کارگاه‌های آموزشی مرکز اطلاعات علمی

آموزش نرم‌افزار Word برای پژوهشگران

روش تحقیق کمی

آموزش مهارت‌های کاربردی در تدوین و چاپ مقالات ISI

Archive of SID

کارگاه های آموزشی و سی و چهارمین گردهمایی
و دومین کنگره بین المللی تخصصی علوم زمین
۳ الی ۵ اسفند ۱۳۹۴ ایران – تهران

شناسایی و معرفی کانی زینک رزازایت در معدن قلعه‌زری، بیرجند

چکیده :
در میان نمونه های معدن قلعه‌زری گردآوری شده برای موزه علوم زمین مشهد، کانی‌های آبی رنگ ناشناخته‌ای مشاهده شدند که بیشتر بر روی همیمورفیت تشکیل شده بودند. برای شناسایی، دو نمونه از این کانی انتخاب و به روش اتمیک آبزرپشن(AA)، پراش پرتو مجهول(XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با دتکتور EDS مورد بررسی قرار گرفتند. میزان عناصر مس و روی بدست آمده به روش AA قابل مقایسه با نمونه هایی از دیگر نقاط جهان است. EDS نیز حضور فاز کربناته آبدار حاوی روی- مس را نشان می‌دهد و تصاویر زیبایی نیز از طریق SEM backscattered بدست آمده است. نتیجهXRD نیز حضور کانی رزازایت را در کنارهمیمورفیت نشان می‌دهد. کانی های گروه رزازایت و زینک روزازایت، کانی های ثانویه کمتر شناخته شده‌ای هستند که در زون های اکسیدان در نهشته های مس- روی و بر اثر واکنش محلول های حاوی روی با کانی های حاوی مس تشکیل می‌شوند و پیشتر، از معدن قلعه‌زری گزارش نشده‌اند. روزازایت و زینک روزازایت اعضای گروه رزازایت با فرمول عمومی $A_2(CO3)(OH)_2$ یا $AB(CO3)(OH)_2$ می باشند. مکان های A و B، شامل عناصر کبالت، مس، منیزیم، نیکل و روی است که هفت کانی کمیاب را تشکیل می دهند. این کانی ها دارای دامنه نسبتاً وسیع نسبت مس و روی می‌باشند و بیشتر با سروزیت، هیدروزینکیت، اوری‌کلسیت همیمورفیت و مالاکیت دیده می شوند که نشان دهنده تشکیل در یک محیط قلیایی است.

کلید واژه ها: رزازایت، زینک‌روزازایت، میکروسکوپ الکترونی‌روبشی، معدن قلعه‌زری، ایران

Determination of zincrosasite in Qaleh Zari mine, Birjand- Iran

Abstract:

There were unknown light blue minerals from Qaleh Zari mine in the Geo Science Museum of Mashhad that were growth on hemimorphite. Two minerals have been chosen and studied by Atomic Absorption, Scanning Electron Microscopy and X-ray diffraction. The results of studies are: The Cu and Zn ratio is comparable with the other zincrosasite in the word. It was recognized Cu-Zn carbonate hydroxide phase by EDS analyze and beautiful images were taken by SEM backscattered. XRD analyze identified rosasite with hemimorphite in a spacemen.

Rosasite and zincrosasite are rare known secondary minerals that occur in oxidation zone in Cu-Zn ore deposits that wasn't report from Qaleh Zari mine before.

They form by action between Zn bearing solutions and cupric minerals. Their general formula is $A_2(CO3)(OH)_2$ or $AB(CO3)(OH)_2$. Places of A and B can fill by Co, Cu, Mg, Ni and Zn to make seven rare minerals.

www.SID.ir

Archive of SID

Rosasite and zincrosasite have a spread Cu and Zn ratio, occurring with hydrozincite, auricalcite, hemimorphite, cerussite and malachite in alkaline environments.

Keywords: rosasite, zincrosasite, Scanning Electron Microscopy, Qaleh Zari mine, Iran

◇◇◇◇◇◇◇

مقدمه :

رزازایت و زینک روزازایت کانی های ثانویه کمتر شناخته شده ای هستند که در زون‌های اکسیدان در نهشته‌های حاوی مس و روی بر اثر واکنش محلول های حاوی روی با کانی های حاوی مس تشکیل می شوند. گروه رزازایت دارای فرمول عمومی $A_2(CO3)(OH)_2$ یا $AB(CO3)(OH)_2$ می باشد. مکان های A و B، شامل عناصر کبالت،مس،منیزیم،نیکل و روی بوده و هفت کانی کمیاب را می سازند که در جدول شماره ۱ مشاهده می شوند(اقتباس از Frost, 2006). این گروه کانی های کمیابی هستند که در بین آنها رزازایت به نسبت متداولتر است. مطالعات بر روی رزازایت و زینک رزازایت نشان داده است که دامنه حضور Cu و Zn دراین‌کانی ها نسبتاً وسیع است بطوریکه در زینک رزازیت Zn>Cu و در رزازیت Cu>Zn می باشد. ردی و دیگران (۲۰۰۴)عقیده دارند که سالیدسولوشن کامل بین مالاکیت ورزازایت وجوددارد.فرمول شیمیایی این کربنات‌های آبدار نشان می‌دهد که اغلب به رنگ سبز تا آبی دیده می شوند(Frost. 2006) .

جدول شماره 1) کانی های گروه رزازایت و فرمول شیمیایی آن ها

Rosasite	$(Cu,Zn)_2(CO3)(OH)_2$
Zincrosasite	$(Zn,Cu)_2(CO3)(OH)_2$
laukosphaerite	$(Cu,Zn)_2(CO_3)(OH)_2$
kolwezite	$(Cu,Co)_2(CO_3)(OH)_2$
mcguinnessite	$(Mg,Cu,)_2(CO_3)(OH)_2$
nullaginite	$Ni_2(CO_3)(OH)_2$
Pokrovskite	$Mg_2(CO_3)(OH)_2.1/2H_2O$

رزازایت و زینک روزازایت در زون های اکسیدان نهشته‌های مس و روی به عنوان یک کانی ثانویه یافت می‌شوند و محصول تجزیه شدن سولفیدهای اولیه مانند کالکوپیریت، کالکوسیت، بورنیت و اسفالریت هستند.

از خواص فیزیکی این کانی ها می توان به رنگ آبی فیروزه ای، آبی متمایل به سبز تا آبی آسمانی و به ندرت بیرنگ، رنگ خاکه آبی کمرنگ، سختی ۴/۵، جلای شیشه ای و ابریشمی،و شفاف تا نیمه شفاف بودن آن ها اشاره نمود. این کانی‌ها به اشکال بوتریوئیدال، اسفرولیتی و پوششی دیده می شوند و در سیستم منوکلینیک(Antony et al., 2003) و یا تریکلینیک (Frost. 2006) متبلور می شوند.

www.SID.ir

Archive of SID

نگاره شماره1) روزازایت های کروی ابی رنگ بر روی تیغه های شفاف آراگونیت در معدن رمزنیک

رزازایت اول بار در سال ۱۹۰۸ در معدن رزاس در ساردینیا ایتالیا گزارش شد. و پس از آن در معادن بسیاری در نقاط مختلف دنیا مورد بررسی قرار گرفت. این کانی بیشتر با هیدروزینکیت، اوری کلسیت، همیمورفیت، سروزیت، مالاکیت و گوتیت دیده می شود. به عقیده کلارک (۱۹۶۴) همراهی کلسیت، رزازایت، همی-مورفیت و مالاکیت نشان دهنده یک محیط قلیایی است.
برایت ویت و ریبک (۱۹۶۳) تشکیل اوری کلسیت و رزازایت را در معدن میسون هیل انگلستان مربوط به عمل مستقیم محلول های حاوی Zn بر روی دانه های پراکنده کالکوپیریت در دماهای معمولی می دانند. البته درجه حرارت و غلظت این محلول ها بر شدت واکنش و میزان تشکیل رزازایت تاثیر مستقیم دارند و آهن باقیمانده از این کانی ها نیز به صورت لکه های قهوه‌ای رنگ در محیط باقی می مانند. این واکنش تحت شرایط بالای pH/pCO2 اتفاق می افتد که در فرمول زیر خلاصه شده است (Hudson-Edwards, 1996):

$$CuFeS_2 + H_2CO_3 + H_2O + 9/2O_2 + Zn^{2+} = (Cu,Zn)_2CO_3(OH)_2 + 2H^+ + 2SO_4^{2-} + Fe_2$$

اونک (۲۰۰۲) معتقد است که رزازایت می تواند محصول آلتراسیون سوپرژن (هیدراسیون و یا اکسیداسیون) کانی های اولیه مانند بورنیت، کالکوپیریت، کوولیت و اسفالریت باشد. همچنین می تواند در فرایندهای هیپوژنیک و یا تحت شرایط هیدروترمال سطحی در طی دگرگونی و یا در مراحل آخر تشکیل اسکارن بوجود بیاید.
هنک و دیگران(۲۰۰۷) رزازایت را بصورت پوشش بوتریوئیدال به رنگ آبی روشن بر روی همیمورفیت در معدن رگلدهیلز استرالیا گزارش کرده اند. این معدن، یک نهشته رگه‌ای است و محققان شرایط تشکیل رزازایت در آن را به بالا بودن فشار CO_2 در آب های زیرزمینی منطقه نسبت می دهند که سبب تشکیل مجموعه مالاکیت-سروزیت-اسمیت زونیت می شود. سپس این مجموعه می توانند تحت تاثیر یون های فعالتر Zn نسبت به Cu و Pb در زون سوپرژن قرار بگیرند. با افزایش جایگزینی روی به جای مس در مالاکیت، مالاکیت حاوی روی و یا رزازایت می‌توانند تشکیل شوند (Williams,1990;Hancok et al., 2007).
زینک رزازایت اول بار از معدن تومب نامیبیا توسط استرانتز (۱۹۵۹) معرفی شد. توضیحات داده شده در این مقاله بسیار کوتاه (فقط شش جمله) است و در آن هیچگونه توضیحات اضافی در مورد اطلاعات کانی شناسی دیده نمی شود (Anthony et al., 2003). اما بررسی های جدیدتری توسط فهر و

www.SID.ir

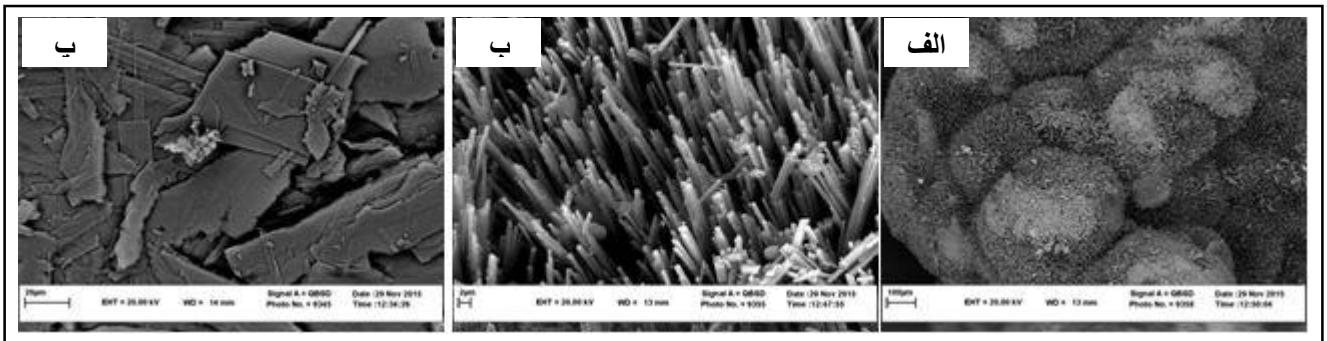
Archive of SID

دیگران(۲۰۰۸) انجام گرفت که برای اولین بار منجر به انتشار نتیجه آنالیز میکروپروپ نمونه زینک رزازایت از همین معدن شده است.
همچنین کانی های گروه رزازایت- زینک رزازایت، در درز و شکاف های موجود در کانسنگ های لیمونیت معدن اندراسی -۱ (رودابنیا، مجارستان) گزارش شده اند که به رنگ آبی فیروزه ای رنگ پریده تا نزدیک به بیرنگ و سبز کمرنگ و به صورت تجمعات گلوله ای به اندازه ۰/۵ میلیمتر، همچنین پسماندهایی به فرم بوتریوئیدال در ارتباط با مالاکیت، بروخنیت، سروزیت، اوری کلسیت و گوتیت (Feh´er et al., 2008) دیده می شوند.

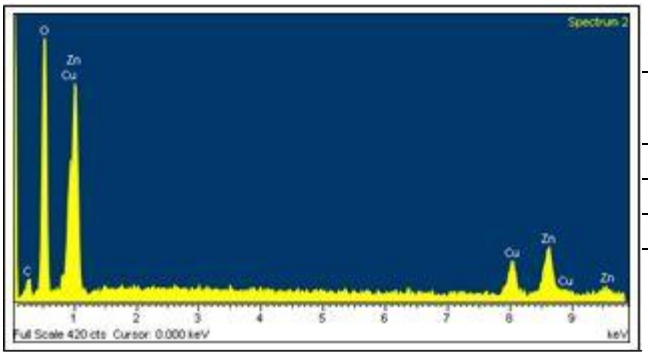
بحث و روش تحقیق:
در موزه علوم زمین مشهد در هنگام شناسایی و نامگذاری کانی های متعلق به معدن قلعه‌زری، کانی آبی رنگ و بسیار ریز بلوری مشاهده شد که بصورت پوششی و کروی بر روی همیمورفیت تشکیل شده بود. در ابتدای امر برای شناسایی آن مقداری از کانی پس از آماده سازی جهت شناسایی به روش XRD به آزمایشگاه سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور ارسال شد. به دلیل ریز بلور بودن و رشد بر روی همیمورفیت و عدم امکان جداسازی کامل این دو کانی، جواب آزمایشگاه نشان دهنده وجود همیمورفیت و رزازایت در پودر ارسالی بود. کنکاش در مقالات و متون مربوط به معدن قلعه‌زری (به زبان‌های فارسی و انگلیسی) نشان داد که پیشتر اشاره‌ای به وجود این کانی در این معدن نشده‌است. برای اطمینان بیشتر و همچنین شناسایی فازهای موجود در این کانی و تعیین نوع رزازایت، و تهیه عکس های با کیفیت بالا و دقیق، استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی Scanning Electron Microscopy (SEM) در دستور کار قرار گرفت. بدین منظور تلاش شد تا دو نمونه از ساخت پوششی و کروی از این کانی(به میزان حداقل مورد نیاز برای این روش) جداسازی، و به آزمایشگاه مرکزی دانشگاه فردوسی ارسال شود.
این نمونه‌ها در دستگاه SEM مدل LEO 1450 vp ساخت آلمان با رزولوشن 2.5 µm و حداکثر ولتاژ 35 kv مجهز به دتکتور EDS مدل ۷۳۵۳ ساخت دانشگاه آکسفورد با رزولوشن 133 ev مورد بررسی قرار گرفت.
ابتدا نمونه ها توسط دستگاه spotter Coater مدل SC7620 به مدت ۱۲۰ ثانیه توسط طلا-پالادیوم پوشش دهی و سپس برای عکسبرداری در دستگاه قرار داده شدند. جهت جلوگیری از حضور طلا که ایجاد تغییراتی در درصد عناصر می‌نماید، نمونه های مورد نیاز برای آنالیز، توسط ضخامتی از کربن مورد پوشش قرار گرفتند و آنالیز EDS انجام شد. نگاره شماره۲ تصاویر ثبت شده SEM bs از نمونه های معدن قلعه‌زری و نگاره شماره ۳ نتیجه آنالیز EDS را نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می شود، این کانی بسیار ریز بلور بوده و به دست آوردن تک بلور از آن امکان پذیر نمی باشد.

www.SID.ir

Archive of SID



نگاره شماره 2) تصاویر SEM back scattered از الف: زرازیت با آگرگات کروی در بزرگنمایی 250، ب: همان نمونه در بزرگنمایی 5000 و پ: زینک رزازایت با آگرگات پوششی در بزرگنمایی 2000. نمونه ها از معدن قلعه‌زری بیرجند



Processing option : All elements analyzed (Normalized)					
Spectrum	C	O	Cu	Zn	Total
Spectrum1	10.21	47.46	14.44	27.89	100.00
Spectrum2	10.05	49.82	14.83	25.31	100.00

نگاره شماره 3) نتیجه EDS نمونه زینک رزازایت معدن قلعه‌زری

نتایج به دست آمده از EDS وجود فاز کربناته حاوی مس و روی و همچنین فزونی روی نسبت به مس را در نمونه نشان می دهد ولی به دلیل نیمه کمی بودن این دستگاه، اعداد چندان قابل اعتماد به نظر نرسیدند. بنابراین اندازه گیری میزان دقیق مس و روی به روش AA انجام شد. بدین منظور مقداری از پودر استفاده شده به روش XRD، برای تعیین مقدار مس و روی در دستگاه Atomic Absorption مدل Varian- AA240 و برای تعیین میزان سیلیس در دستگاه Spectro photometer مدل UV-3100S مورد آزمایش قرار گرفت. با توجه به مقدار SiO_2 موجود در نمونه، میزان روی مورد نیاز برای تشکیل همیمورفیت جداشد. بدین ترتیب مقدار روی باقیمانده برای مصرف در ساخت رزازایت در نظر گرفته شد که نتایج حاصله، وجود کانی زینک رزازایت را نشان می دهد. جدول شماره ۲ مقایسه‌ای از نسبت مس و روی در نمونه قلعه‌زری را با نمونه‌هایی ازانگلستان و نامیبیا نشان می‌دهد.

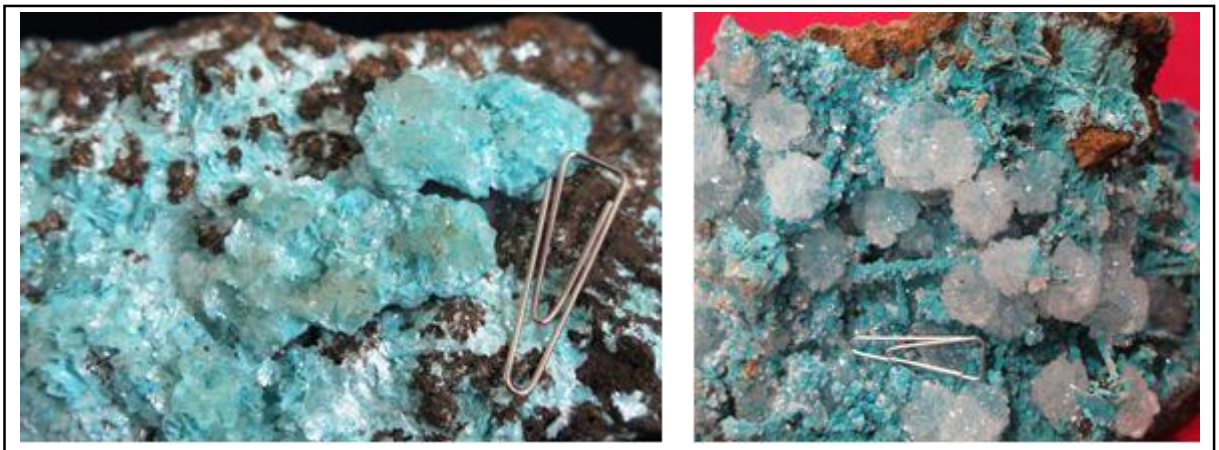
www.SID.ir

Archive of SID

جدول شماره2) مقایسه نسبت Cu/Zn رزازایت معدن قلعه‌زری با رزازایت‌هایی از سایر نقاط دنیا

Name	Color	locality	Cu:Zn (atoms)	Reference
rosasite	Light green	Rutland cavern (England)	1.34	Braithwaite et al., 1963
rosasite	Dark green	Rutland cavern (England)	1.21	Braithwaite et al., 1963
rosasite	Blue	Tsumeb(Namibia)	1.93	www.mindat.org
rosasite	Blue	Tsumeb(Namibia)	0.97	www.mindat.org
zincrosasite	Light blue	Tsumeb(Namibia)	0.58	www.mindat.org
zincrosasite	Light blue	Tsumeb(Namibia)	0.31	Fehe r et al., 2008
zincrosasite	Light blue	Qaleh Zari copper mine	0.37	This study

با توجه به اینکه معدن قلعه‌زری یک نهشته رگه‌ای پلی متال است و افزون بر مس حاوی روی نیز می باشد (Hassan-Nezhad and Moore, 2006)، کانی‌سازی مس و روی مانند کالکوپیریت و اسفالریت در منطقه هیپوژن معدن قلعه-زری (محمدی، ۱۳۸۸) و همچنین حضورمالاکیت، اسمیت زونیت و همیمورفیت در این معدن، تشکیل کانی رزازایت و زینک رزازایت در زون اکسیدان در این معدن امکان پذیر می‌باشد. به یقین مطالعات بیشتر و دقیق‌تر در معدن قلعه‌زری، نتایج بهتری در بر خواهد داشت. همانگونه که در نگاره شماره ۴ مشاهده می‌شود، بلورهای زینک رزازایت معدن قلعه‌زری، به رنگ-های آبی و آبی کم‌رنگ به صورت آگرگات پوسته‌ای و کروی با بلورهای شفاف و بی‌رنگ همیمورفیت(با آگرگات پاپیونی یاکروی) و لیمونیت همراه می‌باشند.



نگاره شماره 4) نمونه های معدن قلعه‌زری حاوی زینک رزازایت‌های آبی رنگ بصورت پوششی و کروی بر روی همیمورفیت همراه با لیمونیت

www.SID.ir

Archive of SID

نتیجه گیری:

رزازایت - زینک رزازایت کانی‌های ثانویه کمیابی هستند که در نهشته های رگه‌ای مس-روی در نقاط مختلف جهان درهمراهی بامجموعه کانی‌های مالاکیت، همیمورفیت، سروزیت واسمیت زونیت گزارش شده اند. با توجه به وجود شرایط مناسب و حضور کانی های فوق الذکر در معدن قلعه‌زری، تشکیل رزازایت یا زینک‌رزازایت در زون اکسیدان این معدن امکان پذیر است. شباهت‌های ظاهری و بررسی نتایج بدست آمده و مقایسه آن با نسبت مس و روی در رزازایت‌هایی از سایر نقاط جهان، گواه شباهت بین این نمونه می باشد. دیاگرام بدست آمده از EDS نیز وجود فاز کربنات آبدار مس و روی را به روشنی نشان می‌دهد. نتیجه پراش پرتو مجهول(XRD) بر روی پودر بدست آمده از نمونه، وجود رزازایت را در همراهی با همیمورفیت در نمونه معدن قلعه‌زری تائید می نماید. در نهایت با توجه به فزونی نسبت روی به مس در نمونه معدن قلعه‌زری، این کانی زینک‌رزازایت می باشد.

تشکر و قدردانی

بدینوسیله سپاس و قدردانی می نمایم از مدیریت و همکاران محترم در اداره کل زمین شناسی و اکتشافات معدنی منطقه شمال شرق و موزه علوم زمین مشهد و به ویژه سرکار خانم مهندس تاجبخش (در آزمایشگاه شیمی مرکز مشهد) که با مساعدت ها و همیاری آنان این پژوهش انجام شده است.

منابع فارسي :

محمدی،ف.، ۱۳۸۴، "دماسنجی، پتروگرافی و ژئوشیمی زون‌های آلتراسیون معدن مس-طلای قلعه‌زری " پایان‌نامه کارشناسی‌ارشد، دانشگاه فروسی، مشهد

References:

ANTHONY J. W., BIDEAUX R. A., BLADH K. W., NICHOLS M. C., 2003: Handbook of mineralogy. Vol. V: Borates, carbonates, sulfates. Mineral Data Publ., Tucson.

Braithwaite, R. S. W., Ryback, G.B.A., 1963," Rosasite, auricalcite, and associated minerals from Heights of Abraham, Matlock Bath, Derbyshire, with a note on infra-red spectra", Mineralogical Magazin, Vol. 33, No. 261,p.441- 449.

Feher B., Szakall S., Bigi S., 2008: "Minerals of the rosasite - zincrosasite series from the Andrássy-I. mine, Rudabánya, Hungary: The zincrosasite problem" mineralogical Society of Poland, special parers,32, p65

Frost, R.L., 2006,"a Raman spectroscopic study of selected minerals of the rosasite group", J. Raman spectrosc. Vol. 37, p. 910-921.

Frost, R.l., Wain, D.L., Martens, W.N., Reddy, B.J., 2007, "The molecular structure of selected minerals of rosasite group –an XRD, SEM and inferared spectroscopic study", Polyhedron 26(2), p. 275- 283.

www.SID.ir

Archive of SID

Hudson - Edwards , K .A., M acklin , M.G ., C urtis , C.D., V augha.D. J., 1996, "Processes of Formation and Distribution of Pb-, Zn-, Cd-, and Cu-Bearing Minerals in the Tyne Basin, Northeast England: Implications for Metal-Contaminated River Systems", , Environ. Sci. Technol. 30, p.72-80.

Hancok, E.A., Downes, P. J., Bevan, A. W. R., 2007, "Secondary minerals from the Breaside lead field, Pilbara, Western Australia" http://www.researchgate.net/publication/258849133.

Hassan-Nezhad, A.A., Moore, F., 2006, "A stable isotope and fluid inclusion study of the Qaleh-Zari Cu–Au–Ag deposit, Khorasan Province, Iran", Journal of Asian Earth Sciences Vol. 27, No. 6, P. 805–818.

Nickel,E. H., 1985, "An unusual assemblage of supergene minerals near Coppin Pool, Western Australia", Australian Journal of Earth Science, 32, p.311-321.

Onac, B. P., 2002, " Caves formed within upper Cretaceous skarns at Bäita, Bihor county, Romania: Mineral deposition and speleogenesis", The Canadian Mineralogist vol. 40, p.1693–1703.

Reddy, B. J., Nieto, F., Sanchez Navas, A., 2004,"spectroscopic characterization of rosasite and aurichalcite", N. Jb. Miner. Mh. (7), p. 302 – 316; Stuttgart.

Williams, P. A., 2005, "All that glitters is not noble: The supergene-enriched copper sulfides". Abstract, The 28th Joint Mineralogical Societies of Australia Annual Seminar, Perth.

www.SID.ir

کارگاه‌های آموزشی مرکز اطلاعات علمی

آموزش نرم‌افزار Word برای پژوهشگران

روش تحقیق کمی

آموزش مهارت‌های کاربردی در تدوین و چاپ مقالات ISI