

رفتار عناصر اصلی، فرعی و جزئی (شامل عناصر نادر خاکی) در طی فرایندهای کائولینیتی شدن در کانسار زنوز، شمال شرق مرند، استان آذربایجان شرقی

وحیدہ علپور^{*} و علی عابدینی

گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه ارومیه، کد پستی ۵۷۱۵۳، ارومیه، ایران

دریافت مقاله: ۱۳۸۹/۹/۸، پذیرش: ۱۳۹۰/۱/۲۹

چکیدہ

کانسار کائولن زنوز، در ۱۵ کیلومتری شمال شرق مرند، استان آذربایجان شرقی واقع می‌باشد. بر اساس سیماهای فیزیکی در بررسی‌های صحرایی، نظیر رنگ، ۵ نوع مشخص از کائولن، شامل (۱) سفید، (۲) لیمویی، (۳) خاکستری، (۴) قهوه‌ای و (۵) زرد در این کانسار تشخیص داده شد. شواهد صحرایی و مطالعات سنگ‌نگاری نشان می‌دهند که این کانسار از نظر ژنتیکی در ارتباط با سنگهای تراکی آندزیتی است. با توجه به یافته‌های کانی‌شناسی، این کانسار شامل کانیهای کوارتز، کائولینیت، مونت موریلوبنیت، کلسیت، پیروفیلیت، کلریت، موسکوویت-ایلیت، دولومیت، هماتیت و آناتاز است. یافته‌های زمین‌شیمیایی نشان می‌دهند که عملکرد فرایندهای دگرسانی روی سنگهای تراکی آندزیتی در طی توسعه کانسار کائولن زنوز با شستشوی عناصری نظیر Zr, Cu, Hf, V, Ba, Rb, K, Na, Al, Tm, Sr, Cs, P, Mn, Ti, Mg, Ca, Fe, Si, Lu و Yb, غنی شدگی عناصری نظیر U, Nb و Ta و شستشوی تثبیت عناصری چون Th, Ho, Tb, LREE, Ga, Y, Ni, Cr, Co, Er, Dy, Hf, LREE, Ga, Y, Ni, Cr, Co, Th, زمین‌شیمیایی حکایت از آن دارند که شرایط فیزیکوشیمیایی محیط دگرسانی، پایداری نسبی کانیهای اولیه، جذب سطحی، جذب ترجیحی توسط اکسیدهای فلزی، وجود مواد ارگانیکی، فرآیندهای روبش و تمرکز، تثبیت در فازهای کانیایی نئومورف نقش مهمی در توزیع عناصر در این کانسار ایفا نموده‌اند. مطالعات زمین‌شیمیایی نشان می‌دهند که توسعه این کانسار در ارتباط با دو تیپ فرآیند، (۱) هیپوزن و (۲) سوپرژن می‌باشد. الگوی توزیع REE‌ها نشان می‌دهد که درجه تفرقی REE‌ها از LREE‌ها در کائولن‌های سوپرژن بیشتر از کائولن‌های هیپوزن است. مطالعات زمین‌شیمیایی نشان می‌دهند که اکسیدهای منگنز، زیرکن، آناتاز، هماتیت، سریانیت و فسفات‌های ثانویه (مونازیت، رابدوفان، چورچیت و زینوتایم) میزبان عناصر نادر خاکی در این کانسار می‌باشند.

واژه‌های کلیدی: کائولینیتی شدن، رفتار عناصر، تراکی آندزیت، زنوز، مرند.

شناسی ۱۰۰۰۰۰ تبریز - پلدشت و ۱۰۰۰۰۰ جلفا به بررسی زمین‌شناسی ناحیه‌ای محدوده کانسار پرداخته‌اند. فرید آزاد [۴] در رساله کارشناسی ارشد خود، سری ماقمایی توده‌های آذرین محدوده کانسار را کالک‌آلکالن با پتاسیم متوسط تعیین نموده است. کرمی قوچم [۵] در قالب رساله کارشناسی ارشد، به بررسیهای زمین‌شیمیایی عناصر اصلی این کانسار پرداخته است. ابراهیمی [۶] ترکیب شیمیایی این کانسار را برای استفاده در صنایع کاغذسازی، رنگ‌سازی، لاستیک‌سازی و پلاستیک‌سازی مناسب تشخیص داده است. امین سبحانی و صفری [۷] به بررسی ویژگیهای زمین‌شناسی این کانسار، به ویژه سنگهای آذرین منطقه پرداخته‌اند.

کانسار کاٹولن زنوز با مختصات جغرافیایی "۱۷° ۴۵' ۴۸° ۰۰' ۰۰" الی ۳۸° ۳۶' ۳۲° ۰۰' طول شرقی و "۱۷° ۳۸' ۴۵° ۵۱' ۰۰" عرض شمالی، در فاصله ۱۵ کیلومتری شمال شرق مرند، استان آذربایجان شرقی واقع است. این کانسار بزرگترین ذخیره رسی کشور از نظر میزان ذخیره بوده و همین امر سبب گردیده است که مسائل زمین‌شناسی آن از دیرباز مورد توجه پژوهشگران مختلف قرار بگیرد. حسنی‌پاک [۱] به صورت مقدماتی به بررسی کانی‌شناسی و ترکیب شیمیایی عناصر اصلی این کانسار پرداخته است. افتخارنژاد و همکاران [۲] و افتخارنژاد [۳] به ترتیب در طی تهیه نقشه‌های زمین

*مسؤول مکاتبات Alipour.vahideh@yahoo.com

(ICP-MS) به ترتیب برای تعیین مقادیر عنصر اصلی و فرعی، و عنصر جزئی و نادر خاکی توسط آزمایشگاه شرکت ALS-Chemex کشور کانادا گردید (جدول ۱ و ۲).

زمین‌شناسی

کانسار کائولن زنوز، از نظر قرارگیری در زون‌های زمین‌ساختی ایران بخشی از زون زمین‌ساختی البرز غربی-آذربایجان است [۴]. این کانسار مشتمل بر چهار توده بوده که استخراج از یکی از توده‌ها به شکل رویاز و پله‌ای انجام می‌شود. مهمترین واحدهای سنگی محدوده کانسار کائولن زنوز به ترتیب از قدیم به جدید شامل سازندهای دولومیتی سلطانیه (پرکامبرین-کامبرین)، دولومیتی و شیلی باروت (کامبرین)، ماسه‌سنگی و مارنی ژیپس‌دار (ائوسن)، پیروکلاستیک‌های (برش آتش‌شانی، آگلومرا و توف) ائوسن، سنگهای تراکی آندزیتی ائوسن، داسیت‌ها و ریوداسیت‌های الیگو‌سن، و تراورتن‌ها، تراس‌ها و آبرفت‌های رودخانه‌ای عهد حاضر می‌باشند (شکل ۱). برونزد این کانسار عمدتاً در داخل ماسه‌سنگ‌ها و مارن‌های ژیپسی ائوسن دیده می‌شود. به نظر می‌رسد گسلها نقش مهمی در تشکیل این کانسار داشته و با ایجاد معبری برای ورود محلولهای هیدروترمالی داغ و نسبتاً اسیدی نقش مهمی در تشدید فرآیندهای دگرسانی ایفا نموده‌اند. سنگهای آذرین تراکی آندزیتی که در کنタکت با این کانسار می‌باشند به رنگ خاکستری روشن بوده و حاوی بافت پورفیری در یک زمینه آفانیتیک و درشت بلورهای سفید فلدسپار، آمفیبولهای تیره رنگ، میکا و کلریت در نمونه‌های دستی می‌باشند.

با توجه به خصوصیات ظاهری نظر رنگ، این کانسار شامل ۵ واحد، (۱) زرد، (۲) سفید، (۳) خاکستری، (۴) لیمویی و (۵) قهوه‌ای می‌باشد. شکل توده‌ای، سختی پایین، بلورهای شکل دار و نسبتاً سالمی در واحد سفید، همراهی شیل‌های ارغوانی میکادار سازند باروت با واحد زرد، حضور رگه‌ها و رگ‌چههای منگنز همراه با سطح لیمونیتی و هماتیتی در واحد خاکستری، خردشده‌گی شدید همراه با بلورهای میکا در واحد لیمویی و حضور اکسیدهای آهن در سطح واحد قهوه‌ای از بر جسته‌ترین سیماهای فیزیکی واحدهای این کانسار محسوب می‌شوند. واحد سفید از نظر موقعیت قرارگیری در زیر واحد زرد (شکل ۲ الف) قرار دارد.

اعتمادی و همکاران [۸] با استفاده از میکروسکپ الکترونی، کانیهای کائولینیت، هالویزیت و مونت موریلوبیت را در این کانسار شناسایی کردند. سیاه‌چشم و عابدینی [۹] و سیاه چشم و همکاران [۱۰] در طی بررسیهایشان به این نتیجه رسیده‌اند که حضور سیلیس به شکل آزاد و آمورف باعث کاهش ارزش اقتصادی و محدودیت در موارد کاربردی این کانسار شده است. عامل و همکاران [۱۱] سری ماقمایی سنگهای آذرین محدوده کانسار را کالک‌آلکالن و شوشوونیت معروفی نموده‌اند. تا سال ۱۳۸۹ مطالعاتی در خصوص رفتار عناصر به ویژه عناصر جزئی و نادر خاکی در طی فرآیندهای کائولینیتی شدن در این منطقه انجام نشده بود. در این سال مطالعات جامعی توسط علیپور [۱۲] بر روی زمین‌شیمی عناصر جزئی و نادر خاکی این کانسار صوت گرفت و بخشی از نتایج حاصله به صورت مقدماتی توسط علیپور و همکاران [۱۳-۱۴] ارائه گردید. در این مقاله به بررسی رفتار عناصر اصلی، فرعی، جزئی و نادر خاکی در طی فرآیندهای کائولینیتی شدن در کانسار زنوز پرداخته شده است.

روش مطالعه

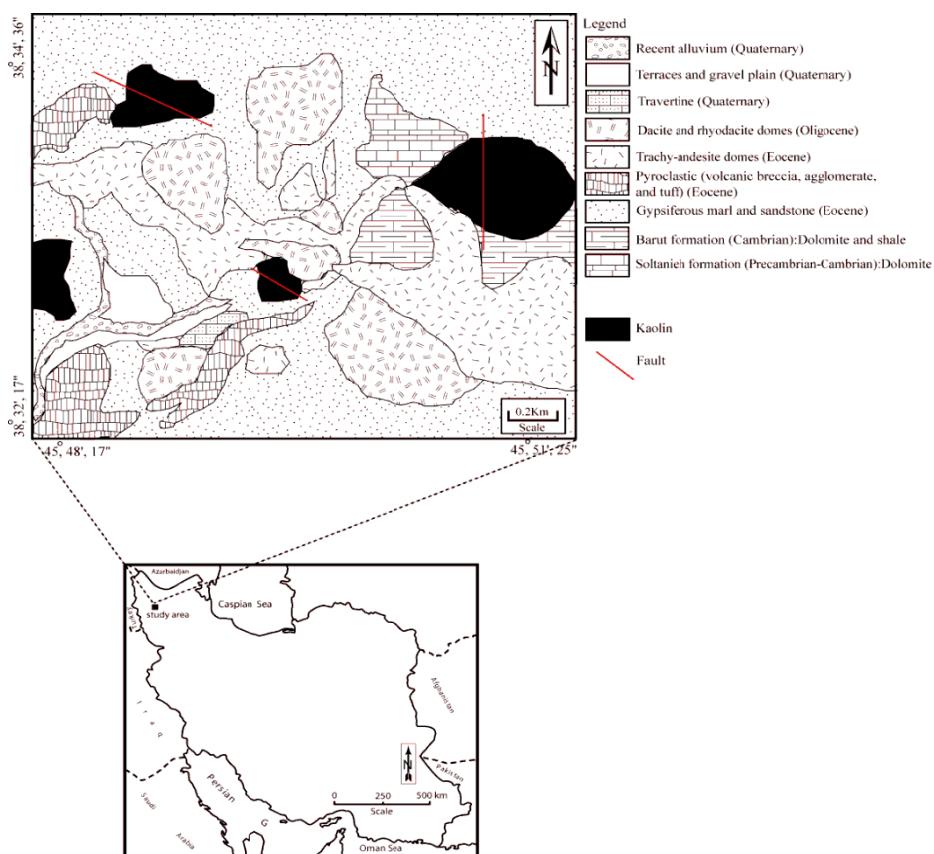
این کار در دو بخش صحرایی و آزمایشگاهی انجام گردیده است. در بخش صحرایی پیمایش‌هایی به منظور بررسی سازندهای زمین‌شناسی موجود، آشنایی با انواع تیپ‌های کائولن و انتخاب محلهای مناسب جهت نمونه‌گیری انجام گردید. در این بخش تعداد ۵۰ نمونه از گستره‌های در حال معدن کاری برداشت شد. بخش آزمایشگاهی با تهیه و مطالعه پتروگرافی تعدادی مقطع نازک و صیقلی و پراش پرتو ایکس (XRD) ۵ نمونه کائولن با استفاده از دیفاراکتومتر Cu ka SIMENS D-5000 مدل با تشعشع (fixed graphite) monochromators (monokromatorهای گرافیت ثابت شده monochromators) ولتاژ ۴۰ کیلو ولت، جریان ۴۰ میلی آمپر، سرعت اسکن ۲ درجه در هر دقیقه و بازه اسکن ۲ تا ۷۰ درجه) در سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور و شرکت کانساران بینالود شروع گردید. متعاقب آن جهت مطالعات ژئوشیمیایی مبادرت به انجام آنالیز ۲۰ نمونه ۱۸ نمونه کائولن و ۲ نمونه سنگ مادر (به روش‌های طیفسنجی انتشار اتمی پلاسمایی جفت شده القایی-ICP) و طیف سنج جرمی پلاسمایی جفت شده القایی AES) www.SID.ir

جدول ۱. نتایج آنالیزهای ICP-AES و ICP-MS عناصر اصلی، فرعی، جزئی و نادر خاکی در تراکی آندزیت، و کائولن‌های زرد و خاکستری.

	Trachy-andesite		Yellow kaolin		Gray kaolin					
	P-1	P-2	A-10	A-11	A-4	A-5	A-6	A-9	A-16	A-18
SiO₂	۵۶/۱	۵۵/۸	۴۲/۴	۲۳	۲۳	۳۹	۲۵/۹	۲۳/۳	۴۲/۶	۴۸/۱
Al₂O₃	۱۷/۳	۱۷/۲	۱۱/۶۵	۸/۷۵	۱۱/۸	۸/۵۹	۷/۱۱	۷/۸۴	۱۷/۶۵	۱۲/۳۵
TFeO	۰/۰۳	۶/۰۳	۷/۰۳	۱۰	۰/۴۳	۶/۹۸	۶/۳۵	۱۱/۷۵	۶/۴۲	۶/۳۷
CaO	۶/۰۱	۴/۹۲	۱۴	۲۶/۷	۲۱	۱۹/۱۵	۲۴	۲۲/۹	۸/۹۷	۹/۰۲
MgO	۳/۴۱	۴/۲۶	۳	۲/۲۴	۲/۷۴	۲/۹	۶/۰۷	۵/۵۱	۳/۸۸	۶/۰۵
Na₂O	۰/۷۸	۴/۹۱	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۰۷	۰/۰۵	۰/۰۷	۰/۰۷	۰/۱۲	۰/۱۲
K₂O	۰/۷۷	۰/۸۱	۰/۴۹	۰/۱۱	۰/۱۲	۰/۰۲	۰/۱۳	۰/۰۵	۱/۲۴	۱/۲۷
TiO₂	۰/۰۹	۰/۰۷	۰/۰۶	۰/۴۸	۰/۰۹	۰/۴۵	۰/۰۳۸	۰/۴	۰/۰۸۲	۰/۰۶۴
MnO	۰/۰۶	۰/۰۶	۰/۱۲	۰/۱۳	۰/۰۳۶	۰/۰۲۸	۰/۰۲	۰/۰۴	۰/۱۴	۰/۰۸
P₂O₅	۰/۱۸	۰/۱۸	۰/۰۲	۰/۱۲	۰/۰۷	۰/۰۶	۰/۰۱	۰/۱۲	۰/۰۲۴	۰/۱۴
LOI	۴/۳۹	۳/۷۴	۱۸/۲۵	۲۷/۹	۲۴/۸	۲۱/۸	۲۸/۸	۲۶/۶	۱۷/۳	۱۳/۲۵
Sum	۹۹/۶۲	۹۹/۰۸	۹۸/۲۵	۹۹/۶۵	۹۹/۹۸	۹۹/۳۸	۹۹/۱۱	۹۸/۸۸	۹۹/۴۶	۹۹/۳۹
Cr	۱۴-	۱۳-	۲۶-	۳۱-	۲۷-	۲۳-	۱۹-	۱۸-	۳۴-	۲۸-
Ni	۳۱	۲۹	۱۸-	۲۳۱	۱۴۱	۱۴-	۱۷۱	۲۲-	۱۲-	۳۵۷
Rb	۲-۰۱	۲۶/۸	۱۹/۸	۳/۹	۰/۰۶	۱/۰۲	۰	۲/۵	۰/۷۲	۴۶/۹
Cs	۱/۸۷	۲/۲۲	۴/۴۲	۱/۳۷	۱/۴۲	۱/۲۱	۱/۸	۱/۷-	۱۲/۱۵	۵/۰۶
Ba	۲۱۶	۲۴۳	۳۴۶	۸۹/۴	۹۶/۸	۴۶/۶	۱۳۴	۱-۰۲	۳۱۶	۲۹۳
Sr	۳۹۲	۳۵۳	۱۲۴-	۷۷-	۷۵۶	۱-۰۶	۸۲۷	۱۱۸-	۳-۰۱	۹۸-
Ga	۱۷/۳	۱۷/۸	۱۳/۶	۱۱/۹	۱۶/۱	۱۱/۲	۹	۱-۰۲	۲-۰۹	۱۶
Th	۴/۷۲	۴/۶۲	۶/۲۸	۴/۲۹	۰/۰۲۲	۴/۸۵	۳/۸۳	۴/۳۵	۹/۲۴	۷/۱۱
V	۱۳۵	۱۳-	۱۲۶	۱۱۳	۱-۰-	۱۱۳	۸۲	۱۶۸	۱۵۳	۱۳۷
Co	۱۱/۶	۱۸/۲	۱۶/۹	۴۱/۳	۲۱/۳	۲۵/۲	۲-۰۹	۳۹/۹	۱۷/۹	۳۱/۹
U	۱/۱۳	۱/۷	۷/۳۹	۸/۴۷	۲/۸	۲/۶	۱۲/۴	۴/۷	۲/۰-۲	۲/۸۵
Cu	۶	۱۲۳	<۵	<۵	<۵	<۵	<۵	<۵	<۵	۴۵۶
Y	۱۵/۱	۱۵/۷	۱۳/۸	۱۷/۶	۱۹/۸	۱۲/۹	۱۱/۵	۱۸/۵	۱۹	۱۴/۷
Zr	۱۱۳	۱۱۵	۹۶	۷۶	۹۶	۷۱	۶۱	۶۵	۱۳۷	۱-۰
Zn	۴۷	۷-	۲۶	۲-	۲۱	۲۵	۲۸	۳۴	۴۵	۵۶
Ta	-۰۴	-۰۴	-۰۶	-۰۵	-۰۶	-۰۴	-۰۴	-۰۴	-۰۸	-۰۶
Nb	۶	۶/۱	۱۱/۵	۱-۰۶	۱۷/۷	۹/۰	۸/۷	۱-۰۹	۱۳/۸	۱-
Mo	<۲	<۲	۲	۳	۳	۲	<۲	<۲	۲۱	<۲
Pb	۵	۵	۸۶	۷۸	۶۱	۷۷	۶۸	۸۶	۱۸۹	۷
Hf	۳	۲/۱	۲/۶	۲/۱	۲/۶	۱/۹	۱/۶	۱/۸	۲/۶	۳
La	۱۱/۵	۱۹/۵	۱۳/۲	۲۲/۲	۱۳/۲	۱۴/۲	۱-۰۲	۱۶	۲۳/۱	۱۷/۲
Ce	۲۲/۰	۳۴/۲	۲۵/۸	۴۱/۴	۲۵/۸	۲۶/۳	۱۹/۹	۲۹/۴	۴۶/۱	۳۳/۱
Pr	۲/۹۴	۲/۹۴	۳/۲۲	۴/۷۱	۲/۰-۴	۳/۱۷	۲/۳۹	۳/۴۳	۵/۰۷	۲/۹-
Nd	۱۲/۴	۱۴/۷	۱۳/۳	۱۷/۷	۱۲/۴	۱۲/۵	۹	۱۴/۵	۲۲/۸	۱۴/۹
Sm	۲/۹۱	۳/۲-	۳/۳۷	۳/۷۸	۳/۷-	۳/۰-۳	۲/۱۷	۳/۷۲	۵/۳۳	۳/۱۴
Eu	-۰۹۳	-۰۸۶	-۰۹۸	۱/۱-	۱/۲۷	-۰۸۵	-۰۵۶	۱/۱۹	۱/۳۶	-۰۶۹
Gd	۲/۸۳	۳/-۰	۳/۲۲	۳/۹۵	۴/۱-	۳/-۰۵	۲/۲۷	۴/۲۶	۶/۳۷	۲/۸۲
Tb	-۰۴۶	-۰۴۶	-۰۵۲	-۰۶۴	-۰۷۱	-۰۴۷	-۰۳۹	-۰۶۸	۱/-۰۱	-۰۴۶
Dy	۲/۷۲	۲/۸۲	۲/۷۶	۳/۰۷	۳/۷۴	۲/۶۲	۲/۱۷	۳/۸۴	۵/۱۱	۲/۰۴
Ho	-۰۵۸	-۰۵۹	-۰۵۵	-۰۶۶	-۰۷۱	-۰۵۱	-۰۴۲	-۰۷۳	-۰۷۷	-۰۵۳
Er	۱/۷-	۱/۸۸	۱/۰-	۱/۸۲	۲/۰-۳	۱/۴۱	۱/۲۳	۱/۹۲	۲/۱-۰۷	۱/۶۶
Tm	-۰۲۷	-۰۲۷	-۰۲۴	-۰۲۷	-۰۳-	-۰۲۲	-۰۱۸	-۰۲۸	-۰۳۰	-۰۲۶
Yb	۱/۷۵	۱/۸۷	۱/۰۲	۱/۶-	۱/۸۸	۱/۳۵	۱/۱۲	۱/۷۵	۲/۱-۰۴	۱/۰۷
Lu	-۰۲۶	-۰۲۷	-۰۲۳	-۰۲۴	-۰۲۸	-۰۲۱	-۰۱۵	-۰۲۵	-۰۲۲	-۰۲۶

جدول ۲. نتایج آنالیزهای ICP-MS و ICP-AES عناصر اصلی، فرعی، جزئی و نادر خاکی در کائولن‌های سفید، قهوه‌ای و لیمویی.

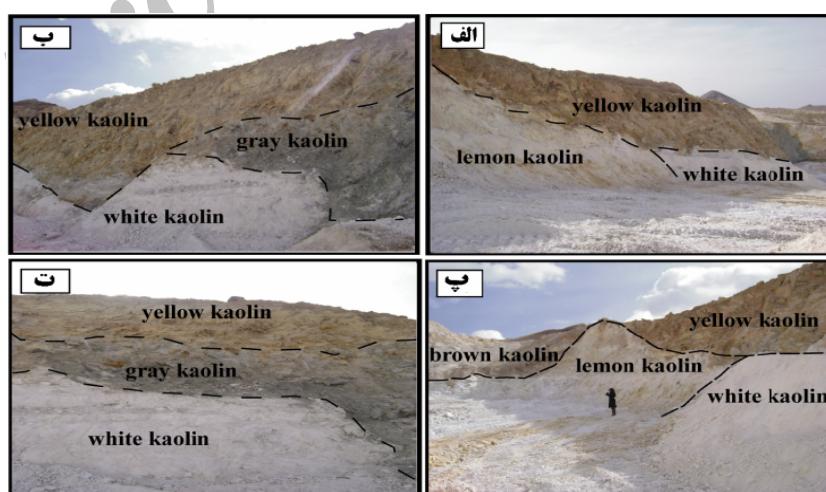
	White kaolin	Brown kaolin				Lemon kaolin					
		A-1	A-2	A-3	A-15	A-7	A-8	A-12	A-13	A-14	A-17
SiO ₂	۷۷/۳	۴۲/۲	۵۵/۵	۵۶/۴	۷۶/۱	۷۸	۷۸/۴	۷۷/۳	۷۵/۴	۷۷	
Al ₂ O ₃	۱۵/۵	۱۱/۲	۱۲/۷۵	۱۷/۱۵	۱۵/۴	۱۴/۷	۱۳/۹۵	۱۵/۰۵	۱۵	۱۵/۶۵	
TFeO	<۴۳	۵/۳۹	۹/۸۳	۹/۱۱	<۴۹	<۱۸	<۴۱	<۴	<۵۱	<۳۵	
CaO	<۶۱	۱۶/۳۵	۷/۱	۳/۶۴	۱	<۳	<۲۶	<۲۳	<۰۹	<۲۳	
MgO	<۲۷	۲/۹۳	۱/۳۸	<۴۹	<۲۷	<۲۶	<۳	<۲۹	<۳۸	<۲۱	
Na ₂ O	<۱	<۱	<۰۴	<۰۴	<۰۵	<۰۸	<۰۸	<۰۶	<۰۴	<۱۳	
K ₂ O	<۰۳	<۸۷	<۱۱	<۱۶	<۰۴	<۰۹	<۱۷	<۲۶	<۱۵	<۱۴	
TiO ₂	<۰۴	<۰۵۶	<۴۴	<۷	<۰۴	<۰۳	<۰۳	<۰۳	<۰۴	<۰۴	
MnO	<۰۱	<۱۳	<۰۹	<۱۲	<۰۲	<۰۱	<۰۱	<۰۱	<۰۲	<۰۱	
P ₂ O ₅	<۰۹	<۰۷	<۲۵	<۲۷	<۰۷	<۰۲	<۰۶	<۱۴	<۰۴	<۰۶	
LOI	۴/۹۵	۱۹/۸۵	۱۲/۴	۱۰/۷۵	۶/۶۴	۵/۳۹	۴/۴	۴/۰۴	۶/۹	۴/۷۸	
Sum	۹۹/۳	۹۹/۶	۱۰۰/۰	۹۸/۸۳	۱۰۰/۱	۹۷	۹۸	۹۸/۳	۹۹/۵	۹۸/۶	
Cr	۲۰	۶۰	۱۰۰	۷۰	۲۰	۳۰	۴۰	۳۰	۳۰	۳۰	
Ni	۵	۳۴	۴۹	۳۸	۹	<۵	۵	۹	۹	<۵	
Rb	۱/۲	۲۸	۲/۷	۶/۴	۱/۰	۴/۳	۸/۲	۱۳/۵	۷/۱	۵/۸	
Cs	<۶۲	۴/۵	<۹۷	۱/۳۸	<۶۷	۲/۷۷	۱/۵۵	۱/۲۸	۱/۴۱	۱/۲۰	
Ba	۱۰۷	۲۴۳	۲۱۴	۲۴۵	۵۲/۳	۲۸۵	۳۲۸	۱۲۰/۵	۲۲۴	۳۱۱	
Sr	۲۳۴	۱۲۱۰	۸۷۶	۱۲۴۰	۱۷۲	۱۱۸/۵	۷۸/۸	۹۸/۷	۲۲۹	۱۲۷	
Ga	۱۸/۵	۱۱/۴	۱۵/۷	۱۸/۴	۱۸/۸	۱۸/۴	۱۷	۱۹/۱	۱۹	۱۹/۸	
Th	۲/۱۴	۲/۹۰	۷/۷۵	۱۲/۲۰	۳/۱۵	۲/۵۹	۲/۷۶	۳/۳۱	۲/۵۷	۲/۹۴	
V	<۵	۱۲۴	۱۲۶	۱۴۴	۶	<۵	<۵	<۵	<۵	<۵	
Co	۱/۲	۱۶/۲	۱۰/۳	۲۰/۲	۱	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	
U	۲/۱۵	۲/۱۲	۲/۵۶	۵/۱۵	۲/۲۲	۱/۴۹	۲/۳۶	۲/۹۴	۲/۱۶	۲/۱۹	
Cu	<۵	<۵	<۵	۹	<۵	<۵	<۵	<۵	<۵	<۵	
Y	۲/۴	۱۴/۳	۱۵/۱	۱۶/۱	۲/۷	۲/۸	۲/۸	۲/۹	۲/۵	۲/۲	
Zr	۴۶	۱۰۲	۱۳۶	۱۵۰	۴۸	۴۶	۴۱	۴۰	۴۵	۴۵	
Zn	۶۶	۲۴	۲۷	۶۶	۷۵	۲۶	۴۱	۴۷	۵۶	۴۹	
Ta	۱/۲	۰/۴	۰/۶	۰/۷	۱/۱	۱/۱	۱	۱/۱	۱/۲	۱/۱	
Nb	۱۲/۷	۶/۷	۹/۷	۱۱/۲	۱۳/۲	۱۰/۵	۱۱/۸	۱۱/۲	۱۲/۷	۱۲/۹	
Mo	۲	<۲	۲	<۲	۵	<۲	۶	<۲	<۲	۲	
Pb	۴۳	۲۲	۲۹	۸۲	۱۲	۷	۷	۱۲	۱۳	۸	
Hf	۲/۱	۲/۸	۲/۸	۴/۱	۲/۱	۲	۱/۹	۱/۹	۲/۱	۲	
La	۱۰	۱۶/۵	۲۹/۴	۲۲/۳	۷/۹	۶/۶	۷	۱۱/۲	۶/۷	۷/۵	
Ce	۱۸/۹	۳/۰۵	۵۲/۲	۵۳/۳	۱۵/۳	۱۱	۱۳/۴	۲۱/۵	۱۱/۹	۱۵/۸	
Pr	۲/۲۶	۲/۲۸	۶/۲۵	۶/۲۴	۱/۸۴	۱/۲۲	۱/۶۴	۲/۷۷	۱/۲۵	۱/۹۱	
Nd	۹/۱	۱۲/۶۰	۲۲/۶۰	۲۲/۹۰	۷	۴/۱۰	۶/۳۰	۱۱/۵۰	۵/۴۰	۷/۷۴	
Sm	۲/۲۲	۲/۱۵۵	۴/۳۹	۴/۴۲	۱/۷۰	<۹۱	۱/۳۴	۳/۱۱	۱/۴۰	۱/۸۸	
Eu	<۱۹	<۷۶	۱/۳۹	۱/۴۲	<۳۴	<۳۳	<۳۲	۱/۱۸	<۲۸	<۴۱	
Gd	۱/۸	۲/۱۸۷	۴/۱۹	۴/۳۸	۱/۳۸	<۷۴	۱/۰۷	۲/۲۶	۱/۲۱	۱/۵۱	
Tb	<۲	<۴۳	<۵۹	<۶۳	<۱۸	<۱۰	<۱۴	<۲۰	<۱۶	<۱۷	
Dy	<۷۱	۲/۱۵۶	۲/۱۶	۳/۰۷	<۷۴	<۱۵	<۶۲	<۹۸	<۷۲	<۸۹	
Ho	<۱۲	<۱۲	<۱۸	<۱۷	<۱۲	<۱۰	<۰۹	<۱۳	<۱۱	<۱۰	
Er	<۳۵	۱/۰۱	۱/۷۲	۱/۸۱	<۲۸	<۲۷	<۲۶	<۳۴	<۳۱	<۲۸	
Tm	<۰۶	<۲۲	<۲۷	<۲۵	<۰۷	<۰۸	<۰۴	<۰۸	<۰۷	<۰۶	
Yb	<۱۳	۱/۴۶	۱/۷۱	۱/۷۰	<۳۲	<۲۷	<۲۵	<۳۰	<۳۱	<۲۵	
Lu	<۰۸	<۲۳	<۲۶	<۲۴	<۰۴	<۰۴	<۰۴	<۰۵	<۰۴	<۰۴	



شکل ۱. نقشه زمین‌شناسی محدوده کانسار کائولن زنوز (برگرفته از [۴]) با اندکی تصحیحات.

می‌شود (شکل ۲ پ و ت). واحد لیمویی در زیر واحد زرد واقع شده و مرزی تدریجی با واحد سفید و قهوه‌ای دارد (شکل ۲ پ).

در اغلب بخش‌های مورد مطالعه واحد خاکستری ما بین این دو واحد حضور دارد (شکل ۲ ب). در این کانسار واحد زرد در بخش بالایی واحدهای سفید، خاکستری و لیمویی دیده

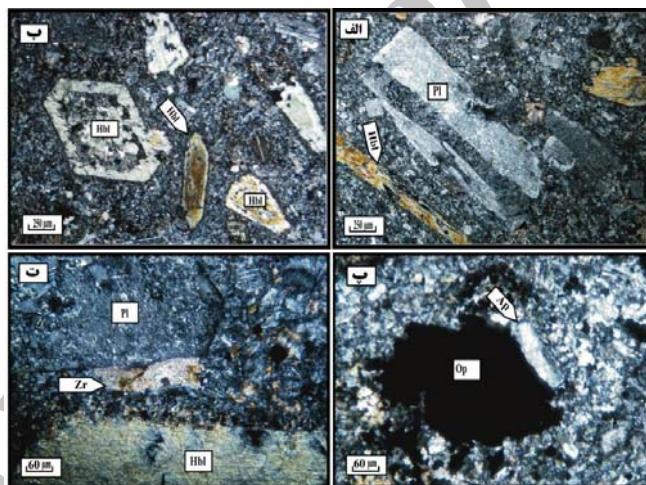


شکل ۲. تصاویر صحرایی از واحدهای کائولن زنوز: (الف) مرز واحدهای کائولن زرد، لیمویی و سفید. (ب) نحوه قرارگیری واحدهای کائولن سفید، زرد و خاکستری نسبت به هم. (پ) موقعیت قرارگیری واحدهای سفید، زرد، لیمویی و قهوه‌ای. (ت) توده کائولن زرد در بخش فوقانی کائولن‌های خاکستری و سفید.

رنگ‌های تداخلی آبی، نارنجی، زرد و سبز در مقاطع دیده می‌شود. این کانی دارای حاشیه واکنشی (حاشیه سوخته) از کانیهای اپاک به دور خود، وجود ماکل‌های کارلسbad، منطقه‌بندی و رخهای متقطع است. این کانی نیز به مانند پلازیوکلاز دگرسان شده و به مجموعه‌ای از کانیهای سریسیت، کلسیت و کلریت تبدیل شده است. کوارتز در این سنگها با رنگ تداخلی شیری، و به دو حالت اولیه و ثانویه در متن سنگ دیده می‌شود. کوارتزهای ثانویه معمولاً با کلسیت‌ها همراهند. آپاتیت و زیرکن هر دو به رنگ خاکستری و به فرم میله‌ای و در برخی موارد منشوری (شکل ۳ پ و ت) به صورت خیلی ریز بلور در متن سنگ پراکنده‌اند. زیرکن معمولاً در کنار آمفیبولوها و پلازیوکلازها یافت شده و کانیهای اپاک در این سنگها مگنتیت، پیریت و ایلمنیت هستند.

سنگنگاری و کانی‌شناسی

مطالعات سنگنگاری نشان می‌دهند که سنگ‌های تراکی‌آندزیتی منطقه دارای بافت پورفیری بوده و حاوی درشت بلورهایی از پلازیوکلاز و هورنبلند (شکل ۳ الف و ب) در زمینه دانه ریز میکرولیتی تا شیشه‌ای هستند. زمینه میکرولیتی این سنگها را کانیهای پلازیوکلاز، هورنبلند، کوارتز، بیوتیت و آکالی فلدسپار تشکیل می‌دهد. پلازیوکلاز فراوان‌ترین کانی این سنگها بوده و ترکیب آن با توجه به ویژگیهای نوری، در حد الیگوکلاز تا آندزین است. کانی مذکور نیمه شکل‌دار تا شکل‌دار بوده و دارای ماکل آلبیتی و کارلسbad همراه با زون‌بندی نوسانی است، که توسط کوارتز و بیوتیت همراهی می‌شود. بررسی‌های میکروسکوپی نشان می‌دهند که پلازیوکلاز توسط محلولهای گرمایی بطور بخشی دگرسان شده و به کانیهای کائولینیت، سریسیت و کلسیت تبدیل شده است. هورنبلند در این سنگها به صورت شکل‌دار تا بی‌شکل بوده و با



شکل ۳. تصاویر میکروسکوپی از سنگ مادر تراکی آندزیتی: (الف) هورنبلند و پلازیوکلاز دگرسان شده. (ب) حضور هورنبلندهای در حال دگرسانی. (پ) حضور کانی اپاک و بلور منشوری شکل آپاتیت. (ت) هورنبلند، پلازیوکلاز دگرسان شده و زیرکن. علامت اختصاری بکار رفته عبارتند از: Pl=پلازیوکلاز، Ap=آپاتیت، Zr=زیرکن، Op=اپک. کلیه تصاویر در نور xpl گرفته شده اند.

شده است. پیروفیلیت در واحدهای سفید و لیمویی و موسکویت-ایلیت در واحدهای خاکستری، زرد و قهوه‌ای به عنوان فاز کانیایی اصلی حضور دارد. آناتاز و هماتیت به عنوان فازهای کانیایی فرعی در واحدهای زرد، قهوه‌ای و خاکستری و دولومیت به عنوان فاز کانیایی فرعی فقط در واحد قهوه‌ای حاضر می‌باشند. در جدول (۳) مقدار نیمه کمی کانیها در واحدهای کائولن آورده شده است.

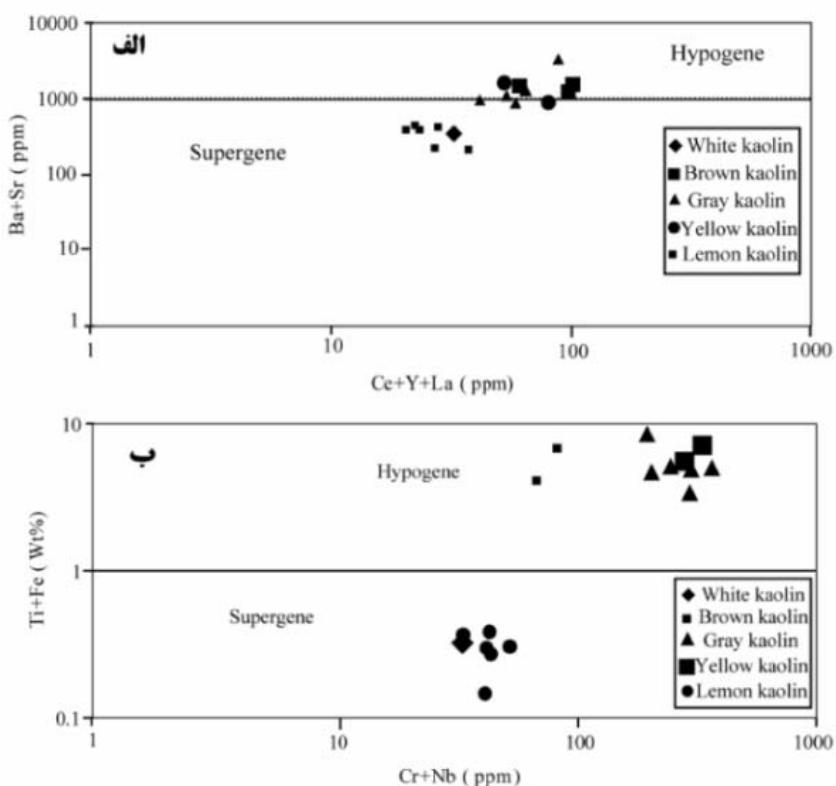
با توجه به آزمایش‌های پراش پرتوایکس (XRD)، کوارتز، کائولینیت، مونتموریلونیت، کلسیت، پیروفیلیت، کلریت، مسکوکیت-ایلیت، دولومیت، هماتیت و آناتاز کانیهای سنگ‌ساز این کانسار را تشکیل می‌دهند. از بین کانیهای ذکر شده، کائولینیت، مونتموریلونیت و کوارتز در هر پنج واحد کائولن حضور دارند. کلریت به جز در واحد سفید، در بقیه به عنوان فاز کانیایی اصلی دیده می‌شود. این در حالی است کلسیت فقط در واحدهای قهوه‌ای، زرد و خاکستری تشخیص داده

در نمودار دو متغیره $\text{Ce}+\text{Y}+\text{La}$ در برابر $\text{Ba}+\text{Sr}$ [۱۶-۱۷] نشان می‌دهد که هر دو فرآیند هیپوژن و سوپرژن در تشکیل کانسار کائولن زنوز نقش ایفا نموده‌اند (شکل ۴ الف). آنچه که از این نمودار استنباط می‌شود این است که کائولن‌های سفید و لیمویی منشأ سوپرژن و کائولن‌های قهوه‌ای، لیمویی و خاکستری منشأ هیپوژن دارند. استفاده از مقادیر $\text{Ti}+\text{Fe}$ و $\text{Cr}+\text{Nb}$ نمونه‌ها سومین مورد برای تشخیص محلولهای عامل کانی‌سازی بوده است. محتوای $\text{Ti}+\text{Fe}$ بالا با ماهیت هیپوژن کائولن‌ها [۱۶، ۱۸ و ۱۹] و محتوای $\text{Cr}+\text{Nb}$ بالا با ماهیت سوپرژن کائولن‌ها سازگاری دارد [۱۹]. با ترسیم نمونه‌ها در نمودار دو متغیره $\text{Cr}+\text{Nb}$ در برابر $\text{Ti}+\text{Fe}$ [۱۶] می‌توان ادعا کرد که کائولن‌های قهوه‌ای، زرد و خاکستری دارای منشأ هیپوژن و کائولن‌های لیمویی و سفید دارای ماهیت سوپرژن می‌باشند (شکل ۴ ب).

مطالعات زمین شیمیایی

تعیین فرآیندهای عامل کائولینیتی شدن

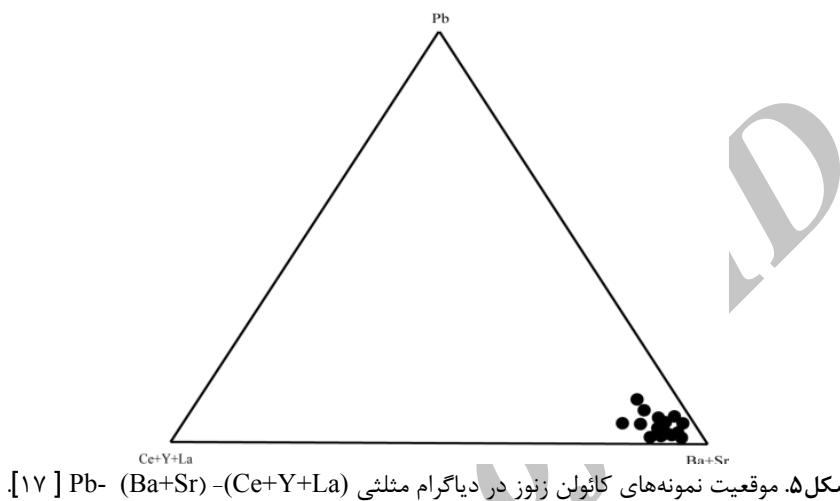
استفاده از مقادیر TiO_2 نمونه‌ها اولین موردی بوده است که در این مطالعه برای تعیین منشا محلول‌های مسؤول کانی‌سازی استفاده گردید. مقادیر TiO_2 کمتر و بیشتر از ۱ به ترتیب مربوط به کانسارهای کائولن با ماهیت هیپوژن و سوپرژن است [۱۵]. با توجه به مقادیر TiO_2 کمتر از ۱ در تمامی نمونه‌های مورد بررسی (جدا از ۱ و ۲)، می‌توان چنین استنباط کرد که تشکیل کانسار کائولن زنوز در ارتباط با عملکرد محلول‌های هیپوژن بر روی سنگ‌های تراکی‌آنزیتی بوده است. استفاده از مقادیر $\text{Ce}+\text{Y}+\text{La}$ و $\text{Ba}+\text{Sr}$ در نمونه‌ها دومین موردی بوده است که در این بررسی برای مشخص کردن ماهیت هیپوژن و با سوپرژن بودن منشا کانسار استفاده گردید. مقادیر $\text{Ba}+\text{Sr}$ بالا مرتبط با کانسارهای کائولن هیپوژن و مقادیر $\text{Ce}+\text{Y}+\text{La}$ بالا مرتبط با کانسارهای کائولن سوپرژن می‌باشد [۱۶]. ترسیم نمونه‌های مورد مطالعه



شکل ۴. موقعیت نمونه‌های کائولن زنوز در دیاگرام تفکیکی هیپوژن - سوپرژن: (الف) $\text{Ce}+\text{Y}+\text{La}$ در برابر $\text{Ba}+\text{Sr}$ [۱۷]، (ب) $\text{Cr}+\text{Nb}$ در برابر $\text{Ti}+\text{Fe}$ [۱۷]

نمونه‌های مورد مطالعه در نمودار مذکور (شکل ۵)، ذخیره کائولن زنوز کانساری با ماهیت هیپوژن است. از جمع‌بندی نتایج به دست آمده چنین برداشت می‌شود که کانسار کائولن زنوز یک کانسار هیپوژنی است که متحمل فرآیندهای سوپرژن شده است.

استفاده از نمودار سه متغیره Pb-(Ba+Sr)-(Ce+Y+La) [۱۶] چهارمین مورد برای تعیین منشأ محلولهای عامل کانی‌سازی در این مطالعه بوده است (شکل ۵). نزدیکی نمونه‌ها به قطب Ba+Sr نشان دهنده منشأ هیپوژن و نزدیکی نمونه‌ها به قطب Ce+Y+La دلالت بر ماهیت سوپرژن کانسارهای کائولن دارد [۱۶، ۲۰، ۲۱]. با توجه به نحوه توزیع



شکل ۵. موقعیت نمونه‌های کائولن زنوز در دیاگرام مثلثی Pb- (Ba+Sr) -(Ce+Y+La) [۱۷]

بخش، (۱) عناصر اصلی و فرعی، (Al, Si, Fe, Ca, Mg, Na, K, Ti, Mn, P) (۲) عناصر لیتوفیل درشت یون (LILE: Ba, Rb, Sr, Th, U, Cs) (۳) عناصر جزئی عبوری (TTE: Co, Cr, Ni, V, Cu) (۴) عناصر با قدرت میدان بالا (HFSE: Hf, Nb, Ta, Zr, Ga, Y) و (۵) عناصر نادر خاکی (REE: La-Lu) انجام گردیده است.

عناصر اصلی و فرعی

با در نظر گرفتن کانی‌شناسی سنگهای مادر تراکی آندزیتی و انواع کائولن‌های حاضر در کانسار می‌توان بیان نمود که خروج بخشی Al به واسطه ماهیت اسیدی محلولهای دگرسان کننده (محلول‌های هیپوژن) صورت گرفته است. غنی‌شدگی Si به دلیل ورود آن توسط محلولهای دگرسان کننده به سیستم و تهی شدگی آن به علت دگرسانی فلدسپارهای سنگهای مادر رخ داده است. خروج Fe می‌تواند با دگرسانی هورنبلندها و آزاد شدن بخشی Fe به محلولهای دگرسان کننده مرتبط باشد. یکی از دلایلی که می‌توان برای غنی‌شدگی Fe در این بررسی ارائه داد، ورود Fe توسط محلولهای هیپوژن به سیستم دگرسانی منطقه است.

عوامل کننده توزیع عناصر

در این مطالعه برای بررسی رفتار عناصر در طی فرآیندهای کائولینیتی شدن سنگهای تراکی آندزیتی به محاسبه عامل غنی‌شدگی عناصر مطابق فرمول زیر و محاسبه ضرایب همبستگی پیرسون [۲۲] بین عناصر اقدام گردید.

$$\text{Enrichment factor (E.F.)} = \frac{(\text{Element}_{\text{kaolin}} / \text{Element}_{\text{trachy-andesite}}) - 1}{1} \times 100 [۲۳]$$

نتایج حاصل از محاسبات عامل غنی‌شدگی عناصر در نمونه‌های مورد مطالعه در جدول (۳) و نتایج حاصل از محاسبات ضرایب همبستگی بین عناصر در جداول (۴) و (۵) آمده است. نتایج حاصل از محاسبات عامل غنی‌شدگی عناصر نشان می‌دهند که عملکرد فرآیندهای دگرسانی بر روی سنگهای تراکی آندزیتی در طی توسعه کانسار کائولن زنوز با شستشو و شوی عناصر Al, Na, K, Rb, Ba, V, Hf, Eu, Sm, Tb, Gd, Nd, Pr, Ce, La, Ga, Y, Ni, Cr, Co, Th, Sr, Cs, Tm, Zr, Lu, Yb, Ta, Nb, U, و غنی‌شدگی عناصر U, Zr, Tm, Sm, Ho, Dy, Eu, و شستشو-ثبتیت عناصر P, Mn, Ti, Mg, Ca, Fe, Si, شیمیایی (شکل ۶ و ۷). در این بخش تعبیر و تفسیرهای زمین‌شناسی بر روی رفتار عناصر در طی فرآیندهای کائولینیتی شدن در ۵

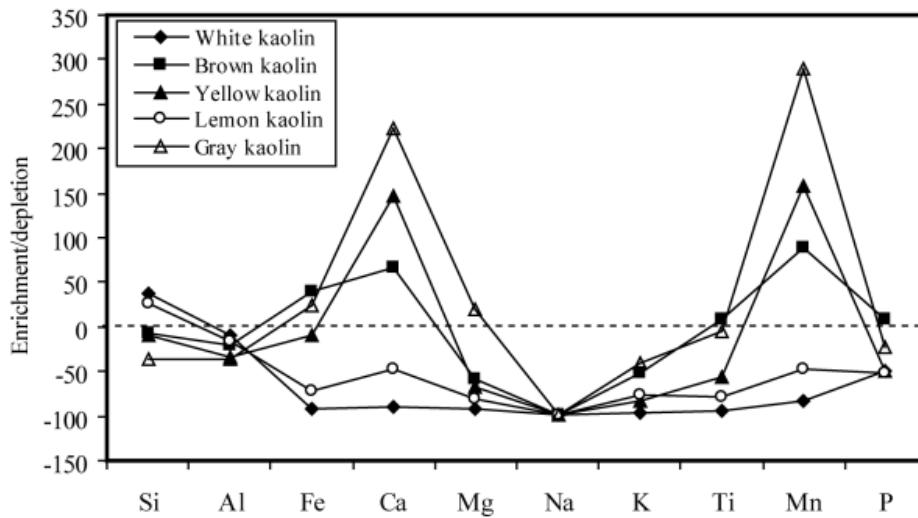
جدول ۳.۳. تابع محاسبات فاکتور غنی‌شدنگی عناصر در نمونه‌های موردنرسی.

	White kaolin	Brown kaolin	Yellow kaolin	Lemon kaolin	Gray kaolin
A-1	A-2	A-3	A-15	A-10	A-8
Si	Y _{A1} /S	Y _{C1} /S	Y _{A1} /S	Y _{A1} /S	Y _{A1} /S
Al	-1.	-2/1/1	-2/1/1	-4/9/1/3	-1/4/1/8
Fe	-9/1/8	-9/1/8	Y _{1/1/1}	Y _{1/1/1}	Y _{1/1/1}
Ca	-A/A/A	1/9/1/8	1/8/1/8	1/8/1/8	1/8/1/8
Mg	9/1	-2/1/4	-1/1/4	-2/2/1/8	-2/1/4
Na	-9/1/1	-9/1/3	-9/1/3	-9/1/1	-9/1/1
K	-9/1/1	1/1/1	-A/9/1	-A/9/1	-A/9/1
Ti	-9/1/1	-1/1/4	Y _{1/1/4}	-1/1/2	-1/1/2
Mn	-A/Y/Y	Q.	1/1/1	1/1/1	1/1/1
P	-Q.	1/1/1	2/1/2	2/1/2	2/1/2
V	-9/1/1	-4/9/1	8/1/8	1/1/1	1/1/1
Co	-9/1	A/1/2	Y _{1/1/1}	1/1/2	1/1/2
Cr	-A/1/2	-2/1/2	-F/1/2	1/2/1/8	1/2/1/8
Ni	-A/Y/Y	1/1/1	2/1/2	2/1/2	2/1/2
Rb	-9/1/9	1/1/4	-A/1/4	-A/1/4	-A/1/4
Cs	-9/1/8	1/1/9	-A/1/9	-A/1/9	-A/1/9
Ba	-A/1/4	A/1/8	Y _{1/1/8}	1/1/8	1/1/8
Sr	-3/1/1/2	2/1/4/8	Y _{1/1/8}	1/1/8	1/1/8
Ga	A/1/1	-1/1/5	F/A/F	-Y _{1/1/2}	Y _{1/1/2}
Th	-3/1/1/8	-1/1/8	A/A/9/8	1/A/Y	1/A/Y
U	1/1/4/Y	4/1/2/Y	Y _{1/1/2}	1/1/2	1/1/2
Cu	-9/1/1	-9/1/1	-A/1/1	1/1/1	1/1/1
Y	-Y/Y/9	-1/1/9	4/1/8	1/1/8	1/1/8
Zr	-D/9/Y	-1/1/10	1/1/10	1/1/10	1/1/10
Zn	S/Y/1	-D/1/9	1/1/10	-D/1/9	-D/1/9
Ta	Y..	Q.	Q.	1/Y/0	1/Y/0
Nb	1/0/9/9	1/0/1/4	Y _{1/1/1}	Y _{1/1/1}	Y _{1/1/1}
Pb	Y/2.	Y/2.	1/1/1	1/1/1	1/1/1
Hf	-T/1/1	-A/Y/2	4/1/1/4	-T/1/1/2	-T/1/1/2
La	3/1/1/8	8/1/8	1/1/4	5/1/4	5/1/4
Ce	3/1/1/2	A/1/4/3	8/1/4/3	1/1/1/8	1/1/1/8
Pr	-T/1/4	A/1/9	1/1/1/4	-T/1/4	-T/1/4
Nd	-T/1/1/8	6/1/1/9	6/1/1/9	-T/1/1/2	-T/1/1/2
Sm	2/1/1/2	4/1/4/2	1/1/1/2	2/1/1/2	2/1/1/2
Eu	-3/1/1/4	D/1/4/4	Q/Y/Y/A	A/A/9	A/A/9
Gd	-T/1/1/8	4/1/1/2	4/1/1/2	1/1/1/2	1/1/1/2
Tb	-D/5/1	Y/1/2	3/1/1/2	3/1/1/2	3/1/1/2
Dy	Y/1/2	Y/1/1	1/1/1	1/1/1	1/1/1
Ho	-Y/1/Y	-1/1/9	-A/1/9	-A/1/9	-A/1/9
Er	-Y/9/Y	-1/1/Y	Y/1/9	-A/F	-A/F
Tm	-Y/Y/A	-1/1/1	*	-A/A/A	-A/A/A
Yb	-A/Y/A	-1/1/2	-S/1/4/2	-A/1/9	-A/1/9
Lu	-A/1/2	-1/1/1	-1/1/1	-A/A/A	-A/A/A

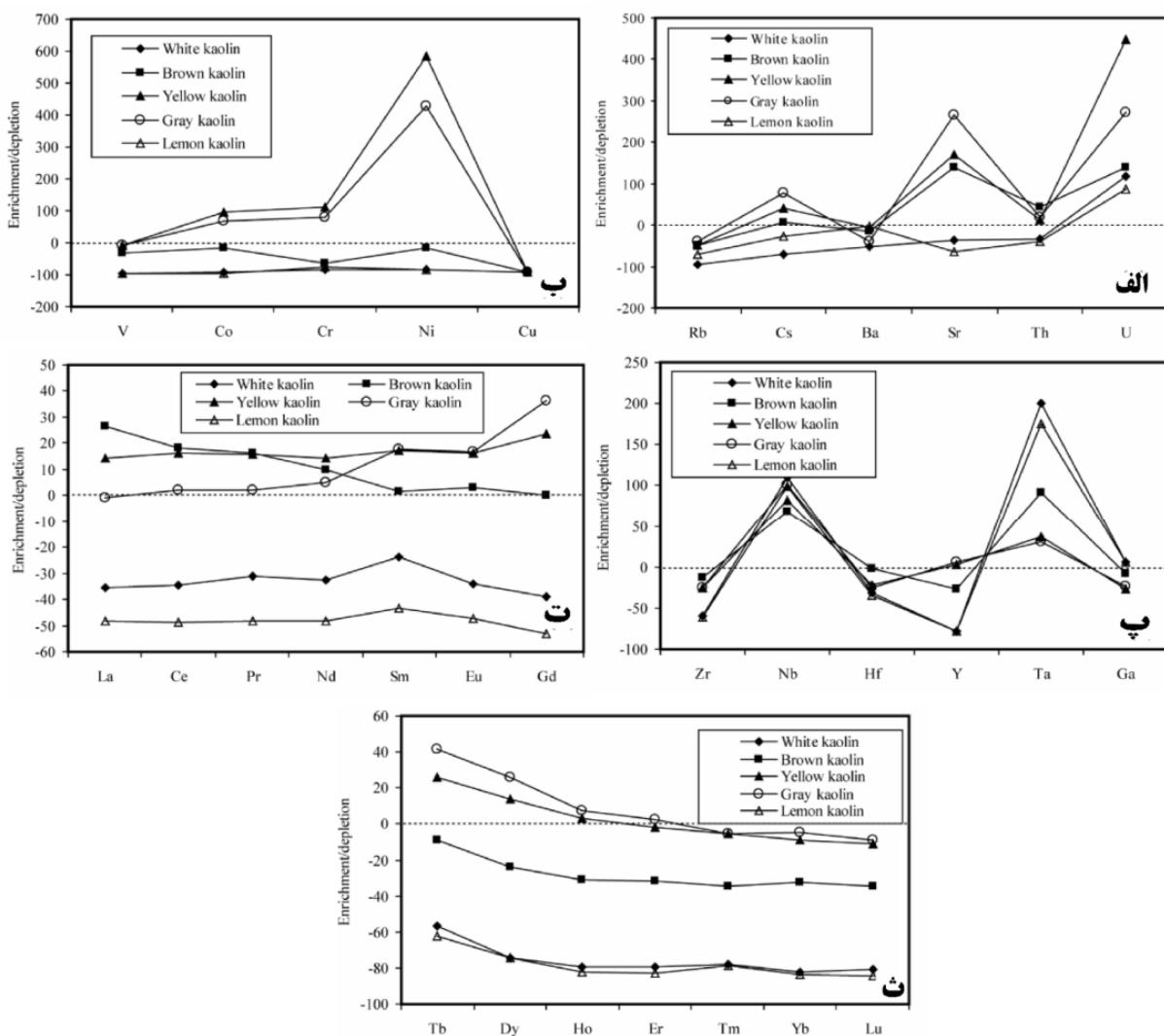
جدول ۴. ضرایب همبستگی پیرسون بین عناصر در نمونه‌های کائولن زنوز

جدول ۵. ضرایب همبستگی پیرسون بین عناصر در نمونه های کائولن زنوز.

	U	Cu	Y	Zr	Zn	Ta	Nb	Pb	Hf	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
U	1/..																						
Cu	-0/12	1/..																					
Y	-0/32	-0/15	1/..																				
Zr	-0/7	-0/21	-0/77	1/..																			
Zn	-0/22	-0/21	-0/32	-0/04	1/..																		
Ta	-0/47	-0/14	-0/83	-0/52	-0/51	1/..																	
Nb	-0/17	-0/15	-0/03	-0/08	-0/17	-0/43	1/..																
Pb	-0/33	-0/22	-0/67	-0/49	-0/09	-0/43	-0/17	1/..															
Hf	-0/15	-0/19	-0/02	-0/93	-0/15	-0/20	-0/02	-0/30	1/..														
La	-0/14	-0/8	-0/72	-0/89	-0/02	-0/05	-0/19	-0/44	-0/83	1/..													
Ce	-0/15	-0/11	-0/77	-0/91	-0/02	-0/03	-0/16	-0/05	-0/83	-0/99	1/..												
Pr	-0/16	-0/11	-0/76	-0/91	-0/01	-0/01	-0/14	-0/53	-0/83	-0/99	-0/99	1/..											
Nd	-0/15	-0/10	-0/79	-0/89	-0/01	-0/02	-0/12	-0/09	-0/80	-0/80	-0/96	-0/99	-0/99	1/..									
Sm	-0/18	-0/05	-0/84	-0/81	-0/02	-0/02	-0/10	-0/72	-0/99	-0/85	-0/90	-0/91	-0/95	1/..									
Eu	-0/16	-0/08	-0/79	-0/73	-0/01	-0/01	-0/01	-0/09	-0/82	-0/82	-0/84	-0/85	-0/89	-0/95	1/..								
Gd	-0/2	-0/01	-0/89	-0/8	-0/01	-0/01	-0/08	-0/12	-0/82	-0/64	-0/80	-0/85	-0/86	-0/91	-0/97	-0/90	1/..						
Tb	-0/25	-0/03	-0/93	-0/78	-0/02	-0/05	-0/13	-0/83	-0/58	-0/74	-0/8	-0/81	-0/86	-0/94	-0/87	-0/99	1/..						
Dy	-0/28	-0/06	-0/97	-0/77	-0/02	-0/04	-0/04	-0/08	-0/54	-0/73	-0/78	-0/83	-0/89	-0/96	-0/99	1/..							
Ho	-0/32	-0/12	-0/99	-0/76	-0/02	-0/03	-0/04	-0/01	-0/51	-0/72	-0/76	-0/79	-0/85	-0/88	-0/91	-0/95	-0/98	1/..					
Er	-0/31	-0/18	-0/99	-0/79	-0/02	-0/04	-0/06	-0/07	-0/53	-0/73	-0/77	-0/80	-0/84	-0/88	-0/93	-0/97	-0/99	1/..					
Tm	-0/31	-0/20	-0/99	-0/8	-0/02	-0/03	-0/03	-0/05	-0/56	-0/74	-0/78	-0/81	-0/84	-0/88	-0/92	-0/96	-0/99	-0/99	1/..				
Yb	-0/29	-0/17	-0/99	-0/84	-0/02	-0/02	-0/07	-0/07	-0/67	-0/60	-0/76	-0/80	-0/82	-0/85	-0/90	-0/93	-0/97	-0/99	-0/99	1/..			
Lu	-0/23	-0/23	-0/98	-0/84	-0/02	-0/01	-0/07	-0/66	-0/61	-0/75	-0/80	-0/89	-0/92	-0/95	-0/97	-0/99	-0/98	-0/99	-0/99	1/..			



شکل ۶. نمودارهای تهی شدگی- غنی شدگی برای عناصر اصلی و فرعی در طی فرایندهای کائولینیتی شدن و تشکیل انواع واحدهای کائولینیتی در زنوز.



شکل ۷. نمودارهای تهی شدگی - غنی شدگی برای (الف) LREE، (ب) HFSE، (پ) TTE، (ت) LILE، (ب) (پ) و (ث) HREE در طی فرایندهای کائولینیتی شدن و تشکیل انواع واحدهای کائولینیتی در زنوز.

آن در سیستم با تجمع بازماندی آن مرتبط است [۲۸ - ۲۹]. تهی شدگی Mn می‌تواند دلیلی بر تخریب کانیهای فرومیزین [۳۰] و غنی شدگی آن دلیلی بر ورود بخشی Mn توسط محلولهای هیپوژن به سیستم باشد. تهی شدگی P از سیستم تخریب آپاتیت‌های سنگ مادر را در طی فرآیندهای کائولینیتی شدن نشان می‌دهد [۳۱] و غنی شدگی آن دلیلی بر ترسیب کانیهای فسفاتی ثانویه در کانسار است.

تهی شدگی Ca در سیستم بواسطه دگرسانی فلدسپارهای سنگ مادر در طی واکنشهای آب - سنگ و غنی شدگی آن به دلیل رسوب کلسیت از محلولهای فروروی جوی صورت گرفته است. تهی شدگی Mg به واسطه تخریب کانیهای فرومیزین [۲۵ - ۲۶] و غنی شدگی آن توسط ثبت توسط کانیهای ثانویه‌ای چون مونتموریلونیت و کلریت انجام گردیده است. تهی شدگی Na بواسطه دگرسانی فلدسپار و تهی شدگی K بدلیل دگرسانی فلدسپار و بیوتیت صورت گرفته است [۲۴، ۲۵ و ۲۶]. تهی شدگی Ti به دلیل تخریب بیوتیت توسط محلولهای هیپوژن صورت گرفته و غنی شدگی

همبستگی مثبت و متوسط تا خوب بین V با (۰/۹۳)، Fe با (۰/۹۴) و Mn با (۰/۶۴) نشان می‌دهد که کانیهای هماتیت، آناتاز، و اکسیدهای Mn نقش ارزنده‌ای در تثبیت V در سیستم ایفا نموده‌اند [۴۰ - ۴۱]. همبستگی مثبت و خوب بین Co با Fe (۰/۸۷) و Mn (۰/۷۱) نشان می‌دهد که هماتیت همراه با اکسیدهای منگنز عامل اصلی تثبیت Co در سیستم می‌باشد [۴۲]. کاهش جرم Cr از سیستم احتمالاً مرتبط با حضور مواد ارگانیکی است، زیرا کلولئیدهای ارگانیکی می‌توانند تحرک Cr را در محلولهای آبگین فراهم نمایند [۴۳]. همبستگی مثبت و متوسط بین Fe با Cr (۰/۶۶) نشان می‌دهد که هماتیت به واسطه فرآیند روبش، موجبات تمرکز و غنی شدگی Cr را در سیستم فراهم نموده‌اند [۴۴]. تهی شدگی Cu می‌تواند به دلیل شکسته شدن کانیهای فرومیزین سنگ مادر در طی سیستم‌های واکنشی آب-سنگ باشد [۳۲ و ۴۵]. با توجه به همبستگی مثبت و متوسط بین Cu با Mg (۰/۵) به نظر می‌رسد که کلریت به واسطه فرآیند جذب سطحی باعث تثبیت و غنی شدگی Cu در این کانسار شده‌است [۴۶]. به نظر می‌رسد که خروج Ni از سیستم به علت ماهیت pH خیلی پایین محلولهای دگرسان کننده (هیپوژن) رخ داده باشد. همبستگی مثبت و متوسط بین Ni و Fe (۰/۶۶) نشان می‌دهد که عامل اصلی کنترل کننده توزیع Ni در سیستم و غنی شدگی آن روبش این عنصر توسط هماتیت است.

عناصر با قدرت میدان بالا

تهی شدگی Zr در طی کاٹولینیتی شدن به ماهیت pH بسیار اسیدی محلولهای دگرسان کننده مرتبط است [۴۷ - ۴۸]. همبستگی مثبت و متوسط بین Al با Nb (۰/۴۲) نشانگر تثبیت Nb در سیستم توسط کانیهای رسی به واسطه فرآیندهای جذب سطحی است [۴۹]. خروج بخشی Hf و Ga از سیستم مرتبط با ماهیت pH بسیار اسیدی محلولهای دگرسان کننده می‌باشد [۵۰ - ۵۱]. همبستگی‌های مثبت و خوب Ga با Si (۰/۷۸) و Al (۰/۹۶) دلالت بر نقش مؤثر کانیهای رسی در تمرکز Ga در کانسار دارد [۴۹]. همچنین همبستگی‌های مثبت و خوب بین Zr با Hf با (۰/۹۳) و Ti (۰/۷۳) نشان می‌دهد که زیرکن‌های بازماندی و آناتاز موجبات تثبیت و غنی شدگی Hf را در این کانسار فراهم نموده‌اند.

عناصر لیتوفیل درشت یون

تهی شدگی Rb، Cs و Ba از سیستم احتمالاً به دلیل شکسته شدن فلدوپارهای سنگ مادر در طی فرآیندهای دگرسانی رخ داده است [۳۲]. با توجه به همبستگی مثبت و متوسط بین Ba با K (۰/۴۸) می‌توان ادعا نمود که تثبیت Ba توسعه با K در این کانسار غنی شدگی Ba در کانسار ایلیت-مسکویت، مهمترین عامل غنی شدگی Ba در کانسار بوده است [۳۲]. همبستگی‌های مثبت و متوسط تا خوب بین Rb با Mg (۰/۴۶)، Na (۰/۹۸) و K (۰/۷۴) نشان می‌دهند که غنی شدگی Rb در این کانسار توسعه کانیهای مونت‌موریلونیت و ایلیت-مسکویت صورت گرفته است [۲۵]. همبستگی‌های مثبت و متوسط تا خوب بین Cs با Cs در این کانسار توسعه همان فرآیند و کانیهایی تثبیت شده است که باعث غنی شدگی Rb شده است. تهی شدگی Th در این کانسار نشان می‌دهد که محلولهای عامل تشکیل این کانسار بایستی ماهیتی خیلی اسیدی داشته باشد که موجبات خروج Th را از این سیستم فراهم کرده‌اند [۳۳ - ۳۴]. با توجه به همبستگی‌های مثبت و خوب بین Th با Fe (۰/۶۱)، Ti (۰/۷۹) و Zr (۰/۸۷) می‌توان اظهار داشت که کانیهای هماتیت، آناتاز، مونازیت و زیرکن نقش ارزنده‌ای در تثبیت Th در این کانسار ایفا نموده‌اند [۳۴ و ۳۵]. با توجه به همبستگی مثبت و متوسط بین U با Fe (۰/۴۵) و Mg (۰/۴۴) به نظر می‌رسد که هماتیت به علت فرآیندهای روبش و تمرکز (Scavenging) و کلریت به دلیل احتمال جذب سطحی نقش ارزنده‌ای در تثبیت U در سیستم داشته‌اند [۳۵ - ۳۶]. تهی شدگی بخشی Sr در طی تشکیل این کانسار می‌تواند به علت دگرسانی فلدوپارهای سنگ مادر [۳۲] رخ داده باشد. همبستگی‌های مثبت و متوسط بین Sr با P (۰/۰۵)، K (۰/۰۶۴) و Na (۰/۰۵) نشان می‌دهد که علاوه بر نقش احتمالی کانی بیلوویت (Belovite) $[Sr^{2+}, Ce^{3+}, Na^{+}, Ca^{2+}]_{5} (PO_4)_3(OH)]$ در تثبیت Sr در سیستم، کانیهای ایلیت - مسکویت و مونت‌موریلونیت نیز نقش ارزنده‌ای در این زمینه ایفا نموده‌اند [۳۷].

عناصر جزئی عبوری

خروج V و Co در طی تکوین کانسار می‌تواند مرتبط با ماهیت pH پایین محلولهای دگرسان کننده باشد [۳۸ و ۳۹].

داشته باشد [۵۳ و ۶۲]. همچنین همبستگی مثبت و خوب بین Zr با Ce (۰/۹۰) دلالت بر حضور Ce در شبکه زیرکن‌های بازماندی در این کانسار دارد [۶۳]. همبستگی‌های مثبت و خوب Mn با HREE (۰/۷۴ تا ۰/۸۰) نیز حکایت از آن دارد که اکسیدهای منگنز می‌توانند نقش مؤثری در تثبیت HREE در این ذخیره رسی داشته باشند. ضرایب همبستگی مثبت و خوب بین P با LREE (۰/۷۷ تا ۰/۹۰) و مثبت و متوسط با HREE (۰/۶۴ تا ۰/۷۰) در می‌تواند مبین کنترل توزیع بخشی از LREE و HREE در کانسار توسط کانیهای فسفاتی باشد [۶۴]. همبستگی‌های مثبت و خوب بین La، Ce و Nd با P (۰/۸۹ تا ۰/۸۵) دلیلی بر حضور احتمالی کانیهای Monazite[(Ce,La)PO₄] و Rhabdophane [CeLa(PO₄).H₂O] در این کانسار می‌باشد [۵۳ و ۶۵]. همبستگی‌های خوب و متوسط بین Y با P₂O₅ (۰/۵۸)، دلیلی بر حضور احتمالی کانیهای فسفاتی چورچیت (Churchite) [Y(PO₄)₂(H₂O)] در این کانسار است [۶۶]. با توجه به همبستگی مثبت و خوب بین REE با Y (۰/۷۲ تا ۰/۹۹) پیشنهاد می‌شود که توزیع لانتانیدها علاوه بر کانیهای فسفاتی یاد شده، به وسیله کانی زینوتایم (Xenotime(YPO₄) نیز کنترل گردیده است [۵۳]. همبستگی مثبت و خوب بین Ce با Th (۰/۸۵)، دلیلی بر حضور احتمالی کانی سریانیت [(CeTh O₂)] در این کانسار است [۳۷].

الگوی توزیع REE

الگوی توزیع REE به هنجار شده نسبت به ترکیب کندریت [۶۷] در واحدهای کائولن دلالت بر تفریق و غنی‌شدگی LREE نسبت به HREE در طی فرآیندهای کائولینیتی شدن دارد (شکل ۸). همچنین از این شکل چنین استنباط می‌شود که درجه تفریق LREE از HREE در طی فرآیندهای سوپرژن (کائولن‌های سفید و لیمویی) نسبت به فرایندهای هیپوژن (زرد، قهوه‌ای و خاکستری) بیشتر می‌باشد (شکل ۸). از آنجایی که معمولاً در pHهای خنثی، ثبات کمپلکس‌های HREE نسبت به LREE در محلولهای کائوسنگ‌ساز بالا می‌باشد [۶۸]، به نظر می‌رسد مهم‌ترین دلیلی که می‌توان برای تفریق بیشتر LREE از HREE در کائولن‌های سوپرژن (سفید و لیمویی) نسبت به کائولن‌های

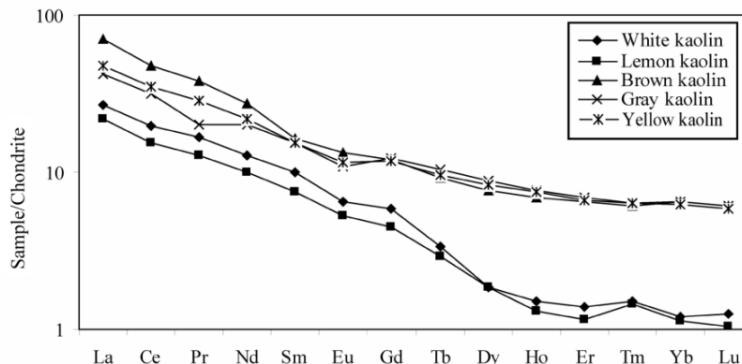
[۵۴-۵۲]. روند کاهشی Y در این کانسار به نظر می‌رسد که به مانند سایر عناصر HFS مرتبط با دگرسانی هیپوژن در طی تشکیل این کانسار باشد. Y معمولاً در طی دگرسانی‌های دما بالا از سیستم دگرسانی خارج می‌شود [۵۵]. همبستگی‌های مثبت و متوسط تا خوب بین Y با Ti (۰/۹۳)، Mn (۰/۸۱)، P (۰/۸۷) و Zr (۰/۵۸) مبین نقش مؤثر کانیهای آناتاز، اکسیدهای منگنز، زینوتایم و زیرکن در تثبیت و غنی‌شدگی Y در این کانسار هستند [۳۷، ۵۶ و ۵۷]. اکسیدهای منگنز روبندهای (Scavengers) مناسب برای اغلب عناصر جزئی می‌باشد [۲۷].

عناصر نادر خاکی

pHهای پایین و بالا به ترتیب باعث شستشو و ترسیب REE در سیستم‌های دگرسانی می‌شوند [۵۸]. با توجه به روندهای افزایشی و کاهشی REE در واحدهای کائولن چنین به نظر می‌رسد که رفتار REE در طی فرآیندهای کائولینیتی شدن در زنوز به مانند عناصر HFS و جزئی عبوری به تغییرات pH محلولهای دگرسان کننده وابسته باشد. ضرایب همبستگی منفی و متوسط تا خوب بین REE با SiO₂ (۰/۴۴-۰/۸۸) و منفی ضعیف و مثبت ناچیز REE با Al₂O₃ (۰/۴۲-۰/۰۲) نشان می‌دهد که علی‌رغم معرفی کائولینیت به عنوان فاز اصلی تمرکز دهنده REE در ذخایر کائولن [۵۹]، این کانی نقشی در تمرکز REE در کانسار مورد مطالعه نداشته است. همبستگی‌های مثبت و خوب بین REE با TiO₂ (۰/۷۵-۰/۹۷)، حکایت از آن دارد که آناتاز نقش مؤثری در تمرکز REE در واحدهای کائولینیتی این کانسار داشته است [۵۳]. مطالعات انجام شده نشان داده است که روبش REE توسط اکسی-هیدروکسیدهای آهن یک پدیده معمول رایج در سیستم‌های دگرسانی می‌باشد [۶۰]. همبستگی‌های مثبت و خوب بین REE با Fe₂O₃ (۰/۰۷۷-۰/۰۹۱) دلالت بر این نکته دارد که همایتیت نقش ارزندهای در روبش و تمرکز REE در این کانسار ایفا نموده است. به عبارت بهتر الگوی توزیع REE‌ها در این کانسار با تهشیینی آهن کنترل شده است. زیرکن که از نظر شیمیایی پایدارترین کانی در طی فرایندهای دگرسانی و هوازدگی محسوب می‌شود [۶۱]، بهدلیل همبستگی مثبت و خوب با HREE (۰/۰۷۶-۰/۰۸۴) می‌تواند نقش کنترلی در توزیع HREE در این کانسار

طی توسعه این کانسار باشد [۶۸].

هیپوژن (زرد، قهوه‌ای و خاکستری) متصور شد، بالا بودن میزان pH محلولهای جوی نسبت به محلولهای ماقمایی در



شکل ۸. الگوی توزیع عناصر نادر خاکی بهنجار شده به کندریت [۶۷] در واحدهای کائولن.

آندریتی است. این موضوع نشان می‌دهد ناهنجاریهای Ce در طی تکوین کانسار، تغییرات چندانی نداشته است. نبود ناهنجاریهای بزرگ Ce دلالت بر نقش اصلی فرایندهای هیپوژن در تکوین این کانسار دارد [۷۱].

برداشت

مهمترین نتایج حاصل از بررسیهای زمین‌شیمیایی بر روی رفتار عناصر در طی تشکیل کانسار کائولن زنوز به این صورت است: ۱- عملکرد فرایندهای دگرسانی و هوازدگی بر روی سنگهای تراکی آندزیتی اثوسن در زنوز مرند با توسعه کانیهای کوارتز، کائولینیت، مونتموریولونیت، کلسیت، پیروفیلیت، کلریت، مسکویت-ایلیت، دولومیت، هماتیت و آناتاز در ۵ تیپ سنگی به رنگهای سفید، لیمویی، خاکستری، قهوه‌ای و زرد شده است.

۲- بررسی عامل غنی‌شدگی عناصر نشان می‌دهد کائولینیتی شدن سنگهای تراکی آندزیتی با شستشوی عناصری نظیر شدگی عناصری نظیر U, Ta, Nb و شستشو-ثبتیت عناصری Cr, Co, Th, Sr, Cs, P, Mn, Ti, Mg, Ca, Fe, Si, Y, Ni, Ga, Tb, LREE, Ho, Dy, Er و همراه بوده است.

۳- مطالعات زمین‌شیمیایی نشان می‌دهند درجه تفریق کائولن‌های هیپوژن بیشتر است.

تفسیر ناهنجاری‌های Ce و Eu

در این مطالعه برای محاسبه مقادیر آنومالیهای Eu و Ce به ترتیب از روابط زیر استفاده گردید [۶۷]:

$$\begin{aligned} \text{Eu/Eu}^* &= \text{Eu}_{\text{sample}}/\text{Eu}_{\text{chondrite}}/\sqrt{[(\text{Sm}_{\text{sample}}/\text{Sm}_{\text{chondrite}}) \times \\ &\quad (\text{Gd}_{\text{sample}}/\text{Gd}_{\text{chondrite}})]} \\ \text{Ce/Ce}^* &= 2(\text{Ce}_{\text{sample}}/\text{Ce}_{\text{chondrite}})/[(\text{La}_{\text{sample}}/\text{La}_{\text{chondrite}}) \\ &\quad + (\text{Pr}_{\text{sample}}/\text{Pr}_{\text{chondrite}})] \end{aligned}$$

محاسبات انجام شده نشان می‌دهد که گستره ناهنجاری‌های Eu در نمونه‌های کائولن از ۰/۶۴ تا ۱/۲۷ و در سنگهای مادر تراکی آندزیتی از ۰/۸۲ تا ۰/۹۶ متغیر است. این در حالی است که گستره ناهنجاری‌های Ce در نمونه‌های کائولن از ۰/۸۴ تا ۰/۹۴ و در سنگهای مادر تراکی آندزیتی از ۰/۸۸ تا ۰/۹۴ متغیر است. مقایسه محدوده تغییرات ناهنجاری‌های Eu در نمونه‌های کائولن و سنگ مادر تراکی آندزیتی نشان می‌دهد که میزان ناهنجاری Eu در طی فرایندهای کائولینیتی شدن دارای دو روند کاهشی و افزایشی نسبت به سنگ مادر تراکی آندزیتی می‌باشد. کاهش مقادیر آنومالی‌های Eu به موازات مقادیر Ca و Na از سنگ مادر به کانسار نشان از دگرسانی پلازیوکلازها با پیشرفت فرایندهای دگرسانی و هوازدگی دارد [۶۹]. روندهای افزایشی ناهنجاری‌های Eu در طی فرایندهای کائولینیتی شدن احتمالاً مرتبط با فرایندهای جذب سطحی Eu توسط کانیهای رسی و یا روبش توسط فازهای کانیایی آهندار است [۷۰]. گستره تغییرات ناهنجاری‌های Ce در طی فرایندهای کائولینیتی شدن بسیار محدود بوده و مقادیر آن خیلی نزدیک به سنگ مادر تراکی

- با تأکید بر مطالعات SEM و مقایسه آن با کانسار استقلال آباده"؛ مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران، سال دهم، شماره ۱ (۱۳۸۱) ص ۳۵-۵۰.
- [۹] سیاه‌چشمک، عابدینی ع، "بررسی کانی‌شناسی، ژئوشیمی و سنگ مادر کانسار کائولن زنوز مرند"، بیست و دومین گردهمایی علوم زمین، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، (۱۳۸۱).
- [۱۰] سیاه‌چشم ک، عابدینی ع، احمدزاده غ، "بررسی تکوین کانسار کائولن زنوز در ارتباط با پدیده‌های دگرسانی هیپوژن و سوپرژن"، بیست و یکمین گردهمایی علوم زمین، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، (۱۳۸۲).
- [۱۱] عامل ن، مؤبد م، حاج علیلو ب، "مطالعه پتروگرافی و پترولوجی سنگهای آتشفسانی منطقه زنوز و قره تپه - شمال غرب تبریز"، دومین همایش تخصصی زمین‌شناسی دانشگاه پیام نور تبریز، (۱۳۸۷).
- [۱۲] علیپور و، "بررسی فاکتورهای کنترل کننده توزیع عناصر جزئی و نادر خاکی در طی فرآیندهای کائولینیتی شدن در زنوز (مرند- استان آذربایجان شرقی)", پایان نامه کارشناسی ارشد زمین‌شناسی اقتصادی دانشگاه ارومیه، (۱۳۸۹) ۱۱۳ ص.
- [۱۳] علیپور و، عابدینی ع، علیپور ص، "زمین‌شیمی عناصر جزئی و نادر خاکی در کانسار کائولن زنوز، شمال شرق مرند، استان آذربایجان شرقی"، نخستین همایش زمین‌شناسی اقتصادی ایران، دانشگاه فردوسی مشهد، (۱۳۸۹).
- [۱۴] علیپور و، علیپور ص، عابدینی ع، "نقش فرآیندهای هیپوژن و سوپرژن در تکامل زمین‌شیمیایی کانسار کائولن زنوز، شمال شرق مرند، استان آذربایجان شرقی"، چهاردهمین همایش انجمن زمین‌شناسی ایران و بیست و هشتمین همایش سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، (۱۳۸۹).
- [۱۵] Maiza P. J., Pieroni D., Marfil S. A., "Geochemistry of hydrothermal kaolins in the SE area of Los Menucos, Province of Río Negro, Argentina", In: Dominguez, E.A., Mas, G.R., Cravero, F. (Eds.), 2001, A Clay Odyssey Elsevier, Amsterdam (2003) 123-130.
- [۱۶] 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

۴- نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که رفتار عناصر در طی تکوین کانسار کائولن زنوز تابعی از عواملی چون تغییرات pH، پایداری نسبی کانیهای اولیه، جذب سطحی، جذب ترجیحی توسط اکسیدهای فلزی، وجود مواد ارگانیکی، فرآیندهای روبش و تمرکز، و تثبیت در فازهای کانیایی تازه تشکیل شده می‌باشد.

۵- مطالعات زمین‌شیمیایی نشان می‌دهند که تثبیت عناصر لیتوфیل درشت یون توسط کانیهای ایلیت- مسکویت، کلریت، مونت‌موریلوفیت، هماتیت، آناتاز، مونازیت، بیلوبیت و زیرکن، تثبیت عناصر جزئی عبوری توسط کانیهای هماتیت، آناتاز، اکسیدهای منگنز، و کلریت، تثبیت عناصر با قدرت میدان بالا توسط کانیهای رسی، زیرکن، آناتاز، اکسیدهای منگنز، زینوتایم، زیرکن و تثبیت عناصر نادر خاکی توسط کانیهای آناتاز، هماتیت، زیرکن، اکسیدهای منگنز، مونازیت، رابدوفان، چورچیت، زینوتایم و سربانیت صورت گرفته است.

منابع

- [۱] حسنی‌پاک ع. ا، "گزارش پروژه شناخت کانی‌شناسی و شیمیایی کائولن زنوز"، (۱۳۶۳) ص ۱-۸۰.
- [۲] Eftekhar-nezhad J., Ghorashi M., Mehrparsto M., "Poldasht 1:250,000 geological quadrangle map", (1989).
- [۳] Eftekhar-nezhad J., "Julfa 1:100,000 geological quadrangle map", (1996).
- [۴] فریدآزاد م، "مطالعه پترولوجیکی و زمین‌شیمیایی سنگهای آذربین منطقه زنوز با نگرشی بر کائولن‌زایی آنها"، پایان نامه کارشناسی ارشد دانشگاه تبریز، (۱۳۷۸) ۱۳۸ ص.
- [۵] کرمی‌قوچم ب، "کانی‌شناسی و زمین‌شیمی کانیهای رسی کانسار کائولن زنوز مرند"، پایان نامه کارشناسی ارشد دانشگاه شیراز، (۱۳۷۹) ۲۱۴ ص.
- [۶] ابراهیمی خ، "کائولن زنوز- نگرشی بر خصوصیات فیزیکی، شیمیایی و کاربردهای صنعتی"، چهارمین همایش انجمن زمین‌شناسی ایران، دانشگاه تبریز، (۱۳۷۹).
- [۷] امین‌ سبحانی ا، صفری م، "بررسی زمین‌شناسی و ژئوشیمیایی کائولن زنوز"، بیست و پنجمین گردهمایی علوم زمین، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، (۱۳۸۰).
- [۸] اعتمادی ب، کرمی ب، جعفری ی، "بررسی کانی‌شناسی و زمین‌شیمیایی کانیهای رسی کانسار زنوز مرند

- mountains, Tanzanian", Journal of African Earth Sciences 36 (2003) 357-369.*
- [28] Zielinski R. A., "The mobility of Uranium and other elements during alteration of rhyolite ash to montmorillonite: A case study in the Troublesome Formation, Colorado, U.S.A", Chemical Geology 35 (2003) 185-20.
- [29] Christidis G. E., "Comparative study of the mobility of major and trace elements during alteration of an andesite and a rhyolite to bentonite, in the islands of Milos and Kimolos, Aegean, Greece", Clays and Clay Minerals 46 (1998) 379-399.
- [30] 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", Geochimica et Cosmochimica Acta 60 (1996) 1695-1707.
- [31] Gouveia M. A., Prudencio M. I., Figueiredo M. O., Pereira L. C. J., Waerenbrogh J. C., Morgado I., Pena T., Lopes A., "Behaviour of REE and other trace and major elements during weathering of granitic rocks, Evora, Portugal", Chemical Geology 107 (1993) 293-298.
- [32] Plank T., Langmuir C. H., "The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle", Chemical Geology 145 (1988) 325-394.
- [33] Kataba -Pendias A., Pendias H., "Trace elements in soils and plants, Boca Raton, Florida: CRC Press", (1992).
- [34] Taboada T., Cortizas A. M., Garcia C., Garcia-Rodeja E., "U and Th in weathering and pedogenetic profiles developed on granitic rocks from NW Spain", Science of the Total Environmental 356 (2006) 192-206.
- [35] Cowart J. B., Burnett W. C., "The distribution of U and Th decay-series radionuclides in the environment- a review", Journal of Environmental Quality 23 (1994) 651-662.
- [36] Coppin F., Berger G., Bauer A., Castet S., Loubet M., "Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite", Chemical Geology 182 (2002) 57-68.
- [37] Henderson P., "Rare earth element geochemistry. Elsevier, Amsterdam", (1984).
- [38] Wehrli B., Stumm W., "Vanadyl in natural waters: Adsorption and hydrolysis promote oxygenation", Geochimica et Cosmochimica Acta 53 (1989) 69-77.
- northwestern Peru", Mineralium Deposita 32 (1997) 149-163.*
- [17] Dill H. G., Bosse H. R., Kassbohm J., "Mineralogical and chemical studies of volcanic-related argillaceous industrial minerals of the Central America Cordillera (Werstern Salvador)", Economic Geology 95 (2000) 517-538.
- [18] Koester H., "Ein Beitrag zur Geochemie und Enstehung der oberpfälzischen Kaolin-Feldspat-Lagerstaetten", Geol Runds 63 (1974) 655- 689.
- [19] Wagman D. D., Evans W. H., Parker V. B., Schumm R. H., Halow I., Bailey S. M., Churney K. L., Butall R. L., "The NBS tables of chemical thermodynamic properties: Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units", J Phys Chem Ref Data 11 (1982) 2-392.
- [20] Stoffregen R. E., Alpers C. N., "Woodhouseite and svanbergite in hydrothermal ore deposits: products of apatite destruction during advanced argillic alteration", Canadian Mineralogist 25 (1987) 201-211.
- [21] Storr M., Koster H. M., Kromer H., Hilz M., "Minerale der Crandallit-Reihe im Kaolin von Hirschau-Schnaittenbach, Oberpfalz", Z Geol Wiss 19 (1991) 677- 683.
- [22] Rollinson H., "Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation", (1993) 352p.
- [23] Malpas J., Duzgoren-Aydin N. S., Aydin A., "Behaviour of chemical elements during weathering of pyroclastic rocks, Hong Kong", Environment International 26(2001) 359-368.
- [24] Van Der Weijden C. H., Van Der Weijden R. D., "Mobility of major and some redox – sensitive trace element and rare earth elements during weathering of four granitoids in central Protugal", Chemical Geology 125 (1995) 149-167.
- [25] Arslan M., Kadir S., Abdioglu E., Kolayli H., "Origin and formation of kaolin minerals in saprolite of Tertiary alkaline volcanic rocks, Eastern Pontides, NE Turkey", Clay Minerals 41(2006) 597-617.
- [26] Munch P., Duplay J., Cocheme J. J., "Alteration of silicic vitric tuffs interbedded in volcanoclastic deposits of the Southern Basin and Range Province, Mexico", Evidences for Hydrothermal Reactions 44 (1996) 49-67.
- [27] Mutakyahwa M. K. D., Ikingura J. R., Mruma A. H., "Geology and geochemistry of bauxite deposits in Lushoto district, Usambara

- Ville Marie, Quebec, Canada", Geochimica et Cosmochimica Acta* 64 (2000) 2199-2220.
- [50] Pokrovsky O. S., Schott J., Dupre B., "Trace element fractionation and transport in boreal rivers and soil porewaters of permafrost-dominated basaltic terrain in Central Siberia", *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70 (2006) 3239-3260.
- [51] Milnes A. R., Fitzpatrick R. W., "Titanium and zirconium minerals. In: Dixon, J.B., Weed, S.W. (Eds.), *Minerals in the Soil Environment*", Soil Science Society of America (1989) 1131-1205.
- [52] Muggler C. C., "Polygenetic oxisols on Tertiary surfaces, Minas Gerais Brazil. Ph.D thesis. Wageningen University, Netherlands", (1998).
- [53] Lopez J. M. G., Bauluz B., Nieto C. F., Oliete A. Y., "Factors controlling the trace-elements distribution in fine-grained rocks: The the Albian kaolinite-rich deposits of the Oliete Basin (NE Spain)", *Chemical Geology* 214 (2005) 1-19.
- [54] 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.
- [55] 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.
- [56] Moore C.L., "Evaluation of regolith development and element mobility during weathering using isocon technique", *Geological Society of Australian. Spec. Publ*, 20 (1998) 141-147.
- [57] Jiang S. Y., Wang R. C., Xu X. S., Zhao K. D., "Mobility of high field strength elements (HFSE) in magmatic-, and submarine-hydrothermal systems", *Phys. Chem. Earth* 30 (2005) 1020-1029.
- [58] Patino L. C., Velbel M. A., Price J. R., Wade J. A., "Trace element mobility during spheroidal weathering of basalts and andesites in Hawaii and Guatemala", *Chemical Geology* 202 (2003) 343-364.
- [59] De Putter T., Andre L., Bernard A., Dupuis C., Jedwab J., Nicaise D., Perruchot A., "Trace element (Th, U, Pb, REE) behaviour in a cryptokarstic halloysite and kaolinite deposit from
- [39] Aiuppa A., Allard P., Alessandro W., Michel A., Parello F., Treuil M., Valeza M., "Mobility and fluxes of major elements, minor and trace metals during basalt weathering and groundwater transport at Mt. Etna volcano (Sicily)", *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64 (2000) 1827-1841.
- [40] Singh B., Gilkes R.J., "Properties and distribution of iron oxides and their associations with minor elements in the soil of southwestern Australia", *Journal of Soil Sciences* 43 (1992) 77-98.
- [41] Schwertmann U., Pfaff G., "Structural V and Cr in lateritic iron oxides: Genetic implications", *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60 (1996) 4279-4283.
- [42] Laskou M., Economou-Eliopoulos M., "The role of microorganisms on the mineralogical and geochemical characteristics of the Parnassos-Ghiona bauxite deposits, Greece", *Journal of Geochemical Exploration* 93 (2007) 67-77.
- [43] Dupre B., Veirs J., Dandurand J. L., Polve M., Benzezeth P., Vervier P., Braun J. J., "Major and trace elements associated with colloids in organic-rich river waters: ultrafiltration of natural and spiked solution", *Chemical Geology* 160 (1999) 63-80.
- [44] Marques J. J., Schulze D. G., Curi N., Mertzman S. A., "Trace element geochemistry in Brazilian Cerrado soils", *Geoderma* 121 (2004) 31-43.
- [45] Fung P. C., Shaw D. M., "Na, Rb, and Tl distributions between phlogopite and sanidine by direct synthesis in a common vapour phase", *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56 (1978) 899-909.
- [46] Sayin S. A., "Origin of Kaolin Deposits: Evidence From the Hisarcik(Emet-Kutahya) Deposits, Western Turkey", *Turkish Journal of Earth Science* 16 (2007) 77-96.
- [47] Ma J., Wei G., Xu Y., Long W., Sun W., "Mobilization and re-distribution of major and trace elements during extreme weathering of basalt in Hainan Island, South China", *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71 (2007) 3223-3237.
- [48] Nesbitt H. W., Wilson R. E., "Recent chemical weathering of basalts", *American Journal of Science* 292 (1992) 740-777.
- [49] Panahi A., Young G. M., Rainbird R. H., "Behavior of major and trace elements (including REE) during Paleoproterozoic pedogenesis and diagenetic alteration of an Archean granite near

the Thar Desert, India: An implication to playasediment provenance", Chemie der Erde Geochemistry 67 (2007) 55-68.

[66] Wang Q., Deng J., Liu X., Zhang Q., Sun S., Jiang C., Zhou F., "Discovery of the REE minerals and its geological significance in the Quyang bauxite deposit, West Guangxi, China", Journal of Asian Earth Sciences (inpress).

[67] Taylor S. R., McLennan S. M., "The continental crust: Its composition and evolution", Blackwell, (1985) 312p.Oxford

[68] Ronov A. B., Balashov Y. A., Migdisov A. A., "Geochemistry of the rare earths in the sedimentary cycle", Geochemistry International 4 (1967) 1-17.

[69] Ece O. I., Nakagawa Z. E., "Alteration of volcanic rocks and genesis of kaolin deposits in the Sile Region, northern Istanbul, Turkey. Part II: differential mobility of elements", Clay Minerals 38 (2003) 529-550.

[70] Klinkhammer G., German C. R., Elderfield H., Greaves M. J., Mitra A., "Rare earth elements in hydrothermal fluids and plume particulates by inductively coupled plasma mass spectrometry", Marine Chemistry 45 (1994) 179-186.

[71] Galan E., Fernandez-Caliani J. C., Miras J. C., Aparicio P., Marquez M. G., "Residence and fractionation of rare earth elements during kaolinization of alkaline peraluminous granites in NW Spain", Clay Minerals 42 (2007) 341 - 352.

Southern Belgium: Importance of accessory mineral formation for radioactive pollutant trapping", Applied Geochemistry 17 (2002) 1313-1328.

[60] Ohta A., Kawabe I., "REE (III) adsorption onto Mn dioxide (α -MnO₂) and Fe oxyhydroxide: Ce(III) oxidation by α -MnO₂", Geochimica et Cosmochimica Acta 65 (2001) 695-703.

[61] 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.

[62] Belousova E. A., Griffin W. L., Pearson N. J., "Trace element composition and cathodoluminescence properties of southern African kimberlitic zircons", Mineralogical Magazine 62 (1998) 355-366.

[63] Ndjigui P., Bilong P., Bitom D., Dia A., "Mobilization and redistribution of major and trace elements in two weathering profiles developed on serpentinites in the Lomie ultramafic complex, southeast Cameroon", Journal of African Earth Sciences 50 (2008) 305-328.

[64] Karakaya N., "REE and HFS element behaviour in the alteration facies of the Erenler Dagi Volcanics (Konya, Turkey) and kaolinite occurrence", Journal of Geochemical Exploration 101 (2009) 185-208

[65] Roy P. D., Smykatz-Kloss W., "REE geochemistry of the recent playa sediments from