

## سیماهای ژئوشیمیایی ذخیره کائولن کجل، شمال غرب هشتجین، استان اردبیل

علی عابدینی<sup>۱\*</sup>، رحیم معصومی<sup>۲</sup> و علی اصغر کلاگری<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه ارومیه، ارومیه  
<sup>۲</sup> گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز

دریافت مقاله: ۱۳۹۰/۳/۲، پذیرش: ۱۳۹۰/۵/۲۳

### چکیده

ذخیره کائولن کجل، در ۲۰ کیلومتری شمال غرب هشتجین، جنوب غرب استان اردبیل واقع گردیده است. شواهد صحرایی و بررسیهای آزمایشگاهی نشان می‌دهند که این ذخیره محصول دگرسانی ایگنمبرایت‌ها، توفها و تراکی‌اندزیت‌های ائوسن می‌باشد. بر اساس یافته‌های کانی‌شناسی، کانیهای سنگ‌ساز اصلی این ذخیره شامل کائولینیت، مونت‌موریلونیت، پالی گورسکیت، ارتوکلاز، زئولیت (استیلیت)، کوارتز و کلسدونی هستند. محاسبات تغییرات جرم عناصر با فرض Ti به عنوان عنصر مانیتور بی‌تحرک نشان می‌دهد که شست‌وشو و تثبیت، دو تنظیم کننده عمده برای تمرکز عناصر اصلی، فرعی، جزئی و نادر خاکی در این ذخیره می‌باشند. الگوی توزیع REE به هنجار شده به ایگنمبرایت در نمونه‌های کائولن، بیان کننده تفریق ضعیف LREEها از HREEها همراه با رخداد آنومالی‌های منفی شدید Eu در طی تکوین ذخیره می‌باشند. محاسبه ضرایب همبستگی بین عناصر نشان می‌دهند که همبستگی درونی بالایی بین HREEها در بین نمونه‌های مورد مطالعه وجود دارد. با توجه به شاخصهای زمین‌شیمیایی می‌توان استدلال کرد که دگرسانیهای هیپوژن توسط دگرسانیهای سوپرژن در طی توسعه این ذخیره همپوشانی شده‌اند. با توجه به نحوه توزیع عناصر در ذخیره، به نظر می‌رسد که رفتار عناصر در طی کائولینیتی شدن ایگنمبرایت‌ها، تحت تأثیر عواملی چون pH، پتانسیل احیاء، تغییرات دمایی، نسبت بالای فلوئید به سنگ، جذب سطحی و ترجیحی توسط رسها و اکسیدهای آهن، اختلاف در میزان پایداری کانیها، فراوانی یونهای کمپلکس‌ساز ( $SO_4^{2-}$ ،  $PO_3^{4-}$ ،  $Cl^-$ ،  $F^-$ ،  $CO_3^{2-}$ ) و جانیشینی ایزومورفی قرار گرفته است. نتایج به دست آمده حکایت از آن دارند که محلولهای اسید سولفاتی وراگرایی همراه با محلولهای اسیدی سوپرژن نشأت گرفته از اکسیداسیون پیریت‌های هیپوژن نقش ارزنده‌ای در توسعه این ذخیره ایفا نموده‌اند. ملاحظات زمین‌شیمیایی بیشتر نشان می‌دهند که کانیهای رسی همراه با فسفات‌های ثانویه‌ای نظیر مونازیت، رابدوفان، و زینوتایم میزبانان احتمالی برای عناصر نادر خاکی در این ذخیره به شمار می‌روند.

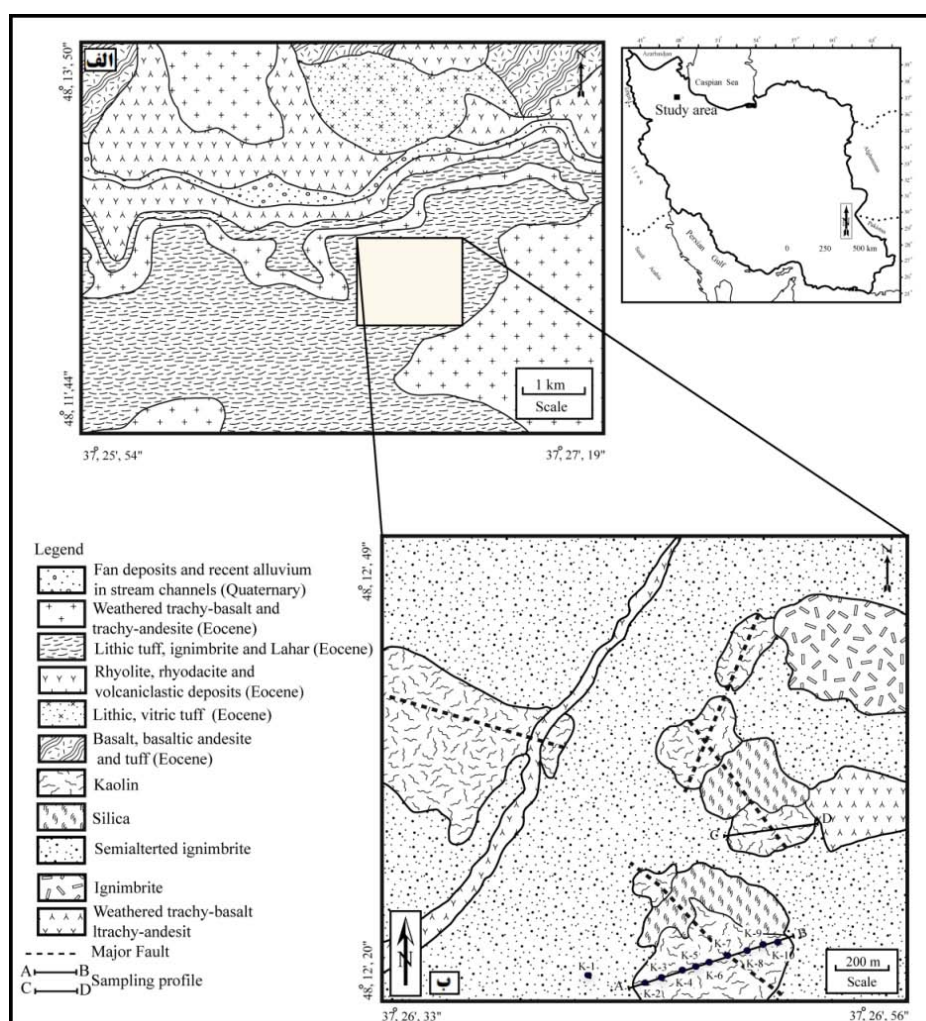
واژه‌های کلیدی: ذخیره کائولن، توزیع عناصر، تغییرات جرم، ایگنمبرایت، کجل، هشتجین.

### مقدمه

پژوهشگران مختلف انجام گردیده است. فریدی و انوری [۱] مطالعات زمین‌شناسی ناحیه‌ای بر روی این منطقه را در قالب تهیه نقشه زمین‌شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ هشتجین به انجام رسانیده‌اند. حاج علیلو [۲] و موید [۳] به عنوان بخشی از رساله دکترای‌شان به ترتیب اشاراتی گذرا به ویژگیهای کانی‌شناسی زون‌های دگرسانی و پترولوژی و پتروژنز سنگهای آذرین این منطقه داشته‌اند. تا سال ۱۳۸۹ مطالعات جامعی در خصوص ویژگیهای کانی‌شناسی و سیماهای زمین‌شیمیایی و ژنتیکی ذخیره کائولن این منطقه انجام نشده بود.

منطقه مورد مطالعه به مختصات جغرافیایی "۳۷° ۲۵' ۵۴" تا "۳۷° ۲۷' ۱۹" طول شرقی و "۴۸° ۱۱' ۴۴" تا "۴۸° ۱۳' ۵۰" عرض شمالی، در فاصله ۲۰ کیلومتری شمال غرب هشتجین، جنوب غرب استان اردبیل واقع گردیده است (شکل ۱). این منطقه بخشی از کمربند آتشفشانی طارم- هشتجین است. عملکرد فرآیندهای دگرسانی در واحدهای آتشفشانی این منطقه سبب تشکیل ذخیره‌ای از کائولن و تجمعاتی از سیلیس به فرم کوارتزهای کریپتوکریستالین شده است. تاکنون مطالعات زیادی بر روی مسائل زمین‌شناسی این منطقه توسط

\*مسئول مکاتبات: a.abedini@urmia.ac.ir



شکل ۱ (الف). نقشه زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه (برگرفته از [۱] با اندکی تغییرات). (ب) نقشه محدوده مورد بررسی که در آن موقعیت زون‌های کائولن، سیلیسی و واحدهای لیتولوژیک مشخص گردیده‌اند. دایره‌های توپر موقعیت نمونه‌های آنالیز شده را نشان می‌دهد.

### روش مطالعه

این مطالعه در دو بخش صحرایی و آزمایشگاهی صورت گرفت. در بخش صحرایی، بازدیدها و پیمایش‌هایی به منظور مشخص کردن واحدهای لیتولوژیک منطقه و ارتباط آنها با زون‌های دگرسانی انجام گردید. در این بخش بعد از نمونه‌گیری‌های تصادفی از واحدهای لیتولوژیک منطقه، دو پروفیل مناسب جهت نمونه‌گیری سیستماتیک از ماده معدنی و سنگهای درون گیر انتخاب گردید (شکل ۱). در آخر همراه با نمونه‌گیری‌های سیستماتیک مبادرت به تهیه نقشه زمین‌شناسی از منطقه به مقیاس ۱:۱۰۰۰۰ گردید. بخش آزمایشگاهی با تهیه و مطالعه تعداد ۱۴ مقطع نازک و نازک صیقلی از سنگهای درون‌گیر ذخیره شروع گردید. متعاقب آن، برای شناسایی فازهای کانیاپی نامشخص ذخیره مبادرت به انجام آنالیزهای پراش

در این سال مطالعات به نسبت جامعی بر روی کانی‌شناسی، ژئوشیمی و منشأ این ذخیره توسط معصومی [۴] انجام گردید و نتایج حاصله به صورت مقدماتی توسط مولفین [۵ - ۶] در قالب کانی‌شناسی، الگوی پراکندگی عناصر نادر خاکی و منشأ ارائه گردید. در این پژوهش سعی گردیده است به تفصیل اطلاعات جامعی از ویژگیهای پتروگرافی سنگهای درون‌گیر ذخیره، عوامل ژئوشیمیایی مؤثر در توزیع و رفتار عناصر اصلی، فرعی، جزئی و نادر خاکی با استفاده از تکنیک‌های ژئوشیمی تغییرات جرم در طی کائولینیتی شدن ایگنمبرایت‌ها، کانیهایی کنترل کننده توزیع عناصر جزئی و نادر خاکی، جنبه‌های ژنتیکی ذخیره، الگوی توزیع REEها، عوامل دخیل در رخداد آنومالی‌های Eu و Ce و نوع محلولهای عامل کانی‌سازی ارائه شود.

(شکل ۲ب). وجود ساختهای جریان در گدازه‌های تراکی‌اندزیتی و ایگنمبرایت‌ها، وجود ساختهای برشی در توف‌ها، حالت جوش‌خوردگی در قطعات پیروکلاستیکی در ایگنمبرایت‌ها، توسعه بافت‌های لایزنگ با پیشرفت فرآیند دگرسانی در منطقه، پر شدگی شکستگی‌ها توسط کلسیت، وجود اکسیدهای آهن در سطح برخی از نمونه‌ها، تغییرات رنگ از قهوه‌ای تا سفید در کائولن‌ها با نزدیک‌تر شدن به موقعیت گسلها و فراوانی گوگرد در نمونه‌های کائولن از مهمترین سیماهای زمین‌شناسی منطقه کجل محسوب می‌شوند.

#### سنگ‌نگاری ایگنمبرایت‌ها و تراکی‌اندزیت‌ها

مطالعات میکروسکوپی نشان می‌دهند که ایگنمبرایت‌ها حاوی درشت بلورهایی از فلدسپار پتاسیم در یک زمینه شیشه‌ای هستند (شکل ۳ الف). پلاژیوکلازها در این سنگها عمدتاً به فرم سوزنی دیده می‌شوند (شکل ۳ ب). اوژیت (شکل ۳ پ)، زیرکن، آپاتیت و پیریت (شکل ۳ پ) همراه با شیشه‌های آتشفشانی (شکل ۳ ت و ۳ ث) از اجزای دیگر اجزای سنگ‌ساز ایگنمبرایت‌ها محسوب می‌شوند. در این سنگها بعضاً پلاژیوکلازها به صورت فنوکریست در یک زمینه شیشه‌ای مشاهده می‌شوند (شکل ۳ ج). تراکی‌اندزیت‌ها حاوی بافت‌های پورفیریتیک و ویتروفیریک بوده و در آنها بلورهای پلاژیوکلاز به دو فرم سوزنی و بلورهای منفرد دیده می‌شوند. فلدسپار پتاسیم نیز بعضاً به صورت درشت بلور در این سنگها قابل مشاهده است. اوژیت‌ها در این سنگ با اندازه‌های متفاوت، در زمینه‌ای از شیشه آتشفشانی پراکنده‌اند.

#### کانی‌شناسی کائولن

با توجه به آنالیزهای پراش پرتو ایکس (XRD)، کانیهای سنگ‌ساز این ذخیره شامل رس (کائولینیت، مونت موریلونیت، پالی گورسکیت)، کانیهای سیلیس آزاد (کوارتز و کلسدون)، فلدسپار (اورتوکلاز) و زئولیت (استیلبیت) می‌باشند. این بررسی‌ها نشان می‌دهند که در کائولن‌های با درجه خلوص بالا، کائولینیت کانی اصلی بوده و کوارتز و کلسدون در مقادیر کمتر آنها را همراهی می‌کنند. این در حالی است که در نمونه‌های نزدیک به سنگ مادر ایگنمبرایتی اورتوکلاز کانی اصلی بوده و استیلبیت (زئولیت)، پالی گورسکیت، کائولینیت و مونت‌موریلونیت (به ترتیب فراوانی) فازهای فرعی هستند.

پرتوایکس (XRD) در شرکت کانساران بینالود به تعداد ۳ نمونه گردید. در نهایت، جهت تجزیه و تحلیل‌های زمین‌شیمیایی، تعداد ۱۰ نمونه (۹ نمونه کائولن و ۱ نمونه از سنگهای درون‌گیر ایگنمبرایت مرتبط با کانی‌سازی) به روشهای طیف سنج انتشار اتمی پلاسما جفت شده القایی (ICP-AES) و طیف سنج جرمی پلاسما جفت شده القایی (ICP-MS) به ترتیب برای تعیین مقادیر عناصر اصلی، فرعی و عناصر جزئی و نادرخاکی در آزمایشگاه شرکت ALS Chemex کشور کانادا مورد تجزیه قرار گرفتند. مقادیر LOI نمونه‌های یاد شده توسط شرکت مذکور براساس اندازه‌گیری وزن نمونه‌ها قبل و بعد از حرارت دادن (۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت) محاسبه گردیدند. نتایج حاصل از آنالیزهای ICP-AES و ICP-MS نمونه‌های کائولن و ایگنمبرایت در جدول (۱) نشان داده شده است. در این مطالعه برای تعبیر و تفسیرهای زمین‌شیمیایی مبادرت به محاسبه ضرایب همبستگی رتبه‌ای اسپیرمن [۷] بین عناصر در نمونه‌های کائولن گردید. نتایج مربوطه در جداول (۲ و ۳) ارائه شده‌اند.

#### مطالعات صحرایی

منطقه مورد مطالعه از زمین‌شناسی نسبتاً ساده‌ای برخوردار بوده و ویژگیهای یک زون آتشفشانی را نشان می‌دهد. واحدهای سنگی در این منطقه شامل تشکیلات ایگنمبریت، بازالت، تراکی‌اندزیت، اندزیت‌بازالتی، توف، نهشته‌های ولکانوکلاستیکی، لیتیک‌ویتریک‌توف، ریولیت، ریوداسیت، لیتیک‌توف و لاهار به سن ائوسن و نهشته‌های مخروط افکنه‌ای و آبرفت‌های عهد حاضر می‌باشند (شکل ۱). پدیده دگرسانی به میزان چشمگیری بر تشکیلات سنگی ائوسن منطقه اثر کرده و موجبات تشکیل ذخیره‌ای از کائولن را فراهم نموده است. از بین واحدهای سنگی ائوسن، ایگنمبرایت‌ها به طور وسیع (شکل ۲ الف) و توف‌ها و سنگهای تراکی‌اندزیتی به طور محلی متحمل فرآیندهای کائولینیتی شدن گشته‌اند. بررسیهای صحرایی نشان می‌دهند که گسترش زون‌های کائولینیتی در این منطقه عمدتاً منطبق بر چندین گسل است. به نظر می‌رسد که محلولهای گرمابی در امتداد این گسلها به واحدهای مذکور تزریق شده و به مرور زمان به تشکیل کائولن منجر شده‌اند (شکل ۱). همراهی توده‌های سیلیسی (به فرم کوارتزهای کریپتوکریستالین متمایل به رنگ خاکستری) با ذخیره کائولن

جدول ۱. نتایج آنالیزهای ICP-AES و ICP-MS همراه با مقادیر آنومالی‌های Eu و Ce نمونه‌های مورد مطالعه در محدوده ذخیره کائولن کجل.

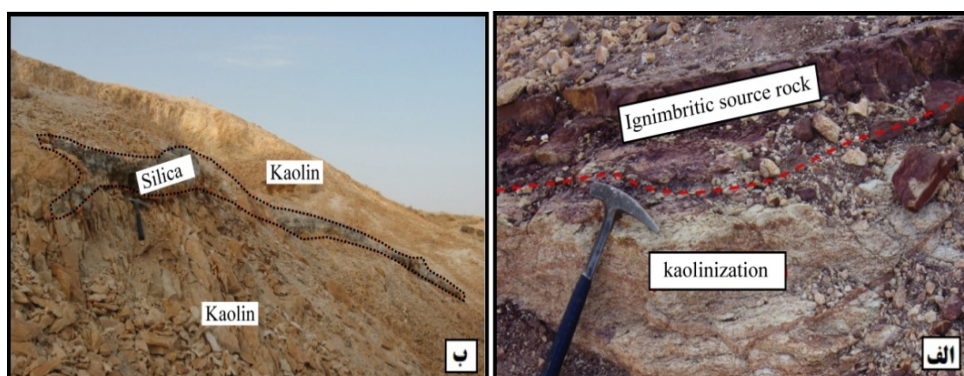
Sample No	K-1	K-2	K-3	K-4	K-5	K-6	K-7	K-8	K-9	K-10
(Wt%)	Ignimbrite	Kaolin								
SiO <sub>2</sub>	۶۱/۵	۶۹/۴	۶۸/۹	۶۹/۳	۶۷/۲	۸۲/۰	۹۵/۸	۷۱/۶	۸۰/۸	۷۹/۴
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۱۵/۴۰	۱۵/۷۵	۱۶/۴۵	۱۸/۱۵	۱۹/۲۰	۱۰/۶۰	۱/۶۰	۱۷/۷۰	۴/۶۶	۱۰/۸۰
TFeO	۶/۰۵	۴/۷۸	۳/۴۴	۱/۸۸	۲/۷۲	۰/۳۲	۰/۰۶	۰/۱۷	۸/۰۵	۰/۳۰
CaO	۴/۷۵	۰/۱۷	۰/۲۲	۰/۱۹	۰/۲۲	۰/۱۲	۰/۱۱	۰/۱۸	۰/۱۷	۰/۱۷
Na <sub>2</sub> O	۲/۷۹	۰/۰۴	۰/۱۳	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۷	۰/۰۱	۰/۰۵	۰/۰۶
MgO	۲/۴۴	۰/۱۲	۰/۴۶	۰/۰۴	۰/۰۲	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۴	۰/۰۲
K <sub>2</sub> O	۲/۹۵	۰/۱۱	۰/۵۳	۰/۰۴	۰/۰۳	۰/۰۵	۰/۰۷	۰/۰۳	۰/۰۸	۰/۲۴
TiO <sub>2</sub>	۰/۷۶	۰/۶۳	۰/۶۰	۰/۵۵	۰/۷۳	۰/۸۶	۱/۰۰	۱/۰۸	۰/۹۰	۰/۸۱
MnO	۰/۱۲	۰/۰۱	۰/۰۲	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	۰/۲۱	۰/۰۷	۰/۲۰	۰/۲۱	۰/۲۰	۰/۰۳	۰/۰۲	۰/۰۳	۰/۰۹	۰/۵۱
L.O.I	۱/۶۴	۷/۰۵	۷/۲۵	۸/۲۱	۸/۲۵	۵/۴۶	۱/۷۷	۷/۵۵	۴/۵۵	۶/۲۳
Sum	۹۸/۶۱	۹۸/۱۳	۹۸/۲۰	۹۸/۵۹	۹۸/۵۹	۹۹/۴۷	۱۰۰/۵۱	۹۸/۳۷	۹۹/۳۹	۹۸/۵۴
ppm										
U	۲/۰۹	۳/۰۸	۳/۴۱	۲/۵۸	۳/۵۴	۵/۰۲	۱/۵۸	۴/۶۷	۶/۹۸	۳/۶۰
Th	۸/۳۵	۱۳/۶۰	۱۶/۶۰	۱۲/۷۰	۱۸/۵۰	۱۴/۷۵	۴/۰۵	۲۶/۱	۲۱/۵	۲۶/۶
Ba	۴۲۹	۹۹/۸	۲۱۷	۱۷۸	۱۳۴	۴۳/۵	۳۸/۸	۲۷/۹	۱۵۴/۵	۴۶۸
Hf	۵/۱	۷/۴	۸/۳	۷/۶	۹/۰	۱۱/۶	۶/۱	۱۷/۳	۷/۳	۵/۹
Cu	۳۳	۸	۱۲	n.d.	n.d.	۷	n.d.	n.d.	۷۷	۱۰
Ta	۱/۰	۱/۷	۱/۸	۱/۷	۲/۰	۲/۷	۲/۲	۳/۷	۱/۷	۱/۳
Co	۱۷/۶	۱/۳	۲/۶	n.d.	۰/۹	n.d.	n.d.	n.d.	۵/۵	n.d.
Cr	۷۰	۶۰	۴۰	۶۰	۴۰	۱۰	۱۰	۱۰	۹۰	۱۳۰
Ga	۱۴/۷	۱۷/۲	۱۷/۷	۲۷/۶	۱۹/۳	۱۱/۸	۲/۰	۱۸/۵	۲۷/۰	۳۰/۷
Zn	۴۶	n.d.	۲۶	n.d.	۶	۵	۵	۱۱	۲۲	۹
Nb	۱۳/۸	۲۲/۵	۲۴/۰	۲۲/۴	۲۷/۶	۳۷/۳	۳۷/۰	۶۰/۵	۲۱/۷	۱۹/۰
Cs	۱/۵۰	۱/۲۱	۱/۸۱	۱/۸۷	۱/۵۴	۴/۶۶	۶/۴۲	۴/۲۵	۳/۰۳	۳/۷۶
Rb	۹۳/۶	۷/۳	۱۹/۲	۳/۹	۳/۰	۷/۷	۱۲/۰	۴/۰	۶/۲	۸/۵
V	۱۵۳	۱۳۰	۸۴	۲۹۵	۹۶	۲۹	۱۷	۳۳	۱۶۲	۹۰
Y	۲۲/۷	۱۴/۸	۵۶/۸	۱۷/۵	۱۶/۴	۱۰/۹	۳/۶	۲۰/۴	۱۱/۷	۶/۲
Pb	n.d.	n.d.	۲۵	۳۹	۲۶	n.d.	n.d.	۷	۳۶	۴۲
Zr	۲۰۶	۳۰۰	۳۱۹	۲۸۸	۳۷۲	۴۴۹	۲۱۶	۶۷۵	۲۹۱	۲۲۴
Sr	۳۱۲	۶۹۹	۶۸۱	۱۵۹۵	۹۶۱	۱۲۰/۵	۳۲/۳	۳۲/۱	۴۷۷	۲۹۹۰
Ni	۲۰	۸	۷	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	۶	n.d.
La	۲۴/۱	۲۷/۰	۳۹/۳	۲۹/۸	۳۷/۴	۲۰/۸	۲/۹	۱۱/۸	۲۷/۲	۸۹/۱
Ce	۴۸/۶	۵۰/۰	۷۴/۸	۵۶/۱	۷۲/۲	۳۵/۳	۵/۸	۲۰/۱	۳۳/۲	۱۳۸/۰
Pr	۵/۴۰	۵/۳۰	۸/۰۴	۷/۲۳	۸/۳۲	۳/۲۶	۰/۶۱	۱/۹۹	۳/۱۹	۱۲/۰۵
Nd	۲۰/۱	۱۸/۰	۲۸/۷	۳۳/۳	۳۲/۳	۹/۹	۲/۱	۶/۵	۱۰/۴	۳۵/۵
Sm	۴/۰۴	۲/۷۰	۵/۴۳	۷/۱۱	۶/۲۲	۱/۹۰	۰/۳۸	۱/۷۷	۲/۰۴	۵/۳۶
Eu	۱/۱۰	۰/۵۳	۱/۳۵	۱/۳۲	۱/۷۳	۰/۲۳	۰/۰۵	۰/۲۹	۰/۴۳	۱/۰۰
Gd	۴/۷۰	۲/۸۲	۶/۲۹	۵/۵۲	۶/۳۷	۲/۱۳	۰/۴۴	۲/۲۹	۱/۶۸	۵/۴۶
Tb	۰/۶۹	۰/۳۹	۱/۱۸	۰/۷۳	۰/۸۸	۰/۳۳	۰/۰۸	۰/۴۸	۰/۲۳	۰/۴۶
Dy	۳/۹۳	۲/۶۸	۸/۴۶	۳/۴۹	۴/۰۳	۱/۸۷	۰/۵۱	۳/۳۱	۱/۵۹	۱/۷۶
Ho	۰/۸۲	۰/۵۷	۱/۹۲	۰/۶۷	۰/۶۴	۰/۳۶	۰/۱۱	۰/۷۴	۰/۳۸	۰/۲۹
Er	۲/۵۵	۱/۹۴	۶/۴۱	۲/۲۴	۱/۹۴	۱/۲۱	۰/۳۹	۲/۵۱	۱/۵۰	۰/۹۴
Tm	۰/۳۵	۰/۳۲	۰/۹۵	۰/۳۳	۰/۲۶	۰/۱۹	۰/۰۷	۰/۴۳	۰/۲۶	۰/۱۴
Yb	۲/۴۶	۲/۱۶	۶/۶۷	۲/۲۰	۱/۸۶	۱/۳۷	۰/۵۳	۳/۱۷	۱/۸۵	۰/۹۷
Lu	۰/۳۹	۰/۳۴	۱/۰۲	۰/۳۴	۰/۲۷	۰/۲۱	۰/۰۸	۰/۵۰	۰/۲۸	۰/۱۶
Eu/Eu*	-	۰/۷۶	۰/۹۱	۰/۸۴	۱/۰۹	۰/۴۶	۰/۴۳	۰/۵۷	۰/۲۴	۰/۷۳
Ce/Ce*	-	۰/۹۸	۰/۹۸	۰/۸۴	۰/۹۴	۰/۹۸	۱/۰۳	۰/۹۵	۰/۷۴	۰/۹۳

n.d.= Not detect



جدول ۳. ضرایب همبستگی اسپیرمن [۷] بین عناصر جزئی و نادر خاکی در نمونه‌های کائولن کجیل.

	Cs	Rb	V	Y	Pb	Zr	Ni	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Cs	۱/۰۰																					
Rb	۰/۳۱	۱/۰۰																				
V	۰/۶۴	۰/۵۵	۱/۰۰																			
Y	۰/۵۰	۰/۲۱	۰/۳۳	۱/۰۰																		
Pb	۰/۲۰	۰/۳۰	۰/۹۹	۰/۶۰	۱/۰۰																	
Zr	۰/۰۷	۰/۱۷	۰/۲۹	۰/۳۸	۰/۹۰	۱/۰۰																
Ni	۰/۶۰	۰/۴۱	۰/۳۵	۰/۱۹	۰/۱۱	۰/۱۴	۱/۰۰															
La	۰/۷۱	۰/۱۹	۰/۶۰	۰/۶۰	۰/۱۰	۰/۰۲	۰/۳۵	۱/۰۰														
Ce	۰/۷۶	۰/۱۲	۰/۴۵	۰/۶۰	۰/۱۰	۰/۱۴	۰/۳۳	۰/۹۳	۱/۰۰													
Pr	۰/۷۹	۰/۲۹	۰/۴۸	۰/۵۲	۰/۲۰	۰/۱۷	۰/۲۲	۰/۹۰	۰/۹۸	۱/۰۰												
Nd	۰/۷۶	۰/۴۵	۰/۷۶	۰/۵۲	۰/۷۰	۰/۱۰	۰/۱۹	۰/۸۸	۰/۸۸	۰/۹۰	۱/۰۰											
Sm	۰/۷۶	۰/۴۵	۰/۷۶	۰/۵۲	۰/۷۰	۰/۱۰	۰/۱۹	۰/۸۸	۰/۸۸	۰/۹۰	۰/۹۹	۱/۰۰										
Eu	۰/۸۶	۰/۴۰	۰/۶۲	۰/۶۷	۰/۲۰	۰/۱۰	۰/۳۰	۰/۹۳	۰/۹۰	۰/۹۳	۰/۹۰	۰/۹۰	۱/۰۰									
Gd	۰/۷۹	۰/۳۸	۰/۴۰	۰/۷۴	۰/۱۰	۰/۳۱	۰/۱۴	۰/۸۱	۰/۹۰	۰/۹۳	۰/۸۳	۰/۸۳	۰/۹۳	۱/۰۰								
Tb	۰/۶۴	۰/۲۶	۰/۳۱	۰/۸۸	۰/۲۰	۰/۳۸	۰/۱۱	۰/۷۹	۰/۸۶	۰/۸۳	۰/۷۴	۰/۷۴	۰/۸۶	۰/۹۵	۱/۰۰							
Dy	۰/۶۴	۰/۲۶	۰/۳۱	۰/۸۸	۰/۲۰	۰/۳۸	۰/۱۱	۰/۷۹	۰/۸۶	۰/۸۳	۰/۷۴	۰/۷۴	۰/۸۶	۰/۹۵	۰/۹۹	۱/۰۰						
Ho	۰/۵۰	۰/۲۱	۰/۳۳	۰/۹۹	۰/۶۰	۰/۳۸	۰/۱۹	۰/۶۰	۰/۶۰	۰/۵۲	۰/۵۲	۰/۵۲	۰/۶۷	۰/۷۴	۰/۸۸	۰/۸۸	۱/۰۰					
Er	۰/۵۱	۰/۱۷	۰/۳۵	۰/۹۹	۰/۶۰	۰/۳۶	۰/۲۶	۰/۵۶	۰/۵۷	۰/۴۹	۰/۵۰	۰/۵۰	۰/۶۳	۰/۷۱	۰/۸۵	۰/۸۵	۰/۹۹	۱/۰۰				
Tm	۰/۴۹	۰/۰۸	۰/۳۸	۰/۹۶	۰/۵۶	۰/۳۰	۰/۳۷	۰/۵۰	۰/۵۰	۰/۴۰	۰/۴۴	۰/۴۴	۰/۵۵	۰/۶۰	۰/۷۵	۰/۷۵	۰/۹۶	۰/۹۸	۱/۰۰			
Yb	۰/۵۲	۰/۱۲	۰/۳۶	۰/۹۸	۰/۶۰	۰/۳۳	۰/۳۳	۰/۵۲	۰/۵۵	۰/۴۵	۰/۴۸	۰/۴۸	۰/۶۰	۰/۶۷	۰/۸۱	۰/۸۱	۰/۹۸	۰/۹۹	۰/۹۹	۱/۰۰		
Lu	۰/۴۹	۰/۰۱	۰/۳۸	۰/۹۱	۰/۵۰	۰/۲۹	۰/۴۸	۰/۴۶	۰/۴۴	۰/۳۳	۰/۳۷	۰/۴۹	۰/۴۹	۰/۵۱	۰/۶۷	۰/۶۷	۰/۹۱	۰/۹۵	۰/۹۹	۰/۹۷	۱/۰۰	



شکل ۲. (الف) کائولینیتی شدن سنگ منشأ ایگنمبرایتی و (ب) همراهی توده‌های سیلیسی با ذخیره کائولن.

### زمین‌شیمی

اصلی، فرعی، جزئی و نادر خاکی در طی فرآیندهای کائولینیتی شدن استفاده گردید. کاربرد از روش عنصر بی‌تحرک نسبیّت [۹] در محاسبات مقادیر انتقال جرم عناصر بر دو مبنای (۱) تعیین عنصر مانیتور بی‌تحرک و (۲) ترکیب شیمیایی سنگ اولیه استوار است.

#### ۱- عنصر مانیتور بی‌تحرک

عناصری نظیر [Al<sub>15</sub>], [Ti<sub>16</sub>], Nb و [Ta<sub>17</sub>], Zr و [Hf<sub>18</sub>], و [Th<sub>19</sub>] در طی هوازدگی و فرآیندهای دگرسانی گرمایی به صورت بی‌تحرک عمل می‌کنند. عناصر مذکور عمدتاً جزو عناصر با قدرت میدان بالا (HFSE) بوده و انحلال‌پذیری ناچیزی در محلولهای آبگین دارند [۱۷]. در نمونه‌های کائولن تجزیه شده از بین عناصر مذکور، Ti کمترین تغییرات را نسبت به بقیه عناصر یاد شده در داخل ذخیره کجلا داراست (جدول ۱)، لذا در این مطالعه از آن به عنوان عنصر مانیتور بی‌تحرک برای محاسبات انتقال جرم عناصر استفاده گردید.

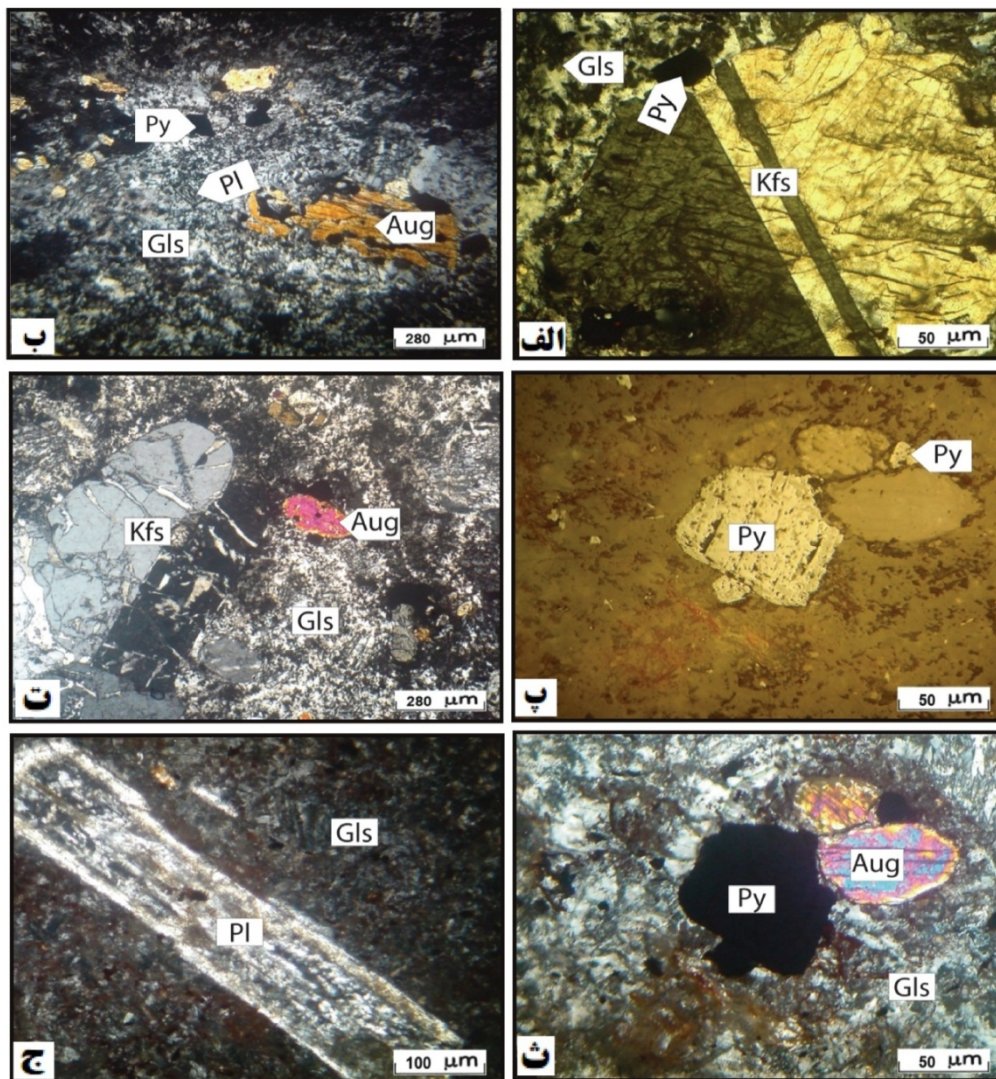
#### ۲- ترکیب سنگ اولیه

بررسی‌های صحرایی نشان می‌دهند که از بین ایگنمبرایت‌ها، توفها و تراکی‌اندزیت‌ها، ایگنمبرایت‌ها به شدت کائولینیتی شده، لذا در این مطالعه از ترکیب شیمیایی ایگنمبرایت به عنوان سنگ اولیه استفاده گردید.

آنالیزهای شیمیایی نشان می‌دهند که  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  و  $LOI$  در مجموع با گستره‌ای در حدود ۹۰/۰۱ تا ۹۸/۰۶ درصد وزنی اجزای اصلی و  $CaO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Na_2O$ ,  $MgO$ ,  $MnO$  و  $P_2O_5$  در مجموع با گستره‌ای از ۱/۴۱ تا ۹/۳۸ درصد وزنی اجزای فرعی تشکیل‌دهنده ذخیره کائولن کجلا می‌باشند. از بین عناصر جزئی فقط  $Zr$ ,  $V$  و  $Ba$  دارای مقادیر بالای ۱۰۰ ppm هستند. مقادیر  $TiO_2$  نمونه‌های کائولن از ۰/۵۵ تا ۱/۱۰ درصد وزنی، مقادیر  $Fe_2O_3+TiO_2$  از ۱/۰۶ تا ۸/۹۵ درصد وزنی، مقادیر  $Cr+Nb$  از ۴۷ تا ۱۴۹ ppm، مقادیر  $Ba+Sr$  از ۶۰ تا ۳۴۵۸ ppm، مقادیر  $Ce+Y+La$  از ۱۲/۳ تا ۲۳۳/۳ ppm متغیر است. از نکات بارز شیمی کائولن‌ها می‌توان به وجود مقادیر متغیری از REEها در گستره‌ای از ۱۴/۰۵ تا ۲۹۱/۱۹۹ ppm اشاره کرد.

### بحث و بررسی

محاسبات انتقال جرم عناصر در طی کائولینیتی شدن تاکنون محققان تکنیک‌های مختلفی برای بررسی انتقال جرم عناصر در طی فرآیندهای هوازدگی و دگرسانی گرمایی مختلف ارائه کرده‌اند. از مهمترین این تکنیک‌ها می‌توان به روش عامل حجم [۸]، عنصر بی‌تحرک [۹]، روش ایزوکون [۱۰]، عامل غنی‌شدگی [۱۱]، درصد تغییر در نسبت عناصر [۱۲]، شاخص تحرک [۱۳]، و نسبت تهی‌شدگی شیمیایی [۱۴]، اشاره کرد. در این بررسی از بین تکنیک‌های یاد شده، از روش عنصر بی‌تحرک نسبیّت [۹]، برای محاسبه میزان انتقال عناصر



شکل ۳. تصاویر میکروسکوپی از ایگنمبرایت‌ها. (الف) درشت بلور فلدسپار پتاسیم در زمینه شیشه‌ای. نور ppl. (ب) اوژیت، پلاژیوکلاز و پیریت در زمینه شیشه‌ای. نور xpl. (پ) بلورهای شکل‌دار پیریت. نور ppl. (ت) فلدسپار پتاسیم و اوژیت در زمینه شیشه‌ای. نور xpl. (ث) بلورهای پیریت و اوژیت در زمینه شیشه‌ای. نور xpl. (ج) درشت بلور پلاژیوکلاز در زمینه شیشه‌ای. نور xpl. علائم اختصاری کار رفته عبارتند از: Py= پیریت، Gls= شیشه، Pl= پلاژیوکلاز و Aug= اوژیت.

(جدول ۴). با مروری بر نتایج بدست آمده مشخص می‌گردد که عملکرد فرآیندهای کائولینیتی شدن بر روی ایگنمبرایت‌ها سبب شست‌وشوی شدید عناصر Ca, Na, Mg, K, Mn, Zn, Co, Ni و غنی‌شدگی عناصر Ta, Zr, Th, Nb و U و شست‌وشو- تثبیت عناصر Al, Si, Fe, P, Ba, Cu, Hf, Ga, Cr, Cs, V, Y, Pb و LREE و HREE شده است (جدول ۴ و شکل ۴ الف تا پ).

با مشخص شدن Ti به عنوان عنصر مانیتور بی‌تحرک و ایگنمبرایت به عنوان سنگ اولیه، از فرمول ارائه شده توسط نسبت [۹] که به شکل معادله زیر است، تغییرات جرم عناصر محاسبه گردیدند:

$$\% \text{ Change} = \frac{[(X \text{ kaolin} / \text{Ti kaolin}) / (X \text{ ignimbrite} / \text{Ti ignimbrite}) - 1] \times 100}{}$$

نتایج به دست آمده از این محاسبات نشان می‌دهند که شست‌وشو- تثبیت دو عامل اصلی تنظیم کننده توزیع عناصر اصلی، فرعی، جزئی و نادر خاکی در این ذخیره می‌باشند



### عوامل زمین‌شیمیایی موثر روی توزیع و رفتار عناصر در طی کائولینیتی شدن

با توجه به کانی‌شناسی ذخیره کائولن به نظر می‌رسد که کاهش جرم Si در اثر کائولینیتی شدن فلدسپارها رخ داده است. افزایش جرم Si در اغلب نمونه‌ها می‌تواند در ارتباط با حضور فازهای کانیایی کوارتز و کلسدونی باشد. اکسیداسیون پیریت‌ها و تولید اسید سولفوریک ساز و کاری است که در این مطالعه برای خروج Fe در طی کائولینیتی شدن از سیستم پیشنهاد می‌شود. خروج K، Na، Ca، Rb و Ba از سیستم دلالت بر دگرسانی فلدسپارها و آزاد شدن بخشی عناصر مذکور به محلولهای دگرسان کننده دارد. تخریب و شکسته شدن کانیهای فرومنیزین (اوژیت) موجبات خروج بخشی Mg، Mn، Co و Ni را از سیستم فراهم نموده است [۲۰]. کاهش جرم P مبین تخریب آپاتیت در طی فرآیندهای کائولینیتی شدن توسط محلولهای دگرسان کننده و افزایش جرم آن دلالت بر ترسیب P به فرم فسفات ثنویه در سیستم است. اختلاف در میزان شست‌وشوی عناصر اصلی و فرعی بر تفاوت در میزان پایداری کانیهای اولیه حامل آنها در برابر فرآیندهای دگرسانی دلالت دارد. همچنین وجود روندهای کاهش-افزایشی برای اغلب عناصر جزئی دلیلی بر تغییر در شرایط دگرسانی شیمیایی نظیر pH، دما، Eh و کمپلکس‌های یونی در طی تکوین ذخیره دارد [۲۱]. عناصر با قدرت میدان بالا نظیر Zr، Ga، Ta، Hf و P همراه با Al، REE و Th که معمولاً در طی فرآیندهای دگرسانی به صورت بی‌تحرک عمل می‌کنند [۲۲]، در طی تشکیل این ذخیره هر دو روند افزایشی و کاهش‌ی را در طی کائولینیتی شدن نشان می‌دهند (شکل ۴). این رفتار دو گانه را می‌توان به تغییر شرایط محیط تشکیل ذخیره نسبت داد. به نظر می‌رسد عواملی نظیر pH پایین، شدت دگرسانی، نسبت‌های بالای فلوئید به سنگ و فراوانی یونهای کمپلکس‌ساز نظیر  $\text{CO}_3^{2-}$ ،  $\text{F}^-$ ،  $\text{Cl}^-$ ،  $\text{PO}_3^{4-}$  و  $\text{SO}_4^{2-}$  در محلولهای گرمایی [۲۳] نقش مهمی در شست‌وشوی عناصر مذکور از سیستم داشته‌اند. سیلیفیکاسیون شدید در منطقه که باعث جایگزینی کامل توده‌های کائولن توسط زون‌های سیلیسی شده است، نشان می‌دهد که فلوئیدهای عامل دگرسانی زمان کافی برای واکنش با این سنگها را داشته‌اند. مطالعات نشان می‌دهد که دگرسانی حرارت بالا باعث تحرک عناصر HFS شده و موجبات خروج Zr، Y و

HREE را از سیستم دگرسانی فراهم می‌کند، این در حالی است که دگرسانیهای حرارت پایین باعث غنی‌شدگی عناصر مذکور می‌شوند [۲۴]. با توجه به شست‌وشو و غنی‌شدگی Zr، Y و HREE در طی تشکیل ذخیره کائولن کجل می‌توان ادعا کرد که تغییرات دمایی فلوئیدهای عامل دگرسانی (احتمالاً با دو منشأ متفاوت عمیق هیپوژن و سطحی سوپرژن) یکی از عوامل اصلی کنترل کننده توزیع عناصر در طی توسعه ذخیره مورد مطالعه بوده است.

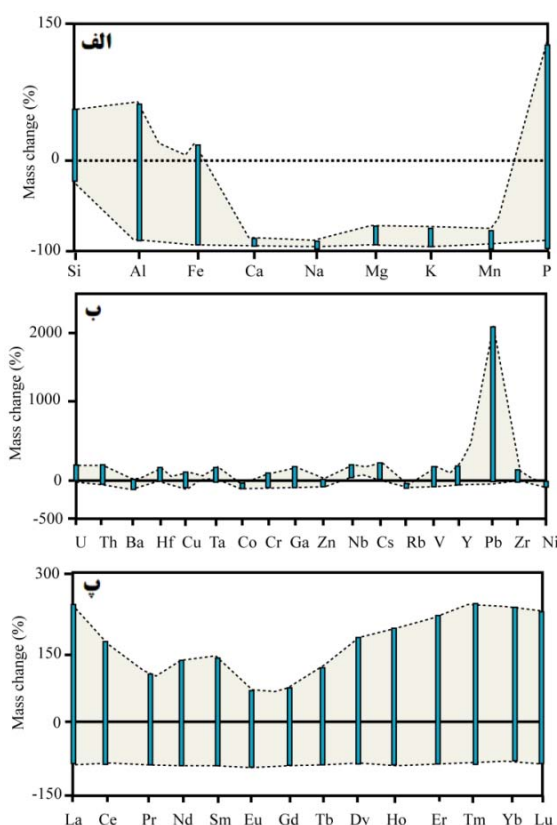
### کنترل‌های کانیایی روی توزیع عناصر جزئی و نادر خاکی در طی کائولینیتی شدن

آنالیزهای XRD فازهای کانیایی را شناسایی کرده‌اند که فراوانی بالای ۴ درصد داشته‌اند، بنابراین این احتمال وجود دارد که علاوه بر کانیهای شناسایی شده، فازهای کانیایی دیگری وجود داشته باشند که توسط آنالیزهای XRD شناسایی نشده‌اند. در این بررسی برای مشخص کردن کانیهای میزبان عناصر جزئی و نادر خاکی از نتایج ضرایب همبستگی اسپیرمن [۷] بین عناصر استفاده گردید (جداول ۲ و ۳).

**الف- عناصر جزئی:** زیرکن و موناژیت کانیهای اصلی Th دار شناخته شده در کانسارهای کائولن هستند [۲۵]. با توجه به همبستگی مثبت و متوسط بین Zr با Th (۰/۶۸) و مثبت و بسیار ضعیف بین P با Th (۰/۰۸) می‌توان ادعا نمود که از بین دو کانی بالا، فقط زیرکن است که در ذخیره کجل نقش کنترلی موثر روی توزیع Th داشته است. مضافاً همبستگی مثبت و متوسط بین Zr با U (۰/۶۲) نیز دلالت بر نقش موثر کانی زیرکن در توزیع U در ذخیره دارد. همبستگی مثبت و خوب بین P با Ba (۰/۸۸) نشان از حضور کانیهای هیدروکسی آپاتیت‌های Ba دار در این ذخیره دارد [۲۶]. در ذخیره کجل همبستگی مثبت و متوسطی بین Al با Hf (۰/۶۰) و مثبت و خوبی بین Hf با Zr (۰/۹۳) دیده می‌شود. این همبستگی‌ها را می‌توان به حضور Hf در فازهای کانیایی رسی و ساختار کانی زیرکن نسبت داد [۲۵]. ضرایب همبستگی مثبت و خوب بین Fe با Co (۰/۹۱)، Cr (۰/۸۶)، V (۰/۷۱) و Ni (۰/۷۹) دلالت بر این نکته دارد که عناصر مذکور توسط سازوکارهایی نظیر جانشینی ایزومورفی به ساختار اکسیدهای آهن تلفیق شده‌اند [۲۷].

جدول ۴. نتایج محاسبات تغییرات جرم عناصر اصلی، فرعی، جزئی و نادر خاکی در طی کاتولینیتی شدن اینگنمبرایت‌ها با فرض Ti عنوان عنصر مانیتور بی‌تخرک.

Sample No	K-2	K-3	K-4	K-5	K-6	K-7	K-8	K-9	K-10
SiO <sub>2</sub>	۳۶/۱۳	۴۱/۹۱	۵۵/۷۱	۱۳/۷۶	۱۷/۸۳	۱۸/۳۹	-۱۸/۰۷	۱۰/۹۵	۲۱/۱۴
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۲۳/۴۰	۳۵/۳۲	۶۲/۸۸	۲۹/۸۲	-۳۹/۱۶	-۹۲/۱۰	-۱۹/۱۱	-۷۴/۴۴	-۳۴/۱۹
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-۴/۶۸	-۲۷/۹۷	-۵۷/۰۶	-۵۳/۱۹	-۹۵/۳۳	-۹۹/۲۵	-۹۸/۰۲	۱۲/۳۷	-۹۵/۳۵
CaO	-۹۵/۶۸	-۹۴/۱۳	-۹۴/۴۷	-۹۵/۱۸	-۹۷/۷۷	-۹۸/۲۴	-۹۷/۳۳	-۹۶/۹۸	-۹۶/۶۴
Na <sub>2</sub> O	-۹۸/۲۷	-۹۴/۱۰	-۹۹/۰۱	-۹۹/۲۵	-۹۹/۳۷	-۹۸/۰۹	-۹۹/۷۵	-۹۸/۴۹	-۹۷/۹۸
MgO	-۹۴/۰۷	-۷۶/۱۲	-۹۷/۷۳	-۹۹/۱۵	-۹۹/۶۴	-۹۹/۶۹	-۹۹/۴۲	-۹۸/۶۲	-۹۹/۲۳
K <sub>2</sub> O	-۹۵/۵۰	-۷۷/۲۳	-۹۸/۱۳	-۹۸/۹۴	-۹۸/۵۰	-۹۸/۲۰	-۹۹/۲۸	-۹۷/۷۱	-۹۲/۳۶
MnO	-۹۰/۰۸	-۷۹/۱۷	-۹۴/۳۲	-۹۵/۷۲	-۹۶/۳۷	-۹۶/۸۸	-۹۷/۱۱	-۹۶/۵۳	-۹۶/۱۴
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-۶۰/۳۲	۱۹/۰۵	۳۶/۳۶	-۲/۱۵	-۸۷/۵۴	-۹۲/۸۶	-۹۰/۰۸	-۶۴/۲۹	۱۲۴/۸۷
U	۷۷/۷۸	۱۰۶/۶۷	۷۰/۵۸	۷۶/۳۴	۱۱۲/۲۶	-۴۲/۵۵	۵۷/۲۴	۱۸۲/۰۲	۶۱/۶۲
Th	۹۶/۴۳	۱۵۱/۷۴	۱۱۰/۱۱	۱۳۰/۶۰	۵۶/۰۶	-۶۳/۲۵	۱۱۹/۹۰	۱۱۷/۳۷	۱۹۸/۸۱
Ba	-۷۱/۹۴	-۳۵/۹۳	-۴۲/۶۷	-۶۷/۴۸	-۹۱/۰۴	-۹۳/۱۳	-۹۵/۴۲	-۶۹/۵۹	۲/۳۶
Hf	۷۵/۰۵	۱۰۶/۱۶	۱۰۵/۹۳	۸۳/۷۴	۱۰۱/۰۲	-۹/۰۹	۱۳۸/۷۳	۲۰/۸۸	۸/۵۵
Cu	-۷۰/۷۵	-۵۳/۹۴	-۸۹/۵۳	-۹۲/۱۱	-۸۱/۲۵	-۹۴/۲۴	-۹۴/۶۷	۹۷/۰۴	-۷۱/۵۷
Ta	۱۰۴/۴۳	۱۲۷/۲۷	۱۳۴/۱۶	۱۰۷/۵۶	۱۳۷/۸۴	۶۶/۶۷	۱۵۹/۵۴	۴۳/۱۰	۲۱/۵۹
Co	-۹۱/۰۹	-۸۱/۲۹	-۹۸/۰۴	-۹۴/۶۸	-۹۸/۷۴	-۹۸/۹۲	-۹۹/۰۰	-۷۳/۶۱	-۹۸/۶۷
Cr	۳/۴۰	-۲۷/۶۲	۱۸/۴۴	-۴۰/۵۱	-۸۷/۳۸	-۸۹/۱۴	-۸۹/۹۵	۸/۵۷	۷۴/۲۴
Ga	۴۱/۱۷	۵۲/۵۳	۱۵۹/۴۷	۳۹/۷۰	-۲۹/۰۵	-۸۹/۶۶	-۱۱/۴۳	۵۵/۱۲	۹۵/۹۷
Zn	-۹۳/۴۴	-۲۸/۴۱	-۹۲/۴۹	-۸۶/۴۲	-۹۰/۳۹	-۹۱/۷۴	-۸۳/۱۷	-۵۹/۶۲	-۸۱/۶۴
Nb	۹۶/۶۶	۱۲۰/۲۶	۱۲۴/۲۷	۱۰۸/۲۰	۱۳۸/۸۳	۱۰۳/۷۴	۲۰۸/۴۷	۳۲/۷۷	۲۹/۱۷
Cs	-۲/۵۱	۵۳/۱۳	۷۲/۵۹	۷/۰۹	۱۷۵/۰۶	۲۲۵/۸۹	۹۹/۷۶	۷۰/۹۰	۱۳۵/۶۳
Rb	-۹۰/۵۹	-۷۴/۰۲	-۹۴/۲۴	-۹۶/۶۶	-۹۲/۷۳	-۹۰/۲۶	-۹۶/۹۹	-۹۱/۴۱	-۹۱/۴۸
V	۲/۵۰	-۳۰/۴۶	۱۶۶/۴۲	-۳۴/۶۸	-۸۳/۲۵	-۹۱/۵۶	-۸۴/۸۲	-۱۰/۵۹	-۴۴/۸۱
Y	-۲۱/۳۵	۲۱۶/۹۳	۶/۵۲	-۲۴/۷۹	-۵۷/۵۷	-۸۷/۹۵	-۳۶/۷۶	-۵۶/۴۸	-۷۴/۳۷
Pb	۲۰/۶۲	۱۱۱۶/۴۶	۲۰۵۵/۲۹	۹۸۲/۵۷	-۱۱/۶۴	-۲۴/۰۱	۹۷/۰۱	۱۱۱۵/۸۱	۱۴۶۷/۰۴
Zr	۷۵/۶۸	۹۶/۱۵	۹۳/۱۹	۸۸/۰۱	۹۲/۶۲	-۲۰/۳۱	۱۳۰/۵۸	۱۹/۲۹	۲/۰۳
Ni	-۵۱/۷۵	-۵۵/۶۷	-۸۲/۷۳	-۸۶/۹۹	-۸۸/۹۶	-۹۰/۵۰	-۹۱/۲۱	-۷۴/۶۷	-۸۸/۲۷
La	۳۵/۱۵	۱۰۶/۵۶	۷۰/۸۷	۶۱/۵۷	-۲۳/۷۳	-۹۰/۸۵	-۶۵/۵۴	-۴/۶۹	۲۴۶/۸۹
Ce	۲۴/۱۰	۹۴/۹۴	۵۹/۵۰	۵۴/۶۶	-۳۵/۸۱	-۹۰/۹۳	-۷۰/۹۰	-۴۲/۳۲	۱۶۶/۴۱
Pr	۱۸/۳۲	۸۸/۴۷	۸۴/۸۹	۶۰/۳۰	-۴۶/۶۸	-۹۱/۴۲	-۷۴/۰۸	-۵۰/۱۵	۱۰۹/۲۳
Nd	۸/۰۲	۸۰/۸۴	۱۲۸/۹۱	۶۷/۲۸	-۵۶/۴۸	-۹۲/۰۶	-۷۷/۲۵	-۵۶/۳۱	۶۵/۷۰
Sm	-۱۹/۴۴	۷۰/۱۱	۱۴۲/۹۹	۶۰/۱۶	-۵۸/۴۷	-۹۲/۸۶	-۶۹/۱۹	-۵۷/۳۹	۲۴/۳۹
Eu	-۴۱/۹۸	۵۵/۱۷	۶۵/۵۲	۶۳/۴۴	-۸۱/۵۶	-۹۶/۵۵	-۸۱/۴۸	-۶۷/۰۵	-۱۴/۸۶
Gd	-۲۷/۵۷	۶۹/۶۳	۶۲/۴۰	۴۱/۲۰	-۵۹/۹۲	-۹۲/۸۸	-۶۵/۶۹	-۶۹/۸۰	۹/۰۷
Tb	-۳۱/۹۷	۱۱۶/۱۲	۴۵/۸۵	۳۲/۴۷	-۵۷/۸۳	-۹۱/۲۱	-۵۱/۱۶	-۷۱/۹۲	-۳۷/۵۹
Dy	-۱۷/۷۵	۱۷۲/۷۳	۲۲/۷۴	۶/۷۸	-۵۷/۹۴	-۹۰/۱۴	-۴۰/۷۲	-۶۵/۸۳	-۵۷/۹۷
Ho	-۱۶/۲۳	۱۹۶/۳۰	۱۲/۷۹	-۱۸/۸۲	-۶۱/۲۴	-۸۹/۸۱	-۳۶/۵۶	-۶۰/۹۱	-۶۶/۸۵
Er	-۸/۳۵	۲۱۷/۹۶	۲۱/۲۱	-۲۰/۹۱	-۵۸/۱۳	-۸۸/۳۹	-۳۰/۸۳	-۵۰/۴۰	-۶۵/۴۶
Tm	۱۰/۴۲	۲۴۴/۲۰	۳۰/۴۳	-۲۲/۵۷	-۵۱/۹۷	-۸۴/۷۸	-۱۳/۴۵	-۳۷/۲۰	-۶۲/۴۳
Yb	۵/۸۲	۲۴۳/۱۱	۲۳/۴۶	-۲۱/۳۶	-۵۰/۸۳	-۸۳/۶۴	-۹/۴۱	-۳۶/۵۶	-۶۳/۰۴
Lu	۵/۸۲	۲۳۳/۳۳	۲۱/۲۱	-۲۷/۴۸	-۵۲/۱۲	-۸۴/۳۱	-۹/۲۲	-۳۹/۰۰	-۶۱/۲۷



شکل ۴. گستره تغییرات جرم عناصر (الف) اصلی و فرعی، (ب) جزئی و (پ) نادر خاکی در طی فرآیندهای کائولینیتی شدن ایگنمبرایت‌ها.

پژوهشگران مختلف پیشنهاد شده که از آن جمله می‌توان به کانیهای رسی مانند کائولینیت و اسمکتیت، کانیهای ثانویه فسفات‌دار، اکسیدها و هیدروکسیدهای منگنز و اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن اشاره نمود [۳۰]. همبستگی‌های مثبت و متوسط تا خوب بین Al با LREEها (۰/۶۴ تا ۰/۸۸) به جز La و Al با HREEها (۰/۶۴ تا ۰/۸۶) به جز Tm و Lu نشان می‌دهند که کانیهای رسی نقش کنترلی مهمی در توزیع اغلب REEها داشته‌اند. همبستگی‌های مثبت ولی ضعیف REEها با Fe (۰/۲۱ تا ۰/۶۴) و Mn (۰/۲۶ تا ۰/۶۰) نشان از نقش کم رنگ اکسیدها و هیدروکسیدهای منگنز و اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن در تمرکز REEها در این ذخیره دارند. زیرکن که از نظر شیمیایی پایدارترین کانی در طی فرآیندهای دگرسانی محسوب می‌شود [۳۱]، با توجه به همبستگی مثبت ولی ضعیف بین Zr با HREEها (۰/۱۱ تا ۰/۴۸) نمی‌تواند نقشی در کنترل و توزیع HREEs در این ذخیره داشته باشد. ضرایب همبستگی مثبت و خوب بین P با LREEها (۰/۷۷ تا ۰/۹۶) می‌تواند نشانگر کنترل توزیع بخشی از LREEs توسط کانیهای فسفاتی نظیر مونازیت و رابدوفان

همبستگی مثبت و خوب بین Al با Y (۰/۷۴) و مثبت و متوسط بین Al با Ga (۰/۶۰) نشان می‌دهد که Ga و Y توسط کانیهای رسی در سیستم توزیع شده‌اند [۲۸]. نقش کنترلی Cs و Cu توسط کانیهای سیلیکاتی را می‌توان از روی همبستگی مثبت و خوب بین Cs با Si (۰/۸۳) و Cu با Si (۰/۷۱) استنباط کرد. همبستگی مثبت و متوسط بین Ta با Ti (۰/۶۶) و Nb با Ti (۰/۵۷) دلالت بر نقش مؤثر کانیهای Ti در توزیع Nb و Ta در ذخیره دارد. همچنین همبستگی مثبت و متوسط بین Nb با Zr (۰/۶۲) حاکی از این موضوع است که علاوه بر نقش کانیهای Ti دار، زیرکن نیز نقش کنترلی ارزنده‌ای در توزیع Nb ایفا کرده است. همبستگی مثبت و خوب بین K با Rb (۰/۷۷) دلیلی بر جفت شدن Rb به فازهای کانیایی K دار می‌باشد. همبستگی مثبت و خوب بین Pb با Fe (۰/۷۰) مثبت و متوسط Zn با Fe (۰/۶۳) نشانگر وابستگی توزیع Pb و Zn با فازهای کانیایی Fe دار در ذخیره است [۲۹].

ب- عناصر نادر خاکی: چندین دسته کانی به عنوان میزبانان اصلی REEها در محصولات دگرسانی و هوازده توسط

### الگوی توزیع REEها

الگوی توزیع REEهای نورمالیزه شده به ایگنمبرایت در نمونه‌های کائولن دلالت بر تفریق ضعیف LREEها از HREEها همراه با رخداد آنومالی‌های منفی ضعیف Eu در طی تکوین ذخیره دارند (شکل ۶). بررسی ضرایب همبستگی بین REEها نشان می‌دهد که همبستگی درونی بالایی بین HREEها ( $r = 0.51$  to  $0.99$ ) نسبت به LREEها ( $r = 0.32$ ) (جدول ۳). بررسی‌های [۳۵] نشان می‌دهد که در محلولهای آبگین رابطه خوبی بین درجه تفریق LREEها از HREEها با افزایش pH وجود دارد. به طوری که با افزایش pH محلولهای عامل دگرسانی ثبات کمپلکس‌های HREE بیشتر از کمپلکس‌های LREE است و همین موضوع باعث تفریق بسیار پایین LREEها از HREEها می‌شود. با توجه به درجه تفریق بسیار پایین LREEها از HREEها در ذخیره مورد مطالعه (شکل ۶) به نظر می‌رسد که pH محلولهای عامل دگرسانی پایین بوده است. معمولاً pHهای پایین و بالا به ترتیب مربوط به محلولهای دگرسان کننده هیپوژن و سوپرژن می‌باشد [۳۶]. با توجه به مسائل مطرحه فوق می‌توان چنین استدلال کرد که نقش محلولهای هیپوژن نسبت به محلولهای سوپرژن در تکوین این ذخیره بسیار با اهمیت تر بوده است.

### رخداد آنومالی‌های Eu و Ce

در این مطالعه برای بررسی شرایط فیزیکوشیمیایی محیط تشکیل ذخیره کائولن کجلا به ترتیب از روابط زیر به محاسبه مقادیر آنومالی‌های  $Eu/Eu^*$  و  $Ce/Ce^*$  مبادرت گردید:

$$Eu/Eu^* = (Eu_{kaolin}/Eu_{ignimbrite}) / \sqrt{[(Sm_{kaolin}/Sm_{ignimbrite}) \times (Gd_{kaolin}/Gd_{ignimbrite})]} \quad [37]$$

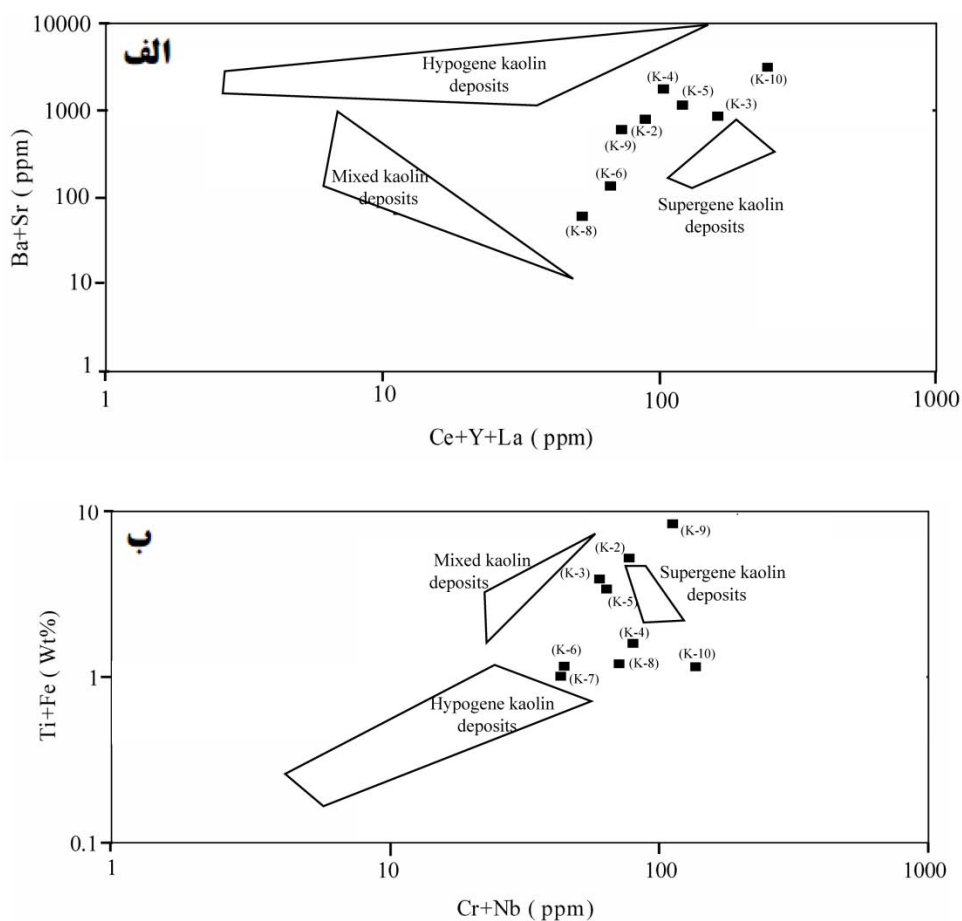
$$Ce/Ce^* = (3Ce_{kaolin}/Ce_{ignimbrite}) / [(2La_{kaolin}/La_{ignimbrite}) + (Nd_{kaolin}/Nd_{ignimbrite})] \quad [38]$$

نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که مقادیر آنومالی  $Eu/Eu^*$  و  $Ce/Ce^*$  در نمونه‌های کائولن به ترتیب از ۰/۲۴ تا ۱/۰۹ و ۰/۷۴ تا ۱/۰۳ متغیرند (جدول ۱). آنومالی‌های شدیداً منفی Eu بیانگر دگرسانی فلدسپارها و تشکیل کانیه‌های رسی در دماهای بالاست که طی آن  $Eu^{3+}$  در شرایط شدیداً احیایی به  $Eu^{2+}$  تبدیل شده و از سیستم بطور بخشی خارج شده است [۳۹].

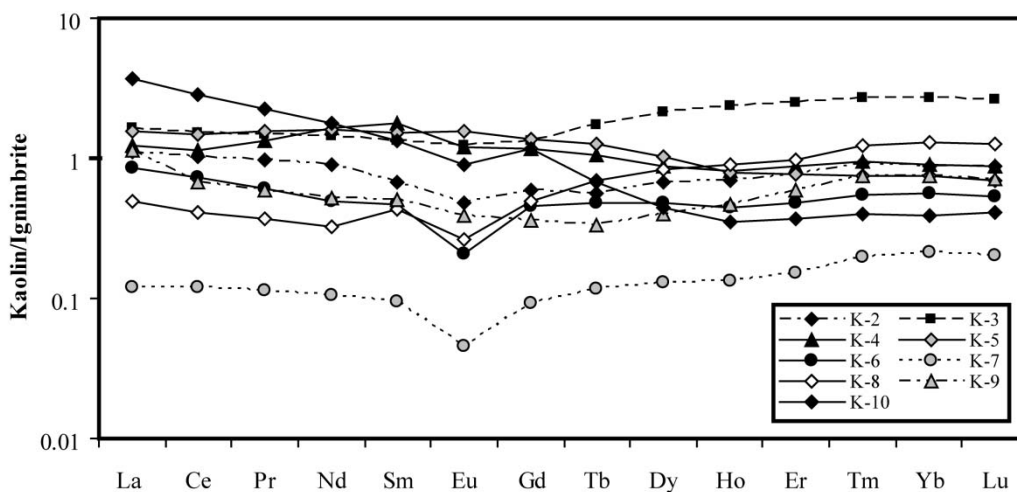
[CeLa(PO<sub>4</sub>).H<sub>2</sub>O] در ذخیره مورد بررسی باشد [۳۲]. همبستگی‌های مثبت و متوسط تا خوب بین REEها با Y (۰/۶۰ تا ۰/۹۹) به جز Nd+Pr و Sm دلالت بر حضور زینوتایم در این ذخیره می‌نماید.

### نوع محلولهای مسؤؤل کائولن‌زایی

در این پژوهش برای تعیین نوع محلولهای مسؤؤل کائولن‌زایی در کجلا از سه شاخص زمین‌شیمیایی استفاده گردید. استفاده از مقادیر TiO<sub>2</sub> نمونه‌های کائولن اولین شاخص زمین‌شیمیایی بوده است که برای تعیین منشأ محلولهای مسؤؤل کانی‌سازی به کار گرفته شد. بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که مقادیر TiO<sub>2</sub> کمتر و بیشتر از ۱ به ترتیب مربوط به کانسارهای کائولن با ماهیت هیپوژن و سوپرژن می‌باشد [۳۳]. با توجه به مقادیر TiO<sub>2</sub> کمتر و بیشتر از ۱ درصد وزنی (۰/۵۵ تا ۱/۱۰ درصد وزنی) در نمونه‌های مورد بررسی جدول (۱)، می‌توان چنین استنباط کرد که تشکیل ذخیره کائولن کجلا در ارتباط با عملکرد هر دو محلول هیپوژن و سوپرژن بر روی ایگنمبرایت‌ها بوده است. استفاده از مقادیر Ba+Sr و Ce+Y+La در نمونه‌ها دومین شاخص زمین‌شیمیایی بوده است که در این بررسی برای مشخص کردن ماهیت هیپوژن و سوپرژن بودن منشأ ذخیره استفاده گردید. مقادیر Ba+Sr بالا مرتبط با کانسارهای کائولن هیپوژن و مقادیر Ce+Y+La بالا مرتبط با کانسارهای کائولن سوپرژن می‌باشد [۳۴]. ترسیم نمونه‌های مورد مطالعه در نمودار دو متغیره Ce+Y+La در برابر [۳۴Ba+Sr] نشان می‌دهد که نمونه‌های ذخیره کائولن کجلا به طور عمده ما بین کانسارهای کائولن هیپوژن و سوپرژن قرار می‌گیرند (شکل ۵ الف). استفاده از مقادیر Cr+Nb و Ti+Fe نمونه‌ها سومین شاخص زمین‌شیمیایی استفاده شده برای تشخیص محلولهای عامل کانی‌سازی بوده است. محتوای Ti+Fe بالا و Cr+Nb بالا با ماهیت سوپرژن کائولن‌ها سازگاری دارد [۳۴]. با ترسیم نمونه‌ها در نمودار دو متغیره Cr+Nb در برابر [۳۴Ti+Fe] مشخص می‌شود که اغلب نمونه‌های مورد بررسی در موقعیتی ما بین کانسارهای کائولن هیپوژن و سوپرژن واقعند (شکل ۵ ب). از جمع‌بندی نتایج به دست آمده چنین برداشت می‌شود که در طی تشکیل ذخیره کائولن کجلا فرآیندهای سوپرژن بر روی فرآیندهای هیپوژن همپوشانی کرده‌اند.



شکل ۵. موقعیت نمونه‌های مورد مطالعه در نمودارهای دو متغیره (الف) Ba+Sr در برابر Ce+Y+La و (ب) Ti+Fe در برابر Cr+Nb [۳۴].



شکل ۶. الگوی توزیع عناصر نادر خاکی در نمونه‌های کائولن مورد مطالعه به هنجار شده به ایگنمبرایت.

سوپرژن می‌باشد. مقایسه مقادیر اکسیدهای Al و Fe با مقادیر آنومالی‌های Eu در نمونه‌های کائولن نشان می‌دهند که رخداد آنومالی مثبت ضعیف Eu منطبق بر نمونه‌ای است که

سازو کار احتمالی دیگری که باعث ایجاد آنومالی‌های به شدت منفی Eu در ذخیره شده است، اکسیداسیون پیریت‌های هیپوژن ایگنمبرایت‌ها و متعاقب آن تشکیل محلولهای اسیدی

محلولهای گرمایی نقشه‌ی ارزنده در تشکیل این ذخیره داشته‌اند.

۴- بررسی ضرایب همبستگی بین عناصر نشان می‌دهند که که کانیهای رسی همراه با فسفاتهای ثانویه‌ای نظیر مونازیت، رابدوفان و زینوتایم میزبانان احتمالی عناصر نادر خاکی در این ذخیره بوده و جانشینی ایزومورفی، جذب سطحی و حضور در فازهای کانیایی مقاوم عوامل کلیدی در توزیع اغلب عناصر جزئی می‌باشند.

۵- شاخص‌های زمین‌شیمیایی نظیر مقادیر  $Ba+Sr+TiO_2$  و  $Cr+Nb+Ti+Fe.Ce+Y+La$  نشان می‌دهند که در تشکیل ذخیره کائولن کجل فرآیندهای سوپرژن بر روی فرآیندهای هیپوژن همپوشانی کرده‌اند.

۶- درجه تفریق پایین LREEها از HREEها در طی کائولینیتی شدن ایگنمبرایت‌ها دلالت بر نقش مهم محلولهای هیپوژن نسبت به محلولهای سوپرژن در تکوین این ذخیره دارد. آنومالی‌های منفی شدید Eu در این ذخیره در ارتباط با دگرسانی فلدسپارها و تشکیل کانیهای رسی در دماهای بالا و در شرایط احیایی و همچنین اکسیداسیون پیریت‌های هیپوژن می‌باشند. آنومالی مثبت Eu را در این ذخیره می‌توان با کانیهای رسی و زئولیت‌ها مرتبط دانست. رخداد آنومالی منفی و مثبت Ce به ترتیب دلالت بر نقش ارزنده محلولهای هیپوژن احیایی و تأثیرات سیستم آبی دما پایین در تشکیل ذخیره دارد.

۷- بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهند که ایگنمبرایت‌ها در طی تشکیل ذخیره کائولن، دگرسانی در حد آرژیلیک متوسط تا پیشرفته را تجربه کرده و محلولهای اسید سولفاتی وراگرمایی نقشه‌ی ارزنده در توسعه ذخیره ایفا نموده‌اند.

#### قدردانی

نویسندگان از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و تحصیلات تکمیلی دانشگاه تبریز برخوردار بوده‌اند، لذا شایسته است نهایت سپاس و قدردانی خود را ابراز دارند. همچنین از نظرات و پیشنهادهای ارزنده و سازنده داوران محترم مجله سپاس‌گزاری می‌نمایند.

مقادیر اکسید آلومینیوم آن بالاست. این در حالی است که رخداد آنومالی به شدت منفی Eu بر نمونه‌ای انطباق دارد که بالاترین مقدار اکسید آهن سیستم را داراست (جدول ۱). با این توصیف می‌توان ادعا کرد که احتمالاً کانیهای رسی و زئولیت‌ها Eu را به طور بخشی در سیستم تثبیت کرده و باعث ایجاد آنومالی مثبت Eu شده‌اند [۴۰]. با توجه به مطالب مطروحه فوق به نظر می‌رسد رخداد آنومالی Eu در این ذخیره تابعی از دمای محلولهای مسؤل دگرسانی، اکسیداسیون پیریت‌های هیپوژن و فرآیندهای جذب سطحی می‌باشد. رخداد آنومالی‌های منفی Ce دلالت بر نقش ارزنده محلولهای هیپوژن احیایی در تشکیل ذخیره دارد [۴۱]. آنومالی مثبت و ضعیف Ce بیانگر تأثیرات سیستم آبی دما پایین (فرآیندهای هوازگی) بر روی ذخیره است [۲۴]. با توجه به مقادیر آنومالی‌های Eu و Ce می‌توان استنباط نمود که ایگنمبرایت‌ها در طی تشکیل ذخیره کائولن، دگرسانی در حد آرژیلیک متوسط تا پیشرفته را تجربه نموده‌اند و در این بین محلولهای اسید سولفاتی وراگرمایی نقش ارزنده‌ای در توسعه فرایند کائولینیتی شدن در منطقه مورد مطالعه داشته‌اند. برای تأیید این موضوع می‌توان به شواهد صحرایی نظیر حضور گوگرد فراوان و شواهد کانی‌شناسی نظیر حضور مونت‌موریلونیت و عدم حضور پیروفیلیت [۴۳، ۴۴ و ۴۵] در ذخیره اکتفا کرد.

#### برداشت

مهمترین نتایج حاصل از مطالعات صحرایی، کانی‌شناسی و زمین‌شیمیایی ذخیره کائولن کجل عبارتند از:

۱- دگرسانی ایگنمبرایت‌ها، توف‌ها و تراکی آندزیت‌های ائوسن در منطقه کجل با تشکیل و توسعه کانیهای کائولینیت، مونت‌موریلونیت، پالی گورسکیت، کوارتز، اوپال، اورتوکلاز و زئولیت (استیلیت) همراه بوده است.

۲- وجود زونهای سیلیسی در مجاورت ذخیره کائولن نشان می‌دهد که فلوئیدهای عامل دگرسانی زمان کافی برای واکنش با ایگنمبرایت‌ها داشته‌اند.

۳- کاهش جرم عناصر  $Zr, Y, Ga, Ta, Hf$  و P همراه با REE, Al و Th در طی فرآیندهای کائولینیتی شدن نشان می‌دهد که عواملی نظیر pH پایین، شدت دگرسانی، نسبت‌های بالای فلوئید به سنگ، تغییرات دمایی و فراوانی یونهای کمپلکس‌ساز نظیر  $CO_3^{2-}, F^-, Cl^-, PO_3^{4-}$  و  $SO_4^{2-}$  در

## منابع

- [1] فریدی م، انوری ا.، "نقشه زمین‌شناسی هشتجین به مقیاس ۱:۱۰۰۰۰۰"، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور (۱۳۷۹).
- [2] حاج‌علیلو ب.، "متالوژنی ترشیری در البرز باختری-آذربایجان (میانه-سیه‌رود) با نگرشی خاص بر منطقه هشتجین"، پایان نامه دکتری دانشکده علوم، دانشگاه شهید بهشتی (۱۳۷۸) ۲۷۵ص.
- [3] موید م.، "بررسی نوار ولکانو-پلوتونیک ترشیری البرز باختری-آذربایجان با نگرشی ویژه به منطقه هشتجین"، پایان نامه دکتری دانشکده علوم، دانشگاه شهید بهشتی (۱۳۷۸) ۳۲۸ص.
- [4] معصومی ر.، "بررسی کانی‌شناسی و ژئوشیمی ذخیره کائولن کجل (شمال‌غرب هشتجین، استان اردبیل)"، پایان نامه کارشناسی‌ارشد گروه زمین‌شناسی دانشگاه تبریز، (۱۳۸۹) ۹۹ص.
- [5] معصومی ر.، کلاگری ع.ا.، عابدینی ع.، "مطالعه ژنز ذخیره کائولن کجل، جنوب‌غرب استان اردبیل"، چهاردهمین همایش انجمن زمین‌شناسی ایران و بیست و هشتمین همایش علوم زمین، دانشگاه ارومیه (۱۳۸۹).
- [6] معصومی ر.، کلاگری ع.ا.، عابدینی ع.، "مطالعه کانی-شناسی و الگوی توزیع عناصر نادر خاکی در ذخیره کائولن کجل، جنوب غرب استان اردبیل"، هجدهمین همایش انجمن بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران، دانشگاه تبریز (۱۳۸۹).
- [7] Rollinson H., "Using geochemical data: Evaluation, presentation, interpretation", Longman Scientific and Technical (1993) 329 p.
- [8] Gresens R. L., "Composition-volume relationships of metasomatism", Chemical Geology 2 (1967) 47-55.
- [9] Nesbit H. W., "Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite", Nature 279 (1979) 206-210.
- [10] Grant J. A., "The isocon diagram - a simple solution to Gresens equation for metasomatic alteration", Economic Geology 81 (1986) 1976-1982.
- [11] Gong Q., Deng J., Xiang Y., Wang Q., Yang L., "Calculation pollution indices by heavy metals in ecological geochemistry assessment and a case study in parks of Beijing", Journal of China University of Geosciences 19 (2008) 230-241.
- [12] Nesbitt H. W., Markovics G., "Weathering of granodioritic crust, long-term storage of elements in weathering profiles, and petrogenesis of siliciclastic sediments", Geochimica et Cosmochimica Acta 61 (1997) 1653-1670.
- [13] Ng C. W. W., Guan P., Shang Y. J., "Weathering mechanisms and indices of the igneous rocks of Hong Kong", Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology 34 (2001) 133-151.
- [14] Riebe C. S., Kirchner J. W., Finkel R. C., "Long-term rates of chemical weathering and physical erosion from cosmogenic nuclides and geochemical mass balance", Geochimica et Cosmochimica Acta 67 (2003) 4411-4427.
- [15] Das A., Krishnaswami S., "Elemental geochemistry of river sediments from the Deccan Traps, India: Implications to sources of elements and their mobility during basalt-water interaction", Chemical Geology 242 (2007) 232-254.
- [16] Braun J. J., Descloitres M., Riotte J., Fleury S., Barbiero L., Boeglin J. L., Violette A., Lacarce E., Ruiz L., Sekhar M., Kumar M. S., Subramanian S., Dupre B., "Regolith mass balance inferred from combined mineralogical, geochemical and geophysical studies: Mule Hole gneissic watershed, South India", Geochimica et Cosmochimica Acta 73 (2009) 935-961.
- [17] Little M. G., Lee C. T., "On the formation of an inverted weathering profile on Mount Kilimanjaro, Tanzania: Buried paleosol or groundwater weathering", Chemical Geology 235 (2006) 205-221.
- [18] Hastie A. R., Kerr A. C., Mitchell S. F., Millar I. L., "Geochemistry and petrogenesis of Cretaceous oceanic plateau lavas in eastern Jamaica", Lithos 101 (2008) 323-343.
- [19] Ndjigui P. D., Bilong P., Bitom D., Dia A., "Mobilization and redistribution of major and trace elements in two weathering profiles developed on serpentinites in the Lomié ultramafic complex, South-East Cameroon", Journal of African Earth Sciences 50 (2008) 305-328.
- [20] Arslan M., Kadir S., Abdioglu E., Kolayli H., "Origin and formation of kaolin minerals in saprolite of Tertiary alkaline volcanic rocks

- [31] Oh N. H., Richter D. D., "Elemental translocation and loss from three highly weathered soil- bedrock profiles in the southeastern United States", *Geoderma* 126 (2005) 5-25.
- [32] Roy P. D., Smykatz-Kloss W., "REE geochemistry of the recent playa sediments from the Thar Desert, India: An implication to playa sediment provenance", *Chemie der Erde-Geochemistry* 67 (2007) 55-68.
- [33] Maiza P. J., Pieroni D., Marfil S. A., "Geochemistry of hydrothermal kaolins in the SE area of Los Menucos, Province of Rio Negro, Argentina", In: Dominguez, E. A., Mas, G. R., Cravero, F. (Eds.), 2001, *A Clay Odyssey*. Elsevier, Amsterdam (2003) 123-130.
- [34] Dill H. G., Bosse H. R., Henning K., Fricke A., Ahrendt H., "Mineralogical and chemical variations in hypogene and supergene kaolin deposits in a mobile fold belt the Central Andes of northwestern Peru", *Mineralium Deposita* 32 (1997) 149-163.
- [35] Muchangos A. C., "The mobility of rare earth and other elements in process of alteration of rhyolitic rocks to bentonite (Lebombo Volcanic Mountainous Chain, Mozambique)", *Journal of Geochemical Exploration* 88 (2006) 300-303.
- [36] Ronov A. B., Balashov Y. A., Migdisov A. A., "Geochemistry of REE's in a sedimentary cycle", *Geochemistry International* 14 (1967) 1-17.
- [37] Taylor S. R., McLennan S. M., "The continental crust: Its composition and evolution", Blackwell, Oxford (1985) 312 p.
- [38] Chaillou G., Anschutz P., Lavaux G., Blanc G., "Rare earth elements in the modern sediments of the Bay of Biscay, France", *Marine Chemistry* 100 (2006) 39-52.
- [39] Lackschewitz K. S., Singer A., Botz R., Garbe-Schobnberg D., Stoffers P., "Mineralogy and geochemistry of clay minerals near a hydrothermal site in the Escanaba trough, Gorde Ridge, NE Pacific Ocean", In: Ziereenberg, R. A., Fouquet, Y., Miller, D. J., Normark, W. R. (eds), *Ocean drilling program, Scientific results* 169 (2000) 1-24.
- [40] Kamineni D. C., "Distribution of uranium, thorium and rare earth elements in the Eye-Dashwa Lakes pluton: A study of some analogue elements" *Chemical Geology* 55 (1986) 61-373.
- [41] Cravero F., Dominguez E., Iglesias C., "Genesis and applications of the Cerro Rubio kaolin deposit, Patagonia (Argentina)", *Applied Clay Science* 18 (2001) 157-172.
- Eastern Pontides, NE Turkey", *Clay Minerals* 41 (2006) 597-617.
- [21] Karakaya N., "REE and HFS element behaviour in the alteration facies of the ErenlerDaglVolcanics (Konya, Turkey) and kaolinite occurrence", *Journal of Geochemical Exploration* 101 (2009) 185-208.
- [22] Jiang N., Sun S., Chu X., Mizuta T., Ishiyama D., "Mobilization and enrichment of high-field strength elements during late- and post-magmatic processes in the Shuiquangousyenitic complex, Northern China", *Chemical Geology* 200 (2003) 117-128.
- [23] Fulignati P., Gioncada A., Sbrana A., "Rare-element (REE) behaviour in the alteration facies of the active magmatic-hydrothermal system of Vulcano (Aeolian Islands, Italy)", *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 88 (1999) 325-342.
- [24] Salvi S., Williams-Jones A. E., "The role of hydrothermal processes in concentrating high-field strength elements in the Strange Lake peralkaline complex, northeastern Canada", *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60 (1996) 1917-1932.
- [25] Fernandez-Caliani J. C., Cantano M., "Intensive kaolinization during a lateritic weathering event in southwest Spain: Mineralogical and geochemical inferences from a relict paleosol", *Catena* 80 (2010) 23-33.
- [26] Vidal P., "Geochemie", *Seriegeosciences*. Dunod, Paris, (1998) 190p.
- [27] Feng J., "Trace elements in ferromanganese concretions, gibbsite spots, and the surrounding terra rossa overlying dolomite: Their mobilization, redistribution and fractionation", *Journal of Geochemical Exploration* 108 (2011) 99-111.
- [28] Mordberg L. E., "Geochemistry of rare elements in Paleozoic bauxite profiles in Northern Russia", *Journal of Geochemical Exploration* 57 (1996) 187-199.
- [29] Palumbo B., Bellanca A., Neri R., Roe M. J., "Tracemetal partitioning in Fe-Mn nodules from Sicilian soils Italy", *Chemical Geology* 173(2001) 257-269.
- [30] Walter A. V., Nahon D., Flicoteaux R., Girard J. P., Melfi A., "Behaviour of major and trace elements and fractionation of REE under tropical weathering of typical weathering of typical apatite-rich carbonatite from Brazil", *Planetary Science Letters* 303 (1995) 591-601.



[43] Barnes H. L., "Geochemistry of hydrothermal ore deposits", John and Wiley and Sons, Inc (1997) 1-972.

[44] Guibert J. M., Park C. F., "The geology of ore deposits", Waveland Press, Inc (1986) 1-985.

[45] Hedenquist J. W., Arribas A., Gonzalez-Urien E., "Exploration for epithermal gold deposits", Economic Geology 13 (2000) 245-277.

[42] Koppi A. J., Edis R., Foeld D. J., Geering H. R., Klessa D. A., Cockayne D. J. H., "REEs trends and Ce-U-Mn associations in weathered rock from Koongarra, northern territory, Australia", GeochimicaetCosmochimicaActa 60 (1996) 1695-1707.

Archive of SID