

ویژگی‌های کانی‌شناسی و زمین‌شیمیایی نهشته بوکسیتی سیاه‌رودبار، استان گلستان، شمال ایران

مریم کیا اشکوریان^{*}، علی اصغر کلاگری^۱، علی عابدینی^۲، غلامحسین شمعیان^۳

۱- گروه علوم زمین، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

۲- گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

۳- گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه گلستان، گرگان، ایران

(دریافت مقاله: ۹۷/۷/۸، نسخه نهایی: ۹۷/۹/۳)

چکیده: نهشته بوکسیتی سیاه‌رودبار در ۲۵ کیلومتری جنوب غربی شهرستان علی آباد کتول در استان گلستان واقع شده است. این نهشته در بین سنگ آهک تریاس (سازند الیکا) و ماسه‌سنگ ژوراسیک (سازند شمشک) قرار دارد. بررسی‌های کانی‌شناسی نشانگر حضور کانی‌های اصلی چون دیاسپور، همتیت، آنتاز، کائولینیت و شاموزیت هستند که توسط کانی‌های فرعی مانند بوهمیت، گوتیت، روتیل، کلسیت، مسکویت، کلینوکلر و کوارتز همراهی می‌شوند. محاسبات ضریب غنی‌شدگی نشان داده است که فرآیندهای بوکسیتی-شدن با غنی‌شدگی عناصری چون Al, Fe, Ti, V, Cr, Co, Ni, Ga, Th, U, Y, Zr, Ta, Nb, Hf و REE همراه بوده‌اند. در حالیکه، عناصری مانند Si, Mg, Na, K, P, Ba و Rb از نیم‌رخ آبشویی شده و دچار تهی‌شدگی شده‌اند. افزون بر این، عناصری چون Ca, Mn, Sr و Cs بطور بخشی هم آبشویی و هم تثبیت را تجربه نموده‌اند. بر اساس نتایج بررسی‌های زمین‌شیمیایی، تغییرات pH و Eh محلول‌های هوازده کننده، فرآیند جذب سطحی، حضور مواد آلی، عملکرد سنگ بستر کربناتی به عنوان یک سد زمین‌شیمیایی، حضور در کانی‌های مقاوم و تثبیت در فازهای کانیایی نوشکل نقش مهمی در توزیع عناصر جزئی و خاکی نادر در کانسنگ‌های مورد بررسی ایفا نموده‌اند. بررسی ضرایب همبستگی میان عناصر نشان می‌دهد که کانی‌های نوشکل فسفات را می‌توان بطور عمده به عنوان میزبان احتمالی عناصر خاکی نادر در نظر گرفت.

واژه‌های کلیدی: بوکسیت؛ سیاه‌رودبار؛ استان گلستان؛ عناصر جزئی و خاکی نادر؛ بی‌هنجاری Ce و Eu؛ ضریب غنی‌شدگی.

مقدمه

پژوهش‌های پیشین در این منطقه می‌توان به گزارش چاپ شده بررسی‌های اکتشافی نیمه تفصیلی منطقه سیاه‌رودبار در سال ۱۳۶۲ اشاره کرد [۲]. همچنین، ویژگی‌های زمین‌شناسی اقتصادی، بافتی، کانی‌شناسی و زمین‌شیمیایی بر روی این نهشته نیز مورد توجه پژوهشگران مختلف بوده است [۳-۵]. از آنجا که تشکیل نهشته‌های بوکسیتی و ترکیب شیمیایی نهایی آن‌ها نتیجه فرآیندهای تکاملی طولانی هوازدهی شیمیایی، انتقال، میانزایی و فرآیندهای برونزاد است، تاکنون بررسی‌های زمین‌شیمیایی بسیاری برای درک فرآیندهای زایشی و

نهشته سیاه‌رودبار، به مختصات جغرافیایی ۵۵° ۳' ۵" طول شرقی و ۲۹' ۴۹" ۳۶° عرض شمالی، در ۲۵ کیلومتری جنوب غربی شهرستان علی آباد کتول در استان گلستان واقع است. این نهشته به واسطه وقفه‌های رسوبگذاری در گستره زمانی تریاس و ژوراسیک در بین سازندهای الیکا (تریاس) و شمشک (ژوراسیک) گسترش یافته است. بررسی‌های زمین‌شناسی ناحیه‌ای این منطقه در قالب تهیه نقشه زمین‌شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ چارگوش خوش‌یلاق انجام شده است [۱]. از

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۱۳۷۵۱۵۵۹، پست الکترونیکی: mkia21@yahoo.com

بررسی‌های تکمیلی کانی‌شناسی و بافتی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (مدل LEO1450 UP) در همین شرکت انجام شد. همچنین به منظور بررسی‌های زمین شیمیایی، تعداد ۱۶ نمونه در آزمایشگاه MS Analytical در کانادا تجزیه شیمیایی شدند. مقادیر کمی اکسیدهای اصلی و فرعی به روش طیف سنجی نشر نوری پلاسما جفت شده القایی (ICP-OES) با کد آنالیز WAR-310 و عناصر جزئی و کمیاب به روش طیف سنجی جرمی نشر نوری پلاسما جفت شده القایی (ICP-MS) با کد آنالیز IMS-300 تعیین گردیدند. حد آشکارسازی برای اکسیدهای اصلی و افت گرمایی (LOI) wt% ۰/۱ و برای عناصر جزئی Co، Nb، Th و Ta برابر با ۰/۱ppm، برای Ni، Hf و Rb برابر با ۰/۲ppm، و عناصر Cr، Cs، Sr، U، V و Zr به ترتیب برابر با ۰/۵، ۱۰، ۰/۱، ۰/۸، ۰/۵، ۱۰ و ۲ppm بود. همچنین حد آشکارسازی برای عناصر La، Ce، Nd، برابر با ۰/۱، برای Sm، Pr، Eu، Er، Yb برابر با ۰/۳، برای Gd، Dy برابر با ۰/۵، برای Ho، Tm، Lu برابر با ۰/۱ و برای Y برابر با ۰/۵ بوده است. مقدار LOI کانسنگ‌های مورد بررسی براساس مقدار کاهش وزن نمونه در اثر گرمادهی در ۱۰۰۰ °C به مدت یک ساعت اندازه گیری شد. نتایج به دست آمده از تجزیه XRD و تجزیه شیمیایی عناصر به ترتیب در جدول‌های ۱ و ۲ ارائه شده‌اند. در این پژوهش به منظور تعبیر و تفسیرهای زمین‌شیمیایی، ضرایب همبستگی پیرسون بین عناصر با استفاده از نرم‌افزار SPSS نسخه ۲۱ محاسبه شدند. ضرایب همبستگی عناصر اصلی با عناصر جزئی و خاکی نادر در جدول ۳ آورده شده است.

چگونگی توزیع، رفتار و تحرک عناصر تشکیل‌دهنده این نهشته‌ها در ایران و جهان صورت گرفته است [۶-۱۴]. با این حال، تاکنون پژوهشی پیرامون رفتار عناصر طی فرآیندهای بوکسیتی‌شدن در این نهشته صورت نگرفته است. در این پژوهش، با استفاده از روش‌های زمین‌شیمیایی تغییرات جرم، عوامل موثر در تحرک و بازتوزیع عناصر طی تشکیل این نهشته بررسی می‌شود. همچنین دلایل رخداد بی‌هنجاری‌های Eu و Ce در کانسنگ‌های این نهشته نیز بررسی می‌گردد.

روش بررسی

بررسی نهشته بوکسیتی سیاه‌رودبار در دو بخش صحرایی و آزمایشگاهی انجام شده است. بخش صحرایی شامل بررسی شکل و هندسه نهشته، ریخت‌شناسی کانسنگ‌ها، انواع کانسنگی موجود در منطقه، نمونه‌گیری‌های پراکنده و غیرسامانمند از همه لایه‌ها و عدسی‌های بوکسیتی و سرانجام انتخاب یک نیمرخ مناسب به عرض ۱۶ متر (عمود بر راستای لایه‌های بوکسیتی که همه انواع کانسنگی موجود در منطقه مورد بررسی را زیر پوشش قرار دهد) برای نمونه‌گیری سامانمند بوده است. در این بخش تعداد ۳۰ نمونه کانسنگی براساس تغییرات در رنگ، بافت و سختی نمونه‌ها از کانسنگ‌های بوکسیتی برداشت شد.

در بخش آزمایشگاهی، برای شناسایی فازهای کانیایی غیر قابل تشخیص در زیر میکروسکوپ، تعداد ۱۵ نمونه به روش پراش پرتو ایکس (XRD) توسط دستگاه PHILIPS (مدل Xpert Pro) با تابش Co K α (۱/۷۸۹۰۱۰Å) و تکفام‌ساز در شرکت فراوری مواد معدنی ایران در کرج بررسی شدند.

جدول ۱ نتایج تجزیه‌های XRD در کانسنگ‌های بوکسیتی نیمرخ مورد بررسی در سیاه‌رودبار.

شماره نمونه	کانی‌های اصلی	کانی‌های فرعی
Si-1	دیاسپور، آناز، همتایت	کائولینیت، ایلیت، مسکویت
Si-2	دیاسپور	همتایت، کائولینیت، آناز، ایلیت، بوهمیت، کوارتز
Si-3	دیاسپور	همتایت، کائولینیت، آناز، کلینوکلر
Si-4	همتایت، دیاسپور	کائولینیت، آناز، مسکویت
Si-5	دیاسپور	همتایت، آناز، شاموزیت، کائولینیت
Si-6	دیاسپور	همتایت، آناز، شاموزیت، کائولینیت
Si-7	کائولینیت، همتایت	آناز، شاموزیت، گوتیت، روتیل، تری‌دیمیت
Si-8	دیاسپور	همتایت، شاموزیت، آناز، کائولینیت
Si-9	شاموزیت، آناز، دیاسپور	بوهمیت، همتایت، کلینوکلر
Si-10	دیاسپور	همتایت، آناز، کائولینیت، شاموزیت
Si-11	کائولینیت، همتایت	دیاسپور، بوهمیت، آناز، ایلیت
Si-13	دیاسپور	همتایت، آناز، کائولینیت، شاموزیت
Si-14	کائولینیت	همتایت، بوهمیت، کائولینیت، دیاسپور، آناز
Si-15	کائولینیت	همتایت، شاموزیت، آناز، کوارتز، مسکویت
Si-16	کلسیت، کوارتز	کائولینیت، همتایت، گوتیت

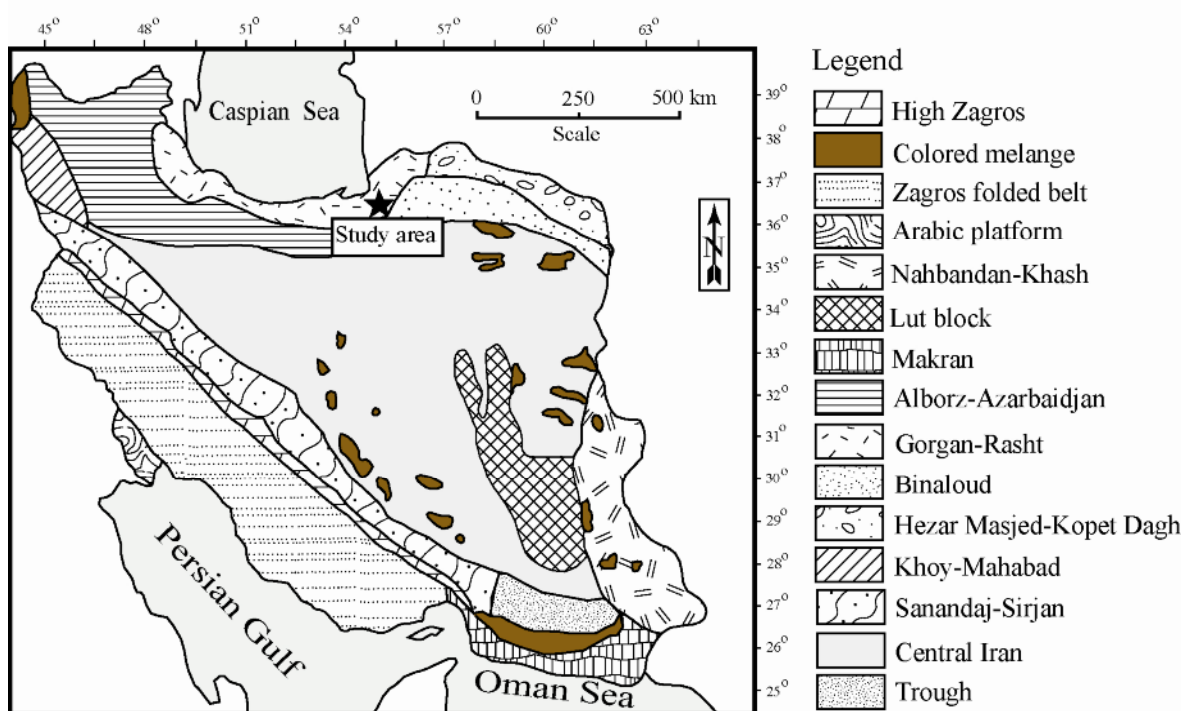
جدول ۳ ضرایب همبستگی پیرسون بین عناصر در کانسنگ‌های بوکسیتی نیمرخ مورد بررسی در سیاهرودبار.

	Si	Al	Fe	Ti	Ca	Mg	Na	K	Mn	P
Rb	۰.۷۷	-۰.۲۳	-۰.۶۱	۰.۱۰	-۰.۳۳	۰.۳۱	۰.۸۲	۰.۹۷	-۰.۲۶	۰.۳۱
Ba	۰.۴۶	-۰.۶۴	-۰.۲۸	-۰.۵۱	۰.۵۳	-۰.۰۵	۰.۲۵	۰.۴۷	۰.۶۶	۰.۳۲
Cs	۰.۸۱	-۰.۲۴	-۰.۵۴	۰.۴۵	-۰.۴۲	۰.۱۹	۰.۷۲	۰.۸۱	-۰.۴۱	۰.۲۷
Sr	۰.۳۳	-۰.۳۳	-۰.۲۲	-۰.۱۸	۰.۲۲	-۰.۱۴	۰.۱۹	۰.۳۸	۰.۱۴	۰.۹۶
Th	-۰.۶۵	۰.۸۷	۰.۲۴	۰.۱۹	-۰.۶۱	-۰.۱۶	-۰.۰۱	-۰.۱۳	-۰.۵۶	-۰.۲۴
U	-۰.۸۴	۰.۷۸	۰.۵۶	۰.۱۲	-۰.۴۴	-۰.۱۹	-۰.۴۱	-۰.۴۶	-۰.۳۲	-۰.۳۷
Ga	-۰.۶۴	۰.۷۶	۰.۲۷	۰.۱۹	-۰.۴۵	-۰.۲۳	-۰.۳۰	-۰.۲۶	-۰.۳۴	-۰.۰۰۹
Y	۰.۱۰	۰.۲۶	-۰.۲۷	۰.۱۸	-۰.۳۵	۰.۱۴	۰.۳۷	۰.۴۳	-۰.۳۹	۰.۶۹
Zr	-۰.۵۱	۰.۵۰	۰.۰۱	۰.۰۹	-۰.۱۱	-۰.۲۱	-۰.۳۱	-۰.۴۷	۰.۰۱	-۰.۵۵
Ta	۰.۱۹	۰.۳۳	-۰.۴۲	۰.۳۸	-۰.۵۲	۰.۱۳	۰.۶۱	۰.۳۳	-۰.۷۳	۰.۰۷
Nb	۰.۴۷	۰.۳۰	-۰.۶۷	۰.۴۲	-۰.۶۸	۰.۰۷	۰.۸۴	۰.۶۵	-۰.۶۷	۰.۰۸
Hf	-۰.۶۳	۰.۶۵	۰.۰۶	۰.۰۷	-۰.۱۸	-۰.۳۲	-۰.۲۴	-۰.۴۴	-۰.۱۱	-۰.۴۳
V	-۰.۶۵	۰.۹۰	۰.۲۷	۰.۳۲	-۰.۶۹	-۰.۱۶	-۰.۰۷	-۰.۱۲	-۰.۶۵	-۰.۱۳
Cr	۰.۰۵۸	-۰.۱۵	۰.۱۵	۰.۶۴	-۰.۰۴	-۰.۲۶	-۰.۳۳	-۰.۱۸	۰.۰۶	-۰.۰۱
Co	۰.۰۱۹	-۰.۲۴	۰.۱۳	-۰.۲۸	۰.۲۸	۰.۷۷	-۰.۱۱	-۰.۱۱	۰.۲۲	۰.۰۰۳
Ni	۰.۶۸	-۰.۳۳	-۰.۴۹	۰.۲۴	-۰.۱۱	۰.۴۵	۰.۵۷	۰.۵۹	-۰.۲۰	۰.۵۶
	Si	Al	Fe	Ti	Ca	Mg	K	Mn	P	Y
La	۰.۳۸	-۰.۰۱	-۰.۳۸	۰.۱۷	-۰.۲۸	-۰.۰۹	۰.۷۲	-۰.۲۶	۰.۸۱	۰.۶۳
Ce	۰.۲۱	۰.۲۲	-۰.۳۰	۰.۲۸	-۰.۵۰	-۰.۳۱	۰.۶۴	-۰.۴۵	۰.۴۷	۰.۳۳
Pr	۰.۲۶	۰.۰۱	-۰.۳۶	۰.۲۴	-۰.۳۲	-۰.۱۳	۰.۷۲	-۰.۳۰	۰.۸۲	۰.۷۰
Nd	۰.۳۴	۰.۰۱	-۰.۳۵	۰.۲۱	-۰.۲۹	-۰.۱۰	۰.۷۰	-۰.۲۷	۰.۸۴	۰.۷۵
Sm	۰.۲۴	۰.۰۹	-۰.۳۰	۰.۱۸	-۰.۳۰	-۰.۱۱	۰.۶۶	-۰.۲۷	۰.۸۳	۰.۷۶
Eu	۰.۲۴	۰.۰۹	-۰.۳۰	۰.۱۸	-۰.۳۰	-۰.۰۹	۰.۶۶	-۰.۲۶	۰.۸۴	۰.۷۸
Gd	۰.۲۲	۰.۱۴	-۰.۳۱	۰.۲۰	-۰.۳۵	-۰.۰۷	۰.۶۵	-۰.۳۳	۰.۸۲	۰.۸۲
Tb	۰.۱۶	۰.۲۲	-۰.۲۷	۰.۲۴	-۰.۴۰	-۰.۰۴	۰.۶۰	-۰.۳۹	۰.۸۰	۰.۸۹
Dy	۰.۱۲	۰.۲۷	-۰.۲۷	۰.۲۶	-۰.۴۳	۰.۰۷	۰.۵۵	-۰.۴۳	۰.۷۵	۰.۹۴
Ho	۰.۰۸	۰.۳۱	-۰.۲۸	۰.۲۷	-۰.۴۳	۰.۰۹	۰.۵۰	-۰.۴۵	۰.۷۱	۰.۹۷
Er	۰.۰۸	۰.۳۳	-۰.۲۹	۰.۲۸	-۰.۴۴	۰.۰۷	۰.۴۹	-۰.۴۶	۰.۷۰	۰.۹۷
Tm	۰.۰۸	۰.۳۷	-۰.۳۳	۰.۲۹	-۰.۴۸	۰.۰۶	۰.۵۳	-۰.۴۹	۰.۶۸	۰.۹۲
Yb	۰.۰۲	۰.۴۲	-۰.۳۲	۰.۲۹	-۰.۵۰	۰.۰۳	۰.۵۱	-۰.۴۹	۰.۶۵	۰.۹۰
Lu	۰.۰۴	۰.۴۲	-۰.۳۵	۰.۳۱	-۰.۵۰	۰.۰۴	۰.۵۲	-۰.۴۹	۰.۶۴	۰.۹۰

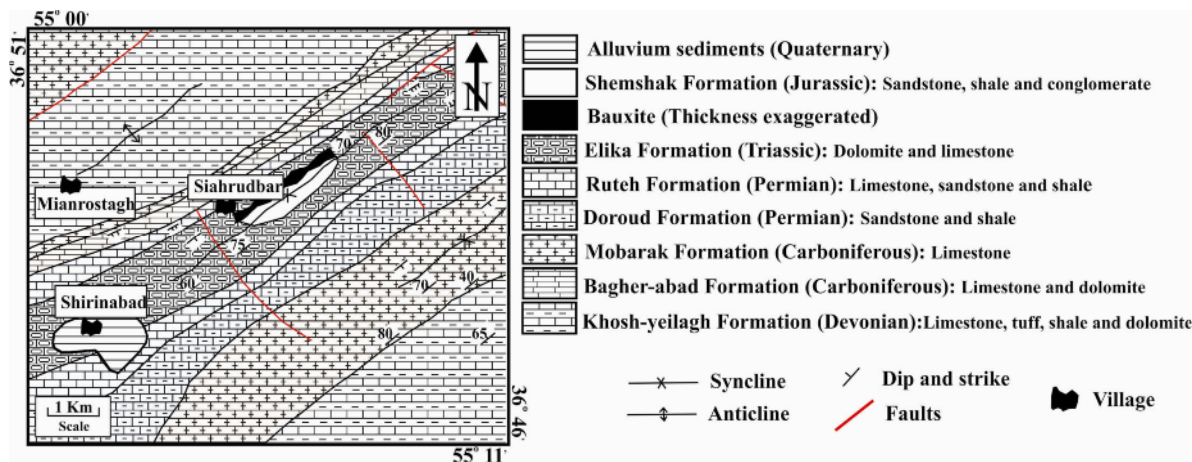
زمین‌شناسی

بر اساس تقسیم‌بندی پهنه‌های ساختاری زمین‌شناسی ایران [۱۵]، نهشته سیاهرودبار بخشی از پهنه گرگان-رشت محسوب می‌شود (شکل ۱). توالی رسوبی در منطقه سیاهرودبار از قدیم به جدید شامل سازند خوش‌بیلاق با ترکیب سنگ‌شناسی دولومیت، آهک، توف و شیل است که توسط سنگ آهک‌های سازند مبارک باقرآباد با سن کربونیفر پوشیده می‌شود. در ادامه ستون چین‌شناسی، سازندهای ماسه‌سنگی، شیلی و آهکی درود و روته با سن پرمین قرار دارند. سازند الیکا که از سنگ

آهک‌های نازک لایه دربردارنده آثار کرمی‌شکل، سنگ آهک‌های مارنی همراه با میان‌لایه‌های دولومیتی تشکیل یافته است، میزبان افق بوکسیتی سیاهرودبار بوده که به طور هم‌شیب روی هم قرار گرفته و توسط شیل و ماسه‌سنگ‌های سازند شمشک با سن ژوراسیک پوشیده شده است (شکل ۲). در واقع، این افق با روند شمال شرق-جنوب غرب در بین سنگ‌های آهکی سازند الیکا و ماسه‌سنگ‌های و زغالی سازند شمشک گسترش یافته است. رسوبات آبرفتی دوران چهارم به عنوان جوان‌ترین واحد رسوبی در این منطقه حضور دارند.



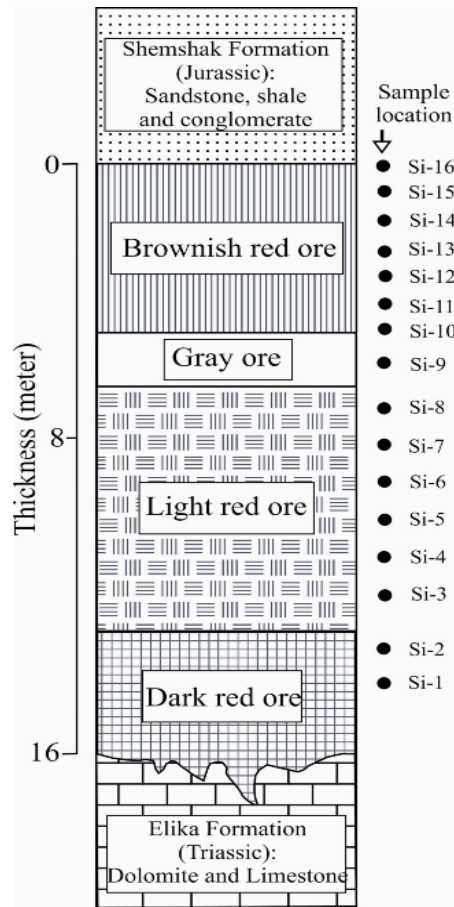
شکل ۱ نقشه زمین‌شناسی پهنه‌های زمین‌ساختی ایران [۱۵] و جایگاه نهشته بوکسیتی سیاهرودبار در آن.



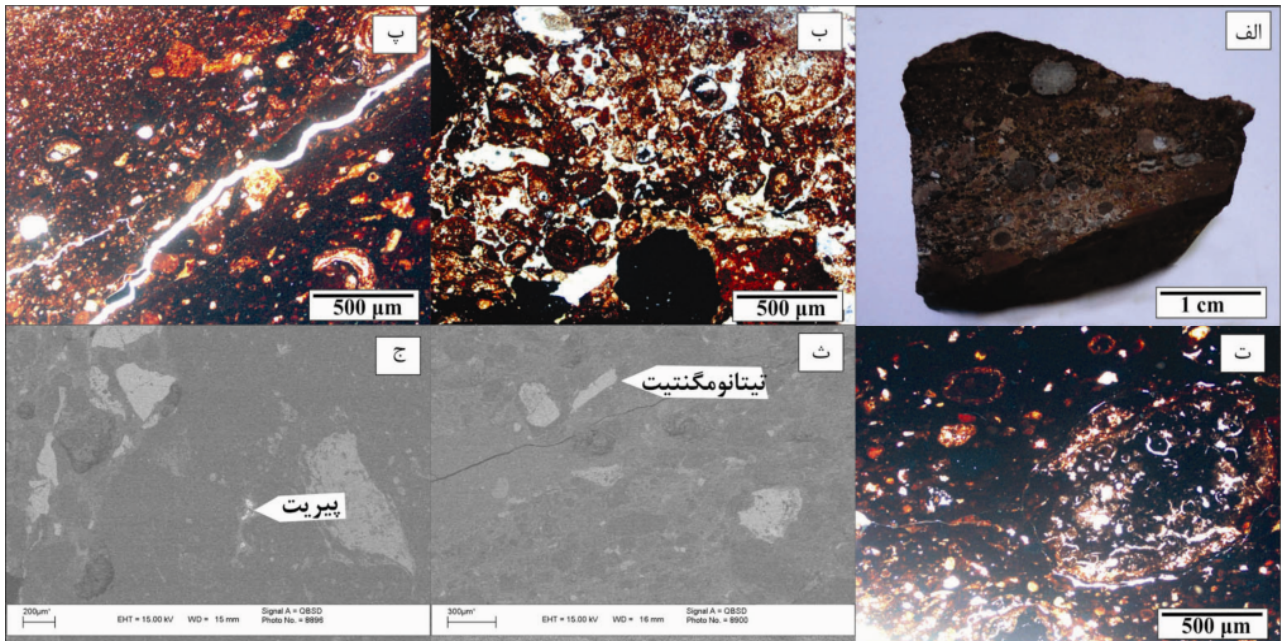
شکل ۲ نقشه زمین‌شناسی نهشته بوکسیتی سیاهرودبار [۱].

شکل) و پوشش (مرز به صورت ناپیوستگی همشیب) است. عملکرد گسل‌ها بر این نهشته بوکسیتی، سبب جابه‌جایی چندین متری و جدا شدن بخش انتهایی آن شده است. وجود طبقات شیلی و سست در بین طبقات کانسنگ قرمز تیره و همچنین قطعات تخریبی گرد شده و پیروییدی در کانسنگ قرمز تمایل به قهوه‌ای (شکل ۴ الف) در بخش پایانی نیمرخ از ویژگی‌های مزوسکوپی دیده شده در این نهشته هستند.

در یک نیمرخ انتخابی، افق بوکسیتی مورد بررسی را با وجود رنگ غالب قرمز آجری آن، می‌توان به چهار واحد سنگی مجزا تقسیم کرد که از پایین به بالا شامل (۱) کانسنگ قرمز تیره (DRO)، (۲) کانسنگ قرمز روشن (LRO)، (۳) کانسنگ خاکستری (GO) و (۴) کانسنگ قرمز تمایل به قهوه‌ای (BRO) هستند (شکل ۳). نیمرخ بوکسیتی دارای مرز کاملاً مشخص با سنگ‌های درونگیر بستر (مرز به صورت موجی



شکل ۳ شمایی از نیمرخ منطقه مورد بررسی، محل برداشت نمونه ها با دایره‌های توپر نشان داده شده است



شکل ۴ (الف) تصویر ماکروسکوپی از نمونه کانسنگی شامل قطعات تخریبی گرد شده و پیروییدی در کانسنگ BRO، تصویر میکروسکوپی از (در نور عبوری قطبیده) بافت اویدی-پیروییدی، (ب) بافت ریزدانه ای و رگچه ای، (ت) بافت پلتی در زمینه‌ای ریزدانه ای و اویدی. (ث و ج) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از قطعات تیتانومگنتیت و پیریت.

بحث و بررسی

کانی‌شناسی و بافت

و کوارتز به عنوان کانی‌های اصلی کانسنگ بوکسیت عمل کرده‌اند. افزون بر این، تصاویر SEM حضور کانی‌های تیتانومگنتیت (شکل ۴ ث) و پیریت (شکل ۴ ج) را در این نهشته نشان داده که احتمالاً بعثت کمی مقدار آنها (<۴٪) در نتایج XRD آشکار نشده‌اند.

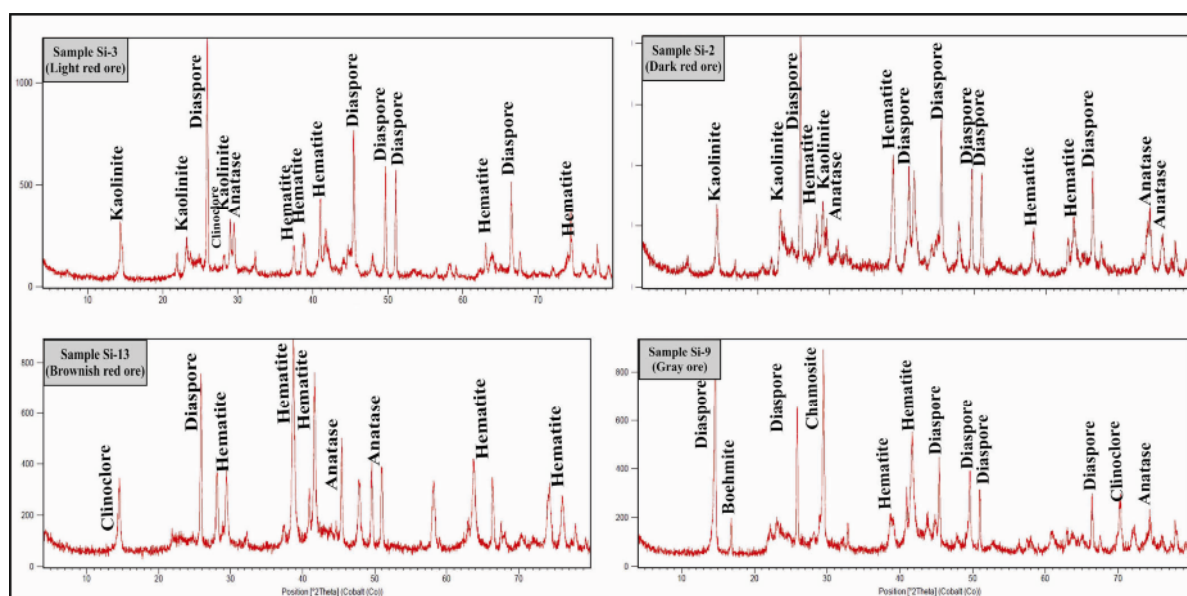
زمین‌شیمی

رده‌بندی کانسنگ‌ها بر اساس شیمی عناصر اصلی

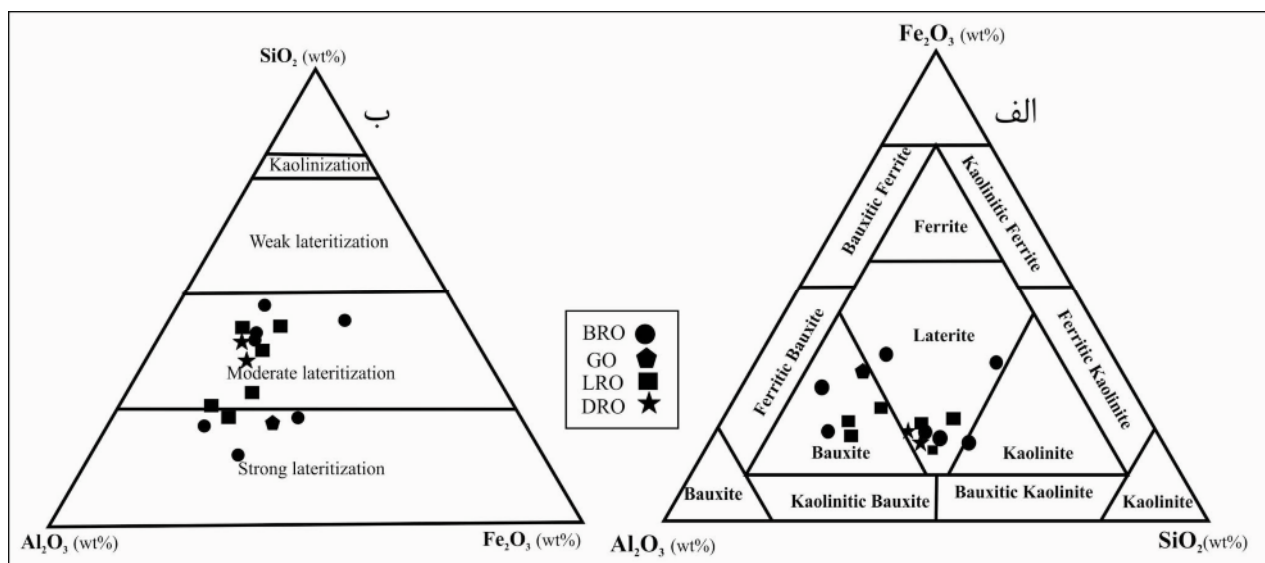
جایگاه کانسنگ‌های مورد بررسی در نمودار سه متغیره $Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$ [۱۷] به طور غالب دو نوع کانسنگی بوکسیت و لاتریت را برای نهشته سیاه‌رودبار مشخص می‌کند. البته یک نمونه نیز در جایگاه کائولینیت قرار گرفته است (شکل ۶ الف). مقایسه جایگاه کانسنگ‌ها در نیمرخ مورد بررسی (شکل ۳) با جایگاه قرارگیری آنها در نمودار یاد شده (شکل ۶ الف) نشان می‌دهد که کانسنگ قرمز تیره (DRO) ترکیبی در حد لاتریت، کانسنگ قرمز روشن (LRO) ترکیبی در حد بوکسیت و لاتریت، کانسنگ خاکستری (GO) ترکیبی در حد بوکسیت و کانسنگ قرمز مایل به قهوه‌ای (BRO) ترکیبی در حد بوکسیت، لاتریت و کائولینیت دارند. همچنین نمودار سه متغیره شلمن $Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$ [۱۸] (شکل ۶ ب) نشان می‌دهد که کانسنگ‌های این نهشته در شرایط هوازادگی متوسط تا شدید تشکیل شده‌اند.

بررسی‌های میکروسکوپی بر روی نمونه‌های کانسنگی نهشته سیاه‌رودبار نشان از حضور بافت‌های چیره اوبیدی-پیزووییدی (شکل ۴ ب) و ریزدانه‌ای (شکل ۴ پ) دارد. تشکیل بافت‌های اوبیدی و پیزووییدی نشان‌دهنده محیط رسوبی پرانرژی و اشباع از آب همراه با نوسانات شدید آب زیرزمینی طی فرآیند بوکسیتی‌شدن است [۱۶]. همچنین شکستگی‌ها و رگچه‌های متعددی در زمینه برخی از کانسنگ‌ها دیده می‌شود که نتیجه‌ای از تاثیر نیروهای زمین‌ساختی و فعالیت‌های دیرزاد بر این نهشته است. در بخش‌های بالایی نیمرخ، قطعات آواری (شکل ۴ الف) و بافت پلتی (شکل ۴ ت) نیز دیده می‌شود که برآمده از فرآیندهای انتقال و جابجایی هستند.

نتایج برآمده از تجزیه‌های XRD بیانگر حضور کانی‌های دیاسپور، همتایت، آتاز و کائولینیت به عنوان فازهای کانیایی اصلی و بوهمیت، شاموزیت، گوتیت، روتیل، کلسیت، مسکویت، کلینوکلر و کوارتز به عنوان فازهای کانیایی فرعی در کانسنگ‌های این نهشته هستند (جدول ۱ و شکل ۵). همچنین در کانسنگ خاکستری (GO)، شاموزیت به عنوان یکی از کانی‌های اصلی تشکیل‌دهنده حضور دارد. در بخش بالایی افق (انتهای واحد BRO) مجاور با ماسه‌سنگ‌های شمشک، کلسیت



شکل ۵ طیف‌های XRD مربوط به کانسنگ‌های سیاه‌رودبار.



شکل ۶ نمودار مثلثی $Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$ (الف) آلو [۱۷] و (ب) شلمن [۱۸] برای کانسنگ‌های نهشته سیاهرودبار.

کاربردهای صنعتی

نسبت مقدار Al_2O_3 به SiO_2 به نام مدول در نهشته‌های بوکسیت شناخته می‌شود و نقش مهمی در اقتصادی بودن آن ایفا می‌کند [۱۹]. نهشته بوکسیتی سیاهرودبار دارای مدول $۰/۷۸ - ۴/۱۰$ (با میانگین $۱/۶۷$) است و از بوکسیت‌های با کیفیت پایین محسوب می‌شود [۲۰]. بیشترین مقدار مدول در این نهشته مربوط به نمونه Si-13 در کانسنگ BRO ($۴/۱۰$) بوده هر چند این مقدار در نمونه Si-10 مربوط به کانسنگ LRO نیز قابل توجه ($۳/۰۵$) است. با توجه به مقادیر مدول در کانسارهای بوکسیت پرعیار در ایران مانند کانسار جاجرم (با مدول $۴/۷$) می‌توان گفت که نهشته سیاهرودبار از کانسارهای با کیفیت متوسط به بالا در ایران محسوب می‌شود. همچنین بر اساس نتایج ادواردز و اتکینسون [۲۱] کانسنگ‌های بوکسیتی سیاهرودبار (بطور مشخص نمونه‌های Si-3 و Si-8 در کانسنگ LRO، نمونه Si-9 در کانسنگ GO و نمونه‌های Si-10 و Si-13 در کانسنگ BRO)، از نظر ترکیب شیمیایی برای کاربردهای فلزکاری تجاری مناسب هستند. همچنین با کاهش مقدار آهن در برخی نمونه‌ها از کانسنگ‌های LRO، DRO و BRO پتانسیل استفاده برای تولید آجر و مواد دیرگداز نیز وجود دارد [۲۲].

محاسبه ضریب غنی‌شدگی عناصر طی تشکیل نهشته

در بررسی نهشته‌های بوکسیتی می‌توان از روش‌های مختلف زمین‌شیمیایی تعادل جرم و محاسبه ضریب غنی‌شدگی برای بررسی رفتار عناصر استفاده کرد. بررسی‌های انجام شده پیرامون چگونگی توزیع عناصر کم‌تحرک در کانسنگ‌های مورد

مطالعه چون Al، Ti، Nb، Hf، Th و Zr بیانگر گستره تغییرات وسیع این عناصر در نیمرخ بوکسیتی سیاهرودبار است. با توجه به این امر، برای بررسی تغییرات جرم در نهشته سیاهرودبار از روش ضریب غنی‌شدگی عناصر با استفاده از رابطه زیر بهره گرفته شد [۲۳]:

$$E.F. (\text{Enrichment Factor}) = 100 \times [(X_{Ore}/X_{UCC}) - 1]$$

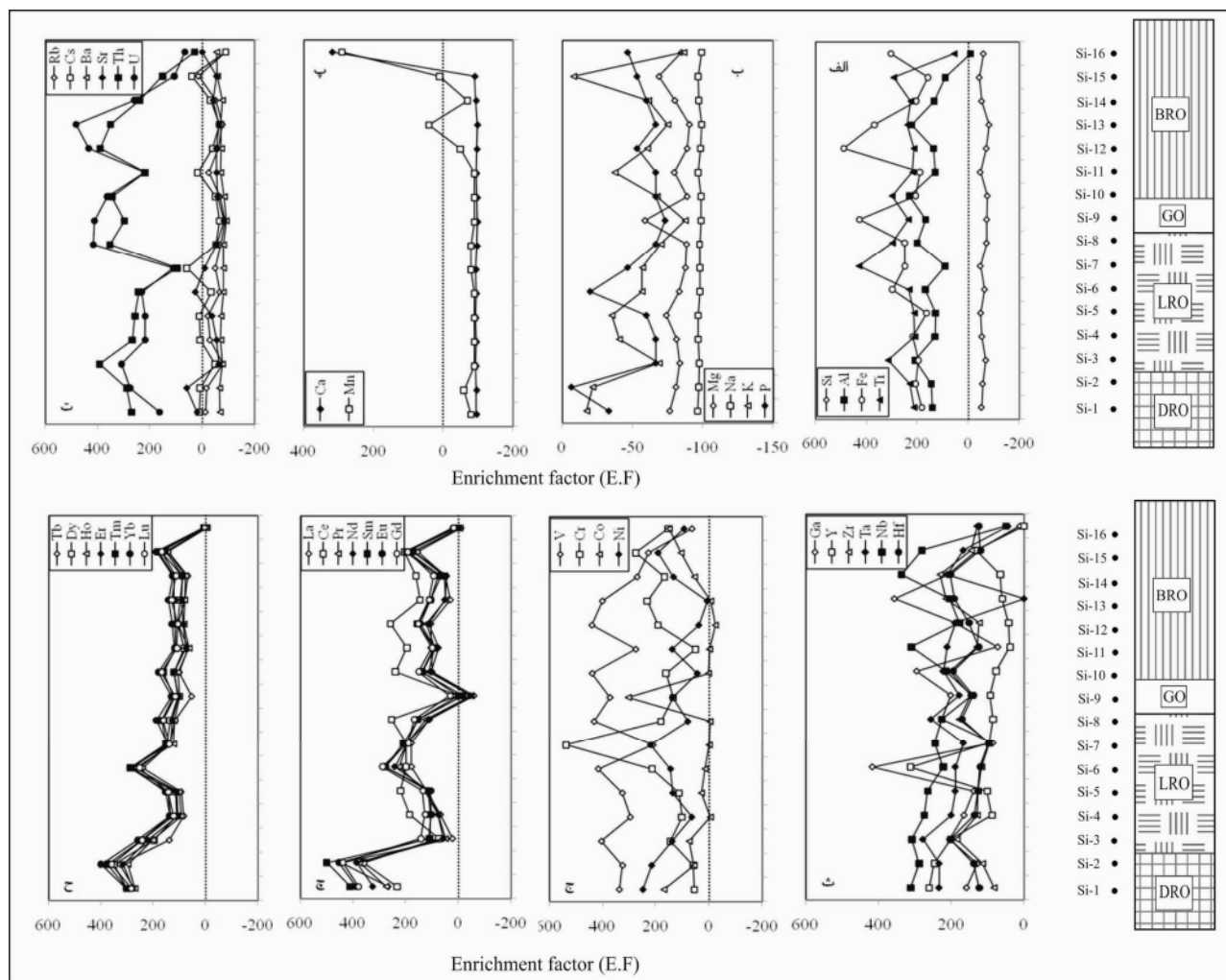
در این رابطه، X_{Ore} مقدار عنصر در نمونه مورد نظر و X_{UCC} مقدار عنصر مورد نظر در پوسته قاره‌ای بالایی (UCC) است. در واقع در این رابطه، UCC [۲۴] به عنوان سنگ خاستگاه در نظر گرفته شده است. این محاسبات در شش دسته (۱) عناصر اصلی، (۲) عناصر فرعی، (۳) عناصر سنگ دوست درشت یون، (۴) عناصر با قدرت میدان بالا، (۵) عناصر جزئی عبوری و (۶) عناصر خاکی نادر انجام شد که نتایج این محاسبات به صورت نموداری در شکل ۷ نشان داده شده است و در ادامه توضیح داده می‌شود.

عناصر اصلی: بررسی ضریب غنی‌شدگی Si در نیمرخ مورد بررسی بیانگر آن است که این عنصر طی فرآیندهای بوکسیتی-شدن دچار تهی‌شدگی نسبی شده است (شکل ۷ الف). تهی‌شدگی Si می‌تواند در نتیجه کائولینیتی‌شدن و یا مسکویتی‌شدن فلدسپارها و سرانجام تبدیل خود این کانی‌ها بطور بخشی و یا کامل به کانی‌های آلومینای آزاد و خروج اسید سیلیسیک رخ داده باشد [۲۵]. غنی‌شدگی Al در نیمرخ مورد بررسی احتمالاً در نتیجه تمرکز این عنصر به صورت بازماندی صورت گرفته است (شکل ۷ الف). آلومینیوم به دلیل داشتن تنها یک حالت اکسایشی (Al^{3+}) نمی‌تواند از پتانسیل اکسایش

شدن کانی‌های تیتانومگنتیت و ایلمنیت و تثبیت آن به صورت کانی‌های آناز و روتیل به غنی‌شدگی رسیده است (شکل ۷ الف).

عناصر فرعی: محاسبه ضریب غنی‌شدگی در نهشته سیاه‌رودبار نشان داده است که عناصری مانند Na، K، Mg و P تهی‌شدگی متوسط تا شدیدی را تجربه نموده‌اند. تهی‌شدگی Na و K (شکل ۷ ب) طی تشکیل نهشته در اثر تخریب فلدسپارها توسط محلول‌های هوازده‌کننده در سیستم‌های واکنشی آب-سنگ رخ داده است، این در حالی است که K احتمالاً به دلیل حضور در کانی‌های نو شکل رسی (کائولینیت) با شدت کمتری نسبت به Na دچار تهی‌شدگی شده است. عنصر Mg نیز در اثر تخریب کانی‌های فرومیزین مانند اولیون و اوژیت و P در اثر تخریب کانی‌هایی مانند آپاتیت به طور بخشی از سیستم خارج شده است (شکل ۷ ب).

کاهش (Eh) محیط متاثر شود و شستشوی آن اغلب با pH کنترل می‌شود. pH محیط‌های تشکیل نهشته‌های بوهروندی اغلب بین ۴ تا ۸ است و در این گستره، آلومینیوم به صورت هیدروکسید نامتحرک است و رسوب می‌کند که این خود سبب انباشتگی و غنی‌شدگی آن می‌شود. بررسی ضریب غنی‌شدگی Fe نشان از غنی‌شدگی این عنصر با روندی نامنظم همراه با افزایش غنی‌شدگی در بخش‌های بالایی نیم‌رخ مورد بررسی دارد (شکل ۷ الف). آهن در اثر تخریب کانی‌های فرومگنیزین، پیریت و ایلمنیت آزاد می‌شود و ته‌نشست آن اغلب در محیط‌های قلیایی صورت می‌گیرد. روند افزایشی-کاهشی و نوسان مقادیر Fe می‌تواند در اثر نوسان سطح آب‌های زیرزمینی رخ داده باشد. همچنین می‌توان گفت که به دلیل تغییرات در شرایط پتانسیل اکسایش-کاهش شرایط مناسب برای تشکیل کانی‌های Fe در بخش‌های بالایی در نهشته سیاه‌رودبار فراهم شده است [۲۶]. تیتانیوم نیز به دلیل شکسته



شکل ۷ الگوی توزیع غنی‌شدگی برای عناصر اصلی، فرعی، جزئی و عناصر خاکی نادر در نهشته سیاه‌رودبار.

($r = 0.51$)، ($r = 0.65$) Al-Hf و ($r = 0.76$) Al-Ga می‌تواند نشان دهنده حضور این عناصر در شبکه کانی‌های دیاسپور و بوهمیت باشد. همچنین همبستگی مثبت متوسط بین K-Nb ($r = 0.66$) بیانگر حضور Nb در شبکه کانی مسکویت است [۳۰]. افزون بر این، همبستگی مثبت متوسط بین Y-P ($r = 0.69$) می‌تواند نشانگر نقش موثر کانی‌های فسفردار در تمرکز Y در کانسنگ‌های مورد بررسی باشد.

عناصر جزئی واسط: محاسبه ضریب غنی‌شدگی عناصر نشانگر غنی‌شدگی V، Cr، Co و Ni در کانسنگ‌های نیمرخ مورد بررسی است (شکل ۷ ج). با وجود نزدیکی شیمیایی این عناصر به آهن [۳۱]، همبستگی‌های مثبت ضعیف و در برخی موارد منفی Fe با V ($r = 0.27$)، Cr ($r = 0.15$)، Co ($r = 0.13$) و Ni ($r = -0.49$) در کانسنگ‌های این نهشته بیانگر تمرکز این عناصر توسط عوامل دیگری است. همبستگی مثبت قوی Al-V ($r = 0.90$) نشانگر تثبیت این عنصر توسط کانی‌های آلومینیوم‌دار مثل دیاسپور و بوهمیت در کانسنگ‌هاست. Cr تنها همبستگی مثبت متوسط با Ti ($r = 0.64$) دارد که نشان دهنده نقش کنترلی کانی‌های آناتاز و روتیل در تمرکز این عنصر است. غنی‌شدگی Ni می‌تواند در ارتباط با شرایط قلیایی ایجاد شده توسط سنگ بستر کربناته رخ داده باشد [۷]. همچنین، همبستگی مثبت متوسط Si-Ni ($r = 0.69$) و K-Ni ($r = 0.59$) نقش موثر کانی مسکویت در تمرکز و تثبیت این عنصر را آشکار می‌سازد [۳۲]. همبستگی مثبت قوی بین Mg-Co ($r = 0.77$) می‌تواند نشانگر تمرکز Co توسط کانی‌های منیزیم‌داری مثل کلینوکلر در نهشته باشد.

عناصر خاکی نادر (REE): محاسبات انجام شده نشان داده است که هم عناصر خاکی نادر سبک (LREE)، La-Gd، و هم سنگین (HREE)، Tb-Lu، در کانسنگ‌های مورد بررسی دچار غنی‌شدگی شده‌اند. بیشترین میزان غنی‌شدگی در بخش‌های زیرین نیمرخ رخ داده است (شکل‌های ۷ ج و ح). تنها تهی‌شدگی نسبی LREE‌ها در کانسنگ GO دیده می‌شود. همچنین این محاسبات آشکار می‌کند که LREE‌ها کمی بیش از HREE‌ها با غنی‌شدگی همراه شده‌اند. افزایش مقدار REE در نزدیکی سنگ بستر کربناته می‌تواند ناشی از شستشوی این عناصر توسط محلول‌های هوازده کننده فرورو دربردارنده اسیدهای کربنیک و هومیک از بخش‌های بالایی و انتقال آن‌ها به بخش‌های پایینی نیمرخ باشد. البته این امر به واسطه افزایش pH محلول‌های فرورو در اثر عملکرد سنگ

محلول‌هایی که باعث آزاد شدن عناصر قلیایی از کانی‌های سنگ خاستگاه شده‌اند، به احتمال زیاد غنی از اسیدهای کربنیک و هومیک بوده‌اند [۲۵]. همچنین به نظر می‌رسد که الگوهای نامنظم تهی‌شدگی عناصری چون Mg، P، K احتمالاً به عواملی مانند اختلاف در شدت دگرسانی در سنگ خاستگاه وابسته باشد. دو عنصر Ca و Mn نیز با وجود تهی‌شدگی در قسمت‌های زیرین نیمرخ مورد بررسی، در بخش بالایی (بخش بالایی BRO) غنی‌شدگی قابل ملاحظه‌ای را تجربه کرده‌اند (شکل ۷ پ). تهی‌شدگی Ca اغلب در اثر تخریب پلاژیوکلازها رخ می‌دهد، اما غنی‌شدگی آن می‌تواند بدلیل تشکیل کانی کلسیت در اثر فعالیت محلول‌های برونزاد در بخش‌های بالایی نیمرخ مورد بررسی بوده باشد. تهی‌شدگی Mn به دلیل شکسته شدن کانی‌های فرومنیزین رخ داده است. با توجه به همبستگی مثبت و قوی بین Ca-Mn ($r = 0.92$) به نظر می‌رسد که غنی‌شدگی منگنز در برخی از کانسنگ‌ها به دلیل جانشینی Mn در شبکه کانی کلسیت روی داده باشد [۲۷].

عناصر سنگ دوست درشت یون: از میان عناصر سنگ دوست درشت یون، Ba و Rb از نیمرخ مورد بررسی تهی شده‌اند (شکل ۷ ت). تهی‌شدگی این عناصر در اثر شکسته شدن و تخریب کانی‌های فلدسپاری و ورود این عناصر به محلول هوازده کننده رخ داده است. عناصری مانند Sr و Cs با وجود تهی‌شدگی در طول نیمرخ، در برخی نمونه‌ها کمی غنی‌شدگی نیز نشان می‌دهند (شکل ۷ ث). تهی‌شدگی Sr در اثر هوازدهی فلدسپارها رخ داده است [۲۸]، اما غنی‌شدگی آن در برخی از کانسنگ‌های نیمرخ مورد بررسی می‌تواند به دلیل همبستگی مثبت و قوی P-Sr ($r = 0.96$) از طریق تثبیت این عنصر در کانی‌های فسفات‌دار رخ داده باشد. همچنین، همبستگی‌های مثبت و قوی Si-Cs ($r = 0.81$) و K-Cs ($r = 0.81$) اشاره تمرکز Cs توسط کانی‌هایی مانند مسکویت در نهشته دارد [۲۹]. عناصر U و Th در افق مورد بررسی به غنی‌شدگی رسیده‌اند (شکل ۷ ج). با توجه به همبستگی مثبت قوی Al-U ($r = 0.79$) و Al-Th ($r = 0.87$) می‌توان ادعا کرد که کانی‌های رسی همراه با دیاسپور و بوهمیت نقش ارزنده‌ای در توزیع و تثبیت این دو عنصر ایفا نموده‌اند.

عناصر با قدرت میدان بالا: تکامل فرآیندهای بوکسیتی شدن در نهشته سیاه‌رودبار با غنی‌شدگی عناصر Ga، Y، Zr، Ta، Nb و Hf همراه بوده است (شکل ۷ ث). به نظر می‌رسد که غنی‌شدگی همه این عناصر کم‌تحرک بصورت برجای صورت گرفته باشد. همبستگی‌های مثبت متوسط تا قوی Al-Zr

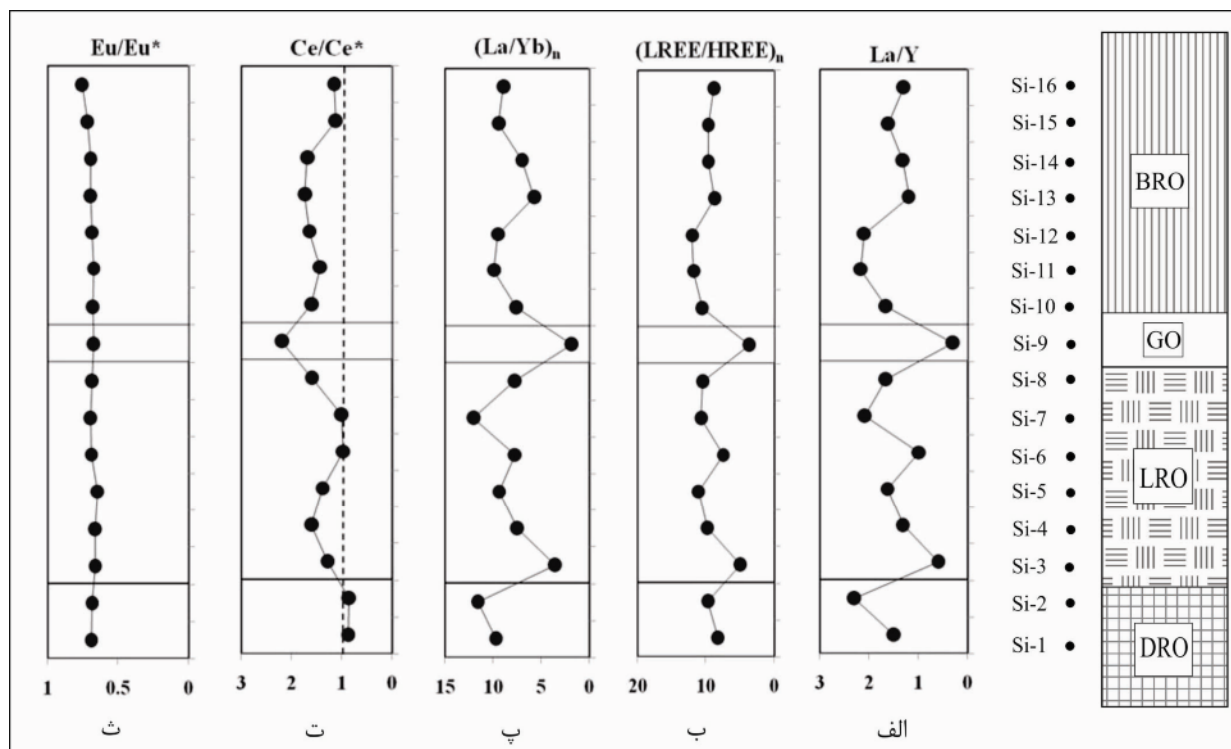
شدن به سنگ بستر کربناته) نسبت به کمپلکس‌های دربردارنده LREEها، این غنی‌شدگی نسبتاً بیش‌تر آنها می‌تواند قابل توجیه باشد [۳۵].

چندین گروه از کانی‌ها به عنوان میزبانان اصلی REEها در فرآورده‌های هوازگی پیشنهاد شده‌اند که از میان آنها می‌توان به اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن، کانی‌های رسی، فسفات‌های ثانویه و فازهای کانیایی مقاوم در برابر هوازگی چون زیرکن و کانی‌های تیتانیوم‌دار اشاره کرد [۳۶]. وجود همبستگی‌های منفی و یا ضعیف بین REEها با Al، Fe، Si، Ti و Zr بیانگر عدم تاثیر رس‌ها، اکسیدهای آهن و کانی‌های مقاوم در برابر هوازگی (روتیل و آناتاز) در توزیع لانتانیدها در نهشته سیاه‌رودبار است. این در حالی است که همبستگی‌های مثبت معنادار بیشتر REEها (به جز Ce) با P (r = ۰٫۶۴ - ۰٫۸۴) می‌تواند دلیل محکمی بر نقش موثر کانی‌های فسفاتی ثانویه در تمرکز لانتانیدها در کانسنگ‌های مورد بررسی باشند. به طور مشابه، وجود همبستگی‌های مثبت متوسط تا قوی بین REEها (بجز Ce) با Y (r = ۰٫۶۲ - ۰٫۹۷) می‌تواند در ارتباط با رفتارهای زمین‌شیمیایی مشابه Y و لانتانیدها طی رخداد فرآیندهای بوکسیتی‌شدن در سیاه‌رودبار باشد.

بستر کربناته رخ داده که تثبیت این عناصر را در پی داشته است.

تغییرات مقدار pH در نهشته‌های بازماندی به کمک مقادیر نسبت La/Y قابل بررسی است، بطوری که $La/Y > 1$ نشانه‌ای از شرایط قلیایی و $La/Y < 1$ اشاره به شرایط اسیدی محیط نهشت دارد [۳۳]. تغییرات این نسبت زمین‌شیمیایی در نهشته سیاه‌رودبار اگرچه دارای روندی نامنظم است، اما نشان دهنده افزایش اندک pH به سمت سنگ بستر است (شکل ۸ الف). به نظر می‌رسد که این افزایش اندک pH بواسطه خنثی شدن محلول‌های فروروی اسیدی در برخورد با سطح آب‌های زیرزمینی و ترسیب کمپلکس‌های REEها رخ داده باشد. عدم تهی‌شدگی شدید عناصر خاکی نادر در بخش‌های بالایی این نهشته می‌تواند به تفاوت در میزان پایداری کانی‌های اولیه حامل REEها وابسته باشد [۳۴]. تهی‌شدگی LREEها در بخش GO می‌تواند بدلیل خروج این عناصر توسط کمپلکس‌های آلی رخ داده باشد.

جدایش و غنی‌شدگی بیش‌تر LREEها نسبت به HREEها برپایه بررسی نسبت‌های $(La/Yb)_n$ و $(LREE/HREE)_n$ (شکل‌های ۸ ب و پ) قابل ارزیابی است. با توجه به پایداری بیش‌تر کمپلکس‌های شامل HREEها با افزایش pH محلول‌های فروروی هوازده کننده (به دلیل نزدیک



شکل ۸ الگوی تغییرات La/Y ، $(La/Yb)_n$ ، $(LREE/HREE)_n$ ، Ce/Ce^* و Eu/Eu^* در کانسنگ‌های بوکسیتی سیاه‌رودبار.

تفسیر بی‌هنجاری‌های Ce و Eu

در کنترل فازهای کانیایی تشکیل شده جدید صورت گرفته است. بطور کلی در کانسنگ‌های نهشته سیاهرودبار، REEها، Sr و Y در کنترل کانی‌های فسفات‌ها قرار دارند. کانی‌های دیاسپور و بوهمیت میزبان عناصری همچون U، Th، Ga، Hf، Zr و V هستند. افزون بر این، مسکویت توزیع عناصری مثل Nb، Ni و Cs را در کنترل دارد. کبالت در شبکه کانیایی کلینوکلر جای گرفته و Cr توسط روتیل و آنتاز در سیستم تثبیت شده است. رخداد بی‌هنجاری مثبت Ce در نیمرخ مورد بررسی در ارتباط با ایجاد شرایط اکسیدی و بی‌هنجاری منفی Eu مربوط با دگرسانی فلدسپارهای سنگ خاستگاه طی پیشرفت فرآیند بوکسیتی شدن در سیاهرودبار بوده است.

قدردانی

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

مراجع

- [1] Jafarian M., Jalali A., "Khoshyeilagh geology map, scale 1: 100000", Geological Survey of Iran, (2004).
- [2] Consulting Engineers of Iran Formation, "Report of Exploration of Bauxite Reservoirs of Aluminosilicate Materials in the Siahruddar Zone (in persian)" (1983).
- [3] Shamanian Gh. H., "Economic Geology Studies of Bauxite Deposit in Siahroodbar, Golestan Province, Iran", Final report of research project, Golestan University (2010) 35p.
- [4] Zamani A., Shamanian Gh.H., "Mineralogy and geochemistry of the Siahruddar bauxite deposit, Southeast of Gorgan (in Persian)", 23th Symposium of Crystallography and Mineralogy of Iran (2016).
- [5] Pavandi A., "The Study of Texture, mineralogy and geochemistry of Rere earth elements in Siahruddar Bauxite, Golestan province", MSc Thesis in Economic Geology, Golestan University (2017) 100p.
- [6] Ellahi S. S., Taghipour B., Zarasvandi A., Bird M. I., Somarin A. K., "Geochemistry and Stable Isotope Studies of the Dopolan Bauxite Deposit, Zagros Mountain, Iran", Minerals 6 (2016) 1-21.

در این پژوهش، مقدار بی‌هنجاری‌های Eu و Ce به ترتیب بر اساس روابط $Eu/Eu^* = Eu_N / (Sm_N \times Gd_N)^{0.5}$ و $Ce/Ce^* = 2Ce_N / (La_N + Pr_N)$ (N به معنای بهنجار شده به ترکیب کندریت است). بی‌هنجاری Eu در نهشته سیاهرودبار در گستره ۰.۶۴ تا ۰.۷۵ (با میانگین ۰.۶۹) و بی‌هنجاری Ce در گستره ۰.۸۶ تا ۲.۲۰ (با میانگین ۱.۳۹) متغیر است. بی‌هنجاری Ce در این نهشته دارای مقادیر مثبت در بخش‌های بالایی نیمرخ (GO، BRO، LRO) است، هر چند روند این بی‌هنجاری‌ها با نوساناتی همراه است (شکل ۸ ت). تغییرات Eh محیط و تفاوت در تحرک Ce نسبت به سایر REEها می‌تواند سبب ایجاد چنین بی‌هنجاری‌های Ce در این نهشته بازماندی شود. در واقع، علت تشکیل بی‌هنجاری‌های مثبت Ce در این نهشته را می‌توان وجود شرایط اکسیدی در بخش‌های بالایی نیمرخ دانست. اما بی‌هنجاری منفی Ce که در بخش پایینی (DRO) نیمرخ دیده می‌شود، به احتمال زیاد به دلیل تشکیل کمپلکس‌های پایدار سریوم- کربنات در محلول‌های کانسنگ‌ساز در نزدیکی بستر کربناته است [۲۶]. رخداد بی‌هنجاری منفی ضعیف Eu در کانسنگ‌های نیمرخ مورد بررسی (شکل ۸ ت) بیانگر دگرسانی کانی‌های فلدسپار (پلاژیوکلازها) طی فرآیندهای هوازدگی و آزاد شدن Eu به درون محلول‌های مسؤؤل هوازدگی است.

برداشت

نیمرخ بوکسیتی سیاهرودبار، بر پایه بازدیدهای صحرائی و ویژگی‌های فیزیکی به ۴ کانسنگ قابل تفکیک است. این کانسنگ‌ها از نظر بافتی و ویژگی‌های فیزیکی با هم تفاوت دارند، ولی در بیش‌تر کانسنگ‌ها بافت اوپیدی-پیزویدی چیره است. کانی‌های دیاسپور، همتیت و کائولینیت به عنوان فازهای کانیایی اصلی در کانسنگ‌های این نهشته حضور دارند. کانسنگ‌های این نهشته در گستره‌های بوکسیت و لاتریت قرار می‌گیرند که طی فرآیند لاتریتی شدن متوسط تا شدید تشکیل شده‌اند. محاسبه ضریب غنی‌شدگی عناصر نشان داد که فرآیندهای بوکسیتی شدن در نهشته سیاهرودبار با سیلیس‌زدایی و حذف عناصر قلیایی و قلیایی خاکی و غنی‌شدگی Al و Fe همراه بوده است.

با توجه به ضرایب همبستگی بین عناصر می‌توان نتیجه گرفت که توزیع عناصر جزئی و عناصر خاکی نادر به طور عمده

- [17] Aleva G. J. J., "Laterites: Concepts, Geology, Morphology and Chemistry", Wageningen, The Netherlands (1994) pp 169.
- [18] Schellmann W., "A new definition of laterite", *Memoirs of the Geological Survey of India* 120 (1986) 1-7.
- [19] Yalcin M. G., Ilhan S., "Major and trace element geochemistry of bauxites: Ayranci, Karaman, Central Bolkardag, Turkey", *Asian Journal of Chemistry* 25 (2013) 2893-2904.
- [20] Voros I., "Definition of bauxite; Principles and methods of bauxite prospecting", *Asian Aluteru-Fki*, Printig Slop. (1979).
- [21] Edwards R., Atkinson K., "Ore Deposit Geology", London, Chapman and Hall, (1986) 1-496.
- [22] Manning, D. A. C., "Introduction to industrial minerals". Chapman and Hall, London, (1995) 279p.
- [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] Rudnick R. L., Gao S., "Composition of the continental crust", In: Holland H, Turekian K, editors. *Treatise on Geochemistry*. 2nd ed. Amsterdam, the Netherlands: Elsevier (2004) 1-64.
- [25] Karadag M. M., Kupeli S., Aryk F., Ayhan A., Zedaf V., Doyen A., "Rare earth element (REE) geochemistry and genetic implications of the Mortas Bauxite deposit (Seydisehir/Konya – Southern Turkey)", *Chemie der Erde* 69 (2009) 143-159.
- [26] Hill I. G., Worden R. H. G., Meighan, I. G., "Geochemical evolution of paleolaterite: the interbasaltic Formation, Northern Ireland", *Chemical Geology* 166 (2000) 65-84.
- [27] Mucci A., "Manganese uptake during calcite precipitation from seawater: Conditions leading to the formation of a pseudokutnahorite", *Geochimica et Cosmochimic Acta* 52 (1988) 1859-1868.
- [28] Plank T., Langmuir C.H., "Chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle", *Chemical Geology* 145 (1988) 325-394.
- [29] Durrant C.B., Begg J.D., Kersting A.B., Zavarin M., "Cesium sorption reversibility and kinetics on illite, montmorillonite, and kaolinite", *Science of The Total Environment* 610-611 (2017) 511-520.
- [30] Panahi A., Young G. M., Rainbird R. H., "Behavior of major and trace elements (including
- [7] Ahmadnejad F., Zamanian H., Taghipour B., Zarasvandi A., Buccione R., Ellahi S. S., "Mineralogical and geochemical evolution of the Bidgol bauxite deposit, Zagros Mountain Belt, Iran: implications for ore genesis, rare earth elements fractionation and parental affinity" *Ore Geology Reviews* 86 (2017) 755-783.
- [8] Abedini A., Calagari A. A., Mikaeili K., "Geochemical characteristics of laterites: the Alibaltalu deposit, Iran: implications for ore genesis, rare earth elements fractionation and parental affinity" *Bulletin Mineral Research Exploration* 148 (2014) 69-84.
- [9] Abedini A., Calagari A. A., "REE geochemical characteristics of titanium-rich bauxites: the Permian Kanigorgeh horizon, NW Iran", *Turkish Journal of Earth Sciences* 23 (2014) 513-532.
- [10] Abedini A., Calagari A. A., "Mobilization and redistribution of major and trace elements in a lateritic profile: the Sheikh-Marut deposit, NW Iran", *Arabian Journal of Geosciences* 8 (2015) 10871-10882.
- [11] Abedini A., Calagari A. A., "The tetrad-effect in rare earth elements distribution patterns of titanium-rich bauxites: Evidence from the Kanigorgeh deposit, NW Iran", *Arabian Journal of Geochemical Exploration* 186 (2017) 129-142.
- [12] Long Y., Chi G., Liu J., Jin Zh., Tangen Dai T., "Trace and rare earth elements constraints on the sources of the Yunfeng paleo-karstic bauxite deposit in the Xiuwen-Qingzhen area, Guizhou, China", *Ore Geology Reviews* 91 (2017) 404-418.
- [13] Mongelli G., Buccione R., Gueguen E., Langone A., Sinisi R., "Geochemistry of the Apulian allochthonous karst bauxite, Southern Italy: Distribution of critical elements and constraints on Late Cretaceous Peri-Tethyan palaeogeography", *Ore Geology Reviews* 77 (2016) 246-259.
- [14] Mongelli G., Boni M., Oggiano G., Mameli P., Sinisi R., Buccione R., Mondillo N., "Critical metals distribution in Tethyan karst bauxite: The cretaceous italian ores", *Ore Geology Reviews* 86 (2017) 526-536.
- [15] Nabavi M. H., "An introduction to geology of Iran. (in Persian)", *Geological Survey of Iran, Tehran*, (1976).
- [16] Bardossy G., "Karst Bauxites–Bauxite deposits on carbonate rocks. *Developments in Economic Geology*", Elsevier Amsterdam 14 (1982) 1-441.

- [34] Beyala V. K. K., Onana V. L., Priso E. N. E., Parisot J., Ekodeck G. E., "Behaviour of REE and mass balance calculations in a lateritic profile over chlorite schists in South Cameroon", *Chemie der Erde-Geochemistry* 69 (2009) 61-73.
- [35] Ronov A.B., Balashov Y.A., Migdisov A., "Geochemistry of the rare earths in the sedimentary cycle", *Geochemistry International* 4 (1967) 1-17.
- [36] 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.
- [37] Taylor S. R., McLennan S. M., "The continental crust: Its composition and evolution". Blackwell Scientific Publication, Carlton (1985) 312 p.
- REE) during Paleoproterozoic pedogenesis and diagenetic alteration of an Archean granite near Vill Marie, Quebec, Canada", *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64 (2000) 2199-2220.
- [31] 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.
- [32] Zhao X., Qiang S., Wu H., Yang Y., Shao D., Fang L., Liang J., Li P., Fan Q., "Exploring the Sorption Mechanism of Ni(II) on Illite: Batch Sorption, Modelling, EXAFS and Extraction Investigations", *Scientific Reports* 7 (2017) 8495
- [33] Maksimovic, Z., Panto, G., "Contribution to the geochemistry of the rare earth elements in the karst-bauxite deposits of Yugoslavia and Greece", *Geoderma* 51 (1991) 93-109.