فصلنامه‌ی زمین شناسی کاربردی
سال ۳ (۱۳۸۶)، شماره ۴: ۲۶۵ - ۲۶۰
www.appliedgeology.ir

پیدایش کانی واریسکیت در کانسار کوشک، بافق (استان یزد)

شهرزاد شرافت[۱]*، عصمت محمّدی نسپ[۲]، محمّد علی مکّی زاده[۳]، مهناز خدامی[۴]

۱) دانشگاه آزاد اسلامی واحد اراک
۲) گروه شیمی، دانشکده‌ی علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد قنات، اراک
۳) گروه زمین شناسی، دانشگاه اصفهان
۴) گروه زمین شناسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد محلاّت
* عهده دار مکاتبات

چکیده

کانسار سرب و روی کوشک در زون زمین‌ساختی ایران مرکزی و در بلوک بافق (کمربند بافق- ساغند) واقع شده است. در این منطقه سازند دزو متشکّل از سری های تخریبی، کربناته و آتشفشانی گسترش وسیعی دارد. شیل های سیاه منسوب به سازند دزو حاوی کانسار سرب و روی از قبیل گالن، پیریت و اسفالریت می باشند. واریسکیت عموماً به شکل گرهک و پرکننده‌ی فضای خالی و نیز رگه‌ای در بخش معدنی کانسار دیده می شود. به‌نظر می رسد اکسیداسیون سولفیدها در محیط سوپرژن سبب تولید یک سیّال غنی از اسید سولفوریک شده که در نهایت باعث شستشوی فسفات ها و تشکیل ژیپسیت $Al(OH)_3$ از سنگ میزبان در یک محیط اسیدی و واکنش آن ها برای شکل گیری واریسکیت شده است.

واژه های کلیدی: بلوک بافق،سازند دزو، محیط سوپرژن، واریسکیت.

Variscite occurrence in Kushk deposit, Bafg (Yazd Province)

Sh. Sherafat[1], E. Mohammady Nasab[2], M. A. Mackizadeh[3], M. khodami[4]

1) Science Faculty, Islamic Azad University, Qanat Branch, Arak, I.R.Iran.
2) Department of Chemistry, Science Faculty, Islamic Azad University, Qanat Branch, Arak, I.R.Iran
3) Department of Geology, Isfahan University, I.R.Iran.
4) Department of Geology, Islamic Azad University, Mahallat Branch, Mahallat, I.R.Iran

Abstract

Kushk Deposit is located in the Central Iran tectonic zone and is a part of the Bafg block (Bafg-Saghand Belt). öDezu Formation in the Kushk area are widespread occurrence The Dezu Formation in

the Kushk area is of widespread occurrence and includes terrigenous, carbonate and volcanic rocks. The black shale, which belongs to the Dezu Formation hosts Pb-Zn mineralization (Galena, Pyrite, Sphalerite). Variscite is formed generally as nodules, open space filling and veinlets in ore bearing parts of deposit. In supergene environment, oxidation of sulphide minerals releases H2SO4 bearing fluids. The leaching of Al(OH)3 and phosphates from the host rock in acidic environment and reactions between them produce Variscite.

Key words: Bafg block, Dezu Formation, supergene environment, Variscite.

۱- مقدّمه

واریسکیت ($AlPO_4$-$2H_2O$) کانی فسفات آلومینیوم آبدار است که به‌عنوان یک کانی نادر فسفاته شناخته می‌شود. واریسکیت نیمه جواهر بوده و گاهی دارای رنگ های بسیار جذاب است. مصرف آن عمدتاً تزئینی بوده و اغلب با تورکوئیز (فیروزه) اشتباه می‌شود.

از دیرباز بلوک یا کمربند بافق- ساغند به واسطه‌ی داشتن کانی سازی های متنوّع آهن- فسفات (Daliran 1990) مشهور بوده است. یکی از اشکال کانی سازی فسفات، کانی کمیاب واریسکیت است که در معدن کوشک یافت می‌شود. معدن سرب و روی کوشک در ۵۰ کیلومتری شمال شرق شهرستان بافق، ۱۶۰ کیلومتری جنوب شرق یزد و در حاشیه‌ی غربی کویر لوت قرار دارد (برومندی ۱۳۵۴). بر مبنای تقسیمات واحدهای ساختمانی ایران (نبوی ۱۳۵۵)، این منطقه در واحد زمین‌شناسی ایران مرکزی واقع است و از دیدگاه زمین‌شناسی ساختمانی، بخشی از بلوک بافق است که توسّط دو شکستگی بزرگ کوهبنان از شرق و بهاباد از غرب محدود شده است (Murzin & Pruzhinin 1980).

اوّلین بار یعقوب پور و مهرابی (۱۳۷۰) به معرّفی کانی واریسکیت از معدن کوشک پرداخته‌اند. شرافت و همکاران (۱۳۸۰)، نیز مطالعاتی پیرامون نحوه‌ی پیدایش این کانی انجام داده‌اند. این مقاله با پشتوانه‌ی داده‌های ژئوشیمی و دیفراکتومتری اشعه‌ی ایکس (XRD) به برّرسی نحوه‌ی شکل گیری این کانی می‌پردازد.

۲- زمین‌شناسی عمومی

زمین‌شناسی منطقه‌ی ساده و واحدهای سنگ‌شناسی آن متشکّل از سنگ‌های ولکانیک (توف)، شیل های سیاه رنگ کربن دار در همراهی با سولفید های آهن - سرب و روی، دولومیت، آهک و میکرودیوریت می‌باشد (منوچهری ۱۳۶۹). بر پایه داده‌های سامانی و همکاران (۱۳۷۲)، واحدهای زمین‌شناسی منطقه‌ی کوشک متعلّق به پرکامبرین بالایی، کامبرین زیرین و معادل سازند دزو می‌باشند. اصولاً سازند دزو با گسترش وسیعی در بخش جنوبی محور بافق- ساغند و کوشک رخنمون دارد. این سازند به‌عنوان یک واحد سنگی مهم در ایران مرکزی بر روی سازند ساغند واقع است. بخش زیرین سازند دزو از سنگ های آتشفشانی میانه- اسیدی تا ریولیتی در تناوب با سنگ های آتشفشانی بازی تشکیل شده است. بخش فوقانی این سازند را تناوب سنگ‌های رسوبی ریزدانه و توف اسیدی و سنگ‌های رسی و کربنات تشکیل می‌دهد. لایه‌ای از شیل سیاه‌رنگ حاوی پیریت، گالن و اسفالریت در حدّ فاصل میان توالی ولکانوژنی زیرین و توف اسیدی بالایی جای دارد. این لایه که در بعضی از منابع زمین‌شناسی از آن به نام شیست سبز یاد شده است میزبان کانسار کوشک و کانی کمیاب واریسکیت است. سنّ ایزوتوپی این لایه ۵۸۰ میلیون سال و سنّ فسیلی آن وندین تعیین شده است (جعفرزاده و همکاران ۱۳۷۴).

۳- بحث

واریسکیت ($AlPO_4$-$2H_2O$) کانی نادر فسفاته در رده‌ی فسفات‌ها و گروه واریسکیت رده‌بندی می‌شود. دیل (Dill 2001) در تقسیم‌بندی خود، واریسکیت را از دسته کانی‌های سولفات-فسفات آلومینیوم (APS: Aluminium Phosphate and Sulphate) به شمار آورده است. اصولاً فسفات‌های آهن و آلومینیوم تحت نام باراندیت (Barrandite) یک محلول جامد از اعضای نهایی استرنگیت (Strengite: $FePO_4.2H_2O$) و واریسکیت (Variscite) را تشکیل می‌دهند (Slansky 1986). استرنگیت اغلب در معادن آهن و یا داخل پگماتیت‌ها یافت می‌شود. کانی واریسکیت به‌عنوان یک کانی ثانویه و نزدیک سطح، در جایی به‌وجود می‌آید که کانی‌های رسی و کانی های فسفاته با یکدیگر همراه باشند. کانی واریسکیت به دیگر کانی های فسفاته تجزیه می‌شود. معمول‌ترین کانی حاصل از فروپاشی آن،

کانی کراندالیت (Crandalite:$CaAl_3(PO_4)_2(OH)_5$-H_2O)، فسفات آبدار آلومینیم و کلسیم، است. کانی واریسکیت دارای رنگ سبز روشن تا سبز زمرّدی گاهی سبز آبی تا بی‌رنگ، جلای چینی-شیشه‌ای تا مومی، سیستم کریستالی اورتورومبیک و شکل های کریستالی گرهکی، توده‌ای ریز و پوسته‌ای می‌باشد. نیمه شفاف بودن، وجود رخ خوب در یک جهت و ضعیف در دیگر جهات، سطح شکست صدفی و یا نامشخّص، سختی ۳/۵ تا ۵ و خطّ خاکه سفید از ویژگی های این کانی است. کانی های همراه واریسکیت عبارتند از آپاتیت، لیمونیت، کلسدوئن، کراندالیت، واردیت و دیگر کانی های فسفاته‌ی ثانویه. رخدادهای مشهور این کانی در جهان در فایر فیلد، اوتا، استرالیا، برزیل و آلمان واقع است. این کانی که شبیه به فیروزه است گاهی به عنوان جواهر نیز مورد استفاده قرار می گیرد (کلین و هولبرت ۱۹۹۰).

مشاهدات صحرایی، رخنمون واریسکیت در بخش روباز معدن کوشک را به اشکال گرهک (Nodule) با قطر هشت سانتی‌متر، توده‌ای بی‌شکل، رگچه‌ای(Veinlet) و پرکننده‌ی فضای خالی (Open space filling) نشان می‌دهد. در بعضی موارد همراهی این کانی با ژیپس کاملاً مشهود است (تصویر ۱). این کانی نسبتاً نرم با رنگ سبز تا سبز مایل به آبی کم‌رنگ در زمینه‌ی شیل های سیاه رنگ در وهله‌ی اوّل نظر هر بیننده‌ای را به خود جلب می‌نماید. به نظر می‌رسد انواع خوش‌رنگ و با استحکام آن (تصویر ۲) که کمیاب نیز هستند به عنوان جواهر کارایی داشته باشند. از دیگر ویژگی های این کانی در نمونه‌ی دستی، داشتن جلای خاکی، شکستگی صدفی و آفانیتیک بودن است. به منظور تأیید کانی‌شناسی وجود واریسکیت، یک نمونه‌ی قلوه‌ای خالص شده توسّط روش های فیزیکی، برای آنالیز ارسال شد. قلّه های نمودار حاصل از آنالیز نمونه توسّط روش پراش اشعه‌ی ایکس(XRD)، نشان‌دهنده‌ی وجود کانی واریسکیت بدون هیچ فاز اضافی دیگر است (تصویر ۳). نمونه‌ای از سنگ میزبان همان قلوه که به‌ظاهر شیل های سیاه کربن‌دار است نیز توسّط همین روش آنالیز شد که نتایج حاصله بیانگر وجود پیریت در همراهی با کوارتز است (تصویر ۴). آنالیزهای فلورسانس اشعه‌ی ایکس (XRF) انجام شده با مطالعات کانی‌شناسی کاملاً همخوانی دارند (جدول ۱). با توجّه به نتایج پراش اشعه‌ی ایکس برای کانی های تجزیه شده فرمول های زیر به‌دست آمده‌اند:

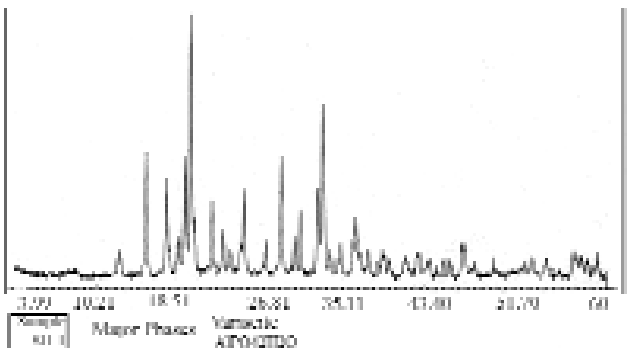
$SH\text{-}1=Al0.93P0.88O_4.2H_2O$

$SH\text{-}2=Al0.96P0.97O_4.2H_2O$

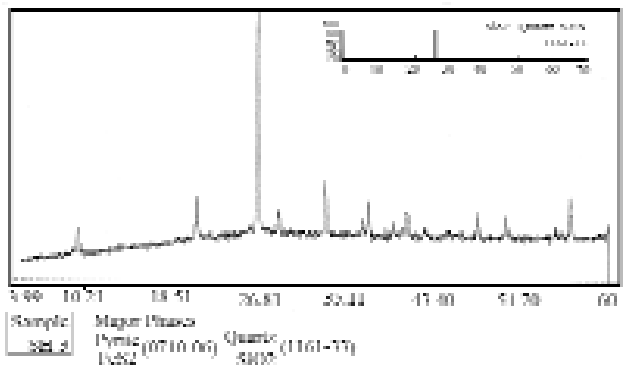
در بخش معدنی شیل های سیاه، مجموعه کانی‌های سولفیدی شامل گالن، پیریت و اسفالریت، مجموعه کانی های کربناته شامل کلسیت، دولومیت، اسمیت زونیت وسروزیت و نیز ژیپس و واریسکیت مشاهده می‌شوند. در نمونه‌ی دستی نوار های میلی‌متری

تصویر ۱- همراهی واریسکیت با ژیپس

تصویر ۲- نمونه‌ی واریسکیت داخل شیل های سیاه



تصویر۳- دیفراکتومتر اشعه‌ی ایکس از کانی واریسکیت



تصویر۴- دیفراکتومتر اشعه‌ی ایکس از کانی های همراه واریسکیت (پیریت و کوارتز)

از اسفالریت در تناوب با مادستون کربن دار و در همراهی با پیریت و کمتر گالن دیده می شوند. در بعضی موارد شیل های پیریتی غالب هستند و عدسی هایی از پیریت دانه ریز در امتداد لایه های شیل سیاه قرار گرفته اند.

کانی های سولفیدی پیریت، اسفالریت و گالن جز کانی های هیپوژن هستند که در منطقه‌ی سوپرژن به اسمیت زونیت و سروزیت تبدیل می شوند (یعقوب پور ۱۳۷۳). کانی های کربناته فوق الذکر به همراه ژیپس و واریسکیت، کانی های منطقه‌ی سوپرژن را تشکیل می دهند. خلاصه‌ی آنچه که در معدن کوشک رخ می دهد به شرح ذیل است:

ابتدا اکسیداسیون پیریت سبب آزاد شدن اسید سولفوریک می شود (شهاب پور ۱۳۸۴):

$$2FeS_2 + 15O + 8H_2O + CO_2 \rightleftarrows 2Fe(OH)_3 + 4H_2S\,O_4 + H_2CO_3$$

آهنی که به‌صورت یون آهن و یا سولفات انتقال می یابد باعث انحلال روی می شود:

$$ZnS+2Fe^{3+}+3SO_4^{-2}+H_2O+3O \rightleftarrows Zn^{+2}+2Fe^{+2}+2H^{+}+4SO_4^{-2}$$

حلالیّت سولفید روی بسیار زیاد است، سرب و روی در کانسارهای سولفیدی از قسمت بالایی توده‌های سولفیدی شسته شده و چنانچه کربنات در محیط وجود داشته باشد، به‌صورت کربنات در بخش اکسیدی ته نشین می گردند:

$$PbS+H_2O+CO_2+2O_2 \rightleftarrows PbCO_3+H_2SO_4$$

سروزیت گالن

$$Zn^{+2} + SO_4^{-2} + CaCO_3 + 2H_2O \rightleftarrows \underset{\text{ژیپس}}{CaSO_4.\,2H_2O} + ZnCO_3$$

اسمیت زونیت

اگر کائولینیت را کانی غالب شیل ها در نظر بگیریم آزادسازی در محیط اسیدی با واکنش زیر قابل توجیه است:

$$H_4Al_2Si_2O_9+5H_2O \rightleftarrows 2Al(OH)_3+2H_2SiO_4$$

کائولینیت ژیپسیت

فسفر مورد نیاز برای کانی سازی واریسکیت، احتمالاً از واحد شیلی سری کوشک و از آبشویی حجم عظیم شیل حاصل شده چرا که شیل ها در میان سایر واحدهای رسوبی دارای بیشترین مقدار فسفر هستند (Govett 1983). از طرفی وجود کلرآپاتیت در بخش کانی سازی واریسکیت گزارش شده است (یعقوب پور و مهرابی ۱۳۷۰). لذا اگر فسفات موجود در شیل ها را به‌صورت ترکیب کلرآپاتیت در نظر بگیریم در شرایط اسیدی و محیط اکسیدان خواهیم داشت:

$$\underset{\text{کلر آپاتیت}}{Ca_5(PO_4)_3(Cl)} + 5H_2SO_4 + 10H_2O \rightleftarrows \underset{\text{ژیپس}}{5CaSO_4.2H_2O} + \underset{\text{اسید فسفریک}}{3H_3PO_4} + HCl$$

همراهی ژیپس با واریسکیت توسّط واکنش های فوق قابل توجیه است. در نهایت، اسید فسفریک به وجود آمده طی این واکنش، بر فاز غنی از آلومینیوم که در این جا ژیپسیت تصوّر شده اثر گذاشته و واریسکیت شکل می گیرد. فرض بر این است که ژیپسیت به‌صورت تئوریک از نهایت هیدرولیز آلومینوسیلیکات های شیل ها مطابق واکنش های قبلی در یک محیط اسیدی شکل گرفته و سپس طی واکنش ذیل به‌طور کامل مصرف شده است:

$$H_3PO_4+Al(OH)_3 \rightleftarrows AlPO_4.2H_2O+H_2O$$

واریسکیت ژیپسیت

دیل (Dill 2001)، تحت عنوان کانی های ای پی اس، (APS: Aluminium Phosphate and Sulphate) پیدایش واریسکیت را در محیط های آرژیلی- کربناته بررسی کرده است. طبق نظر وی اکسیداسیون آهن دی سولفید منجر به شکل گیری گوتیت و اسید هیدروسولفوریک شده و این امر به‌طور موثّر باعث پائین آمدن پ هاش سیّالات کانی ساز می شود:

$$Goethite+8H^{+}+4SO_4^{-2} \rightleftarrows 2FeS_2+7.5O_2+7H_2O$$

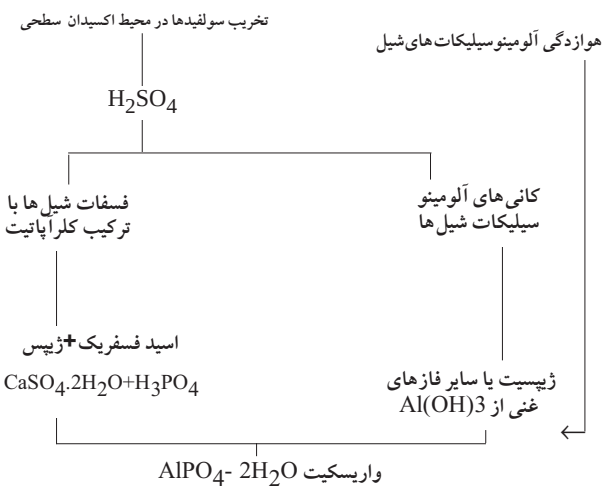
نامبرده منشاء ژیپسیت آمورف و HPO_4^{-2} را از فروپاشی سیلیکات های ورقه ای و فسفات ها دانسته است که پایه های شکل گیری واریسکیت را فراهم می کند:

$$Al(OH)_3+HPO_4^{-2}+2H^{+} \rightleftarrows Variscite+H_2O$$

جدول ۱- آنالیز پراش اشعه‌ی ایکس از ۳ نمونه‌ی متفاوت. SH-1: نمونه‌ی واریسکیت، SH-2: نمونه‌ی واریسکیت، SH-3: نمونه‌ی سنگ میزبان

عناصر	واحد	SH-1	SH-2	SH-3
SiO_2	٪	۰/۹۱	۰/۱۸	۵۹/۳۹
TiO2	٪	۰/۱۶۵	۰/۹۶	۰/۶۳
Al2O3	٪	۳۰/۷۵	۳۱	۲/۱۰
Fe2O3	٪	۰/۲۴	/۴۷	۱۹/۶۰
CaO	٪	۰/۲۱	۰/۴۷	/۷۷
Na2O	٪	۰/۰۲	۰/۴	۰/۰۵
K2O	٪	۰/۰۱	۰/۴	۰/۷۱
MgO	٪	۰/۲۸	۰/۴۰	۰/۲۷
MnO	٪	۰	۰/۰۰۴	۱/۸۷
P2O5	٪	۴۲/۷۱	۴۳/۴۵	۲/۱۲
L.O.I	٪	۲۴/۴۵	۲۲/۴۵	۵/۲۲
S	٪	۰/۱۰۴۸	۰/۶۷	۱۰/۲۲
Total	٪	۹۹/۸۵	۹۹/۲۳	۱۰۲/۹۳
Ba	ppm	۱۲۹	۵	۱۸۵۵
Co	ppm	۳	۱	۱۲۱
Cu	ppm	۴۳۱	۶۵۷	۱۱۸
Nb	ppm	۳۱۶	۷۱۰	۲۰۲
Ni	ppm	۳	۱	۱
Pb	ppm	۲	۱	۱۴۴
Rb	ppm	۳۲	۱	۲۲۵۵
Sr	ppm	۲	۱	۱
V	ppm	۲	۷۸	۲۵۶
W	ppm	۱۳۳۵	۲۸۹۸	۱۴۵
Y	ppm	۱	۱	۱
Zr	ppm	۷	۱	۲
Zn	ppm	۶۱	۱	۱۷۷
La	ppm	۸۹۸	۳۲۵۶	۳۳۰۰
U	ppm	۱	۱	۲
Th	ppm	۲	۱	۱
Cl	ppm	۴	۱	۱
Ce	ppm	۱۷۴	۲۵۰	۸۹۰
	ppm	۵	۲	۵

خلاصه‌ی واکنش‌های انجام شده را می‌توان به‌صورت زیر نوشت:



۴- نتیجه‌گیری

واریسکیت کانی کمیاب فسفاته‌ی آبدار است که در معدن سرب و روی کوشک یافت می‌شود. وجود این کانی که شناسایی آن تنها با روش‌های فیزیکی امکان‌پذیر است توسّط روش‌های آنالیز دستگاهی نیز اثبات شد. می‌توان گفت شکل‌گیری واریسکیت در معدن کوشک پدیده‌ای منحصر به فرد از لحاظ واکنش‌های کانیایی می‌باشد. وجود یک سنگ مادر غنی از آلومینیوم می‌تواند اولّین مقدّمه کانی‌سازی باشد. آلومینیوم و فسفر مورد نیاز بالاجبار می‌بایست یا توسّط فرایندهای هوازدگی سنگ مادر در دسترس سیّال کانی‌ساز قرار گیرد یا این‌که آبشویی اسیدی ناشی از فروپاشی پیریت‌ها در محیط اکسیدان این امر را مقدور می‌سازد. در نهایت از برهم کنش این سازه‌ها واریسکیت در محیط شکل می‌گیرد.

۵- سپاسگزاری

این مقاله حاصل طرح پژوهشی مصوّب دانشگاه آزاد اسلامی واحد اراک است، لذا نویسندگان لازم می‌دانند به‌این‌وسیله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی آن دانشگاه قدردانی نمایند.

مراجع

برومندی، ح.، ۱۳۵۴، "کانسارهای سرب و روی کوشک واقع در ایران مرکزی"، ماهنامه‌ی آهن، شماره‌ی ۵ و ۶: ۶-۲.

جعفرزاده، ا.، قربانی، م. و پزشک پور، م.، ۱۳۷۴، "زمین‌شناسی ایران، کانسارهای آهن"، انتشارات سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور، ۲۱۳ص.

سامانی، ب.، تائو، گ. و کوان، ت.، ۱۳۷۲، "زمین‌شناسی پرکامبرین در ایران مرکزی از دیدگاه چینه‌نگاری، ماگماتیسم و دگرگونی"، فصلنامه‌ی علوم زمین، شماره‌ی ۶۳: ۱۰-۴۰.

شرافت، ش.، محمدی‌نسب، ع.، مکی زاده، م. ع.، ۱۳۸۰ "واریسکیت کانی کمیاب سرب و روی کوشک (بافق، استان یزد)"، مجموعه مقالات نهمین همایش انجمن بلورشناسی و کانی شناسی ایران: ۳۶۵-۳۶۲.

شهاب‌پور، ج.، ۱۳۸۴، "زمین‌شناسی اقتصادی"، انتشارات دانشگاه شهید باهنر کرمان، ۵۴۳ ص.

کلین، ک.، هولبوت، ج. ک.، ۱۳۸۰، (Clean Cline Hulbut 1999) ترجمه‌ی مر، ف.، مدبری، س.، "راهنمای کانی شناسی"، جلد دوّم، انتشارات مرکز نشر دانشگاهی، ۷۶۶ص.

منوچهری، م.، ۱۳۶۹، "چهارگوش زمین‌شناسی اسفوردی به مقیاس ۱/۱۰۰۰۰۰"، انتشارات سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور.

نبوی، م.، ۱۳۵۵، "دیباچه‌ای بر زمین‌شناسی ایران"، انتشارات سازمان زمین شناسی کشور، ۱۰۹ص.

یعقوب‌پور، ع.، ۱۳۷۳، "مبانی زمین‌شناسی اقتصادی"، مرکز چاپ و انتشارات دانشگاه علامّه طباطبایی، ۲۶۶ص.

یعقوب‌پور، ع.، مهرابی، ب.، ۱۳۷۰، "معرفی کانی واریسکیت در کانسار سرب و

روی کوشک (بافق)"، خلاصه مقالات اولین سمینار کانی شناسی ایران، دانشگاه همدان، ۱۹ص.

Daliran, F., 1990, "The Magnetite-Apatite deposit of Mishdovan, east central Iran", *Ph.D thesis, Heidelberg, 248p.*

Dill, H. G., 2001, "The geology of aluminium phosphates and sulphates of the Alunite group minerals: a review", *Earth Science Reviews, Vol. 53: 35-93.*

Govett, G. J. S., 1983, "Handbook of exploration geochemistry", *Rock geochemistry in mineral exploration, Elsevier, Vol. 3, 460 pp.*

Murzin, V., & Pruzhinin, J., 1980, "Report on results of search and valuation works at magmatic anomalies of the Bafg iron ore region during 1976-1979", *In: NISCO (National Iranian Steel Corporation), (ed.), Unpublished report, I-II, 260 p.*

Slansky, M., 1986, "Geology of sedimentary Phosphates", *English Translation, North Oxford Academic Publishers ltd, 210 pp.*