Archive of SID

مطالعه بنتونیتها و زئولیتهای منطقه معلمان(جنوب دامغان)، با نگاهی به کانسار بنتونیت سوسن‌وار و زئولیت گندی

نوشته: دکتر حسین مهدیزاده شهری* ، دکتر محمدصادق ربانی**
دکتر کمال الدین بازرگانی گیلانی*** و علی اکبر ایراجیان****

The Study of Bentonites and Zeolites from Moalleman Area (South of Damghan), Sosanvar Bentonite and Gandi Zeolite Deposits

By: Dr. H. Mehdizadeh Shahri* , Dr. M.S. Rabbani**
Dr. K. Bazargani Guilani*** & A.A. Irajian****

چکیده

منطقهٔ مورد مطالعه در محدوده معلمان، درجنوب باختر چارگوش ترود، در طول جغرافیایی '30 °54 تا '39 °54 خاوری و عرض '18 °35 تا '21 °35 شمالی و از نظر تقسیم بندی ساختاری ـ رسوبی، در محدوده گودالها قرارگرفته است. در بخش شمالی این منطقه، سازند معادل کرج از روستای سوسن‌وار تا جنوب معدن کائولن گندی رخنمون خوبی دارد. از نظر سنگ‌شناسی، این سازند دارای شیل، مارن، ماسه‌سنگ، سنگ‌آهک، دولوستون، رادیولاریت، توفیت، زئولیت و بنتونیت بوده و سن سازند آن در این منطقه، لوتسین(ائوسن میانی) است. مطالعات برروی انواع، ترکیب، و محیط تشکیل لایه‌های بنتونیتی و زئولیتی کانسار بنتونیت سوسن‌وار و زئولیت گندی انجام شده است. با توجه به بررسیهای به عمل آمده و نتایج حاصل، شیشه آتشفشانی (و شاردهای) به وجود آورنده بنتونیتها و زئولیتها، اسیدی (ریولیتی تا داسیتی) و سری ماگمایی تشکیل دهنده آنها قلیایی است. تبدیل شیشه به بنتونیت و زئولیت، در شرایط دیاژنزی، در یک محیط کم ژرفای دریایی، مانند لاگون رخ داده است. در طی دیاژنز، بنتونیتها منیزیم و کلسیم و زئولیتها سدیم و پتاسیم بیشتری جذب کرده‌اند. نوع رس بنتونیتها، اسمکتیت(بدلیت) و از نوع وایومینگ، و نوع زئولیتها، کلینوپتیلولیت سدیم‌دار است.

کلید واژه‌ها: بنتونیت، تیپ وایومینگ، زئولیت، کلینوپتیلولیت، بدلیت، معادل سازند کرج، منطقه معلمان.

Abstract

The study area with coordination of 54º 30' to 54º 39' E and 35º 18' to 35º 21' N is located in Moalleman area, in the south west of Torud Quadrangle. In the structural–sedimentary zoning, this area belongs to depression parts. In the north part of the area, equivalent of the Karaj Formation crops out from Sosanvar village to the south of Gandi kaolinite deposit. This formation is composed lithologically of shale, marl, sandstone, limestone, dolostone, radiolarite, tuffite, zeolite, and bentonite with the age of Lutetian (Middle Eocene). This paper has been focused on the types, composition, and environment of bentonite and zeolite layers of Sosanvar bentonite and Gandi zeolite formation.

According to these investigations the bentonites and zeolites have been formed from acidic volcanic glass (ryolitic and dacitic) and their magmatic series is alkaline.

Conversion of glass to bentonite and zeolite has occurred under diagenetic conditions in shallow sea water (e.g. lagoon). In diagenetic conditions, the bentonites have absorbed magnesium and calcium and zeolites absorbed sodium and potassium. The clay form of this Wyoming-type bentonite is smectite (bedellite) and zeolites are Na-clinoptilolite type.

Key words: Bentonite, Wyoming-type, Zeolite, Clinoptilolite, Bedelite, Equivalent of Karaj Fm., Moalleman area.

۱-۱- مقدمه

منطقه مورد مطالعه در محدوده معلمان، در جنوب باختری چارگوش ترود، در طول جغرافیایی '30 °54 تا '39 °54 خاوری و عرض '18 °35 تا '21 °35 شمالی قرار گرفته (شکل ۱- الف) و از نظر تقسیم بندی ساختاری ـ رسوبی (نبوی، ۱۳۵۵)، در محدوده گودالها قرار دارد (شکل ۱- ب). این مقاله برای اولین بار به بررسی دو کانسار بنتونیت

www.SID.ir

Archive of SID

سوسن‌وار(شکل ۲- الف) و زئولیت گندی (شکل ۲- ب) از نظر انواع، محیط و ترکیب آنها می‌پردازد. این کانسارها به ترتیب در ۱۲۵ و ۱۴۵ کیلومتری جنوب دامغان (جاده ترود) واقع شده‌اند. اینها در واقع بخشی از سازند معادل کرج با ترکیب، شیل، مارن، میکریت، میکریت پرمنیزیم، میکریت پلاژیک، سنگ آهک، دولوستون، رادیولاریت، توفیت، زئولیت، و بنتونیت بوده (شکل۳) و سن این سازند با توجه به فسیل *Globigerina Senni*، لوتسین (ائوسن میانی) است. دراین تحقیق ازمقاطع نازک برای سنگ‌نگاری و از تجزیه به روشهای XRF،XRD و شیمی تر برای بررسیهای ژئوشیمیایی استفاده شده است.

پیش از شروع بحث، مطالب کوتاهی در مورد بنتونیت و زئولیت نوع کلینوپتیلولیت و نحوه رده‌بندی آن، یادآور می‌شود:

۱-۲- بنتونیت

بنتونیت سنگی است که بخش اعظم آن را کانیهای رسی(ذرات ریز با ابعاد کمتر از ۲μ) تشکیل داده‌اند(بازرگانی وربانی، ۱۳۸۳). به بنتونیتها اسامی دیگری همچون مونتموریلونیتهای سدیم و کلسیم‌دار، رس مونتموریلونیتی، رس اسمکتیتی، و... داده‌اند (Hora,1998). از نظر ویژگیهای زمین‌شناسی، لایه‌های رسی غنی ازمونتموریلونیت ـ بدلیت‌اند که عمدتاً همراه با شیلها، ماسه‌سنگها و مارنها دیده می‌شوند. این سنگها، عموماً نشان دهنده محیطهای دریایی کم ژرفا و یا دریاچه‌ای (آب شیرین) هستند(Hora,1998). محیط تشکیل آنها، آبهای کم ژرفا وکم انرژی، و هوای معتدل است. عموماً دارای تیپ سنگ میزبان آرژیلیتی، گلسنگ، سیلتستون، ماسه‌سنگ، توف، آگلومرا، ایگنیمبریت، مارن هستند. از نظر مدل رسوبگذاری، دارای ستبراهای چند سانتی‌متری تا چند صد متری‌اند(Hora,1998)، در محیطهای جزایرکمانی عموماً عدسی شکلند. در نمونه دستی، سفید، زرد، سبز زیتونی، قهوه‌ای و آبی بوده و در رخنمونهایشان ظاهر Popcorn دارند(شکل۴- الف). باطله‌های همراه اینها فلدسپار، کوارتز، کلسیت، زئولیت، ژیپس، سیلیس اپالی، کریستوبالیت و شیشه آتشفشانی دگرسان نشده است.

۱-۳- زئولیت

زئولیتها، جزو آلومینوسیلیکاتهای آبدار هستند. هرکدام از چهاروجهیهای آنها دارای چهار اتم اکسیژن بوده که یکی از دوکاتیون Si یا Al را دربرمی‌گیرند و به صورت $[SiO_4]^{4-}$ و $[AlO_4]^{5-}$ درمی‌آیند. این ساختار چهاروجهی دارای حفره‌های بازی به شکل روزنه و کانال است، که در آنها ملکولهای آب و کاتیونهای خارجی(که بیشتر درحال تبادل با یکدیگرند) جای می‌گیرند (Coombs et al.,1997).

به طور کلی، قواعد مربوط به تقسیم بندی کلینوپتیلولیت، بر مبنای مقاله Coombs et al.(1997) در زیر آورده می‌شود:

۱- هر چند کانیهای زئولیت را نمی‌توان تنها براساس نسبت Si/Al رده‌بندی کرد، ولی درتشخیص بین هولاندیت و کلینوپتیلولیت که دارای طیف XRD غیر قابل تمیزی از یکدیگر هستند، معیار پذیرفته شده، نسبت Si/Al آنهاست. هولاندیت و کلینوپتیلولیت به ترتیب دارای نسبت Si/Al <4 و Si/Al ≥4 است .

۲- نمونه‌های یک سری(گروه) از کانیهای زئولیتی، دارای کاتیونهای خارج شبکه‌ای مختلف هستند، کاتیون غالب آنها، به صورت پیشوند به نام آنها متصل می‌شوند. این پیشوند به عنوان یک نماد شیمیایی عمل می‌کند. برای مثال، کلینوپتیلولیتهای موجود در منطقه مورد مطالعه که سدیم بیشتری دارند، به صورت Na-Clinoptilolite نوشته می‌شوند.

۳- یک رده بندی نیز بر اساس نسبت SiO_2/Al_2O_3 وجود دارد (de Pablo-Galan et al., 1996). در این رده بندی کلینوپتیلولیت در نسبت SiO_2/Al_2O_3 بین 4.91-7.14 متبلور می‌شود.

۱-۳-۱- کلینوپتیلولیت (Clinoptilolite): شامل یک سری کانیهای زئولیتی با علامت اختصاری HEU است. اولین بار Schaller (1923, 1932) آن را تعریف کرد. محل تیپ آن در سنگهای بازی خاور کوه هودا در ایالت وایومینگ امریکا است. نام آن از Ptilo گرفته شده که در زبان یونانی اشاره به طبیعت کرکی و رشته‌ای ریز آن کانی دارد. محتوای کاتیونی آن بسیار متغیر بوده و از میان کاتیونهای مختلف Ca, Na, K با فراوانی زیاد در آنها شناخته شده است. در برخی از نمونه‌های آنها Sr, Ba, Mg نیز فراوانند. دراین سری ممکن است که Fe^{2+}, Fe^{3+} نیز یافت شوند. در تجزیه‌ای که Pirsson(1980) انجام داد، K فراوان‌ترین کاتیون است. در این زئولیت نسبت کاتیونهای یک ظرفیتی به دوظرفیتی بیشتر از ۱ است (Coombs et al.,1997) بنابراین K-Clinoptilolite را به عنوان نمونه گونه تیپ این سری برگزیدند. آن دارای محدوده $T_{Si}(Si/(Si+Al))$ 0.80-0.84 است (Coombs et al.,1997).

فرمول استاندارد کلینوپتیلولیت به صورت زیر است (Coombs et al., 1997):

$$(Na, K, Ca_{0.5}, Sr_{0.5}, Ba_{0.5}, Mg_{0.5})_6 (Al_6 Si_{30} O_{72}) \sim 20H_2O$$

۱-۴- سنگ‌نگاری زئولیتهای سازند معادل کرج در منطقه معلمان

از زئولیتهای موجود در مقطع گندی مقطع نازک تهیه و سنگ‌نگاری آن بررسی شد.

www.SID.ir

Archive of SID

زئولیتها در نمونه دستی خاکستری و سبز رنگ است. اینها دارای زمینه شیشه‌ای (شارد) هستند، که بیشتر آنها به کلینوپتیلولیت تبدیل شده‌اند، ولی شکل شاردها کاملاً حفظ شده است(شکل۴- ب). البته به نظر می‌رسد هنوز بخشهایی از شاردهای سالم با فراوانی بسیار کم در این سنگها یافت می‌شوند(شکل۴- پ). چنانچه بخواهیم تجمعها را براساس جدول مقایسه‌ای برآورد نماییم(Folk et al.,1970)، این زئولیت حدود۹۰٪ کلینوپتیلولیت، ۴٪کوارتز بی‌شکل، ۴٪ میکریت داشته و بقیه را فلدسپار و پلاژیوکلاز نیمه خودریخت و کانیهای تیره تشکیل می‌دهند (شکل۴- ج). بافت این سنگها جهت یافته است(شکل۴- ب). مقداری چرت (کروی شکل) به همراه کوارتزها دیده می‌شود که یا تحت فرایند شیشه زدایی شاردها و یا تحت تأثیر انحلال سیلیسهای موجود در محیط به وجود آمده‌اند(شکل۴- د). تقریباً تمام اجزای سنگی در زئولیتها، به وسیله کلینوپتیلولیت جایگزین شده‌اند(شکل ۴- چ). میکریتها جانشین مقداری ازکوارتز و پلاژیوکلاز شده‌اند(شکل۴- ح). فسیلهایی همچون رادیولر نیز همراه این زئولیتها دیده می‌شود(شکل۴- خ).

۱-۵ – محیط رسوبی

۱-۵-۱- شواهد صحرایی

ازجمله ساختهای دیده شده در این توالی، می‌توان به لغزشها اشاره کرد. این ساخت نشان دهنده محیط شیب قاره است که در منطقه مورد بحث در بین‌لایه‌های بنتونیتی دیده می‌شود. در بین لایه‌های مختلف سنگهای مارنی این توالی، علاوه بر ژیپسهای رشته‌ای که آنها را قطع کرده‌اند، بلورهای شفاف ژیپس نیز یافت می‌شود، که به موازات لایه‌بندی قرار گرفته‌اند، این کانیها، نشان دهنده محیطهای کم ژرفا و تبخیری‌اند. به علاوه، لایه‌های عدسی شکل و ضخیم بنتونیتی عموماً محیطهای کم ژرفا را معرفی می‌کند(Hora, 1998). درکل از شواهد صحرایی چنین بر می‌آید: با توجه به ضخامت عدسیهای بنتونیتی، حضور نمک و ژیپس به موازات لایه‌بندی در لایه‌های زیر بنتونیتها و حضور دولوستون که نشان دهنده ژرفای کم و محیط تبخیری است، لذا بنتونیتها، به احتمال زیاد در محیطهای کم ژرفا و تبخیری تقریباً جدا از دریا مانند سبخا یا لاگون تشکیل شده‌اند.

۱-۵-۲ – شواهد میکروسکوپی

در مقطع سوسن‌وار، در لایه‌های بنتونیتی، میان‌لایه‌های میکریت پر منیزیم (نشان دهنده محیط رسوبگذاری آرام و تبخیری) دیده می‌شود. اما بررسیهای بیشتر نشان داد که قطعات فسیلی همچون قطعه خارپوست و خار اسفنج در این میکریتها دیده می‌شوند. این قطعات خود نشان دهنده محیطهای دریایی است، برخی از مقاطع، میکریتهای کف‌زی (با شوری نرمال) هستند، که نشان دهنده محیط بسیار کم ژرفا می‌باشند.

۱-۶- تفسیر XRD لایه‌های بنتونیتی و زئولیتی

کانیهایی که در ۱۱ نمودار XRD (با استفاده از دستگاه زیمنس مدل D-500 با پرتو CuKα) تهیه شده از کانسار سوسن‌وار و گندی مشاهده می‌شوند، در جدول ۱ آورده شده است.

۱-۶-۱ – تفسیر XRD لایه‌های بنتونیتی کانسار بنتونیت سوسن‌وار

با توجه به اینکه بنتونیتها ترکیبی از رس اسمکتیتی و چند کانی دیگر هستند، برای تشخیص نوع کانی رسی و کانیهای همراه آنها و روابط بین اسمکتیت دی اکتاهدری و زئولیت نوع کلینوپتیلولیت موجود در کانسار سوسن‌وار از این روش استفاده شد. چنانچه بخواهیم این تجزیه را بیشتر کنکاش کنیم، باید قله نمودارهای با زاویه ۲θ یکسان را در سنگهای مختلف، با هم در نظر گرفته و روند تغییراتی آنها را دنبال کنیم.

در نیمرخ سوسن‌وار، بر روی ۷ نمونه بنتونیتی این تفسیر صورت گرفت(شکل ۵). همان طور که مشاهده می‌شود، اصلی‌ترین پیکهای مربوط به اسمکتیتها در فواصل لایه‌ای d(001) نمودار XRD، در زاویه ۲θ بین ۶ تا ۹ درجه و فواصل لایه‌ای d(060) در زاویه ۲θ، ۶۲ تا ۶۳ درجه دیده می‌شوند(شکل۶). هنگامی که این تجزیه بر روی نمونه خشک آنها انجام می‌شود XRD به سه روش بر روی اسمکتیتها صورت می‌گیرد (برروی نمونه خشک، در اتیلن گلیکول، در ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد))، اعداد پیک آنها برای d(001) بالای ۱۰ (11.85,12.38,-11.74,11.47,11.53؛ شکل۶) بوده و برای d(060) حدود ۱/۴۹ تا ۱/۵۰(بازرگانی و ربانی، ۱۳۸۳) می‌باشد. از نمونه 100SO تا 140SO این اعداد عبارتند از : 1.494، 1.496، 1.494، 1.498، 1.496، 1.497 (شکل۶). یک استثنا در مورد نمونه 133SO وجود دارد و آن نداشتن رس در d(001) است. این نبود ممکن است در اثر دو احتمال به وجود آمده باشد: یکی این که کلینوپتیلولیت به جای اسمکتیت رشد کرده و در این راستا سیلیس آزاد شده است. این همزیستی کلینوپتیلولیت و سیلیس در نمونه 133SO در زاویه ۲θ، 22.82 به خوبی قابل مشاهده است. این خود دلیلی بر تبدیل اسمکتیت به کلینوپتیلولیت در خلال دیاژنز می‌باشد.یا این که کلینوپتیلولیت روی اسمکتیت را در فاصله مذکور پوشانده باشد. اما پیکهای بعدی که در زاویه ۲θ، ۹ تا ۴۵ درجه بیشترین فراوانی را دارند، کلینوپتیلولیتهای همراه بنتونیتها هستند. اصلی‌ترین پیکهای این کانی در زاویه های ۲θ، 9.88, 11.19, 17.36, 22.36, 22.49, 22.71,

www.SID.ir

Archive of SID

22.82, 26.04, 28.16 دیده می‌شوند (Treacy et al., 2001; Bayliss et al., 1980). چنانچه زاویه θ ۲، 22.82 را در تمام نمونه‌ها دنبال کنیم(شکل۵)، از نمونه100SO تا 140SO به ترتیب دارای اعداد ،3.928 3.969, (4.046,3.875) 3.982, 3.998, 4.036 می باشند. از این میان، اعداد داخل پرانتز مربوط به یک نمونه است. چنانچه به این اعداد دقت کنید، متوجه این مطلب می‌شویدکه : در نمونه‌های 100SO,131SO,132SO اعداد مربوط به کلینوپتیلولیت هستند. ولی در نمونه133SO علاوه بر پیک کلینوپتیلولیت، اپال نیز متبلور شده است. بدین خاطر در این نمونه در زاویه۲θ یاد شده، دو پیک (اعداد داخل پرانتز) مشاهده می‌شود. همان طور که در ادامه مشاهده می‌شود در نمونه‌های بالاتر، اعداد 3.982, 3.998 4.036 دیده می‌شود. یعنی هر چه به اعماق دفن کمتر نزدیک می‌شویم، اپال جای کلینوپتیلولیت را می‌گیرد. در زاویه۲θ، 9.88 نیز پیک مربوط به کلینوپتیلولیت مشاهده می‌شود(شکل۶). کانیهای دیگری مانند کلسیت در نمونه‌ها دیده می‌شود.

۱-۶-۲ – تفسیر XRD لایه‌های زئولیتی کانسار زئولیت گندی

در نیمرخ گندی، بر روی ۳ نمونه زئولیتی این تفسیر صورت گرفت(شکل ۶). اصلی‌ترین پیکهای مربوط به کلینوپتیلولیت در نمودارXRD، در زاویه‌های θ ۲، 9.88, 11.19, 17.36, 22.36, 22.49, 22.71, 22.82, 26.04, 28.16 دیده می شوند. (Treacy et al., 2001; Bayliss et al., 1980). نمونه‌های تجزیه شده در کانسار زئولیت گندی (7 GA, B15GA, C15GA) در d (001) یا بدون رس بوده و یا رس بسیار کمی دارند(شکل ۷). یکی از زاویه‌های اصلی ظهور کلینوپتیلولیت در تجزیهXRD، زاویهθ ۲، 9.88 است. همان‌طور که در شکل ۷ دیده می‌شود، در زاویه یادشده، در این تجزیه‌ها به ترتیب از پایین به بالا دارای اعداد، 8.961, 8.961,8.942 هستند. دو عدد اول سمت راست نشان دهنده تبلور کامل کلینوپتیلولیت از اسمکتیت است ولی پیک سوم، هنوز به ساختار ایده آل کلینوپتیلولیت نرسیده و هنوز اسمکتیت کاملاً به زئولیت تبدیل نشده است. همان طور که در شکل ۷ دیده می‌شود، تنها تجزیه‌ای که رس نشان می‌دهد، همین نمونه(C15GA) است که هنوز در حال تبدیل می‌باشد. ارتفاع این پیکها زیاد بوده و نشان‌دهنده این است که بلورهای کلینوپتیلولیت به خوبی متبلور شده‌اند. چنانچه زاویهθ ۲، 22.82 را در تمام نمونه‌ها دنبال کنیم، از نمونه7GA تا C15GA به ترتیب دارای اعداد3.959 ,3.969, 3.957 می‌باشند. این پیکها نیز پیکهای ایده‌آل کلینوپتیلولیت هستند. در کل تمام پیکها در نمونه‌های تجزیه شده در کانسار زئولیت گندی مربوط به کلینوپتیلولیت می‌باشند، به استثنای نمونه C15GA که کمی کلرید سدیم(هالیت، پیکهای با اعداد 1.994 ,2.815) دارند. البته کمی کلسیت در نمونه‌ها دیده می‌شوند.

۱-۷ – تجزیه شیمی تر

برای انتخاب نمونه‌ها، دو نمونه که با تفسیرXRD، وجود رس در آنها قطعی شده بود، مورد آزمایش شیمی تر قرار گرفتند (البته بر روی رس جداسازی شده). هدف، به دست آوردن اکسیدهای عناصر اصلی، در رس نمونه می‌باشد. ۲ تجزیه بر روی کانسار زئولیت گندی و لایه بنتونیت یخاب(ادامه لایه ضخیم بنتونیت سوسن وار) انجام شد(جدول۲). رسهای جداسازی شده بسیار خالص‌تر از بنتونیتها هستند.

برای تشخیص انواع این رسها با استفاده از تجزیه شیمی تر، از Si کمک شایانی نمی‌توان گرفت، شاخص اینها عناصر دیگری مانند Al(مهم‌ترین)، Mg،Fe ، K و در مراتب بعدی Na و Ca می باشند(Velde, 1992). بنابراین، نمونه‌ها اسمکتیت بوده(با توجه به داده‌هایXRD، و از نوع بدلیت هستند.

۱-۸– تفسیرXRF لایه‌های بنتونیتی و زئولیتی

از ۹ نمونه ، شامل چهار زئولیت تقریباً خالص (7GA,$C_1$15GA,$C_2$15GA,B15GA) ، از گندی و پنج بنتونیت از مقطع سوسن وار و یخاب، برای به دست آوردن ترکیب عمومی کلینوپتیلولیت و بنتونیت موجود در این سازند، استفاده شد. اکسیدهای عناصر اصلی و کمیاب آنها درجدول ۳ آورده شده است. با انتقال این داده‌ها در نمودارهای مختلف، نتایج زیر به دست می‌آید: با پیاده کردن عناصر اصلی در نمودارAl_2O_3-FeO-MgO (AFM) تغییرات ترکیب بنتونیتها وزئولیتها را می‌توان مورد بررسی قرار داد(Berry,1999). همان‌طور که در نمودار AFM مشخص است (شکل۸- الف)، تمام بنتونیتها و زئولیتها در قطب Al_2O_3 قرار گرفته‌اند. این بدین معناست که، در درجه اول، از شیشه (شارد) سیلیسی به وجود آمده‌اند و در درجه دوم، در طی دیاژنز کمی Fe^{2+} در زئولیتهای حاصل از بنتونیتها، جانشین Mg^{2+} در مکانهای هشت وجهی شده است.

با پیاده کردن اکسید کاتیونهای مختلف در نمودارهای مثلثی، می‌توان روند پاراژنزی را در بنتونیتها و زئولیتها بررسی کرد (Noh & Boles Bowers & Burns ,1989; Tsolis-Katagas & Katagas,1989; ,1990; de Pablo-Galan & de Chavez-Garcfa, 1996; Ghiara, Petti, Franco, Lonis, Luxoro & Gnazzo, 1999; Christidis, 2001). با پیاده کردن اکسید کاتیونهای موجود در بنتونیتها و زئولیتهای منطقه مورد مطالعه(شکل۸- ب)، نتایج زیر به دست آمد: شیمی بنتونیتها و زئولیتها احتمالاً بازتاب کننده فعالیت شیمیایی یونهای سیالات

www.SID.ir

Archive of SID

منفذی در زمان تشکیل آنها می‌باشند(Noh & Boles, 1989). بنابراین، موازنه شیمیایی کاتیونهای موجود در بنتونیتها، زئولیتها و سیالات منفذی در خلال زئولیت‌زایی را می‌توان با نمودار بالا بررسی کرد.

در نمودار $(CaO+MgO)$-Na_2O-K_2O، یک روند خطی بین بنتونیتها و زئولیتها دیده می‌شود. در طول این خط، به سمت زئولیتها، با افزایش Na_2O و ثابت بودن میزان K_2O از مقادیر MgO و CaO کاسته شده است. روند مذکور نشان دهنده این است که: اول: زئولیتهای موجود در منطقه، قلیایی و از نوع سدیم‌دار هستند. دوم: بنتونیتها و زئولیتها احتمالاً از شیشه آتشفشانی با ترکیب مشابه به‌وجود آمده‌اند، سوم: در طول دیاژنز، بنتونیتها به زئولیتها تبدیل شده و چهارم: کاتیونهای سدیم در طی دیاژنز از ۲۰٪ در بنتونیتها تا ۷۰٪ در زئولیتها جای کاتیونهای منیزیم و کلسیم را گرفته‌اند. این امر، در منطقه طبیعی است، در درون لایه‌های بنتونیتی ـ زئولیتی، لایه‌ها و عدسیهایی از میکریت و دولوستون دیده می‌شود(به ستون چینه‌شناسی منطقه مراجعه شود)که احتمالاً در طی دیاژنز منیزیم و کلسیم موجود در شیشه سیلیسی و در مراحل بعدی در بنتونیتها و زئولیتها، کمک به تشکیل آنها کرده است. همان طور که در شکل ۸- ب مشخص است، چنانچه به عمق دفن شدگی بنتونیتها توجه کنیم، با افزایش ژرفای دفن(از مثلث خاکستری به سمت مربع سبز)، به مقدار MgO+CaO افزوده می‌شود. این روند نشان دهنده تمایل بنتونیتها به جذب منیزیم و کلسیم و زئولیت به جذب سدیم و پتاسیم است.

اما برای اطلاع از درصد جانشینی کاتیونها نسبت به یکدیگر، می‌توان از نمودار مثلثی (Na2O+K2O)-CaO-MgO استفاده کرد. با رسم داده‌های مربوط به منطقه مورد مطالعه بر روی این نمودار(شکل۸- ج)، نتایج زیر به دست می‌آید: کاتیونهای پتاسیم و سدیم، اصلی‌ترین کاتیونها در اسمکتیتها و کلینوپتیلولیتها بوده و بیشترین تبادل کاتیونی را دارند (Coombs et al.,1997). با این توصیف، لازم است درصد جانشینی این کاتیونها، پیرو تکمیل توضیحات داده شده در مورد شکل۸- ب، ذکر شود. همان طور که در شکل۸- ج دیده می‌شود، حدود ۳۵٪ در بنتونیتها تا ۸۰٪ در زئولیتها، کاتیونهای پتاسیم و سدیم جانشین کلسیم و منیزیم شده‌اند. البته یکی از زئولیتها غنی شدگی ازکلسیم نشان می‌دهد (مربع توخالی،7GA) که دلیل آن جانشینی کمی میکریت در زئولیتهاست. این امر در مقطع نازک این سنگ به وضوح دیده می‌شود (مقطع شماره 7GA، شکل۴- ح). از نمودار دو متغیره (SiO_2/Al_2O_3)-$(CaO+MgO)/(Na_2O+K_2O)$، می‌توان برای به‌دست آوردن فراوانی عناصر و کاتیونهای مختلف در زئولیتها و بنتونیتها استفاده کرد(Tsolis-Katagas & C.Katagas,1989).

با رسم داده‌های مختلف مربوط به بنتونیتها و زئولیتها در این نمودار (شکل۹- الف) نتایج زیر به دست می‌آید: همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار SiO_2/Al_2O_3 از میزان $(CaO+MgO)/(Na_2O+K_2O)$ کاسته می‌شود. در واقع، یک شیب منفی بین آنها برقرار است. بنابر آنچه که در این نمودار مشاهده می شود، زئولیتها بیشترین مقدار SiO_2/Al_2O_3 و کمترین مقدار $(CaO+MgO)/(Na_2O+K_2O)$ را دارند و بنتونیتها، برعکس. این بدین معناست که بنتونیتها بیشترین آلومینیم و زئولیتها بیشترین سدیم را دارند. در واقع در طول دیاژنز و با افزایش عمق، سیلیسیم، منیزیم و کلسیم از محیط خارج و بر میزان سدیم آن افزوده شده است.

برای تعیین نوع شیشه (شارد) به وجود آورنده بنتونیتها، می‌توان از نمودار Al_2O_3/FeO (Christidis&Dunham,1997)، نمودار Al_2O_3, MgO, FeOt+TiO_2 (Jensen,1976، شکل۹- ج) و نمودار مثلثی AFM (Irvine & Baragar,1971؛ شکل ۹- د) استفاده کرد.

با رسم داده‌های مربوط به بنتونیتها درنمودار (شکل۹- ب)، شیب به وجود آمده برای بنتونیتها، مثبت و برای زئولیتها، منفی است. پس شیشه‌های (شاردهای) به وجود آورنده بنتونیتها، اسیدی و برای زئولیتها بازی‌تر بوده‌اند(Christidis & Dunham,1997).

چنانچه از نمودارهای جنسن و ایروین ـ باراگار استفاده کنیم، سری ماگمایی به وجود آورنده این شیشه‌های آتشفشانی را نشان می‌دهد(شکلهای ۹- ج، د).

همان‌طور که در شکلهای ۹- ج، د مشخص است، شیشه (و شارد)های به‌وجود آورنده بنتونیتها و کلینوپتیلولیتها ریولیتی تا داسیتی و کالک آلکالن هستند. ولی به علت متحرک‌تر بودن پتاسیم نسبت به سدیم و با توجه به اینکه بنتونیتها و زئولیتها، سدیم را بیشتر، از آب دریا جذب می‌کنند و با توجه به باقی ماندن پتاسیم تا مقادیر۱/۵۶، ۱/۵۱، ۱/۵۵ و... (به جدول ۳ رجوع شود) به نظر می‌رسد که شیشه تشکیل دهنده این بنتونیتها و زئولیتها دارای پتاسیم بیشتری از این میزان بوده و در واقع ماگمای تشکیل دهنده اینها احتمالاً قلیایی بوده است. دقت در نمودار ایروین- باراگار، نشان می‌دهد که در بنتونیتها (مثلثها و مربع توپر خاکستری) با افزایش عمق دفن شدگی (از مثلث خاکستری به سمت مثلث سبز) از میزان قلیاییها کاسته و بر میزان MgO و FeOt افزوده می‌شود.

از نمودارهای رده‌بندی عمومی سنگها، می‌توان برای تشخیص نوع شیشه به وجودآورنده بنتونیتها و زئولیتهاکمک گرفت(Berry,1999) .

www.SID.ir

Archive of SID

با رسم داده‌های مربوط به زئولیتها و بنتونیتهای منطقه مورد مطالعه در نمودارهای رده بندی سنگها(شکل۹- م، ه)، بنتونیتها و زئولیتهای منطقه مورد مطالعه، در محدوده ریولیتی، داسیتی تا تراکیتی قرار گرفته‌اند. ولی چنانچه تمام نمودارهای مختلف در ارتباط با نوع شیشه تشکیل دهنده بازنگری شود، چنین به نظر می‌رسد که نوع شیشه به وجود آورنده زئولیتها و بنتونیتها، اسیدی بوده است(ریولیتی تا داسیتی).

با توجه به دلایل فسیلی و سنگ‌شناسی که برای دریایی بودن سازند مورد بررسی عنوان شد (رجوع به بخش۱-۵). از جمله می‌توان به حضور فسیل رادیولر، خار اسفنج و میکریت کف‌زی و پلاژیک و... اشاره کرد که خاص محیط دریایی هستند. ولی علاوه بر اینها، با نمودارهای عنکبوتی نیز می‌توان این قضیه را اثبات کرد.

در نمودار عنکبوتی با بررسی بی‌هنجاری Ce، می‌توان در مورد دگرسانی بنتونیتها و زئولیتها بحث کرد (Berry,1999 ;White et al.1985).

همان‌طور که در نمودار عنکبوتی مشاهده می‌شود (شکل۹- ی)، تمام بنتونیتها دارای بی‌هنجاری مثبت Ce هستند. بنابراین، حاصل دگرسانی شیشه‌های(شاردهای) سیلیسی در محیط دیاژنزی (دریایی) می‌باشند. در واقع این بنتونیتها، سریم را از آب دریا جذب کرده‌اند. نمونه‌های زئولیتی، این بی‌هنجاری مثبت را نشان نمی‌دهند. با توجه به مطالعات Berry (1999) شاید آهن موجود در اینها مانع از جذب سریم شده باشد.

از روی داده‌های درصد اکسیدهای عناصر اصلی زئولیت(جدول۳)، می‌توان به درصد عناصر تشکیل دهنده آنها رسید. با توجه به این مطلب نتایج به دست آمده به صورت زیر است (جدول۴):

چنانچه این اعداد به دست آمده را در فرمول استاندارد زئولیت(Coombs et al.,1997) قرار دهیم، فرمول کلینوپتیلولیتهای موجود در منطقه، با دقت نسبتاً بالا حاصل می‌شود.

$(Na_{3.74}, K_{0.85}, Ca_{3.04})\ (Al_{5.33}, Si_{32.13}, O_{72})\sim 3.82\ H_2O$ (1)

$(Na_{3.28}, K_{0.13}, Ca_{0.46})\ (Al_{5.95}, Si_{31.55}, O_{72})\sim 12.92\ H_2O$ (2)

$(Na_{3.79}, K_{0.83}, Ca_{0.34})\ (Al_{5.97}, Si_{31.47}, O_{72})\sim 4.34\ H_2O$ (3)

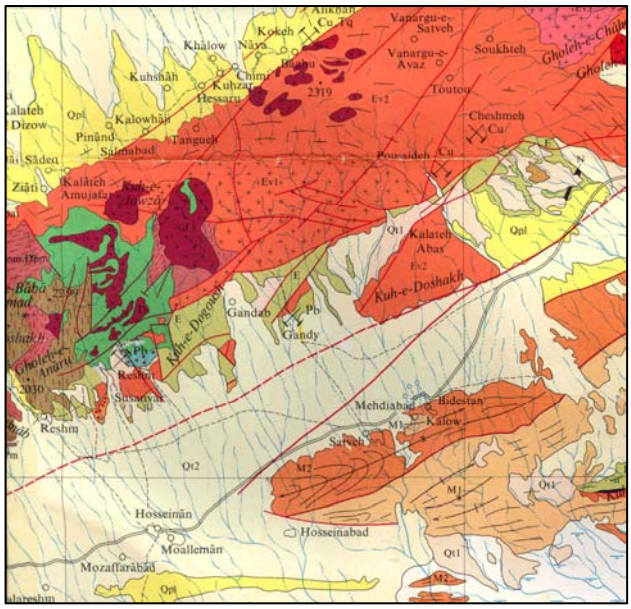
به ترتیب از 1 تا 3، فرمولها مربوط به 7GA، B15GA، $C_1$15GA، می‌باشند. همان‌طور که مشخص شده است، این زئولیتها از نوع
کلینوپتیلولیت سدیم‌دار می‌باشند.

تشکر و قدردانی

از آقایان دکتر دانشیان(دانشگاه تربیت معلم، برای کمک به تعیین سن سازند مورد مطالعه)، مهندس برقی(دانشگاه تهران، به خاطر انجام تجزیه XRD بر روی بنتونیتها و زئولیتها)، دکتر داوودیان(شرکت کیان طیف زاگرس برای انجام تجزیه XRF ، دکتر مهاری(دانشگاه آزاد شاهرود، برای کمکهای سنگ‌شناسی)، دکتر فرقانی(دانشگاه آزاد شاهرود، برای کمکهای کانی‌شناسی و سنگ‌شناسی)، و دکتر طاهری (دانشگاه صنعتی شاهرود، برای کمکهای فسیل‌شناسی) کمال تشکر و قدردانی را داریم.

www.SID.ir

Archive of SID



الف

ب

شکل ۱- الف) موقعیت منطقه مورد مطالعه و راهها و مقاطع پیموده شده در چارگوش(۲۵۰۰۰۰: ۱) ترود.
راهها با پیکان یک جهته و موقعیت مقاطع با پیکان دوجهته مشخص شده است.
(یخاب: YA ، سوسن وار:SO ، گندی: GA).
ب) تقسیم بندی ساختاری ـ رسوبی (نبوی، ۱۳۵۵) و موقعیت منطقه مورد مطالعه.

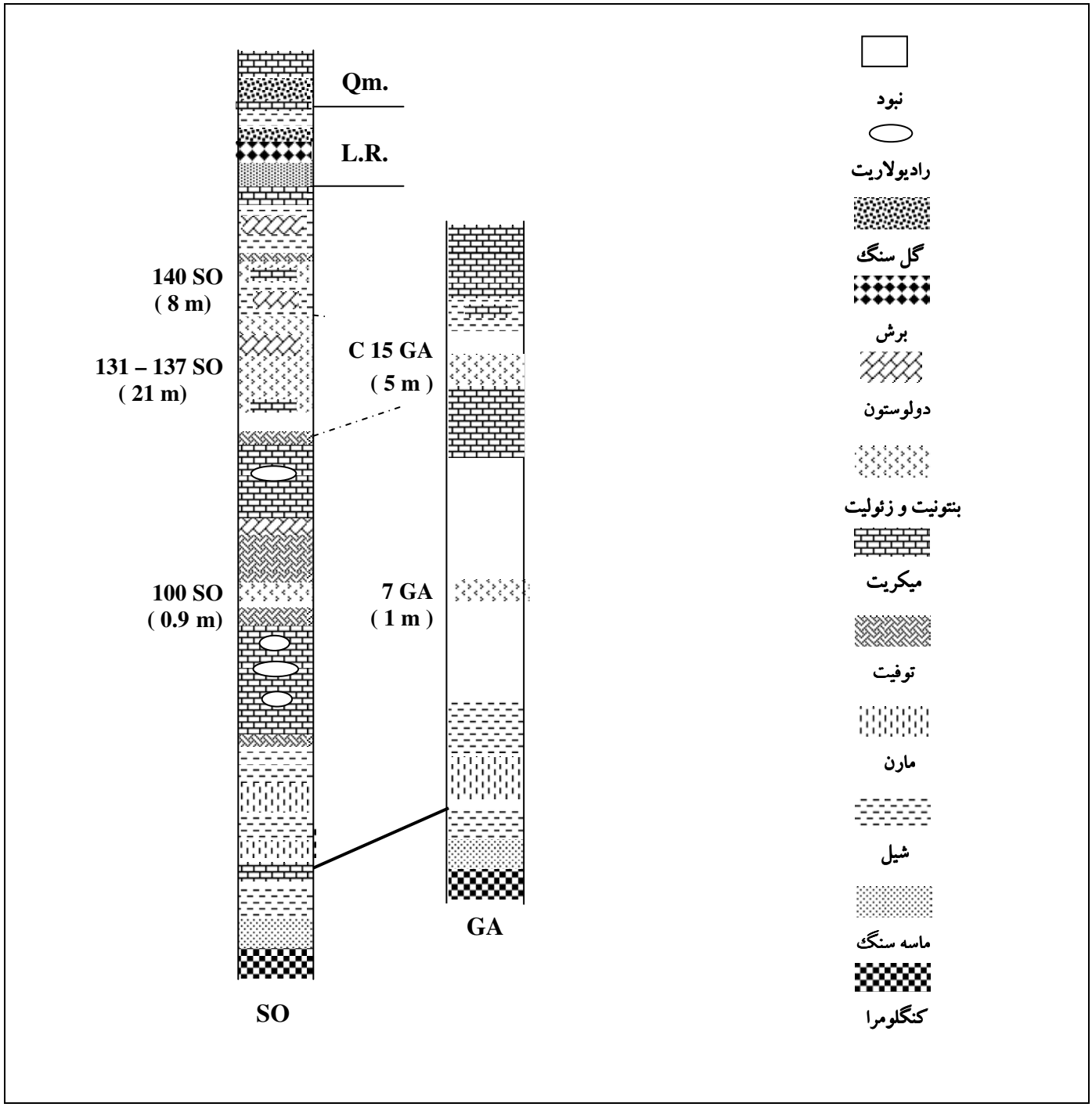
الف

ب

شکل ۲ـ الف) نمایی از کانسار بنتونیت سوسن‌وار ب) کانسار زئولیت گندی.

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۳ـ ستون چینه شناسی سازند معادل کرج و تطابق سنگ چینه شناسی آن.

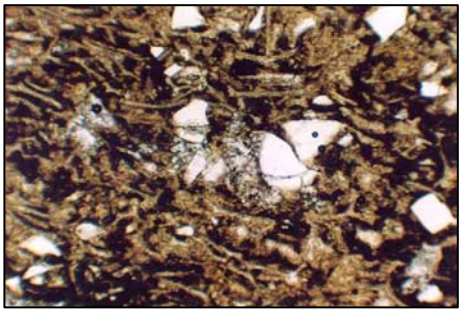
شماره‌های موجود در سمت چپ نیمرخ سوسن وار (SO) و گندی (GA) ، در متن استفاده شده است.

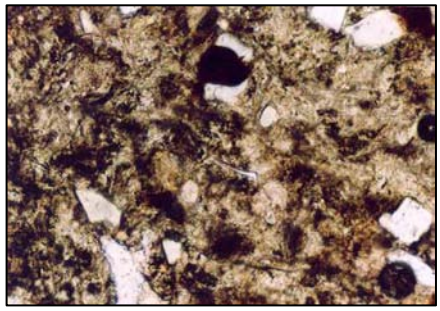
ستونها بدون مقیاس هستند. اعداد داخل پرانتز، ستبرای لایه‌ها هستند.

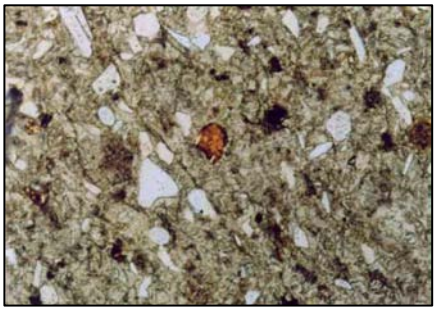
www.SID.ir

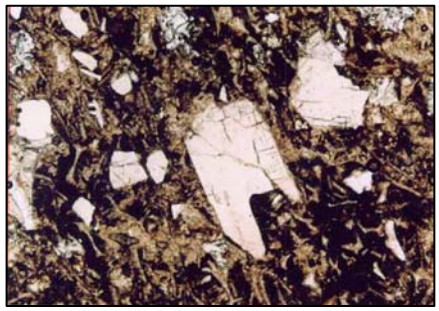
Archive of SID

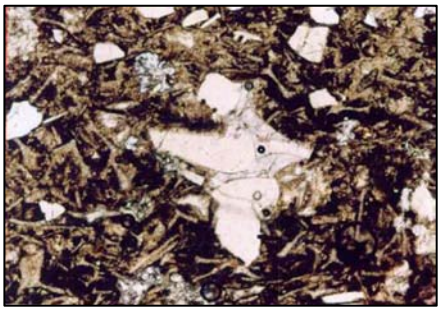
الف

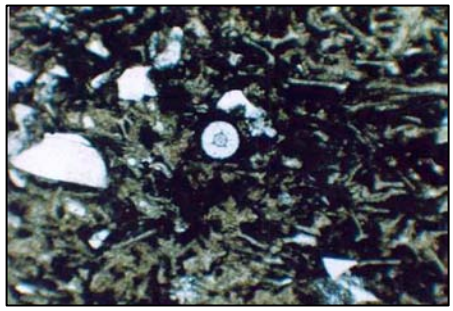

ب

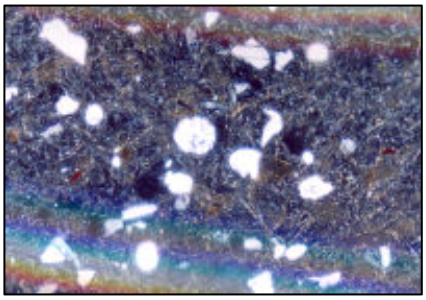

پ


ج


چ


ح


خ

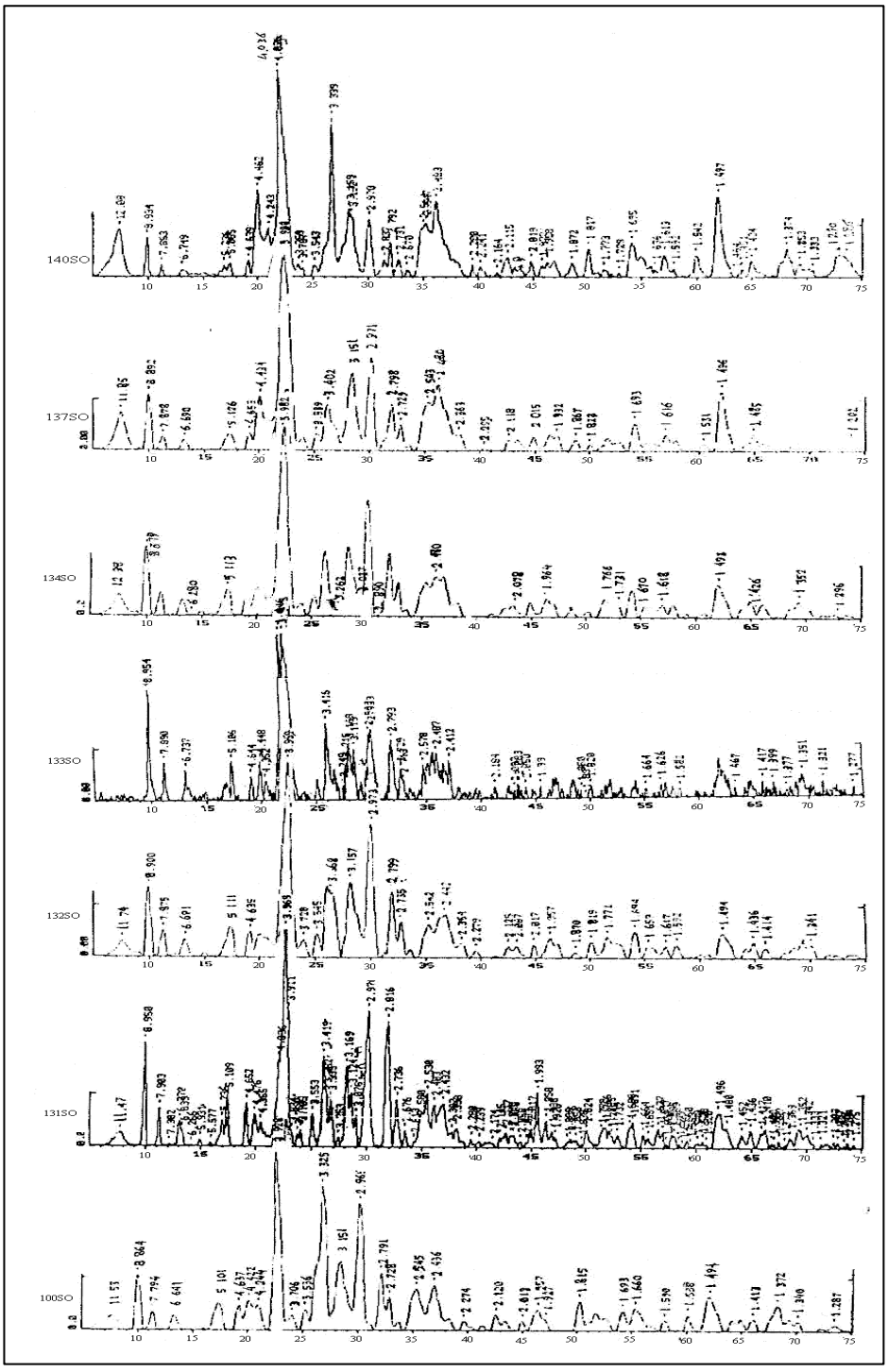

د

شکل۴- الف) عدسی میکریتی و بافت پاپ کورن در بنتونیتها. دره سوسن‌وار، نگاه به باختر.

ب) شاردهای شیشه‌ای سیلیسی که به کلینوپتیلولیت تبدیل شده ولی شکل شاردها حفظ شده است. بافت جهت یافته سنگ در این عکس مشخص است، بزرگنمایی ۳/۲×۱۰، PPL. پ) نمونه‌ای از شارد سالم در زئولیتها، بزرگنمایی ۳/۲×۱۰، XPL. ج) حضور کانی تیره در زئولیتها، بزرگنمایی ۳/۲×۱۰، PPL. چ) نمونه‌ای از کوارتز که از اطراف توسط کلینوپتیلولیت در حال جانشینی است، بزرگنمایی ۳/۲×۱۰، PPL. ح) تعدادی از کوارتزها و پلاژیوکلازها توسط میکریت جانشین شده‌اند. بزرگنمایی ۳/۲×۱۰ ، PPL. خ) فسیل رادیولر در زئولیتها، بزرگنمایی ۳/۲×۱۰، PPL. د) چرتهای کروی شکل که احتمالاً حاصل آزاد شدن سیلیس در طی تبدیل شیشه آتشفشانی به زئولیت است، بزرگنمایی ۳/۲×۱۰، XPL.

www.SID.ir

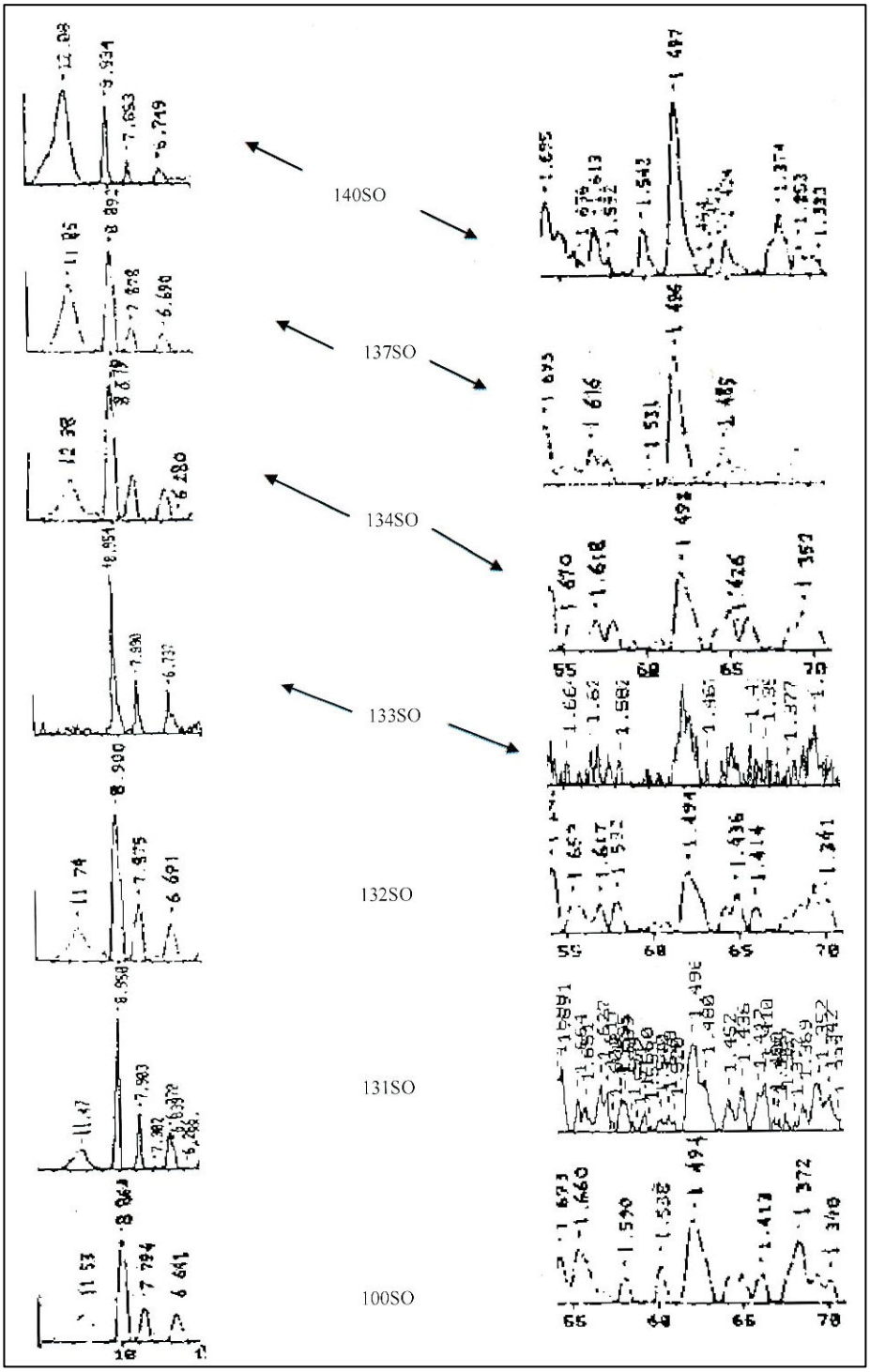
Archive of SID



شکل۵- پیکهای XRD در بنتونیتهای نیمرخ سوسن‌وار(S O).

www.SID.ir

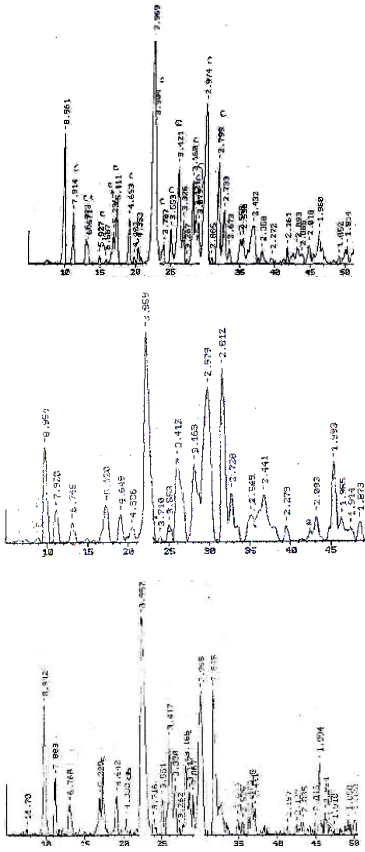
Archive of SID



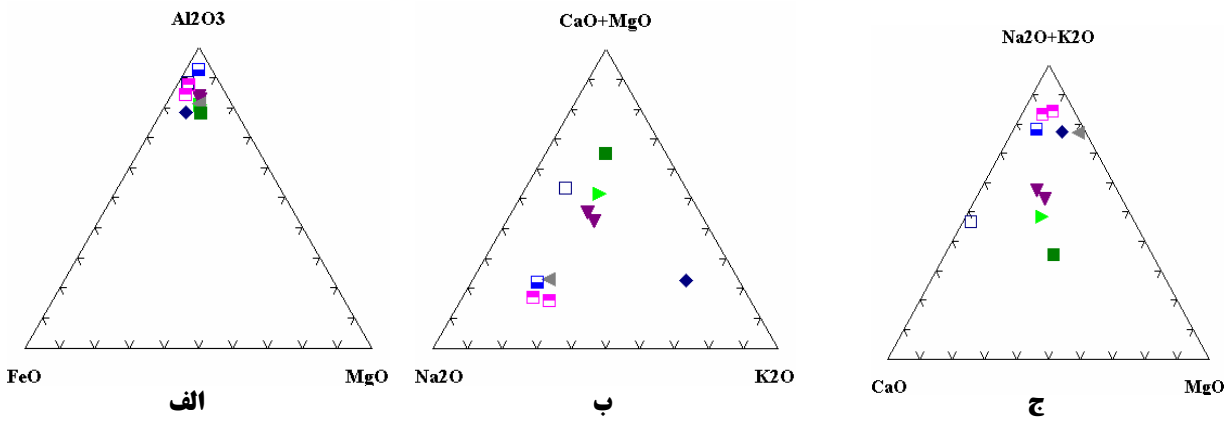
شکل ۶ ـ پیکهای مربوط به اسمکتیت و کلینوپتیلولیت. شماره نمونه‌ها در وسط مشخص شده است.

www.SID.ir

Archive of SID



شکل۷- پیکهای XRD در زئولیتهای نیمرخ گندی(GA).



شکل ۸- الف) زئولیتها و بنتونیتها در نمودارمثلثی AFM.

ب و ج) نمودارهای مثلثی، نشان دهنده تفاوت فراوانی اکسیدکاتیونها در بنتونیتها و زئولیتها.

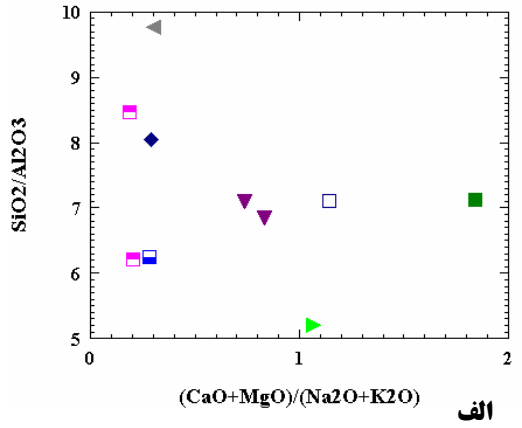
علائم در شکلها به قرار زیر می باشند:

7GA □ B15GA ▬ C1 15GA ▨ C2 15GA ▨

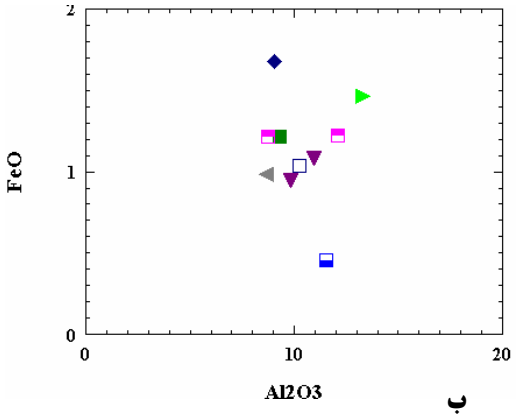
C17YA ■ 100SO ► 131SO ▼ 137SO ▼ 140SO ◄

www.SID.ir

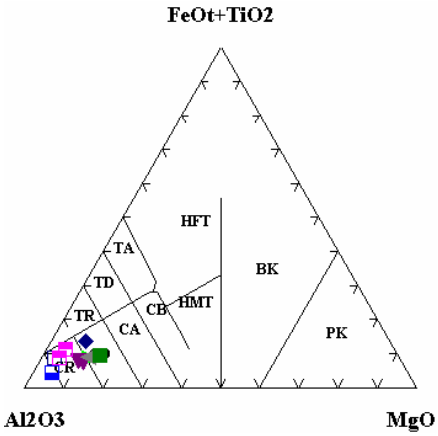
Archive of SID



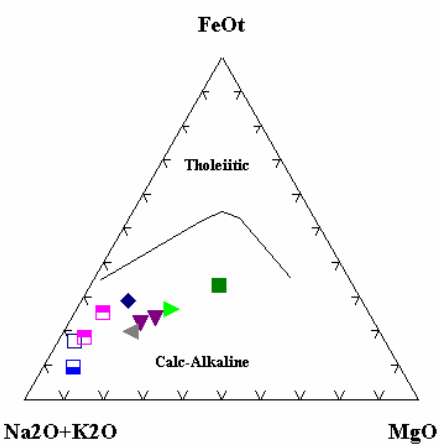
الف



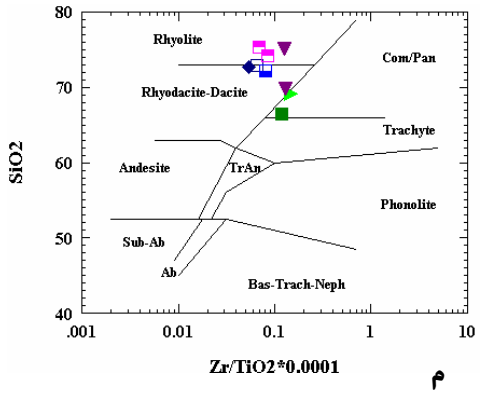
ب



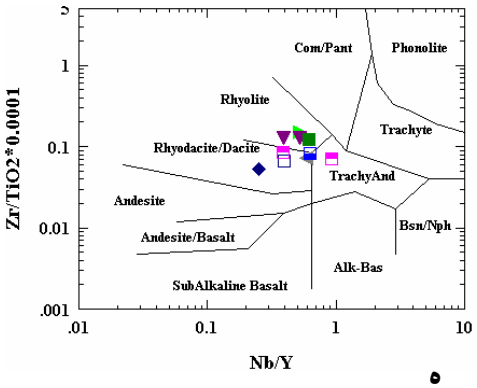
ج



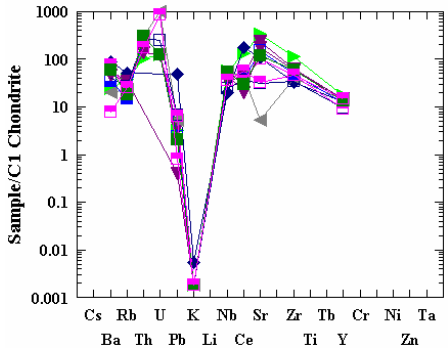
د



م



ه



ی

شکل۹- (علائم مشابه شکل ۸)

الف) نمودار دومتغیره $Si\ O_2/Al_2O_3/(CaO+MgO)/(Na_2O+K_2O)$.

ب) نمودار دومتغیره Al_2O_3/FeO.

ج) نمودار مثلثی (Jensen,1976). د) نمودارمثلثی(Irvine & Baragar, 1971)

م ، ه) رده بندی عمومی سنگها، Winchester & Floyd(1977).

ی) نمودار عنکبوتی که داده‌ها در آن به کندریت هنجار شده‌اند.

www.SID.ir

Archive of SID

جدول۱ـ کانیهای موجود در XRD نمونه‌های سوسن‌وار(SO)، یخاب(YA)، گندی(GA)

	کلینوپتیلولیت	اسمکتیت	کلسیت	اپال	هالیت
C 17 YA	*	*	*	*	
100 SO	*	*	*		
131 SO	*	*	*	*	
132 SO	*	*	*		
133 SO	*	*	*	*	
134 SO	*	*	*		
137 SO	*	*	*		
140 SO	*	*	*	*	
7 GA	*		*		
B 15 GA	*	*	*		
C 15 GA	*	*	*		*

جدول ۲ـ تجزیه‌های شیمی تر رسهای منطقه گندی و یخاب

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	LOI
C15GA	56.5	27.5	2.8	1.3	1.5	4.07	1.8	4.96
C17YA	61.36	19	3.93	6.5	0.55	2.45	0.57	8.2

جدول۳- تجزیه XRF نمونه‌های بنتونیت و زئولیت

Sample	Unit	7 GA	B15GA	C1 15GA	C2 15GA	C17YA	100SO	131SO	137SO	140SO
SiO_2	%	72.85	72.08	75.31	74.05	66.32	69.1	69.76	75.05	84.32
TiO_2	%	0.2	0.23	0.25	0.21	0.19	0.29	0.19	0.18	0.21
Al_2O_3	%	10.26	11.55	12.13	8.76	9.31	13.27	9.83	10.96	8.62
Fe_2O_3	%	0.24	0.13	0.28	0.27	0.27	0.34	0.22	0.28	0.23
FeO	%	1.03	0.45	1.22	1.21	1.21	1.46	0.95	1.08	0.98
MnO	%	0.04								
MgO	%	0.33	0.5	0.52	0.43	1.43	1.64	0.95	1.19	1.03
CaO	%	6.43	0.97	0.76	0.3	1.28	1.91	1.33	1.32	0.11
Na_2O	%	4.38	3.88	4.69	2.68	0.73	1.78	1.72	1.79	2.69
K_2O	%	1.51	0.23	1.56	1.19	0.74	1.55	1.37	1.23	1.08
P_2O_5	%	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03
L.O.I	%	2.6	8.85	3.12	10.74	18.36	8.47	13.56	6.82	0.59
SiO_2/Al_2O_3	%	7.10	6.24	6.21	6.88					
S	ppm	165	10	12	13	12	12	15	11	95
Rb	ppm	61	35	47	60	43	87	80	81	54
Sr	ppm	223	1109	758	240	869	2473	1754	1268	38
V	ppm	23	24	26	26	23	29	21	24	28
W	ppm	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Y	ppm	15	19	14	23	21	27	23	23	22
Zr	ppm	133	186	176	178	227	428	245	229	152
Zn	ppm	46	144	63	68	147	64	43	33	23
Mo	ppm	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Ba	ppm	95	85	186	19	140	59	139	114	49
Ce	ppm	22	23	21	35	18	81	26	12	27
Co	ppm	1	1	2	4	1	6	4	1	4
Cr	ppm	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Cu	ppm	1	1	1	1	1	1	2	1	1
Nb	ppm	6	12	13	9	13	14	15	12	13
Ni	ppm	1	2	1	1	1	6	1	9	1
Pb	ppm	17	6	16	2	5	8	9	1	13
U	ppm	2	1	1	7	1	1	1	4	8
Th	ppm	8	9	9	5	9	3	4	7	9

www.SID.ir

Archive of SID

جدول۴ـ درصد عناصراصلی زئولیت به دست آمده از دادههایXRF

	Unit	7 GA	B15GA	115GA
Si	%	32.13	31.55	31.47
Ti	%	0.07	0.07	0.08
Al	%	5.33	5.95	5.97
Fe^{3+}	%	0.08	0.04	0.09
Fe^{2+}	%	0.38	0.16	0.42
Mn	%	0.015		
Mg	%	0.22	0.33	0.33
Ca	%	3.04	0.46	0.34
Na	%	3.74	3.28	3.79
K	%	0.85	0.13	0.83
P	%	0.01	0.009	0.009
H_2O	%	3.82	12.92	4.34
T_{Si}		0.85	0.84	0.84
Si/Al	%	6.02	5.3	5.27

کتابنگاری

بازرگانی گیلانی، ک.، ربانی، م. ص.، ۱۳۸۳- کانیشناسی، مشخصات شیمیایی و ژنتیکی بنتونیت رسوبات ائوسن منطقه افتر، باختر سمنان. مجله بلورشناسی و کانیشناسی ایران، شماره دوم، سال دوازدهم(در دست چاپ).

نبوی، م. ح. ، ۱۳۵۵- دیباچهای بر زمین شناسی ایران. انتشارات سازمان زمین شناسی کشور. ۱۰۹ ص.

References

Alberti,A., 1975- Sodium-rich dachiardite from Alpe disiusi, Italy. *Contrib. Mineral. Petrol*. 49, 63-66.

Armbruster,T., 1993- Dehydration mechanism of clinoptilolite and heulandite: single-crystal X-ray study of Na-poor, Ca-, K-, Mg-rich clinoptilolite at 100K. *Am. Mineral*. 78, 260-264.

Bayliss,P., Berry,L.G., Mrose, M.E. & Smitu,D. K., 1980- *Mineral powder diffraction file*.JGPDS,1107 P.

Berry,R., 1999- Eocene and Oligocene Otay-type Waxy Bentonites of San Diego Country and Baja California:Chemistry, mineralogy, petrology and plate tectonic implications.*Clays and Clay Minerals*,47,70-83.

Bowers,T.S.&Burns,R.G.,1990- Activity diagrams for clinoptilolite:Susceptibility of this zeolite to further diagenetic reactions. *Am Mineralogist*,75,601-619.

Christidis,G.E.&Dunham,A.C.,1997-Compositional *Clay Minerals*,32,253-270.variations in smectites:Part I.Altration of acidic precursors.A case study from Milos Island, Greece. *Clay Minerals*,32, 253-270.

Christidis,G.E., 2001-Formation and growth of smectites in bentonites:A case study from Kimolos Island,Aegean, Greece. *Clays and Clay Minerals*, 49,204-215.

Coombs,D.S. et al., 1997- Recommended nomenclature for zeolite minerals.*The Canadian Mineralogist*,35,1571-1606.

de Pablo-Galan,L. & de Chavez-Garcfa,M., 1996- Diagenesis of Oligocene vitric tuffs to zeolites, Mexican Volcanic Belt. *Clays and Clay Minerals*,44, 324-338.

Folk,R.L., Andrews,P.B. & Lewis,D.W. ,1970- Dentrital sedimentary rock classification and nomenclature for use in New Zealand. *NZJ. Geol. Geophys*. 13, 937-968.

Ghiara,M.R., Petti,C., Franco,E.,Lonis,R., Luxoro,S.&Gnazzo, L., 1999- Occurrence of clinoptilolite and mordenite in Tertiary calc-alkaline pyroclastites from Sardinia(Italy). *Clays and Clay Minerals*, 47, 319-328.

Hora, Z. D., 1998- Bentonite. British Colombia Geological Survey Branch.1-3.

Irvine,T.N. & Baragar,W.R.A., 1971- A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. *Can. J. Earth Sci.*, 8, 523-548.

Moore,D.M. & Reynolds,R.C., 1997- *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. 2nd ed , Oxford Univ Pr.

Noh,J.H. & Boles,J.R., 1989- Diagenetic alteration of Perlite in the Guryongpo Area, Republic of Korea. *Clays and Clay Minerals*,37, 47-58.

www.SID.ir

Archive of SID

Ogihara,S., 2000- Composition of clinoptilolite formed from volcanic glass during burial diagenesis. *Clays and Clay Minerals*,48, 106-110.

Pirsson,L.V., 1980- On mordenite. *Am. J. Sci*. 140, 232-237.

Schaller,W.T., 1923- Ptilolite and related zeolites. In proc. Society(E. T. Wherry, ed). *Am. Mineral.* 8, 93-94.

Schaller,W.T., 1932- The Mordenite-Ptilolite group; Clinoptilolite a new species. *Am. Mineral.* 17, 128-134.

Sudo,T. & Shimoda,S., 1978- *Clay and clay minerals of Japan*. Elsevier, 326 P.

Treacy,M.M.J. & Higgins,J.B., 2001- *Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites*. Elsevier, 379 P.

Tsolis-Katagas,P. & Katagas,C., 1989- Zeolites in pre-caldera pyroclastic rocks of the Santorini Volcanic, Aegean Sea, Greece. *Clays and Clay Minerals*,37, 497-510.

Velde,B., 1992- *Introduction to clay minerals*.Chapman & Hall, 198 P.

White,M. et al., 1985- Isotope and trace element geochemistry of sediments from the Barbados Ridge Demerara Plain region, Atlantic Ocean. *Geochim Cosmo chim Acta*,49, 1875-1886.

Winchester,J.A. & Floyd,P.A. , 1977- Geochemical discrimination of different magma series and their differentation products using immobile elements. *Chem. Geol*., 20, 325-343.

* گروه زمین شناسی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه صنعتی شاهرود، ایران

** گروه شیمی، دانشگاه تهران، ایران

*** گروه زمین شناسی، دانشگاه تهران، ایران

**** شرکت ملی حفاری، اهواز، ایران

*Department of Geology ,Faculty of Geoscience, Shahroud University of Technology, Iran.

**Department of Chemistry,Tehran University, Iran.

***Department of Geology, Tehran University, Iran.

****National Iranian Drilling Company, Ahvaz, Iran.

www.SID.ir