

سیماهای زمین شیمیایی عناصر جزئی و نادر خاکی نهشته بوکسیتی قشلاق، استان گلستان، شمال ایران

مریم کیااشکوریان^۱، علی اصغر کلگری^۲، علی عابدینی^۳ و غلامحسین شمعانیان^۴

^۱دانشجوی دکترا، گروه علوم زمین، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

^۲استاد، گروه علوم زمین، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

^۳استاد، گروه زمین شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

^۴دانشیار، گروه زمین شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه گلستان، گرگان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۹/۱۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۴/۰۹

چکیده

نهشته بوکسیتی قشلاق در فاصله ۱۱۰ کیلومتری جنوب خاور شهر گرگان، شمال ایران واقع می‌باشد. این نهشته به صورت چینه‌سان در مرز بین سنگ‌های کربناتی سازند روته (پرمین) و دولومیت‌های سازند الیکا (تریاس) توسعه یافته است. مطالعات کانی شناسی نشان می‌دهند که بوهمیت، کائولینیت، هماتیت، گوتیت، دیاسپور، مسکویت، آاناتاز، روتیل، پروسکیت، شاموزیت، کلینوکلر، کلسیت، دولومیت و کوارتز مهم‌ترین فازهای کانیایی این نهشته می‌باشند. بر اساس مقادیر کمی کانی‌ها در یک نیمرخ انتخابی، این نهشته از کانسنگ‌های (۱) رس بوکسیتی، (۲) بوکسیت رسی، (۳) سنگ آهن رسی بوکسیتی و (۴) سنگ آهن بوکسیتی تشکیل شده است. روند تغییرات عناصر اصلی نشان می‌دهند که کانسنگ‌های این نهشته متحمل فرآیندهای کائولینیتی شدن و لاتریت‌زایی ضعیف تا قوی شده‌اند، به طوری که توسعه کانسنگ‌ها با عواملی نظیر آب‌زدایی، آهن‌زدایی و حفظ کائولینیت همراه شده است. محاسبه فاکتور غنی‌شدگی با فرض پسته قاره‌ای بالایی (UCC) به عنوان سنگ مادر نشان می‌دهند که عناصری نظیر Cs، Rb و Ba در طی فرآیندهای بوکسیتی شدن متحمل تهی‌شدگی شده و عناصری چون V، Ni، Cr، Co، Y و HREE با غنی‌شدگی همراه شده‌اند. افزون بر این، عناصری نظیر U، Ta، Nb، Hf، Zr، Ga، Sr، Th و LREE در توسعه نیمرخ هوازده متحمل هر دو فرآیند شستشو و تثبیت گشته‌اند. تلفیق نتایج حاصل از مطالعات کانی شناسی و زمین شیمیایی نشان می‌دهند که عواملی نظیر جذب سطحی، روبش توسط اکسیدها و هیدروکسیدهای فلزی، نوسانات سطح سفره آب زیرزمینی، نوع و پایداری کمپلکس‌های حامل فلزات، پایداری کانی‌های حامل اولیه، حضور در فازهای کانیایی مقاوم در برابر هوازده‌گی (همانند کانی‌های تیتانیوم‌دار) و تغییرات در شیمی محلول‌های مسئول هوازده‌گی نقش برجسته‌ای در توزیع و تحرک عناصر جزئی و نادر خاکی در کانسنگ‌های بوکسیتی ایفا نموده‌اند.

کلیدواژه‌ها: بوکسیتی شدن، توزیع عناصر، فاکتور غنی‌شدگی، فرآیند شستشو - تثبیت، قشلاق، گرگان.

E-mail: mkia21@yahoo.com

*نویسنده مسئول: مریم کیااشکوریان

۱- پیش‌نوشتار

نهشته‌های بوکسیتی در ایران به دلیل قرارگیری بر روی سنگ‌های بستر کربناتی از نوع کارستی بوده و در محدوده زمانی پرمین تا کرتاسه تشکیل شده‌اند. این ذخایر به طور عمده در چهار ناحیه (۱) شمال باختر ایران، (۲) سلسله جبال البرز، (۳) رشته‌کوه‌های زاگرس و (۴) پهنه ایران مرکزی قابل پی‌جویی هستند (Abedini et al., 2014). بسیاری از این نهشته‌ها، برای استحصال آلومینیم غیراقتصادی بوده، ولی می‌توانند از نظر میزان تمرکز عناصر حیاتی نظیر لانتانیدها، نیوبیم، کروم و گالیم مورد توجه قرار گیرند. افزون بر این، مطالعات زمین شیمیایی این نهشته‌ها می‌تواند راهکارهای موثری را برای درک فرآیندهای ژنتیکی و توزیع و غنی‌شدگی عناصر در طی فرآیندهای هوازده‌گی ارائه دهد (Abedini and Calagari, 2014; Abedini et al., 2017; Ahmadnejad et al., 2017; Long et al., 2017; Mongelli et al., 2016). نهشته رس بوکسیتی قشلاق، یکی از نهشته‌های هوازده بازماندی تیبیک به سن پرموتریاس است که با مختصات جغرافیایی ۲۸° ۵۵' طول شرقی و ۳۶° ۵۶' عرض شمالی، در فاصله ۱۱۰ کیلومتری جنوب خاور شهر گرگان (استان گلستان)، شمال ایران واقع می‌باشد. ویژگی‌های بافتی، کانی شناسی و زمین شیمیایی کانسنگ‌های این نهشته به تفصیل توسط فرامرزی و همکاران (۱۳۹۱) مورد بررسی قرار گرفته است. این بررسی نشان داده است که نهشته قشلاق بیشترین شباهت را به کانسارهای بوکسیتی کارستی تیب مدیترانه‌ای داشته و سنگ‌های بازالتی سازند سلطان‌میدان پرتولیت این نهشته در نظر گرفته شده‌اند. تاکنون مطالعاتی در خصوص زمین شیمی عناصر جزئی به ویژه عناصر نادر خاکی در کانسنگ‌های این ذخیره انجام نگرفته است. این پژوهش سعی دارد با استفاده از تکنیک‌های مختلف زمین شیمیایی، عوامل موثر در تحرک و توزیع عناصر

جزئی و نادر خاکی و دلایل رخداد بی‌هنجاری‌های Eu و Ce در کانسنگ‌های این نهشته را مورد بررسی قرار دهد.

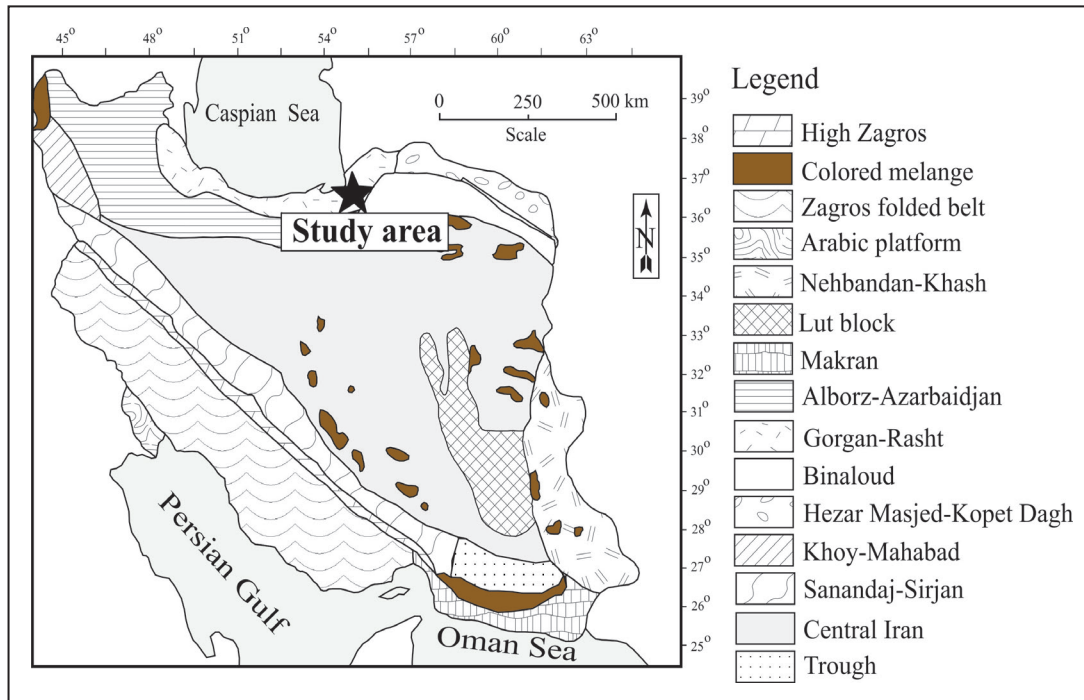
۲- زمین شناسی

بر اساس تقسیم‌بندی پهنه‌های زمین ساختی ایران، نهشته بوکسیتی قشلاق بخشی از پهنه زمین ساختی گرگان-رشت است (شکل ۱). قدیمی‌ترین تشکیلات زمین شناسی در منطقه قشلاق شامل سنگ‌های آهکی و آهک مارنی متعلق به سازند خوش‌یلاق به سن دوین هستند. بر روی این سازند، آهک‌های شیلی و آهک‌های سازند مبارک به سن کربونیفر رسوبگذاری نموده‌اند. توالی رسوبی در این منطقه با تشکیل سنگ آهک، شیل، و ماسه‌سنگ سازند روته به سن پرمین و آهک دولومیتی سازند الیکا به سن تریاس تداوم یافته است. بر روی سازند الیکا، سازند شمشک به سن ژوراسیک و با ترکیب سنگ‌شناسی شیل، ماسه‌سنگ، و کنگلومرا ترسیب شده است. کنگلومراها و ماسه‌سنگ‌های پلیوسن و رسوبات آبرفتی جوان‌ترین تشکیلات زمین شناسی منطقه را تشکیل می‌دهند. از نکات بارز زمین شناسی این منطقه می‌توان به توسعه و تشکیل افقی از کانسنگ‌های بوکسیتی در مرز بین سازندهای روته و الیکا اشاره کرد (شکل ۲).

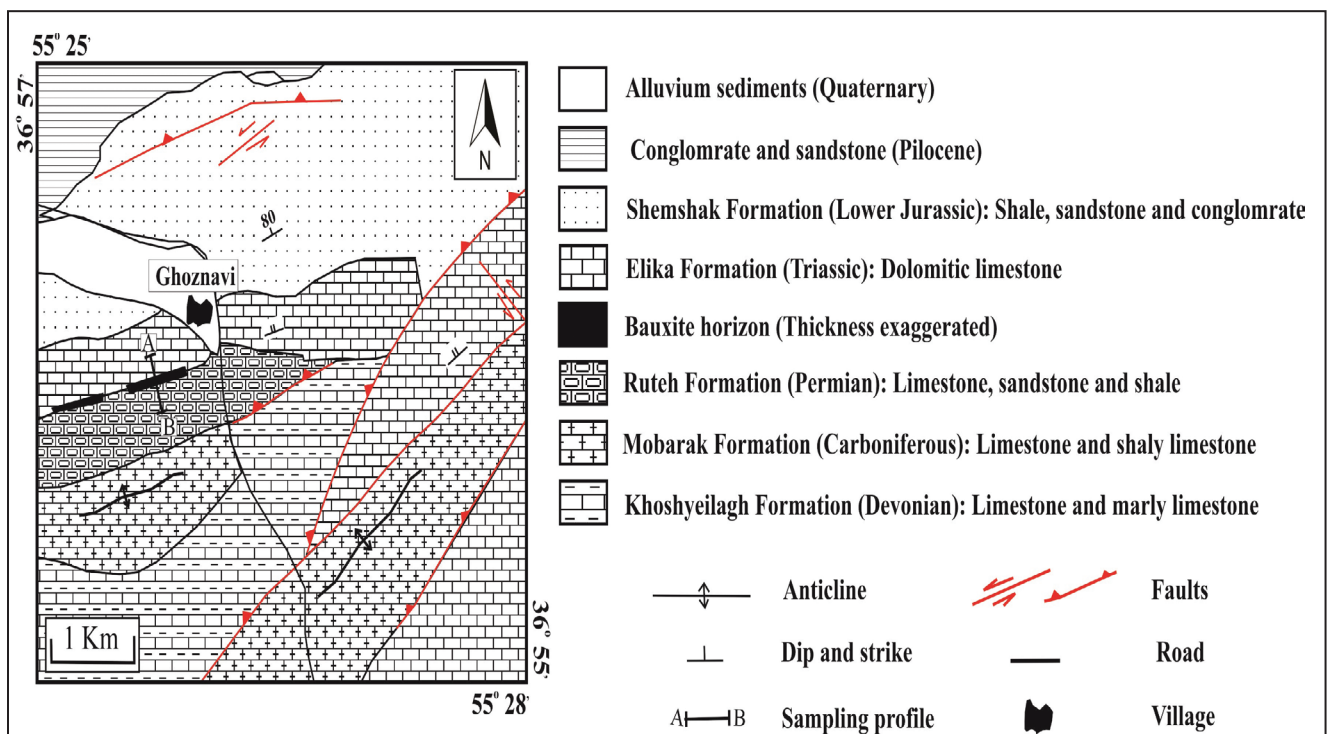
افق بوکسیتی منطقه قشلاق مشتمل بر دو لایه بوکسیتی چینه‌سان می‌باشند که با ضخامتی متغیر از ۱۰ الی ۲۲ متر و گسترش طولی بالغ بر ۲ کیلومتر و با روند شمال باختر- جنوب خاور در بین سنگ‌های آهکی سازند روته و آهک‌های دولومیتی سازند الیکا محصور شده است. در یک نیمرخ ۲۱ متری عمود بر یکی از لایه‌های بوکسیتی بر اساس تغییرات رنگ از پایین به بالا شش نوع کانسنگ قابل تشخیص

و لایه‌بندی می‌باشند. از بارزترین ویژگی‌های زمین‌شناسی این نهشته می‌توان به ته‌نشست در مواضع انحلالی و سطح صاف آن با سنگ پوشش اشاره کرد (شکل ۴-الف). وجود کنکریون‌هایی با قطری متغیر از ۵ تا ۱۰ سانتی‌متر در کانسنگ قرمز، بافت پلپتومورفیک در کانسنگ کرم مایل به سبز (شکل‌های ۴-ب و پ)، وجود قطعات تخریبی و آواری کائولینیتی و هماتیته در کانسنگ قرمز روشن (شکل ۴-ت) و توسعه گرهک‌های آهن‌دار در کانسنگ خاکستری متمایل به قرمز (شکل ۴-ث) از مهمترین مشخصات مزوسکوپی کانسنگ‌های این ذخیره به شمار می‌روند.

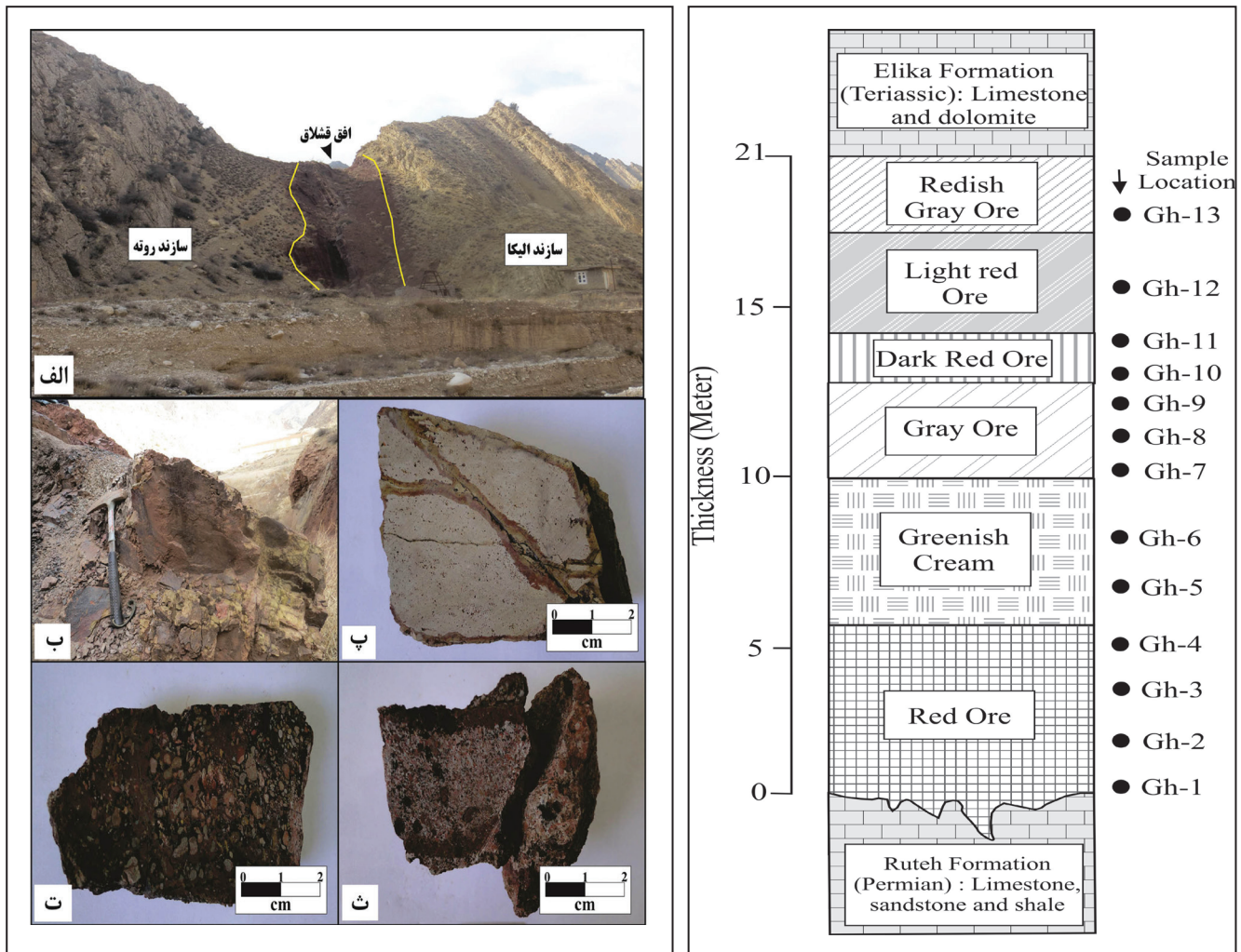
است که عبارتند از (شکل ۳):
 (۱) کانسنگ قرمز رنگ (Red Ore; RO)، (۲) کانسنگ کرم متمایل به سبز (Greenish Cream Ore; GCO)، (۳) کانسنگ خاکستری (Gray Ore; GO)، (۴) کانسنگ قرمز تیره (Dark Red Ore; DRO)، (۵) کانسنگ قرمز روشن (Light Red Ore; LRO) و (۶) کانسنگ خاکستری متمایل به قرمز (Redish Gray Ore; RGO).
 کانسنگ‌های قرمز، خاکستری، و قرمز روشن دارای حالت توده‌ای بوده و کانسنگ‌های کرم مایل به سبز، قرمز تیره، و خاکستری متمایل به قرمز دارای تورق



شکل ۱- موقعیت پهنه‌های زمین‌ساختی ایران و محل قرارگیری نهشته مورد مطالعه بر روی آن (ستاره مشکی).



شکل ۲- نقشه زمین‌شناسی نهشته قشلاقی (جعفریان و جلالی، ۱۳۸۳).
www.SID.ir



شکل ۳- نیمرخ شماتیک از نهشته قشلاق، محل برداشت نمونه‌ها با دوایر توپر
شکل ۴- الف) نمای کلی از نهشته قشلاق (نگاه به غرب)؛ ب) نمای از برونزد سطحی کانسنگ GCO؛
پ) نمونه سنگی از کانسنگ GCO و بافت پلئومورفیک؛ ت) قطعات کلاستیک و ریورک کانسنگ
CO در زمینه‌ای از سیمان آهن‌دار؛ ث) گرهک‌های آهن‌دار در کانسنگ RGO. ترسیم شده است.

۳- روش مطالعه

در این پژوهش، نیمرخ عمود بر یک لایه بوکسیتی با ضخامت ۲۱ متر که دارای بیشترین تغییرات فیزیکی نظیر سختی، چگالی، رنگ و بافت بود، برای نمونه برداری سامانه‌مند انتخاب شد. از این نیمرخ تعداد ۱۳ نمونه با فواصل تقریبی ۰/۷۵ الی ۳ متر برداشت گردید. نمونه‌های یاد شده جهت شناسایی فازهای کانیاپی توسط دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل فیلیپس Xpert Pro در شرکت فرآوری مواد معدنی مرکز کرج تجزیه شدند. مقادیر کمی کانی‌های تشکیل دهنده کانسنگ‌های نیمرخ مورد مطالعه به روش ریتولد و توسط نرم افزار Maud محاسبه گردیدند. ترکیب شیمیایی هر ۱۳ نمونه کانسنگی برداشت شده در آزمایشگاه MS Analytical کشور کانادا مورد تجزیه شیمیایی قرار گرفتند. نمونه‌ها، ابتدا خشک شده و سپس پودر گردیدند. پودر بدست آمده از هر نمونه با لیتیوم بورات آمیخته شده و تا ۱۰۰۰ سانتی گراد حرارت داده شده و سپس در اسید نیتریک رقیق گردیدند. برای اندازه‌گیری مقادیر اکسیدهای اصلی از محلول بدست آمده، از روش طیف سنجی انتشاری پلاسمای جفت شده القایی (ICP-ES) و برای اندازه‌گیری مقادیر

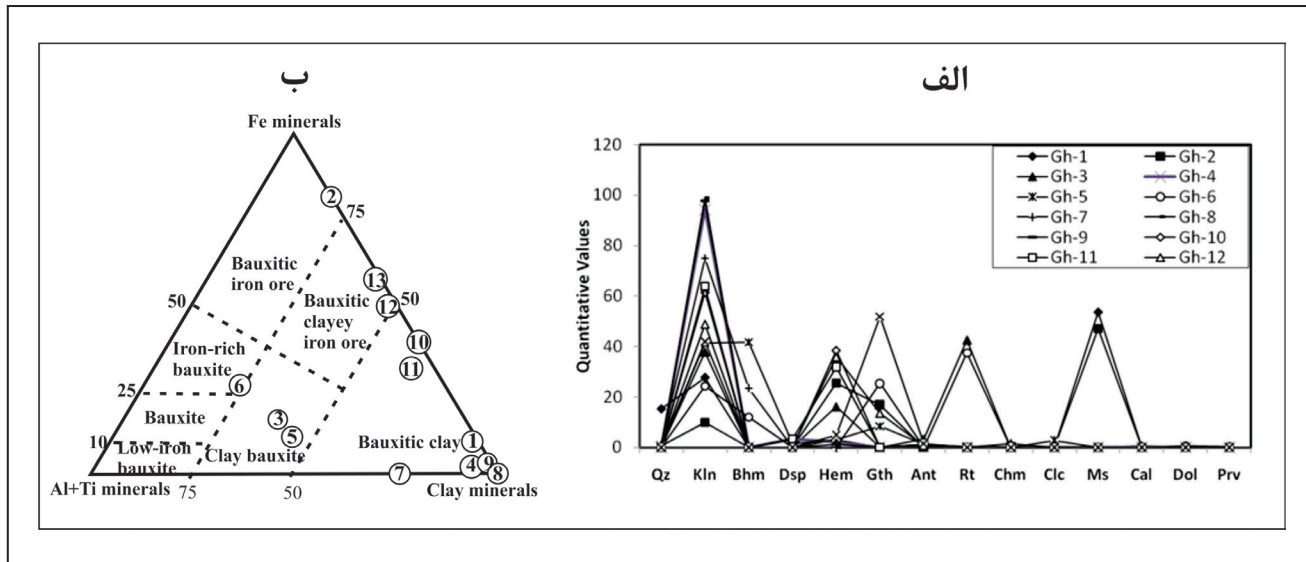
عناصر جزئی و نادر خاکی، از روش طیف سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-MS) بهره گرفته شد. حد آشکارسازی برای اکسیدهای اصلی حدود ۰/۰۱ درصد وزنی و برای عناصر جزئی و نادر خاکی در بازه تغییراتی از ۰/۰۵ الی ۱۰ گرم در تن بوده است. مقدار LOI کانسنگ‌ها از طریق حرارت دادن به نمونه‌ها در ۱۰۰۰ °C اندازه‌گیری شده است. نتایج حاصل از تجزیه شیمیایی در جدول ۱ نمایش داده شده است. در این پژوهش، از نرم افزار SPSS نسخه ۲۱ به منظور محاسبه ضرایب همبستگی پیرسون بین عناصر استفاده شده که نتایج حاصله در جدول‌های ۲ و ۳ ارائه گردیده است.

۴- کانی‌شناسی

نتایج بررسی‌های کانی‌شناسی به روش XRD و محاسبه مقادیر کمی کانی‌ها نشان می‌دهد که کانی‌های تشکیل دهنده نهشته قشلاق شامل بوهمیت (۵۹/۴۱-۱۲/۰۱)، دیاسپور (۳/۳۲-۱/۵۷)، کائولینیت (۹۸/۹۴-۹/۷۷)، هماتیت (۳۸/۳۳-۱/۳)،

تیتانیم آزاد - کانی‌های آهن دار (Bardossy and Alvea, 1990) نشان می‌دهد که کانسنگ‌های نیمرخ مورد مطالعه دارای ترکیب رس بوکسیتی با بین لایه‌ای از بوکسیت‌های رسی (کانسنگ GCO)، سنگ آهن رسی بوکسیتی (LRO و RGO) و سنگ آهن بوکسیتی (نمونه ۲ از RO) هستند (شکل ۵-ب).

گوتیت (۸/۳۷-۵۱/۷۹)، مسکوویت (۴۷/۰۸-۵۳/۶۶)، آناتاز (۰/۰۱-۳/۱۸)، روتیل (۰/۳۱-۴۲/۵)، پروسکیت (۰/۲۶)، شاموزیت (۰/۰۵-۱/۴۴)، کلینوکلر (۲/۷۵)، کلسیت (۰/۴۷) و دولومیت (۰/۴۹) هستند (شکل ۵-الف). ترسیم مقادیر کمی کانی‌ها در کانسنگ‌ها در نمودار سه متغیره کانی‌های رسی - کانی‌های آلومینا و



شکل ۵-الف) مقادیر کمی کانی‌های تشکیل دهنده کانسنگ‌های نهشته قشلاق. علائم اختصاری به کار برده شده برای کانی‌ها از ویتنی و ایوانز (Whitney and Evans, 2010) اقتباس شده‌اند. (ب) نمودار مثلثی کانی‌های رسی - کانی‌های آلومینا و تیتانیم آزاد - کانی‌های آهن دار (Bardossy and Alvea, 1990) برای کانسنگ‌های نهشته قشلاق.

جدول ۱- نتایج حاصل از تجزیه شیمیایی کانسنگ‌های نهشته قشلاق.

	Gh-1	Gh-2	Gh-3	Gh-4	Gh-5	Gh-6	Gh-7	Gh-8	Gh-9	Gh-10	Gh-12	Gh-13
SiO ₂ (wt%)	۴۹/۵۹	۷۰/۵۶	۳۳/۹۸	۴۲/۱۱	۱۷/۰۹	۱۶/۷۴	۳۱/۷۱	۴۱/۷۹	۴۱/۵۱	۲۴/۴۱	۱۲/۹۶	۲۷/۳۱
Al ₂ O ₃	۲۲/۲۴	۹/۸۸	۲۹/۵۵	۳۴/۹۲	۴۶/۰۳	۲۲/۶۱	۴۶/۵۷	۳۷/۸۷	۳۵/۳۱	۲۰/۷۶	۱۴/۵۵	۲۴/۲۹
Fe ₂ O ₃	۷/۹۶	۱۱/۴۸	۱۷/۸۲	۱/۸۸	۱۸/۷۳	۴۳/۲۷	۱/۷	۱/۷۳	۲/۲۸	۴۱/۲۱	۵۴/۱	۳۳/۲۶
CaO	۰/۸	۰/۱۹	۰/۳۶	۰/۳۷	۰/۱۶	۰/۱۷	۰/۰۹	۰/۲۳	۰/۴۹	۰/۲۷	۰/۶۷	۰/۵۲
MgO	۱/۸۵	۰/۳۴	۰/۳۱	۰/۴۹	۰/۴۲	۰/۵۹	۰/۱۷	۰/۲۴	۰/۳۶	۰/۱۷	۰/۴۱	۰/۲۶
Na ₂ O	۰/۱۸	۰/۰۷	۰/۰۲	۰/۰۶	۰/۰۴	۰/۰۴	۰/۰۳	۰/۰۴	۰/۰۴	۰/۰۳	۰/۰۳	۰/۰۳
K ₂ O	۴/۱۹	۰/۹۲	۰/۳۸	۰/۸۹	۰/۲۱	۰/۱۱	۰/۱۷	۰/۲۳	۰/۴۱	۰/۱۳	۰/۰۶	۰/۰۶
TiO ₂	۱/۱۳	۰/۹۵	۴/۷۸	۳/۶۹	۳/۵۴	۱/۳۹	۳/۰۴	۲/۷۲	۴/۶	۲/۶۸	۰/۶۷	۱/۱
MnO	۰/۰۲	۰/۰۸	۰/۰۸	۰/۰۱	۰/۰۳	۰/۱۴	۰/۰۳	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۱۵	۰/۲۲	۰/۳۳
P ₂ O ₅	۰/۱۹	۰/۰۹	۰/۳۴	۰/۰۶	۰/۱۶	۰/۲۸	۰/۰۸	۰/۲۹	۰/۰۹	۰/۱۲	۱/۱۹	۰/۴
LOI	۱۰/۰۷	۴/۹۶	۱۲/۲۳	۱۵/۵۵	۱۳/۷۷	۱۲/۸	۱۴/۸۲	۱۵/۷۱	۱۵/۸۷	۱۱/۰۸	۱۲/۱۱	۱۳/۳۷
Sum	۹۸/۲۹	۹۹/۵۶	۱۰۰/۰۴	۱۰۰/۱۶	۱۰۰/۳	۹۸/۳۴	۹۸/۵۱	۱۰۰/۰۸	۱۰۰/۱۳	۱۰۰/۱۱	۹۸/۰۵	۱۰۰/۳۳
Rb (ppm)	۱۶۱/۴	۳۱/۶	۱۲/۱	۲۱/۹	۳/۱	۱/۸	۲/۶	۳/۴	۹/۲	۲/۶	۱/۷	۱/۵
Cs	۹/۸۲	۱/۶۹	۱/۱۹	۲/۰۴	۰/۲۶	۰/۱۶	۰/۲۵	۰/۳۹	۱/۱۳	۰/۳۵	۰/۲۷	۰/۱۷
Ba	۱۷۵/۲	۱۴۷/۱	۱۲۸/۵	۴۵/۱	۴۲/۶	۳۵/۴	۴۳/۲	۹۹/۳	۳۸/۸	۳۹/۷	۱۲۲/۴	۵۲/۱
Sr	۱۸۷/۱	۹۳/۲	۲۸۷/۸	۱۲۸/۲	۲۲۶/۱	۱۱۱۱	۱۲۹/۲	۷۹۲/۶	۲۱۲/۱	۷۸/۸	۷۴۳۶/۳	۲۰۴۴/۱
Th	۱۷/۰۱	۱۲/۸۸	۱۹/۸۵	۱۷/۸	۴۱/۷۸	۲۰/۸۵	۱۹/۲۶	۲۱/۱۷	۱۳/۷۹	۷/۱۶	۵/۰۱	۸/۱۱
U	۲/۸۱	۲/۷	۵/۱۹	۷/۸	۷/۹	۴/۸۹	۴/۲۹	۶/۷۵	۶/۴۳	۲/۵۸	۱/۶۴	۲/۱۹
Y	۲۸/۳	۳۶/۱	۵۹/۵	۴۴/۱	۴۷/۳	۴۰/۴	۳۳/۱	۵۱/۹	۴۴/۳	۳۷/۶	۳۶	۲۱/۷
Zr	۲۰/۱	۵۳۴	۶۳۱	۳۷۸	۵۴۳	۳۳۲	۳۴۵	۵۳۷	۴۰۵	۲۰۹	۱۱۶	۱۱۶

ادامه جدول ۱-۱

	Gh-1	Gh-2	Gh-3	Gh-4	Gh-5	Gh-6	Gh-7	Gh-8	Gh-9	Gh-10	Gh-12	Gh-13
Ta	۱/۶	۱/۳	۲/۶	۲/۵	۲/۶	۱/۲	۲/۲	۲/۳	۲/۵	۱/۵	۰/۲	۱/۳
Nb	۲۲/۹	۱۷	۴۱/۱	۴۱/۶	۳۴/۹	۱۹	۳۹/۴	۴۰/۴	۴۳/۶	۱۹	۳/۵	۱۳/۳
Hf	۵/۳	۱۴/۳	۱۷/۹	۱۱/۲	۱۵/۱	۹	۱۰	۱۵/۱	۱۱/۳	۵/۹	۲/۴	۴/۳
Cr	۱۲۲	۶۸	۸۴۹	۶۳۷	۴۵۶	۱۹۹	۵۴۱	۵۱۵	۹۴۲	۵۴۱	۳۲۷	۵۰۲
Co	۲۲/۳	۲۷/۵	۲۳۲/۷	۲۰/۵	۴۵/۹	۸۶/۱	۳۸	۳۶/۷	۱۷	۶۷/۵	۲۱۹/۴	۱۲۱/۸
Ni	۸۰/۳	۵۰/۹	۲۲۵	۱۸۲/۷	۲۳۰/۴	۳۳۰/۸	۱۹۴/۶	۳۷۳/۸	۲۲۶/۸	۲۴۶/۶	۶۲۷/۱	۴۴۱/۶
V	۱۴۴	۴۶	۶۴۱	۳۶۴	۲۷۷	۱۳۸	۴۷۲	۲۹۴	۳۹۵	۲۰۵	۱۷۹	۲۳۵
La	۵۵/۳	۳۶/۵	۱۰۱/۱	۷۲/۴	۱۱۶	۴۵/۶	۷۱/۹	۲۸۷/۳	۶۶/۶	۱۶/۸	۲۶/۱	۱۸/۴
Ce	۱۱۰/۹	۷۴/۵	۱۷۵/۶	۱۵۵/۵	۲۴۳	۱۰۲/۲	۱۱۳/۸	۴۷۶/۵	۱۵۶/۸	۳۹/۲	۷۹/۲	۴۰/۵
Pr	۱۲/۴۱	۸/۷۴	۲۰/۸۲	۱۸/۹۶	۲۴/۱۹	۱۳/۴	۱۴/۹	۵۵/۴۸	۱۸/۶۷	۵/۴۳	۹/۸۹	۳/۸۳
Nd	۴۶/۳	۳۳/۸	۸۲/۴	۶۹/۹	۸۹/۸	۵۳/۷	۵۳/۹	۱۹۹/۱	۶۶/۵	۲۵/۴	۵۰/۲	۱۵/۳
Sm	۸/۵۴	۶/۶۳	۱۸/۰۹	۱۳/۰۵	۱۵/۵۸	۱۲/۱۶	۱۱/۳۷	۳۲/۲۱	۱۱	۷/۵۵	۱۳/۲۵	۳/۹۳
Eu	۱/۸۲	۱/۳۵	۴/۷۳	۲/۷۸	۳/۵۳	۳	۲/۸۲	۷/۰۵	۲/۴۵	۲/۳۹	۳/۵۶	۱/۰۶
Gd	۷/۳۳	۶/۴۶	۱۷/۵۱	۱۰/۷۲	۱۳/۰۳	۹/۹	۹/۸۳	۲۵	۹/۴۶	۸/۲۱	۱۱/۲۴	۴/۱۷
Tb	۱/۰۱	۱/۰۲	۲/۴۳	۱/۶	۱/۷۲	۱/۶۱	۱/۴	۲/۸۶	۱/۴۸	۱/۳۹	۱/۵۳	۰/۶۹
Dy	۶/۰۱	۶/۴۵	۱۴/۰۸	۱۰/۰۸	۱۰/۵۸	۹/۷۶	۸/۰۶	۱۳/۴۷	۹/۶۵	۸/۶۴	۸/۵۳	۴/۳۶
Ho	۱/۱۴	۱/۳	۲/۶	۱/۹۶	۲/۱	۱/۸۷	۱/۵۲	۲/۲۹	۱/۹۶	۱/۶۴	۱/۵۳	۰/۸۸
Er	۳/۳۲	۳/۸۳	۶/۹۱	۵/۸	۶/۲۹	۵/۴۳	۴/۵۴	۶/۴۳	۵/۸۳	۴/۲۵	۴/۱۱	۲/۴۶
Tm	۰/۵	۰/۵۶	۰/۹	۰/۸۱	۰/۹۴	۰/۷۸	۰/۶۵	۰/۷۹	۰/۸۶	۰/۵۷	۰/۵۴	۰/۳۶
Yb	۳/۱	۳/۵۹	۵/۷۵	۵/۳۲	۶/۴	۵/۴۶	۴/۵۳	۵/۰۸	۵/۴۷	۳/۵۷	۳/۴۵	۲/۳۱
Lu	۰/۴۷	۰/۵۵	۰/۸۳	۰/۷۶	۰/۹۶	۰/۸	۰/۶۲	۰/۷۲	۰/۷۹	۰/۴۹	۰/۴۹	۰/۳۵
REEs	۲۵۸/۱۵	۱۸۵/۲۸	۴۵۳/۷۵	۳۶۹/۶۴	۵۳۴/۱۲	۲۶۵/۶۷	۲۹۹/۸۴	۱۱۱۴/۲۸	۳۵۷/۵۲	۱۲۵/۵۳	۲۱۳/۶۲	۹۸/۶
LREEs	۲۴۲/۶۰	۱۶۷/۹۸	۴۲۰/۲۵	۳۴۳/۳۱	۵۰۵/۱۳	۲۳۹/۹۶	۲۷۸/۵۲	۱۰۸۲/۶۴	۳۳۱/۴۸	۱۰۴/۹۸	۱۹۳/۴۴	۸۷/۱۹
HREEs	۱۵/۵۵	۱۷/۳۰	۳۳/۵۰	۲۶/۳۳	۲۸/۹۹	۲۵/۷۱	۲۱/۳۲	۳۱/۶۴	۲۶/۰۴	۲۰/۵۵	۲۰/۱۸	۱۱/۴۱
LREEs/ HREEs	۱۰/۲۸	۶/۸۰	۷/۹۰	۸/۹۸	۱۱/۷۱	۶/۴۶	۸/۶۳	۱۸/۶۷	۹/۰۷	۳/۳۶	۵/۸۰	۵/۳۳
(La/Yb)n	۱۲/۰۵	۶/۸۷	۱۱/۸۸	۹/۲۰	۱۲/۲۵	۵/۶۴	۱۰/۷۳	۳۸/۲۲	۸/۲۳	۳/۱۸	۵/۱۱	۵/۳۸
La/Y	۱/۹۵	۱/۰۱	۱/۷۰	۱/۶۴	۲/۴۵	۱/۱۳	۲/۱۷	۵/۵۴	۱/۵۰	۰/۴۵	۰/۷۳	۰/۸۵
Ce/Ce*	۰/۹۶	۰/۹۵	۰/۸۶	۰/۹۷	۱/۰۳	۰/۹۶	۰/۷۸	۰/۸۴	۱/۰۳	۰/۹۶	۱/۱۵	۱/۰۸
Eu/Eu*	۰/۷۰	۰/۶۳	۰/۸۱	۰/۷۲	۰/۷۶	۰/۸۴	۰/۸۲	۰/۷۶	۰/۷۳	۰/۹۳	۰/۸۹	۰/۸۰

جدول ۲- ضرایب همبستگی پیرسون بین اکسیدهای اصلی و عناصر جزئی در کانستگ‌های بوکسیتی نهشته قشلاق.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	P ₂ O ₅
V	-۰/۱۳	۰/۶۳	-۰/۳۹	۰/۸۳	-۰/۱۶	-۰/۳۲	-۰/۴۱	-۰/۲۶	-۰/۳۰	-۰/۱۵
Cr	-۰/۱۷	۰/۵۴	-۰/۲۹	۰/۸۶	-۰/۰۶	-۰/۴۷	-۰/۵۲	-۰/۴۱	-۰/۱۸	-۰/۱۶
Co	-۰/۴۹	-۰/۳۲	۰/۶۳	-۰/۰۹	۰/۲۶	-۰/۲۱	-۰/۴۲	-۰/۳۲	۰/۶۰	۰/۷۶
Ni	-۰/۷۰	-۰/۱۳	۰/۶۶	-۰/۳۱	۰/۲۴	-۰/۳۴	-۰/۵۱	-۰/۵۲	۰/۶۵	۰/۸۴
Rb	۰/۴۶	-۰/۲۳	۰/۲۸	-۰/۲۷	۰/۶۰	۰/۹۵	۰/۹۸	۰/۹۹	-۰/۲۹	-۰/۱۶
Cs	۰/۴۶	-۰/۲۰	-۰/۳۱	-۰/۲۱	۰/۶۲	۰/۹۵	۰/۹۷	۰/۹۹	-۰/۳۲	-۰/۱۷
Ba	۰/۵۱	-۰/۵۱	-۰/۰۹	-۰/۳۸	۰/۴۹	۰/۵۵	۰/۵۹	۰/۶۳	-۰/۰۸	۰/۳۰
Sr	-۰/۴۸	-۰/۴۰	۰/۶۶	-۰/۵۳	۰/۴۶	-۰/۰۸	-۰/۲۱	-۰/۲۳	۰/۵۹	۰/۹۷
Ga	-۰/۳۷	۰/۸۰	-۰/۳۰	۰/۶۴	-۰/۲۵	-۰/۰۲	-۰/۱۴	-۰/۱۳	-۰/۴۸	-۰/۳۱

ادامه جدول ۲-

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	P ₂ O ₅
Th	-۰/۱۳	۰/۶۸	-۰/۳۷	۰/۴۲	-۰/۴۷	۰/۰۸	۰/۰۳	۰/۰۱	-۰/۵۵	-۰/۳۸
U	-۰/۰۱	۰/۷۶	-۰/۵۷	۰/۷۴	-۰/۴۱	-۰/۱۵	-۰/۱۷	-۰/۱۷	-۰/۶۸	-۰/۴۵
Y	-۰/۰۳	۰/۳۷	-۰/۲۵	۰/۷۲	-۰/۳۶	-۰/۳۰	-۰/۳۶	-۰/۲۹	-۰/۵۳	-۰/۱۰
Zr	۰/۳۷	۰/۴۰	-۰/۵۶	۰/۶۲	-۰/۵۸	-۰/۲۷	۰/-۱۹	۰/-۱۶	-۰/۶۱	۰/-۴۷
Ta	۰/۲۲	۰/۸۰	-۰/۷۹	۰/۸۹	۰/-۳۷	۰/-۱۲	۰/-۰۸	۰/-۰۱	-۰/۷۱	-۰/۷۰
Nb	۰/۲۳	۰/۸۰	-۰/۸۱	۰/۸۸	-۰/۳۵	-۰/۱۴	-۰/۱۰	-۰/۰۴	-۰/۷۷	-۰/۶۱
Hf	۰/۳۵	۰/۴۴	-۰/۵۸	۰/۶۵	-۰/۵۹	-۰/۲۹	-۰/۲۲	-۰/۱۸	-۰/۶۲	-۰/۴۷

جدول ۳- ضرایب همبستگی پیروسون بین برخی عناصر و عناصر نادر خاکی در نهشته بوکسیتی قشلاق.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	P ₂ O ₅
La	۰/۱۲	۰/۵۳	-۰/۵۰	۰/۳۵	-۰/۲۹	-۰/۱۳	-۰/۰۹	-۰/۰۹	-۰/۵۱	-۰/۱۳
Ce	۰/۰۸	۰/۵۵	-۰/۴۹	۰/۳۸	-۰/۲۶	-۰/۱۱	-۰/۰۸	-۰/۰۹	-۰/۵۴	-۰/۱۱
Pr	۰/۰۱	۰/۵۳	-۰/۴۹	۰/۳۸	-۰/۲۷	-۰/۱۲	-۰/۱۰	-۰/۱۰	-۰/۵۵	-۰/۱۰
Nd	۰/۰۵	۰/۵۰	۰/-۴۳	۰/۳۶	۰/-۲۵	۰/-۱۳	۰/-۱۲	۰/-۱۳	۰/-۵۲	۰/-۰۳
Sm	-۰/۰۶	۰/۴۵	-۰/۲۹	۰/۳۵	-۰/۲۵	-۰/۱۸	-۰/۲۱	-۰/۲۰	-۰/۴۵	۰/۱۰
Eu	-۰/۱۸	۰/۴۰	-۰/۱۶	۰/۳۶	-۰/۲۵	-۰/۲۵	-۰/۳۱	-۰/۲۸	-۰/۳۵	۰/۱۹
Gd	-۰/۰۷	۰/۴۲	-۰/۲۷	۰/۴۲	-۰/۲۶	-۰/۲۲	-۰/۲۶	-۰/۲۳	-۰/۴۳	۰/۱۰
Tb	-۰/۱۲	۰/۴۱	-۰/۲۱	۰/۵۲	-۰/۳۲	-۰/۲۸	-۰/۳۵	-۰/۳۰	-۰/۴۳	۰/۰۷
Dy	-۰/۱۶	۰/۴۴	-۰/۲۰	۰/۶۷	-۰/۳۵	-۰/۳۰	-۰/۳۹	-۰/۳۳	-۰/۴۸	-۰/۰۲
Ho	-۰/۱۶	۰/۴۷	-۰/۲۳	۰/۷۵	-۰/۳۸	-۰/۳۱	-۰/۴۱	-۰/۳۴	-۰/۵۲	-۰/۱۰
Er	-۰/۱۲	۰/۵۶	-۰/۳۳	۰/۷۷	-۰/۴۳	-۰/۲۸	-۰/۳۶	-۰/۳۲	-۰/۶۱	-۰/۱۹
Tm	-۰/۱۱	۰/۶۱	-۰/۳۶	۰/۷۹	-۰/۴۴	-۰/۲۱	-۰/۳۰	-۰/۲۶	-۰/۶۵	-۰/۲۹
Yb	-۰/۱۷	۰/۶۴	-۰/۳۳	۰/۷۴	-۰/۵۱	-۰/۲۳	-۰/۳۲	-۰/۳۰	-۰/۶۳	-۰/۳۰
Lu	-۰/۱۴	۰/۶۰	-۰/۳۲	۰/۷۰	-۰/۴۹	-۰/۱۸	-۰/۲۷	-۰/۲۶	-۰/۶۲	-۰/۳۱

۵- بررسی فرآیندهای هوازدگی

تغییرات جرم بدون عنصر شاخص کم تحرک (Malpas et al., 2001) اشاره کرد. عناصری همانند Th، Hf، Nb، Ti، Al، Zr به عنوان عناصر کم تحرک در نیمرخ‌های هوازدگی شناخته شده‌اند. بررسی‌های انجام شده بر روی نحوه توزیع عناصر کم تحرک در نهشته قشلاق نشانگر دامنه تغییرات وسیع این عناصر می‌باشد که استفاده هر یک را در این محاسبات ناممکن می‌سازد. با توجه به این مسأله، برای بررسی تغییرات جرم در نهشته قشلاق از روش محاسبات تغییرات جرم بدون عنصر شاخص کم تحرک (Malpas et al., 2001) استفاده شد. بدین ترتیب از فرمول زیر استفاده شد:

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

که در این فرمول X_{sample} مقدار عنصر در نمونه مورد نظر، X_{UCC} مقدار عنصر مورد نظر در پوسته فوقانی است که UCC (Rudnick and Gao, 2004) به عنوان سنگ منشا در نظر گرفته شده است. این محاسبات بر روی چهار گروه از عناصر انجام گرفت (شکل ۷): ۱- عناصر سنگ دوست درشت یون، ۲- عناصر با قدرت میدان بالا، ۳- عناصر جزئی عبوری و ۴- عناصر نادر خاکی.

– **عناصر سنگ دوست درشت یون:** عناصری همچون Rb، Ba، Cs در طی فرآیندهای هوازدگی به‌طور عمده دچار کاهش جرم شده‌اند که به احتمال زیاد بدلیل هوازدگی کانی‌های فلدسپاری رخ داده است (شکل ۷- الف). البته Rb و Cs در کانسنگ RO (نمونه ۱) تا حدودی افزایش جرم نیز یافته‌اند. همبستگی‌های معنادار بین جفت‌های

بر اساس نمودار سه متغیره SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃ (Schellmann, 1981) نهشته قشلاق در طی فرآیندهای لاتریتی شدن از نظر تکامل زمین‌شیمیایی شرایط کائولینیتی شدن و لاتریتی شدن را تجربه کرده است (شکل ۶- الف). با توجه به چگونگی توزیع عناصر اصلی روی نمودار یاد شده، شرایط لاتریتی شدن در تمامی کانسنگ‌ها و کائولینیتی شدن تنها در نمونه ۲ در کانسنگ RO در بخش پایینی نیمرخ مورد مطالعه حکمفرما است. همچنین تفکیک مسیرهای ژئوشیمیایی طی فرآیند بوکسیتی شدن (Beauvais, 1991; Tardy, 1997) نشان می‌دهد که مسیرهای ژئوشیمیایی در کانسنگ‌های نهشته قشلاق با حفظ کائولینیت، آهن‌زدایی و آب‌زدایی همراه بوده است (شکل ۶- ب). اما بر اساس شواهد کانی‌شناسی و زمین‌شیمی عناصر اصلی حفظ کائولینیت را می‌توان یکی از مهم‌ترین رخدادها در نهشته قشلاق نام برد که می‌توان گفت بدلیل عدم بلوغ فرآیند بوکسیتی شدن و زهکشی نامناسب بوقوع پیوسته است.

۵-۱. رفتار عناصر در طی فرآیندهای بوکسیتی شدن

محاسبات تغییر جرم یکی از بهترین روش‌ها برای بررسی تحرک عناصر در طی فرآیندهای هوازدگی شدید است. در مطالعات مختلف از روش‌های مختلف زمین‌شیمیایی برای محاسبات تغییرات جرم استفاده شده است که می‌توان به روش‌های محاسبات تغییرات جرم با استفاد از یک عنصر کم تحرک (Mameli et al., 2007; Calagari and Abedini, 2007; Muzaffer-Karadag' et al., 2009) و محاسبات

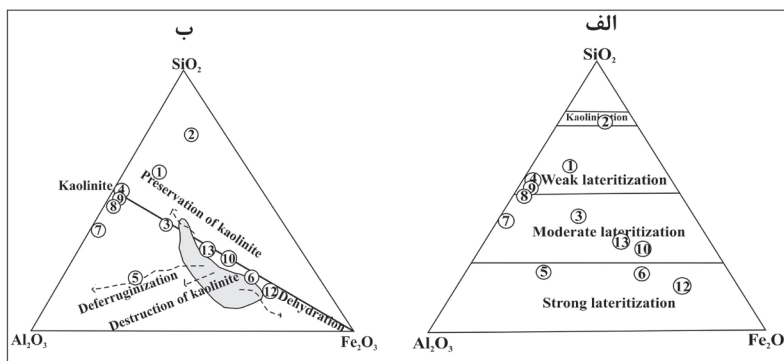
بیانگر آن است که این عناصر در نهشته قشلاق نیز همانند U و Th توسط فازهای کانیایی مقاوم به هوازدگی (کانی‌های تیتاندار) تثبیت شده‌اند (Mongelli et al., 2014). با این حال به‌طور کلی توزیع ناموزون عناصر با قدرت میدان بالا در نیمرخ مورد مطالعه می‌تواند بواسطه ناهمگن بودن ترکیب شیمیایی سنگ مادر، میزان درجه فرآیندهای هوازدگی و تفاوت در میزان حضور مواد آلی در کانسنگ‌ها باشد (Ling et al., 2018).

عناصر جزئی واسطه: محاسبات تغییرات جرم نشان از غنی‌شدگی عناصر V، Cr، Co و Ni در امتداد نیمرخ مورد مطالعه دارد (شکل ۷-پ). البته اندکی تهی‌شدگی V و Cr در بخش پایینی نیمرخ در کانسنگ R (نمونه ۲) نیز مشاهده می‌شود. عناصر Co و Ni در نهشته قشلاق همبستگی مثبت متوسطی با $Fe-Ni=0.66$ و $Fe-Co=0.63$ دارند که نشان‌دهنده نقش pH در توزیع این دو عنصر و روبش توسط کانی‌های همایت و گوتیت است (Mckenzie, 1980). این در حالی است عناصر V و Cr دارای همبستگی منفی با $Fe-V=-0.39$ و $Fe-Cr=-0.29$ هستند و همبستگی بالا و معنی‌دار بین $Ti-V=0.83$ و $Ti-Cr=0.86$ وجود دارد. این امر می‌تواند بیانگر نقش ارزنده‌ی کانی‌های آتاز و روتیل در تثبیت V و Cr باشد (Mordberg et al., 2001).

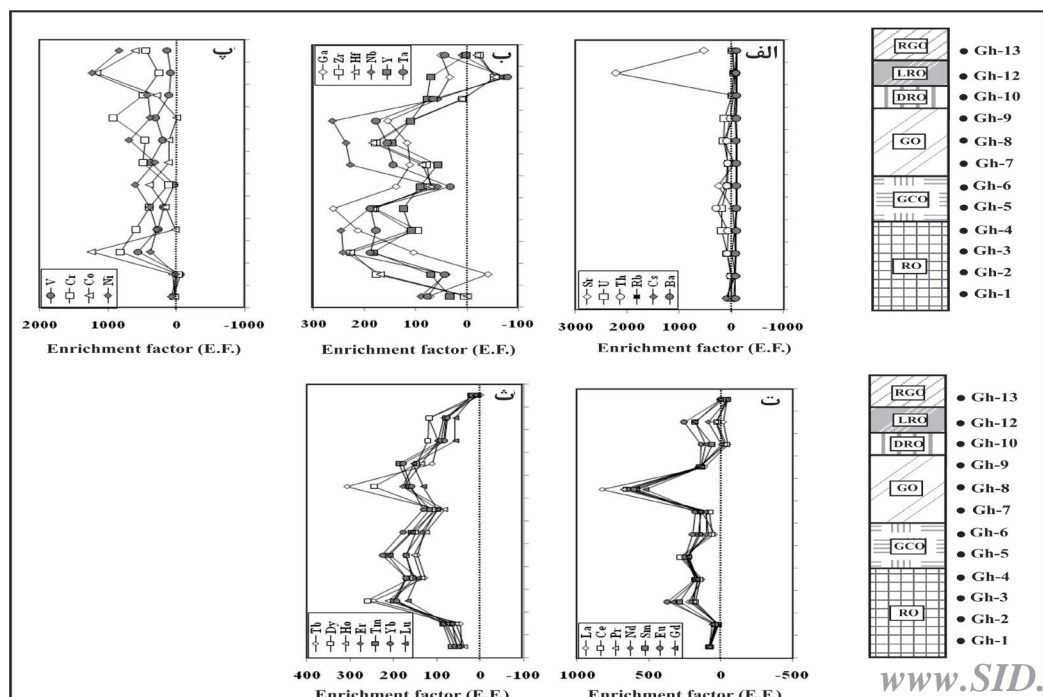
عناصر نادر خاکی: محاسبات تغییرات جرم عناصر نادر خاکی در نهشته قشلاق حاکی از غنی‌شدگی این عناصر با الگوی نامنظم می‌باشد و در این بین غنی‌شدگی LREEs اندکی بیشتر از HREEs رخ داده است (شکل‌های ۷-ت و ث).

Cs-Na=0.97 و Cs-K=0.99، Rb-Na=0.97، Rb-K=0.99 می‌تواند مبین نقش کانی مسکویت در تمرکز این عناصر باشد. تغییرات جرم نشانگر روندی همراه با کاهش و افزایش جرم برای Sr است (شکل ۷-الف). در این بین افزایش جرم Sr می‌تواند بواسطه همبستگی معنادار با $P=0.97$ توسط کانی‌های فسفات‌دار صورت گرفته باشد. تغییرات جرم عناصر U و Th نشان از افزایش جرم این دو عنصر در اغلب کانسنگ‌های مورد مطالعه دارند (شکل ۷-الف)، اگرچه در بخش‌های فوقانی نیمرخ همانند کانسنگ‌های LRO و RGO با کاهش جرم نسبی همراه بوده‌اند. غنی‌شدگی این دو عنصر را با وجود همبستگی مثبت و معنادار بین جفت‌های $Al-U=0.76$ و $Al-Th=0.68$ می‌توان به جذب سطحی بر هیدروکسیدهای آلومینیم همانند بوهمیت و دیاسپور نسبت داد. به علاوه وجود همبستگی بین جفت‌های $Ti-U=0.74$ و $Ti-Th=0.42$ نشان از تاثیرات کانی‌های تیتاندار همانند آتاز و روتیل نیز در تمرکز U و Th است (Mongelli et al., 2014).

عناصر با قدرت میدان بالا: بررسی روند تغییرات جرم عناصر Ga، Zr، Hf، Nb، Y، و Ta در نهشته قشلاق حاکی از الگوهای توزیع ناموزون این عناصر دارد (شکل ۷-ب). همبستگی‌های مثبت و معناداری هم در بین $Al-Ta=0.79$ ، $Al-Ga=0.80$ ، $Al-Nb=0.80$ وجود دارد که نشانگر نقش کانی‌های اکسید و هیدروکسیدهای آلومینیم برای تمرکز این سه عنصر است. همچنین تمامی این عناصر همبستگی‌های معناداری را با Ti نشان می‌دهند ($Ti-Ta=0.89$ ، $Ti-Ga=0.64$ ، $Ti-Hf=0.65$ ، $Ti-Y=0.71$ ، $Ti-Nb=0.88$ ، $Ti-Zr=0.61$).



شکل ۶- نمودارهای مثلثی $Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$ برای کانسنگ‌های نهشته قشلاق: الف) (Schellmann, 1981)؛ ب) تفکیک مسیرهای زمین‌شیمیایی (Beauvais, 1991; Tardy, 1997).



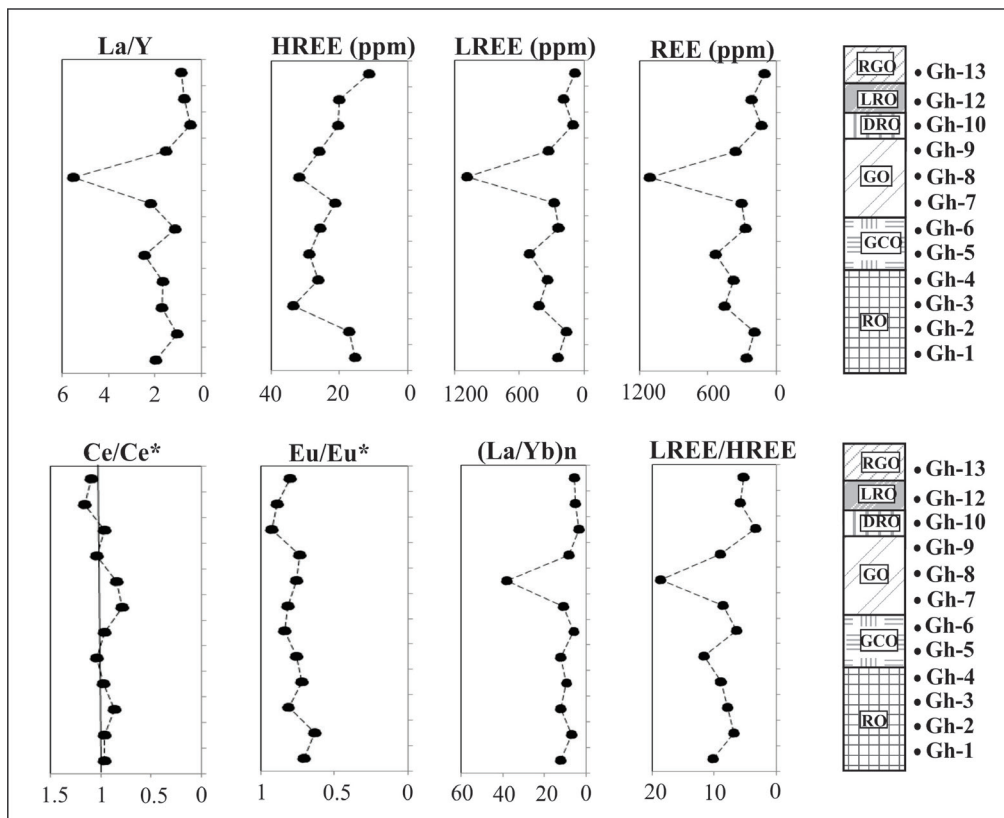
شکل ۷- الگوی توزیع فاکتور غنی‌شدگی برای عناصر اصلی، فرعی، جزئی و عناصر نادر خاکی در نهشته قشلاق.

بررسی همبستگی‌های موجود بین REEs و سایر عناصر نشان از همبستگی‌های مثبت و متوسط بین REEs و Al دارد ($r = 0/64 - 0/40$) که می‌تواند نشان‌دهنده نقش کانی‌های آلومینیم‌دار همانند بوهمیت و دیاسپور در تمرکز این عناصر باشد (Wang et al., 2010). همچنین همبستگی‌های مثبت و معناداری بین Ti-HREEs وجود دارد که بیانگر نقش کانی‌های مقاوم به هوازگی از قبیل آناتاز و روتیل در تثبیت این عناصر است (Roy and Smykatz-Kloss, 2007).

۶- الگوی توزیع عناصر نادر خاکی
بر اساس آنالیزهای شیمیایی صورت گرفته در نهشته قشلاق، گستره تغییرات

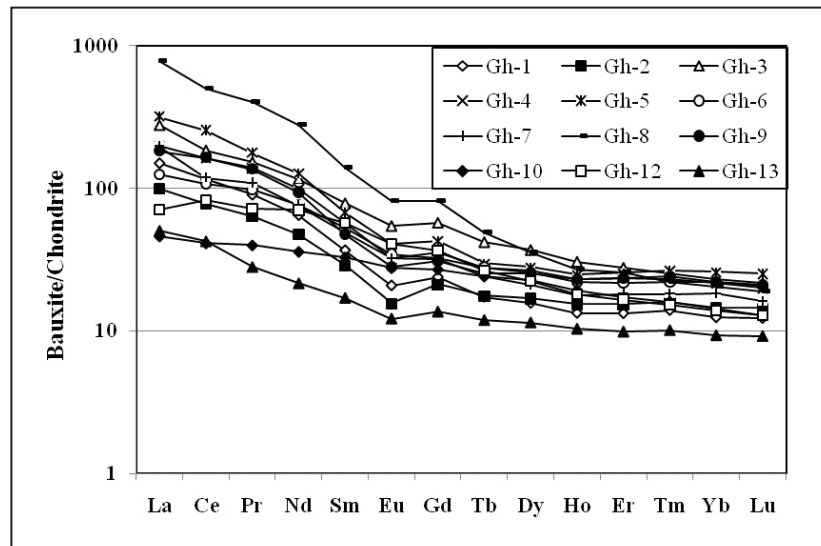
بررسی همبستگی‌های موجود بین REEs و سایر عناصر نشان از همبستگی‌های مثبت و متوسط بین REEs و Al دارد ($r = 0/64 - 0/40$) که می‌تواند نشان‌دهنده نقش کانی‌های آلومینیم‌دار همانند بوهمیت و دیاسپور در تمرکز این عناصر باشد (Wang et al., 2010). همچنین همبستگی‌های مثبت و معناداری بین Ti-HREEs وجود دارد که بیانگر نقش کانی‌های مقاوم به هوازگی از قبیل آناتاز و روتیل در تثبیت این عناصر است (Roy and Smykatz-Kloss, 2007).

۶- الگوی توزیع عناصر نادر خاکی
بر اساس آنالیزهای شیمیایی صورت گرفته در نهشته قشلاق، گستره تغییرات



شکل ۸- الگوی تغییرات مقادیر Ce/Ce^* ، Eu/Eu^* ، La/Y ، $(La/Yb)_n$ ، $LREEs/HREEs$ و REEs در نهشته قشلاق.

شکل ۹- الگوی توزیع REEs در واحدهای بوکسیتی قشلاق بهنجار شده نسبت به کندریت (Taylor and McLennan, 1985).



طول نیمرخ مورد مطالعه است. روند تغییرات آنومالی Ce حکایت از شرایط اکسیدی و تثبیت بصورت Ce^{4+} در قسمت فوقانی نیمرخ مورد مطالعه دارد. به علاوه با وجود شرایط قلیایی حاکم در بخش‌های زیرین نیمرخ، به نظر می‌رسد تشکیل کمپلکس پایدار سریم-کربنات سبب خروج Ce^{4+} و ایجاد آنومالی‌های منفی این عنصر در کانسنگ‌های بخش زیرین در نهشته قشلاق شده است (Muzaffer-Karadağ et al., 2009). بررسی ناهنجاری Eu/Eu^* نیز به طور غالب مقادیر منفی را نشان می‌دهد ($Eu/Eu^* = 0.93 - 0.63$) که به احتمال زیاد بدلیل تخریب کانی‌های فلدسپاری سنگ منشا در طی فرآیندهای بوکسیت‌زایی رخ داده است.

۷- نتیجه‌گیری

مهمترین نتایج حاصل از بررسی‌های ژئوشیمیایی عناصر جزئی و نادر خاکی در نهشته بوکسیتی قشلاق از قرار زیرند:

- مسیر تکاملی کانیایی در نهشته قشلاق که به طور غالب شامل تشکیل کانی‌های بوهمیت، دیاسپور، کائولینیت، هماتیت و گوتیت، آاناتاز و روتیل بوده است، سبب تشکیل کانسنگ‌های (۱) رس بوکسیتی، (۲) بوکسیت رسی، (۳) سنگ آهن رسی بوکسیتی و (۴) سنگ آهن بوکسیتی گشته است.

- از نظر تکامل زمین‌شیمیایی نهشته قشلاق کائولینیتی شدن و لاتریتی شدن را تجربه کرده است و اغلب کانسنگ‌ها بدلیل عدم بلوغ فرآیند بوکسیتی شدن و زهکشی نامناسب در محدوده حفظ کائولینیت باقی مانده‌اند.

- مطالعات زمین‌شیمیایی نشان دادند که غنی‌شدگی عناصر REEs، عناصر با قدرت میدان بالا، U، Cr، و Th و V توسط کانی‌های درج‌ازا همانند بوهمیت و دیاسپور و کانی‌های مقاوم به هوازدگی همانند آاناتاز و روتیل صورت گرفته است. با این وجود عنصر Sr توسط کانی‌های فسفات‌دار، Ni و Co توسط اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن تثبیت شده‌اند.

- الگوی توزیع نامنظم REEs نشانگر تفاوت در پایداری کانی‌های حامل اولیه و تغییرات سطح سفره آب‌های زیرزمینی در حین تکوین نهشته قشلاق است که بدلیل تفاوت در تحرک این عناصر سبب غنی‌شدگی بیشتر LREEs و جدایش نسبی آن‌ها از HREEs شده‌است.

- الگوهای ناهنجاری‌های Ce و Eu در این نهشته نیز به ترتیب بدلیل تشکیل کمپلکس پایدار سریم-کربنات و هوازدگی فلدسپارهای سنگ منشأ در حین تکوین نهشته قشلاق ایجاد شده است.

سپاسگزاری

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

با این تفاوت که میزان غنی‌شدگی LREEs شدیدتر از HREEs بوده است. مهم‌ترین عامل تاثیرگذار در تحرک عناصر نادر خاکی pH است، این عناصر تحت تاثیر شرایط اسیدی شسته شده و در محیط‌های قلیایی ته‌نشست می‌کنند و در این مکانیسم تحرک LREEs کمتر از HREEs است (Nesbitt, 1979). مقادیر La/Y به عنوان عامل تعیین‌کننده میزان pH در نهشته‌های بازماندی شناخته می‌شود و مقادیر $<$ ، نشانه‌ای بر شرایط اسیدی و مقادیر $>$ نشانگر شرایط قلیایی محیط می‌باشد (Maksimovic and Panto, 1991). مقادیر محاسبه شده La/Y برای نهشته قشلاق در بازه 0.45 تا 5.44 قرار دارد (جدول ۱ و شکل ۸). همچنین روند تغییرات نسبت‌های $La/Yb_{(n)}$ و LREEs/HREEs به ترتیب در گستره 3.18 تا 3.22 و 3.36 تا 18.67 (جدول ۱ و شکل ۸) در تغییر است. بررسی مقادیر La/Y در امتداد نیمرخ مورد مطالعه برای کانسنگ‌های RGO و LRO در بخش فوقانی نیمرخ مقادیر < 1 و در سایر کانسنگ‌ها مقادیر > 1 را نشان می‌دهد. به نظر می‌رسد نفوذ آب‌های جوی فرورو اسیدی سبب شستشوی لاتناید‌ها در بخش‌های فوقانی نیمرخ مورد مطالعه شده است. سپس با نزدیک‌تر شدن به سنگ بستر کربناته، با افزایش میزان pH، ترسیب آن‌ها صورت گرفته است. همچنین میزان ضرایب همبستگی مثبت و معنادار موجود بین La/Y و $La/Yb_{(n)}$ ($r = 0.98$) و LREEs/HREEs ($r = 0.97$)، تبعیت تغییرات روند لاتناید‌ها از pH را تایید می‌کند. با این حال روند La/Y تغییرات نامنظمی در بخش‌های میانی نیمرخ به طور مشخص در کانسنگ GO نشان می‌دهد. این تغییرات و همچنین افزایش ناگهانی مقادیر La/Y و به تبع آن میزان حداکثری شرایط قلیایی در کانسنگ GO به نظر به واسطه نوسانات سطح سفره آب‌های زیرزمینی رخ داده است. از آنجاییکه که تمرکز این عناصر به pH محیط تشکیل وابسته است، در طی بالا آمدن سطح سفره آب‌های زیرزمینی به دلیل انحلال سنگ‌های بستر کربناتی مقدار pH محلول بالا رفته و شرایط برای ترسیب REEs فراهم می‌شود. البته تفاوت در پایداری کانی‌های حامل اولیه نیز می‌تواند عاملی موثر در ایجاد چنین الگوهای نامنظمی در نهشته قشلاق باشد. به علاوه تغییرات LREEs/HREEs و الگوی تغییرات REEs نسبت به مقادیر کندریت، غنی‌شدگی بیشتر LREEs نسبت به HREEs را نیز نشان می‌دهد که می‌تواند به دلیل پتانسیل یونی کمتر LREEs نسبت به HREEs، پایداری کمپلکس‌های کربناته HREEs در pH قلیایی (ایجاد شده توسط سنگ‌های بستر کربناته) (Ye et al., 2007)، مناسب بودن شرایط قلیایی برای جذب سطحی LREEs توسط کانی‌ها (Sholkovitz, 1995) و کاهش عدد اتمی کاتیون‌های سه ظرفیتی LREEs محلول (که باعث افزایش جذب بر سطح کانی‌ها می‌شود) (Byrne and Kim, 1990) رخ داده باشد. مقادیر ناهنجاری‌های Ce و Eu در نهشته قشلاق بر اساس فرمول‌های زیر محاسبه شده است (Taylor and McLennan, 1985) (جدول ۱ و شکل ۸):

$$Ce/Ce^* = 2Ce_N / (La_N + Pr_N),$$

$$Eu/Eu^* = Eu_N / [(Sm_N \times Gd_N)]^{1/2}$$

اختلاف در تحرک بین Ce و سایر REEs می‌تواند سبب ایجاد ناهنجاری‌های Ce گردد. ناهنجاری‌های Ce بیانگر گستره تغییرات اندک ($Ce/Ce^* = 0.78 - 1.15$) در

کتابنگاری

جعفریان م. و جلالی ا.، ۱۳۸۳- نقشه زمین‌شناسی خوش‌بیلاق به مقیاس ۱:۱۰۰۰۰۰، انتشارات سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور.

فرامرزی، ر.، شمعیان، غ. و شفیعی، ب.، ۱۳۹۱- کانی‌شناسی، زمین‌شیمی و خواصگاه نهشته بوکسیت قشلاق، جنوب شرق گرگان. مجله زمین‌شناسی اقتصادی. شماره ۱. جلد ۴، ص. ۲۹ تا ۴۵.

References

- Abedini, A. and Calagari, A. A., 2014- REE geochemical characteristics of titanium-rich bauxites: the Permian Kanigorgeh horizon, NW Iran. Turkish Journal of Earth Sciences 23, 513-532. DOI: 10.3906/yer-1404-11.
- Abedini, A., Calagari, A. A. and Mikaeili, K., 2014- Geochemical characteristics of laterites: the Alibaltalu deposit, Iran. Bulletin of the Mineral Research and Exploration, 148, 69-84. DOI: 10.19111/bmre.55769.

- Abedini, A., Calagari, A. A. and Rezaei Azizi, M., 2017- The tetrad-effect in rare earth elements distribution patterns of titanium-rich bauxites: Evidence from the Kanigorgeh deposit, NW Iran. *Journal of Geochemical Exploration* 286, 169-188. DOI: 10.1016/j.gexplo.2017.12.00.
- Ahmadnejad, F., Zamanian, H., Taghipour, B., Zarasvandi, A., Buccione, R. and Ellahi, S. S., 2017- 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 Review* 86, 755–783. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2017.04.006.
- Bardossy, G. Y. and Aleva, G. Y. Y., 1990- Lateritic bauxites, Akademia, Kiado Budapest, 646p.
- Beauvais, A., 1991- Palaeoclimats et dynamique d'un paysage cuirasee du Centrafreque. Morphologie, petrologie et geochimie. Thesis, University Poitiers, 315p.
- Byrne, R. H. and Kim, K. H., 1990- Rare earth element scavenging in sea water, *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 2645–2656.
- Calagari, A. A. and Abedini, A., 2007- Geochemical investigations on Permo-Triassic bauxite horizon at Kanisheeteh, east of Bukan, West-Azarbaidjan, Iran. *Journal of Geochemical Exploration* 94, 1–18. DOI: 10.1016/j.gexplo.2007.04.003.
- Ling, K. Y., Zhu, X. Q., Tang, H. Sh., Du, Sh. J. and Gu, J., 2018- Geology and geochemistry of the Xiaoshanba bauxite deposit, Central Guizhou Province, SW China: Implications for the behavior of trace and rare earth elements. *Journal of Geochemical Exploration*. 190, 170-186. DOI:10.1016/j.gexplo.2018.03.007
- Long, Y., Chi, G., Liu, J., Jin, Zh. and Tangen Dai, T., 2017- 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 Review* 91, 404-418. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2017.09.014.
- Maksimovic, Z. and Pantó, G., 1991-Contribution to the Geochemistry of the rare earth elements in the karst–bauxite deposits of Yugoslavia and Greece. *Geoderma* 51, 93–109. DOI:10.1016/0016-7061(91)90067-4.
- Malpas, J., Duzgoren-Aydin, N. S. and Aydin, A., 2001- Behavior of chemical elements during weathering of pyroclastic rocks, Hong Kong. *Environment International* 26, 359–368.
- Mameli, P., Mongelli, G., Oggiano, G. and Dinelli, E., 2007- Geological, geochemical and mineralogical features of some bauxite deposits from Nurra (western Sardinia, Italy): insights on conditions of formation and parental affinity. *International Journal of Earth Sciences* 96, 887–902. DOI:10.1007/s00531-006-0142-2.
- Mckenzie, R. M., 1980- The adsorption of Pb and other heavy metals on oxides of Mn and Fe. *Australian Journal of Soil Reviews* 18, 61-73.
- Mongelli, G., Boni, R., Buccione, R. and Sinisi R., 2014- Geochemistry of the Apulian karst bauxites (southern Italy): Chemical fractionation and parental affinities, *Ore Geology Reviews*, 63, 9-21. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2014.04.012
- Mongelli, G., Buccione, R., Gueguen, E., Langone, A. and Sinisi, R., 2016- 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, 246–259. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2016.03.002.
- Mordberg, L. E., Stanley, C. J. and Germann, A., 2001- Mineralogy and geochemistry of trace elements in bauxites: the Devonian schugorsk deposit. *Russia, Mineral, Magazine*. 65, 81-101.
- Muzaffer-Karadag, M., Kupeli, S., Arik, F., Ayhan, A., Zedef, V. and Doyen, A., 2009- Rare earth element (REE) geochemistry and genetic implications of the Mortas bauxite deposit (Seydisehir/Konya-southern Turkey. *Chemie der Erde-Geochemistry* 69, 143–159. DOI: 10.1016/j.chemer.2008.04.005
- Nesbit, H. W., 1979- Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature* 279, 206-210.
- Roy, P. D. and Smykatz-Kloss, W., 2007- REE geochemistry of the recent playa sediments from the Thar Desert, India: an implication to playa sediment provenance. *Chemie der Erde – Geochemistry*, 67, 55–68.
- Rudnick, R. L. and Gao S., 2004- Composition of the continental crust, In: Holland H, Turekian K, editors. *Treatise on Geochemistry*. 2nd ed. Amsterdam, the Netherlands: Elsevier, 1-64. DOI:10.1016/B0-08-043751-6/03016-4
- Schellmann, W., 1981- Considerations on the definition and classification of laterites, in *Proceedings, International Seminar on Lateritization Processes*, Trivandrum, December 1979: Rotterdam, A.A. Balkema, p. 1–10.
- Sholkovitz, E. R., 1995- The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries. *Aquatic Geochemistry* 1, 1-34.
- Tardy, Y., 1997- *Petrology of Laterites and Tropical Soils*. Oxford and IBH Publishing Co. Pvt. Ltd., 408 p.
- Taylor, S. R. and McLennan, S. M., 1985- *The continental crust: its composition and evolution*, Blackwell Scientific Publication, Carlton 312 p.
- Wang, Q., Deng, J., Liu, X., Zhang, Q., Sun, S., Jiang, C. and Zhou, F., 2010- Discovery of the REE minerals and its geological significance in the Quyang bauxite deposit, West Guangxi, China. *J. Asian Earth Sci.* 39, 701–712. DOI: 10.1016/j.jseas.2010.05.005.
- Whitney, D. L. and Evans, B. W., 2010- Abbreviations for names of rock-forming minerals, *American Mineralogist* 95, 185–187.
- Ye, L., Cheng, Z. T. and Pan, Z. P., 2007- The REE geochemical characteristics of the Xiaoshanba bauxite deposit, Guizhou. *Bulletin of Mineralogy. Petrology and Geochemistry* 26, 228–233. DOI: 10.2113/gsecongeo.97.5.1063.

Geochemical aspects of minor and rare earth elements in the Gheshlagh bauxitic deposit, Golestan province, North of Iran

M. Kiaeshkevarian^{1*}, A. A. Calagari², A. Abedini³ and Gh. Shamanian⁴

¹Ph.D. Student, Department of Earth Sciences, Faculty of Natural Sciences, University of Tabriz, Tabriz, Iran

²Professor, Department of Earth Sciences, Faculty of Natural Sciences, University of Tabriz, Tabriz, Iran

³Professor, Department of Geology, Faculty of Sciences, Urmia University, Urmia, Iran

⁴Associate Professor, Department of Geology, Faculty of Sciences, Golestan University, Gorgan, Iran

Received: 2018 December 10

Accepted: 2019 June 30

Abstract

The Gheshlagh bauxitic deposit is located in ~110 km southeast of Gorgan city. This deposit occurred as stratiform between carbonate rocks of Ruteh Formation (Permian) and dolomites of Elika Formation (Triassic). Mineralogical studies indicated the presence of minerals such as boehmite, diaspore, kaolinite, hematite, goethite, anatase, rutile, chamosite, calcite, moscovite, clinoclar, provskite, quartz, and dolomite. Based on quantitative mineralogy this deposit made up of (1) bauxitic clay, (2) clayey bauxite, (3) bauxitic clayey iron ore and (4) bauxitic iron ore. Geochemical considerations of the major elements demonstrated that the ores in this deposit have undergone weak to strong kaolinization and lateritization processes, and development of the ores was followed through geochemical path of dehydration, deferruginization, and preservation of kaolinite. Calculations of the enrichment factors, with assumption of upper continental crust (UCC) as parent rocks, showed that elements such as Rb, Cs and Ba were depleted during bauxitization processes whereas elements like Y, Cr, Co, Ni, V and HREEs were encountered enrichment. Nonetheless, elements like Sr, Ga, Zr, Hf, Nb, Ta, U, Th and LREEs underwent both leaching and fixation processes during development of the weathered profile. Combination of the results obtained from mineralogical and geochemical investigations showed that factors such as adsorption, scavenging by metallic oxides and hydroxides, fluctuation of underground water level, type and stability of metal-containing complexes, stability of primary bearing minerals, presence in mineral phases resistant to weathering (e.g titanium minerals) and changes in chemistry of the solutions responsible for weathering played prominent role in distribution and mobilization of elements in the studied bauxitic ores.

Keywords: Bauxitization, Distribution of elements, Enrichment factor, Leaching-fixation processes, Gheshlagh, Gorgan.

For Persian Version see pages 125 to 134

*Corresponding author: M. Kiaeshkevarian; E-mail: mkia21@yahoo.com