

بررسی کانی شناختی، شیمیایی و کاربردهای صنعتی میکای جنوب املش

عباس بخشنده^{۱*}، منوچهر مرتضوی^۲، محمدحسین اصغریان^۳، سعید حکیمی آسیابر^۴

۱، ۲ و ۴- دانشگاه آزاد اسلامی (واحد لاهیجان) گروه زمین و معدن

۳- سازمان صنایع و معادن استان گیلان

(*عهده دار مکاتبات - drbakhshandeh@yahoo.de)

چکیده

در سالیان اخیر میکاها اهمیت روزافزونی در صنایع الکترونیک و نسوز به دست آورده اند. در این مقاله ماده معدنی (میکای) بدست آمده از معادن جنوب شهرستان املش از نظر کانی شناختی، توسط اندازه گیری های XRD، XRF و DTA مورد بررسی قرار گرفته است. آنالیزهای XRF از نمونه های معرف گرفته شده از دیپوهای موجود، ترکیب شیمیایی کانی بیوتیت $K(Mg,Fe)_3[AlSi_3O_{10}(OH,F)_2]$ و کانی های فلوروآپاتیت، آناتاز، کلسیت، کوارتز، پیروکسن و ارتوکلاز را نشان می دهد. سیگنال های اندازه گیری شده توسط XRD متعلق به رفلکس های بیوتیت با گروه فضایی $C2/m$ و کانی های فلوروآپاتیت، آناتاز، کلسیت، کوارتز و ارتوکلاز می باشند. علاوه بر این، خصوصیات فیزیکی از قبیل چگالی ظاهری برای نمونه های خام و دما دیده میکاها اندازه گیری شد. این بررسی ها نشان می دهند که ترکیب میکاها متفاوت بوده که بر اساس مقادیر Al, Fe, Ti و Mg قابل تشخیص می باشند.

واژگان کلیدی: کانی شناختی، میکا، جنوب املش.

۱- مقدمه

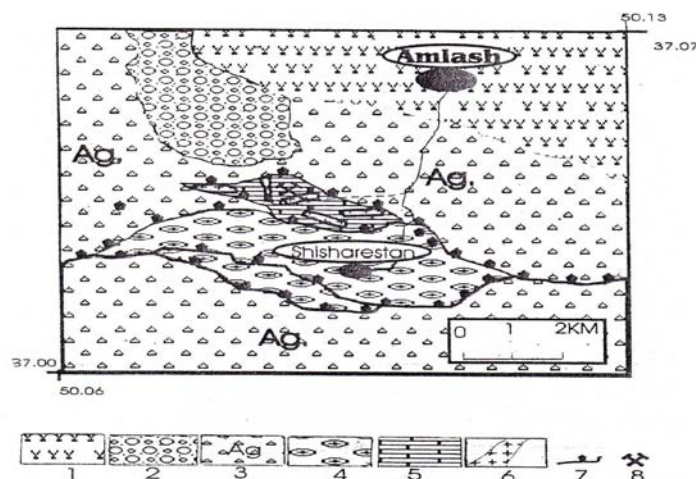
میکا از نظر ساختاری دارای رخ پایه در سطوح نازک نرم و الاستیک و از نظر کانی شناسی به درستی تعریف نشده به طوری که از یک طرف به گروه فیلیت تعلق داده می شود و از طرف دیگر به عنوان یک گروه مخصوص به خود به نام هیدروسیلیکاتها دیده می شود (Brauns, 1903; Romdohr; Maegdefrau und Hofmann, 1937; Hartmann, 1954). با وجود دیدگاه های مختلف میکاها متعلق به خانواده ای از کانی ها که با یک سری از خواص مشترک و فرمول شیمیایی عمومی قابل شناخت می باشد. از نقطه نظر شیمی واقعی این است که ۲۲ بار الکتریکی مثبت و منفی که در فرمول وجود دارد به یون ها اجازه عوض شدن را می دهد تا به این ترتیب انواع گوناگون میکاها را به وجود آورد. در فلوگوپیت یا منیزیم میکا یون های $2Al^{3+}$ در مقابل $3Mg^{2+}$ عوض می شوند و فرمول ساده شده عبارت است از $KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$. بیوتیت یا میکای آهن دار $K(Mg,Fe)_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$ یک فلوگوپیت است که در آن قسمتی از منیزیم توسط آهن اشغال می گردد.

در کنار جایگزینی یون های نامبرده امکان جایگزینی یون هایی مانند Cr, V, Ta, Cs, Rb و $Hartmann$ (1954; Mutschke, 1968) وجود دارد. میکاها به عنوان کانی صنعتی مجموعه ای از بهترین خواص را دارا می باشند که از آن جمله می توان از خواص دی الکتریسته خوب آنها نام برد که به این وسیله عایق خوبی برای کابل های فشار قوی می باشد (Burmeister, 1958; Rotter, 1987) و به علت دارا بودن مقاومت گرمایی و انبساط حرارتی ویژه پایین، قابل اشتعال نمی باشد. مهمترین هدف این کار انجام مطالعات دقیق کانی شناختی بر

روی ماده معدنی میکای به دست آمده از معادن جنوب شهرستان املش و هدف دیگر این تحقیق تعیین ترکیب شیمیایی معرف و مطالعه ارتباط فی ما بین تغییرات کانی شناسی با ویژگی های کاربردی میکای مورد نظر می باشد.

۲- زمین شناسی منطقه

منطقه مورد مطالعه در طول جغرافیایی $50^{\circ}, 11'$ و عرض جغرافیایی $37^{\circ}, 4'$ قرار گرفته که از نظر تقسیمات واحدهای زمین شناسی و ساختاری ایران در منطقه گرگان - رشت واقع است و شامل مناطقی می شود که در حاشیه دریای خزر و در شمال گسل البرز یا گسل خزر قرار دارد. از نظر چینه شناسی وجود پوشش جنگلی و مزارع چای کاری بررسی دقیق ناحیه را دشوار کرده است. قدیمی ترین سنگ های مشاهده شده در منطقه ماسه سنگها و شیل های ذغالدار ژوراسیک هستند که مبین سازند شمشک می باشند. بعد از سازند شمشک رسوبات آهکی کرتاسه به رنگ خاکستری در امتداد دو گسل شرقی و غربی برونزد دارند. این آهک ها دارای زمینه ای میکرایتی هستند که به مقدار کم دولومیتی شده اند. به عقیده محققین قبلی (صلواتی، ۱۳۷۹) دایک های لامپروفیری سنگ میزبان ماده معدنی بوده که به طور پراکنده این آهک ها را قطع کرده اند.



شکل ۱: نقشه زمین شناسی منطقه جنوب املش (Rotter, 1987)

- ۱- آبرفت های عصر حاضر ۲- کنگلو برای کواترنر ۳- آگلومرا ۴- گدازه بالشی ۵- آهک کرتاسه پایینی
- ۶- دایکهای لامپروفیری میکادار ۷- گسل های اصلی منطقه ۸- معدن در حال استخراج



شکل ۲: کارگاه فعال معدن یا علی گوابر

۳- روش مطالعه

جهت بررسی جایگاه زمین شناسی معدن میکای مورد مطالعه، ابتدا تمامی منطقه معدنی مورد پیمایش قرار گرفته و از کلیه واحدهای لیتو لوژیک مجاور ماده معدنی نمونه برداری شد. در ادامه تمامی کارگاه های استخراجی فعال و غیر فعال معدن مورد بررسی قرار گرفته و جهت تهیه نمونه های شاخص در بخش های مختلف این کارگاه ها اقدام به نمونه برداری کلوخه ای شد. به منظور انجام مطالعات کاربردی، پس از بازدید از کارخانه فرآوری، از محصولات مختلف کارخانه اعم از خام و پخته شده در اندازه های مختلف نمونه برداری شد. جدول ۱ نمونه های انتخاب شده را نشان می دهد. پس از انجام نمونه برداری، نمونه های مورد نظر آماده سازی و بسته بندی شدند. بررسی و آزمایشات XRF توسط دستگاهی از نوع ARL و مدل ARL-8410 و آزمایشات XRD (X-Ray-Diffraction) توسط دستگاه Siemens مدل D-500 در مرکز تحقیقات و فرآوری انجام گرفتند.

جدول ۱: شناسنامه نمونه های برداشت شده

ردیف	شماره نمونه	موقعیت نمونه	توصیف خواص ظاهری	آزمایشات
۱	M ₁₀	متوسط دپوی در حال استخراج کارگاه بیوتیت معدن یا علی گوابر	شامل بلورهای ریز و درشت میکا مخلوط با خاک حاصل از سنگ میزبان	XRD-XRF
۲	M ₁₂	کارگاه فعال معدن یا علی گوابر سنگ کمر بالای رگه حاوی میکا	سنگ آهک میکرایتی خاکستری رنگ	Thin section XRD
۳	M ₁₄	کارگاه فعال معدن یا علی گوابر سنگ همبری فوقانی رگه حاوی میکا	سنگ شدیداً دگرسان شده و نسبتاً سخت قهوه ای رنگ حاوی بلورهای میکا	XRD, XRF
۴	M ₂₀	محصول درشت دانه کارخانه فرآوری میکا	میکای سیاه رنگ با ابعاد چند سانتی متر	XRD, XRF
۵	M ₂₂	محصول پخته شده کارخانه با کد ۵۰۱	میکای منبسط ورقه ورقه شده به رنگ طلایی	XRD, XRF

۳-۱- نتایج آزمایشات XRF و XRD

نتایج بدست آمده از آنالیز XRF در جدول ۲ نشان داده شده است. میزان در صد وزنی MgO در بیوتیت با میزان در صد وزنی MgO در نمونه اندازه گیری شده همخوانی دارد.

جدول ۲: آنالیز XRF از نمونه های معرف گرفته شده

Field	M ₁₀	M ₁₂	M ₁₄	M ₂₀	M ₂₂
Lab No	۸۱۵	۸۱۶	۲۲۱۳	۲۲۱۴	۲۲۱۵
Compound	%	%	%	%	%
LOI	۱۲/۲۶	۲۹/۷۲	۱۵/۵۶	۱/۲۲	۴/۲۲
Na ₂ O	۰/۲۶	۰/۲۱	۰/۱۸	۰/۴۸	۰/۳۰
MgO	۹/۵۵	۲/۱۹	۳/۵۶	۱۴/۶۱	۱۱/۶۰
Al ₂ O ₃	۱۶/۱۱	۷/۵۵	۱۳/۴۲	۱۶/۱۰	۱۶/۲۴
SiO ₂	۳۶/۹۳	۲۴/۹۴	۲۹/۸۱	۳۴/۵۹	۳۶/۷۳

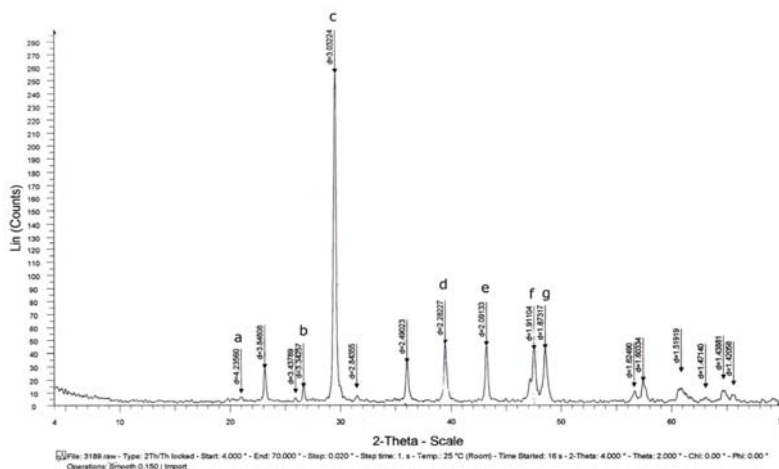
ادامه جدول ۲

P ₂ O ₅	۰/۵۱	۰/۰۸	۱/۰۱	<۰/۱	۰/۲۴
SO ₃ ²⁻	۰/۰۷	۰/۰۴	۰/۲۲	۰/۳۱	۰/۲۴
K ₂ O	۳/۷۲	۱/۶۱	۳/۸۲	۱۱/۰۲	۷/۲۹
CaO	۵/۱۰	۳۰/۱۱	۱۵/۰۶	۰/۹۱	۳/۱۱
TiO ₂	۴/۱۳	۰/۴۴	۴/۰۹	۷/۳۲	۶/۳۵
MnO	۰/۱۲	۰/۱۸	۰/۱۲	<۰/۱	۰/۱۱
Fe ₂ O ₃	۱۰/۸۱	۲/۷۹	۱۲/۲۴	۱۲/۳۶	۱۲/۹۲
BaO	۰/۲۴	<۰/۱	۰/۶۴	۰/۷۳	۰/۴۴
total	۹۹/۸۱	۹۹/۹۶	۹۹/۷۳	۹۹/۸۵	۹۹/۷۹

علت فقیر بودن Mg در نمونه M₁₂ را می توان به این وسیله توضیح داد که این نمونه از سنگ آهک میکرایتی خاکستری رنگ تشکیل شده است. مقدار Al₂O₃ در نمونه های M₁₀، M₂₀ و M₂₄ به دلیل بیوتیتی بودن، بیشتر و در نمونه های M₁₂ و M₁₄ که سنگ آهک میکرایتی شدیداً دگرسان شده فقیر از Al می باشد.

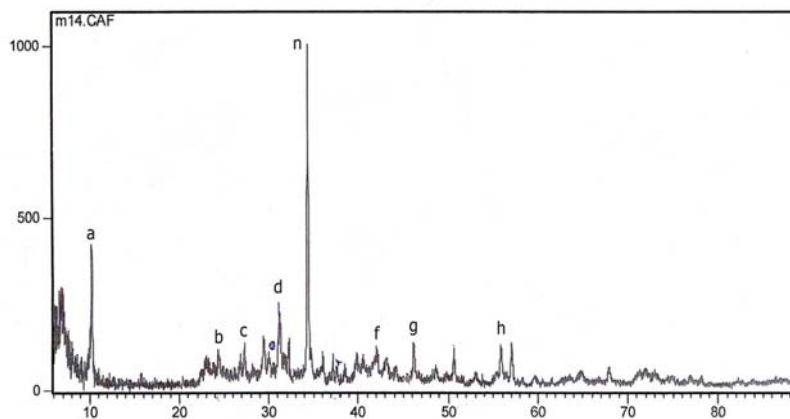
آنالیز XRD نیز (نمودار ۱ و ۲) این مطلب را تأیید می کند. همانطور که در جدول ۲ دیده می شود غیر از نمونه های M₁₂ و M₁₄ (سنگ آهک میکرایتی خاکستری و سنگ شدیداً دگرسان شده حاوی بلورهای میکا است) بقیه نمونه ها میزان درصد پایینی از CaO را نشان می دهند. وجود اکسیدهای Al، K، Ti، Fe و Mg بالا در آنالیز XRF در نمونه M₂₀ نشان دهنده نفوذ یک ماگمای غنی از پتاسیم در سنگهای آهکی است، این ماگمای غنی از پتاسیم که غنی از آهن و منیزیوم و تیتانیوم و سدیم نیز می باشد از اعماق گوشته بالایی منشاء گرفته که ضمن حرکت خود به سمت بالا و کاهش حرارت و فشار باعث تشکیل کانیه های الیون، کلینوپیروکسن، بیوتیت و به طور فرعی آپاتیت و نفلین در سنگهای منطقه شده است. این ماگمای لامپروفیری غنی از Na، K، Fe، Mg و Ti پس از صعود به سمت بالا و نفوذ در سنگ های ولکانیکی بازیک و آهک های کرتاسه منطقه سبب تشکیل بیوتیت در داخل این سنگ ها شده است، این ماگمای لامپروفیری در حین صعود به سمت بالا و کاهش فشار و دما غنی از آب و مواد فرار و MgO، FeO، TiO₂ و K₂O شده که در نهایت باعث تشکیل بیوتیت غنی از Mg و غنی از TiO₂ در این منطقه می شود. وجود اکسیدهای Na به میزان ۰/۴۸ و Ca به میزان ۰/۹۸ درصد وزنی نشان دهنده ماگمای آلکالن است.

نمودار ۱ نتیجه آنالیز XRD از نمونه M₁₂ (سنگ آهک میکرایتی خاکستری رنگ مربوط به سنگ کمر بالای رگه حاوی میکا) را نشان می دهد. در اینجا d_{hkl} رفلکس های اندازه گیری شده با مقدار d_{hkl} رفلکس های کلسیت و کوارتز استاندارد مطابقت دارد.



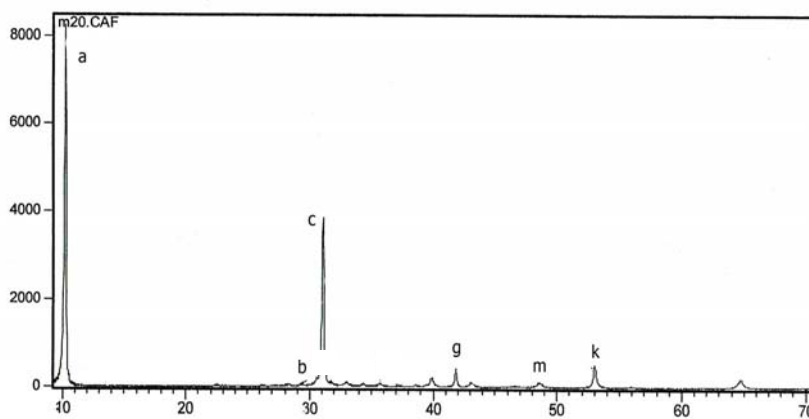
نمودار ۱: آنالیز XRD سنگ آهک میکرایتی خاکستری رنگ، سنگ کمر بالای رگه حاوی میکا (M₁₂)
 a,b: سیگنال های حاصل از فاز SiO₂
 c,d,e,f,g: رفلکس های حاصل از فاز CaCO₃.

فاصله های شبکه ای اندازه گیری شده در آزمایشات XRD از نمونه M₁₄ (سنگ شدیداً دگرسان شده و سخت به رنگ قهوه ای حاوی بلورهای میکا) متعلق به فازهای بیوتیت، ارتوکلاز، کوارتز و فلورواپاتیت می باشد (نمودار ۲).



نمودار ۲: آنالیز XRD سنگ همبری رگه حاوی میکا، شدیداً دگرسان شده (M₁₄)
 a,n,f,h: سیگنال حاصل از فاز بیوتیت b: رفلکس حاصل از فاز KAlSi₃O₈ c: پیک حاصل از فاز SiO₂
 g: پیک حاصل از فاز CaCO₃ d: سیگنال حاصل از فاز فلورواپاتیت

نتایج آزمایشات XRD از نمونه M₂₀ (جدول ۱، نمودار ۳) فاز بیوتیت را نشان میدهد. به عنوان کنای های فرعی آناتاز، کلسیت و آپاتیت مشاهده می شود. تشکیل این کانیهها را میتوان توسط سرد شدن و کاهش فشار ماگمای غنی از Ca, P, Fe, Mg, Na, K, F و Ti توضیح داد که در سنگ های منطقه نفوذ کردند. طیف های حاصل از بررسی های XRD از محصول پخته کارخانه فرآوری میکا M₂₂ متعلق به فاز بیوتیت می باشد.

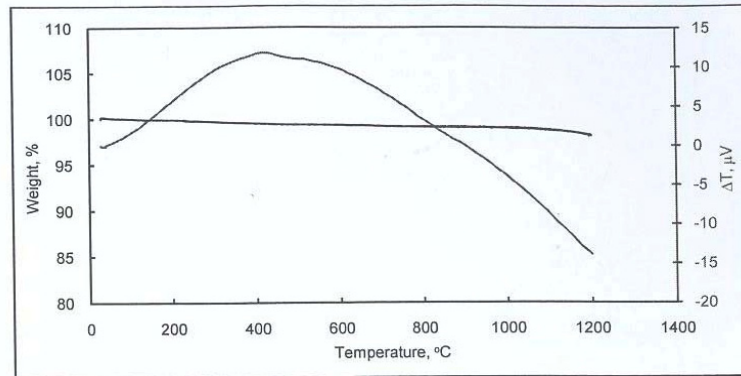


نمودار ۳: آنالیز XRD از میکای سیاه رنگ با ابعاد چند سانتیمتری (M₂₀)
 a,c,g,k: رفلکس های مربوط به فاز کنای بیوتیت b: فاز TiO₂ m: فاز CaCO₃ f: Ca₅(PO₄)₃F_{0.94}Cl_{0.1}

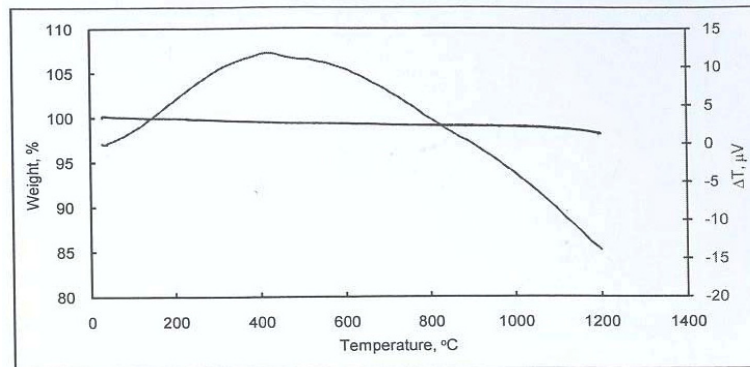
۳-۲- نتایج آنالیز حرارتی DTA

آزمایشات DTA به وسیله دستگاهی با مدل STA۱۶۴۰ در هوا و سرعت متوسط ۱۵ deg/min صورت گرفت. نمونه ها به مقدار ۹/۳۷۷ mg (بیوتیت خام) و به عبارت دیگر به مقدار ۱۱/۸۱۱ mg (بیوتیت دما دیده) وزن و داخل بوتله آویزان به هنگدان، ریخته می شود و نمونه پودر شده آلومینا که در اینجا نقش استاندارد را بعهدده دارد در بوتله دیگر آویزان به هنگدان می ریزیم. با افزایش تدریجی دما اختلاف انرژی بین نمونه مجهول و نمونه استاندارد و

تغییرات بوتۀ خالی و اختلاف وزنی بین بوتۀ خالی و بوتۀ همراه با نمونۀ وزن شده (ΔTG) تا دمای 1200°C اندازه گیری شد (نمودار ۴ و ۵).



نمودار ۴: آنالیز حرارتی (DTA) از بیوتیت خام (در هوا، 15°C در دقیقه، تا 1200°C)



نمودار ۵: آنالیز حرارتی (DTA) از بیوتیت دما دیده (در هوا، 15°C در دقیقه، تا 1200°C)

در نمودارهای مربوط به نمونه های بررسی شده بیوتیت خام و پخته (نمودار ۴ و ۵) نشان می دهد که با افزایش دما تا 400°C سانتیگراد در اثر فرایند اکسیداسیون در ساختار بلوری بیوتیت با افزایش وزن و تغییرات انرژی مواجه هستیم و شیب منحنی به سمت بالا است. بالاتر از 400°C با افزایش تدریجی دما با کاهش تغییرات انرژی و وزن روبرو می شویم. این مسئله احتمالاً به دلیل خروج آب و مواد فرار و برخی از کاتیونها در اثر افزایش دما می باشد که نشاندهنده گرماده بودن این واکنش ها است.

۴- خلاصه و برداشت

منشأ ژنز میکا در منطقه جنوب املش بر اثر تزریق دایک های لامپروفیری به سن ائوسن به داخل تناوب آهک و گدازه های بازالتی به سن کرتاسه می باشد. به دلیل عملکرد سیالات هیدرو ترمال در بخش مرکزی این دایک ها باعث میکازایی و آلتراسیون شدید بخش مرکزی و تمرکز بیشتر ذرات میکا در این بخش شده است (صلواتی، ۱۳۷۹). با توجه به مقادیر پایین SiO_2 و Mg بالا و میزان بالای مواد فرار و فراوانی کانیهای آبدار دال بر این است که ماگمای اولیه تولید کننده این دایک ها منشأ گوشته ای داشته. در منطقه مورد مطالعه فازهای کششی همزمان و یا پس از زون فرو رانش سبب ایجاد دایک های لامپروفیری و نفوذ آنها در واحدهای ولکانیک و آهکی کرتاسه شده اند. کانسار مورد مطالعه میکای سیاه یا بیوتیت می باشد که این بلورها در کل با توجه با آنالیزهای XRF و XRD و مقاطع نازک

مشخصات حد واسط بیوتیت و فلوگوپیت را نشان می دهند. میکاها به صورت درشت بلور، بلورهای محبوس در کانی پیروکسن و ریزبلورهای زمینه دیده می شود. داده های XRF نشان می دهد که میزان نسبت $Mg^{2+}/Fe^{2+}=14.61/10.45=1.39$ در تمامی بلورها کمتر از ۲ است. بنابراین این بلورها در قطب آهن دار (بیوتیت) قرار می گیرد. با توجه به آنالیز XRF از آنجا که مقدار Mg در تمامی این بلورها نسبت به بیوتیت معمولی بالاتر ($MgO=14.61$ درصد وزنی) است، این بلورها به عنوان بیوتیت منیزیم دار نام گذاری شده است. بررسی ها و مطالعات نشان داده است که بیوتیت های اولیه نسبت به انواع تأخیری آن دارای مقادیر Mg و Al_2O_3 و TiO_2 پایین تری هستند. به دلیل Mg بالا و Fe پایین مرکز این بلورها روشن تر از حاشیه هستند و ترکیب این میکاها (ابتدا متبلور شده اند) نزدیک به ترکیب فلوگوپیت است. به دلیل تبلور تأخیری بخش حاشیه ای و ریزبلورهای زمینه بسیار تیره تر از سایر بلورها هستند. بلورهای درشت پیروکسن ها خود شکل بوده دارای ساختار زونینگ می باشند. در بخش حاشیه ای دایک ها، پیروکسن ها عموماً بصورت ریز بلورها دیده می شوند و بلورهای سوزنی پیروکسن ها در آخرین فاز در اثر انجماد سریع سیال باقیمانده بوجود می آیند (صلواتی، ۱۳۷۹). آنالیزهای XRD نیز وجود کانیهای فلئور آپاتیت و آناتاز و ارتوکلاز را به همراه کانی بیوتیت نشان می دهند. بنابراین با توجه به مطالب بالا بیوتیت این منطقه یک بیوتیت منیزیم دار منشأ گرفته از گوشته فوقانی است. نتایج حاصل از آزمایشات XRD از بلورهای میکا نشان می دهند که فاصله های شبکه ای (d_{hkl}) اندازه گیری شده با d_{hkl} بیوتیت استاندارد همخوانی دارند. نتایج حاصل از XRF نیز این موضوع را تأیید می کنند. آنالیز XRD بر روی نمونه M_{22} سیگنال مربوط به فلوروآپاتیت مشاهده نمی شود که این مطلب احتمالاً به دلیل خارج شدن F و P_2O_5 از ساختار بیوتیت دما دیده به دلیل فرار بودن این عناصر است. به طور کل فازهای بیگانه متعلق به SiO_2 ، $CaCO_3$ و TiO_2 علاوه بر این عناصر Na، P، Mn و Ti می توانند مستقیماً در ساختار مولکولی بیوتیت جایگزین عناصری مانند Mg^{2+} ، Al^{3+} ، Fe^{3+} و Fe^{2+} شوند. در این کار آنالیز DTA بر روی میکای خام و پخته تا دمای $1200^{\circ}C$ درجه سانتی گراد صورت گرفت. این بررسی ها نشان می دهند که با افزایش دما تا $400^{\circ}C$ درجه سانتی گراد که سبب فرایند اکسیداسیون در ساختار بلوری بیوتیت با افزایش وزن و تغییرات انرژی در نمودارهای DTA مشاهده می شود. و شیب منحنی به سمت بالا است ولی از دمای $400^{\circ}C$ درجه سانتی گراد به بعد به عبارت دیگر با افزایش تدریجی دما با کاهش تغییرات انرژی و وزن (نمودارهای ۴ و ۵) مواجه می شویم. این مطلب احتمالاً به دلیل خروج آب و مواد فرار و برخی از کاتیونها در اثر افزایش دما می باشد که نشان دهنده گرماده بودن این واکنش هاست. به علت مقاومت گرمایی و انبساط حرارتی ویژه پایین و خواص دی الکتریک مناسب می توان از میکاها به عنوان عایق الکتریکی و یا به عنوان عایق خوبی برای کابل های فشار قوی استفاده کرد (Burmeister, 1958; Rotter, 1987). همچنین در این تحقیق چگالی ظاهری بیوتیت خام و دما دیده اندازه گیری شدند. مقدار حجم میانگین در میکای خام که برابر $V_m=1/638 \text{ cm}^3$ است بیشتر از حجم میانگین در میکای پخته که برابر با $V_m=0/857 \text{ cm}^3$ می باشد و میانگین دانسیته ظاهری در میکای دما دیده که برابر $D_m=3.1995 \text{ g/cm}^3$ است بالاتر از میانگین دانسیته ظاهری در میکای خام که برابر با $D_m=3.0074 \text{ g/cm}^3$ است، می باشد. و این مسئله در میکای پخته احتمالاً به دلیل خروج آب و مواد فرار از داخل شبکه بلوری میکا می باشد که باعث تمرکز بیشتر عناصر در داخل بلورها می شود. و مقدار چگالی ظاهری در بیوتیت املش تقریباً برابر با چگالی ظاهری بیوتیت استاندارد که برابر با $D_m=3.100 \text{ g/cm}^3$ می باشد.

۵- منابع

۱. صلواتی، م.، ۱۳۷۹، رساله بررسی زمین شناسی و پتروژنز سنگهای ماگمایی منطقه جنوب املش - دانشگاه تهران.
2. Brauns, R., 1903, Das Mineralbereich; FritzLehmann-Verlag, Stuttgart.
3. Romdohr, P.: Klockmanns Lehrbuch fuer Mineralogie
4. Maegdefrau, E. und Hofmann, U., 1937, Glimmerartige Mineralien als Tonsubstanzen .S. 31-59 Zt. fuer Mineral. Kristallographie A.

5. Hartmann, M., 1954, ueber die Bauwuerdigkeit von Pegmatitvorkommen auf Glimmer. Montan-Rundschau H.5, S. 84-86.
6. Mutschke, H., 1968, Glimmereigenschaften, silikatechnik 19, H. 4 und H.5.
7. Burmeister, H. C., 1958, Glimmer, ein Werkstoff der Elektrotechnik. Nr. 10 S. 64-68.
8. Rotter, H.W., 1987, Thermidur, ein Isoliersystem fuer extrem hohe temperaturen. Siemens-Zeitschrift 52 H. 5, 229-301.