



کانی‌شناسی و زمین‌شیمی عناصر خاکی کمیاب کانسار بوکسیتی دوپلان، جنوب غرب شهر کرد، استان چهارمحال بختیاری

سمیه سلام‌اللهی^{*}، بتول تقی‌پور^۲، علیرضا زراسوندی^۳

۱- دانشجوی دکتری زمین‌شناسی اقتصادی، دانشکده علوم، بخش علوم زمین، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

۲- استادیار زمین‌شناسی اقتصادی، دانشکده علوم، بخش علوم زمین، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

۳- استاد زمین‌شناسی اقتصادی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

* عهده‌دار مکاتبات: Somayesalat@yahoo.com

دریافت مقاله: ۱۳۹۳/۸/۱۴، پذیرش مقاله: ۱۳۹۳/۱۲/۵

چکیده

کانسار بوکسیت دوپلان در استان چهارمحال و بختیاری و در زون زاگرس رانده قرار دارد. کانسار دوپلان بر روی سازند عمدتاً دولومیتی خانه‌کت با میان‌لایه‌های آرزلیتی در بخش بالایی قرار دارد و توسط سازند نیریز (شامل دولومیت و آهک نازک‌لایه رسی و شیلی) پوشیده می‌شود. این نهشته ۵ افق بوکسیتی دارد که (به ترتیب از قدیم به جدید) شامل بوکسیت رسی غنی از آهن، بوکسیت رسی، بوکسیت انولیتی، بوکسیت پیزولیتی و بوکسیت غنی از مواد آلی است. نتایج تجزیه XRD نشان می‌دهد که کانی‌های اصلی کانسار دیاسپور، بوهمیت، کانولینیت، ناکریت و پیریت هستند. بافت‌های انولیتی، پیزولیتی، پلیمورفیک، پان‌ایدیومورفیک، برشی و کلوفرمی مهم‌ترین بافت‌های آن هستند که شاهدهی بر تشکیل درجای کانسار است. بیشترین غنی‌شدگی REEs در بوکسیت غنی از آهن و بوکسیت رسی دیده می‌شود که نزدیک‌ترین بخش به سنگ بستر کربناتی هستند. تمرکز زیاد REEs در این افق‌ها نشانه افزایش مقدار عناصر خاکی کمیاب به سمت فرودپواره کربناتی و مشابه بوکسیت‌های کارستی است. الگوی توزیع REEs غنی‌شدگی بیشتر LREEs نسبت به HREEs، بی‌هنجاری مثبت Ce و بی‌هنجاری منفی Eu را نشان می‌دهد. عناصر خاکی کمیاب با برخی عناصر مانند P, Si و Fe همبستگی مثبت دارند که حاکی از کنترل REEs توسط کانی‌های رسی، اکسیدهای آهن و کانی‌های ثانویه فسفاتی است. بر اساس تشابه الگوی توزیع REEs در افق‌های بوکسیتی با دولومیت خانه‌کت، می‌توان بخش رسی سازند دولومیتی خانه‌کت را به عنوان سنگ منشأ بوکسیت دانست.

واژه‌های کلیدی: بوکسیت، دوپلان، کانی‌شناسی، عناصر خاکی کمیاب، زمین‌شیمی، چهارمحال بختیاری

۱- مقدمه

کننده REEs در بوکسیت‌های کارستی عبارتند از دیاسپور، گیبسیت، پاراسیت، چرجیت، کراندالیت، گویازیت، اسوانبرگیت، زیرکن، زنونتام و گروه کانی‌های باستانزیت (Zhang and Xiao, 2005; Mordberg et al., 2000). REEs ممکن است از کانی‌های اولیه آزاد شوند یا به صورت جذب سطحی بر روی دیگر کانی‌ها و مواد بی‌شکل حضور داشته باشند. کانی‌های REE دار ممکن است از کانی‌های حاوی REE طی بوکسیتی شدن شکل گیرند (Li et al., 2013). تفکیک عناصر نادر خاکی طی فرایندهای زمین‌شیمیایی در تشخیص منشأ مجموعه سنگی و ماهیت فرایندهای زمین‌شناسی کاربرد گسترده دارند (Yang et al., 2004; Zhang and Xiao, 2005).

کانسار بوکسیت دوپلان با مختصات $39^{\circ} 50'$ درجه شمالی و $55^{\circ} 31'$ درجه شرقی در استان چهارمحال بختیاری در ۱۱۰ کیلومتری جنوب غرب شهر کرد قرار دارد. شرکت ملی فولاد ایران در سال ۱۳۵۱ اولین بار مطالعات اکتشافی را بر روی کانسارهای بوکسیت و خاک نسوز استان چهارمحال بختیاری انجام داد. طی این مطالعات کانسار بوکسیت دوپلان اقتصادی و مطالعات تفصیلی آن صورت گرفت. از مهم‌ترین مطالعاتی که به بررسی کانی‌شناسی و منشأ این افق بوکسیتی پرداخته است می‌توان به ادريس و همکاران، (۱۳۸۷)، و خدادادی و همکاران، (۱۳۹۲) اشاره کرد. با این وجود،

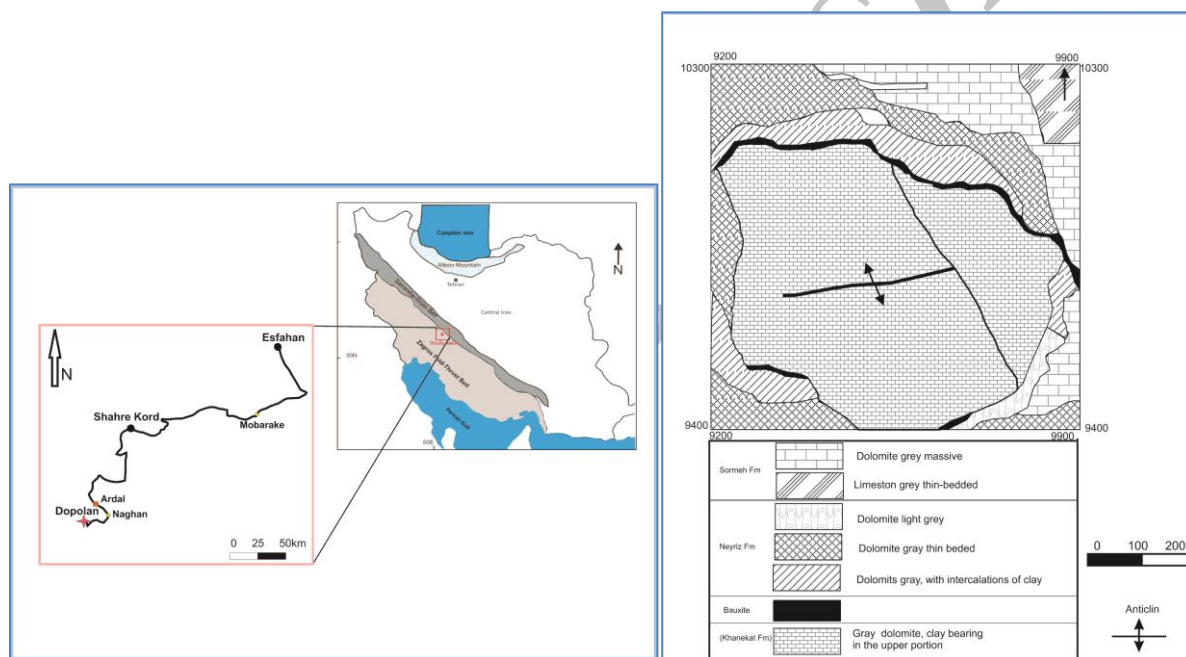
بوکسیت‌ها محصول فرایندهای خاکزاد، در شرایط هوازدگی و فرسایش سطحی بوده و اغلب با سیلیس‌زدایی و تجمع آلومینیم در خاک‌های برجنا همراه هستند (Bardossy, 1982). طی این فرایند عناصر اصلی، فرعی و عناصر خاکی کمیاب (REE) از یکدیگر تفکیک می‌شوند (Mongelli, 2002). عناصر خاکی کمیاب با افزایش عدد اتمی، به دلیل کاهش یکنواخت اندازه یونی، اختلاف ناچیزی در رفتار زمین‌شیمیایی خود دارند. این اختلافات کوچک از نظر رفتار و اندازه، باعث می‌شود که این عناصر توسط فرایندهای زمین‌شناسی از یکدیگر تفکیک شوند. تفریق عناصر خاکی کمیاب طی فرایند هوازدگی به عواملی مانند pH, Eh و وجود لیگاندهای آلی و غیرآلی بستگی دارد (Wang et al., 2013). بوکسیت‌ها به دو گروه بوکسیت‌های کارستی و لاتریتی تقسیم می‌شوند. بوکسیت‌های نوع کارستی، معمولاً با غلظت‌های بالای Al_2O_3 و TiO_2 ، عناصر دارای بار یونی زیاد (HFSE) و کانی‌های آواری مانند زیرکن، تورمالین، روتیل مشخص می‌شوند (Bardossy, 1982; Zarasvandi et al., 2012). بوکسیت‌های کارستی نسبت به بوکسیت‌های لاتریتی از عناصر خاکی کمیاب (REE) غنی‌تر هستند (Mordberg, 2000). کانی‌های جذب

توپوگرافی معدن به شکل گودال قیفمانند بزرگی دیده می‌شود که در وسط این گودال رسوبات قدیمی تر شامل لایه‌های پرمین رخمون دارند (شکل ۱). دولومیت صورتی‌رنگ پرمین، قدیمی‌ترین لایه‌های رسوبی کانسار دویلان هستند و در بخش‌هایی از این سازند بافت‌های برشی همراه با ترکیبات هماتیت و لیمونیت ظاهر می‌شوند. دولومیت‌های متوسط لایه سازند خانه‌کت با یک ناهمسازی فرسایشی بر روی سازند دالان قرار گرفته‌اند. سازند خانه‌کت رخساره کربناتی شامل دولومیت‌های بسیار ریزدانه و آهک‌های به‌شدت رسی و شیل است که لایه‌بندی آن از متوسط تا توده‌ای تغییر می‌کند. عدسی‌ها و گرهک‌های چرت در بخش‌های میانی و بالایی این کربنات‌ها وجود دارد، این سازند به‌گونه‌ای همساز توسط سازند نیریز به سن تریاس پسین-لیاس پوشیده شده است. افق بوکسیتی در حد فاصل این دو سازند قرار دارد (شرکت ملی فولاد ایران، ۱۳۵۱). دیگر سازندهای موجود در این منطقه شامل سورمه، سروک و گورپی است (شکل ۱).

تاکنون مطالعه جامعی بر روی کانی‌شناسی، رفتار و توزیع عناصر در افق‌های مختلف این کانسار انجام نشده است. هدف این مطالعه بررسی کانی‌شناسی و رفتار عناصر طی فرایند بوکسیتی‌شدن با تاکید ویژه بر روی عوامل کنترل‌کننده توزیع عناصر خاکی کمیاب و ارتباط آن با کانی‌شناسی و سنگ منشأ است.

۲- زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه

کانسار بوکسیت دویلان در زون ساختاری زاگرس رورانده قرار دارد (شکل ۱). ساختار زمین‌شناسی منطقه دویلان به شکل یک تاقدیس خوابیده است. این منطقه از نظر ساختاری کاملاً به هم ریخته، خردشده و دارای گسل‌های فراوان است. شیب لایه‌های این تاقدیس پلانژدار به سمت شمال غرب، با زاویه بین ۱۵ تا ۵۵ است (احسان‌بخش، ۱۳۷۱). از نظر



شکل ۱- موقعیت جغرافیایی و نقشه زمین‌شناسی کانسار دویلان (احسان‌بخش، ۱۳۷۱)

۳- روش مطالعه

مطالعات آزمایشگاهی بررسی ویژگی‌های بافتی و ترکیب کانی‌شناسی با استفاده از مقاطع نازک و سیقلی و نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) مورد بررسی قرار گرفت. تجزیه XRD در آزمایشگاه شرکت کانساران بینالود تهران انجام گرفت. دستگاه XRD به‌کار گرفته‌شده در این آزمایشگاه ساخت کارخانه PHILIPS و مدل PW1800 با لامپ هالوکاتدی مس است. همچنین ۹ نمونه به منظور تعیین عناصر اصلی و خاکی کمیاب با استفاده از طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP-MS) به آزمایشگاه Acme کانادا فرستاده شد (جدول ۱). حد تشخیص عناصر اصلی 0.01%، و عناصر خاکی کمیاب بین 0.1 و 0.5 ppm متغیر بود.

مطالعه نهشته بوکسیتی در منطقه دویلان در دو بخش صحرایی و آزمایشگاهی انجام شد. بررسی‌های صحرایی شامل این مراحل است: (۱) اندازه‌گیری طول و ضخامت افق بوکسیتی و همچنین تعیین توالی بوکسیتی بر اساس مطالعات صحرایی و زمین‌شناسی (۲) بررسی نقش فرایندهای زمین‌شناسی در ریخت‌شناسی این کانسار (۳) تشخیص نحوه ارتباط نهشته با سنگ بستر و پوشش و نمونه‌برداری از آنها بود. بدین‌منظور در دو مرحله نمونه‌برداری، ۵۲ نمونه از نهشته بوکسیتی و سنگ میزبان کربناتی برداشت شد. سپس ۲۰ مقطع نازک از بخش‌های بوکسیتی و کربناتی تهیه شد. مطالعات سنگ‌نگاری در بخش علوم زمین دانشگاه شیراز انجام شد. در

جدول ۱- میانگین نتایج تجزیه شیمیایی (ICP-MS) نمونه‌های بوکسیت دوپلان به همراه یک نمونه سنگ دولومیتی

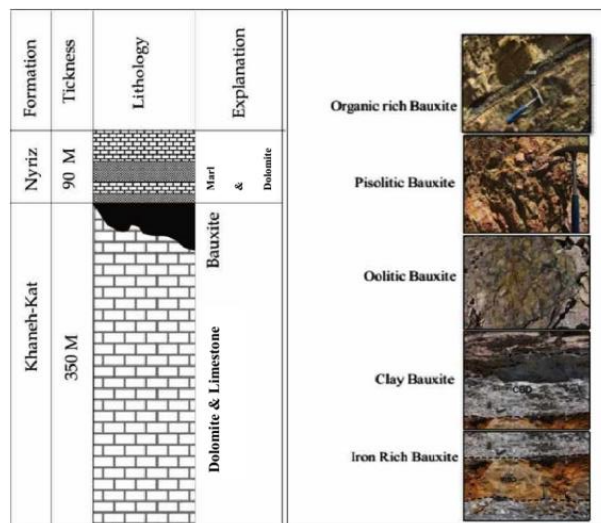
نمونه‌ها	بوکسیت اوولیتی	بوکسیت غنی از آهن	بوکسیت غنی از مواد آلی	بوکسیت خاکستری	بوکسیت پیزولیتی	دولومیت خانه‌کت
عناصر اصلی (wt%)						
SiO ₂	7.18	37.1	35.38	32.17	0.72	0.81
TiO ₂	3.831	1.50	2.104	2.384	2.767	0.105
Al ₂ O ₃	72.39	32.6	26.55	49.35	79.09	1.98
Fe ₂ O ₃	0.64	7.82	7.33	0.71	0.95	0.26
MnO	0	0.00	0.013	0	0.002	0.01
MgO	0.24	0.42	0.91	0.28	0.34	20.73
CaO	0.03	0.13	0.13	0.05	0.07	30.64
Na ₂ O	0.07	0.06	0.09	0.06	0.06	0.06
K ₂ O	1.21	0.85	2.83	0.36	0.29	0.13
P ₂ O ₅	0.066	0.09	0.048	0.07	0.04	0.006
عناصر نادر خاکی (ppm)						
La	128.79	188.85	82.12	200.59	10.2	4.18
Ce	143.22	567.88	209.95	389.69	30.04	6.82
Pr	23.97	42.23	26.69	40.16	4	1.09
Nd	69.31	114.71	105.56	123.71	20.12	4.25
Sm	7.76	9.04	23.48	12.31	6.43	0.98
Eu	1.35	1.53	3.51	1.98	1.44	0.24
Gd	5.66	7.32	16.25	8.38	6.71	1.1
Tb	1.2	1.73	2.3	1.58	1.58	0.2
Dy	8.36	13.95	13.03	10.95	10.85	1.22
Ho	1.81	3.21	2.64	2.24	2.21	0.25
Er	5.48	9.88	7.34	6.74	5.84	0.67
Tm	0.92	1.64	1.51	1.11	0.84	0.09
Yb	6.34	11.04	7.41	7.36	5.1	0.61
Lu	1.02	1.71	1.17	1.15	0.78	0.09
ΣREE	405.19	974.72	501.79	807.95	106.14	21.79

۴- سنگ‌نگاری و کانی‌شناسی

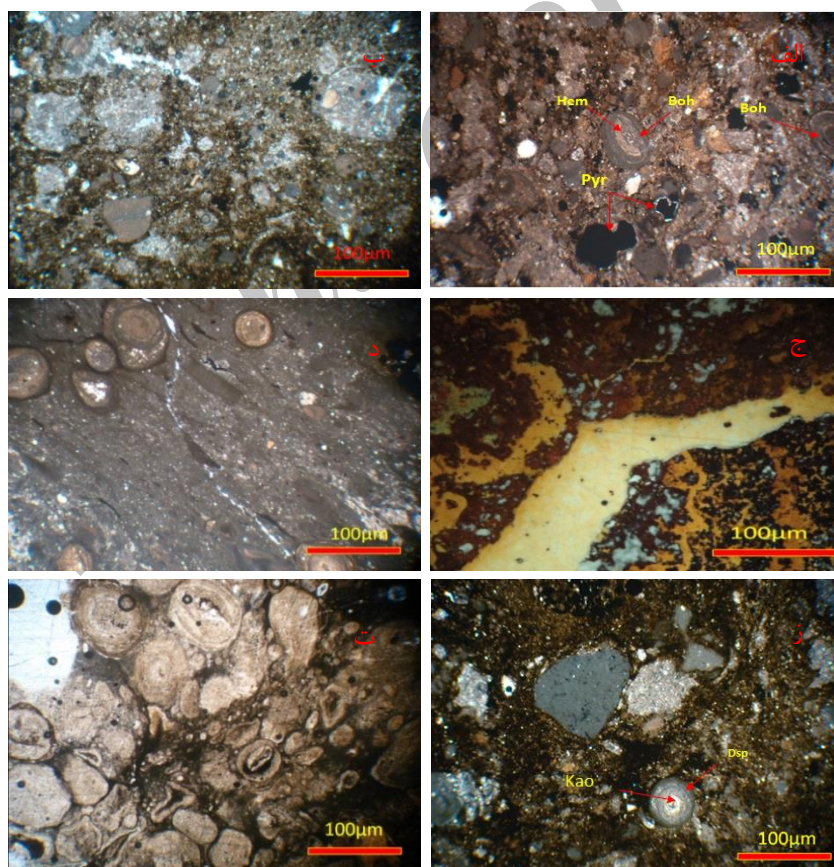
است (شکل ۳- د، ز). فرایند آهن‌شویی یکی از فرایندهای دیرزاد مشاهده شده در افق بوکسیت پیزولیتی است که در اثر آن عنصر آهن آبشویی و در درجات مختلف از سنگ خارج می‌شود. شدت آهن‌شویی در بخش‌های مختلف این لایه متغیر است به گونه‌ای که در برخی بخش‌ها پیزولیت‌ها آهن‌شویی اندکی را تحمل کرده‌اند (شکل ۳- ت). Baskar et al., (2003) بر این باورند که فرایندهای آهن‌شویی می‌تواند در ارتباط با فعالیت میکروارگانیزم‌ها در این لایه‌ها باشد به گونه‌ای که این میکروارگانیزم‌ها الکترون‌های لازم برای تأمین انرژی و متابولیسم خود را از اکسیدهای آهن موجود در بوکسیت دریافت می‌کنند و باعث تبدیل Fe^{3+} انحلال‌ناپذیر Fe^{2+} انحلال‌پذیر و منجر به خروج ترکیبات آهن‌دار از این لایه‌ها می‌شوند. وجود پیزویدها و ائویدها با شکل کامل (بدون شکستگی) و همچنین قطعات تخریبی که با پوششی از اکسیدهای آهن و آلومینیم پوشیده شده‌اند (شکل ۳- الف)، بیانگر دو نحوه انتقال به محیط رسوب‌گذاری است، از یک سو قطعات و ذرات بوکسیت به‌صورت تخریبی با طی مسافت کمی وارد

این نهشته از ۵ لایه سنگی مجزا تشکیل شده، که به ترتیب از پایین به بالا شامل، بوکسیت رسی غنی از آهن، بوکسیت رسی، بوکسیت ائولیتی، بوکسیت پیزولیتی و بوکسیت غنی از مواد آلی است (شکل ۲). نتایج تجزیه XRD نشان می‌دهد که کانی‌های اصلی تشکیل‌دهنده این کانسار دیاسپور، بوهمیت، کائولینیت، ناکریت و پیریت است. بافت‌های ائولیتی، پیزولیتی، پلیتومورفیک، پان‌ایدیومورفیک، برشی و کلورمی مهم‌ترین بافت‌های موجود در این کانسار هستند، این بافت‌ها شاهدهی بر تشکیل درج‌زای این کانسار است (شکل ۳- الف، ب، ج). همچنین وجود قطعات بوکسیتی و هماتیتهی زاویه‌دار در این کانسار نشان‌دهنده جابجایی اندک این قطعات در هنگام حمل آنها به مناطق کارستی است. وجود بافت‌های پلیتومورفیک و جریان‌ی در این کانسار نشان‌دهنده بوکسیتی‌شدن غیرمستقیم سنگ مادر است که علت آن عدم سرعت کافی در خروج سیلیس حل‌شده و تشکیل کائولینیت

حفره‌های کارستی شده‌اند و از سوی دیگر عناصر آهن، آلومینیم و سیلیسیم به صورت محلول شیمیایی حمل شده و ژل‌های کمپلکس را به وجود می‌آورند. این ژل‌ها بر اثر فرایندهای دیازنز به صورت پوشش‌های ثانویه بر روی ذرات تخریبی رسوب می‌کنند (Mongelli, 2002).



شکل ۲- ستون چینه‌شناسی و توالی افق بوکسیتی در کانسار بوکسیت دویلان

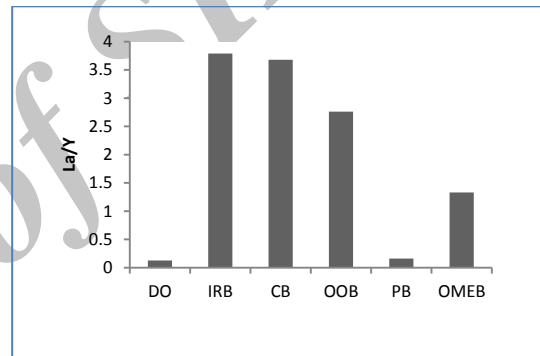


شکل ۳- الف) انویدهای ساده با هسته آواری در زمینه پان‌ایدیومورفیک و میکروکلاستیک در بوکسیت غنی از آهن. ب) حضور قطعات درشت آرنایتی و انویدهای ساده در زمینه‌ای پان‌ایدیومورفیک و ریزدانه در بوکسیت غنی از آهن. ج) بافت کلوفرمی در مقطع صیقلی نازک در بوکسیت غنی از آهن. د) کشیدگی پیزولیت‌ها که نشان از بافت جریان‌ی در بوکسیت رسی است. ز) بافت آرنایتی و حضور قطعات درشت همانیت در بوکسیت غنی از آهن. ت) تجمعی از پیزولیت‌ها در بوکسیت پیزولیتی که تحت تأثیر فرایند آهن‌شویی قرار گرفته‌اند.

۵- تغییرات pH در افق‌های مختلف

الگوی توزیع REE برای واحدهای بازماندی و سنگ مادر (دولومیت خانه‌کت) بهنجارشده به کندریت نشان می‌دهد که همه REEs در واحدهای بازماندی و سنگ مادر نسبت به کندریت غنی شده‌اند. میزان غنی‌شدگی LREEs نسبت به HREEs شدیدتر بوده است. چنین الگویی، آزادشدن REEs از کانی‌های اولیه را طی هوازدگی شیمیایی و باقی‌ماندن آنها در مواد هوازده به وجودآمده را نشان می‌دهد (Boulangé et al., 1994). با توجه به شکل ۵، بیشترین غنی‌شدگی REEs در دو لایه بوکسیت غنی از آهن و بوکسیت رسی که نزدیک‌ترین بخش‌ها به سنگ بستر کربناتی (دولومیت خانه‌کت) هستند دیده می‌شود، این غنی‌شدگی بیشتر در LREEs به‌ویژه Ce مشاهده می‌شود. این نوع الگوی غنی‌شدگی می‌تواند دلالت بر تشکیل برج‌آزای هر دو نهشته بوکسیتی داشته باشد (Maksimovic et al., 2010). همچنین تمرکز زیاد REEs در این افق‌ها نشان می‌دهد که مقدار عناصر خاکی کمیاب به سمت فرودپواره کربناتی افزایش یافته، و از این نظر مشابه بوکسیت‌های کارستی است (Li et al., 2013; Zarasvandi et al., 2012). به نظر می‌رسد آبشویی و ته‌نشینی LREEs در حین تشکیل این کانسار بوکسیتی به تغییرات pH سیال در هوازدگی وابسته است. pH‌های پایین و بالا به ترتیب باعث آبشویی و ته‌نشینی LREEs طی فرایند هوازدگی می‌شوند (Patino et al., 2003; Aburt et al., 2001; Öztürk, 2002). LREEs در بوکسیت پیزولیتی بر اثر اسیدی‌بودن محیط است (شکل ۴). همچنین غنی‌شدگی LREEs در افق‌های بازماندی بوکسیت غنی از آهن، بوکسیت رسی، بوکسیت ائوپیدها و بوکسیت غنی از مواد آلی ناشی از قلیایی‌بودن محیط است. احتمالاً تشکیل کمپلکس‌های آلی در واحد غنی از مواد آلی علت اصلی آبشویی HREEs است (Dupre et al., 1999; Karadag et al., 2009). همچنین در واحد بوکسیت پیزولیتی خروج این عناصر را می‌توان در ارتباط با حضور آب‌های اسیدی دانست. افزایش pH آب‌های فرورو در اثر برخورد با سنگ بستر کربناتی باعث تشکیل کمپلکس‌های یونی پایدار کربناتی در واحدهای بوکسیت رسی و غنی از آهن می‌شود که خود می‌تواند عاملی برای خروج HREEs در این واحدها شود (Mordberg et al., 2000). کمپلکس‌های کربناتی حمل‌کننده REEs در محیط قلیایی پایدار است و کمپلکس‌های سولفاتی و فلوریدی در این محیط ناپایدار است (Roy and Braun et al., 1998; Smykatz-kioss, 2007; Steinmann and Stille, 2006). می‌توان نتیجه گرفت کمپلکس‌های اصلی حمل‌کننده LREEs سولفاتی و کمپلکس‌های اصلی حمل‌کننده HREEs کربناتی است. به‌منظور تعیین کانی‌های میزبان احتمالی REEs در واحد بوکسیتی ضرایب همبستگی خطی بین عناصر خاکی کمیاب و دیگر عناصر سازنده نهشته محاسبه شد (جدول ۲).

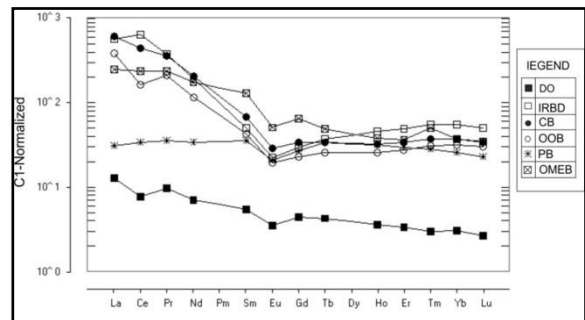
ارزیابی تغییرات نسبت La/Y در عرض یک نهشته بوکسیتی، متغیر بسیار مناسبی برای مشخص کردن محدوده تغییرات pH است. در این شرایط نسبت $La/Y < 1$ نشان‌دهنده حاکم‌بودن شرایط اسیدی و نسبت $La/Y > 1$ نشان‌دهنده شرایط قلیایی حاکم در روند یک سامانه بوکسیتی است (Crinci and Jurkovic, 1990; Maksimovic and Panto, 1991). روند تغییرات نسبت La/Y در عرض نیم‌رخ بوکسیتی کانسار دوپلان در شکل ۴ نشان داده شده است. نسبت La/Y نمونه‌های دولومیت صورتی خانه‌کت و بوکسیت پیزولیتی نشان‌دهنده شرایط اسیدی در زمان تشکیل این دو لایه است. در بوکسیت رسی، بوکسیت غنی از آهن، بوکسیت ائوپیدها و بوکسیت سرشار از مواد آلی بیشتر از یک و نشان‌دهنده شرایط قلیایی در جریان فرایند بوکسیتی شدن است.



شکل ۴- نسبت La/Y در نمونه‌های بوکسیتی کانسار دوپلان

۶- زمین‌شیمی عناصر خاکی کمیاب

یکی از روش‌های مطالعه عناصر خاکی کمیاب بررسی شکل بهنجار شده آنها نسبت به کندریت است. بنابراین برای کانسار بوکسیتی دوپلان با توجه به مقدار میانگین عناصر خاکی کمیاب در کندریت‌ها، که توسط Taylor & MacLennan, (1985) ارائه شده است، نمودار بهنجارشده رسم شد (شکل ۵).



شکل ۵- نمودار تغییرات عناصر خاکی کمیاب بهنجارشده نسبت به کندریت مربوط به کانسار بوکسیت دوپلان

جدول ۲- ضرایب همبستگی اسپیرمن عناصر خاکی کمیاب و عناصر اصلی ضرایب بزرگتر از ۰/۷ به صورت پررنگ نشان داده شده است.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅
La	0.75	0.30	0.12	0.33	0.89
Ce	0.86	0.03	-0.09	0.61	0.88
Pr	0.89	0.26	0.04	0.53	0.89
Nd	0.94	0.30	0.02	0.58	0.82
Pr	0.89	0.26	0.04	0.53	0.89
Sm	0.73	0.33	-0.02	0.63	0.32
Eu	0.69	0.41	0.09	0.61	0.34
Gd	0.69	0.37	0.06	0.66	0.33
Tb	0.71	0.53	0.32	0.67	0.59
Dy	0.73	0.53	0.39	0.68	0.78
Ho	0.74	0.48	0.35	0.71	0.84
Er	0.77	0.45	0.32	0.71	0.90
Tm	0.85	0.40	0.18	0.81	0.83
Yb	0.80	0.41	0.26	0.70	0.95
Lu	0.80	0.43	0.27	0.70	0.95

(McLennan, 1985, Mameli et al., 2007;

$$Eu/Eu^* = (Eu_{bauxite}/Eu_{UCC}^1) / (Sm_{bauxite}/Sm_{UCC})^{0.5} \times [(0.66Tb_{bauxite}/Tb_{UCC}) + (0.33Sm_{bauxite}/Sm_{UCC})]^{0.5}$$

$$Ce/Ce^* = (Ce_{bauxite}/Ce_{UCC}^2) / (2 La_{Bauxite}/La_{UCC}) + (Nd_{bauxite}/Nd_{UCC})$$

مقادیر محاسبه شده تغییرات نسبت Eu/Eu^* و Ce/Ce^* برای

لایه‌های مختلف کانسار بوکسیت دوپلان در (جدول ۳) آمده است.

بازه تغییرات Eu در نیمرخ هوازده از ۰/۷۴۱ الی ۰/۹۴۴ و بی‌هنجاری Ce ۰/۵۹ الی ۱/۵۶ در واحدهای بوکسیتی متغیر است. با توجه به محاسبات انجام شده تمامی واحدها بجز افق بوکسیتی پیژولیتی بی‌هنجاری منفی Eu را نشان می‌دهد. علت این مسئله را می‌توان شستشو و آزاد شدن Eu در ضمن فرایند هوازده‌گی و تشکیل کانی‌های رسی، بوکسیتی نسبت داد. در این شرایط Eu به شکل کاتیون دو ظرفیتی با کمترین پتانسیل یونی و تحرک بالا نسبت به سایر عناصر خاکی کمیاب به مقدار کمتری در سنگ متمرکز می‌شود (Mameli et al., 2007). بی‌هنجاری مثبت Eu در بوکسیت پیژولیتی ممکن است نشان‌دهنده تشکیل این لایه در شرایط اکسیدان نسبت به سایر لایه‌ها باشد.

همبستگی منفی REEs با Al بازتاب‌دهنده نبود رابطه مشخص بین غنی‌شدگی REEs و کانی‌هایی مانند دیاسپور، بوهمیت و مشخص کننده رخداد کانی‌های REE است (Li et al., 2013). همچنین همبستگی بالای REEs با Si (به‌طور میانگین ۸/۴۸)، تا حدودی با رخداد کانی‌های حاوی K مانند مسکوویت قابل تفسیر است.

همبستگی خوبی بین عناصر خاکی کمیاب REEs و P_2O_5 وجود دارد. این مطلب نشان می‌دهد که توزیع عناصر خاکی کمیاب تا حدودی توسط کانی‌های فسفات کنترل می‌شوند (Esmaeile et al., 2010). فسفات‌های ثانویه‌ای همچون رابدوفان و فلورینسیت از جمله کانی‌هایی هستند که احتمال بیشتری برای حضور آنها در این کانسار می‌رود زیرا تمرکز LREEs در نیمرخ هوازده در کنترل فسفات‌های ثانویه است (Taunton et al., 2000, Wang et al., 2013). همبستگی بالای بین HREEs و Fe_2O_3 نشان می‌دهد که کانی‌های آهن‌داری مانند اکسیدها و هیدروکسیدهای فریک ممکن است کنترل کننده فازهای داوطلب برای HREE در طول مرحله بوکسیتی‌شدن باشد (Wang et al., 2013). همچنین مشخص شده است که غالباً جذب HREEs به نسبت LREEs بر روی هیدروکسیدهای فریک قوی‌تر است (Quinn et al., 2006). عنصر تیتانیم همبستگی مثبتی با عناصر خاکی کمیاب نشان نمی‌دهد. در این مطالعه برای محاسبه مقادیر بی‌هنجاری Eu ، Ce در کانسنگ‌های مورد مطالعه به ترتیب از روابط زیر استفاده شد (Taylor and

جدول ۳- مقایسه مقادیر تغییرات نسبت Eu/Eu^* و Ce/Ce^* لایه‌های مختلف کانسار بوکسیت دوپلان با برخی کانسارهای ایران و جهان

نام لایه	Eu/Eu^*	Ce/Ce^*
بوکسیت غنی از آهن	۰/۷۸۴۱	۱/۵۶۵۶
بوکسیت رسی	۰/۸۵۴۹	۱/۰۰۷۵
بوکسیت ائولیتی	۰/۸۶۹۱	۰/۵۹۶۶
بوکسیت پیزولیتی	۰/۹۴۴۴	۰/۹۶۸۵
بوکسیت غنی از مواد آلی	۰/۸۶۳۰	۰/۰۳۲۱
Mandan (Iran): Zarasvandi et al., 2012	۱/۱۸, ۰/۲۸	۰/۴۵, ۱/۰۷
Wulong Nanchvan: Li et al., 2013	۰/۶, ۱/۸۳	۰/۴۶, ۱/۶/۱۶
Guangou: Liu et al., 2013	۰/۵۹, ۰/۶۴	۰/۰۱, ۰/۰۹
WZD: Gu et al., 2013	۰/۸۷, ۱/۴۱	۱/۵۶, ۵۲/۸

همچنین الگوی مشابه REEs در افق‌های بوکسیتی با دولومیت خانه‌کت منشأ یکسان این افق‌ها را نشان می‌دهد (Zarasvandi et al., 2012).

نتیجه‌گیری

۱- کانی‌های اصلی تشکیل‌دهنده کانسار بوکسیت دوپلان دیاسپور، بوهمیت، کائولینیت، ناکریت و پیریت هستند. بافت‌های ائولیتی، پیزولیتی، پلئومورفیک، پان‌ایدیومورفیک، برشی و کلوفرمی مهم‌ترین بافت‌های موجود در این کانسار است و بر تشکیل درج‌زای این کانسار تأکید دارد.

۲- وجود قطعات هماتیت به‌عنوان هسته پیزویدها و ائویدها و همچنین قطعات تخریبی که با پوششی از اکسیدهای آهن و آلومینیم پوشیده شده‌اند، بیانگر دو شیوه انتقال به محیط رسوب‌گذاری است، از یک‌سو قطعات و ذرات بوکسیت به‌صورت تخریبی با پیمودن مسافت کمی وارد حفره‌های کارستی شده‌اند و از سوی دیگر، عناصر آهن، آلومینیم و سیلیسیم به‌صورت محلول شیمیایی حمل شده و ژل‌های کمپلکس را به‌وجود می‌آورند.

۳- الگوی مشابه REEs در افق‌های بوکسیتی با دولومیت خانه‌کت منشأ یکسان این افق‌ها را نشان می‌دهد. بیشترین غنی‌شدگی REEs در دو لایه بوکسیت غنی از آهن و بوکسیت رسی که نزدیک‌ترین بخش‌ها به سنگ بسترکربناتی (دولومیت خانه‌کت) هستند، دیده می‌شود، این غنی‌شدگی بیشتر در LREEs به‌ویژه Ce مشاهده می‌شود. این نوع الگوی غنی‌شدگی می‌تواند دلالت بر تشکیل برج‌زای هر دو نهشته بوکسیتی داشته باشد. همچنین تمرکز زیاد REEs در این افق‌ها نشان می‌دهد که مقدار عناصر خاکی کمیاب به سمت فرودیواره کربناتی افزایش یافته و از این نظر مشابه بوکسیت‌های کارستی است.

۴- با توجه به ضرایب همبستگی عناصر خاکی کمیاب با عناصر اصلی مشخص شد که این عناصر با P, Si و Fe همبستگی مثبت و قوی دارند که نشان می‌دهد تمرکز و توزیع REEs در افق‌های بوکسیتی مورد مطالعه توسط کانی‌های رسی، اکسیدهای آهن و کانی‌های ثانویه فسفات‌کنترل

بی‌هنجاری Ce برای لایه‌های غنی از آهن، بوکسیت غنی از مواد آلی و بوکسیت رسی مثبت است (جدول ۳) که نشان از وجود کانی‌های Ce دار در این افق‌ها است (Wang et al., 2010). این الگو نشان می‌دهد که عنصر Ce به صورت Ce^{+3} از لایه‌های بوکسیت ائولیتی و بوکسیت پیزولیتی آبشویی شده و در لایه‌های بوکسیت غنی از آهن و بوکسیت رسی که پایین‌ترین لایه‌های نهشته بوکسیتی هستند به صورت Ce^{+4} رسوب می‌کند. تفاوتی که در میزان Ce موجود در لایه‌های مختلف این نهشته دیده می‌شود، ناشی از شرایط متفاوت Eh و pH در واحدهای مختلف است (Gu et al., 2013). Ce بی‌هنجاری مثبتی در دو لایه بوکسیت غنی از آهن و بوکسیت رسی نشان می‌دهد. علت این بی‌هنجاری، فرایند جذب سطحی Ce محلول است. لیگاند حمل‌کننده Ce در این واحدهای بوکسیتی در زمان افزایش pH (ناشی از برخورد آب‌های اسیدی فرورو با سنگ بستر دولومیتی) پایداری خود را از دست می‌دهد. بنابراین این عنصر در لایه‌های نزدیک سنگ بستر (بوکسیت غنی از آهن و بوکسیت رسی) یک بی‌هنجاری مثبت نشان می‌دهد (Yu et al., 2014). به طور کلی طی فرایند تشکیل بوکسیت‌های کارستی بسیاری از عناصر کمیاب از بالای نیم‌رخ شسته و در پایین نیم‌رخ در بخش بالایی سنگ آهک فرودیواره (افق‌های بوکسیتی) جمع می‌شوند (Maksimovic and panto, 1991). بنابراین در هنگام هوازدگی در طول افق بوکسیتی شرایط قلیایی اما در سازند خانه‌کت و افق پیزولیتی شرایط اسیدی حاکم بوده است. به نظر می‌رسد بخش بالایی نیم‌رخ کارستی اسیدی بوده و به موجب آن عناصر کمیاب به‌طور انتخابی حل شده و در بخش ژرف‌تر نیم‌رخ (که یک محیط قلیایی است) رسوب می‌کند. بررسی زمین‌شیمی عناصر خاکی کمیاب کانسار دوپلان نشان می‌دهد طی فرایند بوکسیتی‌شدن هوازدگی منجر به تفریق LREE, HREE و Ce می‌شود. پارامترهای کنترل‌کننده توزیع REEs در این کانسار عبارتند از شرایط فیزیکوشیمیایی (Eh, pH) محیط شکل‌گیری بوکسیت‌ها، نوع لیگاند‌های حمل‌کننده REEs، وجود فازهای کانیایی حمل‌کننده REE از جمله کانی‌های رسی، کانی‌های فسفات‌ثانویه، اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن، کانی‌های حاوی K مانند مسکوویت.

for the present dynamics of the soil covers of the humid tropical regions", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, P.273-299.

Crinci, J. Jurkovic, I., 1990, "Rare earth elements in Triassic bauxites of Croatia", *Yugoslavi.Travaux.19*. P.239-248.

Dupre, B., Vivers. J., Dandurand, H., Polre, M., 1999, "Major and trace elements associated with colloids in organic-rich river waters: ultrafiltration of natural and spiked solutions", *Chemical Geology*, 160, P.63-80.

Esmaeile, D. Rahimpour-Bonab, H. Esna-Ashari, A. Kananian, A., 2010, "Petrography and Geochemistry of the Jajarm Karst Bauxite Ore Deposit, NE, IRAN: Implications for source Rock Material and ore Genesis", *Turkish Journal of Earth Science*, 19, P.1-17.

Gu, J., Huang, Z.L., Fan, H.P., Jin, Z.G., Yan, Z.F., Zhang, J.W., 2013, "Mineralogy, geochemistry, and genesis of lateritic bauxite deposits in the Wuchuan-Zheng'an-Dozheng area, northern Guizhou Province", *Journal of Geochemical Exploration* 130, P.44-59.

Li, Z.M., Zhao, J.M., Feng, H., Li, W., Jiao, Z.C., Yue, Zhao, J.M., Feng, H., Li, W., Jiao, Z.C., Yue, G.L., 2007, "First discovery of palaeo-weathering crust type REE deposit in Yushan area of Henan province and its significance", *Mineral Resource and Geology*, 21, P.117-180.

Li, Z., Din, J., Xu, J., Liao, C., Yin, F., Lu, T., Cheng, L., Li, J., 2013, "Discovery of the REE minerals in the Wulong-Nanchuan bauxite deposits, Chongqing, China: insights on conditions of formation and processes", *Journal of Geochemical Exploration*, 133, P.88-102.

Liu, X., Wang, Q., Feng, Y., Li, Z., Cai, S., 2013, "Genesis of the Guangou karstic bauxite deposit in western Henan", *Ore Geol. Rev.* 55, P.162-175.

Karadag, M.M., Küpeli, Ş., Arýk, F., Ahmet, A., Veysel, Z., Döyen, A., 2009, "Rare earth element (REE) geochemistry and genetic implications of the Mortaş bauxite deposit (Seydişehir/Konya-Southern Turkey)", *Chemie der Erde*, 69, P.143-159.

Maksimovic, Z., Pantó, G., 1991, "Contribution to the geochemistry of the rare earth elements in the karst-bauxite deposits of Yugoslavia and Greece", *Geoderma*, 51, P.93-109.

Maksimović Z., 2010, "Genesis of Mediterranean karstic bauxites and karstic nickel deposits", *Bulletin: Classe des sciences mathématiques et naturelles-Sciences naturelles*, 140, P.1-27.

Mameli, P., Mongelli, G., Oggiano, G., 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", *Int. J. Earth Sci.* 96, P.887902.

Mongelli, G., 2002, "Growth of hematite and boehmite in concretions from ancient Karst bauxite: clue for climate", *Catena*, 50, P.43-51.

Mordberg, L.E., Stanley, C.J., Germann, K., 2000, "Rare earth element anomalies in crandallite group minerals from the Schugorsk bauxite deposit, Timan, Russia", *European Journal of Mineralogy*, 12, P.1229-1243.

می‌شود.

۵- در طی هوازدگی در طول افق بوکسیتی، شرایط قلیایی اما در سازند خانه‌کت و افق پیرولیتی شرایط اسیدی حاکم بوده است. به نظر می‌رسد بخش بالایی نیمرخ کارستی اسیدی بوده و به موجب آن عناصر کمیاب به‌طور انتخابی حل شده و در بخش ژرف‌تر نیمرخ (که یک محیط قلیایی است) رسوب می‌کند.

۶- مهم‌ترین پارامترهای کنترل‌کننده توزیع REEs شرایط فیزیکوشیمیایی، (Eh, pH) محیط شکل‌گیری بوکسیت‌ها، نوع لیگاندهای حمل‌کننده REEs، وجود فازهای کانیایی حمل‌کننده REE از جمله کانی‌های رسی، کانی‌های فسفاتی ثانویه، اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن، کانی‌های حاوی K مسکوپیت است.

تقدیر و تشکر

نویسندگان از حمایت‌های کمیته تحقیقات دانشگاه شیراز جهت انجام این پژوهش تشکر می‌کنند. همچنین نگارندگان از نظرات و پیشنهادات ارزشمند داوران گرامی کمال سپاسگزاری را دارند.

مراجع

ادریس ج. خلیلی م. باقری، ه. ۱۳۸۷، "بررسی پتروگرافی و سنگ‌شناسی بوکسیت‌های معدن شهید نیلچیان (دوبلان)" شانزدهمین همایش انجمن بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران، رشت، دانشگاه گیلان، ۷ صفحه.

احسان بخش م، ح.، ۱۳۷۱، "نقشه زمین‌شناسی ۱/۱۰۰۰۰۰ اردل" سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور.

خدادادی م.، ۱۳۹۲، "کانی‌شناسی، زمین‌شیمی و خاستگاه کانسار بوکسیت دوبلان، چهارمحال و بختیاری" پایان‌نامه کارشناسی ارشد- دانشگاه شیراز، ۱۶۹ صفحه.

شرکت ملی فولاد ایران، ۱۳۵۱، "طرح بهره‌برداری معدن بوکسیت شهید نیلچیان (دوبلان)" شرکت تهیه‌ی مواد غیرفلزی اصفهان، ۴۰ صفحه.

Aburt, D. Stille, P. Probst, A., 2001, "REE fractionation during granite and removal by waters and suspended loads: Sr, Nd isotopic evidence", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, P.387-406.

Bardossy, G., 1982, "Karst bauxite. Bauxite Deposits on carbonates Rocks", *Developments in Economic Geology* 14, P.441.

Baskar S, R. and Kaushik, R., 2003, "Role of Micro organisms in the Konkan-Goa laterite formations", *Current Science*, 85, P.129-1134.

Boulangé, B. and Colin, F., 1994, "Rare earth element mobility during conversion of nepheline syenite into lateritic bauxite at Passa Quatro, Minas Gerais, Brazil", *Applied Geochemistry*, 9, P.701-711.

Braun, J.J., Viers, J., Dupré, B., Polve, M., Ndam, J., Muller, J.P., 1998, "Solid/liquid REE fractionation in the lateritic system of Goyoum, East Cameroon: the implication

- Öztürk, H., Hein, J.R., Hanilçi, N., 2002,** "Genesis of the Doğnkuzu and MortaşBauxite Deposits, Taurides, Turkey: separation of Al, Fe, and Mn and implications for passive margin metallogeny", *Economic Geology*, 97, P.1063-1077.
- Patino, L.C., Velbel, M.A., Price, J.R., Wade, J.A., 2003,** "Trace element mobility during spheroidal weathering of basalts and andesites in Hawaii and Guatemala", *Chemical Geology*, 202, P.343-364.
- Quinn, K.A., Byrne, R.H., Schijf, J., 2006,** "Sorptions of yttrium and rare earth elements by amorphous ferric hydroxide: influence of pH and ionic strength", *Mar. Chem.* 99, P.128-150.
- Roy, P.D., 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*, 67, P.55-68.
- Steinmann, M., Stille, P., 2006,** "Rare earth element transport and fractionation in small streams of a mixed basaltic-granitic catchment basin (Massif Central, France)", *Journal of Geochemical Exploration*, 88, P.336-340.
- Taunton, A.E. Welch, S.A. Banfield, J.F., 2000,** "Microbial controls on phosphate and lanthanide distributions during granite weathering and soil formation", *Chemical Geology*, 169, P.371-382.
- Taylor S. R., McLennan S.M., 1985,** "The continental crust: its composition and evolution", *Blackwell, Oxford*, P.220.
- Wang, Q., Deng, J., Liu, X., Zhang, Q., Sun, S., Jiang, C., Zhou, F., 2010,** "Discovery of the REE minerals and its geological significance in the Quyang bauxite deposit, West Guangxi, China", *Journal of Asian Earth Sciences*, 39, P.701-712.
- Wang, X., Jiao, Y., Du, Y., Ling, W., Wu, L., Cui, T., Zhou, Q., Jin, Z., Lei, Z., Weng, S., 2013,** "REE mobility and Ce anomaly in bauxite deposit of WZD area, Northern Guizhou", *Journal of Geochemical Exploration*, 133, P.103-117.
- Yang, J.C., Wang, F.L., Li, D.S., Fei, Y.C., Wang, L., 2004,** "Investigation on occurrence and trend of rare and rare-earth elements associated in bauxite", *Mining and Metallurgy* 13, P.89-92.
- Zarasvandi, A., Carranza, E.J.M., Salamab Ellahi, S., 2012,** "Geological, geochemical, and mineralogical characteristics of the Mandan and Deh-now bauxite deposits, Zagros Fold Belt", *Ore Geology review*, 48, P.125-138.
- Zhang, C., Xiao, L.S., 2005,** "Feasibility study of direct extraction of rare earth from bauxite in a mine", *Rare Metals and Cemented Carbides*, 33, P.8-10.
- Yu, W., Ruihu, W., Qilian, Z., Yuansheng, D., Yue, C., Yuping, L., 2014,** "Mineralogical and geochemical evolution of the Fusui bauxite deposit in Guangxi, South China: From the original Permian orebody to a Quaternary Salento-type deposit", *Journal of Geochemical Exploration* 146, P.75-88.

Archive

