



Mineralogical and geochemical evaluation of fire clay of Kabutarkuh deposit, Gonabod

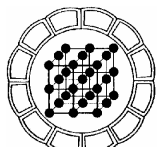
B. Etemadi, R. Miri

*Department of Earth science, Shiraz University, Shiraz, Iran.
E-mail: Etemadi@geology.susc.ac.ir*

(received: 17/5/2003, received in revised form: 23/11/2003)

Abstract: Fire clay of the Kabutarkuh deposit, located about 50 km southeast of Gonabad (Khorasan Province), was analyzed for its mineralogical and chemical compositions. Kaolinite, pyrophyllite, quartz, dickite, gypsum, illite and alunite are the dominant minerals, and a minor phase of hematite is also present. Geochemical data show that the whole rock sample is mainly composed of SiO_2 , Al_2O_3 and K_2O . Chemical results and petrographical studies give an indication of andesite-latite parent rock, which has been altered under the influence of hydrothermal fluids. The chondrite-normalized rare earth element (REE) patterns show enrichment in the Light REEs. The LREE/HREE ratio of upper layer is higher than the lower ones, which indicates mobility of HREE toward the depth. Generally, REE, trace elements and major elements patterns show evidence of intense alteration and weathering processes related to kaolinization. The high measured values of EC and Low measured values of PH are due to solubility of alunite and gypsum minerals.

Keywords: *Kabutarkuh, Mineralogy, Geochemistry, Fire cla.*



بررسی کانی شناسی و ژئوشیمیایی کانسار خاک نسوز کبوترکوه گناباد

بیژن اعتمادی، روح ا... میری

بخش علوم زمین دانشگاه شیراز

پست الکترونیکی: Etemadi@geology.susc.ac.ir

(دریافت مقاله 1382/2/7 ، دریافت نسخه نهایی 1382/9/2)

چکیده: کانسار خاک نسوز کبوترکوه در 50 کیلومتری جنوب شرق گناباد در استان خراسان قرار گرفته است. بررسی‌های کانی‌شناسی و شیمیایی نشان می‌دهد که کائولینیت، پیروفیلیت، کوارتز، دیکیت، ژپس، ایلیت، و آلونیت به عنوان کانی‌های اصلی و هماتیت به عنوان کانی فرعی در کانسار حضور دارند. داده‌های ژئوشیمیایی نشان می‌دهد که اکسیدهای SiO_2 و Al_2O_3 و K_2O عمده‌ترین تشکیل دهنده‌های کانسارند. نتایج ژئوشیمیایی و بررسی‌های سنگ شناختی نشان می‌دهد که سنگ مادر این کانسار آندزیت-لاتیت است که تحت تأثیر شاره‌های گرمایی دگرسان شده است. الگوهای عناصر خاکی نادر بهنجار شده با کندریت، غنی‌شدگی در LREE را نشان می‌دهد. همچنین نسبت LREE/HREE در طبقات بالایی کانسار خیلی بیشتر از طبقات پایین آن می‌باشد که بیانگر تحرک بیشتر HREE به وسیله شاره‌های جوی به سمت اعماق است. به طور کلی الگوهای REE، عناصر کمیاب و اکسید عناصر اصلی شواهدی از فرایندهای دگرسانی و هوازدگی شدید مرتبط با کائولینی شدن را نشان می‌دهند. میزان EC در این کانسار بسیار بالا و میزان PH بسیار پایین است که می‌تواند به دلیل وجود نمکهای محلول و کانی‌های با حلالیت بالا نظیر آلونیت و ژپس باشد.

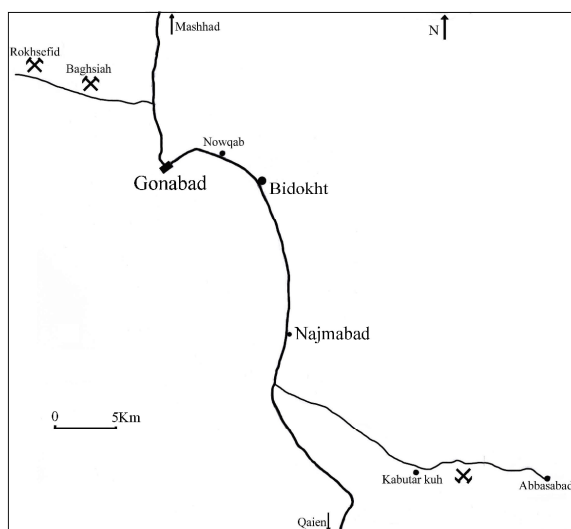
واژه‌های کلیدی: کانسار کبوترکوه، کانی شناسی، ژئوشیمیایی، خاک نسوز.

مقدمه

کانی‌های رسی، از آلومینو سیلیکاتهای آبدار است که بیشتر از SiO_2 و Al_2O_3 و آب تشکیل یافته‌اند. بعضی از این کانی‌ها حاوی مقادیر متنوعی آهن، قلیایی‌ها، و قلیایی خاکیها هستند. کانی‌های رسی در زمینه‌های مختلف کاربرد گسترده‌ای دارند، از جمله در صنایع گوناگون از قبیل کاغذ سازی، سرامیک، دیرگدازها، صنایع رنگ، دارویی، حشره‌کش‌ها، جذب کننده‌ها، مواد پاک کننده، مواد غذایی، لاستیک سازی، تصفیه نفت، تهیه سیمان سفید، دندانسازی، ساخت کائوچو، تهیه کاتالیزور، نساجی، قالب سازی، مواد آرایشی، فیلترها، تهیه و تولید انواع خمیرها، گچ سازی، صنایع الکتریکی، صنایع شیمیایی، چسبهای مایع و غیره از این مواد استفاده می‌شود [1]. کانسارهای رس می‌توانند رسوبی، جامانده و یا گرمابی باشند که هر کدام ویژگیهای متفاوتی دارند.

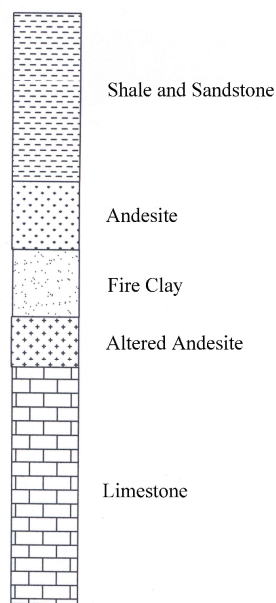
موقعیت جغرافیایی و زمین شناسی

کانسار خاک نسوز کبوتر کوه در موقعیت جغرافیایی $34^\circ, 06', 27''$ شرقی و $58^\circ, 58', 03''$ شمالی در فاصله 50 کیلومتری جنوب شرق گناباد قرار دارد. راههای دسترسی به کانسارهای مذکور در شکل 1 نشان داده شده‌اند. قدیمی‌ترین سازندهای منطقه مربوط به سیلورین است و سازندهای قدیمتر برونزد ندارند. فعالیت‌های آتشفشانی در منطقه بسیار محدود است و به ژوراسیک مربوط می‌شود. در بخشهای شمالی کانسار، توده نفوذی گرانیتی مربوط به ائوسن دیده می‌شود که سنگهای اطراف را دگرگون کرده است [2].

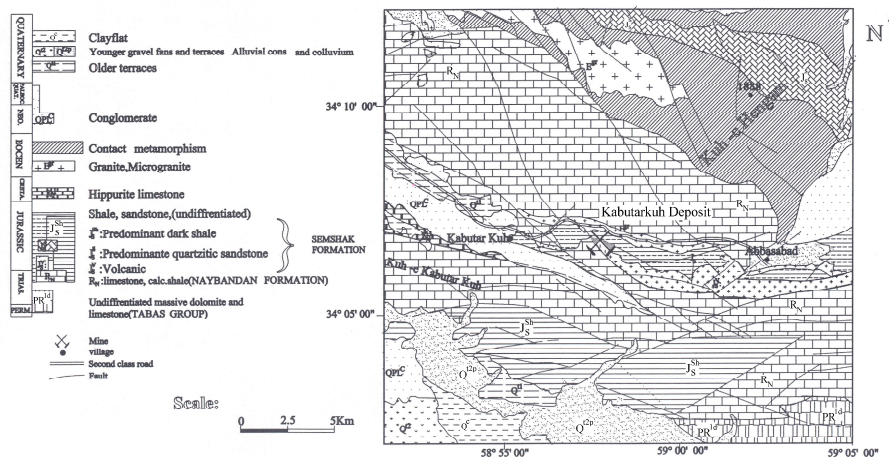


شکل 1 راههای دسترسی به منطقه مورد مطالعه.

در شکل‌های 2 و 3 نقشه زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه آورده شده است. چنانکه مشاهده می‌شود، کانسار خاک نسوز کبوترکوه، در بین توده‌های آتشفشانی قرار گرفته است. مطالعات سنگ‌شناختی و ژئوشیمیایی صورت گرفته در این مجموعه، نشان می‌دهد که این توده‌های آتشفشانی از نوع آندزیت-لاتیت هستند.



شکل 2 ستون چینه شناسی کانسار کبوترکوه.



شکل 3 نقشه منطقه مورد مطالعه.

روش مطالعه

یکی از روشهای رایج و قابل اعتماد در شناسایی کانیهای رسی، استفاده از پراش پرتو X است. برای تعیین فازهای کانیایی کانسار کبوتر کوه، چهار نمونه انتخاب و به روش XRD با دستگاه پراش سنج پرتو X از نوع فیلپس مدل PW3710 بررسی شدند. نتایج حاصل در جدول 1 ارائه شده‌اند.

خاصیت درآشامی سطوح بیرونی یا سطوح درونی در محلول، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) نامیده می‌شود. این ظرفیت با شمارش مجموع یونهایی که در سطوح درونی و بیرونی یونها، درآشامیده شده‌اند، اندازه‌گیری می‌شود. در این کار پژوهشی رسانندگی الکتریکی مربوط به نمونه‌های کانسار کبوتر کوه تعیین شدند. نتایج به‌دست آمده در جدول 2 آمده‌اند.

برای تعیین ترکیب شیمیایی این کانسار از روشهای فلورسانسی پرتو X (XRF) و فعال‌سازی نوترونی (NAA) استفاده شد. استفاده از روش XRF برای تعیین درصد اکسید عناصر اصلی و نیز عناصر کمیاب، صورت گرفت. نتایج به‌دست آمده در جدول 3 آورده شده‌اند. برای تعیین عناصر نادر خاکی (REE) از روش فعال‌سازی نوترونی استفاده شد. نتایج به‌دست آمده را در جدول 4 می‌توان دید.

نمونه K-3 نمونه ای انتخابی می باشد که حاوی بیش از 98 درصد کانی دیکیت است (جدول 1) از این رو در تعیین میانگین درصد اکسید عناصر اصلی این کانسار بکار نرفته است.

جدول 1 ترکیب کانی شناسی کانسار خاک نسوز کبوتر کوه (به صورت درصد).

مجموع	آلونیت	ژپس	کوارتز	ایلیت	دیکیت	پیروفیلیت	کانولینیت
100	42					7	51

K2				15	77	8		100
K3			98					98
K4	2	10			72	16		100

جدول 2 EC, CEC, PH نمونه‌های کانسار خاک نسوز کیوتراکوه.

Sample number	PH	CEC meq/100g	EC μ s/cm
120	4,82	1,85	8734
110	3,8	9,78	6987,2
K2	3,92	10,87	3334,8
106	7,4	8,70	7384,2
K3	5,1	2,12	-
K1	3,9	9,24	-

جدول 3 ترکیب شیمیایی کانسار خاک نسوز کیوتراکوه، عناصر اصلی برحسب درصد و عناصر کمیاب برحسب PPM.

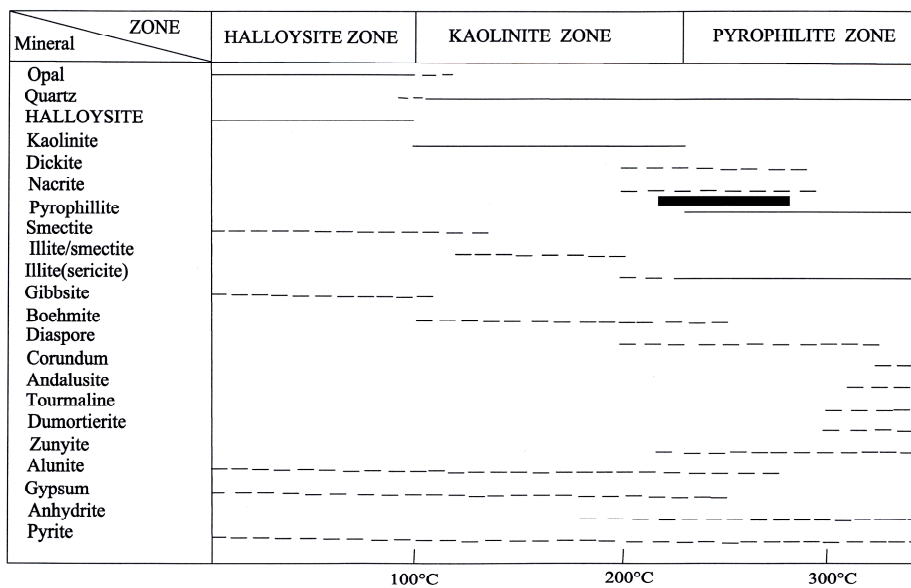
Sample	خاک نسوز کیوتراکوه			سنگ میزبان
	K3	K11	K12	K10
SiO ₂	45,22	69,93	61,70	62,62
TiO ₂	0,144	0,631	0,934	0,591
Al ₂ O ₃	39,54	19,25	22,79	16,74
Fe ₂ O ₃	0,074	0,88	1,31	7,36
MnO	0,001	0,001	0,001	0,116
MgO	0,08	0,11	0,06	2,28
CaO	0,01	0,16	0,09	0,62
Na ₂ O	0,01	0,29	0,81	1,54
K ₂ O	0,01	4,41	6,18	2,37
P ₂ O ₅	0,158	0,025	0,113	0,115
L.O.I.	14,24	3,60	5,65	4,93
Total	99,49	99,29	99,64	99,28
Cl	5	32	56	151
S	456	15	11	1601
Rb	2	78	86	130
Sr	2427	148	113	643
V	251	155	116	147

Y	2	23	27	22
Zr	260	151	188	211
Zn	10	93	27	18
As	9	10	24	45
Ba	34	416	439	624
Co	5	23	5	7
Cr	244	107	61	83
Cu	3	3	1	1
Nb	2	8	9	8
Ni	6	38	13	1
Pb	23	19	7	56
U	32	6	7	2
Th	7	14	8	15

بحث و بررسی

الف) کانی‌شناسی

Velde بر مبنای انباشتگی کانیایی، زونهای مختلف دگرسانی را معرفی کرد که در شکل 4 نشان داده شده است. در این شکل هر کانی مرتبط با کانسارهای رس در گستره مشخصی وجود دارد. محور X در این شکل گستره دمای پایداری هر کانی را نشان می‌دهد. با توجه به ترکیب کانی‌شناسی در جدول 1، دگرسانی از نوع اسیدی بوده، و دمای تشکیل بین 210 تا 280 درجه سانتیگراد یعنی در گستره زون پیروفیلیت قرار دارد [3].



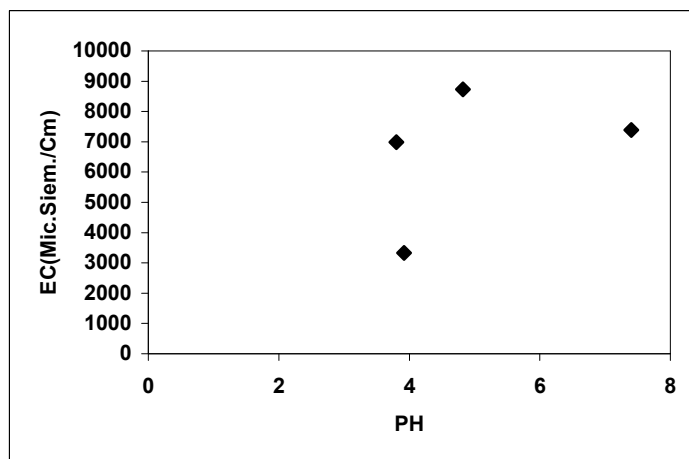
شکل 4 انباشتگی کانیایی کانسار کبوترکوه در زون پیروفیلیت از دگرسانی نوع اسیدی [3].

CEC مربوط به نمونه‌های کانسار کبوترکوه در گستره 1,85 تا 10,87 meq/100g محاسبه شد که نتایج حاصل در جدول 2 نشان داده شده است. نمونه K3 تقریباً دیکیت خالص است CEC آن 2,12 meq/100g بوده است، بنابراین می‌توان CEC را برای کانی دیکیت 2 تا 3 meq/100 g پیشنهاد کرد. ظرفیت تبادل کاتیونی کانی‌های رسی در مرجع [4] ارائه شده است که عبارتند از:

ورمیکولیت	مونت موریلونیت	آلوفان	کلریت	ایلیت	هالووزیت	کائولینیت	کانی :
تا 100 150	60 تا 150	25 تا 50	10 تا 40	10 تا 40	5 تا 50	3 تا 15	CEC (meq/100g)

با توجه به جدول 2، CEC نمونه‌های این کانسار در گستره نسبتاً پایینی قرار دارند که علت آن نبود کانی‌های تأثیر گذار بر افزایش CEC (جز مقدار کمی ایلیت) نظیر مونت موریلونیت، ورمیکولیت و غیره است [4].

شکل 5 نمودار EC را نسبت PH در نمونه‌های کانسار نشان می‌دهد. کانی‌های قابل حل، نظیر آلونیت و ژیبس، در کانسار به وفور یافت می‌شوند، لذا در برخی از کاربردهای صنعتی مواد معدنی این کانسار باید شست و شوی شیمیایی شوند (شکل 5).



شکل 5 نمودار EC نسبت به pH در کانسار کیوترکوه.

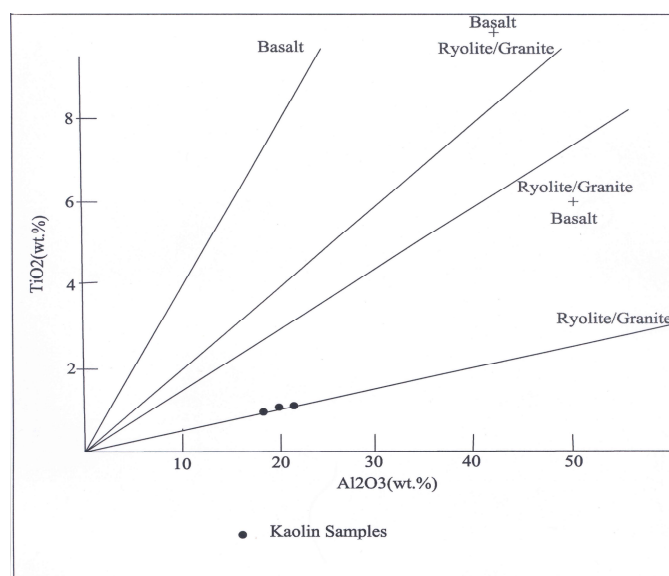
ب) ژئوشیمی کانسار

تحرک عناصر، تغییرات شیمیایی سنگ را پس از تشکیل توصیف می‌کند که معمولاً ناشی از واکنش با شاره است. تحرک عناصر اصلی به وسیله سه عامل اصلی کنترل می‌شود: پایداری و ترکیب کانیها در سنگهای دگرسان نشده، پایداری و ترکیب کانیها در محصول دگرسانی و ترکیب، دما و حجم فازسیال [5]. برای تعیین خاستگاه و چگونگی دگرسانی کانسار، عناصر کمیاب و نادر مورد بررسی قرار می‌گیرند [6].

برای تشخیص سنگ مادر کانسارهای کائولن، Ekosse نمودار دوتایی $Al_2O_3-TiO_2$ را معرفی کرده است [7]. با استفاده از داده‌های تجزیه شیمیایی، موقعیت این کانسار در نمودار اکوس مشخص شد. موقعیت قرارگیری نمونه‌های کانسار کیوترکوه در این نمودار نشان می‌دهد که سنگ مادر خاک نسوز کیوترکوه ریولیت/گرانیت+بازالت است. با توجه به مطالعات سنگ‌شناسی و نیز رده‌بندی شیمیایی سنگهای آتشفشانی منطقه، آندزیت‌های موجود در منطقه، به‌عنوان سنگ مادر کانسار معرفی می‌شوند (شکل 6). برای بررسی چگونگی تحرک عناصر اصلی و کمیاب، نمونه‌های کانسار با سنگهای آندزیتی منطقه بهنجارسازی و سپس نمودارهای تحرک عناصر ترسیم شدند (شکل 8).

الگوی تحرک عناصر اصلی در کانسار کیوترکوه (شکل 8-الف) نشان می‌دهد که عناصری همچون Si، Ti، Al، P و K غنی‌شدگی و عناصر دیگر تهی‌شدگی نشان می‌دهند. عناصر غنی شده تماماً جزء عناصر غیرمتحرک بوده و انتظار غنی‌شدگی آنها در طول دگرسانی وجود داشت. تنها غنی‌شدگی عنصر متحرک K است که جای بحث دارد. به‌نظر می‌رسد که عنصر

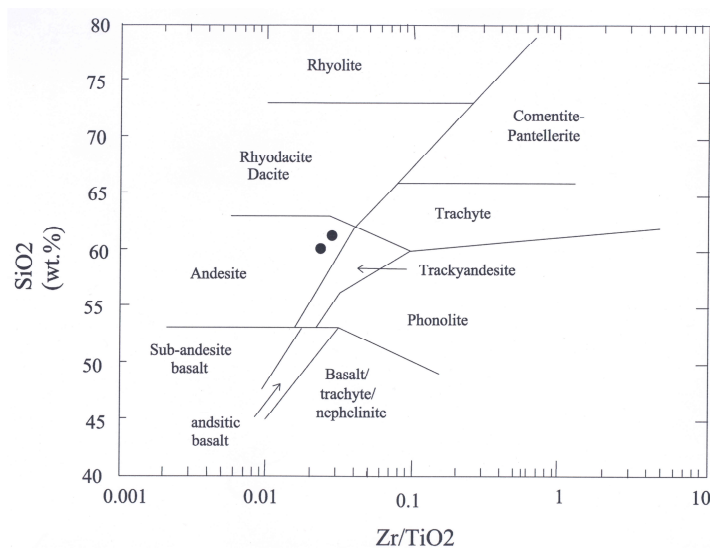
K پس از آزاد شدن از سنگ مادر، در تشکیل کانی ایلیت و آلونیت مصرف شده و از محیط خارج نشده است. ترکیب کانی‌شناسی این کانسار و وجود کانی ایلیت و آلونیت در بعضی نمونه‌ها (K1, K2 در جدول 1) این تفسیر را تأیید می‌کند. الگوی تحرک عناصر کمیاب در کانسار مذکور (شکل 8-ب) نشان می‌دهد که عناصر U, Th, Ba, Nb, Zr, Y, Sr, Rb, As, V نسبت به سنگ میزبان غنی‌شدگی نشان می‌دهند. غنی‌شدگی Rb با غنی‌شدگی K همراه است (شکل 8-الف) که تشکیل کانی ایلیت و آلونیت و جایگزینی Rb به جای K در ساختار این کانی‌ها دلیل اصلی این غنی‌شدگی است. غنی‌شدگی عناصر سنگینی همچون Th, V, Nb, Zr مربوط به وجود احتمالی کانی‌های سنگین نظیر زیرکن است که در مقابل هوازگی پایدارند. علاوه بر این Nb و V در خلال هوازگی تحرک کمتری دارند [8].



شکل 6 موقعیت نمونه‌های کبوترکوه در نمودار دوتایی $Al_2O_3-TiO_2$ [7].

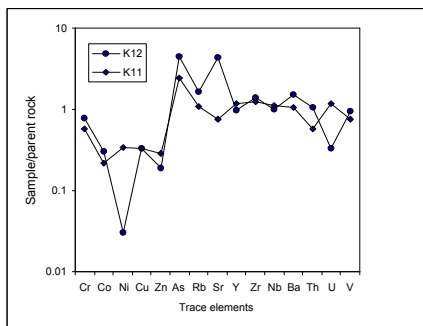
As نیز غنی‌شدگی نشان می‌دهد. As در خلال دگرسانی در نمونه‌های غنی از اکسید آهن متمرکز می‌شود و بیان‌کننده شرایط اکسایش است که بر هوازگی حاکم بوده است [9].

توجه به تهی شدگی عناصری مانند Co , Cu , Zn و به‌ویژه Mn که تنها در شرایط دمایی بالا متحرک می‌شوند و نیز وجود کانی پیروفیلیت و دیکیت که در دماهای بالا تشکیل می‌شوند، به‌نظر می‌رسد شماره دگرسان کننده، شماره با دمای بالا است که احتمالاً منشاء آذرین (گرانیت‌های شمال کانسار) داشته و یا از بخش‌هایی عمیق ریشه گرفته است [3].

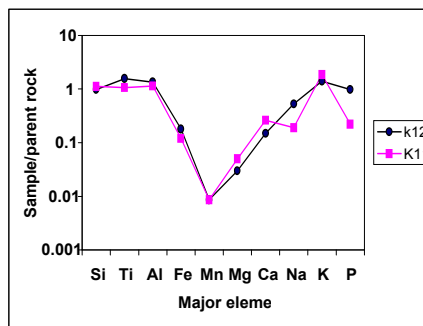


شکل 7 رده‌بندی سنگ‌های آتشفشانی میزبان کانسار کبوترکوه بر مبنای نمودار SiO_2 و Zr/TiO_2 (Winchester, 1977).

ب-عناصر کمیاب



الف-عناصر اصلی



شکل 8 الگوهای عناصر اصلی و (ب) عناصر کمیاب در کانسار خاک نسوز کبوترکوه گناباد، نرمال شده با سنگ مادر (آندزیت‌های منطقه).

بین عناصر کمیاب، عناصر نادر خاکی REE مهمترین عناصر کمیاب بوده و کاربردهای فراوانی در سنگ‌شناسی آذرین، نهشتی و دگرگونی دارند. برای بررسی چگونگی عناصر نادر خاکی در

کانسار کبوترکوه، نتایج به دست آمده از تجزیه NAA (فعال سازی نوترونی) نسبت به کندریت بهنجار شدند. الگوی به دست آمده در شکل (8) آورده شده است. نمونه K1, K3 مربوط به افقهای سطحی و نمونه K2 مربوط به پایین ترین طبقه کانسار است. نسبت LREE/HREE در نمونه K3, K1 به ترتیب 66/76 و 70/18 (جدول 4) است و این نسبت در نمونه K2 برابر 11/67 است. بنابراین HREE ها در بخشهای عمیق کانسار تمرکز یافته اند. در مورد این غنی شدگی دو احتمال وجود دارد. نخست اینکه HREE ها بیش از LREE ها به وسیله آبهای جوی شسته شده و به بخشهای عمیق تر منتقل شده اند [5]. و دیگر اینکه شاره های گرمایی LREE ها را بیش از HREE ها شسته و به بخشهای سطحی منتقل کرده اند. با توجه به ترکیب کانیایی در کانسار کبوترکوه، مشاهده می شود که این کانی ها از نظر دمای تشکیل دارای 2 گستره متفاوت اند [3]:

1- کانی های دیکیت، پیروفیلیت، و ایلیت که در گستره $220-280^{\circ}\text{C}$ تشکیل می شوند.

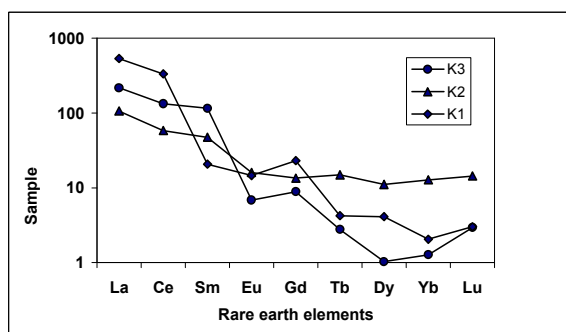
2- کانی های ژپیس و آلونیت که در گستره $0-200^{\circ}\text{C}$ تشکیل می شوند.

بنابراین به نظر می رسد 2 شاره عامل ایجاد کانی زایی بوده اند:

1- شاره با دمای بالا **اولیه** با خاستگاه بیشتر ماگمایی، موجب دگرسانی سنگ مادر و در نتیجه تشکیل کانی های ایلیت، دیکیت و پیروفیلیت شده است.

2- شاره ثانویه که بیشتر خاستگاه جوی داشته و پس از تشکیل توده معدنی در درون آن بگردش درآمده و کانی های ژپیس و آلونیت را نهشته کرده است.

با توجه به عملکرد نهایی شاره ثانوی به نظر می رسد که توزیع عناصر نادر خاکی به حرکت این شاره مربوط می شود. بنابراین فرض اول در مورد غنی شدگی HREE ها در اعماق صحیح تر است.



شکل 9 الگوی عناصر نادر خاکی بهنجار شده با کندریت در کانسار کبوترکوه.

نتیجه‌گیری**الف) کانی‌شناسی**

- 1- ترکیب کانی‌شناسی کانسار کبوترکوه از کائولینیت، پیروفیلیت، کوارتز، دیکیت، ژیپس، ایلیت و آلونیت تشکیل شده است.
- 2- ظرفیت تبادل کاتیونی رسهای کانسار در بازه 1,85 تا 10,87 meq/100g است که دلیل این گستره وسیع، تنوع کانی‌شناسی کانسار است.
- 3- ظرفیت تبادل کاتیونی کانی دیکیت برابر است با 2 تا 3 meq/100g.
- 4- با توجه به ترکیب کانی‌شناسی، دمای تشکیل کانسار بین 210 تا 280 درجه سانتیگراد است. زون دگرسانی کانسار زون پیروفیلیت است.
- 5- وجود کانی‌های ژیپس و آلونیت، استفاده از این ماده معدنی را برای ساخت بدنه کاشی و سرامیک را بدون فرآوری ناممکن ساخته است.

ب) ژئوشیمیایی

- 1- میزان SiO_2 و Al_2O_3 در کانسار مذکور به ترتیب با میانگین 21,02 و 65,8 درصد است.
- 2- با توجه به نمودار اکوس 2001، و اطلاعات زمین‌شناسی از منطقه، سنگ مادر کانسار کبوترکوه، آندزیت است.
- 3- الگوی تحرک عناصر اصلی نشان از غنی‌شدگی عناصر Si, Ti, Al, P و K در خلال دگرسانی دارد.
- 4- الگوی تحرک عناصر کمیاب نشان می‌دهد که عناصر As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, Th, U, V غنی‌شدگی و عناصر Cu, Zn, Ni و Co تهی‌شدگی نشان می‌دهند.
- 5- الگوی عناصر نادر خاکی و نسبت LREE/HREE نشان از غنی‌شدگی LREE نسبت به HREE دارد، که به نظر می‌رسد این نسبت به سمت عمیقتر کاهش می‌یابد.

قدردانی و تشکر

از دانشگاه شیراز که امکانات این پژوهش را فراهم آورده است صمیمانه قدردانی و تشکر می‌شود.

مراجع:

- [1] Murray H.H., *Applied clay mineralogy today and tomorrow*, Clay Minerals **34** (1999) 39-49.
- [2] درویش زاده علی، زمین‌شناسی ایران، نشر دانش امروز (1370).

- [3] Velde B., *Origin and Mineralogy of Clays*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1995) 334.
- [4] Grim B.E., *Clay Mineralogy*, McGraw-Hill Book Company (1968) 596.
- [5] رولینسون ه.، کاربرد داده‌های ژئوشیمیایی: ارزیابی، نمایش، تفسیر، ترجمه علیرضا کریم زاده ثمرین، چاپ و انتشارات دانشگاه تبریز (1993).
- [6] Graverio F., Dominguez E., *Glaudio Iglesias Genesis and applications of Cerro Rubio Kaolin Deposit, Patagonia (Argentina)*, Applied Clay Science **18** (2001) 157.
- [7] Ekosse G., *Provenance of the Kgwakgwe kaolin deposit in southeastern Botswana and its possible utilization*, Applied clay science **20** (2001) 137.
- [8] Middleburg J.J., Vander Weijden C.H., Woittiez J.R.W., *Chemical processes affecting the mobility of major, minor and trace elements during weathering of granitic rocks*, Chem. Geol. **68** (1988) 253.
- [9] Nyakairu G.W.A., Koeberl C., Hans Kurzweil, *The Buwambo kaolin deposit in central Uganda: Mineralogical and chemical composition*, Geochimical Journal **35** (2001) 245.