

مطالعات کانی‌شناختی و زمین‌شیمیایی در تعیین شرایط تشکیل و زایش معدن بنتونیت خالکوه فردوس، خراسان جنوبی

علی‌رضا نماینده، سروش مدبری و محسن رنجبران*
دانشکده زمین‌شناسی، پردیس علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران

چکیده

معدن بنتونیت خالکوه در شهرستان فردوس استان خراسان جنوبی قرار دارد. در این پژوهش شرایط تشکیل و زایش این کانسار مورد بررسی قرار گرفته است. روش‌های تجزیه‌ای شامل: XRD و تجزیه شیمیایی XRF و ICP-MS بر روی نمونه‌هایی از بنتونیت‌ها و سنگ مادر انجام شد. کانی اصلی این معدن، بنتونیت از نوع مونت‌موریلونیت سدیمی است و سایر کانی‌های دیگر مانند: آلبیت، کریستوبالیت، کلسیت، کوارتز، هالیت و ایلیت تشخیص داده شد. مشاهدات صحرایی نشان می‌دهد که ذخیره دارای مقدار زیادی مونت‌موریلونیت است که حضور لایه‌های ژپیس به صورت بین لایه‌ای با بنتونیت در آن آشکار است و بنابراین، کانسار از نوع چینه‌کران است. با وجود شستشوی قلیایی‌ها از محیط، سیلیسیم از محیط شسته نشده است و حضور کانی‌های کریستوبالیت و کواتز نیز این نکته را تأیید می‌کند. به طور کلی، این مسأله نشان‌دهنده نسبت آب به سنگ و نرخ جریان سیال پایین در حین دگرسانی است. بر اساس داده‌های زمین‌شیمیایی، ماگمای مادر ریوداسیتی تا داسیتی، سری ماگمایی به وجود آورنده بنتونیت‌ها آهکی-قلیایی و محیط زمین‌ساختی کمان آتشفشانی است. این کانسار در یک فرآیند دیاژنتیکی و از راه دگرسانی شیشه آتشفشانی در یک لاگون به وجود آمده است.

واژه‌های کلیدی: بنتونیت، زمین‌شیمی، کانی‌شناسی، توف، مونت‌موریلونیت، فردوس، بلوک لوت

مقدمه

واژه بنتونیت برای رسی استفاده می‌شود که به طور اساسی از اسمکتیت تشکیل شده و ویژگی‌های فیزیکی آن توسط این کانی‌ها به وجود می‌آید (Grim and Güven, 1978). به دلیل ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی بی‌مانند این رس‌ها، بنتونیت در بازه گسترده‌ای از کاربردهای صنعتی استفاده

می‌شود (Grim, 1962; Hartwell, 1965; Cas and Patterson and Murray, 1983; Wright, 1988; Harben and Bates, 1990).

به طور کلی، کانی‌های اصلی گروه اسمکتیت شامل: مونت‌موریلونیت سدیمی، مونت‌موریلونیت کلسیمی، ساپونیت (مونت‌موریلونیت منیزیم)، نانترونیت (مونت‌موریلونیت آهنی)، هکتوریت

عارضه‌های ساختاری (گسل، درزه‌ها و سطح‌های شکستگی) یا تغییرات عظیم سنگ اولیه باشد. در بنتونیت‌های نوع دوم، تجمع‌های غنی از اسمکتیت (مونت‌موریلونیت) همراه یا بدون زئولیت (موردانیت، کلینوپتیلولیت) در پهنه دگرسانی بیرونی حضور دارد (Shirozu, 1978).

بنتونیت‌ها را می‌توان بر اساس ویژگی‌های فیزیکی و کانی‌شناسی آنها به دو دسته تقسیم کرد: الف) نوع سدیمی یا سدیم-کلسیمی (عضو میانی)، با قدرت تورم‌پذیری بالا تا متوسط و ب) نوع کلسیمی که قدرت تورم‌پذیری آن پایین است. استفاده‌های صنعتی دو نوع بنتونیت به دلیل تفاوت در قابلیت تورم‌پذیری و نیز اختلاف در ژله‌شدگی آنها در محلول آبدار یعنی استحکام فیزیکی و مقاومت دمایی، به طور گسترده تغییر می‌کند. بنتونیت به علت ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی در خور توجه، ارزش زیادی در کاربردهای صنعتی دارد (Takagi *et al.*, 2005). مهم‌ترین ویژگی آنها ظرفیت جذب سطحی، ظرفیت تبادل کاتیونی، آب‌پوشی و تورم، ویژگی‌های اتصال‌دهندگی و ویژگی‌های نفوذناپذیری و تغییر شکل‌دهی آنها است. کیفیت مواد خام بنتونیت برای استفاده در صنعت به عوامل گسترده‌ای مانند: رنگ، ویژگی‌های تغییر شکل‌دهی و رفتار تورم‌پذیری بستگی دارد. این عوامل تحت تأثیر ترکیب کانی‌شناسی بنتونیت‌ها و شیمی بلور (ترکیب ورقه هشت وجهی، نوع یون شمارشگر، بار لایه) و همچنین، عوامل ریخت‌شناسی (اندازه و شکل) مونت‌موریلونیت است (Kaufhold *et al.*, 2002). از این رو مطالعه کانی‌شناسی و زمین‌شیمیایی بنتونیت‌ها دارای اهمیت بالایی است. کانسارهای بنتونیتی ایران در

(مونت‌موریلونیت لیتیم‌دار) و بدلیت (مونت‌موریلونیت آلومینیوم‌دار) است. غالب‌ترین آنها مونت‌موریلونیت سدیمی و کلسیمی هستند. مونت‌موریلونیت کلسیمی غالب‌ترین کانی گروه اسمکتیت است و در بسیاری از نقاط جهان یافت می‌شود. رخداد مونت‌موریلونیت سدیمی در مقایسه با نوع کلسیمی به نسبت کمیاب است (Allo and Murray, 2004).

در مورد نحوه تشکیل بنتونیت بحث‌های فراوانی وجود دارد که پژوهشگران سه شیوه را برای ایجاد آن پیشنهاد می‌کنند (Christidis *et al.*, 1995). بنتونیت می‌تواند از راه دگرسانی سنگ‌های آتشفشانی (به طور اساسی شیشه‌ای) و توسط فرآیندهای زیر به وجود آید:

الف) دگرسانی درجای شیشه آتشفشانی در محیط‌های آبی، ب) دگرسانی گرمابی شیشه آتشفشانی و ج) آخرین مراحل دگرسانی مواد آذرین که شامل: واکنش‌های بخار و گازها با مواد آذرین می‌شود.

بیشتر بنتونیت‌هایی که به خوبی شناخته شده‌اند، برای مثال: ذخایر وایومینگ و مونتانا یا کانسارهای خاک رنگبر انگلیس، از راه دگرسانی دیاژنتیک خاکستر آتشفشانی پخش شده در دریاچه‌های کم عمق یا آب دریا شکل گرفته‌اند (Elzea and Murray, Altaner and Grim, 1990). چندین کانسار نیز به عنوان گرمابی دسته‌بندی شده‌اند. برخی از این ذخایر را می‌توان در کشورهای الجزایر، یونان، ایتالیا، قبرس، ترکیه و ... یافت (Yildiz and Christidis *et al.*, 1995). Dumlupinar, 2009. الگوهای دگرسانی گرمابی با رسی شدن همراه است که می‌تواند شامل: تجمع‌های پرکننده حفرها در درون یا اطراف

سنگ‌های قدیمی‌تر از ترسیری نیز در منطقه وجود دارد که برتری حجمی در آنها با سنگ‌های رسوبی از نوع سنگ آهک و توالی‌های آواری (پرمین تا کرتاسه) و ماسه‌سنگ‌های دارای آثار گیاهی با سن تریاس و ژوراسیک زیرین است (Hejazi and Ghorbani, 1993). پدیده آتشفشانی در این منطقه شدید و پیوسته بوده و گدازه‌های جوان‌تر، به طور پی‌درپی، سنگ‌های پیشین را پوشانده و سنگ‌های آتشفشانی بلوک لوت را پدید آورده‌اند (شکل ۱). فراوانی سنگ‌های آتشفشانی ترشیری، به ویژه ائوسن، با ضخامت حدود ۲۰۰ متر که بیش از نیمی از بلوک لوت را می‌پوشاند، می‌تواند شرایط را برای تشکیل بنتونیت‌ها در این منطقه مساعد سازد (Aghanabati, 2003).

معدن بنتونیت خالکوه در ابتدای مراحل بهره‌برداری است و تاکنون تنها یک سینه کار استخراجی در آن به مرحله بهره‌برداری رسیده است. با وجود این، حداقل سه لایه بنتونیت از نظر تنوع رنگ و بافت در این معدن مشاهده می‌شود. لایه‌ها از پایین به بالا تغییر می‌کند. لایه پایینی قهوه‌ای روشن است و نمونه F.KH.S.1 از آن برداشت شده است. لایه بعدی بنتونیت خاکستری رنگ است و بافت گره‌مانند دارد و نمونه F.KH.S.2 از آن برداشت شده است و در نهایت لایه بالایی بنتونیت با رنگ سبز لیمویی دیده می‌شود. نمونه F.KH.S.3 از این لایه بنتونیتی گرفته شد و در رأس لایه‌های بنتونیت، سنگ مادر دیده می‌شود که دگرسان شده است و نمونه F.KH.S.4 از آن برداشت شد. سنگ مادر به صورت شیب‌دار است و از پایین در حال تبدیل شدن به بنتونیت است. نبود رنگ قرمز در این کانسار نشان‌دهنده این است که میزان اکسید آهن پایین است (شکل ۲).

شش منطقه به طور عمده در ارتباط با فعالیت‌های آتشفشانی سنوزوئیک یافت می‌شود (Hejazi and Ghorbani, 1993).

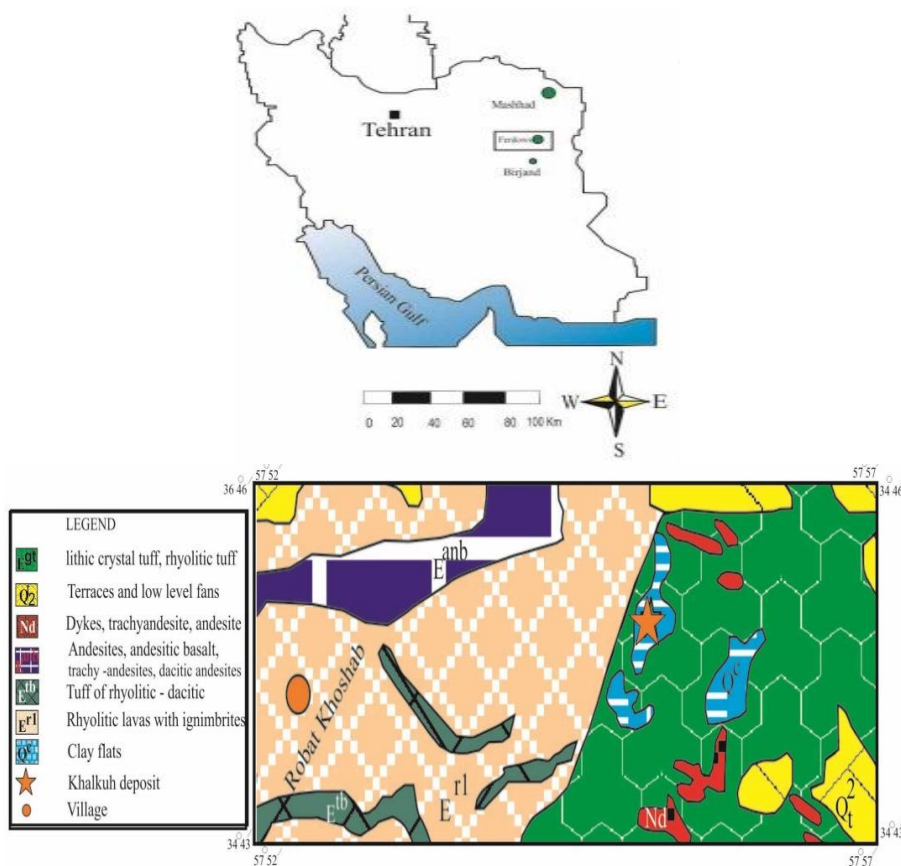
در شرق ایران، ذخایر متعددی در مناطق فردوس و سرایان یافت شده که به طور عمده در ارتباط با سنگ‌های ائوسن زیرین تا بالایی است. Namayandeh (۲۰۱۲) بسیاری از این ذخایر را مورد بررسی قرار داده و کاربرد این بنتونیت‌ها را برای استفاده در صنایع داروسازی ارزیابی نموده است. ذخایر عمده در این مناطق عبارتند از، چاه گلستان، خرمن‌سر، چاه گریک و خالکوه. از سوی دیگر، Namayandeh و همکاران (۲۰۱۳) مطالعات دقیق‌تری بر روی معدن بنتونیت چاه گلستان سرایان انجام داده و تشکیل آن را ناشی از دگرسانی توف ایگنمبریتی در یک لاگون می‌دانند.

کانسار بنتونیت خالکوه یکی از بزرگترین ذخایر بنتونیتی منطقه است که در سال‌های اخیر اکتشاف شده و از ذخایر بارز منطقه به حساب می‌آید. تاکنون مطالعه دقیقی بر روی نحوه شکل‌گیری و ویژگی‌های کانی‌شناختی و زمین‌شیمیایی این کانسار انجام نگرفته است.

به طور کلی، هدف از این پژوهش، بررسی کانی‌شناسی، زمین‌شیمیایی و همچنین، نحوه شکل‌گیری و تکامل معدن بنتونیت خالکوه است.

زمین‌شناسی منطقه

محدوده چهار گوش رباط خوشاب در پهنه ساختاری لوت واقع شده است. منطقه مورد نظر در طول جغرافیایی $57^{\circ}30'$ تا $58^{\circ}00'$ و عرض جغرافیایی $33^{\circ}30'$ تا $34^{\circ}00'$ جای دارد. قسمت اعظم بلوک لوت را سنگ‌های آتشفشانی ترسیری با ترکیب آندزیتی و داسیتی می‌پوشاند. البته



شکل ۱- نقشه ۱:۱۰۰۰۰۰ رباط خوشاب با تغییرات، سازمان زمین‌شناسی کشور (Khalatbari jafari et al., 1999)



شکل ۲- (A) نمایی از معدن خالکوه؛ (B) بنتونیت خاکستری با بافت گرهی؛ (C) تماس بنتونیت خاکستری و سبز کمرنگ؛ (D) نمونه‌های گرفته شده از معدن خالکوه

روش انجام پژوهش

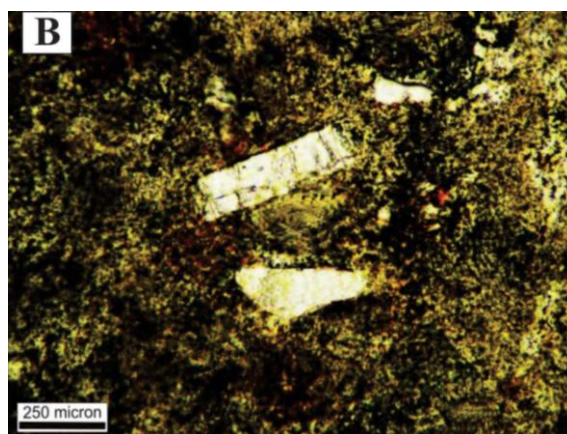
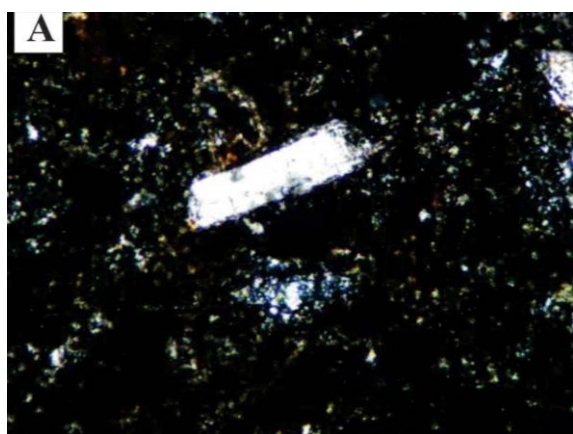
در مرحله بازدید صحرایی، تنها یک سینه کار از این معدن مورد اکتشاف و بهره‌برداری قرار گرفته بود. از این رو تلاش شد تا با نمونه‌برداری سیستماتیک از پایین به بالا، از سه لایه بنتونیتی موجود و سنگ مادر که بر بالای آنها قرار گرفته است بر اساس رنگ، چگالی، درجه سنگ‌شدگی و بافت نمونه‌برداری شود. نمونه‌ها از عمق ۱۵ تا ۲۰ سانتی‌متری برداشته شد تا تأثیر هوازدگی و آلودگی ناشی از اختلاط مواد در حین عملیات خاک‌برداری از سینه کار فعال، به حداقل برسد.

به منظور بررسی ترکیب کانی‌شناسی بنتونیت‌ها، نمونه‌ها برای تجزیه کمی XRD به شرکت مطالعات معدنی زرآزما ارسال گردید. (جدول ۱) در ادامه برای شناسایی عناصر اصلی تشکیل‌دهنده بنتونیت‌ها، نمونه‌ها برای تجزیه شیمیایی XRF به آزمایشگاه شرکت زرآزما و سپس به منظور تجزیه عناصر فرعی و خاکی کمیاب توسط این شرکت برای انجام تجزیه ICP-MS به استرالیا فرستاده شد (جدول ۲). برای شناسایی سنگ مادر، نمونه مورد نظر برای تهیه مقطع نازک به دانشگاه خوارزمی تهران فرستاده و

سپس در آزمایشگاه کانی‌شناسی دانشکده زمین‌شناسی دانشگاه تهران مطالعه و از تمامی آنها عکس گرفته شد (شکل ۳).

پتروگرافی

برای درک بهتر از نوع سنگ‌هایی که در نهایت منجر به تشکیل کانسار بنتونیت شده، مطالعه میکروسکوپی سنگ مادر ضروری است که شرح آن به این صورت است: توف (F.KH.S.4): رنگ این سنگ قهوه‌ای مایل به زرد و دارای خرده‌های فراوان لیتیک است و رنگ آن از قهوه‌ای تا زرد مایل به قهوه‌ای تغییر می‌کند. این سنگ به طور مشخص توسط اکسید آهن پوشیده شده است و پلاژیوکلازها (آلبیت) به طور واضح دیده می‌شود. بافت سنگ بسیار دانه‌ریز بوده به طوری که شاردها که از تشکیل‌دهنده‌های اصلی هستند، به سختی قابل تشخیص است. به نظر می‌رسد سرد شدن سریع و نیز تبلور دوباره شیشه‌ها، منجر به ایجاد چرت در متن سنگ شده باشد. کانی‌های اکسید آهن نیز در متن سنگ دگرسان شده‌اند و دگرسانی کانی‌های فرومنیزین به کانی‌های آهن‌دار لیمونیت و هماتیت مشاهده می‌شود (شکل ۳).



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپی از توف شیشه‌ای معدن بنتونیت خالکوه فردوس با آثار شاردهایی که توسط کلسیت جایگزین شده‌اند.

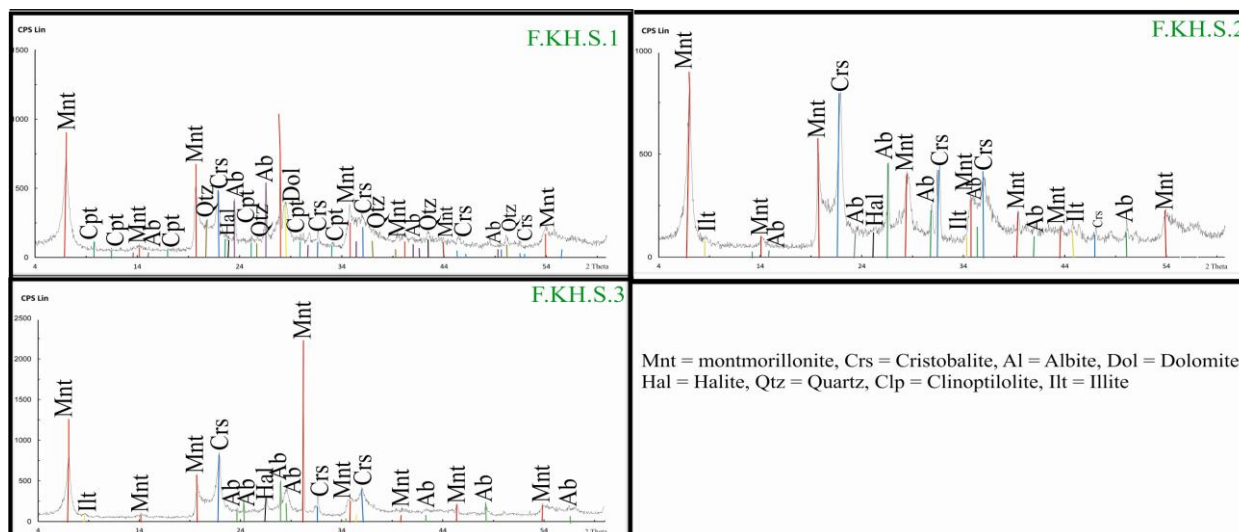
کانی‌شناسی

کریستوبالیت بیش از دیگر کانی‌ها دیده می‌شود. فلدسپار پتاسیم در هیچ یک از نمونه‌ها دیده نمی‌شود و پلاژیوکلاز به صورت آل‌بیت حضور مشخصی دارد. کلسیت نیز در هیچکدام از نمونه‌ها وجود ندارد اما دولومیت به عنوان کانی کربناتی دیده می‌شود. از نکات در خور توجه، حضور هالیت و ایلیت به صورت کمیاب در تمامی نمونه‌ها است که نشان‌دهنده بالا بودن نسبی شوری محیط است.

ژئوشیمی

با توجه به جدول ۲ و تجزیه شیمیایی بنتونیت‌ها و سنگ مادر آنها، از سنگ مادر به سمت لایه پایینی معدن، میزان سیلیس در نمونه‌ها کاهش پیدا کرده است و به نظر می‌رسد که این میزان از تغییر برای تبدیل شیشه آتشفشانی به بنتونیت ضروری است و در مقابل MgO و Al_2O_3 افزایش یافته است. فراوانی فاز سیلیسی نشان‌دهنده حضور OPI-CT (کریستوبالیت) و کوارتز است و در نمونه‌هایی که در تماس با سنگ مادر بوده‌اند (F.K.H.S.3) مقدار این کانی‌های سیلیسی بیشتر است. از سوی دیگر، می‌توان حضور کانی دولومیت را در ارتباط با افزایش میزان منیزیم مرتبط دانست (جدول ۱).

معمول‌ترین کانی اسمکتیت، مونت‌موریلونیت کلسیم‌دار است که در آن، نبود بار لایه‌ای به وسیله آب بین لایه‌ای و کلسیم موازنه می‌شود. مونت‌موریلونیت کلسیمی دارای دو لایه آب در جایگاه بین لایه‌ای و مونت‌موریلونیت سدیمی دارای یک لایه آب است (Murray, 2007). مطالعه انجام شده و نتایج تجزیه XRD آشکار کرد که اسمکتیت دو هشت وجهی (مونت‌موریلونیت) فاز اصلی در همه بنتونیت‌ها است. در نمونه‌های بررسی شده مقدار d_{001} بنتونیت ۱۲ آنگستروم است که نشان می‌دهد مونت‌موریلونیت این منطقه از نوع سدیمی است (شکل ۴). از طرف دیگر، میزان CaO و Na_2O سدیمی و کلسیمی بودن نمونه را مشخص می‌کند که در بررسی زمین‌شیمی میزان Na_2O (۳/۲۶ تا ۳/۳۷) در تمامی نمونه‌ها بیشتر از CaO (۲/۱ تا ۲/۶) بود و تأییدی دیگر بر سدیمی بودن بنتونیت‌ها است. نبود کانی‌های زئولیت از نکات در خور توجه است. به طوری که تنها در یکی از نمونه‌ها کلینوپتیلولیت به صورت فاز فرعی دیده می‌شود. چند شکلی‌های سیلیس به شکل‌های کوارتز، اپال CT و اپال C (کریستوبالیت) حضور دارد که البته



شکل ۴- الگوهای XRD بنتونیت‌های معدن خالکوه

جدول ۱- ترکیب کانی‌شناختی بنتونیت‌های معدن خالکوه بر اساس نتایج XRD

Smc= Smectite, Ilt= Illite, Opl-Crs= Opal- CT and Cristobalite, Hmt= Hematite, Ab= Albite, Or= Orthoclase, Hal= Halite,
 Qtz= Quartz, Cpl= Clinoptilolite, Mg-Cal= Mg-Calcite, Py= Pyrite, An= Anorthite, Kal= Kaolinite
 tr< 5 %, x= 5 % - 10 %, xx= 10 % - 25 %, xxx= 25 % - 50 %, xxxx= 50 % - 80 %, xxxxx> 80%

Samples	Smc 12A	Smc 14A	Ilt	Opl-Crs	Hmt	Ab	Or	Hal	Qtz	Cpl	Dol	Py	An
F.K.H.S. ۱	xxxx	-	-	Xx	-	x	-	tr	X	tr	tr	-	-
F.K.H.S. ۲	xxxx	-	tr	Xxx	-	tr	-	tr	tr	-	tr	-	-
F.K.H.S. ۳	xxxx	-	tr	Xxx	-	tr	-	tr	-	-	-	-	-

جدول ۲- نتایج تجزیه شیمیایی بنتونیت‌ها و سنگ مادر معدن خالکوه با روش XRF و ICP-MS

Element	Sample	F. KH.S.1	F.KH.S.2	F.KH.S.3	F.KH.S.4
SiO ₂	%	63.72	65.59	67.3	72.41
Al ₂ O ₃	%	15.6	14.86	14.15	12.79
Fe ₂ O ₃	%	5.16	3.33	3.22	1.09
MgO	%	3.11	3.4	3.08	0.23
CaO	%	1.2	1.66	1.12	0.88
Na ₂ O	%	3.26	3.27	3.37	2.19
K ₂ O	%	1.18	0.75	0.71	7.2
TiO ₂	%	0.68	0.51	0.48	0.4
P ₂ O ₅	%	0.15	0.12	0.11	0.16
MnO	%	0.02	0.04	0.02	0.01
LOI	%	5.79	6.33	6.26	1.85
Total	%	99.87	99.86	99.82	99.95
Ba	ppm	231	339	490	578
Be	ppm	2.6	1.6	1.8	0.9
Ce	ppm	49.1	57.7	54.9	43.3
Cs	ppm	17.5	16.9	13.7	1.6
La	Ppm	25.8	31.1	29.6	24.8
Nb	ppm	14	14.1	14.5	11.3
Rb	ppm	18.3	13.4	10.8	197
Sc	ppm	11	8	7	2
V	ppm	95	48	43	22
Y	ppm	21.5	23.1	23.6	16.8
Zr	ppm	138	138	140	96
Dy	ppm	3.72	3.89	3.78	2.98
Er	ppm	2.1	2.34	2.33	1.72
Eu	ppm	1.05	0.95	0.89	0.88
Ga	ppm	16.4	15.3	14.4	11.5
Gd	ppm	4.28	4.33	4.25	3.56
Ge	ppm	1.62	1.17	1.13	1.47
Hf	ppm	3.89	4.42	4.2	3.78
Ho	ppm	0.76	0.83	0.79	0.64
Nd	ppm	23.3	25.6	24.6	19
Pr	ppm	5.91	6.73	6.35	5.04
Sm	Ppm	4.42	4.68	4.59	3.62
Ta	ppm	0.12	0.11	0.1	0.99
Tb	ppm	0.67	0.67	0.64	0.56
Tm	ppm	0.19	0.23	0.21	0.31
Yb	ppm	1.75	2.28	2.01	1.44
Lu	ppm	0.18	0.19	0.24	0.28

Pearce *et al.*, Winchester and Floyd, 1977) به تازگی، این نمودارها برای مشخص کردن ترکیب ماگمای اولیه مربوط به بنتونیت‌ها نیز استفاده شده است (Roberts and Merriman, 1990؛ Huff *et al.*, 1993؛ Foreman *et al.*, 2008). به این منظور، در این پژوهش از دو نمودار Nb/Y-Zr/TiO_2 و SiO_2 در برابر Zr/TiO_2 استفاده شد. به غیر از سیلیس، تمامی این عناصر نامتحرک بوده و مقدار آنها طی فرآیند دگرسانی سنگ مادر به بنتونیت تغییر نمی‌کند و با آنها می‌توان نوع ماگمای اولیه را تشخیص داد (Pearce and Cann, 1973؛ Finlow-Bates and Stumpfl, 1981). همان‌طور که در هر دو نمودار شکل ۵ دیده می‌شود، تمامی نمونه‌ها در محدوده ریوداسیتی تا داسیتی قرار می‌گیرد که با توجه به میزان بالای سیلیس و حضور کریستوبالیت و کوارتز می‌توان نوع شیشه به وجود آورنده بنتونیت‌ها را اسیدی تا حد واسط دانست. از آنجا که هر دو نمودار نتیجه یکسانی را ارائه می‌دهد، بر این نکته تأکید می‌شود که سیلیس در حین دگرسانی مهاجرت نکرده و رفتاری شبیه به عناصر نامتحرک نشان داده است. بر اساس نمودار بهنجار شده عناصر خاکی کمیاب نسبت به کندریت نیز می‌توان اسیدی تا حد واسط بودن شیشه را نتیجه گرفت (شکل ۶-A). بر اساس این نمودار، Eu در همه نمودارها بی‌هنجاری منفی نشان می‌دهد. از آنجا که Eu در فلدسپارها جانشین کلسیم می‌شود، بی‌هنجاری منفی نشان‌دهنده پایین بودن کلسیم بوده و به این دلیل است که پلاژیوکلازها از نوع سدیمی هستند و در ساختار شیشه آتشفشانی اسیدی حضور دارند.

عناصر اصلی نیز بر روی نمودار $\text{AFM}=(\text{A}=\text{Al}_2\text{O}_3, \text{F}=\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{M}=\text{MgO})$ رسم شدند. افزایش مقدار Fe_2O_3 و MgO بنتونیت‌ها در

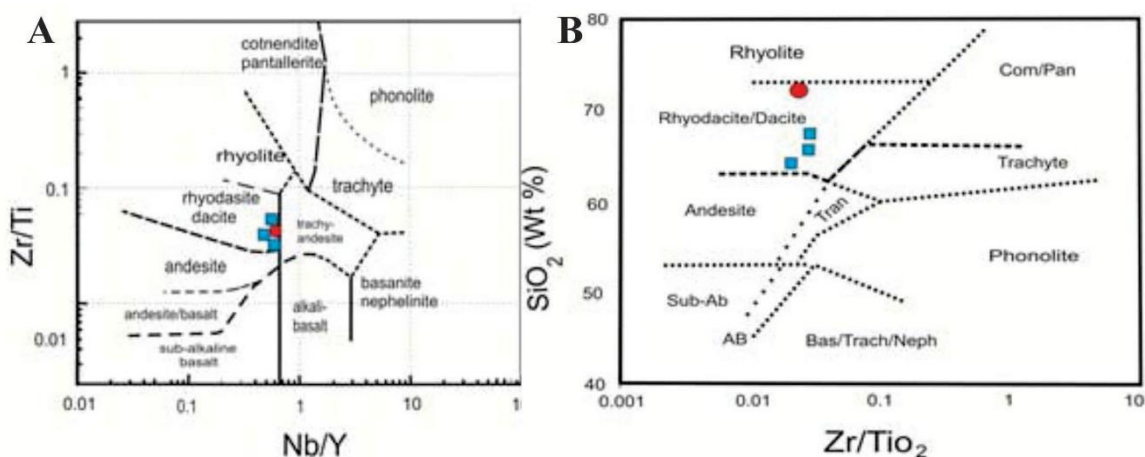
دلیل فراوانی سیلیس متحرک در حین دگرسانی، انحلال‌پذیری بیشتر سیلیس بی‌شکل در مقایسه با سیلیس بلوری و غلظت‌های به نسبت بالای سیلیس در آب‌های زیرزمینی است که سنگ‌های آتشفشانی سیلیسی را زهکشی می‌کند (Yildiz and Kuscu, 2004). مقدار بالای سیلیس در بنتونیت‌های این معدن و شباهت بالای مقدار آن با سنگ مادر نشان می‌دهد که سیلیس در حین دگرسانی مهاجرت نکرده است. از طرف دیگر، میزان K_2O به میزان زیادی در بین نمونه‌ها کاهش پیدا کرده است. Na و K بسیار انحلال‌پذیر هستند و Na در طول آب‌پوشی و انحلال شیشه آزاد می‌شود. به علاوه، یون‌های Na^+ و K^+ که فضای بین لایه‌ای در مونت‌موریلونیت را اشغال می‌کنند به سرعت برای انحلال Ca^{2+} تبادل یونی می‌شوند (Aramaki and Lipman, 1965؛ White and Claassen, 1980؛ Noble, 1967). به طور کلی، بنتونیت‌های مطالعه شده در این معدن غنی‌شدگی مشخصی در مقدار CaO ، Fe_2O_3 و MgO و در میزان K_2O تهی‌شدگی نشان می‌دهد که عدم حضور فلدسپار پتاسیم به همین مسأله بر می‌گردد. در حالی که مقداری از K_2O که در سنگ مادر یافت می‌شود شاید مهاجرت کرده و پاره‌ای از آن نیز در شکل‌گیری ایلیت شرکت داشته باشد. میزان Na_2O تغییر چندانی نکرده که به شرایط آب‌شویی مربوط است. تهی‌شدگی عناصر در بنتونیت به وسیله آب‌شویی در یک سیستم باز و انتقال کمپلکس‌ها و یون‌های محلول انجام می‌شود (Yildiz and Kuscu, 2004).

تفسیر نمودارهای ژئوشیمی: با استفاده از ترکیب عناصر اصلی و فرعی بنتونیت‌ها و سنگ‌های درونگیر و رسم آنها بر روی نمودارهای ژئوشیمیایی می‌توان نوع ماگما و محیط زمین‌ساختی را مشخص کرد

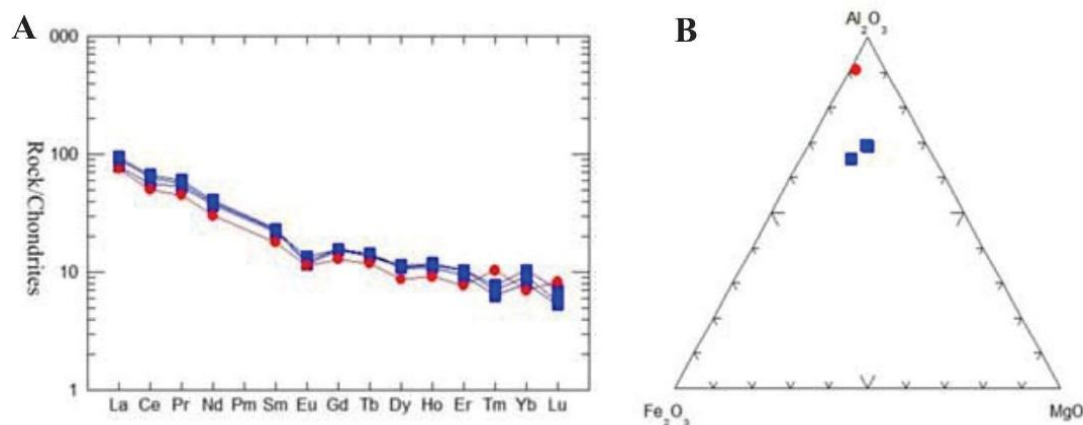
برای تعیین سری ماگمایی از نمودار مثلثی FeO، $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ و MgO و نمودار سیلیس در برابر قلیایی‌ها استفاده می‌شود (Pearce *et al.*, 1984). همان‌طور که ملاحظه می‌شود همه نمونه‌ها در محدوده ساب‌آلکالین قرار گرفته‌اند (شکل ۸-۱). از آنجا که سری ساب‌آلکالین شامل دو سری آهکی-قلیایی و توله‌ایتی می‌شود، برای تفکیک سنگ‌های منطقه از نمودار شکل ۸-۲ استفاده شده است. بر اساس این نمودار تمامی نمونه‌ها در محدوده آهکی-قلیایی قرار می‌گیرد. تنها نمونه F.Kh.S.1 در مرز توله‌ایتی قرار می‌گیرد که شاید به علت درصد بالای آهن آن است.

مقایسه با سنگ مادر در روی نمودار مشخص است (شکل ۶-۲). بالا نبودن مقدار Al باعث شده است که فلدسپارهای قلیایی در این نمونه‌ها با مقادیر بالا حضور نداشته باشد.

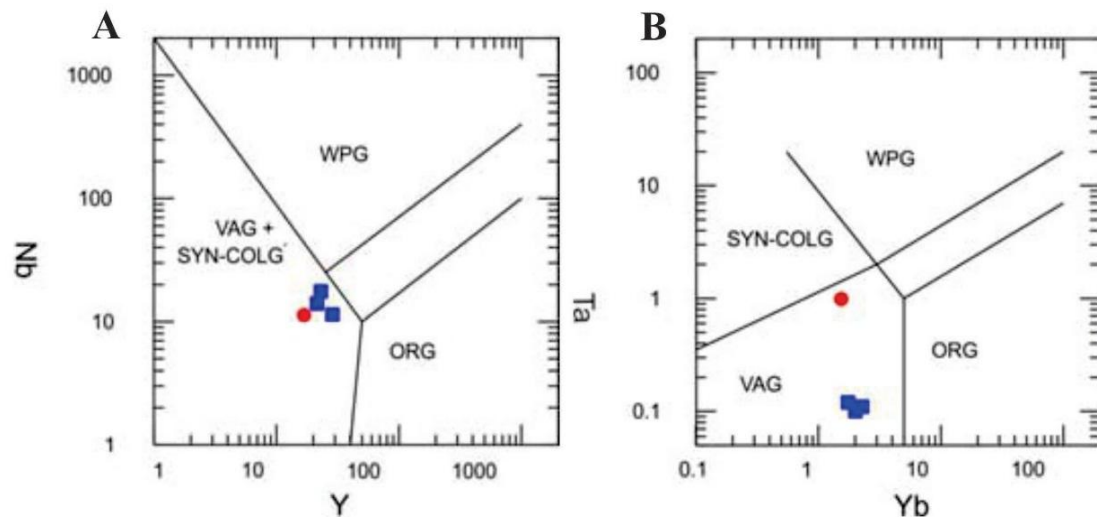
برای تعیین محیط زمین‌ساختی از دو نمودار Ta در برابر Nb و Yb در برابر Y استفاده می‌شود (Irvine and Baragar, 1971). شکل ۷-۱، محیط زمین‌ساختی کمان آتشفشانی و همزمان با برخورد و شکل ۷-۲ محیط زمین‌ساختی کمان آتشفشانی را نشان می‌دهد. به طور کلی، با مقایسه دو نمودار می‌توان محیط زمین‌ساختی کمان آتشفشانی را برای معدن خالکوه پیشنهاد داد.



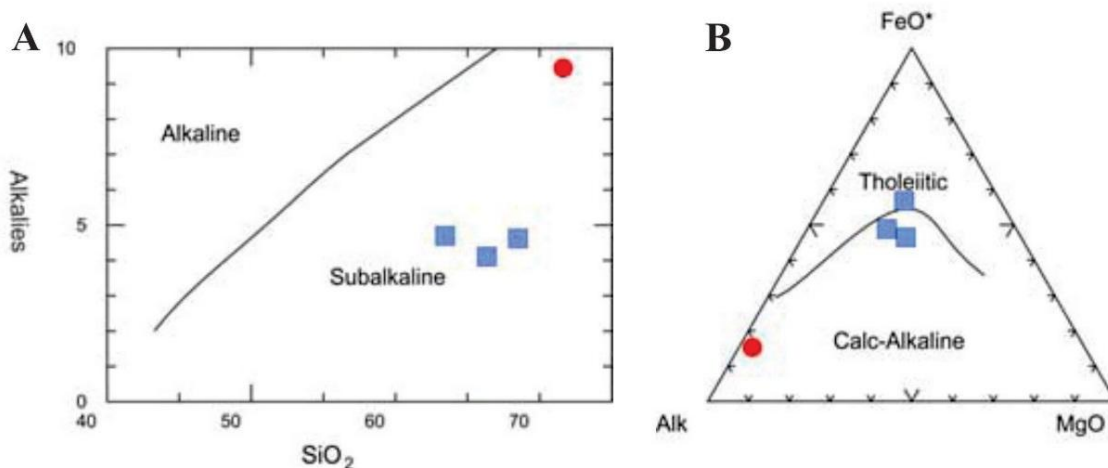
شکل ۵- (A) موقعیت نمونه‌های بنتونیت (مربع) و سنگ مادر (دایره) معدن خالکوه در نمودار Zr/TiO_2 -Nb/Y (B) موقعیت نمونه‌های بنتونیت (مربع) و سنگ دور‌نگیر (دایره) در نمودار SiO_2 در برابر Zr/TiO_2 برای تعیین ماگمای مادر (Winchester and Floyd, 1977).



شکل ۶- (A) نمودار بهنجار شده عناصر خاکی معدن خالکوه نسبت به کندریت؛ (B) نمودار AFM نمونه‌های بنتونیت و سنگ مادر معدن خالکوه



شکل ۷- VAG = گرانیتوئیدهای کمان آتشفشانی، SYN-COLG = گرانیتوئیدهای همزمان با برخورد، WPG = گرانیتوئیدهای درون صفحه‌ایی، ORG = گرانیتوئیدهای حاشیه اقیانوسی. موقعیت نمونه‌های بنتونیت و سنگ مادر معدن خالکوه در محیط‌های زمین‌ساختی در نمودارهای (A) Nb در برابر Y و (B) Ta در برابر Yb (Irvine and Baragar, 1971).



شکل ۸- موقعیت نمونه‌های بنتونیت و سنگ مادر برای تعیین سری ماگمایی معدن خالکوه. (A) نمودار SiO_2 در برابر قلیایی‌ها و (B) مثلث MgO, FeO و قلیایی‌ها (Pearce et al., 1984).

بحث

می‌شود و اگر سیستم بسته باشد، اسیدیته و شوری افزایش پیدا می‌کند. با این وجود، بنتونیت در شرایط شوری و اسیدیته نه چندان بالای سیال منفذی، در مراحل اولیه دگرسانی شکل می‌گیرد. زیرا در شرایطی که نسبت $(Na^+ + K^+) / H^+$ بالا باشد به جای بنتونیت، زئولیت به وجود می‌آید (Yildiz and Kuscu, 2004). بنابراین، با توجه به حضور کانی‌های اسمکتیتی و نبود زئولیت می‌توان

اگر چه همراهی زئولیت با کانسارهای بنتونیت در بسیاری از نقاط دنیا امری متداول است، اما این مطلب را نمی‌توان در معدن خالکوه مشاهده کرد. تنها در یکی از نمونه‌ها و آن هم به مقدار اندک کلینوپتولولیت مشاهده می‌شود. بعد از آب‌پوشی اولیه و تبادل کاتیونی بین فاز سیال و شیشه آتشفشانی، قلیایی‌ها و قلیایی‌های خاکی آزاد

شواهد گرا دیان دمایی بالا در دسترس است، می‌توان این گونه بیان کرد که نرخ جریان سیال حجیم نبوده و باعث نسبت آب به سنگ پایین در منطقه شده است. از این رو، محیط‌های دریایی را نمی‌توان برای محیط تشکیل این کانسار پیشنهاد داد. از طرف دیگر، حضور ژئوپس و لایه‌های استراتیفرم نازک در این کانسار، این نکته را تأیید می‌کند که شاید بنتونیت در یک محیط آبی کم عمق مانند لاگون تشکیل شده باشد. بر همین اساس، می‌توان این گونه بیان نمود که با وجود گرا دیان دمایی بالا و وجود سیستم باز در منطقه، نرخ جریان سیال پایین بوده است و منجر به تشکیل کانسار بنتونیت ناخالص با محتوای کریستوبالیت بالا شده است. بنابراین، از آنجا که ژئولیت در کانسار دیده نمی‌شود، می‌توان گفت که آب‌شویی عناصر قلیایی نسبت به سیلیس بیشتر بوده است و اسیدیته مناسب (نزدیک به ۸) را برای تشکیل کانی اسمکتیتی شکل داده است.

بر اساس شکل ۵، ماگمای مادر نمونه‌ها، ریوداسیتی تا داسیتی است و دارای سیلیس بالا است و اسیدی به شمار می‌آید. این ماگماهای اسیدی، دارای محتوای MgO پایین هستند که ترکیب شیمیایی سنگ مادر نیز این مسأله را تأیید می‌کند. Christidis و همکاران (۱۹۹۵)، Yildiz و Kusu (۲۰۰۷) در مورد منشأ Mg در بنتونیت‌ها بیان کردند که در بیشتر موارد، حتی در نمونه‌های با منشأ ریولیتی، Mg بیشتر از سنگ مادر تأمین و درصد پایینی از آن از آب دریا گرفته می‌شود. بنابراین، همانطور که Christidis (۲۰۰۶) نیز در مورد چنین کانسارهایی بیان کرده است، مقایسه محتوای Mg بنتونیت‌ها (بین ۳/۰۸ تا ۳/۴) و سنگ مادر (۰/۲۳) در معدن خالکوه نشان می‌دهد که Mg از سنگ مادر به ماده معدنی افزایش پیدا کرده است و سنگ مادر نمی‌تواند به تنهایی منشأ

نتیجه گرفت که در هنگام تشکیل کانسار سیستم باز بوده است و قلیایی‌ها شسته شده‌اند.

شاخص اصلی که میزان سیلیس را حین دگرسانی کنترل می‌کند، نرخ جریان سیال است. به گونه‌ای که با افزایش نرخ جریان سیال، ته‌نشینی SiO₂ کاهش می‌یابد و در فاز سیال تجمع پیدا می‌کند و در نهایت اگر سیستم باز باشد، آب‌شویی می‌شود (Christidis and Daux *et al.*, 1997; Warren, 2009). از سوی دیگر، نرخ جریان سیال خود باید به وسیله جریان‌های آذرواری نفوذپذیر و داغ تقویت شود که اگر این اتفاق رخ دهد، باعث چرخش آب و ایجاد جریان‌های همرفتی می‌شود. بنابراین، پس از این که گرا دیان دمایی به بالاترین مقدار خود (مانند آنچه در ابتدای دگرسانی رخ می‌دهد) می‌رسد، باعث رسیدن نرخ جریان سیال به بالاترین مقدار خود می‌شود و در نتیجه می‌تواند سیلیس را از سیستم آب‌شویی کند (Christidis and Warren, 2009). با وجود این، در این معدن، اگرچه کانی‌های ژئولیت مشاهده نمی‌شود؛ اما کریستوبالیت و کوارتز در بین نمونه‌ها حضور دارد و به نظر می‌رسد که سیلیس به خوبی از محیط شسته نشده است. بنابراین، با توجه به مطالب گفته شده، باید نکته‌ای دیگر مورد توجه قرار گیرد که به گرا دیان دمایی مربوط می‌شود و در ارتباط با سازوکار فوران آتشفشان است. به طور کلی، این گرا دیان دمایی بین ۳۵۰ تا ۸۵۰ درجه سانتیگراد تغییر می‌کند (Christidis *et al.*, 1995). بنابراین، نبود برخی از کانی‌ها مانند فلدسپار پتاسیم اتوژنیک و همچنین، سنگ‌شناسی منطقه مورد مطالعه، می‌توان این گونه نتیجه‌گیری کرد که شاید کانسار در دمای بالایی شکل گرفته باشد. شاخص دیگری باید برای توجیه عدم آب‌شویی سیلیس مورد توجه قرار گیرد. به طور کلی، به دلیل آن که فرآیند آب‌شویی در منطقه کامل نشده و از طرف دیگر،

مادر نمونه‌ها ریوداسیتی تا داسیتی و بنابراین، اسیدی است و بی‌هنجاری منفی Eu نیز این نکته را تأیید می‌کند که بنتونیت‌ها در اثر دگرسانی فلدسپارهای قلیایی (آلبیت) به وجود آمده‌اند. از سوی دیگر، حضور آلبیت در بنتونیت‌ها رابطه مستقیم با میزان Al_2O_3 دارد که این مسأله توسط نمودار AFM به اثبات رسید و همان طور که مشاهده می‌شود به دلیل کمبود Al_2O_3 میزان آلبیت در این نمونه‌ها پایین است. معدن خالکوه در محیط زمین‌ساختی کمان آتشفشانی به وجود آمده و سری ماگمایی آن از نوع آهکی-قلیایی است. حضور فلدسپارهای قلیایی نشان‌دهنده تشکیل بنتونیت در دمای پایین است.

با توجه به عدم وجود فلدسپار اتوژنیک، حضور لایه‌های ژپس و عدم آب‌شویی کامل سیلیس، می‌توان نتیجه گرفت که جریان سیال حجیم نبوده است و از این رو نمی‌توان یک محیط زیر دریایی را برای کانسار پیشنهاد داد. با توجه به شدت دگرسانی می‌توان به طور غیر مستقیم در مورد ماهیت سنگ مادر نتیجه‌گیری کرد (Abedini *et al.*, 2011). شواهد زمین‌شناختی و چینه‌شناختی نشان می‌دهد که متلاشی شدن سنگ مادر در یک محیط آبی رخ داده است که با توجه به حضور فراوان لایه‌های ژپس می‌توان برای این کانسار یک لاگون را پیشنهاد داد. به عبارت دیگر، می‌توان گفت که این کانسار به صورت درجا و از دگرسانی توف و خاکستر آتشفشانی در یک محیط دریایی کم عمق حاوی Mg و در اثر فوران جریان‌های آذرآواری در آن به وجود آمده است. از طرف دیگر، ویژگی‌هایی که برای یک کانسار بنتونیت گرمابی در نظر گرفته می‌شود در منطقه دیده نمی‌شود. شواهدی مانند: حضور رگه‌های باریت، بافت استوکورک، سیلیسی شدن و چشمه‌های آب گرم گوگردی که همچنان فعال باشد، نشان‌دهنده این

آن باشد و شاید Mg بیشتر از محیط آبی گرفته شده باشد. بعضی از اسمکتیت‌ها از راه تخریب پلاژیوکلازها شکل می‌گیرند. این امکان وجود دارد که این نوع دگرسانی به صورت تدریجی انجام پذیرد و به موجب آن Mg ممکن است به لایه سطحی شسته شده پلاژیوکلاز وارد شود. مشارکت بالای Mg ممکن است ساختار پلاژیوکلاز را ناپایدار کند که به انحلال آن و شکل‌گیری بنتونیت کمک می‌کند. با این حال، پس از شستشوی Ca و Na، هم آرایی اتمی در واحدهای ساختاری شیشه آتشفشانی تغییر می‌کند (Casey, 1990 and Bunker, 2001) و ممکن است تحمل Mg در ساختار پلاژیوکلاز افزایش یابد. Mg اضافی، سیستم را بیشتر ناپایدار می‌کند و پلاژیوکلاز حل شده و اسمکتیت شکل می‌گیرد (Christidis *et al.*, 1995).

نتیجه‌گیری

پژوهش حاضر نشان داد که معدن بنتونیت خالکوه چینه‌کران (استراتاباند) است. میزان شستشو در این معدن زیاد نبوده؛ به طوری که میزان سیلیس از سنگ مادر به بنتونیت تغییر چندانی نکرده است. با توجه به تجزیه XRD، مونتموریلونیت سدیمی فاز اصلی در همه بنتونیت‌های منطقه است و سیلیس نیز بیشتر به صورت اپال C (کریستوبالیت) و کوارتز دیده می‌شود. عناصر قلیایی بیشتر به صورت آلبیت حضور دارد و اورتوکلاز نیز در هیچ یک از نمونه‌ها دیده نمی‌شود که دلیل آن شستشوی پتاسیم و استفاده از آن در ساختار ایلیت است. نبود کانی‌های زئولیت از دیگر نکات در خور توجه این کانسار است. زیرا فقط یکی از نمونه‌ها به مقدار اندک دارای کمی کانی زئولیت از کلینوپتولیت است. نمودارهای زمین‌شیمیایی نشان داد که ماگمای

آتشفشانی که منجر به شکل‌گیری وسیع خلل و فرج در شیشه آتشفشانی می‌شود و ۳ شسته شدن عناصر شیمیایی مانند: قلیایی‌ها و Ca؛ ج) دگرسانی شیشه آتشفشانی و شکل‌گیری اسمکتیت که به وسیله توزیع مجدد Fe و Mg و گرفتن Mg از لاگون انجام می‌گیرد. توزیع مجدد Si نیز به تهنشینی Opal-CT منجر می‌شود.

سپاسگزاری

پژوهش حاضر در قالب حمایت مالی صندوق حمایت از پژوهشگران کشور (INSF) و بر اساس تفاهم‌نامه ۲۲۶۷۶/ص/۹۰ مورخ ۹۰/۱۱/۲۳ انجام شده است، نگارندگان از مدیریت و همکاران آن مؤسسه تشکر و قدردانی می‌نمایند.

است که منطقه می‌تواند تحت تأثیر سیالات گرمایی قرار بگیرد که همان طور که گفته شد، هیچکدام از این شواهد در کانسار خالکوه دیده نمی‌شود. بنابراین، به طور کلی، می‌توان گفت که شواهدی مانند: بالا بودن مقدار مونت‌موریلونیت، لایه‌ای بودن کانسار، عدم وجود دگرسانی در سنگ دیواره و نبود برخی از کانی‌ها مانند: کائولن و سولفیدها که بیشتر در دگرسانی گرمایی به وجود می‌آید، نشان‌دهنده این است که خاستگاه کانسار از نوع دیاژنتیکی است. مراحل تشکیل این کانسار را می‌توان به سه صورت بیان کرد: الف) قرارگیری جریان‌های آذرآواری در یک لاگون، ب) اختلاط بین آب دریا و شیشه آتشفشانی که این مسأله خود باعث ایجاد این سه مرحله می‌شود: ۱) واکنش شدید بین آب سرد دریا و شیشه داغ، ۲) سرد شدن سریع شیشه

منابع

- Abedini, A., Calagari, A. A. and Akbari, M. (2011) Geochemistry and genesis of Mehredjan bentonite deposit, southeast of Khor, Isfahan province. *Journal of Geopersia* 1(1): 47-58.
- Aghanabati, A. (2003) *Geology of Iran*. Geological Survey of Iran, Tehran (in Persian).
- Allo, W. A. and Murray, H. (2004) Mineralogy, chemistry and potential applications of a white bentonite in San Juan province, Argentina. *Applied Clay Science* 25: 237-243.
- Altaner, S. P and Grim, R. E. (1990) Mineralogy, chemistry and diagenesis of tufts in the Sucker Creek formation (Miocene) eastern Oregon. *Clays and Clay Minerals* 38: 561-572.
- Aramaki, S. and Limpan, P. W. (1965) Possible leaching of nazo during hydration of volcanic glasses. *Proceedings of the Japanese Academy* 41: 467-470.
- Cas, R. A. F. and Wright, J. V. (1988) Volcanic successions: modern and ancient. a geological approach to processes products and successions. *Unwin Hyman* 24: 269-291.
- Casey, W. H. and Bunker, B. (1990) Leaching of mineral and glass surfaces during dissolution. In: *Mineral-water interface geochemistry* (Eds. Hochella, Jr. and While, A. F.) 23: 397-426. Mineral Society, Amsterdam.
- Christidis, G. (2001) Beds in the two Medicine formation (Campanian, Montana), including a new $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age formation and growth of smectites in bentonites: a case study from Kimolos Island, Aegean, Greece. *Clays and Clay Minerals* 49(3): 204-215.
- Christidis, G. (2006) Genesis and compositional heterogeneity of smectites. part III: alteration of basic pyroclastic rocks- a case study from the Troodos ophiolite complex, Cyprus. *American Mineralogist* 91: 685-701
- Christidis, G. and Warren, D. H. (2009) Geologic aspects and genesis of bentonites. *Elements* 5(2): 93-98.

- Christidis, G., Scott, P. and Marcolpos, T. (1995) Origin of the bentonite deposits of eastern Milos, Aegean, Greece: geological, mineralogical and geochemical evidence. *Clays and Clay Minerals* 43(1): 63-77.
- Daux, V., Guy, C., Advocat, T., Crovisier, J. and Stille, P. (1997) Kinetic aspects of basaltic glass dissolution at 90 °C: role of aqueous silicon and aluminium. *Chemical Geology* 142: 109-126
- Elzea, J. and Murray, H. (1990) Variation in the mineralogical, chemical and physical properties of the Cretaceous clay spur bentonite in Wyoming and Montana. *Applied Clay Science* 5: 229-248.
- Finlow-Bates, T. and Stumpfl, E. F. (1981) The behaviour of so-called immobile elements in hydrothermally altered rocks associated with volcanogenic submarine-exhalative ore deposits. *Mineral Deposita* 16: 319-328.
- Foreman, B. Z., Rogers, R. R., Deino, A. L., Wirth K. R. and Thole, J. T. (2008) Geochemical characterization of bentonites. *Cretaceous Research* 29: 373-385.
- Grim, R. E. (1962) *Applied clay mineralogy international Series in earth sciences*. McGraw-Hill Book Co. New York.
- Grim, R. E. and Güven, N. (1978) *Bentonites: geology, mineralogy, properties and uses. developments in sedimentology*, Elsevier.
- Harben, P. W. and Bates, R. L. (1990) *Geology of the nonmetallic. Metal Bulletin Inc. New York*.
- Hartwell, J. M. (1965) The diverse uses of montmorillonite. *Clay Minerals* 6: 111-118.
- Hejazi, M. and Ghorbani, M. (1993) *Bentonite-zeolite. Geological Survey of Iran, Tehran (in Persian)*.
- Huff, W. D., Merriman, R. J., Morgan, D. J. and Roberts, B. (1993) Distribution and tectonic setting of Ordovician K-bentonites in the United Kingdom. *Geological Magazine* 130: 93-100.
- Irvine, T. N. and Baragar, W. R. A. (1971) A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. *Canadian Journal of Earth Science* 8: 523-548.
- Kaufhold, S., Dohrmann, R., Ufer, K. and Meyer, F. M. (2002) Comparison of methods for the quantification of montmorillonite in bentonites. *Applied Clay Science* 22:145-51.
- Khalatbari jafari, M., Babakhani, A., Poshtekuhi, M., Partoazar, H. and Soleimani, S. (1999) *Geological map of Robate KHushab 1:100000, Geological Survey of Iran, Tehran (in Persian)*.
- Murray, H. (2007) *Applied clay mineralogy occurrences, processing and application of kaolines, bentonites, palygorskite and common clays, developments in clay science. 2nd edition, Elsevier, Amsterdam*.
- Namayandeh, A. (2012) *Geochemical and mineralogical studies of some bentonite deposits of Iran with special reference to their pharmaceutical applications. MSc thesis, University of Tehran, Tehran, Iran (in Persian)*.
- Namayandeh, A., Modabberi, S. and Ranjbaran, M. (2013) *Mineralogical and geochemical study of Chah Golestan bentonite mine, Sarayan, southern Khorasan. Advanced Applied Geology Journal of Ahvaz (in Persian)*.
- Noble, D. C. (1967) Sodium, potassium and ferrous iron contents of some secondary hydrated natural silicic glasses. *American Mineralogist* 52: 280-286.
- Patterson, S. H. and Murray. H. (1983) *Clays. In: Industrial minerals and rocks (Ed. Lefond, S. J.) 519-585. Mining Engineers, New York*.
- Pearce, J. A. and Cann, J. R. (1973) Tectonic setting of basic volcanic rocks determined using trace element analyses. *Earth and Planetary Science Letters* 19: 290-300.
- Pearce, J. A., Harris, N. B.W. and Tindle, A. G. (1984) Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. *Journal of Petrology* 25(4):956-983.

- Roberts, B. and Merriman, R. J. (1990) Cambrian and Ordovician metabentonites and their relevance to the origins of associated mud rocks in the northern sector of the lower Paleozoic Welsh marginal basin. *Geological Magazine* 127: 31-43.
- Shirozu, H. (1978) Wall rock alteration of Kuroko deposits. In: *Clays and clay minerals of Japan*. (Eds. Sudo, T. and Shimoda, S.) 127-145. Elsevier, Amsterdam.
- Takagi, T., Koh, S. M., Song, M. S., Itoh, M. and Mog, K. (2005) Geology and properties of the Kawasaki and Dobuyama bentonite deposits of Zao region in northeastern Japan. *Clay Minerals* 40:333-350.
- White, A. F. and Claassen, H. C. (1980) Kinetic model for the short-term dissolution of a rhyolitic glass. *Chemical Geology* 28:91-109.
- Winchester, J. A. and Floyd, P. A. (1977) Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements. *Chemical Geology* 20: 325-343.
- Yildiz, A. and Dumlupinar, I. (2009) Mineralogy and geochemical affinities of bentonites from Kap Ikaya (Eskisehir, western Turkey). *Clay Minerals* 44 :339-360.
- Yildiz, A. and Kuscu, M. (2004) Origin of the Basoren (Kutahya W Turkey) bentonite deposits. *Clay Minerals* 39: 219-231.
- Yildiz, A. and Kuscu, M. (2007) Mineralogy, chemistry and physical properties of bentonites from Basoren, Kutahya, W Antolia, Turkey. *Clay Minerals* 42: 399-414.

