

بررسی ویژگی‌های زمین‌شناسی و کانی‌شناسی زئولیت‌های معدن افتر سمنان

سمانه پیروی^۱، رضا ظهیری^۲، کاظم مرادی هرسینی^۲ و حسن شایسته عظیمیان^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده علوم زمین، دانشگاه دامغان، دامغان، ایران

^۲ استادیار، دانشکده علوم زمین، دانشگاه دامغان، دامغان، ایران

^۳ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۱۰/۲۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۰۷/۰۹

چکیده

توالی توف‌های زئولیتی‌شده منطقه افتر با سن ائوسن - الیگوسن در شمال باختر افتر و ۳۲ کیلومتری شمال باختر سمنان قرار گرفته است. بر پایه مطالعات زمین‌شناسی و کانی‌شناسی انجام شده که بر پایه نتایج حاصل از داده‌های پرتو X (XRD)، تجزیه‌های شیمیایی (XRF) و بررسی مقاطع نازک روی نمونه‌های برداشت شده از این منطقه، واحد با اهمیت در رابطه با تشکیل زئولیت‌های افتر عبارتند از مارن‌های سبز تا قهوه‌ای رنگ، توف‌های سبز رنگ و لایه زئولیتی. بیشتر کانی‌های زئولیتی شناخته شده در منطقه از نوع کلینوپتیلولیت و هیولاندیت است و از کانی‌های همراه آنها در لایه‌های توفی و مارنی می‌توان به کلسیت، اورتوکلاز، پلاژیوکلاز، کوآرتز، کانی‌های رسی، بیوتیت و شیشه‌های آتشفشانی اشاره کرد. بر پایه شواهد زمین‌شناسی و کانی‌شناسی، تشکیل زئولیت‌های منطقه را می‌توان حاصل فوران‌های آتشفشانی ماگمای اسیدی (احتمالاً ریولیتی - داسیتی) در محیط کم ژرفای دریایی با pH بالا تفسیر کرد. شواهد نشان می‌دهد که با افزایش pH در محیط رسوب گذاری توف‌ها شرایط مناسبی برای تبدیل شیشه‌های آتشفشانی به زئولیت فراهم می‌شود.

کلیدواژه‌ها: افتر، زئولیت، شیشه آتشفشانی، کلینوپتیلولیت، هیولاندیت.

*نویسنده مسئول: رضا ظهیری

E-mail: zahiri@du.ac.ir

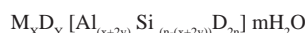
۱- پیش‌گفتار

زئولیت‌ها دارای منشأ طبیعی است و به‌طور مصنوعی نیز تولید می‌شوند. کانی زئولیت ممکن است در طبیعت دارای منشأ ماگمایی است و به همراه سنگ‌های آذرین یافت شود و یا به‌صورت کانی ثانویه در اثر فرایند دگرسانی تشکیل شود. گوناگونی و فراوانی زئولیت‌های موجود در سنگ‌های رسوبی آذرآواری بیش از انواع زئولیت‌های شناخته شده در سنگ‌های آذرین با منشأ ماگمایی است (Lijima & Utada, 1966; Lijima, 1978 & 1980 & 1986; Hay, 1966 & 1978). زئولیت‌های رسوبی از شمال ایران مرکزی، البرز، ترکیه تا یونان، زون آلپ - هیمالیا، همین‌طور در کشورهایمانند ژاپن، ایتالیا و ایالات متحده آمریکا گسترش زیادی دارند، که بیشتر آنها در توالی سنوزویک به‌ویژه ائوسن- الیگوسن تشکیل شده‌اند. شرایط ایران در طی تشریح برای تشکیل نهشته‌های زئولیت رسوبی به دلایل ذیل مناسب می‌باشد: ۱- وجود فعالیت‌های آتشفشانی مداوم و گسترده به همراه نسبت بالای از فرآورده‌های آذرآواری، ۲- آب و هوای خشک در طی نئوژن، منجر به توسعه حوضه‌های قاره‌ای شور شده است (Stamatakis et al., 1996). در مورد تشکیل زئولیت‌های رسوبی در محیط‌های قلیایی نمکی و حاصل ولکانو کلاستیک‌های ایران در زون‌های مختلف ترو (مهدی‌زاده شهری و همکاران، ۱۳۸۵) تا جنوب خاور سمنان (بازرگانی گیلانی و رضایی، ۱۳۸۷)، شمال باختر سمنان (بازرگانی گیلانی و ربانی، ۱۳۸۳) و میانه (حجازی و قربانی، ۱۳۷۳) پژوهش و گزارش شده است. با توجه به کاربردهای فراوان زئولیت و ویژگی‌های زمین‌شناسی استان سمنان، این مطالعه به ارزیابی ویژگی‌های زمین‌شناسی و کانی‌شناسی معدن افتر می‌پردازد.

۲- روش مطالعه

گسترش کانساز زئولیت در محدوده معدن به‌صورت یک باند خاوری - باختری با رخنمون میان ۱۵ تا ۱۱۰ متر است. برپایه اکتشافات انجام شده و گواهی کشف صادره توسط اداره کل معادن و فلزات استان سمنان، ذخیره تأیید شده در این معدن بالغ بر

واژه زئولیت را اولین بار (Cronstedt) کانی‌شناس سوئدی برای کانی‌هایی که در هنگام گرم شدن، مقداری آب از خود خارج می‌سازند و به نظر می‌رسد که می‌جوشند، به کار برد (Gottardi & Galli, 1985). ولی به‌طور کلی زئولیت‌ها، آلومینوسیلیکات‌های آب‌دار هستند و ساختار آنها به‌صورت چهار وجهی‌هایی است که مرکز آنها غالباً با اتم سیلیسیم یا آلومینیم اشغال شده و اتم‌های اکسیژن در چهار رأس آن قرار دارند. با اتصال این چهاروجهی‌ها به یکدیگر، کانال‌ها و حفراتی تشکیل می‌شوند که مکان‌های مناسبی برای جایگزینی آب، مایعات، گازها و مولکول‌ها است (Brack, 1974). فرمول شیمیایی کلی زئولیت‌ها عبارتست از:



در این فرمول M کاتیون‌های یک ظرفیتی K، Na و D کاتیون‌های دو ظرفیتی Br، Sr، Ca، Mg و غیره است (Barrer, 1987). زئولیت‌ها به دلیل ساختار بلوری ویژه‌ای که دارند به‌ویژه قابلیت جانشینی Si^{4+} به وسیله Al^{3+} که سبب افزایش بار منفی شده و برای تعادل یونی یون‌های قلیایی و قلیایی خاکی مانند Na^+ ، K^+ ، Ca^{2+} و Mg^{2+} وارد شبکه زئولیت می‌شوند (Barrer, 1987; Erdem et al., 2004). به دلیل تمرکز نقاط منفی در سطح، زئولیت‌ها قادرند یون‌های با بار مثبت را جذب کنند و امروزه به دلیل همین ویژگی‌ها، کاربردهای صنعتی و زیست‌محیطی زئولیت‌ها به سرعت در حال افزایش است. از کاربردهای دیگر آنها می‌توان به جذب فلزات سنگین، رفع جیوه از خاک (Haidouti, 1997)، تصفیه گازها (Jurng et al., 2002; Morency et al., 2002) و محلول‌ها (Misaelides & Godelitsas, 1995; Filippidis et al., 1996) همچون دارای کاربردهای صنعتی دیگر مانند غربال مولکولی، انتقال یونی، جذب، مواد شوینده خانگی (Panayotowa, 2003; Ouki & Kavannagh, 1997)، کنترل بوهای نامتوبوع، تصفیه آب و فاضلاب (Kesraoul-Ouki et al., 1990) و رفع کاتیون‌های مضر از پساب‌های معدن کاری و پساب‌های صنعتی (Mondale et al., 1995) هستند.

(Dicocyclina)، جلبک سرخ (Red algae)، گلوبیژرینا (Globigerina) و آسلینا (Assilina) نیز در این لایه قابل مشاهده است (شکل ۳).

بر پایه مطالعات فسیل‌شناسی، این فسیل‌ها متعلق به دوره اتوسن تا الیگوسن هستند. در دوره اتوسن تا الیگوسن در البرز فوران‌های آتشفشانی رخ داده که این فوران‌ها در سازند کرج قابل مشاهده است. وجود فسیل‌های نامبرده شده در بالا، که مربوط به بخش بالایی سازند کرج است، این دوره زمین‌شناسی را تأیید می‌کند. در این لایه شیشه به مقدار اندک در میان قطعات کربنات کلسیم و منیزیم دیده می‌شود (نمونه I جدول‌های ۱ و ۲ از این لایه تهیه شده است).

– **توف‌های سبز رنگ:** در این مقاطع زمینه عموماً حالت شیشه‌ای دارد و در آن بلورهای پلاژیوکلاز، اورتوکلاز و کوآرتز دیده می‌شود (شکل ۴-A و B). به سوی شمال معدن و با فاصله از منطقه مورد بهره‌برداری زئولیت، بلورهای کوآرتز و فلدسپار موجود در توف‌ها درشت‌تر می‌شوند.

حدود ۲ درصد از بقایای بیوتیت‌های اولیه در توف‌ها دیده می‌شود که احتمالاً بیوتیت در همان مراحل اولیه دگرسان شده و به کانی‌های رسی و سرسیت تبدیل شده است (شکل ۴-B). فلدسپارها در ابتدای لایه توفی کمتر دگرسان شده و دارای گوشه‌های مشخص و زاویه‌دار هستند. آثار بسیار کمی از قطعات فسیلی استراکود، دوکفه‌ای و فرامینفرها در این لایه دیده شده و حجرات فرامینفرها به‌طور عمده توسط شیشه‌های آتشفشانی پر شده است. قطعات گلاکونیت، پالاگونیت در این لایه دیده می‌شود که محیط کم‌زرفای دریایی به سوی ساحلی را تأیید می‌کند (شکل ۴-A). مهم‌ترین بافت مورد دیده در مقاطع نازک میکروسکوپی، بافت شیشه‌ای تا شیشه‌ای آواری است. در لایه توفی بافت شیشه‌ای (Glass shard) در متنی از بلورها پراکنده است. شکل‌های Y شکل از تیغه‌های شیشه‌ای بیانگر محل به هم رسیدن دیواره شیشه‌ای (Triple Junction) است (شکل ۴-E). این شکل‌ها را می‌توان دلیلی بر آواری بودن بافت دانست و در کل بافت را شیشه‌ای آواری نامید (شکل ۴-A).

با نزدیک شدن به لایه زئولیتی، این شکل‌های شیشه‌ای محو شده و سطح آنها به صورت ابری و به‌رنگ خاکستری رنگ (PPL) دیده می‌شود. بر پایه مطالعات XRD مشخص شد که این لکه‌های ابری شکل زئولیت‌ها هستند که ویژگی‌های نوری مشابه با خانواده رس‌ها را نشان می‌دهند (نمونه II در جدول ۱). بافت بادامی نیز به‌صورت اندک در مقاطع میکروسکوپی دارای زئولیت دیده می‌شود. در این بافت زئولیت در حفرات و فضاهای خالی تشکیل شده است (شکل ۴-D).

– **لایه زئولیتی:** در این لایه زئولیت با رنگ خاکستری کم رنگ (در نور PPL) در مقاطع نازک قابل مشاهده است. این زئولیت‌ها به‌صورت ابری شکل و لکه‌های خاکستری رنگ سطح مقطع را پوشانده و ویژگی‌هایی نوری مشابه کانی‌های رسی نشان می‌دهند (شکل ۵). قطعات پلاژیوکلاز به‌طور کامل از میان رفته و قطعات کوآرتز به‌صورت بسیار ریز در میان زئولیت‌ها دیده می‌شود. زئولیتی شدن یا تبدیل شیشه به زئولیت، دگرسانی چیره در منطقه است که در این لایه قابل مشاهده است. در این نوع دگرسانی، شیشه‌های آتشفشانی در اثر قرار گرفتن در شرایط مناسب (pH بیشتر از ۹) در محیط دریایی کم‌زرفا (با استناد به فسیل‌ها و گلاکونیت موجود در لایه‌های مارنی و توفی و رسوب‌گذاری آهک در این محیط) و سپس تحت تأثیر دباژن ذنی خفیف رسوبات بالایی به زئولیت تبدیل شده‌اند. این زئولیت‌ها در مقاطع نازک A تا C شکل ۵، بیرفرژانس ضعیفی را نشان می‌دهند. همراه با زئولیت‌ها اکسیدهای آهن نیز دیده می‌شود و در برخی از مقاطع نازک سطح مقطع کاملاً با آن پوشیده شده‌اند. در نتایج تجزیه‌های XRF نمونه‌های زئولیتی مقادیر بالای اکسید آهن مربوط به این رگه‌ها است (شکل ۶).

۳-۴. مطالعات XRD و XRF

– **بررسی تجزیه‌های XRD:** بر پایه مطالعات XRD زئولیت‌های چیره در منطقه افتر از نوع کلینوپتیلولیت، هیولاندیت و به‌صورت فرعی مودرنیت و آنالسیم هستند (جدول ۱)

ششصد هزار تن است. از آنجا که معدن افتر یکی از معادن مطرح زئولیت در ایران و استان سمنان است، بنابراین از سوی نویسندگان این مقاله مورد بررسی قرار گرفته است. به‌منظور بررسی‌های سنگ‌شناسی و کانی‌شناسی، پس از بررسی‌های صحرایی و نمونه‌برداری سیستماتیک، از نمونه‌های مورد بررسی (توف‌ها، مارن‌های سبز رنگ در شمال معدن و زئولیت‌های مورد بهره‌برداری معدن) مقطع نازک تهیه شد. به‌منظور شناسایی دقیق زئولیت‌ها و کانی‌های همراه آنها، نمونه‌برداری از تجمعات زئولیتی یادشده در گستره منطقه مورد مطالعه انجام شد. از هر لایه ۴ نمونه برداشت شد که در پایان از میان ۷ نمونه مورد تجزیه‌های XRD (مدل ریمکس) و XRF (مدل دستگاه Bruker axS-4-EXPLORER) در آزمایشگاه فیزیک جامد دانشگاه دامغان قرار گرفت.

۳- زمین‌شناسی منطقه افتر

منطقه مورد مطالعه در استان سمنان و در شمال باختر شهر سمنان و شمال باختر روستای افتر (هفتر) قرار دارد. معدن افتر میان طول‌های جغرافیایی $00^{\circ} 00' 53''$ ، $44^{\circ} 02' 53''$ و عرض‌های جغرافیایی $35^{\circ} 37' 40''$ و $35^{\circ} 38' 48''$ قرار گرفته است. منطقه افتر از نظر ساختاری در بخش خاوری البرز مرکزی قرار دارد که به‌وسیله گسل عطاری یا گسل سمنان از بخش خاوری البرز تفکیک می‌شود (افتخارنژاد، ۱۳۸۳). اتوسن در ایران مرکزی توسط فوران گدازه‌های ریولیتی تا بازالتی و پیرو کلاستیک‌های آندزیتی تا داسیتی مشخص می‌شود. این فرایندها گسترده‌ترین و شدیدترین فعالیت‌های آتشفشانی در طول تاریخ زمین‌شناسی ایران به شمار می‌آید، در این منطقه رخنمون دارد (Amini, 1997; Berberian & King, 1981; Nabavi, 1976). بخش گسترده‌ای از منطقه توسط رخنمون‌هایی از رسوبات و سنگ‌های تشریری پوشیده شده است. سازند کرج با توف‌های سبز رنگ با سن اتوسن میانی و الیگوسن در حوضه رسوبی کم‌زرفا شکل گرفته و شامل چند ترکیب سنگی هستند. اولین بخش که هم‌سن بخش میانی سازند کرج است از توف‌های سبز تیره تا روشن تشکیل شده و ستبرای این بخش حدود ۱۰۰۰ متر است. روی این واحد شیل سیاه و تیره رنگی قرار گرفته که ستبرای حدود یکصد متر را داراست. سپس توف‌های سبز با لایه‌بندی منظم با ستبرای چند صد متر قابل مقایسه با بخش بالایی سازند کرج دیده می‌شود. این تشکیلات به‌وسیله مارن‌های سبز رنگ دارای ماسه‌سنگ توفی نومولیت‌دار با سن اتوسن بالایی پوشانده شده که دارای زئولیت و بنتونیت می‌باشند (افتخارنژاد، ۱۳۸۳). بر پایه مطالعات Taghipour (2010) ستبرای لایه زئولیتی شده در سازند کرج از ۳ تا ۳۰۰ متر متغیر است.

۴- سنگ‌شناسی و کانی‌شناسی

۴-۱. مشاهدات صحرایی

در منطقه مورد مطالعه با پیمایش از سوی شمال به سوی جنوب معدن، تغییرات در لایه‌بندی قابل مشاهده است. در این مشاهدات ۳ واحد با اهمیت برای مطالعات کانی‌شناسی وجود دارد که این سه واحد عبارتند از مارن‌های سبز رنگ به‌همراه درون لایه‌هایی از ماسه‌سنگ توفی، توف‌های سبز رنگ با لایه‌بندی بسیار منظم و لایه زئولیتی‌های سبز کم رنگ تا سفید. سنگ‌شناسی چیره در منطقه افتر توف‌هایی هستند که بیشتر به‌صورت کامل زئولیتی شده‌اند (شکل ۲). زئولیت‌های منطقه دارای درز و شکستگی‌های بسیار زیادی هستند، مرطوب و جلای صابونی دارند. این ویژگی‌های آنها سبب دشواری تهیه مقاطع نازک از لایه زئولیتی شده است. شیب لایه‌بندی در منطقه افتر به‌طور عمده به سوی جنوب باختری است.

۴-۲. مطالعات میکروسکوپی

– **مارن‌های سبز رنگ با میان لایه‌های ماسه‌سنگی:** در این لایه مارن‌های آهکی به‌طور عمده کلسیتی و کمتر دولومیتی است. فسیل‌های فراوانی همچون دیسکوسیکلینا

عنصری در این مثلث ترکیب زئولیت‌ها (کلینوپتیلولیت) بیشتر به سوی کلسیم‌دار هستند (شکل ۱۱).

۵- نتیجه‌گیری

توف‌ها و خاکسترهای آتشفشانی در دوره ائوسن در شمال سمنان گسترش چشمگیری داشته‌اند (سازند کرج) و به نظر می‌رسد که ماگمای خروجی (احتمالاً میانگین و اسیدی)، بیشتر به صورت خاکستر جریان‌ی (Ash flow) در بستر یک محیط دریایی کم‌ژرفا وارد شده و در اثر انجماد سریع، شکل‌های Y شکل را در توف‌ها ایجاد کرده است. وجود فسیل‌های گلوبوزرینا، آسلینا، دیسکوسیکلینا و جلبک سرخ موجود در لایه مارنی نشان‌دهنده دوره ائوسن تا الیگوسن و محیط دریایی کم‌ژرفا است. ماسه‌سنگ‌هایی که در حاشیه منطقه مشاهده شده و همچنین همراهی گلاکونیت در لایه توفی نیز کم‌ژرفا بودن محیط دریایی به سوی محیط ساحلی را تأیید می‌کند. کربنات‌های کلسیم و منیزیم در این محیط کم‌ژرفای دریایی - ساحلی رسوب کرده‌اند. نتایج تجزیه XRD لایه مارنی (نمونه I، شکل ۷ جدول ۱) و افزایش CaO در تجزیه XRF (نمونه I) مربوط به این کربنات‌ها است.

بنابراین می‌توان عوامل افزایش pH را با توجه به شواهد این گونه بیان کرد. ۱- شرایط رسوب‌گذاری کربنات کلسیم و منیزیم، ۲- احتمالاً با خروج گدازه‌ها مقادیر زیادی کربنات و بی‌کربنات سدیم و پتاسیم (در تجزیه‌های XRF افزایش K_2O و Na_2O در نمونه II نسبت به نمونه I) وارد ترکیب آب شده و سبب افزایش pH آب شده است. با عمل دیاژنز رسوبات فوقانی، آب موجود با pH بالا از خلل و فرج رسوبات خارج شده و با تأثیر روی توف‌ها و هیالوتوف‌ها شرایط مناسبی برای تبدیل شیشه‌های آتشفشانی به زئولیت فراهم ساخته است. بالا رفتن pH آب سبب افزایش حلالیت مواد تخریبی آلومینوسیلیکات در آب می‌شود. معمول‌ترین واکنش دهنده‌ها در این شرایط عبارتند از شیشه‌های آتشفشانی، سیلیس‌های بیوزنیک، کانی‌های رسی تا حدی بلورین، پلاژیوکلاز و کوارتز.

در این منطقه زون‌بندی از حاشیه شمالی به سوی درون حوضه شامل لایه مارنی همراه با میان‌لایه‌هایی از ماسه‌سنگ‌های توفی، هیالوتوف‌های سبز رنگ تازه با زمینه شیشه‌ای و بافت Y شکل همراه با بلورهای فلدسپار، کوارتز و بیوتیت (توف‌های بلوری - شیشه‌ای)، زون دگرسانی و تشکیل کانی‌های رسی (توف‌های بلوری و شیشه‌ای)، زون افزایش pH و تشکیل کانی‌های زئولیتی کلینوپتیلولیت و هیولاندیت در زمینه شیشه‌ای و در پایان تشکیل لایه کاملاً زئولیتی شده با کانی‌های کلینوپتیلولیت، هیولاندیت و به مقدار کمتر موردنیت است. بر پایه تجزیه نمونه‌ها و نمودارهای رسم شده، زئولیت چیره در منطقه از نوع کلینوپتیلولیت و میانگین سه ترکیب کلسیم‌دار، سدیم‌دار و پتاسیم‌دار است، ولی در بیشتر موارد ترکیب کلسیم‌دار چیره می‌شود.

با توجه به شناسایی نوع و ویژگی‌های زئولیت این منطقه و کاربردهای این نوع زئولیت‌ها می‌توان ضمن انجام تحقیقات کاربردی گسترده‌تر در این راستا، بهره‌برداری بهینه و مناسبی را از این نوع کانی‌های ارزشمند به عمل آورد.

سپاسگزاری

از اساتید محترم آقایان دکتر حسین مصدق و دکتر رضا اهری‌پور به دلیل راهنمایی ارزشمندشان در بخش فسیل‌شناسی و رسوب‌شناسی، از جناب آقای علی جزء ترابی برای مساعدت در تهیه مقاطع نازک و همچنین معاونت پژوهشی دانشگاه دامغان که در اجرای این طرح ما را یاری نموده‌اند، سپاسگزاری می‌شود.

و شکل ۷). ترکیب کانی‌شناسی مواد معدنی در طول گستره معدن متغیر و به‌طور کلی کانی‌های عمده در ترکیب سرتاسری معدن عبارتند از کلینوپتیلولیت، هیولاندیت، موردنیت و کوارتز. نوع کانی زئولیت در سرتاسر افقی لایه زئولیتی (Z_1-Z_4) یکسان نیست (وجود موردنیت در Z_1) و به‌طور عمده از کلینوپتیلولیت و هیولاندیت تشکیل شده است (جدول ۱). با توجه به شدت پیک تجزیه XRD نمونه‌ها در شکل ۷ می‌توان فراوانی کانی‌ها در لایه‌های متفاوت را باهم مقایسه کرد. به‌عنوان مثال در نمونه Z_1 شدت پیک هیولاندیت بیشتر از کلینوپتیلولیت است، در نتیجه فراوانی این کانی نیز بیشتر و زئولیت چیره در این نمونه است. با توجه به تفسیر داده‌های XRD مربوط به نمونه‌های برداشت شده از منطقه، می‌توان روند افزایش زئولیتی شدن را به صورت زیر مشاهده کرد. در این روند نمونه I شامل مارن‌های سبز رنگ و همراه با درون لایه‌هایی از ماسه‌سنگ توفی، نمونه II از توف‌های سبز رنگ، نمونه‌های Z_4 تا Z_4 از توف‌های سبز دارای زئولیت و در پایان از Z_1 زئولیت نسبتاً خالص هستند.

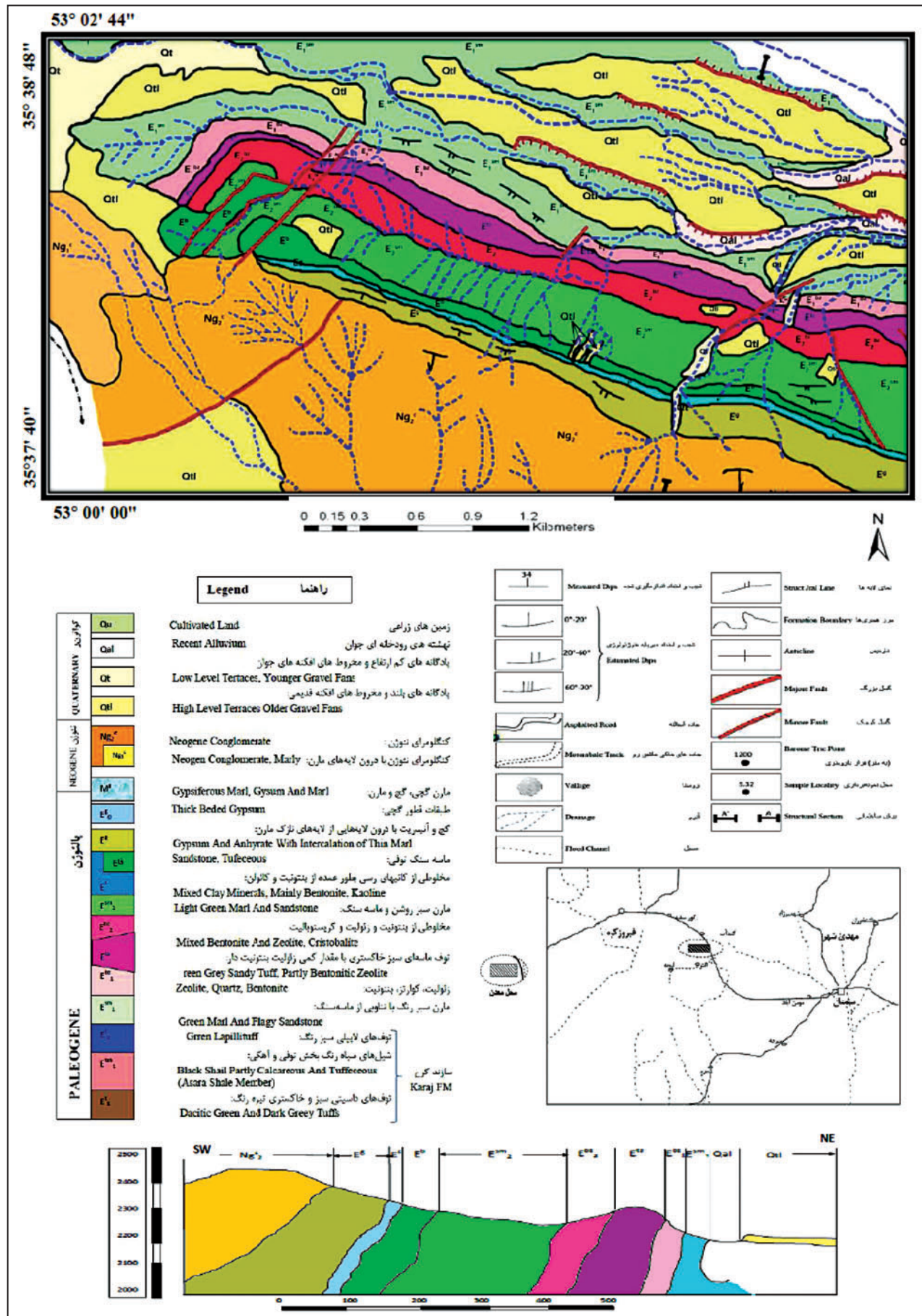
روند افزایش زئولیت در لایه‌بندی‌ها $Z_1 > Z_2 > Z_3 > Z_4 > II > I$

- تعیین ترکیب شیمیایی زئولیت‌ها بر پایه تجزیه‌های XRF: با استفاده از نتایج تجزیه‌های XRF و پلات عناصر اصلی در نمودار مثلثی ($A=\text{Al}_2\text{O}_3$, $F=\text{Fe}_2\text{O}_3$, $M=\text{MgO}$ AFM (Berry, 1999). همان گونه که در شکل ۸ مشاهده می‌شود تمامی زئولیت‌ها در قطب Al_2O_3 قرار دارند و این بدان معناست که توف‌های اولیه دارای ترکیب میانگین - اسیدی هستند. مقادیر بالای CaO و مقادیر اندک MgO در نمونه‌های I (مارن‌های منطقه) و II (از توف‌های سبز رنگ) به دلیل وجود کربنات کلسیم و منیزیم (کلسیت و دولومیت) است و با نتایج XRD (جدول ۱) همخوانی نشان می‌دهد. مقادیر MgO در نمونه سنگ‌های زئولیتی (Z_1-Z_3) نیز به نسبت بالاست، احتمالاً مقادیری منیزیم جایگزین کلسیم در ترکیب زئولیت شده و مقادیر اضافی در طی دگرسانی‌ها در نمونه‌های سنگی همراه اکسید آهن باقی مانده است. مقادیر بالای اکسید آهن در ترکیب نمونه‌های سنگی به دلیل وجود رگه‌های آهن در منطقه است که با وجود خالص سازی اولیه در ترکیب سنگ به چشم می‌خورد. همچنین مقادیری از اکسید آهن در ترکیب زئولیت‌های منطقه جایگزین آلومینیم شده است.

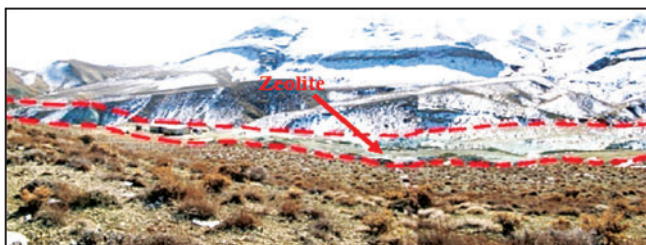
بر پایه نمودار سه فازی $2\text{H}_2\text{O}-(\text{Ca},\text{Na})_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ ارائه شده توسط Coombs et al. (1959) می‌توان محیط تشکیل زئولیت‌ها را مشخص کرد. با توجه به نمودار رسم شده در شکل ۹، تشکیل زئولیت‌ها در منطقه مربوط به محیط غنی از سیلیس است.

بر پایه نمودارهای ارائه شده توسط Deer et al. (2004) (شکل ۱۰)، نسبت Si/Al در عمده کانی‌های زئولیتی معدن افتر (جدول ۳) در حدود ۵/۴۷-۵/۱۵ است که خود نشان دهنده ترکیب شیمیایی در حد کلینوپتیلولیت است، ولی در نمونه Z_1 احتمالاً به دلیل فراوانی زئولیت هیولاندیت نسبت به دیگر نمونه‌ها، این نسبت در حدود ۴/۱۷ است که در آن مقادیری از Si در ترکیب هیولاندیت جایگزین Al شده است. بر پایه فرمول و سلول واحد تهیه شده در جدول ۳، ترکیب کانی‌های زئولیتی در هر نمونه مشخص شده است. مقادیر بالای SiO_2 در نمونه‌های سنگی زئولیتی (Z_1-Z_3) به دلیل وجود کوارتز و کریستوبالیت (تجزیه‌های XRD جدول ۱) است.

بر پایه نتایج XRF موجود در جدول ۲ مقادیر CaO در زئولیت‌های منطقه (نمونه‌های Z) از ۱/۹۲ تا ۲/۵۲، K_2O از ۱/۹۳ تا ۲/۶۲ و Na_2O از ۱/۴۶ تا ۲/۱۱ درصد در تغییر است. با توجه به تجزیه‌های شیمیایی می‌توان ترکیب شیمیایی کلینوپتیلولیت‌های Z_1-Z_3 را با توجه به عناصر قلیایی تعیین کرد. بر پایه نمودار سه فازی $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}$ ارائه شده توسط Deer et al. (2004) و رسم ترکیبات

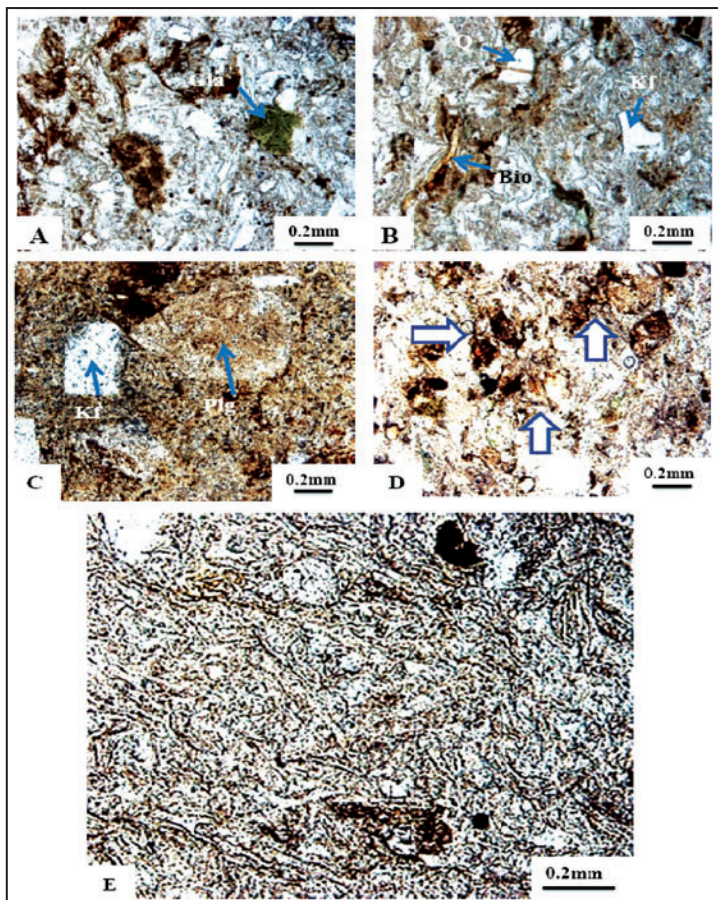
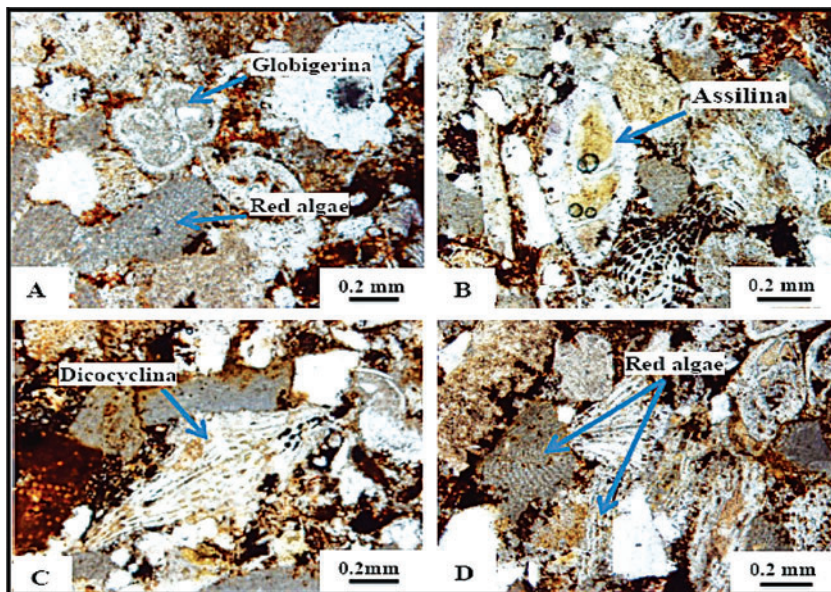


شکل ۱- نقشه زمین‌شناسی منطقه افتر (برگرفته از نقشه زمین‌شناسی گزارش شده توسط افتخارنژاد، ۱۳۸۳).

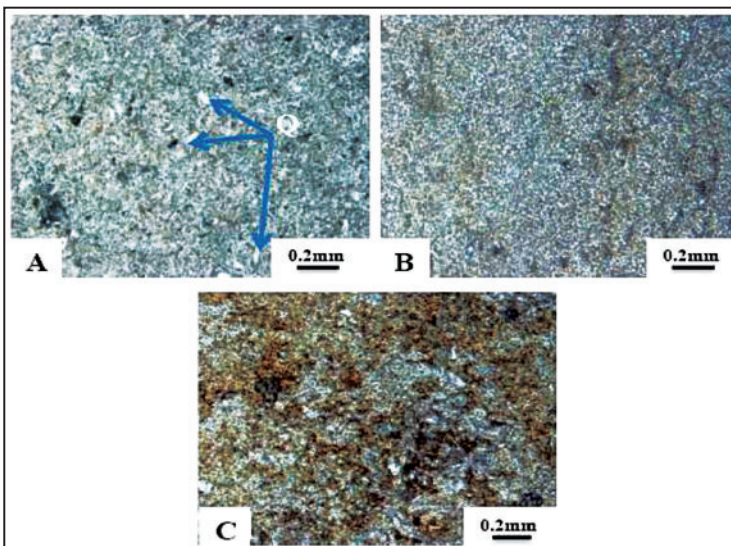
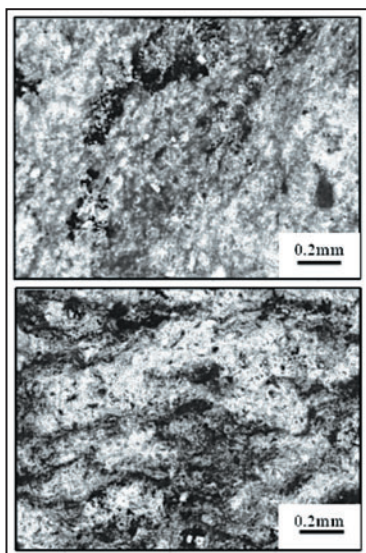


شکل ۲- منطقه درون خطچین لایه زئولیتی و مورد بهره‌برداری معدن افتر (دید به سوی جنوب منطقه) است.

شکل ۳- تصاویر میکروسکوپی از مارن‌های سبزرنگ با میان‌لایه‌های ماسه‌سنگی. (A) در مرکز تصویر فسیل گلوبیژرینا دیده می‌شود؛ (B) نمایی از فسیل آسلینا در لایه مارنی؛ (C) فسیل دیسکوسیکلینا با حجرات کاملاً مشخص دیده می‌شود و (D) جلبک قرمز به همراه با قطعاتی از دیسکوسیکلینا.

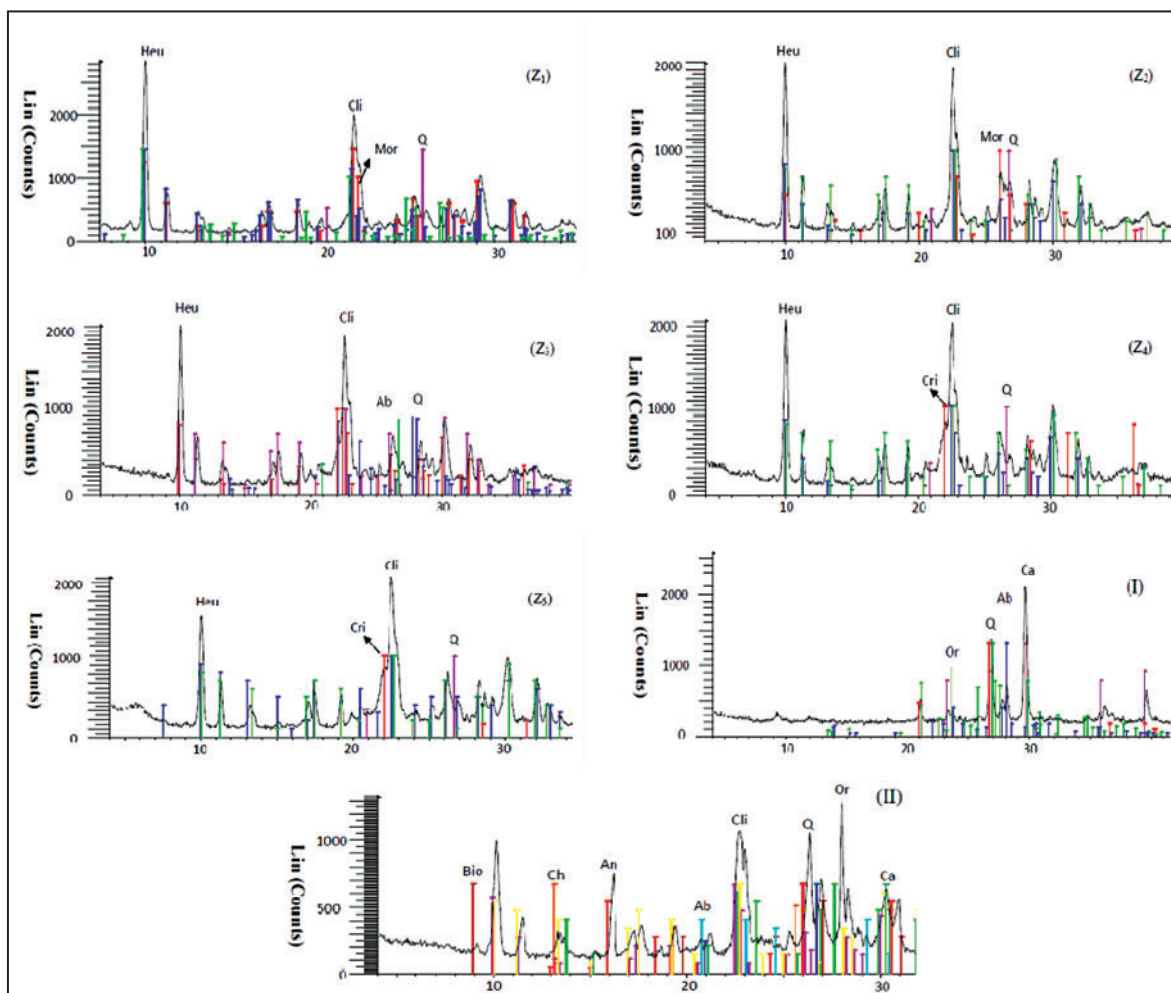


شکل ۴- تصاویر میکروسکوپی از توف‌های سبزرنگ. (A) قطعات کوارتز و فلدسپار در زمینه‌ای از شیشه با قطعه مشخصی از گلاکونیت (Gla) (در نور PPL)؛ (B) قطعاتی از بلورهای کوارتز و فلدسپار به همراه بیوتیت دگرسان شده (در سوی چپ تصویر) در نور PPL؛ (C) دگرسانی در سطح فلدسپارها؛ (D) نمایی از بافت بادامی، زئولیت در حفرات تشکیل شده است و (E) شکل‌های Y شکل از تیغه‌های شیشه‌ای که بیانگر بافت شیشه‌ای است (PPL) در بلور ویتریک توف.

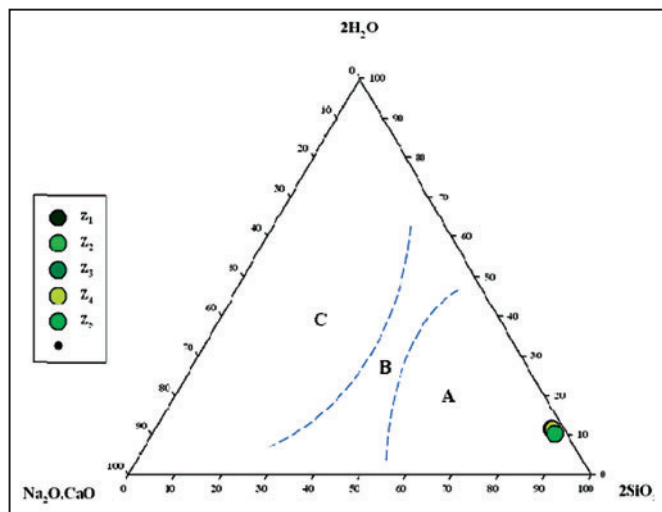


شکل ۶- رگه‌هایی از اکسید آهن در سطح زئولیت‌های منطقه افتر.

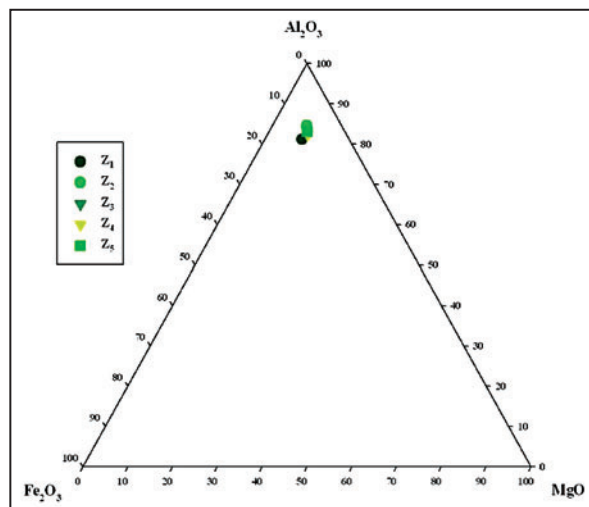
شکل ۵- تصاویر میکروسکوپی از لایه زئولیتی (A) بلورهای بسیار ریز از کوارتز در زمینه‌ای کاملاً زئولیتی شده در نور PPL؛ (B) بلورهای کوارتز از میان‌رفته به مقدار بسیار کم در زمینه‌ای بسیار ریز وجود دارد و پدیده زئولیتی شدن به صورت کامل انجام شده است و (C) بلورهای آهک (کلسیت) به همراه فلدسپارها در زمینه‌ای زئولیتی شده حضور دارند.



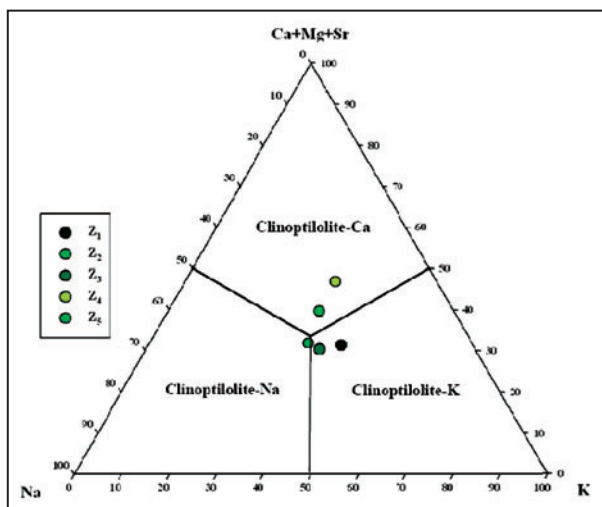
شکل ۷- نتایج تجزیه‌های XRD برای نمونه‌های برداشت شده از منطقه معدنی افتر (جدول ۱). کلینوپیلولیت (Cli)، هیولاندیت (Heu)، مورنیت (Mor)، آنالسیم (An)، بیوتیت (Bio)، آلیت (Ab)، کوارتز (Q)، اورتوکلاز (Or)، کریستوبالیت (Cri)، کلسیت (Ca) و کلریت (Ch).



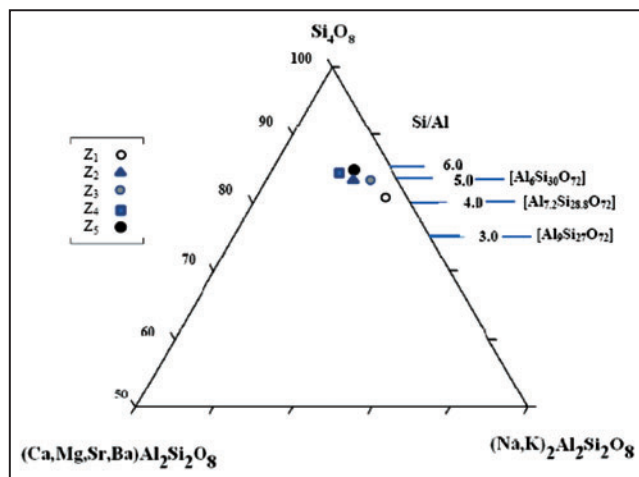
شکل ۹- نمودار محیط تشکیل زئولیت ارائه شده توسط (A. Coombs et al. 1959) شرایط محیطی تشکیل زئولیت‌های غنی از سیلیس؛ (B) شرایط محیطی تشکیل زئولیت‌های پاراژنز با کانی‌های سلیکاتی؛ (C) شرایط محیطی زئولیت‌های فقیر از سیلیس.



شکل ۸- نمودار عناصر اصلی نمونه‌های زئولیتی جدول ۲ در نمودار AFM (Berry, 1999).



شکل ۱۱- ترکیب زئولیت‌های منطقه افتر در نمودار سه فازي CaO-K₂O-Na₂O (Deer et al., 2004).



شکل ۱۰- نمودار سه فازي Si₄O₈-(Na,K)₂Al₂Si₂O₈-(Ca,Mg,Sr,Ba) Al₂Si₂O₈ ارائه شده توسط (Deer et al. 2004)، بر پایه ترکیب زئولیت‌های افتر در سلول واحد.

جدول ۱- نتایج تجزیه‌های XRD مربوط به نمونه‌های سنگی برداشت شده از معدن افتر (برگرفته از شکل ۷)

شماره نمونه	کانی‌ها
I	کلیست - ارتوکلاز - آلپیت - کوارتز
II	اورتوکلاز - آلپیت - کلسیت - کلینوپتیلولیت - هیولاندیت - کوارتز - بیوتیت - آنالسیم - کلریت
Z ₁	کلینوپتیلولیت - هیولاندیت - موردنیت - کوارتز
Z ₂	کلینوپتیلولیت - هیولاندیت - کوارتز - موردنیت
Z ₃	کلینوپتیلولیت - هیولاندیت - آلپیت - کوارتز
Z ₄	کلینوپتیلولیت - هیولاندیت - کوارتز - کریستوبالیت
Z ₅	کلینوپتیلولیت - هیولاندیت - کوارتز - کریستوبالیت

جدول ۲- نتایج تجزیه شیمیایی چند نمونه سنگی برداشت شده از معدن افتر به روش XRF (نمونه‌های Z از زئولیت‌های معدن است).

اکسید عناصر	درصد وزنی نمونه						
	(I) مارن	(II) توف	Z _۱	Z _۲	Z _۳	Z _۴	Z _۵
SiO ₂	۲۹/۷۹	۶۴/۵۰	۶۸/۰۳	۷۰/۰۲	۷۰/۲۰	۷۰/۵۷	۷۱/۳۲
Al ₂ O ₃	۴/۲۴	۱۴/۵۹	۱۲/۴۸	۱۱/۵۴	۱۱/۵۶	۱۰/۹۶	۱۱/۰۶
Fe ₂ O ₃	۳/۰۹	۱/۷۵	۱/۲۹	۱/۰۵	۱/۱۵	۱/۱۹	۱/۱۵
TiO ₂	۰/۲۹	۰/۳۷	۰/۲۱	۰/۲۳	۰/۲۰	۰/۲۴	۰/۲۰
CaO	۲۹/۵۳	۳/۸۶	۲/۲۲	۲/۵۲	۲/۰۱	۲/۷۸	۱/۹۲
Na ₂ O	۰/۲۹	۱/۶۸	۱/۹۷	۱/۹۲	۲/۱۱	۱/۴۶	۲/۳۰
K ₂ O	۲/۱۸	۲/۵۱	۲/۶۲	۱/۹۳	۲/۰۹	۱/۹۳	۱/۹۹
MgO	۰/۷۵	۱/۴۵	۱/۶۰	۱/۰۵	۱/۱۸	۱/۱۴	۱/۱۰
MnO	۴/۵۰	-	-	-	-	-	-
ZnO	۰/۱۳	-	-	-	-	-	-
BaO	-	۰/۱۷	۰/۰۹	۰/۰۹	۰/۰۹	۰/۰۸	۰/۰۸
ZrO ₂	-	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۲
SrO	۰/۰۶	۰/۲۳	۰/۱۷	۰/۱۹	۰/۱۷	۰/۱۹	۰/۱۷
Y ₂ O ₃	-	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۱
Rb ₂ O	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۱
P ₂ O ₅	۰/۲۲	۰/۰۷	-	-	-	-	-
SO ₃	۰/۵۷	۰/۱۱	۰/۰۴	۰/۰۹	۰/۵۵	۰/۰۸	۰/۱۸
Cl	۰/۰۴	۰/۰۴	۰/۰۷	۰/۰۷	۰/۰۶	۰/۰۶	۰/۰۶
(1050 °c 1hrs) L.O.I	۲۴/۲۹	۸/۶۷	۹/۱۵	۹/۲۴	۸/۵۶	۹/۲۸	۸/۴۱
Total	۹۹/۹۸	۱۰۰	۹۹/۹۸	۹۹/۹۹	۹۹/۹۷	۱۰۰	۹۹/۹۹

جدول ۳- تعیین فرمول سلول واحد در نمونه‌های زئولیتی برداشت شده از معدن افتر با توجه به نتایج تجزیه‌های XRF.

	فرمول سلول واحد نمونه	Si/Al
Z ₁	(Na _{0.893} , K _{0.764} , Ca _{0.334}) Al ₃ (Al _{0.48} , Si _{1.52}) Si ₁₃ O ₃₆ 12H ₂ O	۴/۱۷
Z ₂	(Na _{0.795} , K _{0.520} , Ca _{0.579} , Mg _{0.106}) (Al _{2.91} , Fe _{0.09}) Si ₁₅ O ₃₆ 12H ₂ O	۵/۱۵
Z ₃	Na _{0.869} , K _{0.67} , Ca _{0.461}) (Al _{2.91} , Fe _{0.09}) Si ₁₅ O ₃₆ 12H ₂ O	۵/۱۵
Z ₄	(Na _{0.616} , K _{0.523} , Ca _{0.65} , Mg _{0.211}) (Al _{2.80} , Fe _{0.20}) Si ₁₅ O ₃₆ 12H ₂ O	۵/۳۵
Z ₅	(Na _{0.938} , K _{0.523} , Ca _{0.433} , Mg _{0.106}) (Al _{2.74} , Fe _{0.26}) Si ₁₅ O ₃₆ 12H ₂ O	۵/۴۷

کتابنگاری

- افتخارنژاد، ج.، ۱۳۸۳- گزارش پی‌جویی معادن زئولیت استان سمنان، سازمان صنایع و معادن استان سمنان.
- بازرگانی گیلانی، ک. و رضایی، س.، ۱۳۸۷- سنگ میزبان و طرز تشکیل زئولیت‌های منطقه سرتخت، جنوب شرقی سمنان، شمال ایران مرکزی، یازدهمین همایش انجمن زمین‌شناسی ایران.
- بازرگانی گیلانی، ک. و ربانی، م. ص.، ۱۳۸۳- نهشت سلسنتین چینه کران منطقه افتر، غرب سمنان، فصلنامه علمی- پژوهشی علوم‌زمین، شماره ۵۵، ۴۱-۳۰.
- حجازی، م. و قربانی، م.، ۱۳۷۳- بنتونی- زئولیت، سازمان زمین‌شناسی کشور، صفحه ۱۰۸.
- مهدیزاده‌شهری، ح.، ربانی، م. ص.، بازرگانی گیلانی، ک. و ایراجیان، ع.، ۱۳۸۵- مطالعه بنتونیت‌ها و زئولیت‌های منطقه معلمان (جنوب دامغان) با نگاهی به کانسار بنتونیت سوسن‌وار و زئولیت گندی، فصلنامه علمی- پژوهشی علوم‌زمین شماره ۶۱، ۱۳۹-۱۲۴.

References

- Amini, A. H., 1997- Provenance and depositional environment of the Upper Red Formation, Central Iran, Phd thesis, Manchester, 320Pp.
- Barrer, R. M., 1987- Zeolites and Clay Minerals as Sorbent and Molecular Sieves. Academic Press, New York.
- Berberian, M. & King, G. C. P., 1981- Toward the paleogeography and tectonic evolution of Iran Report no, 52: 626pp.
- Berry, R. W., 1999- Eocene and Oligocene Otay-type waxy bentonites of San Diego County and Baja California, Chemistry, Petrology and Plate tectonic implication, Clays and Clay Minerals, 47: 70-83.
- Brack, D. W., 1974- Zeolite molecular sieves, structure, chemistry, and use, John Wiley & Sons, Inc. New York .
- Cheeseman, S. & Perry, R., 1993- Effects of conditioning and treatment of Chabazite and clinoptilolite prior to lead and cadmium removal Environ, Sci. Technol, 27 (6): 1108-1116.
- Coombs, D. S., Ellis, A. D., Fyfe, W. S. & Taylor, A. M., 1959- The zeolite facies with comments on the interpretation of hydrothermal syntheses. Geochim, et Cosmochim. Acta, Vol. 17, P. 53. Deer, A. Howie, R. Wise, W.S, Zussman, J, 2004, Rock Forming Minerals. Vol. 4B. Framework Silica Minerals, Feldspatroids and the Zeolites. The Geological Society, London.
- Erdem, E., Karapinar, N. & Donat, R., 2004- The removal of heavy metal cations by natural zeolites, Journal of Colloid and Interface Science 280 (2) 309- 314.
- Filippidis, A., Godelitsas, A., Charistos, D., Misaelides, P. & Kassoli- Fournaraki, A., 1996- The chemical behaviour of natural zeolites in aqueous environments: interactions between low-silica zeolites and 1 M NaCl solutions of different initial pH values, Applied Clay Science 11, 199-209.
- Gottardi, G. & Galli, E., 1985- Natural Zeolites, Springer. Verlag Pbs.
- Haidouti, C., 1997- Inactivation of mercury in contaminated soils using natural zeolites, Science of the Total Environment 208, 105-109.
- Hay, R. L., 1966- Zeolites and zeolitic reactions in sedimentary. Geol. Soc. Am., Spec. Pap, 85:1-130.
- Hay, R. L., 1978- Geologic occurrence of zeolite. In: Sand, L.B. Mumpton, F.A. (Editors), Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use. Pergamon, Oxford, pp. 135-143.
- Jung, J., Lee, T. G., Lee, G. W., Lee, S. J., Kim, B. H. & Seier, J., 2002- Mercury removal from incineration flue gas by organic and inorganic adsorbents, Chemosphere 47, 907-913.
- Kesraoul-Ouki, S., Zamzow, M. J., Eichbaum, B. R., Sandgren, K. R. & Shanks, D. E., 1990- Removal of heavy metals and other cations from waste water using Zeolites, Sep. Sci. and Technol. 25 (13-15): 1555- 1569.
- Lijima, A., 1978- Geological occurrences of zeolite in marine environments. In: L.B. Sand, and. F.A. Mumpton, (Editors), Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use. Pergamon, Oxford. pp, 175-198.
- Lijima, A., 1980- Geology of natural zeolites and zeolitic rocks. In: Rees, L.V. (Editor), Proc. Vth Int. Conf. on Zeolites, Heydon, London, pp. 103 - 118.
- Lijima, A., 1986- Occurrence of natural zeolites. Nendo Kagaku, 26: 90- 103 (in Japanese).
- Lijirna, A. & Utada, M., 1966- Zeolites in sedimentary rocks, with reference to the depositional environments and zonal distribution. Sedimentology, 7: 327 - 357.
- Misaelides, P. & Godelitsas, A., 1995- Removal of heavy metals from aqueous solutions using pretreated natural zeolitic materials: the case of mercury(II), Toxicological and Environmental Chemistry 51, 21-29.
- Mondale, K. D., Carland, R. M. & Aplan, F. F., 1995- The comparative ion exchange capacities of natural sedimentary and synthetic zeolites, Mineral Engineering 8, 535-548.

- Morency, J. R., Panagiotou, T. & Senior, C. L., 2002- Zeolite sorbent that effectively removes mercury from flue gases, *Filtration and Separation*, 9, 24–26.
- Nabavi, M., 1976- An introduction to geology of Iran. Geological Survey of Iran. 109pp.
- Ouki, S. K. & Kavannagh, M., 1997- Performance of natural zeolites for the treatment of mixed metal-contaminated effluents, *Waste Management* 15, 383–394.
- Panayotowa, M. I., 2003- Kinetics and thermodynamic of copper ions removal from wastewater by use of zeolite, *Waste Management* 23, 135–143.
- Stamatakis, M. G., Hal, A. & Hein, J. R., 1996- The zeolite deposits of Greece. *Mineral. Deposita*. 31: 473-481.
- Taghipour, B., 2010- Clinoptilolite zeolitized tuff from Central Alborz Range, North Iran. *Geophysical Research Abstracts*, Vol. 12, EGU2010-1164.