

بررسی انواع ترکیبات آلی و نقش آنها در ته‌نشینی و کانه‌زایی فسفات در کانسار فسفات کوه سفید، رامهرمز

هوشنگ پورکاسب^{1*}، علیرضا زراسوندی¹، زهرا فریدونی¹، بابک مختاری² و ندا میرزایی²

(1) گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

(2) گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

دریافت مقاله: 1394/06/02، پذیرش: 1394/08/18

چکیده

کانسار فسفات کوه سفید در کمربند زاگرس چین‌خورده ساده در شمال‌شرق استان خوزستان، شهرستان رامهرمز واقع است. سازند پاینده با سه بخش بالایی (کانه‌زایی فسفات)، میانی (کانی‌های اکسیدی) و شیل‌های زیرین (مواد آلی همراه کانه‌زایی) میزبان کانه‌زایی است. هدف این پژوهش، بررسی انواع ترکیبات آلی همراه کانه‌زایی فسفات است. بنابراین 12 نمونه از واحدهای فسفات و شیلی برای بررسی‌های کانی‌شناسی، XRD، FTIR و راک ایول برداشت شد. بررسی مقاطع میکروسکوپی نشان داد که اجزای فسفات شامل پلت، ائید، اینتراکلاست، خرده استخوان و میکروفسیل‌هاست. بررسی‌های XRD و FTIR باندهای معدنی - آلی مانند OH، OH کربوکسیلیک، C=O اسیدهای کربوکسیلیک، C≡C آلکین، گروه CH₂، C=C آروماتیک، CH آروماتیک و آلیفاتیک همراه کانه‌زایی را مشخص کردند. کربن‌های آلی و قاره‌ای نیز توسط پیرولیز راک ایول تعیین شدند که نشان داد، کانه‌زایی اغلب منشأ قاره‌ای دارد و بخشی نیز حاصل تخریب مواد آلی توسط میکروارگانیزم‌هاست.

واژه‌های کلیدی: ماده آلی، آپاتیت، فسفات، کوه سفید، سازند پاینده

مقدمه

علت فعالیت‌های باکتریایی ایجاد می‌شوند و آپاتیت‌هایی را با منشأ زیستی تولید می‌کنند (Tzifas et al., 2014). به‌طور کلی فسفریت‌ها رسوباتی با منشأ زیستی هستند که دارای 15% تا 20% P₂O₅ هستند (Boggs, 2009; Tzifas et al., 2014). این رسوبات میزبان برای عناصر نادر خاکی، کمیاب و اکتینیدها مناسب هستند (از تک ظرفیتی تا شش ظرفیتی). با توجه به ساختار بلوری آپاتیت‌ها، بالاترین میزان تمرکز عناصر در آنها دیده می‌شود. ترکیب شیمیایی فسفریت‌ها نیز به شرایط زمان زایش، سنگ‌شناسی و چینه‌شناسی بستگی دارد (Tzifas et al., 2014). شرایط مطلوب برای تبدیل شدن مواد آلی به کانی‌های آپاتیتی، در مجاورت حواشی لایه‌هایی با حداقل اکسیژن در آب‌های عمیق اقیانوس وجود دارد. وجود یک تله جمعی برای انباشتن مقادیر بزرگ پلانکتون‌های فاسد نشده در قسمت‌هایی

فسفات‌زایی به‌صورت اولیه در نهشته‌های متعدد فسفریتی در جهان به تخریب مواد آلی در اثر فعالیت میکروبی در رسوبات مرتبط است و تمرکز فسفر هم‌زمان با نهشت رسوبات از طریق فعالیت‌های میکروبی و یا طی مسیر زمین‌شیمیایی زیستی اتفاق می‌افتد، از این‌رو نقش ترکیبات آلی در نهشت فسفات و یا حمل و آزاد شدن آن تحت تأثیر گروه‌های میکروبی، همواره در خور توجه بوده است (Glenn et al., 1994). در حوزه‌های دریایی زمانی که جریان‌های فراچاهندگی اقیانوسی محدود است، امکان توسعه نهشته‌های فسفات در خارج سلول‌های میکروبی و همچنین ساختارهای سلولی باکتریایی که توسط جذب باکتری‌ها تشکیل شده‌اند، بسیار است (Stamatakis, 2004). اخیراً بیان شده است که فسفریت‌ها در حقیقت مواد بیولوژیکی هستند که به

(Stamatakis, 2004). بررسی‌های انجام شده روی باکتری‌های فسیل در چندین نهشته فسفریتی ژاپن و هند نشان داد که نقش باکتری‌ها در جذب فسفر از آب دریا و نهشت کانی‌های فسفات از جمله آپاتیت اهمیت فراوان دارد (Rao and Lamboy, 1999; Ogiyara, 1996). بررسی نهشته‌های فسفات کانادا (تاقدیس آلاسکا) نیز نشان می‌دهد که کانه‌زایی فسفات به جلبک‌های سبز مرتبط است و فسفات‌زایی ناشی از فرآیندهای زیستی و زمین‌شیمیایی بوده است (Cohen et al., 2011). فسفات‌های جنوب افریقا، پرو-شیلی و کالیفرنیا در رسوبات دیاتومه‌دار غنی از مواد آلی نهشته شده است (Veeh et al., 1973; Birch, 1979; Schuffert et al., 1994). پژوهش‌های انجام شده روی نهشته‌های فسفات، O'Brineet (1981) پیشنهاد می‌کند که باکتری‌ها و مواد آلی احتمالاً نقشی مهم در جذب فسفر بازی می‌کنند. بررسی‌های جدید هم رابطه نزدیک میان فعالیت‌های باکتریایی و چرخه‌های بیوشیمیایی فسفر را نشان می‌دهند (Hiatt et al., 2015). هدف این پژوهش، بررسی انواع ترکیبات آلی و نقش آنها در چگونگی ته‌نشینی و کانه‌زایی فسفات در کانسار کوه سفید است که در این راستا از آنالیزهای پراش پرتو X (XRD) برای بررسی‌های کانی‌شناسی، FTIR برای بررسی ماهیت گروه‌های عاملی مواد آلی و پیرولیز راک ایول برای تعیین کربن آلی و قاره‌ای استفاده شد.

روش مطالعه

در بررسی‌های صحرائی و بازدیدهای زمین‌شناسی، 12 نمونه از واحدهای فسفات و شیلی (سنگ میزبان) کانسار فسفات کوه سفید برداشت شد. پس از بررسی‌های اولیه تعداد 10 نمونه برای بررسی سنگ‌نگاری انتخاب شد و مقاطع میکروسکوپی و صیقلی در کارگاه مقطع‌گیری دانشگاه شهید چمران اهواز تهیه شد. نمونه‌هایی از فسفریت‌های مورد بررسی برای تعیین ترکیب کانی‌شناسی توسط شرکت کانساران بینالود تهران مورد آنالیز پراش اشعه X قرار گرفتند. پیرولیز راک ایول نیز برای تعیین کربن آلی و قاره‌ای در آزمایشگاه نفت گروه زمین‌شناسی

که آب کمترین عمق را دارد، خیلی مؤثر است. بنابراین، احتمال این وجود دارد مناطقی که حد بالای لایه با حداقل میزان اکسیژن در آنها بسیار به سطح نزدیک است، مناسبترین مناطق تشکیل فسفات هستند (Slansky, 2003)، در این حالت غلظت بالای فسفات نیز در آب‌های حوضه‌های بدون اکسیژن دیده می‌شود. لایه‌های فسفات در یال شمالی تاقدیس کوه سفید به صورت عدسی‌شکل با ضخامت حداکثر 1/5 و عرض 15 متر دیده می‌شود و سنگ میزبان آن شیلی سیاه‌رنگ است که در اثر هوازدگی تغییر رنگ داده است. سازند پایده به‌عنوان میزبان نهشته‌های فسفاتی، از شیل‌های خاکستری، لایه‌های نازک آهک‌های چرت‌دار و مارنی و شیل تشکیل شده و متعلق به دوره‌های کرتاسه بالایی تا پالئوسن است. در مقطع نوع ضخامت بین 300 تا 500 متر دارد و بر اساس حضور فسیل‌های شاخص مثل گلوبروتالیا، هانتکینا سن آن به ائوسن میانی نسبت داده می‌شود. همچنین، سازند پایده علاوه بر حضور فسفات، غنی از مواد آلی است (Damiri, 2011). می‌توان گفت که این سازند به علت وجود روزن بران پلانکتونی غنی از مواد آلی، به‌عنوان سنگ منشأ هیدروکربنی به‌شمار می‌آید (Daneshian et al., 2012). حفره‌های روزن بران از جمله فرامینفرا مراکز اصلی فسفات‌زایی هستند، درون این حفرات فضاهای مناسبی وجود دارد که ناشی از تخریب و پوسیدگی مواد آلی، فرآیندهای بازنهشت و انتقال است که آپاتیت در این حفره‌ها نهشت می‌یابد (Stamatakis, 2004). فسفات یا فسفریت‌ها معمولاً با گل سنگ‌های غنی از مواد آلی که توانایی سنگ‌هایی با خاستگاه هیدروکربنی را دارند، همراهند و همچنین فسفر از فازهای غیرآلی در رسوبات دریایی آزاد و توسط تغییرات شرایط اکسایش - کاهش کنترل می‌شود. با توجه به آثار فراوان حضور بقایای مواد آلی به‌همراه خرده‌های استخوانی، پلت‌های مدفوعی و حضور باکتری‌ها در محیط، محققان پیشنهاد می‌کنند که جریان‌های فراچاهندگی نقشی عمده در فسفات‌زایی ندارند؛ اما در فرآیند بازیابی فسفر از موجودات مرده مانند ماهی‌ها و دیگر مهره‌داران دریایی مؤثر هستند (O'Brineet al., 1981; Porter and Robbins, 1981; Sheldon, 1987; Ogiyara, 1999; Stamatakis and Koukouzas, 2001).

دانشگاه چمران اهواز روی نمونه‌های کانسار فسفات کوه سفید انجام شد. همچنین برای تکمیل این بررسی‌ها و انجام آنالیز طیف سنج مادون قرمز برای بررسی ترکیبات آلی، این نمونه‌ها به آزمایشگاه شیمی آلی، گروه شیمی دانشگاه شهید چمران اهواز فرستاده شد. طیف‌سنجی مادون قرمز یکی از روش‌های معمول است که از سال‌ها پیش برای تجزیه و شناسایی پلیمرها مورد استفاده قرار گرفته است. بسامد تشعشع الکترومغناطیس در ناحیه مادون قرمز مطابق با بسامد ارتعاش طبیعی اتم‌های یک پیوند است و پس از جذب امواج مادون قرمز در یک مولکول، باعث ایجاد یک دسته حرکات ارتعاشی در آن می‌شود که اساس و مبنای طیف‌سنجی مادون قرمز را تشکیل می‌دهد. برهم‌کنش تابش مادون قرمز با یک نمونه باعث تغییر انرژی ارتعاشی پیوند در مولکول‌های آن می‌شود و روشی مناسب برای شناسایی گروه‌های عاملی و ساختار مولکولی است. ویژگی FTIR این است که تمام طول موج‌های ناحیه طیفی مورد نظر در یک زمان به نمونه تایید می‌شود؛ در حالی که در روش‌های پاشنده تنها بخش کوچکی از طول موج‌ها در یک زمان به نمونه می‌رسند. بنابراین سرعت، قدرت تفکیک و نسبت سیگنال به نویز در روش تبدیل فوریه برتری قابل ملاحظه‌ای نسبت به روش معمولی IR دارد. برخی اطلاعاتی که می‌توان از FTIR به‌دست آورد شامل مواردی مانند شناسایی کیفی و کمی ترکیبات آلی حاوی نانوذرات، تعیین نوع گروه عاملی و پیوندهای موجود در مولکول‌های آن است (Pavia et al., 2002). آنالیز طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه در این پژوهش برای توصیف ترکیبات آلی از طریق اندازه‌گیری میزان انرژی جذب شده توسط مولکول‌هایی که حالت‌های ارتعاشی متفاوتی را انتقال می‌دهند، مورد استفاده قرار گرفت (Guido et al., 2012).

بحث و بررسی

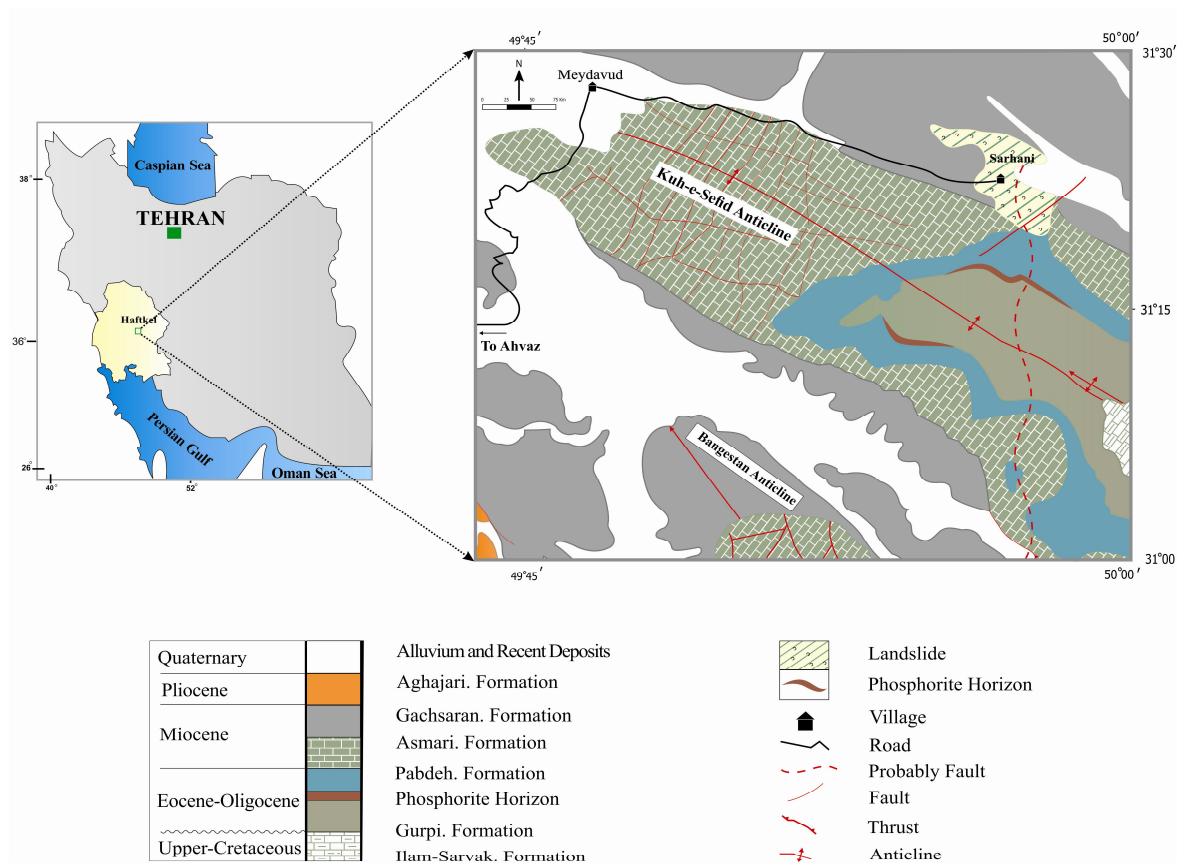
زمین‌شناسی

نهشته‌های فسفات‌دار در طول دوران زمین‌شناسی دیده شده‌اند، زاگرس در زمان نسبتاً طولانی بین تریاس تا اواخر پلیوسن حوضه رسوبی دریایی تشکیل داده است که سبب انباشتگی توده

ضخیم رسوبات شده است، در طی این زمان حرکات خشکی‌زایی سبب بالا و پایین رفتن این حوضه رسوبی و در نتیجه به‌وجود آمدن نودهای چینه‌شناسی در بعضی مقاطع زمانی شده است که این ناپیوستگی‌ها مناسبترین محل برای نهشت فسفات بوده‌اند (Kamaee, 2009). رسوب‌گذاری فسفات پالئوژن در ایران در کوه‌های زاگرس صورت گرفته است. پراکندگی جغرافیایی این فسفریت‌ها در زاگرس به صورتی است که بیشترین تمرکز آن در منطقه رامهرمز - دوگنبدان است. افق‌های فسفات‌یاد شده در مجموع 7 افق به شکل نواری به طول تقریبی 400 کیلومتر و عرض 100 کیلومتر در کوه‌های زاگرس قرار دارد که از شمال به‌بهبان شروع و تا بندر کنگان تداوم یافته‌اند، اولین دوره فسفات‌زایی پالئوژن در پالئوسن در جنوب شرقی نوار یاد شده، رخ داده و حداکثر ضخامت لایه فسفات‌دار 2/1 متر و حداکثر عیار P_2O_5 9/6 درصد است. (Namadmalian et al., 1998). افق فسفریت کوه سفید در جنوب غرب کشور (بال شمال شرق تاقدیس کوه سفید) در فاصله 170 کیلومتری شرق اهواز، 30 کیلومتری شمال شرق شهرستان رامهرمز و در نزدیکی روستای سرهانی قرار گرفته است. به لحاظ موقعیت جغرافیایی در عرض جغرافیایی $31^{\circ} 21' 04''$ و طول جغرافیایی $49^{\circ} 58' 03''$ قرار گرفته است. از نظر زمین‌ساختی نیز در بخش زاگرس چین خورده ساده میان تاقدیس بنگستان (در جنوب) و کوه سیاه (در شمال)، در قسمت فرسایش یافته تاقدیس کوه سفید قرار گرفته است (شکل 1). به لحاظ چینه‌شناسی، سازند پابده روی سازند گورپی و زیر سازند آسماری با آهک‌های توده‌ای و ضخیم لایه جای گرفته است و جوانترین سازند منطقه مورد بررسی نیز گچساران است که با ناپیوستگی روی سازند آسماری قرار می‌گیرد. توالی چینه‌شناسی افق فسفات کوه سفید به صورت شماتیک نشان داده شده است (شکل 2). سازندهای رخنمون‌دار تاقدیس کوه سفید در منطقه از قدیم به جدید گورپی، پابده، آسماری و گچساران هستند (شکل 3-A)، تاقدیس کوه سفید با روند عمومی 120° - 130° (شمال غرب - جنوب شرق)، 80 کیلومتر طول و 9 کیلومتر عرض دارد که به سمت میداود دارای پلانچ است. شواهد صحرایی

پالئوسن - الیگوسن است (شکل 3-C). شواهد صحرائی و بررسی‌های پیشین فسفات‌زایی در حوضه رسوبی زاگرس مرتبط با ناپیوستگی‌های رسوبی ناشی از پیش‌روی و پس‌روی آب دریای قدیمی را نشان می‌دهند که پس از نهشت، تحت تأثیر فرآیندهای زمین‌ساختی و ریخت‌شناسی قرار گرفته است. حوضه ساختاری زاگرس در زمان کرتاسه - ترشیری دارای رخداد‌های فسفات‌ها ضروری بوده است که به صورت میان‌لایه‌ای در سازندهای پابده و گورپی جای گرفته‌اند (Damiri, 2011).

بیانگر آن است که این تاقدیس، تاقدیسی ساده با مقطع استوانه‌ای است و به‌نظر می‌رسد سطح محوری آن نزدیک به قائم باشد. زیر اثر گسل‌هایی که به صورت عرضی تاقدیس را بریده‌اند، خمش‌های جزئی در محل تاقدیس به وجود آمده است؛ به صورتی که در منطقه سرهانی باعث رخنمون سازند پابده به عنوان میزبان کانه‌زایی و به تبع آن عدسی‌های فسفات‌ها شده است (شکل 3-B)، سازند پابده همچنین در بردارنده توالی کربناته و مارنی و شیلی حاوی نهشته‌های فسفریتی در زمان



شکل 1. موقعیت جغرافیایی و نقشه زمین‌شناسی کانسار کوه سفید (با تغییرات از دمیری (Damiri, 2011))

Fig. 1. Geographic location and Geological map of the Kuh-e-Sefid ore deposit (modified after Damiri, 2011)

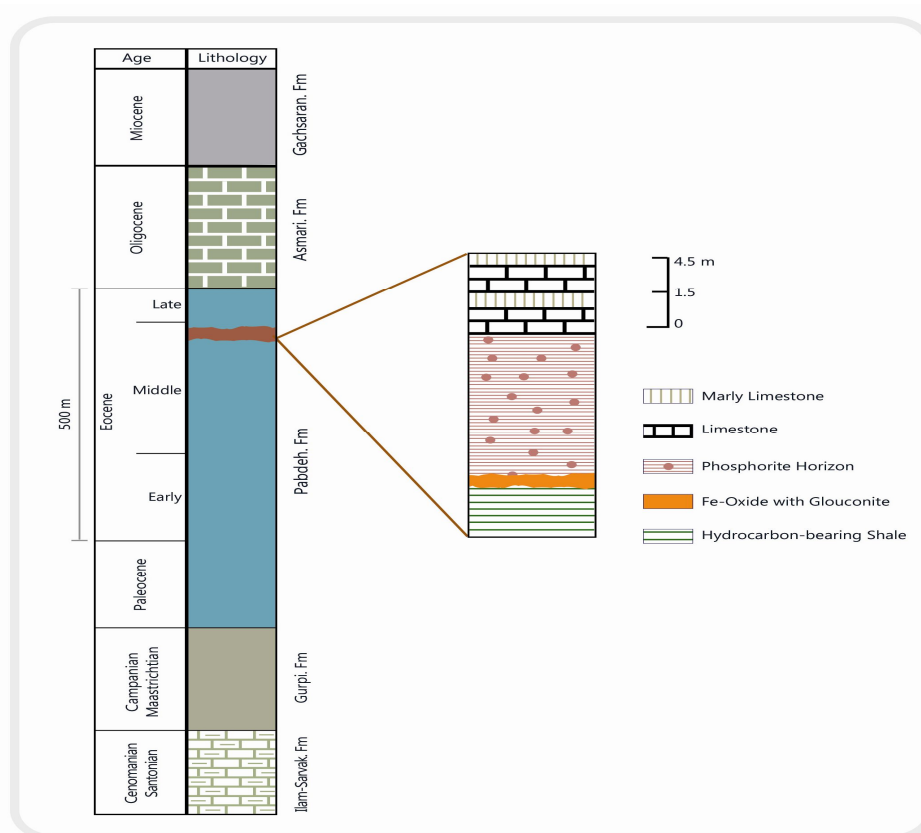
پتروگرافی

واکنش سولفید با مولکول‌های آلی زیر عنوان سولفیدزایی اولیه مواد ارگانیکی به عنوان عامل مؤثر در محافظت مواد آلی اتفاق می‌افتد (Tribouillard et al., 2010). فراوانی کانی فلئور آپاتیت در کانسار، نشانه شرایط احیایی است و تشکیل لایه آپاتیت در بخش خارجی تعدادی از پلوئیدهای فسفات‌های ناشی از

در بررسی پتروگرافی کانسار فسفات کوه سفید، اجزای فسفاتی همچون پلت، اینتراکلاست و قطعات استخوان‌ماهی و میکروفسیل‌ها، اکسید آهن و گلوکونیت قابل تشخیص هستند و نیز بافت غالب مقاطع از وکستون تا پکستون تغییر کرده است.

شکل منفرد طی فرآیند جانشینی در فضاهاى خالى و یا به‌صورت درجا تشکیل شده است، نهشت گلوکونیت مربوط به ته‌نشست جزئى آهن فریکه و فسفات و پیریت و پس از آن نهشت دولومیت در سطح پیش‌رونده عمیق‌تر است و به کاهش میکروبی سولفات نیز مرتبط می‌شود. حضور این کانی بیانگر محیط پرانرژی، کم‌عمق و اکسیدان است (شکل A-4، B، E و F). ائیدهای فسفات با هسته خرده استخوانی و تعدادی که از حاشیه آباتیتی شده‌اند نیز دیده شدند (شکل F-4)، پلت و ائیدهای فسفات‌شده خود نشان از محیط پرانرژی، کم‌عمق و جریان‌های رفت و برگشتی آب دارند. ائیدهای هم‌مرکز نشان از نهشت و تدفین و جابه‌جایی چندمرحله‌ای در طول دوران‌های طولانی دارند و از سوی دیگر، پلت‌های مرکب تکرار جابه‌جایی و تشکیل پوشش‌های چندگانه فسفات در اطراف آن را نشان می‌دهند (Damiri, 2011).

تغییرات شرایط اکسایش - کاهش است (Scopelliti et al., 2010). بررسی‌های میکروسکوپی بیانگر آن است که پلت‌ها فراونترین جزء فسفات هستند و در قسمت‌هایی به‌وضوح آباتیتی شده‌اند که در شکل A-4 و B دیده می‌شود، اجزای فسفات در مقاطع زردرنگ تا قهوه‌ای روشن هستند. شکل C-4 و D مواد بیتومینه آلی را نشان می‌دهند که به‌صورت نواری در زمینه فسفات قرار گرفته‌اند و در نور طبیعی به رنگ قهوه‌ای دیده می‌شوند، بخش‌های تیره‌تر زمینه به حضور مواد آلی و اکسید آهن مربوط می‌شود (Jarvis, 1980). به‌طور کلی مواد بیتومینه آلی هم در زمینه سیمان سنگ و هم در مواد فسفات وجود دارند، عموماً تمرکز مواد آلی در محیط‌های دریایی به محتوای فراوان تولیدات زیستی و نوسانات کربن آلی ارتباط دارد (Soudry et al., 2002). گلوکونیت نیز با رنگ سبز (هم در نور طبیعی و هم در نور پلاریزه)، پراکنده، بی‌شکل در زمینه دیده می‌شود و در قسمت‌هایی نیز در حال تجزیه است (شکل E-4) که یا به

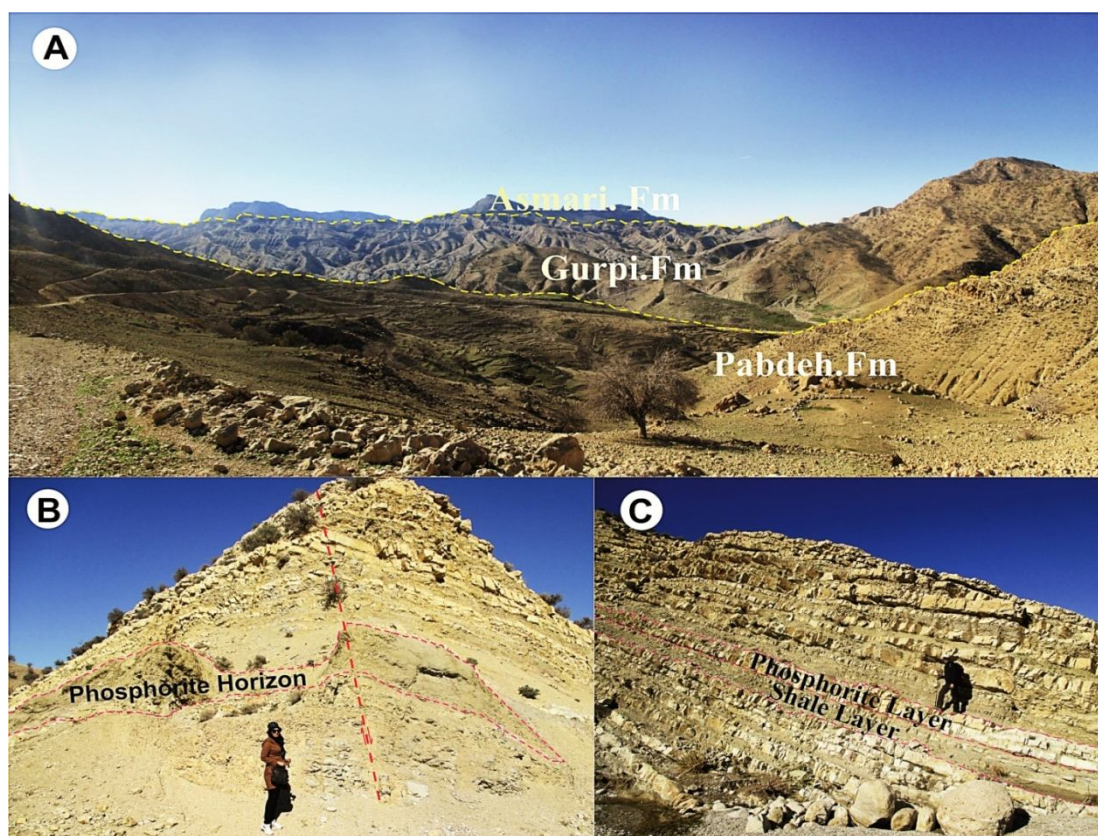


شکل 2. ستون چینه‌شناسی افق فسفات کوه‌سفید (با تغییرات از دمیری (Damiri, 2011))

Fig. 2. Stratigraphy column of the Kuh-e-Sefid phosphate horizon (modified after Damiri, 2011)

دیاژنز در طول تشکیل فسفریت را نشان می‌دهد (Awadalla, 2010) بالاترین میزان پیریت‌های فرامبوئیدال در رسوبات پلاژیک غنی از ماده آلی تمرکز دارند (Fazio et al., 2007). نتایج حاصل از آنالیز پراش اشعه X (XRD) و طیف‌های آن نیز نشان می‌دهد، کلسیت به‌عنوان یکی از اجزای غیرفسفات (شکل A-5 و B) و همچنین کانی فسفات (فلونور آپاتیت) (شکل 5-5) در کانسار کوه‌سفید، تشکیل دهنده‌های اصلی هستند؛ در حالی که سازنده‌های فرعی کانی موتموریونیت و کوارتز هستند (شکل 5-4, A, B, D و E) که شرایط کاهش

حضور پلت و ائید در کنار هم، در سنگ‌های کربناته شیلی رسوب‌گذاری در محیط ساحلی تا کم‌عمق را نشان می‌دهد. آپاتیت به شکل اتوژنیک در منطقه ته‌نشین شده است. معمولاً نهشت آپاتیت زیر اثر فعالیت‌های باکتریایی است و خاستگاه زیستی دارد که البته میزان فسفات محلول در شرایط کم اکسیژن و فعالیت باکتری‌ها، افزایش می‌یابد و محصول عمده دیاژنز مواد آلی هستند (Soudry et al., 2002). پیریت‌های فرامبوئیدال به شکل پرکننده منافذ دانه‌های فسفات و یا میکروفسیل‌های کلسیتی دیده شد (شکل 4-4, A, B, D و E) که شرایط کاهش



شکل 3. تصاویر صحرایی نشان می‌دهند، A: نمای کلی منطقه مورد بررسی (دید به سمت جنوب)، B: نمایی از ایستگاه‌های نمونه‌برداری و افق فسفریتی کوه‌سفید به‌همراه گسل امتدادی (دید به سمت شمال) و C: میان لایه‌های شیلی سازند پابده

Fig. 3. Field photographs showing A: South total view of the studied area, B: North view of sampling stations and Kuh-e-Sefid phosphorite horizon with transform fault, and C: interbedded of Pabdeh formation shales

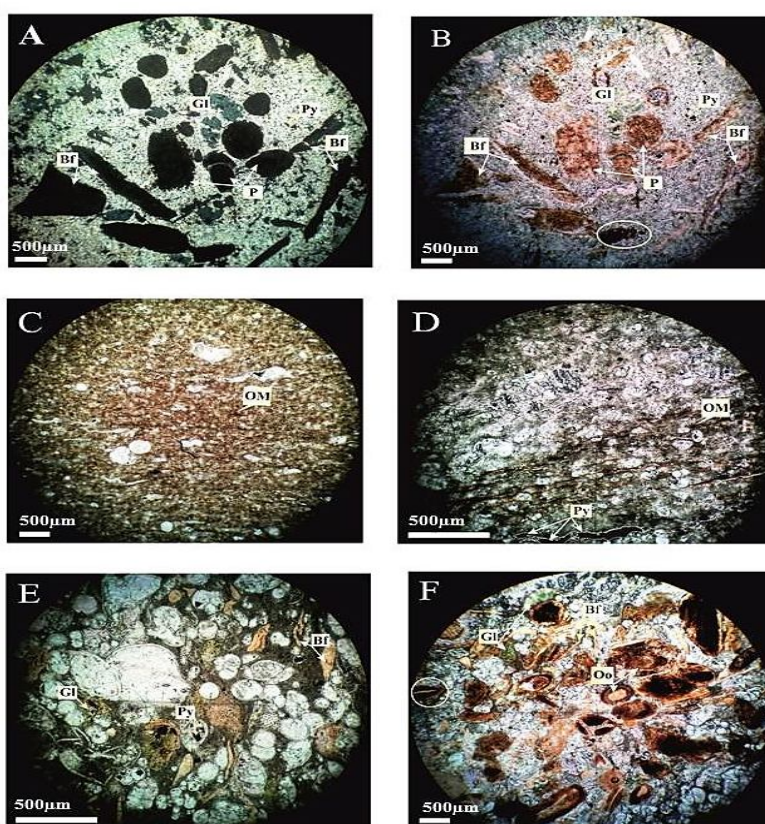
می‌گیرد. تقریباً تمامی ترکیباتی که پیوند کووالانسی دارند، اعم از آلی یا معدنی، بسامدهای متفاوتی از پرتو الکترومغناطیس را در ناحیه مادون قرمز طیف جذب می‌کنند.

شناسایی گروه‌های عاملی مواد آلی

طیف‌سنجی مادون قرمز براساس جذب تابش و بررسی جهش‌های ارتعاشی مولکول‌ها و یون‌های چند اتمی صورت

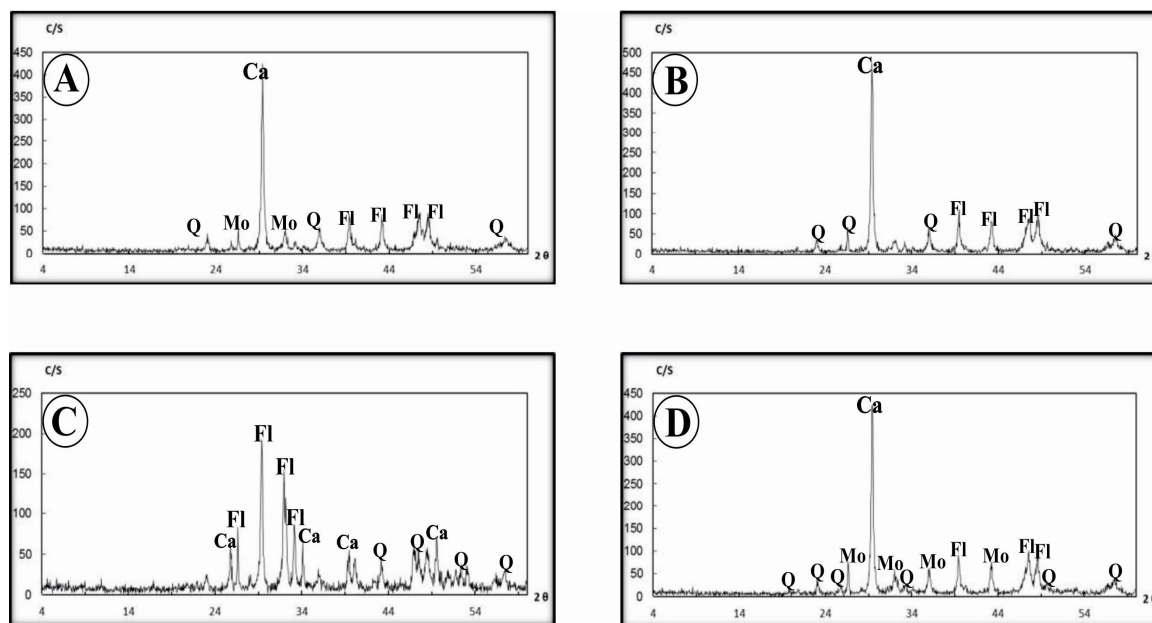
هیچ‌گاه دو مولکول مختلف، طیف مادون قرمز یکسانی نخواهند داشت. بنابراین، طیف مادون قرمز را می‌توان مانند اثر انگشت در انسان، برای شناسایی مولکولها به کار گرفت، کاربرد دیگر طیف مادون قرمز این است که طیف یادشده اطلاعاتی درباره ساختمان یک مولکول می‌دهد. جذبه‌های مربوط به هر پیوند در بخش کوچکی از ناحیه ارتعاشی مادون قرمز یافت می‌شوند (Pavia et al, 1987).

ناحیه مادون قرمز طیف مغناطیسی دارای طول موجی بلندتر از طول موج نور مرئی و کوتاهتر از طول موج مایکروویو است و از آنجایی که هر پیوند دارای بسامد ارتعاشی خاصی است و نیز چون یک پیوند به‌خصوص در دو مولکول مختلف و در دو محیط متفاوت قرار داشته است، بنابراین، هیچ‌گاه دو مولکول با ساختمانهای متفاوت جذب مادون قرمز نمی‌شوند یا به‌عبارت بهتر، طیف مادون قرمز مشابهی نمی‌دهند. البته ممکن است بعضی از بسامدهای جذب شده در دو مولکول مشابه باشند؛ اما



شکل 4. تصاویر میکروسکوپی کانسار کوه‌سفید نشان می‌دهد، A: اجزای فسفات با بافت پکستونی (پلاریزه)، B: بیضی پلت فسفات را نشان می‌دهد (شکل A در نور طبیعی)، C: مواد آلی در زمینه شیل (رنگ تیره مربوط به کانه‌زایی مواد آلی و پیریت و اکسیدهای آهن است)، D: لایه‌های نازک مواد آلی در زمینه فسفات و رگه پیریتی که با خط‌چین مشخص شده است، E: بیوزون فسفات با میکروفسیل‌های فراوان فرامینیفر که در بخشهایی، حجرات آنها توسط کلسیت یا آپاتیت و پیریت پر شده است و F: دایره ائیدی را با هسته خرده استخوان (میان‌بار ارگانیکی) را نشان می‌دهد. (P= پلت، Gl= گلوکونیت، Py= پیریت، Bf= خرده‌های استخوانی، OM= مواد آلی، Oo= ائید) (Whitney and Evans, 2010)

Fig. 4. Photomicrographs of Kuh-e-Sefid ore deposit showing, A: Phosphate components with packstone texture (XPL), B: oval shows phosphatic pellet (Fig A in PPL), C: Organic material in shale matrix (The dark colour of the mineralized is attributed to disseminated organic matter, pyrite and iron oxide), D: Thin layers of organic materials in the field of phosphate and pyrite veins that it has been found with dashed line, E: Phosphate biozone with abundant microfossils of foraminifera in some part, their tests filled by calcite or apatite and pyrite, and F: sphere shows the ooid with core of bone fragment (organic inclusions). (P= pellet, Gl= Glauconite, Py=pyrite, Bf=bone fragments, OM= Organic material, Oo= ooid) (Whitney and Evans, 2010)



شکل 5. طیف‌های آنالیز XRD نمونه‌های کانسار کوه‌سفید مربوط به A: طیف آنالیز پراش اشعه X نمونه فسفات، B: طیف مرتبط با شیل هیدروکربن‌دار حاوی فسفات، C: طیف آنالیز پراش اشعه X لایه فسفات همراه با آغستگی شیل هیدروکربنی و D: طیف لایه فسفات (Ca=کلسیت، Fl=فلوئورآپاتیت، Mo=مونتموریونیت، Q=کوارتز) (Whitney and Evans, 2010)

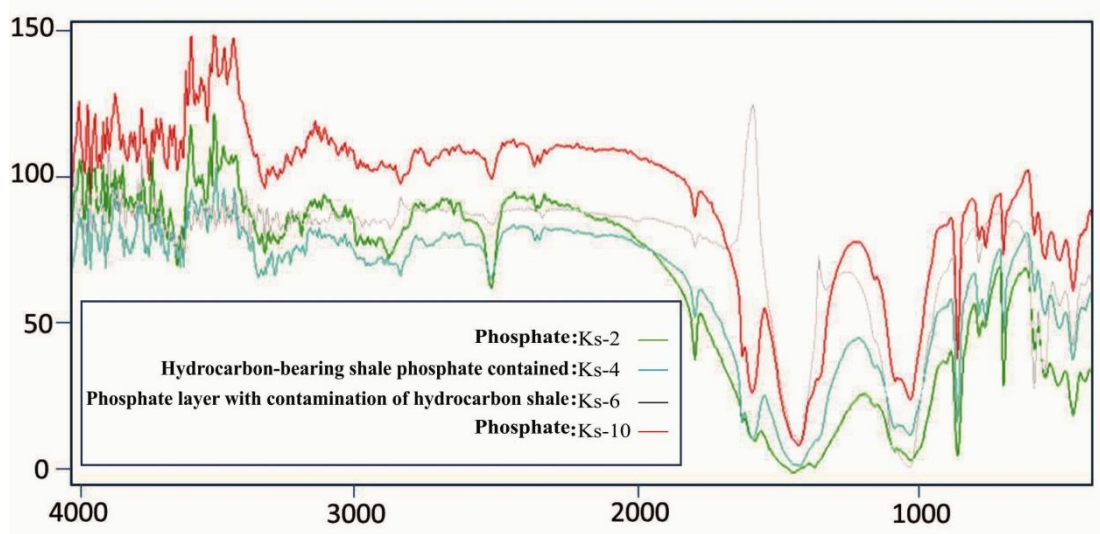
Fig. 5. Spectra of XRD analysis of Kuh-e-Sefid ore deposit samples relevant to A: XRD analysis spectrum of phosphate sample, B: Spectrum related to hydrocarbon-bearing shale phosphate contained, C: XRD analysis spectrum of phosphate layer with contamination of hydrocarbon shale, and D: Spectrum of phosphate layer. (Q= Quartz, Mo= Montmorillonite, Fl= Fluorapatite, Ca= Calcite) (Whitney and Evans, 2010)

آمده، نشان داد اکسایش ترکیبات آلی در نتیجه فرآیندهای بازیابی، عاملی مؤثر در تمرکز ذرات فسفات با محتوای بیش از 10% P_2O_5 بوده است (Benalioulhajand Trichet, 1990). آنالیز FTIR بر روی آهک‌های فسفات مزوزوئیک در یونان هم انجام شده است که نتایج حاصل از این روش و انجام پراش پرتو X در کنار بررسی مقاطع میکروسکوپی حضور آپاتیت فراوان، کلسیت و ترکیبات آلی را نشان داد و تصدیق کرد که کانه‌زایی بیشتر در قسمت‌هایی که از مواد آلی غنی‌تر است، اتفاق می‌افتد (Tzifas et al., 2014). از این‌رو، برای دستیابی به هدف این پژوهش و بررسی ویژگی‌های ترکیبات آلی و نقش آنها در ته‌نشینی و کانه‌زایی در این کانسار از این طیف‌سنجی استفاده شد، آنالیز FTIR برای تعیین گروه‌های عاملی در محدوده جذبی $4000-400\text{cm}^{-1}$ بر روی نمونه‌های تهیه‌شده از کانسار فسفات کوه‌سفید انجام شد (شکل 6). طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه برای توصیف ترکیبات

آنالیز مادون قرمز از جهت دسترسی آسان و حساسیت بالا روشی مؤثر است و می‌تواند به سرعت اطلاعات قابل اعتماد و درست‌تری در رابطه با گستردگی میانگین طول زنجیره‌های آلیفاتیک، وجوح جاننشینی آروماتیک‌ها و میزان اکسایش، نسبت به روش‌های دیگر ارائه دهد (Lamontagne et al., 2001). این روش شناسایی ترکیبات ناشناخته از طریق انطباق باندهای ارتعاشی با باندهای یگانه یا گروه‌های عاملی، را میسر می‌سازد (Schmitt and Flemming, 1998). طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه در دنیا برای بررسی ترکیبات آلی و معدنی بسیار پرکاربرد است، آنالیز انجام‌شده روی مواد آلی رسوبات دونین زیرین در مراکش ویژگی‌های ژئوشیمیایی این ترکیبات به همراه توصیف گروه‌های عاملی را ارائه داد (Guido et al., 2012). در بررسی انجام‌شده روی شیل‌های سیاه‌رنگ همراه با کانه‌زایی فسفات در مراکش در کنار بررسی‌های کانی‌شناسی از این روش نیز استفاده شد که اطلاعات به‌دست

مربوط به CH آروماتیک نیز دیده شد و این که شدت جذب سطحی باند CH آلیفاتیک منفرد همیشه قویتر از باند CH آروماتیک منفرد است. میانگین شماری از اتم‌های H آلیفاتیک معمولاً بیشتر از میانگین تعدادی از اتم‌های H آروماتیک است (Cooke et al., 1986). طیف آنالیز توصیف شده توسط باندهای متوسط تا قوی 1400cm^{-1} و باند با شدت متوسط $879\text{-}877\text{cm}^{-1}$ نیز باندهای جذبی هستند که مربوط به ارتعاش رادیکال‌های کربناته هستند و باند در cm^{-1} 8731 ویژه کربنات کلسیم است و معمولاً برای تعیین حضور کلسیت در کانی‌های فسفات استفاده می‌شود. حضور باند جذبی مربوط به طیف‌های کربنات‌ها را می‌توان به نوسانات بنیادین رادیکال‌های کربن CO_3^{2-} و باندهای گوناگون مرتبط با نوسانات اتم‌های کربن و اکسیژن در طول جهت محورهای کریستالوگرافی نسبت داد (Tzifas et al., 2014). میزان شدت جذب در محدوده باندهای $1040\text{-}1042\text{-}1027\text{ cm}^{-1}$ و شدت ضعیف تر باند 1092cm^{-1} نشان‌دهنده باندهای کششی نامتقارن مربوط به پیوند فسفر - اکسیژن هستند؛ در حالی که 962cm^{-1} با شدت ضعیف جذب باند کششی متقارن ترکیباتی با پیوند فسفر - اکسیژن و گروه‌های PO_4 را نشان می‌دهد که بیانگر حضور کانی گروه آپاتیت است (Liou et al., 2004).

آلی از طریق اندازه‌گیری انرژی جذب شده مولکول‌ها در انتقال حالت‌های نوسانی متفاوت مورد استفاده گرفت. الگوی طیفی حاصل از انجام این آنالیز و تفسیر آنها بر اساس طول موج‌های موجود در منابع مرجع، برای نمونه‌های کانسار فسفات کوه‌سفید در جدول 1 آمده است. با توجه به این که شدت باندهای جذبی بستگی به اندازه میزان جذب گروه‌های عاملی دارد (Ellerbrock and Gerke, 2004)؛ بنابراین می‌توان این‌گونه برداشت کرد که محدوده جذب در باندهای 3000cm^{-1} تا 3600 ، از نمونه‌های مورد آنالیز که در جدول 1 آمده است، به ارتعاش باند OH در آب و گروه‌های هیدروکسیل موجود در مواد آلی و غیر آلی متفاوت که در ساختارها باقی مانده‌اند، مربوط می‌شود. شدت بالاتر جذب در 1600 cm^{-1} مربوط به افزایش اکسیژن کربونیل و هیدروکسیل است، این گروه‌های عاملی در مواد آلی عامل‌های کنترل‌کننده مهاجرت PO_4^{3-} و محدودیت آزاد شدنش از رسوبات سطحی هستند. همچنین باندهای با شدت ضعیف و متوسط محدوده $3000\text{-}2800\text{cm}^{-1}$ ارتعاش باند CH در هیدروکربن‌های آلیفاتیک را نشان می‌دهند و جذب در این باندها نشان می‌دهد که نسبت هیدروژن آروماتیک به آلیفاتیک بسیار پایین است (Cooke et al., 1986). باند جذب ضعیف در محدوده $3050\text{-}3030\text{cm}^{-1}$



شکل 6. طیف‌های حاصل از آنالیز FTIR نمونه‌های کانسار فسفات کوه‌سفید

Fig. 6. Spectra from FTIR analysis on Kuh-e-Sefid phosphate ore deposit

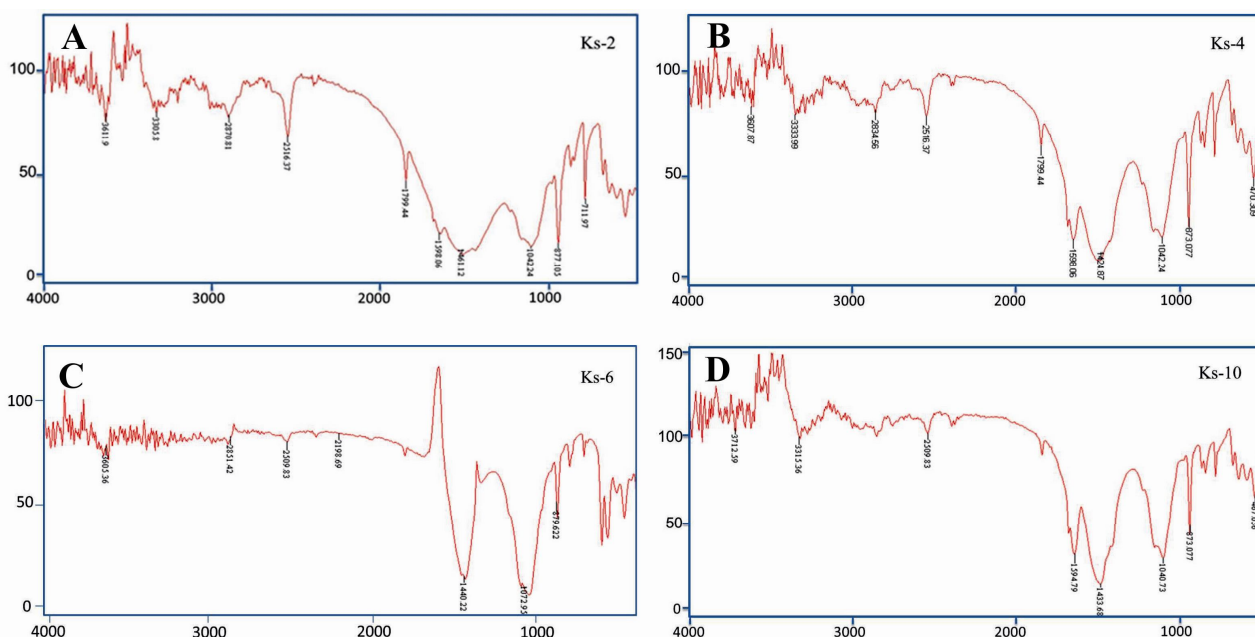
بعد از 3000cm^{-1} نیز دیده می‌شود که به ترتیب هیدروژن‌های آلیفاتیک و آروماتیک هستند (Tzifas et al., 2014). تصاویر طیف‌های آنالیز FTIR مربوط به نمونه‌های کانسار کوه سفید از جمله نمونه فسفات (شکل A-7)، شیل هیدروکربن دار حاوی فسفات (شکل B-7)، لایه فسفات همراه با آغستگی شیل هیدروکربنی (شکل C-7)، لایه فسفات (شکل D-7) آورده شده‌اند.

همان‌طور که در مقاطع میکروسکوپی (شکل 4) و طیف‌های حاصل از آنالیز پراش پرتو X (شکل 5) هم، هر دو کانی آپاتیتی و کلسیت دیده شدند. باندهای جذب شده بین محدوده $900-7001\text{cm}^{-1}$ مربوط به باندهای غیر ساده C-H در واحدهای آروماتیک است که اطلاعاتی ارزشمند از الگوهای جانشینی گروه‌های آروماتیکی می‌دهد (Gezici et al., 2012). در طیف‌های گرفته شده باندهای با شدت ضعیف در محدوده قبل و

جدول 1. اطلاعات حاصل از تفسیر طیف‌های آنالیز FTIR روی نمونه‌های کانسار فسفات کوه سفید

Table 1. Information from the interpretation FTIR analysis spectra on samples of Kuh-e-Sefid phosphate ore deposit

Bounds type	Bounds location of Ks-2 sample in FTIR [cm^{-1}]	Bounds location of Ks-4 sample in FTIR [cm^{-1}]	Bounds location of Ks-6 sample in FTIR [cm^{-1}]	Bounds location of Ks-10 sample in FTIR [cm^{-1}]	Reference Spectrum wavelengths
Apatite		470		467	477 (Tzifas et al, 2014)
Calcite	711				710 (Tzifas et al, 2014)
Calcite	877	873	879	873	873 (Tzifas et al, 2014)
Apatite	1042	1042	1027	1040	1049 (Tzifas et al, 2014)
group CH_2	1461	1424	1440	1433	1440-1450(Cooke et al, 1986)
C=C group	1600	1598	1600	1594	1600-1613 (Ellerbrock and Gerke, 2004)
Aromatic					
Quartz	1799	1799			1700-2000(Calderon et al, 2011)
$\text{C}\equiv\text{C}$			2198		2100-2250(Pavia et al, 2002)
Alkaline					
Carboxylic acid C=O			1700	1725	1700-1725 (Pavia et al, 2002)
Carboxylic OH			2509	2509	2400-3400 (Pavia et al, 2002)
Aliphatic	2870	2834	2851	2800	2850-3000 (Pavia et al, 2002)
CH group					
OH bound	3305	3333		3315	3000-3600 (Ellerbrock and Gerke,2004)
Clay minerals	3611	3607	3605		3620 (Mukherjee and Srivastava, 2006)



شکل 7. طیف‌های آنالیز FTIR نمونه‌های کانسار کوه‌سفید مربوط به A: طیف آنالیز مادون قرمز نمونه فسفات، B: طیف مرتبط با شیل هیدروکربن‌دار حاوی فسفات، C: طیف مادون قرمز لایه فسفات همراه با آغستگی شیل هیدروکربنی و D: طیف لایه فسفات

Fig. 7. Spectra of FTIR analysis of Kuh-e-Sefid deposit samples relevant to A: FTIR analysis Spectrum of Phosphate sample, B: Spectrum related to hydrocarbon-bearing shale phosphate contained, C: FTIR Spectrum of phosphate layer with contamination of hydrocarbon shale, and D: Spectrum of phosphate layer

پرکامبرین است، گروه دوم به محیط دریایی و پالئوزوئیک تعلق دارد و گروه سوم نشان‌دهنده محیط قاره‌ای است و به لحاظ زمانی پالئوزوئیک، ژوراسیک، ترشیاری را در بر می‌گیرد (Landais, 1996). مواد آلی به دو صورت برای فسفات‌زایی ضروری هستند: 1- به‌عنوان منبع انرژی برای ایجاد تغییرات شرایط اکسایش - کاهش و 2- به‌عنوان منبع تولید فسفات. باکتری‌ها نیز مهم و قابل توجه هستند؛ زیرا سازوکاری را برای آزاد کردن فسفر از فسفولیدها و دیگر ترکیبات فسفردار طی شکستن فسفات آلی و اکسایش کربن آلی فراهم می‌کنند و قادر به تمرکز و نهشت فسفات هستند. فعالیت‌های میکروبی شرایط استخراج فسفر کافی از آب دریا برای کانه‌زایی را فراهم می‌کنند، از این حیث فعالیت‌های باکتریایی - میکروبی در رسوبات معمولاً اتوتورف نیست و ترکیبات آلی به‌عنوان منبع انرژی مورد استفاده قرار می‌گیرند. بنابراین فعالیت‌های باکتریایی - میکروبی برای فسفات‌زایی ضروری است (Jarvis, 1992). همراهی مواد آلی و کانه‌زایی فسفات نشان می‌دهد که

مواد آلی و کانه‌زایی

ترکیبات آلی در سنگ‌های رسوبی به‌عنوان کروژن شناخته می‌شوند که اصولاً به نمایندگی از بیومین‌ها معرفی می‌شوند، این ترکیبات از آسفالتن، رزین و هیدروکربن‌ها تشکیل شده‌اند. آسفالتن‌ها و رزین‌ها ترکیباتی سنگین با محتوای مولکول‌های N, O, S هستند (وزن مولکولی بیش از 500)، این مواد می‌توانند با فلزات و عناصر واکنش دهند و در حمل و انتقال آنها مؤثر هستند. ذرات هیدروکربن را می‌توان به دو دسته با عنوان آروماتیک و آلیفاتیک‌ها و مضافاً بر اساس قطبش بیشتر در میان آروماتیک‌ها تقسیم‌بندی کرد (Tzifas et al., 2014). هیدروکربن‌های آلیفاتیک یا اشباع شده‌ها نیز توسط محتویات پارافینشان (آلکان‌های غیرحلقه‌ای) و نافین (سیکلوآلکان‌ها) توصیف می‌شوند. (Tzifas et al., 2014). ضمن این که شیمی مواد آلی به شرایط نهشت و دیاژنز اولیه بسیار حساس است، ترکیبات آلی بسته به محیط نهشت به سه گروه تقسیم می‌شوند: گروه اول مربوط به محیط دریاچه‌ای است که شامل بیومین‌های

به‌طور کلی فسفات‌زایی تحت تأثیر فرآیندهای زیستی، عوامل باکتریایی، Eh و PH آب‌های منفذی و توسط نسبت‌های متفاوت رسوب‌گذاری، شیمیایی کنترل می‌شود (Scopelliti et al., 2010). کانی‌های فسفات (گروه آپاتیت) به‌ویژه فسفات‌هایی با اهمیت اقتصادی، اغلب در حوزه‌های رسوبی بدین‌صورت تشکیل می‌شوند: 1- با تخریب مواد آلی در اثر دیاژنز اولیه، به شکل زاویه‌دار تا نودولی خوب گرد شده‌اند و تولید پلت‌ها، همچنین به‌عنوان جانشین‌های مواد آلی، میزبان شدن توسط سنگ‌های غنی از سیلیس با منشأ زیستی و یا دیگر تولیدات دیاژنری آنها همچون چرت‌ها حاصل می‌شوند، 2- با انتقال فسفات از طریق جذب سطحی روی آهن و اکسی هیدوکسی منگنز که توسط دفن شدن و یا کاهش ترکیبات آهن، منگن‌دار تولید می‌شوند و 3- نهشت مستقیم فسفات غیرآلی نیز قادر است در محیط دیاژنری اولیه کانه‌زایی فسفات را به همراه داشته باشد. به لحاظ چگونگی فسفات می‌توان گفت که در مراحل اولیه زایش فسفات، یون‌های حاصل از ترکیبات ساختاری بدن موجودات پس از مرگشان آزاد می‌شود و نهشت دوباره فسفات به شکل آپاتیت هم به‌عنوان پرکننده منافذ و هم به شکل جایگزینی توده‌های آهک دانه‌ای یا پوسته صدفی نازک، صورت می‌گیرد (Stamatakis, 2004). حضور یون‌های فسفات محلول در آب‌های منفذی شرط اولیه نهشت فسفات است که سازوکارهای کنترل‌کننده برای ذخیره این یون در آب‌های منفذی کم اکسیژن، شامل تخریب و تجزیه مواد آلی فسفات‌دار و کاهش اکسیدهای آهن آب‌دار است که زیر شرایط اکسایش - کاهش یون‌های فسفات را به سطح می‌آورند (Tribovillard et al., 2010). فراوانی مواد آلی، عاملی مهم در زایش فسفات زیر جریان‌های مغذی فراچاهندگی است (Abed and Sadaqah, 2012). فراچاهندگی غالباً در چگونگی الگوی گسترش سنگ‌های غنی از مواد آلی و تعیین رخساره‌های آلی، مؤثر است (Parrish and Curtis, 1982). فسفات‌زایی همچنین به تعادل میان عامل‌هایی مثل میزان رسوب کربنات، کاهش میزان انباشت رسوب توده‌ای و افزایش میزان آشفته‌گی‌های زیستی برای حفظ کربن آلی نیاز دارد (Jarvis,

اکسایش مواد آلی حاصل فرآیندهای اکسیدشدگی هم‌زمان با دیاژنرهای اولیه و ژنز دانه‌های فسفات است (Benalioulhaj and Trichet, 1990). اکسایش مواد آلی توسط باکتری‌ها می‌تواند نیروی ایجادکننده فرآیندهای دیاژنری اولیه را در رسوبات دریایی فراهم می‌کند (Jarvis, 1992). به‌نظر می‌رسد کاهش اکسیژن و سولفات، عامل اکسایش مواد آلی باشد و بر پایه بررسی‌های جهانی O_2 ، SO_4^{2-} اکسندگی اصلی، برای تجزیه باکتریایی مواد آلی رسوبی هستند (Ingall and Cappellen, 1990). همچنین غنی‌شدگی فسفات‌های درج‌ازا از تخریب مواد آلی تحت تأثیر فعالیت باکتری‌ها سرچشمه می‌گیرد. فرضیه پیشنهاد شده برای رسوبات فسفات، بیان‌کننده این موضوع است که در محیط کم اکسیژن و اشباع از فسفات، ترکیبات آلی و اکسیدهای آهن فسفر را آزاد می‌کنند و منبع فسفات در نظر گرفته می‌شوند. این محیط شرایط مطلوبی را برای محافظت از نهشته‌های درج‌ازا و آپاتیت‌های زیستی فراهم می‌کند (Tribovillard et al., 2010). محیط‌هایی که برای تشکیل کانی‌های فسفات پیشنهاد می‌شوند در مجاورت سطح مشترک آب، رسوب و در داخل رسوبات آلی قرار دارند و بنابراین آنها محیط‌هایی احیایی ضعیف تا اکسیدان متوسط هستند. این محیط‌ها معمولاً در حدواسط میان دو محیط احیایی زیر آب دریا، فقیر از اکسیژن و محیطی با شرایط اکسیدان مرتبط با آب‌های هوادار قرار دارند، هستند (Slansky, 2003). اغلب فسفر به‌صورت بنیان PO_4^{3-} از تخریب شدن مواد آلی، زیر فرآیند کاهش باکتری‌ها در محیط کم اکسیژن تا نیمه اکسید در زیر و یا در سطح مشترک آب و رسوب آزاد می‌شود (Tribovillard et al., 2010). می‌توان گفت مواد آلی رسوبی توسط باکتری‌های هوازی که برای ادامه حیات خود اکسیژن مصرف می‌کنند، تجزیه می‌شوند و بعد از اتمام اکسیژن، تجزیه از طریق کاهش سولفات اتفاق می‌افتد. در این میان، میزان پایداری ترکیب فسفردار برای آزاد کردن فسفر در طول فرآیند تجزیه، مؤلفه‌ای مهم است و بسته به این موضوع در فرآیند اکسایش مواد آلی، فسفر آزاد شده، زایش مجدد می‌یابد و در محیط نهشته می‌شود (Ingall and Cappellen, 1990).

ترکیبات آلی (Slansky, 2003). بدین صورت فسفات‌زایی هم در نتیجه نهشت فسفات‌های دریایی حاصل از تخریب قاره‌های اطراف که شامل اجزای متفاوت فسفات‌ه و غیر فسفات‌ه می‌شود و هم در نتیجه تخریب مواد آلی رخ می‌دهد. با استناد به داده‌های حاصل از راک ایول (جدول 2)، نمونه‌های این کانسار بیشتر بیانگر کربن قاره‌ای است. در کل می‌توان گفت بخش بزرگ کانه‌زایی فسفات در این کانسار عمدتاً با منشأ قاره‌ای است و بخشی از آن نیز در اثر تجزیه و اکسایش مواد آلی توسط باکتری‌ها و میکروارگانسیم‌ها صورت می‌گیرد.

1992). به‌طور کلی فسفر یا مستقیم از منبع قاره‌ای در رسوبات انباشته می‌شوند و یا از کانی‌های محلولی که قبلاً در اعماق اقیانوس انباشته شده‌اند، حاصل می‌شوند. در حالتی که فسفر از منبع قاره‌ای تأمین شود، اعتقاد بر این است که دو زون اقلیمی وجود دارد و فسفر از پروفیل‌های هوازدگی خارج شده است و تا فاصله دوری از حوضه حمل می‌شود. فسفر در آب‌های اقیانوسی به شکل‌های زیر موجود است:

1- محلول، به صورت یون‌های فسفات یا ترکیبات آلی محلول
فسفر و 2- معلق، به صورت فسفات‌های نامحلول یا جذب‌شده با

جدول 2. اطلاعات حاصل از پیرولیز راک ایول روی نمونه‌های کانسار فسفات کوه سفید

Table 2. Information from Rock-Evalpyrolysis on samples of Kuh-e-Sefid phosphate ore deposit

Samples	TOC(%)	MINC(%)	P(%)
Ks-2	0.14	7.01	2.0606
Ks-4	0.59	8.03	1.3977
Ks-6	0.4	4.16	5.2544
Ks-10	0.29	7.75	2.1342

نتیجه‌گیری

1- کانی‌های فسفات‌ه در مجاورت سطح مشترک آب، رسوب و در محیط کم اکسیژن نهشته می‌شوند. در این محیط ترکیبات هومیکی که حاصل از مواد آلی پلانکتونی هستند، محافظت می‌شوند و نقشی مستقیم بر حمل و رسوب‌گذاری فسفات دارند.

2- همراهی پیریت و فسیل فراوان در سازند پابده می‌تواند بیان‌کننده وجود شرایط پایدار برای حفاظت از مواد آلی باشد که در اثر جریان‌های فراچاهندگی آب‌های عمیق تولید شده‌اند.

3- کاهش ترکیبات آلی توسط باکتری‌ها برای کانه‌زایی فسفات ضروری است و با توجه به همراهی مواد آلی و کانه‌زایی فسفات به‌نظر می‌رسد این مواد حمل‌کننده یا تثبیت‌کننده بسیاری از عناصر همراه در این ذخایر باشند.

4- از آنجایی که شیل‌های غنی از مواد آلی قادر هستند، فسفر رسوبی را به‌صورت ترکیبات آلی انتقال دهند، می‌توان نتیجه گرفت که شیل‌های این کانسار به‌عنوان میزبان نهشته‌های فسفات‌ه، عامل اصلی انتقال فسفر بوده‌اند و بیشترین کانه‌زایی در

بخش‌های غنی از مواد آلی رخ داده است.

5- مواد آلی تأثیر عمده‌ای روی جذب سطحی PO_4^{3-} در رسوبات دارند. در اثر اکسایش این مواد توسط باکتری‌ها و حذفشان از محیط، تغییر Eh و PH، جذب سطحی PO_4^{3-} کاهش می‌یابد، سپس فسفر در سطح مشترک آب- رسوب آزاد می‌شود و زیر جریان‌های فراچاهندگی بازیابی می‌شود.

6- بررسی‌های FTIR و XRD فراوانی کانی فلونور آپاتیت در کنار کلسیت و همچنین ترکیبات آلی را اثبات کردند که احتمالاً اصلی‌ترین ارتباط با کانه‌زایی فسفات را در این کانسار به عهده دارند.

7- به صورت جزئی‌تر بررسی‌های FTIR نشان می‌دهد که باندهای آلی- معدنی OH، OH کربوکسیلیک، C=O اسیدهای کربوکسیلیک، C≡C آلکین، گروه CH_2 ، C=C آروماتیک، CH آروماتیک و آلیفاتیک، مواد آلی همراه با کانه‌زایی فسفات را تشکیل می‌دهند.

آن، تحت تأثیر تخریب زیستی مواد آلی توسط میکروارگانیزم‌ها حاصل شده است.

8- نتایج به دست آمده از راک ایول نشان داد که نمونه‌ها بیشتر دارای میزان کربن قاره‌ای هستند که خود بیانگر آن است که کانه‌زایی فسفات در این کانسار منشأ قاره‌ای دارد و بخشی از

References

- Abed, A.M. and Sadaqah, R.M., 2012. Enrichment of uranium in the uppermost Al-Hisa Phosphorite Formation, Eshidiyya basin, southern Jordan. *Journal of African Earth Sciences*, 77:31-40.
- Awadalla, G.S., 2010. Geochemistry and microprobe investigations of Abu Tartur REE-bearing phosphorite, Western Desert, Egypt. *Journal of African Earth Sciences*, 57(5): 431-443.
- Benalioulhaj, S. and Trichet, J., 1990. Comparative study by infrared spectroscopy of the organic matter of phosphate-rich (Oulad Abdoun basin) and black shale (Timahdit basin) series (Morocco). *Organic Geochemistry*, 16(4-6): 649-660.
- Birch, G.F., 1979. Phosphatic rocks on the western margin of South Africa. *Journal of Sedimentary Research*, 49(1): 93-110.
- Boggs, S., 2009. *Petrology of Sedimentary Rocks*. Cambridge University Press, New York, 600 pp.
- Calderon, F.J., Maysoon, M.M., Vigil, M.F., David, C.N., Joseph, G.B. and Reeves, J.B., 2011. Diffuse-reflectance mid-infrared spectral properties of soils under alternative crop rotations in a semi-arid climate. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 42(17): 2143-2159.
- Cohen, P.A., Schopf, J.W., Butterfield, N.J., Kudryavtsev, A.B. and Macdonald, F.A., 2011. Phosphate biomineralization in mid-Neoproterozoic protists. *Geology*, 39(6): 539-542.
- Cooke, N.E., Fuller, O.M. and Gaikwad, R.P., 1986. FT-i.r. spectroscopic analysis of coals and coal extracts. *Fuel*, 65(9): 1254-1260.
- Damiri, K., 2011. *Geology, Geochemistry and Genesis of the Phosphate Occurrences in the Pabdeh Formation, southwestern Iran*. M.Sc. Thesis, Shahid Chamran University, Ahvaz, Iran, 146 pp. (in Persian with English abstract)
- Daneshian, J., Norouzi, N., Baghbani, D. and Aghanabati, A., 2012. Biostratigraphy of Oligocene and lower Miocene sediments (Pabdeh, Asmari, Gachsaran and Mishan formations) on the basis of Foraminifera in Southwest Jahrum, interior Fars. *Scientific Quarterly Journal, Geosciences*, 21(83):157-166. (in Persian with English abstract)
- Ellerbrock, R.H. and Gerke, H.H., 2004. Characterizing organic matter of soil aggregate coatings and biopores by Fourier transform infrared spectroscopy. *European Journal of Soil Science*, 55(2): 219-228.
- Fazio, A.M., Scasso, R.A., Castro, L.N. and Carey, S., 2007. Geochemistry of rare earth elements in early-diagenetic Miocene phosphatic concretions of Patagonia, Argentina: Phosphogenetic implications. *Deep-Sea Research II*, 54(11-13): 1414-1432.
- Gezici, O., Demir, I., Demircan, A., Unlu, N. and Karaarslan, M., 2012. Subtractive-FTIR spectroscopy to characterize organic matter in lignite samples from different depths. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 96: 63-69.
- Glenn, C.R., Follmi, K.B., Riggs, S.R., Baturin, G.N., Grimm, K.A., Trappe, J., Abed, A.M., Olivier, C.G., Garrison, R.E., Ilyin, A.V., Jehl, C., Rohrllich, V., Sadaqah, R.M.Y., Schidrowski, M., Sheldon, R.E. and Siegmund, H., 1994. Phosphorus and phosphorites: Sedimentology and environments of formation. *Eclogae geologicae, Helvetiae*. 87(3) : 747-788.
- Guido, A., Mastandrea, A., Demasi, F., Tosti, F. and Russo, F., 2012. Organic matter remains in the laminated microfibrils of the Kess-Kess mounds (Hamar Laghdad, Lower Devonian, Morocco). *Sedimentary Geology*, 263-264: 194-201.
- Hiatt, E.E., Pufahl, P.K. and Edwards, C.T., 2015. Sedimentary phosphate and associated fossil bacteria in a Paleoproterozoic tidal flat in the 1.85 Ga Michigamme Formation, Michigan, USA. *Sedimentary Geology*, 319: 24-39.
- Ingall, E.D. and Cappellen, P.V., 1990. Relation between sedimentation rate and burial of organic phosphorus and organic carbon in

- marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(2): 373-386.
- Jarvis, I., 1980. Geochemistry of phosphatic chalks and hardgrounds from the Santonian to early Campanian (Cretaceous) of northern France. *Journal of the Geological Society*, 137(6):705-721.
- Jarvis, I., 1992. Sedimentology, geochemistry and origin of phosphate chalks. The upper cretaceous deposits of NW Europe. *Sedimentology*, 39(1):55-97.
- Kamaee, L., 2009. Quaternary Geology. *Geosciences and Mining Monthly*, 3(30): 16-18. (in Persian)
- Lamontagnea, J., Dumasb, P., Mouilletb, V. and Kister, J., 2001. Comparison by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of different ageing techniques: application to road bitumens. *Fuel*, 80(4): 483-488.
- Landais, P., 1996. Organic geochemistry of sedimentary uranium ore deposits. *Ore Geology Reviews*, 11(1-3): 33-51.
- Liou, S.C., Chen, S.Y., Lee, H.Y. and Bow, J.C., 2004. Structural characterization of nano-sized calcium deficient apatite powders. *Biomaterials*, 25(2): 189-196.
- Mukherjee, S. and Srivastava, S.K., 2006. Minerals Transformations in Northeastern Region Coals of India on Heat Treatment. *Energy and Fuels*, 20(3): 1089-1096.
- Namadmalian, A., Okhovat, Z. and Moemenzade, M., 1998. Phosphate in Iran. *Geological Survey Of Iran*, Tehran, 189 pp.
- O'Brine, G.W., Harris, J.R., Milnes, A.R. and Veeh, H.H., 1981. Bacterial origin of East Australian continental margin phosphorites. *Nature*, 294: 442-444.
- Ogihara, S., 1999. Geochemical characteristics of phosphorite and carbonate nodules from the Miocene Funakawa Formation, western margin of the Yokote Basin, northeast Japan. *Sedimentary Geology*, 125(1-2): 69-82.
- Parrish, J.T. and Curtis, R.L., 1982. Atmospheric circulation, upwelling, and organic-rich rocks in the Mesozoic and Cenozoic eras. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 40(1-3): 31-66.
- Pavia, D.L., Lampman, G.M. and Kriz, G.S. (translated by Movassagh, B), 2002. Introduction to spectroscopy. Elmifanni Publication, Tehran, 652 pp.
- Porter, K.G. and Robbins, E.J., 1981. Zooplankton fecal pellets link fossil fuel and phosphate deposits. *Science*, 212(4497): 931-933.
- Rao, V.P. and Lamboy, M., 1996. Genesis of apatite in the phosphatized limestones of the western continental shelf of India. *Marine Geology*, 136(1-2): 41-53.
- Schmitt, J. and Flemming, H.C., 1998. FTIR-spectroscopy in microbial and material analysis. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 41(1): 1-11.
- Schuffert, J.D., Jahnke, R.A., Kastner, M., Leather, J., Sturz, A. and Wing, M.R., 1994. Rates of formation of modern phosphorite off western Mexico. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(22): 5001-5010.
- Scopelliti, G., Bellanca, A., Neri, R. and Sabatino, N., 2010. Phosphogenesis in the Bonarelli Level from northwestern Sicily, Italy: petrographic evidence of microbial mediation and Ree behavior. *Cretaceous Research*, 31(2): 237-248.
- Sheldon, R.P., 1987. Association of phosphatic and siliceous marine sedimentary deposits. In: J.R. Hein (Editor), *Siliceous Sedimentary Rock-hosted Ores and Petroleum*. Van Norstrand Reinhold Company, New York, pp. 58-80.
- Slansky, M. (translated by Malekghasemi, F. and Simmonds, V.M.), 2003. *Geology of sedimentary phosphates*. Forough Azadie Publication, Tabriz, 240 pp.
- Soudry, D., Ehrlich, S., Yoffe, O. and Nathan, Y., 2002. Uranium oxidation state and related variations in geochemistry of phosphorites from the Negev (southern Israel). *Chemical Geology*, 189(3-4): 213-230.
- Stamatakis, M.G., 2004. Phosphate deposits of Neogene age in Greece. *Mineralogy, geochemistry and genetic implications*. *Chemie der Erde Geochemistry*, 64(4): 329-357.
- Stamatakis, M.G. and Koukouzas, N.K., 2001. The occurrence of phosphate minerals related with lacustrine clayey diatomite deposits, Thessaly, Central Greece. *Sedimentary Geology*, 139(1): 33-47.
- Tribovillard, N., Re'court, Ph. and Trentesaux, A., 2010. Bacterial calcification as a possible trigger for francolite precipitation under sulfidic conditions. *Comptes Rendus Geoscience*, 342(1): 27-35.

- Tzifas, I.Tr., Goldelitsas, A., Magganas, A., Anderoulakaki, E., Eleftheriond, G., Mertzimckis, T.J. and Perraki, M., 2014. Uranium-bearing phosphatized limestone of new Greece. *Journal of Geochemical Exploration*, 143: 62-37.
- Veeh, H.H., Burnett, W.C. and Soutar, A., 1973. Contemporary phosphorites on the continental margin of Peru. *Science*, 181(4102): 844-845.
- Whitney, D.L. and Evans, B.W., 2010. Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist*, 95(1): 185-187.



Investigation of Organic Matters and their Roles in Deposition and Phosphate Mineralization in the Kuh-e-Sefid Deposit, Ramhormoz

Houshang Pourkaseb^{1*}, Alireza Zarasvandi¹, Zahra Fereydouni¹, Babak Mokhtari² and Neda Mirzaei²

1) Department of Geology, Faculty of Earth Sciences, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

2) Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

Submitted: Aug. 24, 2015

Accepted: Nov. 9, 2015

Keywords *Organic Matters, Apatite, Phosphate, Kuh-e-Sefid, Pabde formation*

Introduction

It has been recently stated that phosphorite deposits are in fact marine biogenic materials, due to bacterial activity producing bio-apatite. In addition, Phosphorites contain 15–20 wt.% P₂O₅ (Tzifas et al., 2014). In this deposit, phosphate mineralization has occurred as phosphorite lenses with Eocene age within the Pabdeh Formation, with thickness up to 1.5 meters and width of 15 meters and its hosted rock is black shale. According to the presence of indices of fossils such as *Globorotalia*, *Hantkenina*, its age can be attributed to the middle Eocene. The Pabdeh formation is a very rich organic matter in addition to the presence of phosphate (Damiri, 2011). The formation due to planktonic foraminifera rich in organic matter is like the hydrocarbon source rock (Daneshian et al., 2012). In marine basins where upwelling and productivity are limited, phosphates may develop outside of microbial cells and also within bacterial cellular structures, formed by slow bacterial assimilation of phosphorus from assaying organic matter in areas of restricted sedimentation (O'Brine et al., 1981). It is therefore suggested that the upwelling currents did that in the recycling of phosphorus from dead organisms such as fishes and other marine vertebrates. The aim of this study is investigation of organic matter's species and their roles in deposition and phosphate mineralization in the Kuh-e-Sefid phosphate deposit using XRD, FTIR and Rock-Eval pyrolysis.

Materials and methods

In field observations, 12 samples were selected and they were taken from units of phosphate and

shale host rock in the Kuh-e-Sefid phosphate ore deposit. Ten cross sections were studied by conventional microscopic methods. Rock-Eval analysis was used in order to determine the organic carbon in the geology Department of the Shahid Chamran University of Ahvaz. The Phosphorite samples were determined by XRD at the Kansaran Binaloud Company in the Science and Technology campus in Tehran. FTIR analyses were carried out on the phosphorite samples in the chemistry department of the Shahid Chamran University of Ahvaz.

Results

Organic matter appears to be essential for phosphogenesis in two ways: 1) as an energy supply for redox change and 2) as a source of phosphate. Similarly, bacteria are important on two levels: 1) they provide a mechanism for the release of phosphorus from phospholipids and other high-energy phosphorus compounds by organic phosphate cracking and organic carbon oxidation, 2) they are capable of concentrating and precipitating phosphate (Jarvis, 1992). The sedimentary organic matter is first decomposed exclusively by aerobic bacteria. When O₂ is completely utilized, further decomposition occurs via sulfate reduction until the oxidants are exhausted, then phosphorus and carbon are released from organic matter during decomposition (Ingall and Cappellen, 1990). Field observation and microscopic studies indicate that phosphate-bearing layers mainly consist of shale, marl, limestone with textures varying from wackestone to packestone forms. Also, phosphate

components such as plectal, ooid, intraclast, fish skeletal fragments and microfossils are present. In additions to phosphate and biogenic component, nonphosphate minerals such as glauconite, calcite, pyrite, iron oxide and quartz, are present in different forms and sizes. The results of XRD analysis show the mineral phosphate (fluorapatite) besides calcite as one of the nonphosphate components in the Kuh-e-Sefid ore deposit as the main constituents, while the minerals montmorillonite and quartz are minor constituents. FTIR studies reveal qualitative information about the bonding pattern and nature of the components of the organic matters. Thus, phosphogenesis in marine phosphate deposits resulting in the destruction of areas around the continents that contain different components of phosphate and non-phosphate, and the resulting destruction of organic materials as well. Therefore, according to data from the Rock Eval, samples of the deposit represent more continental carbon. In general, it can be shown that, most of the phosphate mineralization in this deposit is mainly of a continental origin, and it is partly as a result of decomposition and oxidation of organic matter by bacteria and microorganisms that occurs.

Discussion

- Since shales rich in organic matter are capable of transferring sedimentary phosphorus as organic materials, it can be concluded that the deposits shale as the phosphate deposits host were the main factors of phosphorus transmission and the most mineralization occurs in parts that are rich in organic matter.
- Rock-Eval results showed that more samples contain continental carbon and this suggests that phosphate mineralization is of continental origin in this deposit and it is partly achieved by biodegradation of organic matter by microorganisms.
- FTIR, XRD studies have proved the frequency of fluorapatite minerals with calcite and organic materials that are most probably associated with phosphate mineralization in the deposit.
- FTIR studies reveal mineral-organic bounds such as OH, Carboxylic OH, Carboxylic acid

C=O, C≡C Alkaline, group CH₂, C=C aromatic, CH Aliphatic and aromatic stretching associated with identified mineralization.

Acknowledgements

Many thanks are due to the office of vice-chancellor of Chamran University of Ahvaz for valuable information concerning the field work and sampling.

References

- Damiri, K., 2011. Geology, Geochemistry and Genesis of the Phosphate Occurrences in the Pabdeh Formation, southwestern Iran. M.Sc. Thesis, Shahid Chamran University, Ahvaz, Iran, 146 pp. (in Persian with English abstract)
- Daneshian, J., Norouzi, N., Baghbani, D. and Aghanabati, A., 2012. Biostratigraphy of Oligocene and lower Miocene sediments (Pabdeh, Asmari, Gachsaran and Mishan formations) on the basis of Foraminifera in Southwest Jahrum, interior Fars. *Scientific Quarterly Journal, Geosciences*, 21(83):157-166. (in Persian with English abstract)
- Ingall, E.D. and Cappellen, P.V., 1990. Relation between sedimentation rate and burial of organic phosphorus and organic carbon in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(2): 373-386.
- Jarvis, I., 1992. Sedimentology, geochemistry and origin of phosphate chalks. The upper cretaceous deposits of NW Europe. *Sedimentology*, 39(1):55-97.
- O'Brine, G.W., Harris, J.R., Milnes, A.R. and Veeh, H.H., 1981. Bacterial origin of East Australian continental margin phosphorites. *Nature*, 294: 442-444.
- Tzifas, I.Tr., Goldelitsas, A., Magganas, A., Anderoulakaki, E., Eleftheriond, G., Mertzimckis, T.J. and Perraki, M., 2014. Uranium-bearing phosphatized limestone of new Greece. *Journal of Geochemical Exploration*, 143: 62-37.