

سال بیست و هفتم، شمارهٔ دوم، تابستان ۹۸، از صفحهٔ ۲۹۵ تا ۳۰۶



کانیشناسی و زمینشیمی عناصر خاکی نادر نهشته بوکسیت زرجسو، جنوب غرب رامسر، شمال ایران

محمود قاسمی^۱، علی عابدینی^{*۱}، علی اصغر کلاگری^۲

۱ – گروه زمین شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران ۲ – گروه علوم زمین، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران (دریافت مقاله: ۹۷/۲/۱۷، نسخه نهایی: ۹۷/۶/۷)

چکیده: نهشته بوکسیت زرجسو (جنوبغرب رامسر، استان مازندارن، شمال ایران) به صورت لایهها و یا عدسیهای گسسته چینهسان در طول مرز بین سنگهای کربناتی سازند الیکا (تریاس) و شیلها و ماسهسنگهای سازند شمشک (ژوراسیک پیشین) گسترش یافته است. دیاسپور، کائولینیت، هماتیت، آناتاز و روتیل فازهای کانیایی اصلی در این کانسنگها هستند. از نظر بافتی، کانسنگهای بوکسیتی شامل بافتهای آواری، دانهمدور و برشی هستند که اغلب با بعضی شکلهای سختدانهای، اووئیدی و پیزوئیدی محدود ممراه هستند. غلظت عناصر خاکی نادر (REE) در کانسنگها در یک نیمرخ انتخابی از نهشته در گستره ۲۴۸٬۱۰۰ گرم در تن و نسبت بیهنجاریهای *Eu/Eu و *Ce/Ce به ترتیب در گستره ۲۰۱۴–۱۶/۰ و ۲۵/۱–۶۴/۹۷ در سی ها نشان دادند که تغییر مقادیر این پارامترها توسط درجه روبش هماتیت کنترل شده است. از محاسبه تغییرات جرم عناصر و بررسی روند تغییرات نسبتهای عنصری در یک نیمرخ انتخابی از این نهشته آشکار شد که توزیع REEها در کانسنگها تابعی از عواملی چون تغییر Hq محلولهای کانسنگساز، حضور سنگ بستر کربناتی به عنوان یک بافر فعال، رسوبگذاری همزمان با اکسیدهای فازی و تشییت در فازهای کانسنگساز، حضور سنگ بستر کربناتی به عنوان یک بافر فعال، رسوبگذاری همزمان با اکسیدهای فلزی و تشییت در فازهای کانیایی نوشکل است. ضرایب همبستگی بین عناصر پیشنهاد میکنند که کانیهایی مانند هماتیت و فسفاتهای ثانویه میزبانهای احتمالی لانتانیدها در کانسنگهای مورد بررسی هستند.

واژههای کلیدی: بوکسیت؛ عناصر خاکی نادر؛ کانیهای میزبان؛ زرجسو؛ ایران.

مقدمه

بوکسیت یک ماده معدنی رسوبی غنی از مواد آلیتی است که در نتیجه هوازدگی سنگهای مختلف در شرایط آب و هوایی گرم و یا نیمه گرم با میزان بارش بیش از ۱۸۰۰ میلیمتر در سال و دمای حدود ۲۵ درجه سانتی گراد، با توجه به ریخت-شناسی و زهکشی مناسب تشکیل میشود [۱]. طی سالهای اخیر، پژوهشهای متعددی بر سیماهای کانی شناسی [۲، ۳] و زمین شیمیایی عناصر خاکی نادر [۴، ۵] ذخایر بوکسیتی در مناطق مختلف دنیا انجام شده است. نتایج این پژوهشها نشان

داده است که بررسی تحرک و توزیع عناصر خاکی نادر [۶، ۷] و نقش کنترلی کانیها در تثبیت لانتانیدها [۸، ۹] از موضوعات بسیار مهم برای بررسیهای زمینشیمیایی کانسارهای بوکسیتی هستند.

نهشتههای بوکسیتی در ایران بخشی از کمربند بوکسیت کارستی ایرانو- هیمالیا به شمار میروند [۲]. این نهشتهها در ایران از نظر توزیع جغرافیایی به چهار ناحیه (۱) شمال غرب ایران، (۲) سلسله جبال البرز، (۳) فلات ایران مرکزی و (۴) ارتفاعات زاگرس و از نظر زمانی به پنج مقطع زمانی (۱)

*نویسنده مسئول، تلفن: ۳۱۹۴۲۱۳۴ (۰۴۴)، نمابر: ۳۲۷۷۶۷۰۹ (۰۴۴)، پست الکترونیکی: abedini2020@yahoo.com

پرمین، (۲) پرمو- تریاس، (۳) تریاس، (۴) تریاس- ژوراسیک و (۵) کرتاسه میانی (تورونین- سانتونین) محدود می شوند [۲].

در شمال ایران، به ویژه در استان مازندران پتانسیلهای خوبی از کانسنگهای بوکسیتی کارستی شناسایی شده است. بخش قابل ملاحظهای از این کانسنگها در مرز بین سنگهای کربناتی سازند الیکا (تریاس) و شیلها و ماسهسنگهای سازند شمشک (ژوراسیک پیشین) گسترش یافتهاند [۱۰].

نهشته زرجسو یکی از نهشتههای بوکسیتی معمولی به سن تریاس- ژوراسیک است که کانسنگهای آن به شکل لایهها و عدسیهای گسسته چینهسان در بین سنگهای کربناتی سازند الیکا و شیلها و ماسهسنگهای سازند شمشک محصور شدهاند. این نهشته، در فاصله ۱۱۰ کیلومتری جنوب غربی رامسر در استان مازندران واقع است. باوجود بررسیهای جامع بر بسیاری از ذخایر بوکسیتی تریاس-ژوراسیک در ایران، تاکنون سیماهای از ذخایر بوکسیتی تریاس-ژوراسیک در ایران، تاکنون سیماهای انیشناسی و زمینشیمی عناصر خاکی نادر کانسنگهای این نهشته بررسی نشده است. در این پژوهش نقش کنترلی کانی-نهشته بررسی نشده است. در این پژوهش نقش کنترلی کانی-نها و عوامل زمینشیمیایی موثر در توزیع و تحرک عناصر خاکی نادر و دلایل رخداد بیهنجاریهای Bu و SC در کانسنگهای نهشته بوکسیت زرجسو به طور جامع بررسی می-شود.

روش بررسی

برای انجام این پژوهش، پس از چندین مرحله پیمایش صحرایی، نیمرخی از یکی از عدسیهای بوکسیتی به ضخامت ۱۹ متر انتخاب شد و تعداد ۱۱ نمونه از کانسنگها بر حسب تغییرات در ویژگیهای فیزیکی به ویژه رنگ با فواصل ۱٫۵ تا ۱٫۵ متر نمونه گیری گردیدند. ویژگیهای میکروسکوپی این ۱۱ نمونه کانسنگی به ویژه بافت آنها با تهیه مقاطع نازک- صیقلی و بررسی آنها توسط میکروسکوپ دوکاره تعیین شدند. افزون بر این، فازهای کانیایی در ۸ نمونه از کانسنگهای نیمرخ مورد بررسی به روش پراش پرتو ایکس (XRD) توسط پراشسنج اینل (مدل ۲۰۰۰) ساخت کشور فرانسه با پرتوی CuKα در اینل (مدل ۲۰۰۰) ساخت کشور فرانسه با پرتوی شناسی و اینل ولت و ۳۰ میلی آمپر در سازمان زمین شناسی و

برخی از عناصر جزئی به همراه لانتانیدها در هر ۱۱ کانسنگ بوکسیتی جمعآوری شده از نیمرخ مورد بررسی، به ترتیب با استفاده از طیفسنجی انتشار اتمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-AES) با کد تجزیهای ME-ICP06 و طیفسنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-MS) با کد تجزیهای محرمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-MS) با کد تجزیهای مات ME-MS81 در آزمایشگاه شرکت ALS Chemex کشور کانادا اندازه گیری شدند. در اندازه گیری مقادیر عناصر حدود کانادا اندازه گیری شدند. در اندازه گیری مقادیر عناصر حدود رقیق شد. گستره آشکارسازی عناصر اصلی (به صورت اکسید) مرب و ۱ گرم در تن بوده است. عناصر خاکی نادر نیز در منطقه آشکارسازی بین ۱۰٫۰ تا ۱٫۵ گرم در تن اندازه گیری شدهاند. پس از گرمادهی در ۲۰۰۰⁰ به مدت یک ساعت در آزمایشگاه یاد شده تعیین شدند.

زمينشناسى

منطقه زرجسو بر اساس تقسیمات پهنههای زمینساختی ایران بخشی از پهنه ساختاری گرگان- رشت محسوب میشود (شکل ۱) [۱۱]. سنگهای پالئوزوییک پسین در منطقه زرجسو به عنوان قديمي ترين واحدهاي سنگي رخنمون يافته، شامل سازندهای مبارک (کربونیفر)، دورود (پرمین پیشین)، و روته (پرمین پسین) هستند (شکل ۲). سازند مبارک از نظر سنگ-شناسی، از سنگ آهکهای خاکستری تیره تا سیاه رنگ با لایهبندی نازک تا تودهای تشکیل شده است. این سنگ آهکها شامل رخسارههای بیومیکرواسپارایت، بیواسپارایت و زیست آواری هستند. سازند دورود شامل شیلها و ماسهسنگهای قرمز تا خاکستری رنگ بوده و دارای میان لایههایی از سنگ آهکهای ضخیم لایه است. مرز زیرین سازند دورود با سنگ آهکهای سازند مبارک گسله است. توالی رسوبی در این منطقه با تشكيلات سنگی وابسته به مزوزوييک شامل سازند دولوميتی الیکا (تریاس)، سازند لای سنگی، شیلی و ماسه سنگی شمشک (ژوراسیک)، سازند آهکی تیزکوه (کرتاسه) و سنگهای آتشفشانی (بازانیت) کرتاسه ادامه یافتهاند (شکل ۲) [۱۲].



شکل ۱ جایگاه منطقه زرجسو در نقشه پهنههای زمینساختی ایران [۱۳].



قابل تشخیص است (شکل ۴). کانسنگهای کرم مایل به خاکستری حالت ترد و شکننده دارند و سطح شکست صدفی از مهمترین ویژگیهای فیزیکی آنهاست. کانسنگهای قهوهای مایل به قرمز و قرمز رنگ حالت تودهای دارند و شکلهای نواری و پیزولیتی فراوان در آنها دیده میشود. لیمونیتزایی در سطح کانسنگهای صورتی مایل به قرمز و وجود شکلهای اووئیدی و گرهکی در سطح کانسنگهای قرمز و قرمز قهوهای، تغییرات شدید رنگ در سطح کانسنگهای قرمز به دلیل تاثیر فرآیندهای اکسایش برونزاد و وجود آثاری از دارینههای منگنز در سطح کانسنگهای کرم مایل به خاکستری و خاکستری از مهمترین ویژگیهای زمینشناسی نیمرخ مورد بررسی هستند. بازدیدهای صحرایی نشان میدهند که در مرز بین سازندهای الیکا و شمشک رخنمونهای متعددی از کانسنگ-های بوکسیتی وجود دارد (شکل ۳). این کانسنگها به صورت لایهها و عدسیهای گسسته چینهسان روی سنگهای دولومیتی سازند الیکا گسترش یافتهاند. روند کلی گسترش آنها شرقی- غربی است و در کل ضخامتی متغیر از ۲۵٫۵ تا ۲۰ متر دارند. با توجه به مشاهدات صحرایی و تغییر در ویژگیهای فیزیکی چون رنگ در یک نیمرخ انتخابی از یک عدسی-وکسیتی به ترتیب از پایین به بالا کانسنگهایی به رنگ (۱) قهوهای مایل به قرمز، (۲) قرمز، (۳) صورتی، (۴) صورتی مایل



شکل ۳ دورنمایی از افق بوکسیتی مورد بررسی در مرز بین سازند الیکا و شمشک. (دید به سمت جنوب).



شکل ۴ نیمرخ مورد بررسی از نهشته بوکسیت زرجسو که محل نمونههای برداشت شده برای بررسیهای کانیشناسی و زمینشیمیایی در آن با دایرههای توپر نشان داده شده است، به همراه روند تغییرات اکسیدهای آلومینیوم، آهن و سیلیسیوم در نیمرخ مورد بررسی است.

نتايج و بحث

سنگنگاری و کانیشناسی

بررسیهای سنگنگاری نشان میدهند که کانسنگهای نیمرخ مورد بررسی دربردارنده شکلهای کرهسان، آواری (قطعات تخریبی) سختدانهای و دانه مدور هستند (شکلهای ۵ الف تا ت). توزیع این اجزای بافت ساز موجب تشکیل بافتهای شاخص آواری، دانهمدور و برشی در کانسنگها شدهاند. از مهمترین ویژگیهای میکروسکوپی کانسنگهای مورد بررسی توزیع محدود شکلهای اووئیدی و پیزوئیدی در یک زمینه ریزدانه است. وجود بافتهای یاد شده بیانگر نابرجازا تشکیل شدن نهشته بوکسیت زرجسو است [۱۳].

طیفهای XRD نشان میدهند که نهشته بوکسیت زرجسو دارای کانیشناسی به نسبت سادهای بوده و از کانیهای دیاسپور، هماتیت، کائولینیت و آناتاز در مقادیر سنگساز تشکیل شده است (شکل ۶). از نکات قابل توجه در کانی-شناسی کانسنگهای این نهشته میتوان به فزونی کائولینیت نسبت به دیاسپور اشاره نمود. این فزونی آشکارا نشان میدهد که این نهشته از نظر درجه تکامل کانیایی به مرحله تشکیل رسهای بوکسیتی رسیده است. افزون بر این، حضور فازهای سیلیکاتی فراوان (کائولینیت) در کانسنگها آشکار میکند که این نهشته از نظر تکوینی نارس بوده و طی تکامل خود از رهکشی خوبی برخوردار نبوده است.

توزیع عناصر اصلی، نوع کانسنگ و شدت لاتریتزایی

نتایج تجزیههای شیمیایی عناصر اصلی در جدول ۱ ارائه شده است. بر اساس این نتایج، Al₂O₃ (۴۴٬۳۳ – ۱۸٬۵۵ درصد وزنی)، ۳/۶۵-۴۹/۷۴) Fe₂O₃ درصد وزنیے)، SiO₂ (را ۹۱) درصد وزنیے) درصد وزنی) و TiO2 (۲٬۳۸–۳٬۶۱ درصد وزنی) فراوان ترین اکسیدهای تشکیل دهنده کانسنگها هستند. سایر اکسیدها ش____اها BaO ،SrO ،Cr₂O₃ ،K₂O ،Na₂O ،MgO ،CaO ش____ و P_2O_5 و MnO و P_2O_5 در مقادیر کم حضور دارند و در مجموع MnO۲٬۴۵ درصد وزنی کانسنگهای بوکسیتی را تشکیل میدهند. روند تغییرات مقادیر SiO2 و Al₂O3 در نیمرخ مورد بررسی با نزدیک شدن به سنگ بستر کربناتی کاهشی و روند تغییرات مقدار Fe₂O₃ به سمت سنگ بستر کربناتی افزایشی است (شكل ۴). استفاده از نمودار سه متغيره SiO₂ -Al₂O₃-Fe₂O₃ [۱۴] نشان میدهد که کانسنگهای نهشته زرجسو ترکیبی در گستره فریت، لاتریت، بوکسیت کائولینیتی و کائولینیت بوکسیتی دارند (شکل ۷ الف). همچنین، رسم مقادیر اکسیدهای اصلی در نمودار سه متغیره SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃ [۱۵] نشان میدهد که نهشته مورد بررسی طی تکوین دستخوش شرایط لاتریتزایی متوسط و قوی شده به طوریکه طی گذر نهشته از شرایط لاتریتزایی متوسط به شرایط لاتریتزایی قوی جدایش Fe از Al و غنی شدگی نسبی Fe رخ داده است (شکل ۷ب).



شکل ۵ تصاویر میکروسکوپی از شکلهای کرهسان (الف)، آواری (قطعات تخریبی) (ب)، سختدانهای (پ)، و دانه مدور (ت) در کانسنگهای بوکسیتی. همه تصاویر در نور قطبیده متقاطع (XPL) تهیه شدهاند.



رخ مورد بررسی.	کسیتے نیم	کانسنگهای بو	الگوهای XRD '	شکل ۶
----------------	-----------	--------------	---------------	-------

I	جدول ۱ نتایج تجزیههای شیمیایی کانسنگهای بوکسیتی نیمرخ مورد بررسی از نهشته زرجسو به روش ICP-AES و ICP-MS												
		Zs-01	Zs-02	Zs-03	Zs-04	Zs-05	Zs-06	Zs-07	Zs-08	Zs-09	Zs-10	Zs-11	
	SiO_2 (wt%)	۳۸,۴۱	ፕሊኖፕ	16.91	۴۰ ۸۳	٣٠,٢٢	17717	18.00	54,50	71.77	11.04	18.57	l

	ZS-01	ZS-02	ZS-05	ZS-04	ZS-05	ZS-00	ZS-07	ZS-08	ZS-09	ZS-10	Z8-11
SiO ₂ (wt%)	۳۸,۴۱	۳۸,۳۲	40,91	۴۰,۸۳	8.71	۲۸٬۱۱	28,00	24,70	51,55	11,04	۱۸,۳۲
Al ₂ O ₃	44,88	FT,FF	377,41	34,11	77,77	۲۱,۸۲	19,44	19,81	19,77	۱۸,۵۵	19,84
Fe ₂ O ₃	۴,۳۱	۳,۶۵	۵,۷۴	۱۰٬۸۱	30/14	۳۵٬۸۸	89,94	47,10	49,84	۴۸,۵۱	49,74
CaO	•,14	•/19	• , ٣٣	11/٠	•/17	٠٫١٨	۲۱,۰	•,1Y	•/1٨	•,19	•,٢٣
MgO	٠,٢٢	• ۲٫٠	۰,۱۸	• ۲٫۰	•/14	۰,۱۸	.14	۰/۱۸	•/1٣	• 18	•/17
Na ₂ O	•/19	•,18	•/1٣	• ۲٫۰	•/18	٠٫٧٩	.14	•/17	•/11	•/17	•,•٧
K ₂ O	1,54	۱,۲۸	1,18	۶.۱	• 8•	•,91	۰٬۵۳	. 49	. 41	• ,٣۶	٥٦.٠
TiO ₂	۳,۶۱	۳٬۵۱	٣,٢٢	5,47	5,84	۲,9۵	۲,۳۸	۲,۵۹	5,74	۲,۵۶	5,40
Cr_2O_3	۰,۰۳	• /• ٢	• /• ٢	• /• ٣	۰٬۰۵	• • • •	• • • 9	• • • •	• • • •	• ,• Y	• /• A
SrO	• ,• ٢	• ,• ٢	• .• ٢	• ,• ٢	• ,• ٣	• ,• ٢	• .• ٢	• ,• ٣		• ,• ٢	• • • •
BaO	۰,۰۳	• ,• ٢	• .• ٣	• ,• ٢	• ,• ٢	• ,• ٢	• .• ٣	• ,• ٢	• • • ٣	• ,• ٢	• • • •
MnO	• /• ۴		• /• A	• • • •	۰,۰۹	• /• Y	• /• ٣		• • • •	• • 8	
P_2O_5	• /1٣	• 11	٠,٠٩	.14	٠,٢١	• , ٣٣	• / 19	• ,٢٣	• , ٢١	• , ٣ ١	• ,٢٢
LOI	٧,١۵	٨,٩٧	1.08	λ,λγ	٨,٢١	A,YA	1.77	٩٦٠	9,70	1.81	٨٫٨١
مجموع	٩٩/٩٨	99/98	۹۹ _/ ۸۷	99/98	99,90	99,99	99/99	99/99	٩٩/٩٨	99/98	99/99
Y (ppm)	45.1.	41,00	41,80	57,80	۵۵,۳۰	51,40	59,80	۶۵٬۱۰	۶۲٫۳۰	۵۸,۷۰	۶١,٩٠
Zr	895	41.	۳۵۲	4.1	۳۱۰	۳۳۵	۲۸۵	۳۰۷	۳۲۳	۲۹۹	590
La (ppm)	۴۵/۲۰	۳۸٬۷۰	۳۵/۱۰	34/20	٧٠٫٣٠	۶٨,٧٠	80/F.	۶۲/۳۰	۶۴,۷۰	۶٨,٢٠	54,7.
Ce	۵۸,۴۰	۴٨,۶۰	54,80	۶٨,٢٠	180,80	107,80	147,80	۱۵۵٬۵۰	104,000	105/4.	1987,50
Pr	٩,٢۵	۶,۵۵	۵/۹۲	٩,۶١	14,21	۱۱٬۰۵	18,98	18,86	15,08	15,80	17,04
Nd	۳۸/۶۰	47,80	۲٧,۶۰	47/4.	۵۴٬۸۰	84,80	۵۲/۳۰	۵۰٬۳۰	49,70	۴٨,۶۰	49,0.
Sm	٨,٩٣	8,88	۵٬۴۳	$A_{/}AA$	1.78	18,49	1.88	1.81	11/44	17,99	14.01
Eu	۲,۳۴	1,79	1,88	۲/۱۷	۳٬۰۸	۴,۱۰	۳٬۱۸	۳/۳۰	4.07	۴,۷۳	۵٫۵۶
Gd	٧,٠٨	۵/۲۱	۵٫۷۳	۷٬۲۵	٩/٩٨	11,88	1.181	۱۱٫۸۳	14/14	18,0.	۱۹٬۰۷
Tb	• /٧٢	٠,٨٧	• /YA	1/17	1,40	٣/٢٧	۱٬۵۱	1,80	1,44	1,40	1,07
Dy	۶,۷۸	۷,۱۸	۵,۳۱	٨,٠۶	۷٫۵۵	۷٬۰۶	٨,٢۶	9,79	A,VY	۷,۳۶	٧,۶٠
Но	۰,۹۵	۰,۹۳	۱٬۰۵	۱/۵۵	1,49	۲/۱۵	۱٬۵۰	۱,۵۲	۱,۶۸	۱,۷۴	1/91
Er	4/91	4,31	٣,٠٢	8,18	۵	۳٬۸۶	۴,۵۴	۴,۳۰	4,87	۴,۵۴	۴,۲۰
Tm	· ,۵۴	• ,49	۰,۵۲	۰,۵۳	• ,97	• ,47	۵۵٬۰	۰,۵۲	• ,49	٠۶٠	• ,97
Yb	۳/Υ٨	٣/٩٨	۳/۳۲	۳٬۰۷	۳٬۷۰	۵٬۳۰	٣/٩٢	4,.9	4,79	۴٬۵۰	۴٫۸۳
Lu	• ۵۴	• ,49	· / ۴۸	• ,40	۵۵٫۰	• , ۵ •	۰٬۵۶	٠،۵٩	•, Δ Υ	۵۵, ۰	۰٬۵۰



شکل ۷ جایگاه نمونههای مورد بررسی در (الف) نمودار سه متغیره SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃ [۱۴] که بر اساس آن فریت، لاتریت، بوکسیت کائولینیتی و کائولینیت بوکسیتی چهار نوع کانسنگ حاضر در نهشته بوکسیت زرجسو هستند و (ب) نمودار سه متغیره SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃ [۱۵] که نشان از شدت لاتریتزایی متوسط تا قوی طی تکوین کانسنگها دارد.

الگوی توزیع REEها در کانسنگها و دلایل عنصری

مقایر REEها در کانسنگهای بوکسیتی در جدول ۱ ارائه شده است. بر اساس این نتایج، مقدار REEها در کانسنگها در گستره ۱۴۹٬۹۷ تا ۳۴۸٬۱۰ ppm متغیر است. در این بین، گستره تغییرات عناصر خاکی نادر سبک (LREE_{La-Gd}) شدید (TT۹٬۷۶–۳۱۳٬۹۱ و برای عناصر خاکی نادر سنگین (HREE_{Tb-Lu}) ضعیف (HREE ۲۰٬۲۶ –۲۰٬۲۱) است (جدول ۲). الگوی توزیع REEهای بهنجار شده به کندریت [۱۶] برای

کانسنگها (شکل ۸ الف) نشان از غنی شدگی LREEs_{La-Gd} و HREEs_{Tb-La}ها نسبت به کندریت دارد. براساس این الگو، میزان غنی شدگی LREEs_{La-Gd}ها نسبت به HREs_{Tb-Lu}ها بسیار شدیدتر است. برای کانسنگها طی بهنجار کردن مقادیر لانتانیدها نسبتبه ترکیب متوسط سنگهای پوسته قارهای بالایی (UCC) [۱۷] الگوهای مشابهی دیده می شود (شکل ۸ ب).

	Zs-01	Zs-02	Zs-03	Zs-04	Zs-05	Zs-06	Zs-07	Zs-08	Zs-09	Zs-10	Zs-11
Eu/Eu*	۰,٩٠	٠٫٨٩	۰٫۷۵	۰٬۸۳	٠,٩١	۱,۰۰	٠٫٩١	۰٬۹۰	۰,۹۵	•,٩٩	1,.4
Ce/Ce*	• 54	• 88	٠,٨٢	۰,۸۷	۰,۹۵	1,19	۶-۱	1,55	1,19	1,14	١,٢٨
La/Y	۱٬۰۵	•,٩٣	• ,٧٢	69،	1,77	١٣١	۱,۱۰	۰,۹۶	1,.4	1,18	1,.4
REELa-Lu	۱۸۸,۰۲	۱۶۸٬۵	149,97	194,77	819,88	۳۴۸,۱۰	۳۱۹٬۲۵	879,14	887,VX	886,91	848,77
LREE _{La-Eu}	185,05	144,80	189,48	188,88	22,927	۳۱۳,۹۱	۲۸۷٬۸۰	590,80	۲۹۷,۰۵	499, 8 7	۳۰۶٬۰۱
HREE _{Gd-Lu}	۲۵٫۳۰	۲۳٬۹۰	٢٠,٢١	۲۸,۲۶	٣٠,٣١	86,19	51,40	۳۳٫۷۹	۳۵٫۷۳	۳۷,۲۴	40,79
(La/Yb) _N	٨,٠٨	۶٬۵۷	٧/١۴	٧٫۵٣	17,84	٨,٧۶	11/24	۱۰,۲۹	۱۰/۱۹	1.74	۸٬۹۸
(LREE/HREE) _N	٣,۶١	۳,۴۰	8,81	۳٫۳۱	۵٬۳۶	۵,1۶	0,14	4,91	4,87	۴,۵۲	4,77

گهای بوکسیت زرجسو	Eu و Ce در کانسنگ	و مقادیر بی هنجاری	جدول ۲ نسبتهای عنصری
-------------------	-------------------	--------------------	-----------------------------



شکل ۸ الگوی توزیع عناصر خاکی نادر بهنجار شده به الف) کندریت [۱۶] و ب) متوسط پوسته قارهای بالایی (UCC) [۱۷] (ب) برای نمونههای بوکسیت زرجسو.

بررسی های انجام شده بر ذخایر بوکسیتی دنیا نشان داده است که مقادیر نسبتهای (La/Yb) و (La/YEE) (LREE/HREE) در کانسنگهای بوکسیتی با بالا رفتن pH محیط تشکیل افزایش می یابد [۱۸]. از طرفی، نسبت La/Y نیز به عنوان یک شاخص زمین شیمیایی مناسب برای تعیین مقدار pH محیط تشکیل بوکسیتها معرفی شده است. مقادیر کمتر و بیشتر از ۱ برای این نسبت به ترتیب اشاره به محیط تشکیل اسیدی و قلیایی برای کانسنگهای بوکسیتی دارد [۱۹]. گستره تغییرات مقادیر La/Y)، (LREE/HREE)، (La/Yb) و La/Y) و های نهشته زرجسو در جدول ۲ ارائه شده است. بر اساس این دادهها، نسبتهای (La/Yb) و (LREE/HREE) در نیمرخ بوکسیتی مورد بررسی به ترتیب در گستره ۶٬۵۷ تـا ۱۲٬۸۴ و ۳/۳۱ تا ۵/۱۴ در تغییر است. این مقادیر در نیمرخ مورد بررسی به صورت ناموزونی روندهای صعودی و یا نزولی نشان میدهند (جدول ۲). این رفتار غیر عادی در ذخایر بوکسیتی دیده می-شود که طی تشکیل و گسترش خود با نوسانات شدید سطح سفره آبهای زیررمینی همراه شدهاند [۶]. از آنجاکه تغییرات نسبتهای یاد شده وابسته به pH محیط تشکیل است، از این رو طی بالا آمدن سطح سفرہ آبھای زیرزمینی به واسطه انحلال سنگهای بستر کربناتی الیکا مقدار pH محلولهای مسؤول هوازدگی افزایش یافته و شرایط برای تهنشست LREEها فراهم شده است. به نظر می رسد که ترسیب LREEها و تشکیل همبافتهای یایدار HREE سبب افزایش نسبتهای La/Yb)_N و LREE/HREE) در کانسنگها

شدہ است. از سوی دیگر، افت سطح سفرہ آبھای زیرزمینے سبب افزایش زمان واکنش آبهای جوی فروروی اسیدی با کانسنگها و موجب شستشوی بخشی LREEها شده است. شرايط اسيدي آبهاي جوى فرورو مي تواند به واسطه انحلال اسید کربنیک و اسید هومیک و یا به دلیل شستشوی کانیهای سولفیدی سنگهای پوشش نهشته (شیلها) فراهم شود. شستشوی بخشی LREEها سبب کاهش مقادیر نسبتهای LREE/HREE)N در کانسنگهای مورد بررسی شده است. با توجه به مطالب بیان شده به نظر می رسد که طی تشکیل نهشته بوكسيت زرجسو به دليل نوسانات شديد سطح سفره آبهای زیرزمینی، شرایط لازم برای جدایش LREEها از HREEها در نیمرخ مورد بررسی به صورت ناموزون فراهم شده است. تغییرات نسبت La/Y نیز به نوبه خود نقش مهم تغییرات pH محلولهای هوازده کننده در تمرکز REEها در کانسنگ-های بوکسیتی را آشکار میکند. محاسبات انجام شده نشان میدهد که نسبت La/Y در کانسنگها در گستره ۰٫۶۵ تا ۱٬۳۱ متغیر است (جدول ۲). تغییرات این نسبت نیز در نیم رخ م____رد بررس____ مانن___د نس_بته___ای (La/Yb) و LREE/HREE) به صورت نامنظم است. همبستگیهای مثبت متوسط بين La/Y و مثبت (La/Yb) و مثبت متوسط بين قوى بين La/Y و La/Y (LREE/HREE) (جدول ٣) (جدول ٣ به نوعی نشان دهنده نقش مهم سـنگهـای بسـتر کربنـاتی در افزایش pH محلولهای کانسنگساز است.

جدول ۳ ضرایب همبستگی پیرسون بین عناصر و نسبتهای عنصری در کانسنگهای بوکسیتی زرجسو.

	Si	Al	Fe	Ti	Mn	Р	Zr	Eu/Eu*	Ce/Ce*	La/Y	REE	LREE	HREE	(LaYb _N	(LREE/HREEH) _N
Si	۱,۰۰														
Al	۰,۸۸	۱,۰۰													
Fe	-٠ _/ ٩٧	٠٫٩٧	۱,۰۰												
Ti	٠,٨٧	•,94	-۰ ٬۹۳	۱,۰۰											
Mn	• ۳۰	• ، ۱ •	۰ ۲ _۱ - ا	٠٫١٩	۱,۰۰										
Р	$- \cdot \lambda \lambda$	- ۰ ٫۹ ۱	•,٩۴	-٠,٨٢	-٠ _/ ۱۸	۱,۰۰									
Zr	٠٫٨۴	٠٫٩١	-٠ _/ ٩٠	۰٬۹۸	۰,۱۶	-•,VV	۱,۰۰								
Eu/Eu*	-٠,λ١	-•,81	۰,۷۴	+،۵۴	-٠,٢٩	٠,٧٨	-٠ _/ ۵۱	۱,۰۰							
Ce/Ce*	$- \cdot \lambda \lambda$	۹۴٬۰۰	۰,۹۴	۰٫۸۵	۰,۱۸ -	٠٫٨٨	۰ <i>.</i> /۸۲	66, •	۱,۰۰						
La/Y	-• _/ ΔΥ	-٠ _/ ۵۲	۰٬۵۸	-• _/ ۵۰	•,•9	۶ ۸، ۰	+۵۴	۳۷٫۰	.۴۰	۱,۰۰					
REE	-٠,٩٢	<u>-۰٫</u> ۹۵	٠٫٩٧	$- \cdot {}_{/} \lambda \lambda$	$- \cdot , \mathbf{V}$	۰٬۹۸	•-،۸۵	٠٫٧٩	۰,٩٠	٠,٧٢	۱,۰۰				
LREE	-٠,٩١	۵۹ _/ ۰۰	۰ _/ ۹۶	$- \cdot \lambda \lambda$	۵۱/۰-	۰٬۹۸	-۰ _/ ۸۵	۰,۷۸	٠,٩٠	٠٫٧٣	۰ _/ ۹۹	۱,۰۰			
HREE	۳۹ _/ ۹۳	-٠ _/ ٨۶	۰٫۹۳	-•,VV	۱ ۳ _۱ • –	٠,٩١	- ۰ _/ ۷۱	• ،۸۷	٠٫٨٩	۰٬۵۲	٠,٩١	۰,٩٠	۱,۰۰		
(LaYb _N	-•,81	-•,V۶	• ,77	-٠ _/ ٧٩	۰,۰۲	٠٫٧٣	-٠,٧٨	• ,٣٧	• ۵۲	. 84	۰,۷۵	۰,٧۶	۰٫۵۳	۱,۰۰	
(LREE/HREEH) _N	-•, % Y	−۰٫۸۳	• ، ۷۸	-• _/ Å•	•,•۴	۰٫۸۳	-٠,٨٢	۰ _/ ۵ ۰	• /89	٠,٧٨	• ٫٨٧	٠٫٨٨	٠٫۵٩	• ,AV	<u>۱</u>

نقش کانیایی بر توزیع و تمرکز REEها

تاکنون فازهای کانیایی متعددی به عنوان میزبانهای اصلی REEها در ذخایر هوازده معرفی شدهاند. از جمله این فازهای کانیایی میتوان به رسها، فسفاتهای ثانویه، اکسیدها و هیدروکسیدهای منگنز، و اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن اشاره نمود [۲۰،۲۱]. در این پژوهش، به منظور تعیین نقش فازهای کانیایی در تمرکز لانتانیدها در کانسنگهای بوکسیتی مورد بررسی ضرایب همبستگی پیرسون بین عناصر و نسبت-قوی بین All کانیایی در تمرکز لانتانیدها در کانسنگهای بوکسیتی منفی منفی مورد بررسی ضرایب همبستگی پیرسون بین عناصر و نسبت-مورد بررسی ضرایب همبستگی پیرسون بین عناصر و نسبت-نقوی بین All کانیایی در تمرکز لانتانیدها در کانسنگهای و با درسی (کائولینیت) نقشی در تمرکز لانتانیدها در کانسنگها نداشتهاند. نقش اکسیدهای منگنز در تمرکز لانتانیدها در کانسنگهای بوکسیتی با توجه به همبستگی منفی بین All با MD (۲۰٬۰۰ = R) به طور قطع منتفی است.

افزون بر این، همبستگیهای قوی و مثبت بین REEها با $(R = \cdot_{1} \circ A) P_{2}O_{5}$ (شکل ۹ پ) $(R = \cdot_{1} \circ Y) Fe_{2}O_{3}$ (شکل ۹ ت) اشاره به آن دارند که کانی های هماتیت و فسفات-های ثانویه نقش کنترلی مهمی در توزیع REEها در کانسنگ-های بوکسیتی زرجسو داشتهاند. پراکندگی نمونهها در دو موقعیت مجزاء در این نمودارهای دو متغیره بیانگر تاثیر متفاوت آبهای فروروی اسیدی (با pH پایین) و آبهای زیرزمینی (با pH بالا) بر کانسنگهای نیمرخ مورد بررسی است. با توجه به اینکه کائولینیت و هماتیت کانیهای اصلی کانسنگها هستند و با در نظر گرفتن وجود همبستگیهای مثبت Fe با REE و منفى Si و Al، مى توان در نظر گرفت كه درجه جدایش هماتیت از کانیهای رسی مهمترین نقـش را در توزیع REEها در کانسنگها داشته است. افزون بر این، با توجه به همبستگیهای مثبت قوی (La/Yb)_N -Fe₂O₃)، (R =• /۷۲) $(La/Yb)_N - P_2O_5 (R = \cdot/VA) (LREE/HREE)_N - Fe_2O_3$ (R = \cdot/Λ ۳) (LREE/HREE)_N -P₂O₅ و (R = \cdot/γ ۲) (جدول (R = \cdot/γ ۲) ۳) پیشنهاد می شود که درجه جدایش LREEها از HREEها و به عبارت دیگر، الگوی توزیع REEها در کانسنگها توسط چگونگی توزیع و ترسیب کانیهای هماتیت و فسفاتهای ثانویه کنترل شده است.

تفسیر بیهنجاریهای Eu و Ce در کانسنگها

در این جا برای محاسبه مقادیر بیهنجاریهای Ce و Eu در کانسنگهای بوکسیتی زرجسو به ترتیب از روابط زیر استفاده

شد [۱۶]:

 $\begin{array}{l} Ce/Ce^{*} = Ce_{N} \ / \ [(La_{N} + Pr_{N})]^{0.5} \\ Eu/Eu^{*} = Eu_{N} \ / \ [(Sm_{N} \times Gd_{N})]^{0.5} \end{array}$

در این روابط، N بیانگر بهنجار شدن مقادیر عناصر Pr ،La، Sm، و Gd به کندریت [۱۶] است. محاسبات انجام شده آشکار می کند که مقادیر *Eu/Eu و*Ce/Ce در کانسنگهای بوکسیتی زرجسو به ترتیب در گستره ۱٬۰۴–۱۶٬۲۰ و ۱٬۲۸-۰/۶۴ متغیر است. همبستگیهای مثبت قوی *REE-Eu/Eu (R = ۰٫۹۴) REE-Ce/Ce* (شکل ۱۰ الف) (R = ۰٫۷۴) (۳ (شکل ۱۰ ب) پیشنهاد میکنند که تغییرات بیهنجاریهای Eu و Ce توسط همان سازوکارهایی انجام شدهاند که توزیع، تحرک و تمرکز REEها را در کانسنگها در کنترل خود داشتهاند. همبستگیهای منفی قوی *SiO₂-Eu/Eu R=-۰/۸۱) (شکل ۱۱ الف)، منفی متوسط *R Fe_2O_3 -Eu/Eu* (شکل ۱۱ ب) و مثبت قوی ($R = -\frac{1}{3}$) (شکل ($R = -\frac{1}{3}$) (R = ۰/۷۴) (شکل ۱۱ پ) نشان میدهند که نقش فرآیند روبش توسط هماتیت نسبت به عملکرد فرآیند جذب سطحی توسط کائولینیت در تمرکز Eu و در پی آن رخداد بی هنجاری Eu در کانسنگها برجستهتر بوده است.

از آنجاکه زیرکونیوم مقاومترین و پایدارترین عنصر طبیعت در برابر فرآیندهای هوازدگی است [۲۲]، از این رو همبستگی منفی قوی بین *Zr-Ce/Ce (۸۲ (۳۰ – R) (شکل ۱۲ الف) در بین نمونههای مورد بررسی بیانگر این نکته کلیدی است که بی هنجاری Ce ناشی از سنگ مادر نبوده است و می تواند تغییر شرايط فيزيكوشيميايى محيط تشكيل نهشته بوكسيت زرجسو را نشان دهد. وجود تنوع رنگی (قهوهای مایل به قرمز، قرمز، صورتی، صورتی مایل به قرمز، قرمز، کرم مایل به خاکستری و خاکستری) در کانسنگهای بوکسیتی در تائید این نظر است. همبستگیهای منفی قوی *SiO₂-Ce/Ce (۸۸) (R = -۰ (شکل ۱۲ ب)، منفی قوی *Al₂O₃-Ce/Ce (شکل ۱۲ ب) (شکل ۱۲پ) و مثبت قوی *Fe₂O₃-Ce/Ce (شکل ۱۲) (شکل ۱۲ت) آشکار میکنند که تغییرات بی هنجاری Ce در کانسنگها نیز مانند بی هنجاری Eu توسط روبش دو عنصر و Ce توسط هماتیت کنترل شده است [۲۳]. به عبارت دیگر، به نظر میرسد که رخداد و روند تغییرات بی هنجاری های Eu و Ce در کانسنگهای مورد بررسی در ارتباط با رسوبگذاری همزمان این دو عنصر توسط اکسیدهای آهن و عملکرد سنگ بستر کربناتی به عنوان یک سد زمین شیمیایی است [۲۴، ۲۵].



شکل ۹ نمودارهای دو متغیره تغییرات REE∑نسبت به الف) Al2O₃، ب)Fe2O₃، پ)P2O₅ و ت)P2O₅ در کانسنگهای بوکسیتی نیمرخ زرجسو.



شکل ۱۰ نمودارهای دو متغیره الف) *REE-Eu/Eu و ب) *REE-Ce/Ce برای کانسنگهای بوکسیت زرجسو.



شکل ۱۱ نمودارهای دو متغیره الف) Eu/Eu*-Al₂O₃، ب) Eu/Eu*-Al₂O₃ و پ) Eu/Eu*-Fe₂O₃ برای کانسنگهای بوکسیت زرجسو.



شکل ۱۲ نمودارهای دو متغیره الف) Ce/Ce*-SiO2، ب) Ce/Ce*-SiO2، پ) Ce/Ce*-Fe₂O₃ و ت) Ce/Ce*-Fe₂O₃ برای کانسنگهای بوکسیت زرجسو.

برداشت

مهمترین نتایج بدست آمده از بررسیهای کانیشناسی و زمین-شیمی عناصر خاکی نادر نهشته بوکسیت زرجسو به سن تریاس- ژوراسیک در جنوب غربی رامسر (استان مازندارن، شمال ایران) عبارتند از:

۱- توزیع کانیهای دیاسپور، کائولینیت، هماتیت و آناتاز در نهشته زرجسو با تشکیل و گسترش چهار نوع کانسنگی شامل فریت، لاتریت، بوکسیت کائولینیتی و کائولینیت بوکسیتی همراه بوده است.

۲- حضور فازهای سیلیکاتی فراوان به صورت کانی کائولینیت در کانسنگها بیانگر نارس بودن نهشته است و حضور بافتهای آواری، دانهمدور، و برشی اشاره به خاستگاه نابرجای ذخیره دارند.

۳- تغییرات نامنظم در نسبتهای La/Y _N (La/Yb) و (LREE/HREE) در کانسنگهای مورد بررسی نشان دهنده نوسانات شدید سطح سفره آبهای زیرزمینی طی تکامل و گسترش نهشته است.

۴- الگوی توزیع REEها و درجه جدایش لانتانیدها در کانسنگهای بوکسیتی با رسوبگذای همزمان با هماتیت و فسفاتهای ثانویه کنترل شده است.

۵- رخداد و تغییرات بی هنجاری های Eu و Ce در کانسنگ ها با درجه روبش این دو عنصر توسط کانی هماتیت در ارتباط است.

۶- توزیع REEها در کانسنگهای بوکسیتی تابعی از عواملی چون تغییرات pH محلولهای کانسنگساز، عملکرد سنگ بستر کربناتی به عنوان یک بافر فعال، تثبیت فازهای کانیایی نوشکل و رسوبگذاری همزمان با عناصر اصلی است.

قدردانی

نگارندگان مقاله از حمایتهای مالی معاونت پژوهشی و تحصیلات تکمیلی دانشگاه ارومیه برخوردار بودهاند، که بدینوسیله نهایت قدردانی خود را از مسؤولین مربوطه اعلام میدارند. نگارندگان، همچنین از نظرات و پیشنهادات سازنده داوران محترم مجله سپاسگزاری مینمایند.

مراجع

[1] Bardossy G. Y., Aleva G. Y. Y., "*Lateritic bauxites*", Akademia, Kiado Budapest (1990) 1-646.

[2] Abedini A., Calagari A. A., "*REE geochemical characteristics of titanium-rich bauxites: the Permian Kanigorgeh horizon, NW Iran*", Turkish Journal of Earth Sciences 23 (2014) 513-532.

[3] Abedini A., Calagari A.A., "Petrography, and mineralogical and geochemical control on distribution of major, minor, and trace elements in [16] Taylor Y., McLennan S.M., "The *continental crust: Its composition and evolution*", 1st ed. Oxford, UK: Blackwell.

[17] Rudnick R.L., Gao S., "Composition of the continental crust", In: Holland H, Turekian K, editors. Treatise on Geochemistry. 2nd ed. Amsterdam, the Netherlands: Elsevier (2004) 1-64.
[18] Braun J.J., Viers J., Dupre M., Ndam J., Muller J.J., "Solid liquid REE fractionation in the lateritic system of Goyoum, East Cameroon: The implication for the present dynamics of the soil covers of the humid tropical regions", Geochimica et Cosmochimica Acta 62 (1998) 273-299.

[19] Crinci J., Jurkowic I., "Rare earth elements in Triassic bauxites of Croatia Yugoslavia", Travaux 19 (1990) 239-248.

[20] Ma J., Wei G., Xu Y., Long W., Sun W., "Mobilization and re-distribution of major and trace elements during extreme weathering of basalt in Hainan Island, South China", Geochimica et Cosmochimica Acta 71 (2007) 3223-3237.

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

[22] Oh N.H., Richter D.D., "Elemental translocation and loss from three highly weathered soil- bedrock profiles in the southeastern United States", Geoderma 126 (2005) 5-25.

[23] Mameli P., Mongelli G., Oggiano G., Dinelli E., "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 (2007) 887-902.

[24] Laskou M., Economou-Eliopoulos M., "The role of micro-organisms on the mineralogical and geochemical characteristics of the Parnassos-Ghiona bauxite deposits, Greece", Journal of Geochemical Exploration 93 (2007) 67-77.

[25] Hill I.G., Worden R.H., Meighan I.G., "Geochemical evolution of a palaeolaterite: the Interbasaltic Formation, Northern Ireland", Journal of Geochemical Exploration 166 (2000) 65-84. *bauxitic-lateritic deposit of the NE Malekan, East-Azarbaidjan province, NW Iran*", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 20 (2013) 89-100.

[4] Mongelli G., Boni R., Buccione R., Sinisi R., "Geochemistry of the Apulian karst bauxites (southern Italy): Chemical fractionation and parental affinities", Ore Geology Reviews 63 (2014) 9-21.

[5] Abedini A., Calagari A.A.," Mobilization and redistribution of major and trace elements in a lateritic profile: the Sheikh-Marut deposit, NW Iran", Arabian Journal of Geosciences 8 (2015) 10871-10882.

[6] Abedini A., Calagari A.A. Rezaei Azizi M., "The tetrad-effect in rare earth elements distribution patterns of titanium-rich bauxites: Evidence from the Kanigorgeh deposit, NW Iran", Journal of Geochemical Exploration 186 (2018) 129-142.

[7] Monsels D.A., Bergen M.J.V., "Bauxite *formation on Proterozoic bedrock of Suriname*", Journal of Geochemical Exploration 180 (2017) 71-90.

[8] Liu X., Wang Q., Zhang Q., Zhang Y., Li Y., "Genesis of REE minerals in the karstic bauxite in western Guangxi, China, and its constraints on the deposit formation conditions", Ore Geology Reviews 75 (2016) 100-115.

[9] Beyala V. K. K., Onana V. L., Priso E. N. E., Parisot J., Ekodeck G. E., "*Behaviour of REE and mass balance calculations in a lateritic profile over chlorite schists in South Cameroon*", Chemie der Erde-Geochemistry 69 (2009) 61-73.

[10] Abedini A., Calagari A. A., Mikaeili K., "Geochemical characteristics of laterites: the Alibaltalu deposit, Iran", Bulletin of the Mineral Research and Exploration 148 (2014) 69-84.

[11] Nabavi M., "An Introduction to the Geology of Iran", Geological Survey of Iran Publication. Tehran, Iran (in Persian) (1976) 1-109.

[12] Bahar Firouzi K., "Geological map of Iran 1:100,000 series, Javaherdeh", Geological Survey of Iran (2004).

[13] Bardossy G. Y., "*Karst Bauxites* ", Elsevier Scientific, Amsterdam (1982) 1-441.

[14] Aleva, G. J. J., "Laterites: Concepts, geology, morphology and chemistry", ISIRC, Wageningen (1994) 1-165.

[15] Schellmann, W., "*On the geochemistry of laterites*", Chemie der Erde-Geochemistry 45 (1986) 39-42.