

کانی‌شناسی و زمین‌شیمی عناصر لانتانید ذخیره کائولن بهاریه، شرق کاشمر، شمال شرق ایران

علی اکبر احمدی^۱، علی عابدینی^{*}^۱، ساسان باقری^۲، علی اصغر کلاگری^۳

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

۲- گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

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

(دریافت مقاله: ۹۹/۵/۶، نسخه نهایی: ۹۹/۷/۲۲)

چکیده: ذخیره کائولن بهاریه (شرق کاشمر، استان خراسان رضوی) محصول دگرسانی سنگ‌های داسیتی (آتوسن) است و در پهنه فلزایی خوف-کاشمر- بردسکن قرار دارد. بررسی‌های صحرایی نشان می‌دهند که گسترش این ذخیره توسط سامانه زمین‌ساخت منطقه کنترل شده و حضور پوش‌سنگ سیلیسی مهمترین ویژگی زمین‌شناسی این ذخیره به شمار می‌رود. بررسی‌های کانی‌شناسی با روش‌های پراش پرتوی X (XRD)، میکروسکوپی الکترونی روبشی اثر میدانی (FE-SEM)، طیف سنجی پراکنده انرژی پرتوی X (EDS)، گرماسنجی تفاضلی (DTA) و گرما وزن‌سنجی (TGA) نشانگر حضور کانی‌های کائولینیت، هالویزیت، آیلیت، کوارتز، آلونیت، جاروسیت، مسکوویت، آلبیت، زیپس، توپاز، انیدریت، روتیل، گالن، زیرکن و هماتیت در نمونه‌های کائولن است. محاسبه تغییرات جرم با در نظر گرفتن Al به عنوان عنصر شاخص کم تحرک نشان می‌دهد که گسترش فرآیند کائولینیتی‌شدن با غنی‌شدگی شدید عناصر خاکی نادر سبک (LREE) نسبت به عناصر خاکی نادر سنگین (HREE) همراه بوده است. این پدیده به جذب ترجیحی LREE توسط کائولینیت، آلونیت، هماتیت و جاروسیت و فعالیت به نسبت پایین یون‌های کمپلکس‌ساز در سیال‌های دگرسان کننده سنگ اشاره دارد. ضرایب همبستگی بین عناصر نشان می‌دهند که کائولینیت، روتیل، اکسیدهای منگنز و فسفات‌های ثانویه نقش کنترلی مهمی در توزیع و تثبیت لانتانیدها داشته‌اند. رخداد بی‌هنجری منفی Eu در ارتباط با دگرسانی فلدوپارها توسط سیال‌های گرمابی دما بالا و رخداد بی‌هنجری مثبت Ce گویای اثر سامانه آبی دما پایین بر ذخیره کائولن بهاریه است.

واژه‌های کلیدی: ذخیره کائولن؛ کانی‌شناسی؛ زمین‌شیمی؛ تغییرات جرم؛ عناصر لانتانید؛ بهاریه؛ کاشمر.

مقدمه

خوف-کاشمر- بردسکن در شمال گسل درونه (شمال شرق ایران) دارای ذخایر متعدد فلزی (آهن، طلا، مس، آنتیموان، سرب و روی) و غنی از ذخایر غیر فلزی چون کائولن است [۲]. معدن کائولن بهاریه با ذخیره قطعی بالغ بر یک میلیون تن تا عمق ده متری، از ذخایر شاخص کائولن در این کمربند بوده که به مختصات جغرافیایی "۱۸°، ۵۰'، ۵۸° تا "۳۹°، ۵۰'، ۵۸° طول شرقی و "۳۰°، ۱۶'، ۳۵° تا "۴۴°، ۱۶' عرض شمالی،

کائولن به عنوان یک ماده معدنی ارزشمند نقش برجسته‌ای در تاریخ فرهنگی بشر داشته و هنر و علم با ویژگی‌ها و کاربردهای این ماده شگفت‌آور کوچک رسی آمیخته است [۱]. کاربردهای گستردۀ این ماده معدنی در صنایعی چون کاغذسازی، تولید سایندها، پلاستیک‌سازی، تولید رنگ، سرامیک‌سازی و داروسازی این امر را تایید می‌کند. کمربند آتشفسانی- نفوذی

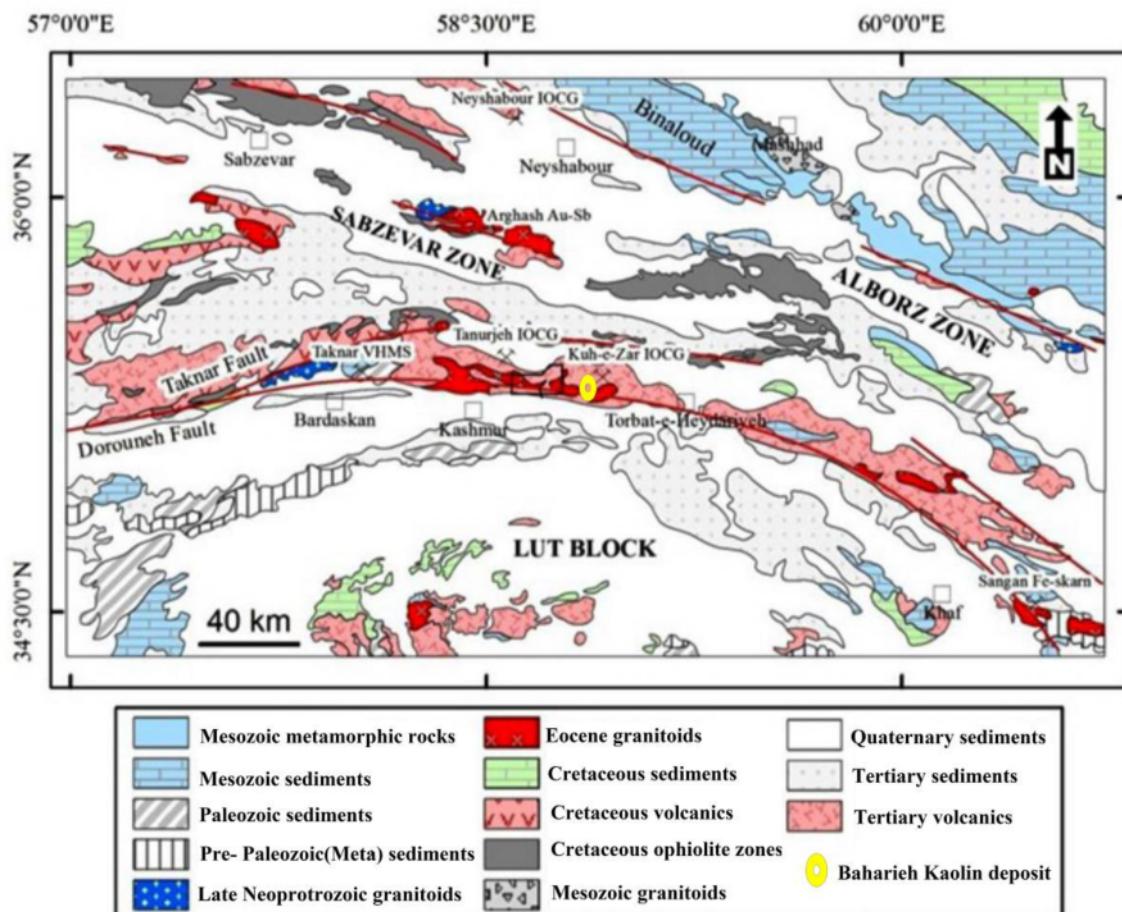
*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۴۴ ۳۲۷۷۶۷۰۷، نمبر: ۳۲۹۷۲۱۳۴، پست الکترونیکی: abedini2020@yahoo.com

معدنی و ارتباط آن با سنگ‌های درونگیر صورت گرفت. بر این اساس، تعداد ۴۰ نمونه از ذخیره کائولن و سنگ‌های آتشفسانی درونگیر غیر دگرسان بر اساس تغییر در ویژگی‌های فیزیکی چون رنگ از محل سینه کارهای استخراجی برداشت شد. سنگ‌های آتشفسانی وابسته به ذخیره کائولن با تهیه ۱۰ مقطع نازک-صیقلی توسط میکروسکوپ BX53-p مدل BX53 پررسی شدند. برای شناسایی فازهای کانیایی نامشخص در ذخیره کائولن، ۷ نمونه با طیف سنج پرتوی Philips Xpert X با شرایط ولتاژ ۴۰ کیلو ولت، شدت جریان ۳۰ میلی آمپر، در گستره زاویه‌ای 2Θ بین ۴ تا ۷۰ درجه در مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران (کرج) بررسی گردیدند. بر پایه نتایج این ۷ نمونه، تعداد چهار نمونه غیر مشابه انتخاب شده و پس از جداسازی کانی‌های رسی و انجام تیمارهای مختلف (گرمایی با اتیلن‌گلیکول) در گستره زاویه‌ای 2Θ بین ۴ تا ۳۵ درجه و گام‌های ۰/۰۲ درجه با آنده کالت در مرکز یاد شده طیف سنجی شدند.

در ۱۵ کیلومتری شرق شهر کاشمر در استان خراسان رضوی واقع است (شکل ۱). سیماهای زمین‌شناسی، سنگ‌شناسی و ساز و کار رخداد کانه‌زایی برخی از ذخایر فلزی در این منطقه توسط پژوهشگران مختلف بررسی شده است [۷-۲]. تاکنون پژوهشی پیرامون کانی‌شناسی و زمین‌شیمی عناصر خاکی نادر ذخیره کائولن منطقه بهاریه انجام نشده است. در این پژوهش، بر پایه نتایج بررسی‌های صحرایی و آزمایشگاهی، اطلاعات جامعی از عوامل زمین‌شیمیایی موثر در تحرک، جدایش، توزیع و غنی‌شدگی لانتانیدها و نقش کانی‌ها در توزیع و تمرکز آنها، نقش و سهم فرآیندهای درونزad و یا برونزad و دلایل رخداد بی‌هنجری‌های Eu و Ce طی گسترش این ذخیره تشریح می‌شود.

روش بررسی

این پژوهش در دو بخش صحرایی و آزمایشگاهی انجام شد. در بررسی‌های صحرایی، نخست پیمایش‌هایی به منظور شناخت واحدهای سنگی موجود در منطقه، چگونگی گسترش ذخیره



شکل ۱ نقشه زمین‌شناسی شمال‌شرق ایران [۷] و موقعیت ذخیره کائولن بهاریه بر روی گسل درونه.

قالب فعالیت آتشفشنایی با تشکیل توف‌های خاکستری تیره و گاه ایگنمبریتی شروع شده و با گدازه‌های سیاه رنگ با ترکیب آندزیت ادامه یافته است [۵]. بر این واحدها، توف‌های برشی سفید رنگ، برش‌های آتشفشنایی، توف‌های ماسه‌ای، ایگنمبریت و توف لایپلی قرار گرفته‌اند. آخرین فراورده فعالیت‌های آتشفشنایی این زمان پیروکسن آندزیت-بازالت قلیایی و تراکی آندزیت‌های با ساختارهای ستونی هستند. جوانترین واحدهای زمین‌شناسی منطقه را رسوب‌های آبرفتی عهد حاضر شامل پادگانه‌های قدیمی، دشت‌های آبرفتی، نهشته‌ها و رسوب‌های سیلابی تشکیل می‌دهند. توده‌های آذرین نفوذی منطقه ترکیب گرانیتوئیدی داشته و بر پایه سن‌سنجی U-Pb بر زیرکن، سنی حدود ۴۰ تا ۴۱ میلیون سال دارند [۶].

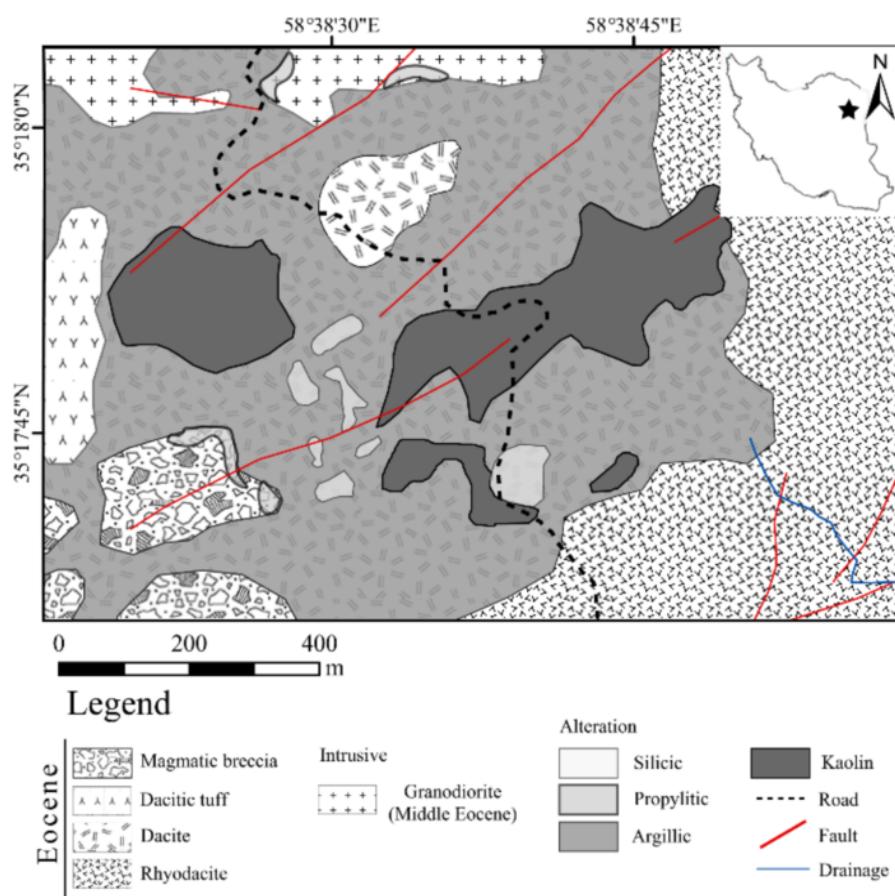
مدل ارائه شده برای مهاجرت محلول‌های گرمابی در یک پهنه برشی چنین است که با افزایش تنش فشاری ناحیه‌ای در پهنه‌های برشی، بیشترین مهاجرت محلول‌های گرمابی از طریق گسل اصلی رخ می‌دهد و بهترین محل برای به تله افتادن محلول بروخوردگاههای گسل اصلی با گسل‌های فرعی است. عملکرد گسل راستا لغز چپ‌گرد درونه همراه با گسل راستا لغز راست‌گرد تکنار سبب ایجاد یک سامانه پهنه برشی ساده و ساختارهای ناشی از آن در این منطقه شده است. ساختار منطقه مورد بررسی یک پایانه گسلی (Jog) اتساعی است [۷]. بر پایه این مدل، نقاط تلاقی گسل اصلی درونه با شکستگی‌های برشی و واحدهای آذرین آتشفشنایی و نفوذپذیر آذرآواری به عنوان نقاط ورود سیال‌های کانه‌دار عمل نموده‌اند. در منطقه بهاریه، محلول‌های گرمابی با حرکت در راستای این گسل‌ها و واکنش با سنگ‌های مسیر به ویژه سنگ‌های داسیتی اؤوسن-میانی با تشکیل ذخیره‌ای از کائولن همراه شده‌اند. از ویژگی‌های زمین‌شناسی ذخیره کائولن بهاریه حضور پوش‌سنگ سیلیسی در بالاترین بخش و قرارگیری آن بر ماده معدنی کائولن است. بررسی‌های انجام شده نشان داده است که با نزدیک شدن محلول‌های درونزad به سطح زمین شروع به خارج شدن گازهای آن، امکان تشکیل کوارتز حفره‌دار در پوش سنگ سیلیسی به وجود می‌آید [۷]. پوش‌سنگ سیلیسی در بخش بالایی ذخیره بهاریه حفره ندارد. این امر نشان دهنده رخداد ندادن پدیده جوشش و تشکیل پوش سنگ در عمق است که به دلیل فرسایش بخش‌های بالایی در حال حاضر در سطح نمایان شده است (شکل‌های ۲ و ۳).

بررسی‌های کانی‌شناسی تکمیلی با میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی دو شیوه SEM-EDS برای چهار نمونه و FE-SEM LEO1400 مجهز به طیفسنج پراکندگی انرژی پرتوی X (EDS) ساخت کشور انگلستان در مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران در آزمایشگاه مشخصه‌یابی پیشرفت‌هه مواد انجمن نفت دانشگاه تهران مدل FEI NOVA 450 ساخت کشور آمریکا انجام شد. همچنین گرما وزن‌سنجی (TGA) و گرماسنجی تفاضلی (DTA) برای روی ۲ نمونه که بخش رسی آن‌ها با ذرات رس کمتر از ۲ میکرون به روش فرامرز گریزی و تخلیه جداسازی شده‌اند، تا دمای ۱۲۵۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت گرمایش STA 409 PC در آزمایشگاه کانی‌شناسی مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران (کرج) انجام شد. پس از بررسی‌های کانی‌شناسی، تعداد ۱۰ نمونه از ذخیره کائولن و ۲ نمونه از سنگ‌های درونگیر به منظور تعیین مقادیر عناصر اصلی، فرعی، جزئی و خاکی نادر به دو روش طیف سنجی نشر اتمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-AES) و طیف سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-MS) در آزمایشگاه ALS Chemex کانادا تجزیه عنصری شدند. مقادیر مواد فرار (LOI) نمونه‌ها در آزمایشگاه یاد شده بر اساس کاهش وزن یک گرم نمونه پس از گرمادهی در ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۹۰ دقیقه تعیین شدند. سرانجام، یافته‌های به دست آمده از تجزیه‌های شیمیایی بر پایه ضرایب همبستگی پیرسون، با محاسبه تغییرات تعادل جرم و نسبت‌های مختلف زمین‌شیمیایی ارزیابی شدند.

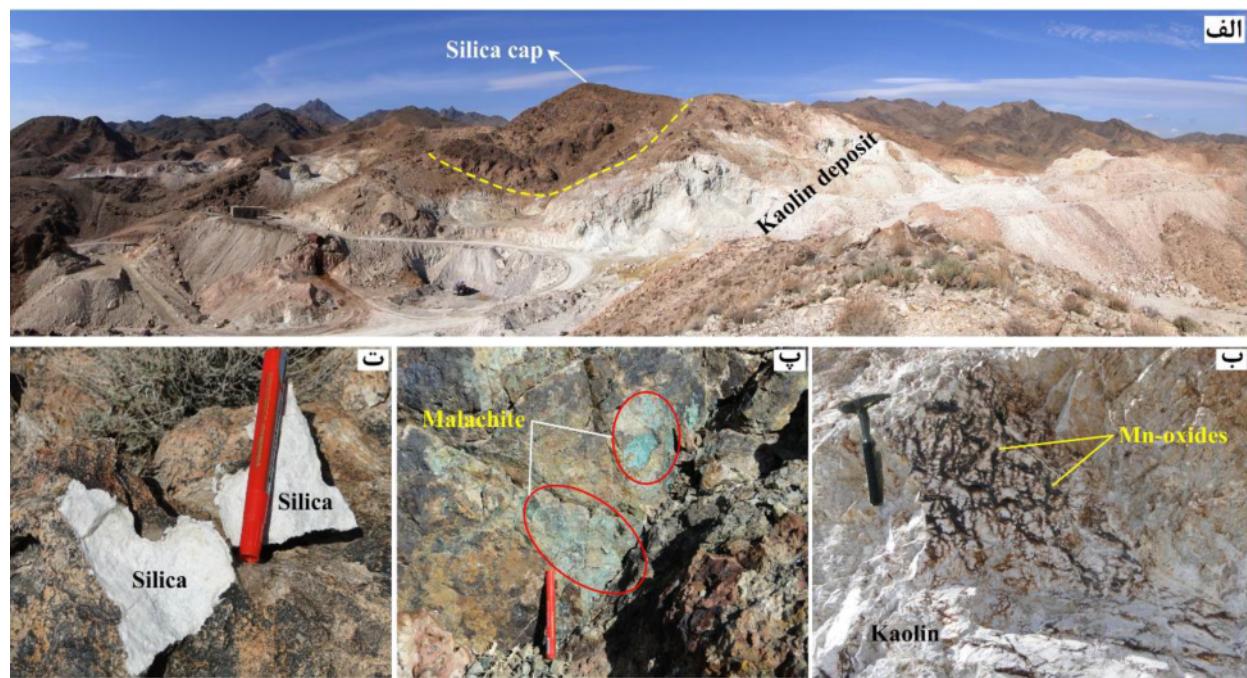
نتایج و بحث

زمین‌شناسی

ذخیره کائولن بهاریه در چهار گوش زمین‌شناسی ۱/۱۰۰۰۰۰ فیض‌آباد [۳] و در روی گسل درونه در مرز زیر پهنه سبزوار و قطعه لوت قرار دارد (شکل ۱). در مرز بین دو گسل تکنار در شمال و گسل درونه در جنوب، مجموعه‌ای از سنگ‌های آذرین وابسته به ترشیری وجود دارند که با نام کمربند خوف-کاشمر-بردسکن معرفی شده‌اند [۴]. این کمربند در محل ذخیره کائولن بهاریه و نواحی همسایه شامل مجموعه گستره‌ای از نهشته‌های آذرآواری و آتشفشنایی اؤوسن با ضخامت تقریبی ۱۵۰۰ متر است. فعالیت‌های ماقمایی در این منطقه در



شکل ۲ نقشه زمین‌شناسی ذخیره کائولن بهاریه.



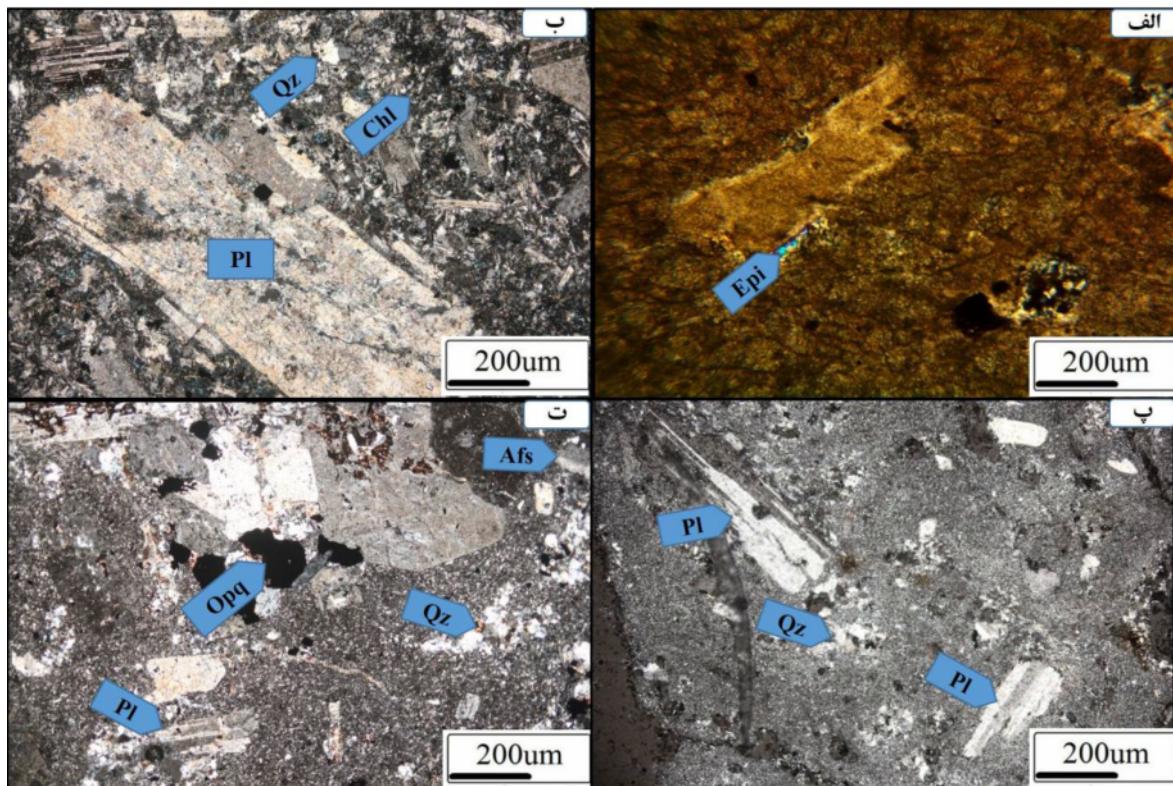
شکل ۳ (الف) نمایی از ذخیره کائولن بهاریه و پوش‌سنگ سیلیسی روی آن، دید به سمت شرق. (ب) حضور اکسیدهای آهن و منگنز همراه با کائولن در سطح سینه کار استخراجی. (پ) کانزایی ثانویه مس (مالاکیت) در جنوب ذخیره بهاریه. (ت) نمونه صحرایی از پوش‌سنگ سیلیسی یاد شده.

سنگ‌ها حضور دارند.

واحدهای آتشفسانی دیگر که در منطقه بهاریه رخمنون دارند شامل ریوداسیت و توف داسیتی هستند. این سنگ‌ها از کانی‌های خودشکل تا نیمه شکل دار پلازیوکلاز، فلدسپار قلیایی و کوارتز با بافت پورفیری تشکیل شده‌اند. کوارتز به دو صورت انباشتی و رگچه‌ای در متن دیده می‌شود (شکل ۴ پ). کانی‌های رسی و کلریت فراورده‌های دگرسانی در این سنگ‌ها هستند. کانی‌های کدر از فراوانی بالایی برخوردار هستند (شکل ۴ ت). توده‌های نفوذی گرانودیوریتی در شمال منطقه بهاریه رخمنون دارند و دچار دگرسانی کمی شده‌اند. بافت این سنگ‌ها دانه‌ای، گرانوفیر و پرتیتی با شاخص رنگی روشن است. کانی‌های اصلی آن شامل بر پلازیوکلاز، فلدسپار قلیایی و کوارتز هستند. پلازیوکلازها دارای ماکل چندریخت هستند و در اثر دگرسانی به سریسیت و اپیدوت تجزیه شده‌اند. کانی‌های فرعی این واحد سنگی شامل آمفیبیول، بیوتیت، آپاتیت، زیرکن و اسفن هستند.

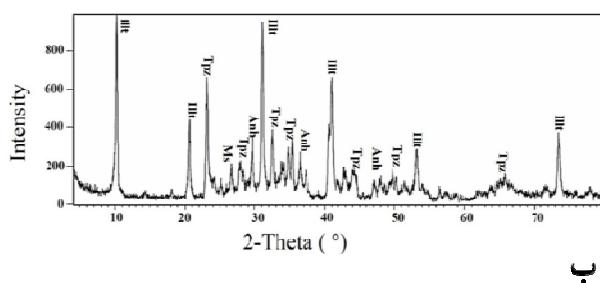
سنگ‌نگاری

داسیت به عنوان سنگ اولیه ذخیره کاٹولن بهاریه بیشترین رخمنون را در منطقه دارد. این سنگ در نمونه دستی به رنگ سیاه تا خاکستری با بافت پورفیری بوده و کانی‌های سازنده آن شامل پلازیوکلاز، فلدسپار قلیایی، کوارتز، آپاتیت و زیرکن است. درشت‌بلورهای پلازیوکلاز خودشکل و نیمه‌شکل دار بوده و دارای ترکیب آندزین هستند. این کانی به صورت ریزسنگ در زمینه سنگ نیز دیده می‌شود. در برخی از مقاطع، درشت‌بلورهای پلازیوکلاز در بخش‌های میانی و لبه‌ای در حال تجزیه شدن به اپیدوت و سریسیت هستند (شکل ۴ الف). فلدسپارهای پتاسیم با ماکل کارلسپاد و خودشکل بیشتر به صورت چندریخت سانیدین هستند و در بعضی از مقاطع دیده شدند و به طور بخشی به کانی‌های رسی دگرسان شده‌اند. کانی‌های بیوتیت و آمفیبیول به صورت بلورهای خودشکل در اندازه‌های متغیر هستند و اغلب با کانی کلریت جانشین شده‌اند (شکل ۴ ب). زیرکن و آپاتیت نیز به صورت کانی‌های فرعی در این



شکل ۴ تصاویر میکروسکوپی با نور عبوری قطبیده مقاطع (XPL) از سنگ‌های داسیتی، ریوداسیتی و توف داسیتی در منطقه ذخیره کاٹولن بهاریه: (الف) واحد داسیت و تبدیل بلورهای پلازیوکلاز از لبه‌ها به اپیدوت، (ب) درشت بلورهای پلازیوکلاز سریسیتی شده به همراه کلریت و بلورهای کوارتز، (پ) واحد توف داسیتی، درشت بلور پلازیوکلاز و بلورهای کوارتز، (ت) واحد ریوداسیت، درشت بلورهای پلازیوکلاز، فلدسپار قلیایی و کوارتز (Pl: پلازیوکلاز، Chl: کلریت، Afs: کلریت، Opq: اوپاکیت، Qz: کوارتز).

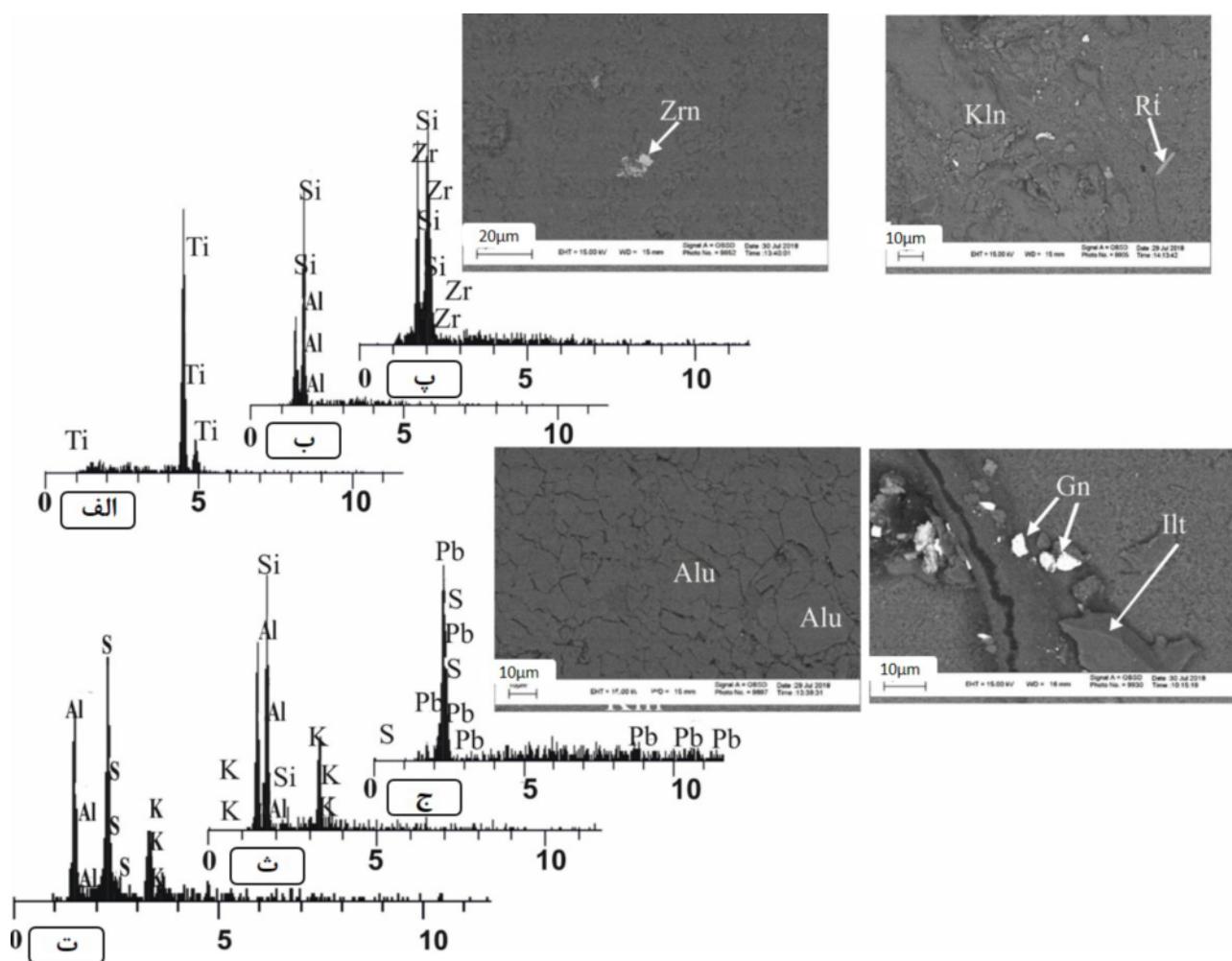
بررسی شده نداشته و تنها سبب کاهش ارتفاع این قله‌ها نسبت به حالت خشک شده در هوا شده است (شکل ۶ الف). کائولینیت با دو قله شاخص (۰۰۱) و (۰۰۲) به ترتیب با d معادل ۷/۱۵ و ۳/۵۷ انگستروم در نمونه خشک شده در هوا مشخص است. تیمار اتیلن گلیکول سبب کاهش شدت قله‌های مربوط به کائولینیت در نمونه شده و اثری بر جایگاه و d آنها نداشته است. تیمار گرمایی ۴۰۰ درجه سانتی گراد باعث کاهش شدت قله‌های (۰۰۱) و (۰۰۲) کائولینیت شده و در ادامه تیمار گرمایی ۵۵۰ درجه سانتی گراد افزایش ارتفاع این قله‌ها را به همراه داشته است (شکل ۶ ب). آلونیت در این نمونه‌ها با قله‌های آشکار با d برابر با ۵/۷۰، ۴/۹۴، ۳/۴۸، ۲/۹۷ و ۱/۹۰ انگستروم شناسایی شده و تیمار اتیلن گلیکول و تیمارهای گرمایی با کاهش شدت قله‌ها اثری بر جایگاه آنها نداشته است (شکل ۶ ب).



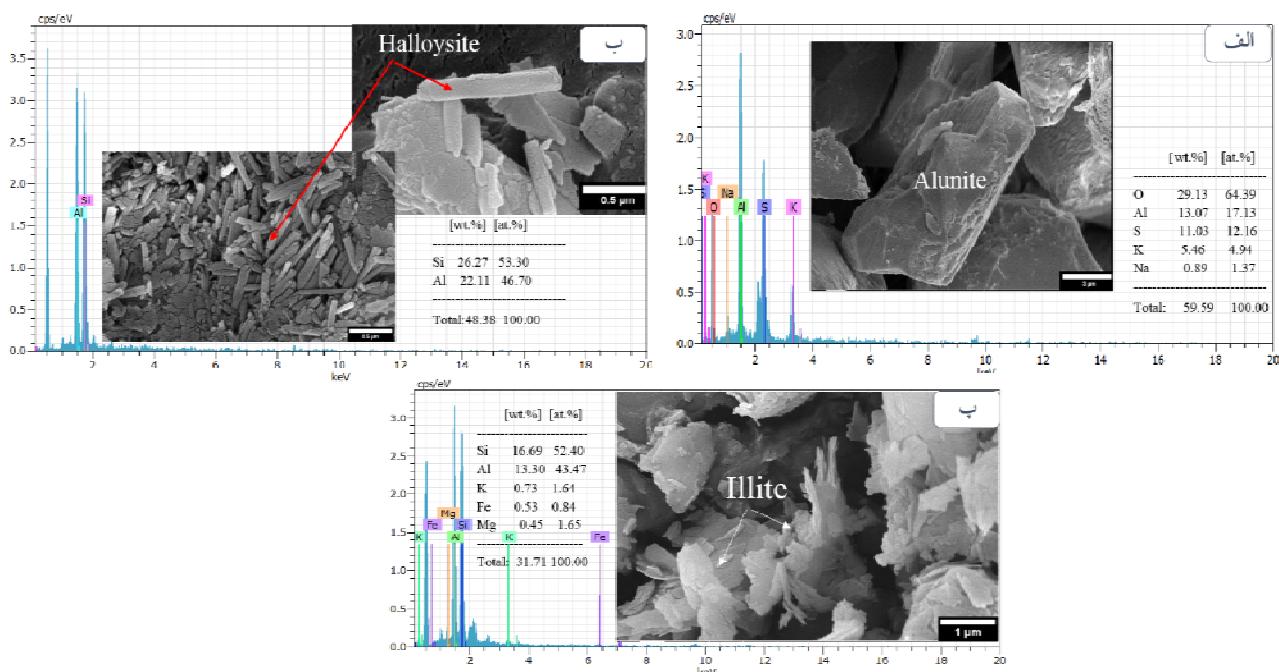
الف و ج).

حضور کانی آلونیت در نمونه BAH-06 که با طیف‌های XRD مشخص شد، در بررسی با FE-SEM نیز وجود آن با شکل‌های لوزی رخ و ابعاد متغیر و شیارهای انحلالی در سطح تایید گردید (شکل ۸ الف). بررسی‌های FE-SEM بر نمونه BAH-13 وجود کانی هالویزیت لوله‌ای و تخته‌ای شکل را نشان داد. هالویزیت‌های لوله‌ای قطری بین ۵۰ تا ۲۰۰ نانومتر و طول ۴۰ نانومتر تا ۱/۲ میکرون دارند (شکل ۸ ب). افزون بر هالویزیت، بلورهای ایلیت نیز با صفحه‌های کوچک دیده می‌شوند (شکل ۸ پ).

بررسی نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی نشان از حضور کانی‌های آلونیت، کائولینیت، ایلیت، روتیل، زیرکن، گالن، هماتیت، کوارتز، مسکوویت و ژیپس دارد. تجزیه نقطه‌ای SEM-EDS چند نقطه بر سطح نمونه نشان داد که بخش عمده نمونه از آلونیت تشکیل شده است و گوگرد، آلومینیوم و پتاسیم عناصر اصلی این فاز کانی‌ای هستند. نتایج بر حضور کانی‌های کائولینیت و ایلیت تاکید دارد (شکل ۷). عناصر اصلی در ترکیب کائولینیت، سیلیسیوم و آلومینیوم و در ترکیب ایلیت، پتاسیم، آلومینیوم و سیلیسیوم هستند. افزون بر این، زافته‌های تجزیه نقطه‌ای بیانگر حضور کانی‌های روتیل، گالن و زیرکن در نمونه‌های مورد بررسی هستند (شکل ۷).



شکل ۷ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و نمودارهای EDS کانی‌ها. الف) روتیل (Rt)، ب) کائولینیت (Kln)، پ) زیرکن (Zr)، ت) گالن (Alu)، ث) ایلیت (Ilt) و ج) آلونیت (Gn).



شکل ۸ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی (FE-SEM) به همراه نمودارهای تجزیه نقطه‌ای EDS. الف) بلورهای نیمه خود شکل لوزی رخ آلونیت، ب) بلورهای لوله‌ای شکل هالویزیت در زمینه‌ای از بلورهای تخته‌ای هالویزیت و پ) بلورهای ورقه‌ای ایلیت.

مرحله کاهش وزن معادل ۱۹۴ و ۵۲۴ درصد را نشان می‌دهد که به ترتیب با قله های گرمگیر اول و دوم در نمودار DTA همخوانی دارند.

زمین‌شیمی عناصر خاکی نادر
تفییرات تعادل جرم طی کائولینیتی شدن: تاکنون روش‌های زمین‌شیمیایی متعددی برای محاسبه مقدار تغییرات تعادل جرم عناصر طی فرایندهای دگرسانی ارائه شده است که از آن جمله می‌توان به روش عامل حجم [۹] ایزوکون [۱۰] و عناصر کم تحرک [۱۱-۱۴] اشاره کرد. در این پژوهش، برای تعیین مقادیر کاهش و یا افزایش جرم عناصر خاکی نادر طی توسعه فرایندهای کائولینیتی شدن سنگ‌های آتشفشاری از روش زمین‌شیمی عنصر کم تحرک [۱۴] استفاده شد. برای این منظور، از بین عناصر کم تحرک چون Al, Hf, Ti, Zr و عنصر Al به دلیل گستره تغییرات کمتر انتخاب شد و تغییرات جرم لانتانیدها با استفاده از رابطه زیر ۱ محاسبه گردید:

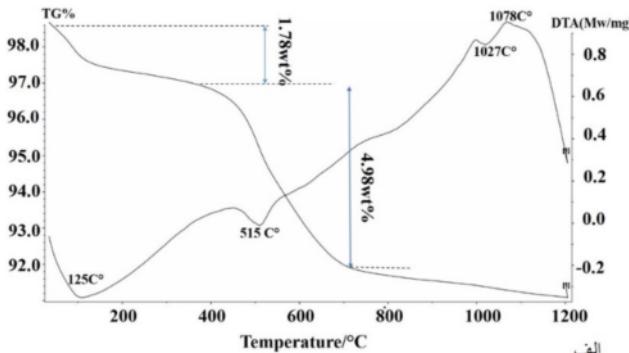
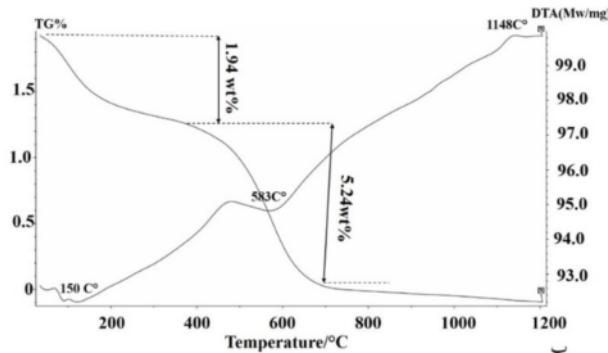
$$\text{%Change} = [(X/I)_{\text{Kaolin sample}} / (X/I)_{\text{Dacite}}] - 1 \times (100)$$

در این رابطه، X و I به ترتیب مقدار عنصر ساختاری و مقدار عناصر خاکی مثبت و منفی به ترتیب نشانگر افزایش و کاهش جرم لانتانیدها طی دگرسانی کائولینیتی سنگ‌های داسیتی هستند.

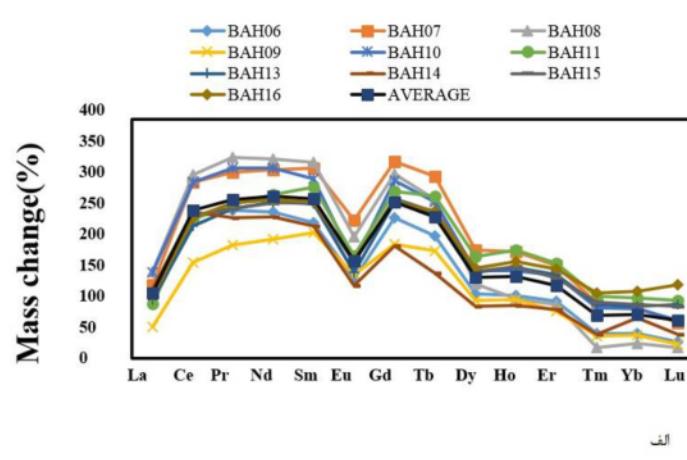
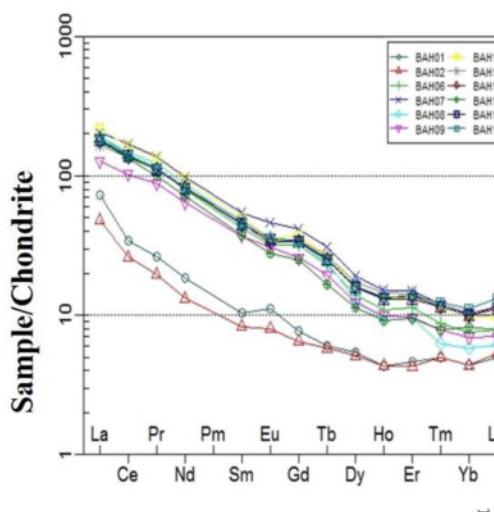
در نمودار DTA نمونه BAH-13، دو قله گرمگیر به ترتیب در دماهای ۱۲۵ و ۵۱۵ درجه سانتی‌گراد و قله گرمگیر و گرمگازی کوچکی به ترتیب در دماهای ۱۰۲۷ و ۱۰۷۸ درجه سانتی‌گراد دیده می‌شوند. نمودار TGA نمونه BAH-13 دو مرحله کاهش وزن را نشان می‌دهد. مرحله نخست منطبق بر قله گرمگیر اول در نمودار DTA این نمونه است و کاهش وزنی معادل ۱۷۸ درصد وزنی دارد. مرحله دوم منطبق بر قله گرمگیر دوم به دلیل از دست دادن گروههای هیدروکسیل است و کاهش وزنی معادل ۴۹۸ درصد دارد (شکل ۹ الف). نمودار DTA نمونه BAH-14 نیز دو قله گرمگیر به ترتیب در دماهای ۱۵۰ و ۵۸۳ درجه سانتی‌گراد (شکل ۹ ب) و قله گرمگازی حدود ۱۱۴۸ درجه سانتی‌گراد نمایان می‌سازد. قله های گرمایی این دو نمونه همخوانی بسیار بالایی با قله های XRD کانی ایلیت دارد. وجود این فاز کانیایی در بررسی‌های XRD نیز تایید شد. قله گرمگیر مربوط به از دست دادن گروههای هیدروکسیل در ایلیت‌های سه هشت وجهی نسبت به سایر ایلیت‌ها بالاتر است [۸]. در نمونه BAH-14، دمای قله گرمگیر مربوط به از دست رفتن گروههای هیدروکسیل بالاتر از گستره دمایی کانی ایلیت است که دلیل آن حضور ایلیت سه هشت وجهی در این نمونه است. نمودار TGA این نمونه نیز دو

La، Eu و Dy-Lu به نسبت از غنی‌شدگی ضعیفی برخوردار هستند. افزون بر این، روند کاهش غنی‌شدگی از Lu تا Tb در نمودار تغییرات جرم REE نمایان است.

نتایج این محاسبات در شکل ۱۰ الف نشان داده شده است. بر این اساس، گسترش فرایند کائولینیتی شدن در منطقه بهاریه با غنی‌شدگی REE همراه بوده است. در این بین، عناصر Ce، Gd و Tb بیشترین غنی‌شدگی را نشان می‌دهند و عناصر Sm



شکل ۹ نمودارهای DTA-TGA نمونه‌های کائولن مورد بررسی: (الف) نمونه BAH-13 و (ب) نمونه BAH-14



شکل ۱۰ (الف) الگوی تغییرات جرم REE‌ها طی کائولینیتی شدن سنگ‌های داسیتی در بهاریه. (ب) الگوی توزیع REE‌ها بهنجار شده به کندریت [۱۵] در نمونه‌های کائولن و سنگ‌های داسیتی بهاریه.

(DOR: 20.1001.1.17263689.1400.29.2.11.0] [DOI: 10.52547/ijcm.29.2.415]

شیمی و الگوی توزیع لانتانیدها در ذخیره کائولن و سنگ‌های داسیتی

۱۳۵/۸۶ ppm تا ۲۱۷ ppm) و برای عناصر خاکی نادر سنگین (HREE: Gd-Lu) ضعیف (۱۶/۳۲ ppm تا ۱۲/۰۱ ppm) است (جدول ۱). الگوی توزیع REE به هنجار شده به کندریت [۱۶] نشان از جدایش و غنی‌شدگی LREE نسبت به HREE در نمونه‌های کائولن دارد. الگوی توزیع REE بهنجار شده به کندریت در سنگ مادر و نمونه‌های کائولن مشابه بوده و تنها تفاوت پیدایش بی‌هنجاری منفی مشخص Eu در نمونه‌های کائولن است (شکل ۱۰ ب).

مقادیر لانتانیدها در نمونه‌های کائولن و سنگ‌های داسیتی در جدول ۱ ارائه شده است. بر اساس نتایج تجزیه‌های شیمیابی، مقدار REE‌ها در سنگ‌های داسیتی و نمونه‌های کائولن به ppm ترتیب در گستره‌ی از ۴۱۰/۷ تا ۱۴۸/۲ و ۵۵/۵۰ تا ۲۳۶/۳۲ متغیر است. میانگین غنی‌شدگی REE در نمونه‌های کائولن نسبت به سنگ مادر حدود ۴ برابر است. در این بین، تغییرات عناصر خاکی نادر سبک (LREE: La-Eu) شدید از

۱۳/۴۵ است (جدول ۱). نسبت‌های یاد شده در سنگ اولیه داسیتی نیز به ترتیب دارای گستره ۱۱/۰۱ تا ۱۶/۶۷ و ۳۰/۳ تا ۴۰/۸ و ۸/۹۹ تا ۱۴/۷۵ هستند. مقایسه این نسبت‌ها بیانگر روند افزایشی مقادیر آن‌ها از سنگ اولیه داسیتی به نمونه‌های کائولن است.

تغییرات در نسبت‌های لانتانیدها در طی کافولینیتی‌شدن جداپاش و غنی‌شدگی LREE نسبت به HREE در نمونه‌های کائولن را برپایه نسبت‌های $(La/Yb)_N$ ، $(La/Lu)_N$ و $(La/Lu)_N$ می‌توان دریافت، به طوری که گستره تغییرات این نسبت‌ها به ترتیب ۱۲/۲۸ تا ۲۵/۳۲، ۴۰/۸ تا ۳/۹۹ و ۵/۸۹ تا ۱۲/۲۸ هستند.

جدول ۱ نتایج تجزیه‌های شیمیایی ICP-MS و ICP-AES برای عناصر اصلی (بر حسب درصد وزنی) و عناصر جزئی (بر حسب گرم بر تن) در نمونه‌های کائولن و سنگ‌های داسیتی ذخیره کائولن بهاریه.

		نمونه‌های کائولن											
		دادست											
	D.I	BAH01	BAH02	BAH06	BAH07	BAH08	BAH09	BAH10	BAH11	BAH13	BAH14	BAH15	BAH16
SiO ₂ (wt%)	-/۱	۷۹/۹	۷۰/۵۵	۵۶/۶۷	۵۶/۵۷	۵۶/۶۱	۶۷/۵	۶۶/۶۱	۵۰/۳۸	۶۴/۴۶	۶۶/۶۱	۶۶/۲۱	۶۷/۴۲
Al ₂ O ₃	-/۰/۱	۱۵/۵۳	۱۵/۲۲	۱۹/۲۸	۱۹/۵۸	۱۶/۶۳	۱۷/۹۵	۱۸/۹۷	۱۸/۴۶	۱۹/۰/۷	۱۷/۵۴	۱۸/۶۷	۱۸/۵۶
Fe ₂ O ₃	-/۰/۱	۲/۸۶	۳/۲۷	-/۴۶	-/۳۵	-/۸۶	-/۵۶	-/۰/۴	-/۰/۵	-/۰/۲	-/۰/۶۹	-/۰/۵۵	-/۰/۵۲
MgO	-/۰/۱	۱/۳۹	۱/۴۳	-/۲۷	-/۱۲	-/۶۶	-/۴۴	-/۲۹	-/۱۸	-/۱۶	-/۰/۴۲	-/۰/۱۵	-/۰/۱۷
CaO	-/۰/۱	۱/۰/۱	۱/۴۶	-/۱۸	-/۱۹	-/۷۳	-/۳۷	-/۲۶	-/۰/۲۲	-/۰/۲۴	-/۰/۴۲	-/۰/۳۲	-/۰/۳۲
Na ₂ O	-/۰/۱	۴/۸۴	۵/۱۳	-/۱۹	-/۱۷	-/۷	-/۳۵	-/۲۳	-/۲۱	-/۰/۲۳	-/۰/۴	-/۰/۳۳	-/۰/۳۷
K ₂ O	-/۰/۱	۱/۵۸	۱/۶۷	۲/۴۵	۲/۶۴	۲/۰/۱	۲/۰/۷	۲/۲۹	۲/۲۵	۲/۰/۲	۲/۰/۲	۲/۰/۲	۲/۰/۲
TiO ₂	-/۰/۱	-/۳۴	-/۳۱	-/۹۳	-/۰/۱	-/۰/۸۲	-/۰/۸	-/۰/۹۵	-/۰/۹۱	-/۰/۹۳	-/۰/۸۴	-/۰/۹۴	-/۰/۹۷
Cr ₂ O ₃	-/۰/۰/۱	-/۰/۶۵	-/۰/۵۳	-/۰/۱۱	-/۰/۰۲۱	-/۰/۱۶	-/۰/۰۱۸	-/۰/۰۱۷	-/۰/۰۱۶	-/۰/۰۲۵	-/۰/۰۲۳	-/۰/۰۱۸	-/۰/۰۱۹
P ₂ O ₅	-/۰/۱	-/۱۱	-/۰/۸	-/۶۳	-/۰/۵۸	-/۰/۵۸	-/۰/۳۷	-/۰/۶۲	-/۰/۵۲	-/۰/۵۲	-/۰/۴۵	-/۰/۵۹	-/۰/۴۸
MnO	-/۰/۰/۱	-/۲۳	-/۳۵	-/۶۷	-/۶۹	-/۶۷	-/۵۳	-/۷۳	-/۶۶	-/۶۴	-/۵۷	-/۶۴	-/۶۵
LOI	-	-/۹۲	-/۳۳	۱۰/۲۳	۱۰/۰/۲	۹/۶۵	۹/۸۸	۸/۵۷	۱۰/۰/۴	۱۰/۰/۷	۹/۸۸	۹/۱۲	۸/۱۴
مجموع	-	۹۹/۸۱۵	۹۹/۸۵۳	۹۹/۹۶۱	۹۹/۹۴۱	۹۹/۹۳۶	۹۹/۸۹۸	۹۹/۹۷۲	۹۹/۸۴۶	۹۹/۹۲۵	۹۹/۸۶۳	۹۹/۹۶۸	۹۹/۹۹۹
Cr (ppm)	-/۰/۰/۱	۶۶	۶۱	۲۶	۲۷	۴۵	۳۹	۲۵	۳۳	۳۱	۴۲	۴۱	۳۵
Ba	۱	۵۸/۸۵	۳۷/۹	۹/۶۴	۱۴/۵۷	۳۷/۴	۴۸/۲	۸/۶۴	۷/۷۰	۸/۲۴	۵/۰/۲	۹/۱۶	۱۰/۰/۹
Co	-/۰/۲	۳/۸/۵	۴/۷/۷	۲/۱/۳	۱/۸/۸	۲/۵/۶	۱/۹/۹	۲/۱/۵	۲/۲	۲/۲/۱	۲/۲/۳	۲/۳	۱/۹/۶
Cs	-/۰/۱	۳/۷/۳	۴/۱/۳	-/۰/۳	-/۰/۱	۳/۱	۱/۱	-/۰/۵	-/۰/۶	-/۰/۳	۲/۳	-/۰/۶	-/۰/۷
Ga	-/۰/۵	۱/۴/۱	۱/۵/۳	۲/۲/۸	۲/۲/۳	۱/۷/۵	۱/۹/۷	۱/۹/۹	۲/۱/۳	۲/۱/۷	۱/۹/۶	۲/۰/۱	۱/۹/۸
Hf	-/۰/۱	۱۲/۷	۱۲/۲	۲/۴	-/۰/۶	۸/۲	۳/۹	۱/۶	۳/۲	۲/۵	۶/۳	۳/۷	۴/۳
Nb	-/۰/۱	۱۲/۲	۱۴/۹	۳/۱/۴	۳/۶/۳	۱۷/۶	۲/۰/۲	۲۷/۷	۲۶/۳	۱۶/۸	۲۲/۳	۲۲/۳	۲۲/۳
Rb	-/۰/۱	۱۱/۲/۸	۱۱/۹/۵	۱۲/۲	۷/۲	۷/۹/۹	۴/۷/۷	۱۴/۳	۲/۰/۷	۱۶/۸	۶/۳/۲	۲۴/۲	۲/۷/۴
Sr	-/۰/۵	۴/۶/۵	۳/۶/۸	۱/۱/۷/۱	۱/۳/۵/۲/۳	۶/۸/۳	۶/۸/۷	۶/۸/۳	۶/۸/۳	۹/۶/۸	۹/۱/۴	۵/۱/۲	۱/۰/۶/۷
Ta	-/۰/۱	-/۰/۳	-/۰/۴	۱/۳	۱/۸	-/۰/۶	۱/۳	۱/۶	۱	۱/۲	-/۰/۹	۱/۴	۱/۳
Th	-/۰/۲	۲/۵	۲/۷	۱/۴/۲	۱/۲/۶	۴/۵	۷/۷	۱۲/۸	۹/۷	۱۱/۶	۷/۴	۹/۷	۸/۵
Zr	-/۰/۱	۱/۳/۱/۲	۱/۳/۸/۹	۱/۸/۸/۷	۱/۸/۷/۳	۳/۸/۳	۱/۸/۳	۱/۸/۸	۱/۱/۴/۱	۱/۶/۲/۳	۹/۴/۳	۱/۶/۹	۱/۵/۱/۹
Y	-/۰/۱	۶/۵	۶/۳	۲/۱/۵	۲/۲/۷	۹/۳	۱/۵/۵	۱/۷/۵	۱/۹/۴	۱/۸/۴	۱/۴/۱	۱/۷/۵	۱/۸/۵
La (ppm)	-/۰/۱	۱/۱/۷	۱/۱/۳	۴/۵/۱	۴/۸/۱	۴/۶/۹	۳/۰	۵/۰/۹	۳/۸/۸	۴/۱/۴	۴/۱/۷	۴/۲/۳	۴/۱/۶
Ce	-/۰/۱	۲/۰/۵	۱/۵/۸	۸/۶	۱/۰/۱/۹	۸/۹/۳	۶/۱/۷	۹/۸/۹	۸/۱	۸/۰/۸	۷/۹/۷	۸/۳/۷	۸/۲/۱
Pr	-/۰/۲	۲/۲/۴	۱/۷/۴	۱/۰/۱/۱	۱/۲/۱/۲	۱/۰/۹/۲	۷/۸/۱	۱/۱/۹/۶	۹/۹/۳	۱/۰/۰/۷	۸/۸/۴	۹/۸/۶	۱/۰/۰/۷
Nd	-/۰/۳	۸/۴/۵	۵/۹/۶	۳/۶/۱	۴/۴/۳	۳/۹/۲	۲/۹/۲	۴/۳/۱	۳/۷/۵	۳/۷/۵	۳/۲/۱	۳/۶/۵	۳/۶/۹
Sm	-/۰/۰/۵	۱/۰/۲	۱/۲/۲	۶/۱/۷	۸	۶/۹/۶	۵/۴/۴	۷/۴/۲	۶/۹/۸	۶/۶/۹	۵/۵	۶/۱/۶	۶/۵/۶
Eu	-/۰/۲	-/۰/۶۲	-/۰/۴۵	۱/۷/۹	۲/۵/۸	۲/۰/۱	۱/۷/۱	۱/۹/۷	۲	۱/۸/۵	۱/۰/۵	۱/۹/۴	۱/۹/۶
Gd	-/۰/۰/۵	۱/۰/۱	۱/۲/۷	۶/۲/۷	۸/۸	۶/۶/۱	۵/۰/۸	۷/۳/۳	۶/۸/۱	۶/۶/۹	۴/۹/۱	۶/۶/۶	۶/۵/۱
Tb	-/۰/۱	-/۰/۲۲	-/۰/۲۱	-/۰/۸۳	۱/۱/۲	-/۰/۸۶	-/۰/۷۱	-/۰/۹/۷	-/۰/۹/۷	-/۰/۹۲	-/۰/۶	-/۰/۹۱	-/۰/۹۱
Dy	-/۰/۵	۱/۳/۱	۱/۴/۴	۳/۳/۸	۴/۶/۳	۳/۱/۵	۲/۹/۸	۳/۹/۴	۴/۲	۳/۹/۲	۲/۷/۶	۳/۸/۵	۳/۹/۲
Ho	-/۰/۲	-/۰/۲۴	-/۰/۲۴	-/۰/۶۱	-/۰/۸۴	-/۰/۵۱	-/۰/۵۵	-/۰/۷۲	-/۰/۸	-/۰/۷۴	-/۰/۵۱	-/۰/۷۳	-/۰/۷۵
Er	-/۰/۳	-/۰/۷۴	-/۰/۶۸	۱/۷/۹	۲/۲/۷	۱/۵	۱/۵/۳	۲/۱/۵	۲/۲/۸	۲/۱/۸	۱/۵/۱	۲/۰/۸	۲/۰/۲
Tm	-/۰/۱	-/۰/۱۲	-/۰/۱۲	-/۰/۲۱	-/۰/۲۹	-/۰/۱۵	-/۰/۱۹	-/۰/۲۷	-/۰/۲۹	-/۰/۲۸	-/۰/۱۹	-/۰/۲۸	-/۰/۳
Yb	-/۰/۰/۵	-/۰/۲/۱	-/۰/۲/۱	۱/۲/۴	۱/۶/۵	۰/۹/۵	۱/۱/۳	۱/۰/۸	۱/۶/۹	۱/۶/۳	۱/۳/۴	۱/۶/۲	۱/۸
Lu	-/۰/۰/۱	-/۰/۱۲	-/۰/۱۳	-/۰/۱۹	-/۰/۲۴	-/۰/۱۵	-/۰/۱۷	-/۰/۲۴	-/۰/۲۸	-/۰/۲۸	-/۰/۱۹	-/۰/۲۷	-/۰/۳۲
REE (ppm)	-	۵/۰/۵	۱/۶/۳/۸/۳	۱/۶/۳/۶/۹	۲/۳/۶/۳/۲	۲/۰/۷/۱/۷	۱/۴/۸/۲	۲/۳/۱/۴/۵	۱/۹/۳/۵	۱/۹/۴/۵	۱/۸/۱/۴	۱/۹/۷/۳/۱	۱/۹/۵/۹
Eu/Eu ⁺	-	۱/۷/۴/۳	۱/۰/۹/۸	۰/۷/۴	-/۰/۹/۶	-/۰/۹	-/۰/۹/۸	-/۰/۱/۱	-/۰/۸/۱	-/۰/۸/۴	-/۰/۸/۶	-/۰/۸/۸/۸	-/۰/۹/۱/۱
Ce/Ce ⁺	-	-/۰/۸	-/۰/۷/۷	-/۰/۹/۳	-/۰/۹/۹	-/۰/۹/۴	-/۰/۹/۴	-/۰/۹/۳	-/۰/۹/۷	-/۰/۹/۲	-/۰/۹/۵	-/۰/۹/۵	-/۰/۹/۳
(La/Yb) _N	-	۶/۵/۷/۱/۶	۱/۱/۰/۱۹	۲/۵/۱/۸/۲	۲/۰/۱/۸/۴	۲/۲/۷/۲/۴	۱/۸/۳/۸/۲	۲/۲/۳/۰/۵	۱/۵/۸/۹/۶	۱/۷/۵/۸/۵	۲/۱/۵/۴/۶	۱/۸/۰/۷/۹	۱/۶/۰/۰/۲
(La/Lu) _N	-	۱/۴/۷/۵	-/۰/۹/۹	۲/۴/۵/۷	۲/۰/۷/۴	۳/۰/۹/۹	۱/۸/۳/۸	۲/۱/۹/۵	۱/۴/۳/۴	۱/۵/۳	۲/۲/۷/۳	۱/۶/۲/۲	۱/۳/۴/۵
LREE (La-Eu) (ppm)	-	۵/۰/۳	۳/۶/۴/۷	۱/۸/۵/۷/۲	۲/۱/۷	۱/۹/۲/۷/۹	۱/۳/۵/۸/۶	۲/۱/۴/۲/۵	۱/۷/۶/۲/۱	۱/۷/۸/۲/۱	۱/۶/۹/۳/۹	۱/۸/۰/۹/۱	۱/۷/۹/۱/۹
HREE (Gd-Lu) (ppm)	-	۵/۰/۵	۴/۱/۰/۷	۱/۹/۹/۷/۹	۲/۳/۶/۲/۲	۲/۰/۷/۱/۷	۱/۴/۸/۲	۲/۳/۱/۴/۵	۱/۹/۳/۰/۷	۱/۹/۶/۹/۵	۱/۸/۱/۴	۱/۹/۷/۲/۱	۱/۹/۵/۹
(LREE/HREE) _N	-	۴/۱/۸	۳/۰/۳	۰/۲/۲	۴/۶/۱	۰/۸/۹	۴/۰/۴	۰/۰/۵	۴/۰/۸	۴/۳/۱	۰/۷	۴/۴/۱	۴/۲/۴

جمله می‌توان به کانی‌های رسی مانند کائولینیت، کانی‌های ثانویه فسفاتی، اکسیدها و هیدروکسیدهای منگنز و آهن اشاره کرد [۲۴، ۲۵، ۱۵]. همبستگی مثبت و قوی Al-REE، Si-REE (r = ۰.۵۲) و مثبت متوسط Mn-REE (r = ۰.۹۳) و Ti-REE (r = ۰.۹۱) همبستگی مثبت قوی P-REE (r = ۰.۹۱) بروز نشان می‌دهد که کانی‌های رسی چون کائولینیت نقش کنترلی مهمی در توزیع لانتانیدها در نمونه‌های کائولن مورد بررسی داشته‌اند (جدول ۲). همبستگی مثبت قوی Ce-REE (r = ۰.۹۵) آشکار می‌کنند که اکسیدهای منگنز و روتیل نقش مهمی در توزیع و تثبیت لانتانیدها داشته‌اند. افزون بر این، همبستگی مثبت قوی Eu-REE (r = ۰.۹۸) بیانگر تثبیت و توزیع بخشی لانتانیدها توسط کانی‌های فسفاتی ثانویه است.

تفسیر بی‌هنجاری‌های Eu و Ce: در این پژوهش، برای محاسبه مقادیر بی‌هنجاری‌های Eu و Ce در نمونه‌های کائولن و سنگ-های اولیه داسیتی به ترتیب از روابط زیر استفاده شد [۱۵]:

$$\text{Eu/Eu}^* = \text{Eu}_{\text{N}} / (\text{Sm}_{\text{N}} \times \text{Gd}_{\text{N}})^{0.5} \quad (2)$$

$$\text{Ce/Ce}^* = 2\text{Ce}_{\text{N}} / (\text{La}_{\text{N}} + \text{Pr}_{\text{N}}) \quad (3)$$

در این دو رابطه، حرف N بهنجار شدن عناصر Ce، La، Pr، Eu، Sm و Gd در نمونه‌های کائولن و سنگ اولیه داسیتی نسبت به مقادیر مشابه در کندریت [۲۶] را نشان می‌دهد. بر پایه این محاسبات، مقادیر بی‌هنجاری‌های Eu و Ce در نمونه‌های کائولن به ترتیب در گستره ۰/۸۱ تا ۰/۹۸ و ۰/۹۲ تا ۰/۹۹ در تغییر هستند. این در حالی است که مقادیر این بی‌هنجاری‌ها در سنگ‌های اولیه داسیتی به ترتیب گستره تغییراتی از ۱/۰۹ تا ۱/۲۴ و ۰/۶۸ تا ۰/۷۷ دارند (جدول ۱). مقایسه گستره تغییرات این بی‌هنجاری‌ها بین نمونه‌های کائولن و سنگ‌های اولیه داسیتی آشکار می‌کند که کائولینیتی شدن سنگ‌های داسیتی در منطقه بهاریه با کاهش بی‌هنجاری Eu و افزایش بی‌هنجاری Ce همراه بوده است. به نظر می‌رسد که علت اصلی رخداد بی‌هنجاری منفی Eu شستشوی بخشی Eu به واسطه دگرسانی کانی‌های پلازیوکلاز سنگ اولیه داسیتی در دماهای به نسبت بالا بوده است [۲۷]. افزایش مقادیر بی‌هنجاری Ce در همه نمونه‌های کائولن بررسی شده نسبت به سنگ اولیه داسیتی نشانگر اثر سامانه آبی دما پایین (فرآیندهای هوازدگی) در تشکیل و گسترش ذخیره بهاریه است [۲۸].

مجموع عناصر جزئی Ce+Y+La و درجه جدایش HREE‌ها از هم نیز می‌تواند در تعیین نوع فرآیندهای درگیر در گسترش و تشکیل ذخیره کائولن بهاریه مفید باشد. بررسی‌های انجام شده نشان داده است که در ذخائر کائولن با خاستگاه درونزد و بروزنزد، مقدار Ce+Y+La به ترتیب کمتر و بیشتر از ۱۰۰ ppm است [۱۷]. در نمونه‌های کائولن مورد بررسی، این مقدار دارای گستره تغییراتی از ۱۰/۷ تا ۱۷/۲ ppm است. این مقادیر به روشنی نقش فرآیندهای بروزنزد در گسترش ذخیره کائولن بهاریه را آشکار می‌سازد. بررسی ذخایر کائولن HREE‌ها با خاستگاه درونزد یا بروزنزد کائولن‌ها ارتباط دارد، به طوری که کائولن‌های با خاستگاه بروزنزد کمترین و کائولن‌های با خاستگاه درونزد بیشترین درجه جدایش HREE را دارند [۱۸]. در نمونه‌های کائولن مورد بررسی، جدایش Lu ها از HREE‌ها از Er تا کمابیش قابل مشاهده است (شکل ۱۰ ب). این رخداد احتمال نقش داشتن فرآیندهای درونزد در گسترش ذخیره کائولن بهاریه را بسیار بیشتر از فرآیندهای بروزنزد نشان می‌دهد.

عوامل کنترل کننده توزیع، تحرک و غنی‌شدن عناصر خاکی نادر طی کائولینیتی شدن

غنی‌شدنگی لانتانیدها طی کائولینیتی شدن سنگ‌های داسیتی منطقه بهاریه چند نکته کلیدی را در مورد روند گسترش و تکامل رخداد کائولن نشان می‌دهد. طی کائولینیتی شدن، غنی‌شدنگی LREE‌ها قوی‌تر و شدیدتر از HREE‌ها بوده است (شکل ۱۰ الف). به نظر می‌رسد که برای جذب و روپوش لانتانیدها کانی‌های مناسب چون کائولینیت، هالویزیت، آلونیت، هماتیت و جاروسیت در نمونه‌های کائولن مورد بررسی که نقش آنها در تثبیت لانتانیدها به ویژه LREE‌ها به اثبات رسیده است [۲۳-۲۹]، شرایط لازم برای جذب ترجیحی LREE و غنی‌شدنگی LREE را نسبت به HREE فراهم کرده‌اند. همچنین، فعالیت یون‌های کمپلکس‌ساز در سیال‌های دگرسان کننده به نسبت پایین بوده و از این رو، شرایط مناسبی برای جذب و روپوش لانتانیدها توسط این کانی‌ها و سرانجام در سامانه ایجاد شده است.

پژوهشگران کانی‌های مختلفی را به عنوان میزبانان اصلی لانتانیدها در فراورده‌های دگرسانی معرفی کرده‌اند که از آن

جدول ۲ ضرایب همبستگی پیرسون بین عناصر اصلی و جزئی در نمونه‌های کائولن ذخیره بهاریه.

	Si	Al	Fe	K	Ti	P	Mn	Th	Zr	Y	REE
Si	1,00										
Al	0,93	1,00									
Fe	0,34	0,01	1,00								
K	0,84	0,97	-0,14	1,00							
Ti	0,62	0,85	-0,49	0,92	1,00						
P	0,49	0,73	-0,58	0,82	0,94	1,00					
Mn	0,67	0,86	-0,39	0,92	0,96	0,95	1,00				
Th	0,45	0,73	-0,51	0,82	0,86	0,86	0,84	1,00			
Zr	0,64	0,74	0,07	0,76	0,57	0,47	0,57	0,76	1,00		
Y	0,55	0,81	-0,47	0,89	0,93	0,85	0,87	0,95	0,74	1,00	
REE	0,56	0,79	-0,41	0,87	0,95	0,91	0,93	0,84	0,56	0,89	1,00

۵- ضرایب همبستگی بین عناصر نشان می‌دهند که کائولینیت، روتیل، اکسیدهای منگنز و کانی‌های فسفاتی ثانویه نقش کنترلی مهمی در توزیع و تثبیت لانتانیدها داشته‌اند.

۶- تخریب کانی‌های پلاژیوکلاز توسط سیال‌های دما بالا و اثر سامانه آبی دما پایین (فرآیندهای هوازدگی) به ترتیب سبب ایجاد بی‌هنجاری‌های منفی Eu و مثبت Ce طی کائولینیتی-شدتن سنگ‌های داسیتی شده‌اند.

۷- بررسی نسبت‌های زمین‌شیمیایی و درجه جدایش لانتانیدها بیانگر خاستگاه درونزاد ذخیره کائولن بهاریه است، هر چند محلول‌های برونزاد نیز در روند گسترش رسازی این ذخیره نقش داشته‌اند.

قدرتانی

نگارندگان از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی دانشگاه ارومیه برخودار بوده‌اند، که به این وسیله نهایت سپاس خود را از مسئولین آن اعلام می‌دارند. نگارندگان همچنین از نظرات و پیشنهادات سازنده داوران محترم مجله بلورشناسی و کانی-شناسی ایران سپاسگزاری می‌نمایند.

مراجع

- [1] Schroeder P. A., Erickson, G., "Kaolin: From ancient porcelains to nanocomposites", Elements 10 (2014) 163-164.
- [2] Najmi F., Malekzadeh Shafaroudi A., Karimpour M., "Investigation of mineralizing

برداشت مهم‌ترین نتایج بررسی‌های کانی‌شناسی و زمین‌شیمی عناصر خاکی نادر ذخیره کائولن بهاریه عبارتند از:

۱- تشکیل پوش‌سنگ سیلیسی بدون حفره روی ذخیره بیانگر نقش فعالیت‌های گرمابی در گسترش و تشکیل کائولن بهاریه و تشکیل پوش‌سنگ یاد شده در اعمق است.

۲- استفاده از روش‌های مختلف تجزیه‌ای مختلف نشان می‌دهند که فرآیند دگرسانی و تبدیل شدن سنگ آتشفسانی داسیتی به ذخیره کائولن با پیدایش و گسترش کانی‌های کوارتز، کائولینیت، آلونیت، هالویزیت، جاروسیت، ایلیت، توپاز، انیدریت، زیپس، روتیل، زیرکن، مسکوویت، آلبیت، گالن و هماتیت همراه بوده است.

۳- وجود کانی‌های آلونیت، جاروسیت و روتیل نشان می‌دهد که سنگ‌های داسیتی منطقه بهاریه دستخوش دگرسانی در حد آرژیلیک رسی پیشرفت‌هشده‌اند و فعالیت یون سولفات در سیال‌های دگرسان کننده بالا بوده است.

۴- نتایج محاسبه تغییرات جرم نشان از جذب ترجیحی لانتانیدها توسط کائولینیت، آلونیت، هماتیت و جاروسیت و فعالیت به نسبت پایین یون‌های کمپلکس‌ساز در سیال‌های دگرسان کننده دارد.

- [13] MacLean W. H., "Mass change calculations in altered rock series", *Mineralium Deposita* 25(1990) 44-49.
- [14] Nesbitt H. W., Markovics G., "Weathering of granodioritic crust, long-term storage of elements in weathering profiles, and petrogenesis of siliciclastic sediments", *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61 (1997) 1653-1670.
- [15] Galán E., Fernández-Caliani J. C., Miras A., Aparicio P., "New insights on mineralogy and genesis of kaolin deposits: The Burela kaolin deposit (Northwestern Spain)", *Clay Minerals* 42 (2007) 341-352.
- [16] Anders E., Grevesse N., "Abundances of the elements: meteoritic and solar", *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53 (1989) 197-224.
- [17] Dill H. G., Bosse H. R., Kassbohm J., "Mineralogical and chemical studies of volcanic-related argillaceous industrial minerals of the Central America Cordillera (Western Salvador)", *Economic Geology* 95 (2000) 517-538.
- [18] Grecco L. E., Marfil S. A., Maiza P. J., "Mineralogy and geochemistry of hydrothermal kaolins from the Adelita mine, Patagonia (Argentina); relation to other mineralization in the area", *Clay Minerals* 47 (2012) 131-146.
- [19] Fulignati P., Gioncada A., Sbrana A., "Rare earth element (REE) behaviour in the alteration facies of the active magmatic hydrothermal system of Vulcano (Aeolian Islands, Italy)", *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 88 (1999) 325-342.
- [20] Siahcheshm K., Abedini A., Shahsavari M., "Mineralogy and geochemistry of REEs in Anbagh altered sketch, east of Ahar, NW Iran", *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy* 24 (2017) 703-714.
- [21] Abedini A., "Mineralogy and geochemistry of the Hizeh-Jan kaolin deposit, northwest of Varzaghan, East-Azabaidjan Province, NW Iran", *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy* 24 (2017) 647-660.
- [22] Kikawada Y., Ugura M., Oi T., Honda T., "Mobility of lanthanides accompanying the formation of alunite group minerals", *Journal Radioanalytical Nuclear Chemistry* 261 (2004) 651-659.
- [23] Aja S. U., "The sorption of the rare earth element, Nd, onto kaolinite at 25°C", *Clays and Clay Minerals* 46 (1998) 103-109.
- fluids characteristics in Bahariyeh copper mine, east of Kashmar" Third Biennial Iranian National Fluid Inclusion Conference, University of Zanjan, Iran (2019).
- [3] Behroozi A., Alavi Naeeni M., "Geologic map of Fayzabad, scale 1:100000", Geological Survey of Iran (1987).
- [4] Karimpour M., Saadat S., Malekzadeh Shsfaroudi, A., "Identification and introduction of Fe oxides Cu-Au and magnetite mineralization related to Khaf-Kashmar-Bardaskan volcanic-plutonic belt", 21th Earth Science Conference, Tehran, Iran (2002).
- [5] Rezaie H., Tale Fazel E., Niroomand S., "Mineralization and ore genesis of the Baharieh Cu deposit (NE Kashmar) based on mineralogy, geochemistry and fluid inclusion evidences", *Scientific Quarterly Journal, Geosciences* 28 (2019) 43-58.
- [6] Shafaii Moghadam H., Li X. H., Ling X. X., Santos J. F., Sternd R. J., Li Q. L., Ghorbani G., "Eocene Kashmar granitoids (NE Iran): Petrogenetic constraints from U-Pb zircon geochronology and isotope geochemistry", *Lithos* 216-217 (2015) 118-135.
- [7] Almasi A., Karimpour M., Ebrahimi Nasrabadi K., Rahimi B., "Structural analysis, alteration, Au-Cu mineralization and fluid inclusion study at expanding Jig of NE Kashmar", *Journal of Advanced Applied Geology* 25 (2017) 1-19.
- [8] Brown M., Gallagher P., "Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Volume 2. Applications to Inorganic and Miscellaneous Materials", Elsevier Science (2003) 1-492.
- [9] Gresens R. L., "Composition-volume relationships of metasomatism", *Chemical Geology* 2 (1967) 47-55.
- [10] Grant J. A., "Isocon analysis: A brief review of the method and applications", *Physics and Chemistry of the Earth* 30 (2005) 997-1004.
- [11] Nesbitt H. W., "Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite", *Nature* 279 (1979) 206-210.
- [12] MacLean W. H., Kranidiotis P., "Immobile elements as monitors of mass transport in hydrothermal alteration: Phelps Dodge massive sulfide deposit, Matagami", *Economic Geology* 82 (1987) 951-962.

- [26] Taylor Y., McLennan S. M., "The continental crust: Its composition and evolution". 1st ed. Oxford, UK: Blackwell (1985)
- [27] Kadir S., Kulah T., Eran M., Önagil N., Gurel, A., "Minerlogical and geochemical characteristics and genesis of the Gözelyurt alunite-bearing kaolinite deposit within the late Miocene Gördeles ignimbrite, central Anatolia, Turkey", Clays and Clay Minerals 62 (2014) 477-499.
- [28] Salvi S., Williams-Jones A. E., "The role of hydrothermal processes in concentrating high-field strength elements in the Strange Lake peralkaline complex, northeastern Canada", Geochimica et Cosmochimica Acta 60 (1996) 1917-1932.
- [24] Walter A. V., Nahon D., Flicoteaux R., Girard J. P., Melfi A., "Behaviour of major and trace elements and fractionation of REE under tropical weathering of typical weathering of typical apatite-rich carbonatite from Brazil", Planetary Science Letters 303 (1995) 591-601.
- [25] Abedini A., "The mineralogical and geochemical control on the distribution and mobilization of trace and rare earth elements during development of argillic alteration zone: A case study from northeast of Kharvana, NW Iran", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 25 (2017) 353-366.