IRANIAN SOCIETY of CRYSTALLOGRAPHY and MINERALOGY

Vol. 16, No. 4, Winter 1387/2009

IRANIAN JOURNAL of CRYSTALLOGRAPHY and MINERALOGY

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 pelatinum 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 metod was limited, so the investigations were continued by EMPA. The majority of these minerals have secondary origin and are related with serpentinization procceses and only a few of them have primary origin.Among sulfide minerals bravoite,pyrotite,milerite,linaite and pyrite have secondary origin , wheras 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 microfracturs of chromite grains filled by serpentine.A few REE-rich compositions were found in microfracturs also and have secondary origin.

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

مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران

سال شانزدهم، شمارهٔ ۴، زمستان ۸۷، از صفحهٔ ۵۵۹ تا ۵۷۰

انجمن بلورشناسی و کانی شناسی ایران

بررسی کانی‌شناسی کانیهای فرعی و کمیاب همراه با نهشته‌های کرومیت ناحیهٔ 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 ناحیهٔ 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 Fe , Ni , Cu , Zn , Ru , Os , Ir , La , Ce , 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 زمینهٔ سرپانتینی و شکستگی‌های آنها یافت می‌شوند. در بیشتر موارد، به دلیل اندازهٔ بسیار ریز این کانیها امکان شناسایی آنها به روش کانه نگاری با نور بازتابی وجود نداشت، به این منظور برای بررسی آنها از دستگاه ریزکاوالکترونی استفاده شد. بیشتر این کانیها خاستگاه ثانوی دارند و در پیوند با پدیدهٔ سرپانتینی شدن پدیدار شده‌اند و تنها شمار اندکی از آنها دارای خاستگاه اولیه‌اند. در میان کانیهای سولفیدی براوئیت، پیروتیت، 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 ($(Ru,Os,Ir)S_2$) از کانیهای عناصر پلاتین با خاستگاه اولیه به صورت میانبار جامد درون دانهٔ 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 همهٔ آنها ثانوی است.

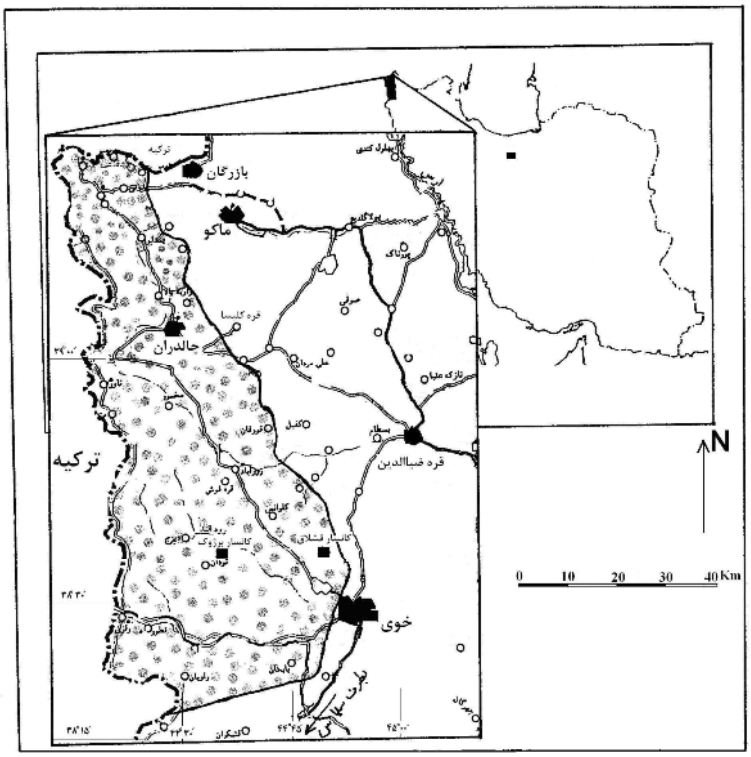
واژه‌های کلیدی: *خوی، کرومیت، سرپانتین،عناصر گروه پلاتین، میانبار جامد، سولفیدهای، فلزهای پایه، فلزهای طبیعی و آلیاژها، ژوزفینیت، لوریت.*

۱- مقدمه

نهشته‌های کرومیتی ناحیهٔ خوی به شکل انبانهای عدسی، رگه‌ای، تخته‌ای، و مدادی شکل درون هارزبورژیتهای سرپانتینی شده حای دارند. نزدیک به ۱۰ رخداد کرومیتی در پهنهٔ افیولیتی ناحیهٔ خوی شناسایی شده‌اند. بیشتر این رخدادها ذخیرهٔ 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 (شکل۱). این پژوهش روی نمونه‌های برداشته شده از این دو کانسار انجام گرفته است.

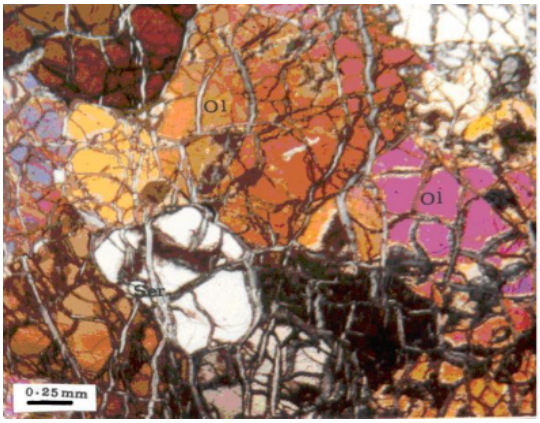
پهنهٔ افیولیتی خوی در شمال باختری کشور واقع است.این پهنه از کوههای آناتولی در ترکیه به سمت خاور گسترش می‌یابد و ناحیه‌ای گسترده را به پهنای حدود ۳۹۰۰ کیلومترمربع در مرز مشترک ایران و ترکیه می‌پوشاند. این سنگهای بازی (هارزبورژیت، دونیت و اندکی پیروکسنیت) که بیشترشان سرپانتینی شده‌اند، به تتهایی گسترده‌ای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

بر پایهٔ 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. مجموعهٔ 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 اولیون و ارتوپیروکسن در این سنگها به ترتیب ۷۰-۶۵ و ۲۰-۲۵ درصد حجمی است. رشته‌های نازک سرپانتین در این سنگها که فراورده سرپانتینی شدن است، در بیشتر تیغه های نازک به چشم می خورد.اولیوین کانی اصلی قشر دونیتی عدسیهای کرومیتی است (شکل۲).در مواردی که فرایند 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].



شکل ۱ موقعیت جغرافیایی کانسارهای کرومیت قشلاق و برژوک (مربع‌های توپر) واقع در شمال خاوری خوی.

پهنهٔ افیولیتی خوی در شکل نشان داده شده است.



شکل۲ 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 کانه‌نگاری (Microscopy Ore)، سنگ‌نگاری(Petrography) و ریزکاو الکترونی (Microprobe Electron) برای بررسی ترکیب شیمیایی کانیهای کمیاب و فرعی همراه با نهشته‌های کرومیتی ناحیهٔ خوی استفاده شده است. بررسی کانیهای ریز و نیز میانبارهای جامد همراه کرومیتها بیشتر با به کارگیری امکانات دستگاه ریزکاوالکترونی (مدل Jeol Superprobe) مانند تصویربرداری به روش بازیابی الکترونهای پرتاب شده (BEI)، تصویربرداری پرتو و آنالیز کمی و کیفی نقطه‌ای در سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور انجام گرفته است.

در این پژوهش، نخست تمام مقاطع صیقلی با استفاده از میکروسکوپ بازتابی با بزرگنمایی‌های۱۰۰،۲۰۰و۵۰۰ بررسی شدند و فازهای گوناگون درون بلورهای کرومیت، شکستگیهای موجود در دانه‌های کرومیت و زمینهٔ سرپانتینی شناسایی شدند. این فازها اغلب اندازه‌های بسیار کوچکی دارند و قطر آنها در بیشتر موارد کمتر از ۳۰ میکرون است. از میان مقاطع صیقلی، تعداد ۹ نمونه که در بردارندهٔ بیشترین تعداد میانبار بودند، پس از آماده سازی (پوشاندن سطح نمونه با کربن به روش تخلیه الکتریکی در خلاء)، با یک دستگاه ریزکاو الکترونی مورد بررسی قرار گرفتند. در مجموع تعداد ۳۵ مورد از فازهای گوناگون میانبارهای جامد با روشهای ویژهٔ تجزیه کمی، به وسیلهٔ دستگاه ریزکاوالکترونی یاد شده تجزیه و ۱۰ مورد آنها نیز تنها به روش کیفی و بدون تجزیهٔ کمی مورد بررسی قرار گرفتند.

۳= بحث و بررسی

۳-۱-کانه نگاری کرومیتها

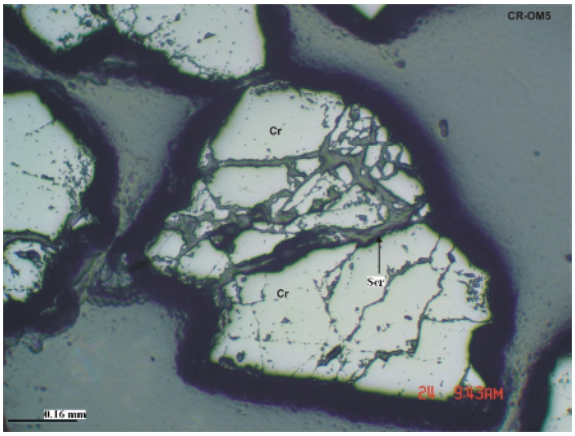
کرومیتهای ناحیهٔ خوی ترکیب کانی‌شناسی و بافتی تقریباً یکسانی دارند. کرومیت، سرپانتین، هماتیت، و مگنتیت کم و بیش در همهٔ کانسنگها یافت می‌شوند. بافتهای اصلی کرومیتها از نوع افشان، گرهی، توده‌ای، نواری، و کاتاکلاستی هستند. در نمونه های با بافت افشان، دانه‌های کرومیت جدا از هم و یا انبوهی از چند بلور شکل دار تا نیمه شکل دار با زمینه‌ای از کانی های سوزنی- رشته ای سرپانتین و در مواردی بقایای اولیوین و پیروکسن بطور کامل پوشیده شده اند. میانگین ابعاد دانه‌های شکل‌دار و نیز قطعات با کناره‌های گرد شده در حدود ۲۰۰ تا ۴۰۰ میکرون است.بافت توده‌ای از فراوانترین بافتهای نخستین ماگمایی در کرومیتهای ناحیه است. در کانسنگهای با بافت توده‌ای، بلورهای شکل دار با بافت موزائیکی فشرده، حدود ۹۰-۸۰ درصد سطح مقاطع مورد بررسی را تشکیل می‌دهند. ابعاد این بلورها از ۳۰ میکرون تا یک میلیمتر متغیر است، به گونه‌ای که ابعاد بیشتر دانه‌ها فراتر از ۲۰۰ میکرون است[۱]. دانه‌های کرومیت دارای ریزدرزها و شکستگیهای فراوانی هستند. بیشتر این ریزدرزه‌ها را سرپانتین به صورت رگچه‌ای و شبکه مانند پر کرده است. ستبرای رگچه‌های سرپانتین درگیر با دانه‌های کرومیت متغیر بوده و از چند میکرون تا در مواردی حدود ۵۰ میکرون تغیر می‌کند (شکل۳).

در کناره‌های برخی از دانه‌های کرومیت تغییر رنگ دیده می‌شود که می‌تواند نشانه‌ای از تغییر در ترکیب کرومیت (دگرسانی) و یا وجود کانیهای دیگر گروه اسپینل به شمار آید. همچنین در برخی از دانه‌های کرومیت، برون رست (اکسلوشن) فاز هماتیت از کرومیت به صورت لکه‌های کوچک با اشکال غیر هندسی دیده می‌شود.

بافت و ساخت نواری از بافتهای اولیه ماگمایی درکرومیتهای ناحیهٔ خوی است.این بافت در واقع ناشی از تکرار لایه‌های پرمایه از کرومیت و سرشار از کانیهای سیلیکاتی است، به طوری که فازهای اکسیدی و سیلیکاتی از همدیگر جدا شده و لایه‌های جدا از هم را تشکیل داده‌اند. در بیشتر موارد، میان لایه‌های سرشار از کرومیت، بافت افشان دارند. میانگین ستبرای این نوارها متغیر است و به ۰/۵ تا ۲ سانتی متر می‌رسد.بافتهای کاتاکلاستی و کششی از بافتهای ثانوی فراوان در کرومیتهای ناحیه هستند. این بافتها بیشتر با فرایند سرپانتینی شدن در ارتباط‌اند و در مراحل پس از تبلور کرومیتها، بیشتر در طی جایگیری توده‌های فرا بازی میزبان در مناطق زمین ساختی فعال و پس از آن پدیدار شده‌اند.

۳-۲-کانیهای فرعی و کمیاب همراه کرومیتها

بر پایهٔ بررسیهای میکروسکوپی و تجزیهٔ شیمیایی با ریزکاو الکترونی، فازهای گوناگون موجود در کرومیتها و زمینهٔ سیلیکاتی آنها را می‌توان در گروه‌های سولفیدهای فلزهای پایه (BMS)، عناصر آزاد و آلیاژهای طبیعی فلزها، ترکیبهای عناصر نادر خاکی، ترکیبهای سیلیکاتی، اکسیدها و فلزهای نجیب جای داد. انواع فازهای شناسایی شده و نیز ترکیب شیمیایی آنها (بر حسب درصد وزنی عناصر) که بر پایه تجزیه‌های نقطه‌ای تعیین شده‌اند، در جدول‌های ۲،۱ و۳ ارائه شده‌اند.



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 کانیهای فرعی و کمیاب، همراه با موقعیت آنها نسبت بـه بلورهـای کرومیـت بـر پایـهٔ بررسـیهای میکروسکوپی و ریزکاو الکترونی.

گروههای موجود	محل مشاهده	منشاء احتمالی	فاز شناخته شده
	درون کرومیت	اولیه	پنتلاندیت مس‌دار $(Fe,Ni,Cu)_9S_8$ پنتلاندیت $(Fe, Ni)_9S_8$ کالکوپیریت $CuFeS_2$
سولفیدهای فلزهای پایه (BMS)	بین دانه های کرومیت ، در سرپانتینهای درون درزه‌ها و شکاف ها	ثانوی	کالکوپیریت $CuFeS_2$ پیریت FeS_2 براوئیت $(Fe, Ni , Co) S_2$ پیروتیت FeS میلریت NiS لینه ایت $(Co, Ni, Fe,)_3 S_4$
عناصر خالص و آلیاژهای فلزهای پایه	بین دانه‌های کرومیت، در سرپانتین-های درون درزه‌ها و شکاف‌ها	ثانوی	خالص Cu خالص Fe خالص Ni آلیاژ Ni-Fe اواروئیت (ژوزفینیت) Ni_3Fe آلیاژ Cu-Zn آلیاژ Fe-Cu-Zn
اکسیدها	برون رست از کرومیت درون کرومیت	اولیه اولیه	هماتیت Fe_2O_3 مگنتیت Fe_3O_4
عناصر نادرخاکی	درون سرپانتین	ثانوی	اکسید La-Ce با مقدار کمی از Gd
	درون کرومیت	نخستین	اولیوین
ترکیبهای سیلیکاتی	بین دانه های کرومیت	دومین	اولیوین سرپانتین
	درون کرومیت	اولیه	لوریت $(Ru , Os, Ir)S_2$
فلزهای نادر	درون سرپانتین موجود در فضای بین دانه‌های کرومیت	ثانوی	Fe در بردارنده مقدار جزیی Rh , Ru Cu دربردارنده مقدار جزیی Ru , Zn پیریت در بردارنده Rh , Ru-Ni آلیاژ Ni-Fe دربردارنده Rh , Ru , Pd کالکوپیریت در بردارنده مقدار اندکی Ru

جدول۲ درصد وزنی عناصر موجود در سولفیدهای فلزی بر پایهٔ تجزیه‌های نقطه‌ای. در بعضی از کانیها، عناصر اضافی به دست آمده کـه بـه زمینـهٔ کرومیتی یا سیلیکاتی پیرامونی آنهامربوط 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	Ce و La	Ru	Pd و Rh
BPO-3/2/2	آلیاژ Fe-Ni حاوی Ru , Pd و Rh	۶۳٫۷۵	۲٫۵۷	–	–	–	۵٫۳۳	–	۱۱٫۳۱	۶٫۶ و ۵٫۰۳
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							Ce : ۲۳٫۷ و La : ۳۳٫۱		
QQ-19/2	هماتیت	Fe : ۳۹٫۴۸ و O : ۶۰٫۰				–	–	–	–	–

سولفیدهای فلزهای پایه (BMS)

سولفیدهای فلزهای پایه، کم و بیش در از همهٔ رخنمونهای بررسی شده حضور دارند. بیشتر این کانیها دارای قطری کمتر از ۳۰ میکرون هستند، و به ندرت در میان آنها ابعاد با قطری در حدود۵۰ میکرون یافت می‌شوند. از میان این کانیها، تنها سه کانی پنتلاندیت مس‌دار (کالکوپنتلاندیت)، پنتلاندیت و بخشی از کالکوپیریتها به صورت میانبار درون بلورهای کرومیت دیده می شوند.کانیهای این گروه شامل پیریت، پیروتیت، میلریت، لینه ایت، و نیز بخشی از کالکوپیریتها در زمینهٔ سیلیکاتی (سرپانتین)، فضای بین دانه‌های کرومیت و ریزشکستگیها جای دارند.

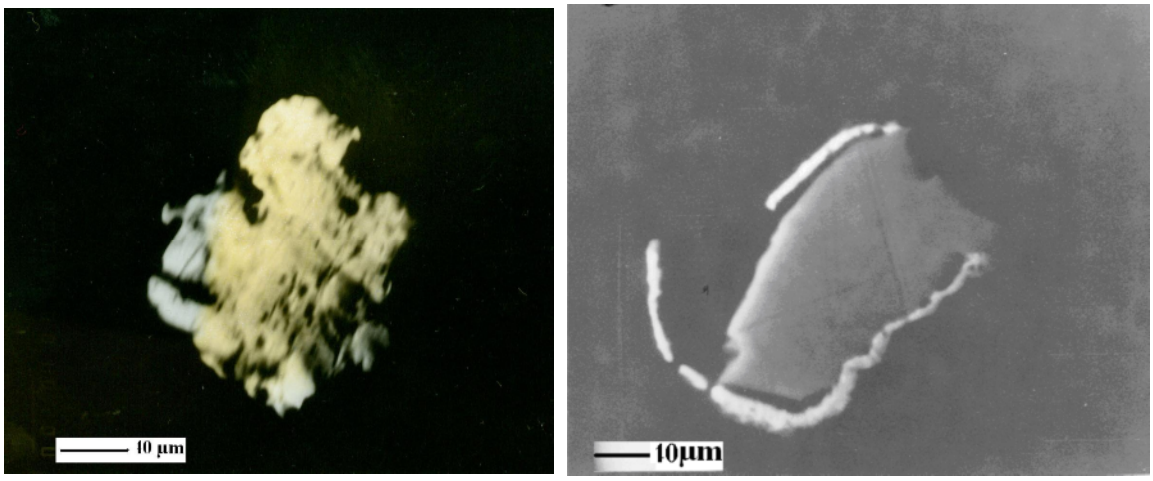
کانی لینه ایت(با فرمول شیمیایی $(Co,Ni,Fe)_3S_4$) پدیدهٔ جالبی را نشان می‌دهد.گرداگرد بخش حاشیه‌ای این کانی را نواری می پوشاند که در آن میزان S و Co کاهش و مقدار Ni و Fe افزایش می‌یابد. این بخش حاشیه‌ای با رنگ به نسبت روشنتر از بخش داخلی قابل تشخیص است (شکل۴-الف)؛ به دیگر سخن، ضریب بازتاب کلی بخش پیرامونی 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 (شکل۴-ب). برای شناسایی فازهای احتمالی و بررسی تغییرات موجود در ترکیب بخش های داخلی کانی لینه ایت و بخش حاشیه ای آن، مرکز و حاشیهٔ چهار بلور آن به طور کمی مورد بررسی نقطه‌ای قرار گرفتند. تفاوتهای موجود در ترکیب شیمیایی این بخشها در جدول۴ 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 دربردارندهٔ 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 پایهٔ تجزیه‌های کمی نقطه ای 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 دگرگونی های 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 آلیاژهایNi-Fe، Cu-Zn، کانی ژوزفینیت و عناصر آزاد (خالص) Fe ، Cu و Ni هستند که همراه با کرومیتها در اندازه های بسیار ریز تشکیل شده‌اند، همهٔ آنها درون زمینهٔ سرپانتینی و در فضای میان دانه‌های کرومیت و درزه‌های موجود در آن جای دارند، و از این رو به طور ثانویه تشکیل شده‌اند (شکل های ۵-الف وب). همچنانکه پیش از این گفته شد، بیشتر این کانیها و آلیاژها از دگرسانی لینه ایت حاصل شده‌اند.

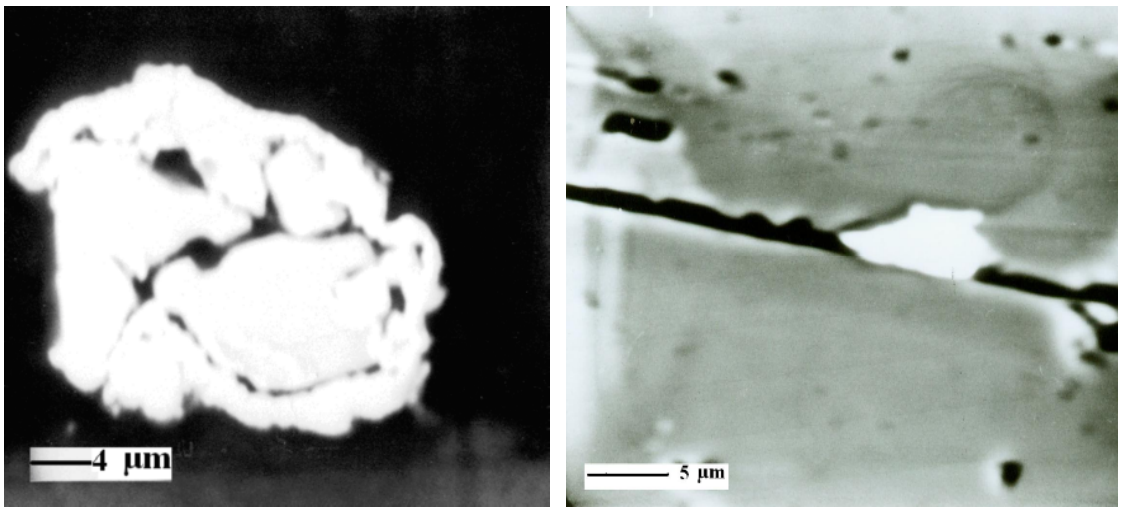
جدول ۴ مقایسه ترکیب شیمیایی بخش داخلی کانی لینه ایت و حاشیه‌های آن بر پایهٔ تجزیه شیمیایی نقطه‌ای میکروسوند (مقادیر تمام عناصر بر حسب درصد).

	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

شکل۴ تغییر ترکیب شیمیایی (کانی شناسی) در کانی لینه ا یت از درون به سوی کناره آن با مرز تند و نوار حاشیه‌ای کامل (الـف) و بـدون نـوار حاشیه‌ای کامل (ب).



(ب) (الف)

شکل۵ تصاویرSEM از نیکل خالص (الف) و کانی ژوزفینیت (ب) در سرپانتین واقع در شکستگی میان دانه کرومیت.

ترکیبهای عناصر نادر خاکی

برخی از ترکیبهای عناصر نادر خاکی همراه با کرومیتهای مـورد بررسی یافت می‌شوند؛ برای مثال می‌توان به ترکیـب اکـسیدی La-Ce همـراه بـا مقـادیر جزئـی Gd بـه قطـر در حـدود ۱۰ میکرون درون زمینهٔ سرپانتینی کرومیت اشـاره کـرد. شـکلهای ۶-الف وب به ترتیب تصویر میکروسـکوپی (الکترونـی) و پـراش نگاشت پرتو X مربوط به این نمونه را نشان می‌دهنـد. پـیش از این، وجود عناصـر نـادر خـاکی در کرومیتهـای مجموعـه‌هـای اوفیولیتی مناطق خواجه جمالی، فاریاب، آبـاده و اسـفندقه نیـز گزارش شده‌اند[۴].

کانیهای سیلیکاتی و اکسیدها

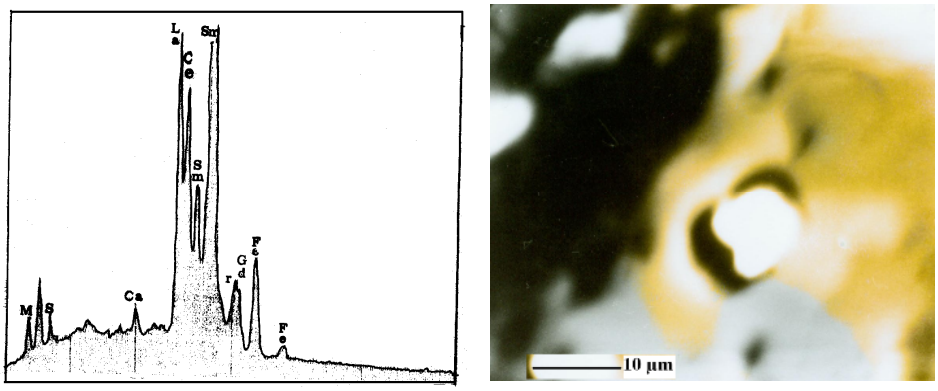
کانیهای سیلیکاتی در اندازه‌های گوناگون بـسیار ریـز(۱۰ تـا۳۰ میکرون) تا درشت(حدود ۰/۱ تـا ۰/۵ میلـی متـر) بـه صـورت میانبارهای بی شکل درون بلورهای کرومیـت دیـده مـی‌شـوند. اگرچه این کانیها دگرسان شده و بیشترشان به سرپانتین تبدیل شده‌اند، ولی ترکیب نخستین آنها به احتمال اولیوین بوده است. فراوانی این کانیها درون برخـی از دانـه‌هـای کرومیـت آنچنـان بالاست که حالت حفره مانند بـه سـطح آنهـا داده‌انـد. لازم بـه یادآوری است که در اینجا تنها آن کانیهای سـیلیکاتی بررسـی شده اند که درون کرومیتها جای دارند و نسبت به آن اولیه‌انـد،

و آشکار است که بسیاری از این کانیهای سیلیکاتی کـه اکنـون سـرپانتینی شـده‌انـد، میـان دانـه‌هـای کرومیـت و در درزه و شکافهای آن حضور دارند. از کانیهای اکسیدی تنهـا هماتیـت و مگنتیت همراه با کرومیتها شناسایی شدند. هر دوی این کانیهـا خاستگاه اولیه دارند. دانه‌های مگنتیتی درون بلورهای کرومیـت جای دارند. دانه‌های هماتیت در حاشـیه و بیـرون از دانـه‌هـای کرومیت یافت می‌شوند، ولی از آنجا که حاصـل بـرون رسـت از کرومیتها هستند، از ایـن رو خاسـتگاه آنهـا نیـز اولیـه در نظـر گرفته می‌شود. نیاز به توضیح است که احتمال وجـود هماتیـت با خاستگاه ثانوی نیز وجود دارد، اگرچه در این بررسـیها دیـده نشد.

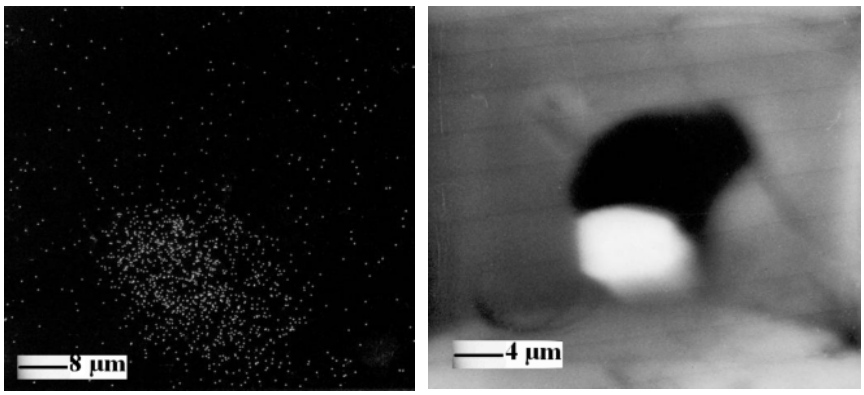
فلزهای نادر

از فازهـای دربردارنـدهٔ ایـن فلزهـا، کـانی لوریـت (بـا فرمـول شیمیایی$(Ru,Os,Ir)S_2$)، پیریت حاوی Ru و Rh ،کالکوپیریت غنی ازRu ، آلیاژ Ni-Fe دربردارندهٔ Ru , Pd و Rh و فلزهـای آزادFe و Cu دارای مقادیر اندکی Rh و Ru شناسایی شده‌انـد، اگرچه وجود فازهای دیگر از جمله ترکیبهای دربردارنـدهٔ Ag , Pt , Pd و Au نیز در کرومیتهای ناحیه منتفـی نیـست. وجـود ترکیبهـای مختلـف از عناصـر گـروه پلاتـین در کرومیتهـای افیولیتی آلپی گزارش شده است؛ برای مثال، Os به صورت فـاز ارلیشمانیت (Erlichmanite) و آلیاژ Os-Ir همـراه بـا کـانی لوریت از کرومیتهـای افیولیـت ناحیـه اورتاجـا (جنـوب بـاختر ترکیه) گزارش شده است[۹].

از میـان فازهـای شـناخته شـده، سـه کـانی کالکوپیریـت، پنتلاندیت، و لوریت به صـورت اولیـه پدیـدار شـده‌انـد، اگرچـه کالکوپیریت با خاستگاه ثانوی نیز در کرومیتها یافـت مـی‌شـود. کانی لوریت به شکل بلور شکل‌دار با قطر کمتـر از ۱۰ میکـرون درون بلور کرومیت جای دارد (شکل۷-الـف). فازهـای دیگـر در درز و شکافهای میـان دانـه‌هـا پخـش شـده‌انـد و از ایـن رو در پیدایش آنها فرایندهای ثانوی موثر بوده‌انـد. شـکل۷-ب، نقـشهٔ پرتو X (X-Ray map) عنصر Ru مربوط به نمونه در بردارنـدهٔ کانی لوریت را نشان مـی‌دهـد. تمرکـز نقـاط روی کـانی مـورد بررسی دال بر تمرکز بالای عنصر Ru در آن است.



شـکل۶ تـصویر SEM ترکیـب اکـسیدی La-Ce در سـرپانتین واقـع در شکـستگی و فـضای میـان کرومیـت (الـف) و پـراش نگاشـت پرتـو X مربوط به آن (ب).



شکل۷ 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 فلززایی

طیف گسترده‌ای از کانیهای فرعی و کمیاب همراه با نهشته‌های کرومیتی در ناحیهٔ 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 می توان یافت. در این دانه ها آشکارا دو فاز تیره و روشن دیده می شوند، به گونه ایکه فاز روشن دورتادور فاز تیره را فرا گرفته است. بر پایهٔ تجزیه های نقطه ای،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 حاشیه ای (فاز درخشان) دال بر ژورفینیت بودن آن است. بر پایهٔ این شواهد می‌توان گفت که ساختار شیمیایی این کانی در حال فروپاشی است (دگرسانی لینه ایت) و به گونهٔ 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 ناحیهٔ 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 ژوزفینیت همراه با کانیهای دیگری چون هیزلوودیت (Ni_3S_2)، براوئیت ($(Fe,Ni,Co)S_2$)، 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 ژوزفینیت از مواد فعال شده طی سرپانتینی شدن جدا می‌شوند، اتفاق نظر وجود دارد. واکنشهای لازم برای آزاد شدن آهن در شرایط احیاء روی می‌دهند و شرایط احیاء نیز با هیدروژن آزاد شده طی فرآیند سرپانتینی شدن مطابق واکنشهای زیر فراهم می‌شود[۸] :

$$6(Mg_{1.5}\ Fe_{0.5})\ SiO_4 + 7H_2O \rightarrow (\ 3Mg_3Si_2O_5\ (OH)_4\ ) + Fe_3O_4 + H_2 \qquad (۱)$$

$$3Fe_2SiO_4 + 2H_2O \rightarrow 2Fe_3O_4 + 3SiO_2 + 2H_2 \qquad (۲)$$

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

$$Ni_3Fe + CoFe + 2Fe + 4S \rightarrow (Co,Ni,Fe)_3S_4 \qquad (۳)$$

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

$$2(NiFe)\ S + Ni \rightarrow (Ni_3Fe) + Fe + S \qquad (۴)$$

اگرچه بررسیهای کانی‌شناسی گویای چنین واکنشهایی در پیدایش فازهای گوناگون ثانوی همراه با زمینهٔ 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. لازمهٔ این دگرسانی و پایدار ماندن آهن آزاد و ژوزفینیت، 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، کاهشی شدید در حلالیت Ir (به عنوان نماینده عناصر IPGE که شامل عناصرIr,Os و Ru هستند) بوجود می‌آید که منجربه ته‌نشست 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

و افزایش فوگاسیته اکسیژن، کانیهای 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 کانیهای PGE در کرومیتهای ناحیهٔ 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 ریزکاوالکترونی به آن پی برده شد. با توجه به ویژگیهای ژئوشیمیایی REE، به نظر می‌رسد که کانیهای سیلیکاتی (به ویژه پیروکسن)، زیر تاثیر گرمابهای در بردارندهٔ CO_2 قرار گرفته‌اند و عناصر نادر خاکی شبکهٔ 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 (CO_3^{2-}) بالاست و از این رو شرایط لازم برای شستشوی REE و جابه جایی آنها فراهم می‌شود. رخداد هرگونه تغییرات فیزیکو-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 می شوند، و از این رو کانیهای 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 کرومیتیتها، نه تنها گویای تبلور همزمان کرومیت و اولیوین در مراحل نخستین تبلور ماگمایی است، بلکه مقدم بودن شروع تبلور اولیوین را پیشنهاد می کند. در مرحلهٔ بعد از جایگیری مجموعهٔ افیولیتی و نیز همزمان با آن کانیهای اولیه در اثر دگرسانی، دگرگونی و هوازدگی کانیهای ثانوی زیادی 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. همهٔ این کانیها درون بلورهای کرومیت جای دارند. لوریت کانی اولیه‌ای است که برای نخستین بار در این کار پژوهشی همراه با کرومیتهای ناحیهٔ خوی شناسایی شد.

گروه دوم، خاستگاه گرمابی و ثانوی دارند و بیشتر به فرایند سرپانتینی شد وابسته‌اند. فازهای لینه ایت، ژوزفینیت، میلریت، پیریت، بخشی از کالکوپیریت، آلیاژهایNi-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 فلززایی این گونه کانیها باشد.تشکیل ترکیبهای خاکهای نادر در زمینهٔ سرپانتینی کرومیتها با توجه به ماهیت ژئوشیمیایی این عناصر، به احتمال با تکاپوی گرماب سرشار از CO_2 در ارتباط است. در مجموعه‌های افیولیتی، پیدایش چنین آبگونهایی 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 فراوردهٔ دگرسانی بوده و خاستگاه ثانوی داشته باشد.

مراجع

[۱] امامعلی پور، ع.، متالوژنی افیولیت خوی با نگرشی ویژه بر انباشته‌های سولفیدی در آتشفشانی‌های زیردریایی 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 پرعیارسازی کرومیتهای ناحیه الند خوی به روشهای

ثقلی، بیست و پنجمین گردهمایی علـوم زمین،سـازمان زمـین شناسی و اکتشافات معدنی کشور، تهران،۱۳۸۵.

[۳] خویی ن.، *"فلزها و آلیاژهای طبیعی آهن و آهن- نیکـل در افیولیت‌ها"*، فصلنامه علمی علوم زمین، سـازمان زمـین‌شناسـی کشور، شماره۱ (۱۳۷۰)، ص۷۹-۷۴ .

[۴] عابدین زاده و.، *"مطالعه ادخال‌های جامد واقع در کرومیـت مناطق اسفندقه ، فاریاب، آبـاده و طـشک"*، رسـاله کارشناسـی 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 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.