سیستم AS-O-H-S-Fe (محدوده خط چین شماره ۲) که در دمای 25°C و فشار یک بار رسم شده است. غلظت ترکیبات $\sum Co$, $\sum Fe$, $\sum S$, $\sum As$ همه در $10^{-3} M$ ثابت نگه داشته شده است [۱۸-۲۱]. ناحیه‌های رنگی نشان دهنده حوزه پایداری کانی‌های آرسنوپیریت، اسکوردیت و اریثرایت است.

سرکار خانم دکتر قورچی و پیشنهادات سازنده داوران محترم مجله‌ی بلورشناسی و کانی شناسی ایران سپاسگزاری می‌شود.

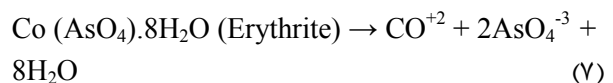
مراجع

- [1] Williams G. j., "Note on the mineralization in Cheshmegoool area, khorasan", Geology Survey of Iran, (1965) 3 p.
- [2] Khakzad A., Karimpour M. H., Yazdi M., Shafi Niya H., "Heavy minerals studies and their relationship with Gold mineralization in of Tarik Darreh area", 10st Symposium of Crystallography and Mineralogy of Iran, Zahedan (2002) 116-117 (abstract in Farsi).
- [3] Ghavi J., Karimpour M. H., Mazaheri S. A., Ghaderi M., Rahimi B., "Identifying secondary dispersion halos and geochemical element distribution in soils on the Tarik Darreh Au-W prospect area, north of Torbat-e-Jam, NE Iran", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 21 Issue 1 (2013) 107-120 (in Farsi with English abstract).
- [4] Ghasemzadeh F., Malekzadeh Shafaroudi A., "Environmental effect of arsenic in Cheshmeh-Zard area, southwest of Nyshabour, Khorasan Razavi Province", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 19, Issue 3 (2011) 545-556 (in Farsi with English abstract).
- [5] Ghavi J., Karimpour M. H., Mazaheri S. A., "Preliminary Data Of Erythrite (Co₃(AsO₄)₂·8H₂O), Rare Arsenate Minerals From Tarikdarreh Au-W Prospect Area, NE Iran", 5st conference of Iranian Society of Economic Geology, Mashhad (2012) 9-11 (abstract in Farsi and English).
- [6] Boulin J., "Structures in Southwest Asia and evolution of the eastern Tethys", Tectonophysics 196 Issues 3-4 (1991) 211-268.
- [7] Rutner A., "The Triassic of Agh darband", Scientific Quarterly Journal Geosciences 27-28 (1991) 87-95.
- [8] Morimoto N., Clakk A.L., "Arsenopyrite crystal-chemical relations", American Mineralogist, 46 (1961) 1539-1552.
- [9] Drahota P., Filippi M., "Secondary arsenic minerals in the environment", A review Environment International 35 (2009) 1243-1255.
- [10] <http://www.mindat.org/min-8868.html>

علاوه بر pH، فعالیت یون‌های Ca²⁺ و Mg²⁺ در محیط دربردارنده یون Co برای تشکیل اریثرایت موثر دانسته شده است [۲۲]. با توجه به شرایط Eh-pH و مرز مشترک پایداری بین کانی اریثرایت و آرسنوپیریت (شکل ۵ پ)، واکنش زیر را می‌توان برای اکسایش مستقیم آرسنوپیریت‌های حاوی کبالت و تبلور کانی اریثرایت و آزاد شدن یون سولفات و آرسنات‌های آبگون را پیشنهاد کرد:



چنان که در شکل ۵ پ دیده می‌شود، پایداری و انحلال‌پذیری کانی اریثرایت خود نیز تابع شرایط Eh-pH است، براین اساس، حوزه پایداری این کانی در شرایط اکسیدان محدود به محیط با اسیدیته ۶ تا ۸ است. لذا این کانی به تغییرات اسیدیته محیط بسیار حساس بوده و در عمل این کانی در pH پایین‌تر از ۶ و بالاتر از ۸ ناپایدار شده و براساس رابطه زیر به یون‌های کبالت، آرسنیت آبگون و آب تجزیه می‌شود:



کانی اریثرایت به خودی خود ارزش اقتصادی ندارد اما به عنوان راهنمایی در ردیابی کانی‌های کبالت و نقره طبیعی در کانسارهای گرمابی به کار رفته است [۹]. علاوه بر شناسایی کانی اریثرایت برای نخستین بار در این منطقه، بررسی‌های حاضر نشان داد که ضمن استفاده از شناساگر بودن این کانی در پیجویی‌های بعدی، کانی اریثرایت پی‌آمد تجزیه و هوازگی کانه آرسنوپیریت موجود در منطقه است و تجزیه شیمیایی نمونه‌های برداشت شده از رگه‌های کوارتز-آرسنوپیریت حضور عناصر فرعی کبالت و نیکل را نیز تایید نمود. تغییرات Eh-pH در پهنه‌های کانی‌سازی و دگرسان، تشکیل و پایداری کانی اریثرایت را کنترل نموده است.

قدردانی

این پژوهش بخشی از پایان‌نامه دکتری مولف نخست است. در اینجا از همکاری و نظرات جناب آقای دکتر بهنام رحیمی،

- [18] Dow P.M , Rimsted D., "*The solubility and stability of scorodite, $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$* ", American Mineralogist, 70 (1985) 838-844.
- [19] Lu P., Zhu C., "*Arsenic Eh-pH diagrams at 25_C and 1 bar*", Environ Earth Sci .Vol 62. 2011, 1673-1683.
- [20] Takeno N., "*Intercomparison of thermodynamic databases*", National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Research Center for Deep Geological Environments. 2005 287p.
- [21] Ahmed A, H., Arai Sh., Ikenne M., "*Mineralogy and Paragenesis of the Co-Ni Arsenide Ores of Bou Azzer, Anti-Atlas, Morocco*", Economic Geology v. 104; no. 2 (2009) 249-266.
- [22] Markl G., Marks M.A.W., Derrey I., "*Weathering of cobalt arsenides: Natural assemblages and calculated stability relations among secondary Ca-Mg-Co arsenates and carbonates*", American Mineralogist. Volume 99, Issue 1(2014) 44-56
- [11] Cook R.B., "*Erythrite, Bou Azzer, Morocco*", Rocks & Minerals Journal, Volume 82 (2007) 402-407.
- [12] Barth T.F.W., "*Crystallographic studies n the vivianite group*", American Mineralogy (1937), 22, 325.
- [13] Cooper M.A., Hawthorne F.C., "*The Crystal Structure Of Burgessite, $Co_2 (H_2O)_4 [AsO_3(OH)]^2 (H_2O)$, and its relation to erythrite*", The Canadian Mineralogist, Vol. 47 (2009) 165-172 .
- [14] Faye G.H., Nickelt E.H., "*The origin of pleochroisimn erythrite*", the Canadian mineralogist (1968) 493-504.
- [15] Jambor J., Dutrtzac J., "*Solids solution in the annabergit-erythrite-Hornesite senthenc system*", the Canadian Mineralogist, 33 (1995) 1063-1071.
- [16] Komnitsas K., Xenidis A., Adam K., "*Oxidation of pyrite and Arsenopyrite in sulphidid spoils in Lavrion*", Minerals Engineering, Vol. 8.No.12. (1995) 1443-1454.
- [17] Craw D., Falconer D., Youngson J.H., "*Environmental arsenopyrite stability and dissolution: theory, experiment, and field observations*", Chemical Geology, Vol. 199 (2003) 71-82.