

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 (ائوسن) است و در پهنه فلززایی خواف-کاشمر- بردسکن قرار دارد. بررسی‌های صحرایی نشان می‌دهند که گسترش این ذخیره توسط سامانه زمین‌ساخت منطقه کنترل شده و حضور پوش سنگ 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 پراکندگی انرژی پرتوی X (EDS)، گرماسنجی تفاضلی (DTA) و گرما وزن سنجی (TGA) نشانگر حضور کانی‌های کائولینیت، هالوینیت، ایلپیت، کوارتز، آلونیت، جاروسیت، مسکویت، آلپیت، ژپس، توپاز، انیدریت، روتیل، گالن، زیرکن و هماتیت در نمونه‌های کائولن است. محاسبه تغییرات جرم با در نظر گرفتن Al به عنوان عنصر شاخص کم‌تحرك 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 بی‌هنجاری منفی Eu در ارتباط با دگرسانی فلدسپارها توسط سیال‌های گرمابی دما بالا و رخداد بی‌هنجاری 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

خواف-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" تا ۵۸°، ۱۶'، ۳۵° عرض شمالی، طول شرقی و ۳۰"، ۱۶'، ۳۵° تا ۱۶'، ۴۴"، ۳۵° 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 گسترده این ماده معدنی در صنایعی چون کاغذسازی، تولید ساینده‌ها، پلاستیک‌سازی، تولید رنگ، سرامیک‌سازی و داروسازی این امر را تایید می‌کند. کمربند آتشفشانی- نفوذی

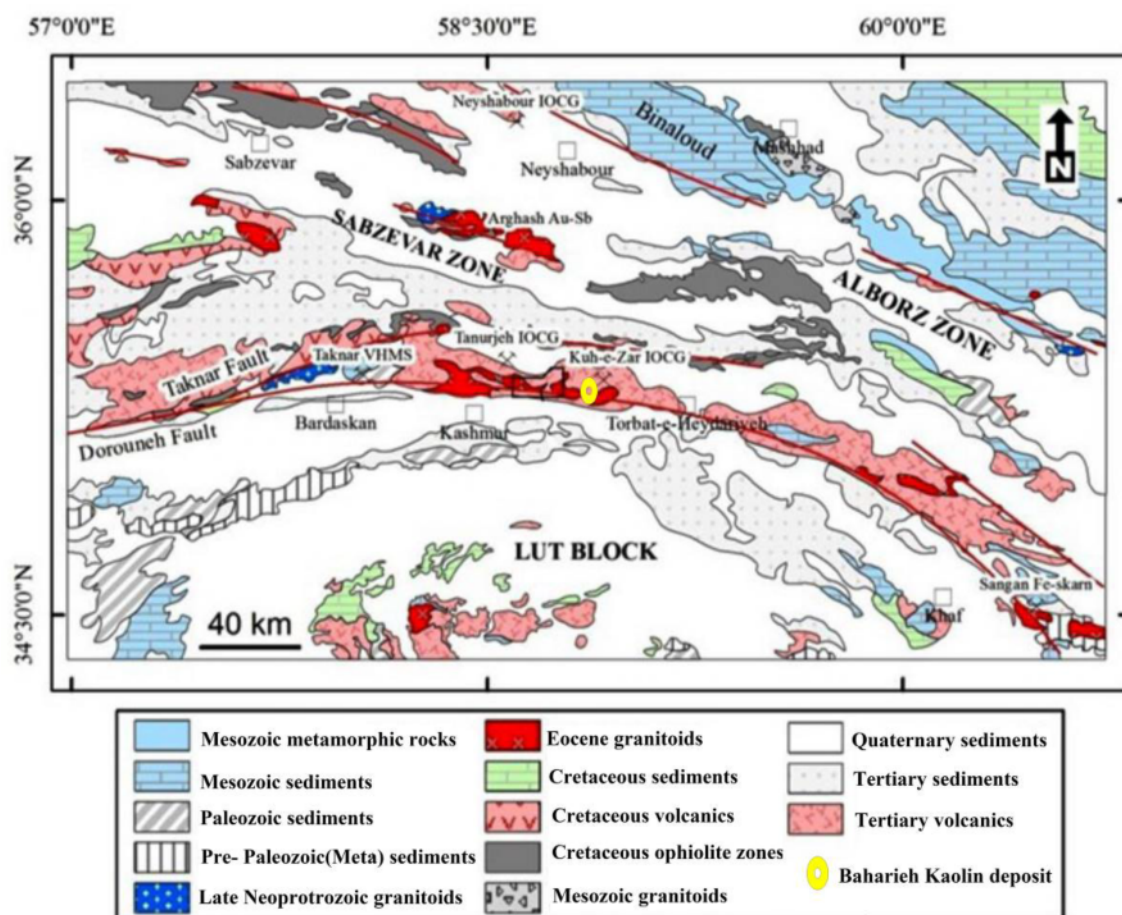
*نویسنده مسئول، تلفن: ۳۲۹۷۲۱۳۴ (۰۴۴)، نمابر: ۳۲۷۷۶۷۰۷ (۰۴۴)، پست الکترونیکی: abedini2020@yahoo.com

معدنی و ارتباط آن با سنگ‌های درونگیر صورت گرفت. بر این اساس، تعداد ۴۰ نمونه از ذخیره کائولن و سنگ‌های آتشفشانی درونگیر غیر دگرسان بر اساس تغییر در ویژگی‌های فیزیکی چون رنگ از محل سینه کارهای استخراجی برداشت شد. سنگ‌های آتشفشانی وابسته به ذخیره کائولن با تهیه ۱۰ مقطع نازک- صیقلی توسط میکروسکوپ نوری قطبشی عبوری- بازتابی الپوس مدل BX53-p بررسی شدند. برای شناسایی فازهای کانایی 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 آند کبالت در مرکز یاد شده طیف سنجی شدند.

در ۱۵ کیلومتری شرق شهر کاشمر در استان خراسان رضوی واقع است (شکل ۱). سیمای زمین‌شناسی، سنگ‌شناسی و ساز و کار رخداد کانه‌زایی برخی از ذخایر فلزی در این منطقه توسط پژوهشگران مختلف بررسی شده است [۲-۷]. 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 فرایندهای درونزاد و یا برونزاد و دلایل رخداد بی‌هنجاری‌های 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 شمال شرق ایران [۷] و موقعیت ذخیره کائولن بهاریه بر روی گسل درونه.

بررسی‌های کانی‌شناسی تکمیلی با میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی دو شیوه SEM-EDS برای چهار نمونه و FE-SEM برای دو نمونه انجام شد. مدل LEO1400 مجهز به طیف‌سنج پراکندگی انرژی پرتوی X (EDS) ساخت کشور انگلستان در مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران در آزمایشگاه مشخصه‌یابی پیشرفته 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 فرامرکز گریزی و تخلیه جداسازی شده‌اند، تا دمای ۱۲۵۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت گرمایش ۱۰ درجه در دقیقه با دستگاه NETZSCH مدل STA 409 PC LUXX 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.

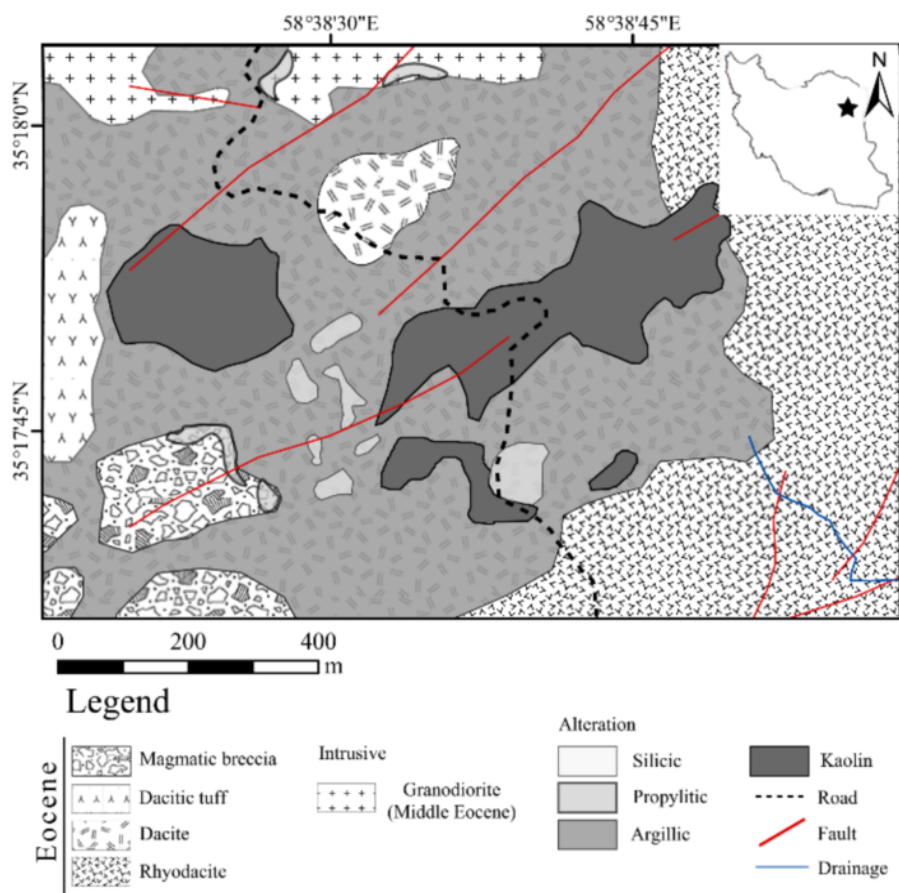
نتایج و بحث

زمین‌شناسی

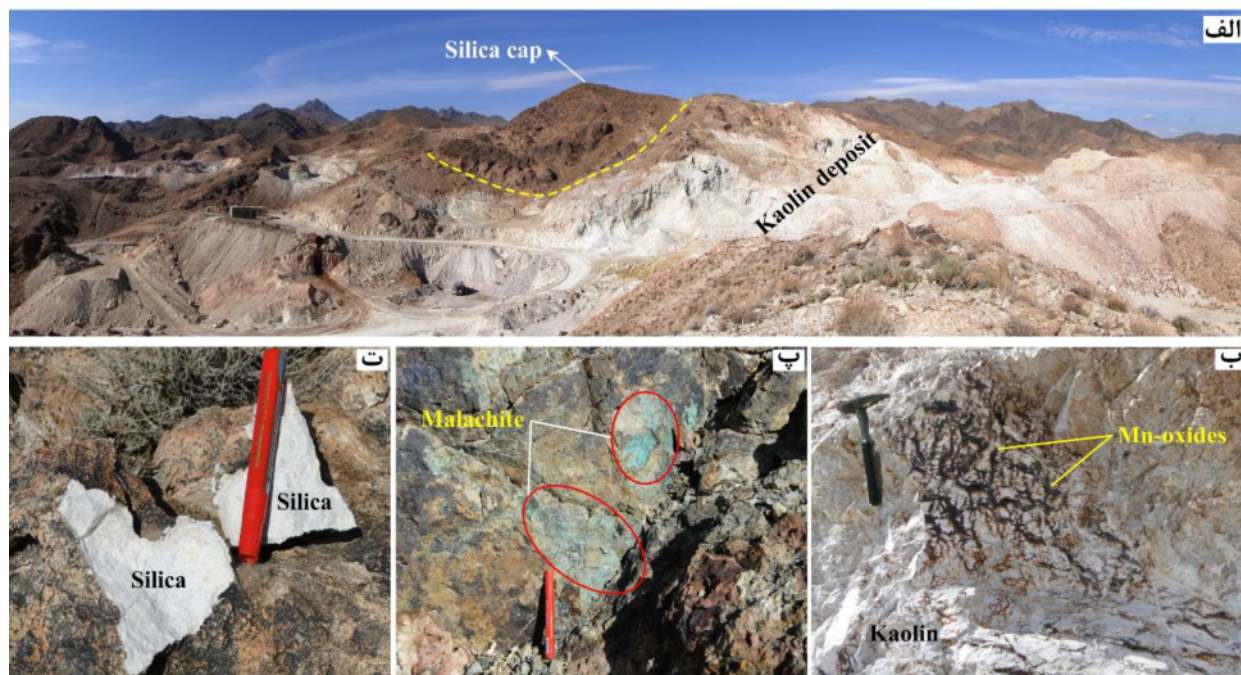
ذخیره کائولن بهاریه در چهار گوش زمین‌شناسی ۱/۱۰۰۰۰۰ فیض‌آباد [۳] و در روی گسل درونه در مرز زیر پهنه سبزوار و قطعه لوت قرار دارد (شکل ۱). در مرز بین دو گسل تکنار در شمال و گسل درونه در جنوب، مجموعه‌ای از سنگ‌های آذرین وابسته به ترشیری وجود دارند که با نام کمر بند خواف-کاشمر- بردسکن معرفی شده‌اند [۴].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

قالب فعالیت آتشفشانی 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 آتشفشانی، توف‌های ماسه‌ای، ایگنمبریت و توف لاپیلی قرار گرفته‌اند. آخرین فرآورده فعالیت‌های آتشفشانی 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 گرمایی در یک پهنه برشی چنین است که با افزایش تنش فشاری ناحیه‌ای در پهنه‌های برشی، بیشترین مهاجرت محلول‌های گرمایی از طریق گسل اصلی رخ می‌دهد و بهترین محل برای به تله افتادن محلول برخوردگاه‌های 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 آتشفشانی و نفوذپذیر آذرآواری به عنوان نقاط ورود سیال‌های کانه‌دار عمل نموده‌اند. در منطقه بهاریه، محلول‌های گرمایی با حرکت در راستای این گسل‌ها و واکنش با سنگ‌های مسیر به ویژه سنگ‌های داسیتی ائوسن 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 درونزاد 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).



شکل ۲ نقشه زمین‌شناسی ذخیره کائولن بهاریه.



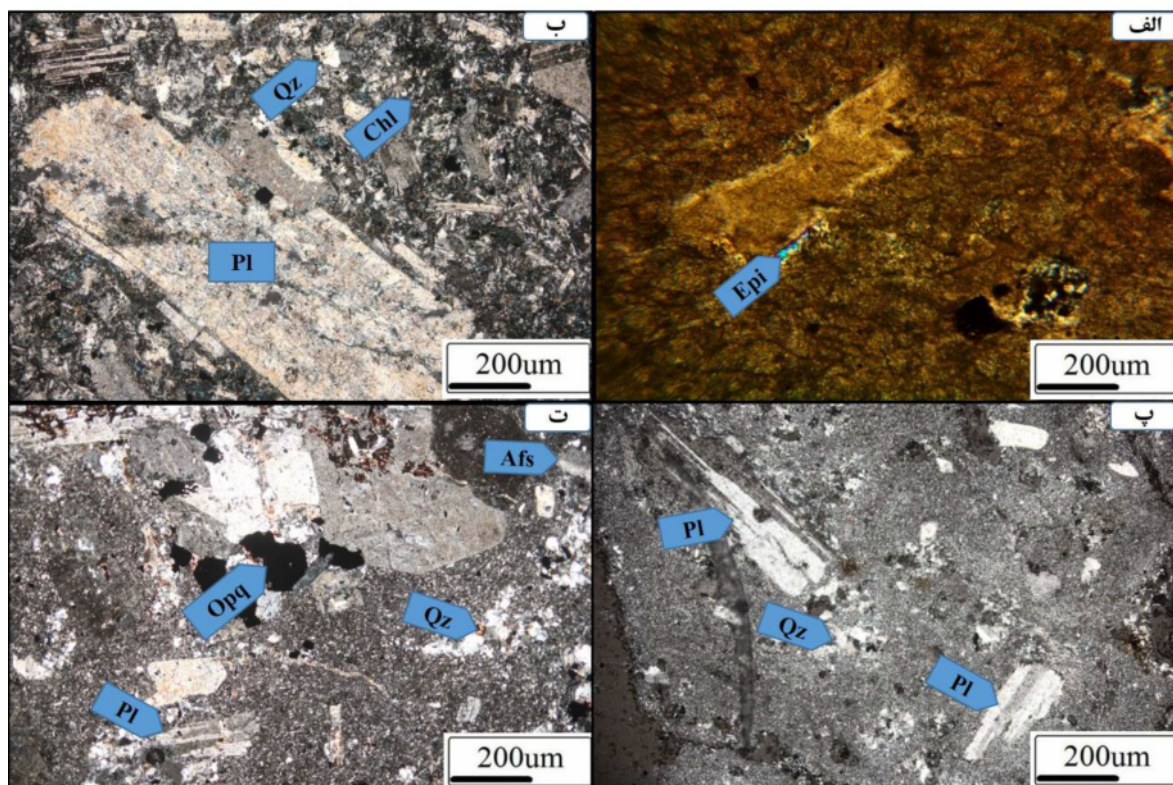
شکل ۳ الف) نمایی از ذخیره کائولن بهاریه و پوش سنگ سیلیسی روی آن، دید به سمت شرق. ب) حضور اکسیدهای آهن و منگنز همراه با کائولن در سطح سینه کار استخراجی. پ) کانه‌زایی ثانویه مس (مالاکیت) در جنوب ذخیره بهاریه. ت) نمونه صحرایی از پوش سنگ سیلیسی یاد شده.

سنگ‌نگاری

داسیت به‌عنوان سنگ اولیه ذخیره کائولن بهاریه بیشترین رخنمون را در منطقه دارد. این سنگ در نمونه دستی به رنگ سیاه تا خاکستری با بافت پورفیری بوده و کانی‌های سازنده آن شامل پلاژیوکلاز، فلدسپار قلیایی، کوارتز، آپاتیت و زیرکن است. درشت‌بلورهای پلاژیوکلاز خودشکل و نیمه‌شکل‌دار بوده و دارای ترکیب آندزین هستند. این کانی به صورت ریزسنگ در زمینه سنگ نیز دیده می‌شود. در برخی از مقاطع، درشت‌بلورهای پلاژیوکلاز در بخش‌های میانی و لبه‌ای در حال تجزیه شدن به اپیدوت و سریسیت هستند (شکل ۴ الف). فلدسپارهای پتاسیم با ماکل کارلسباد و خودشکل بیشتر به‌صورت چندریخت سانیدین هستند و در بعضی از مقاطع دیده شدند و به طور بخشی به کانی‌های رسی دگرسان شده‌اند. کانی‌های بیوتیت و آمفیبول به‌صورت 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

سنگ‌ها حضور دارند.

واحدهای آتشفشانی دیگر که در منطقه بهاریه رخنمون دارند شامل ریوداسیت و توف داسیتی هستند. این سنگ‌ها از کانی‌های خودشکل تا نیمه‌شکل‌دار پلاژیوکلاز، 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 رخنمون دارند و دچار دگرسانی کمی شده‌اند. بافت این سنگ‌ها دانه‌ای، گرانوفیر و پرتیتی با شاخص رنگی روشن است. کانی‌های اصلی آن شامل بر پلاژیوکلاز، فلدسپار قلیایی و کوارتز هستند. پلاژیوکلازها دارای ماکل چندریخت هستند و در اثر دگرسانی به سریسیت و اپیدوت تجزیه شده‌اند. کانی‌های فرعی این واحد سنگی شامل آمفیبول، بیوتیت، آپاتیت، زیرکن و اسفن هستند.

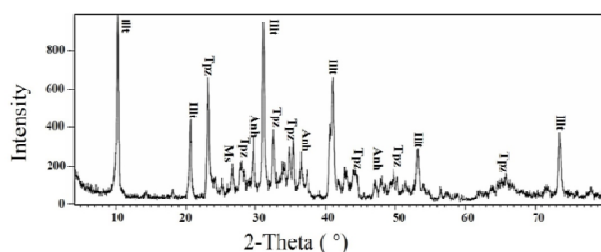


شکل ۴ تصاویر میکروسکوپی با نور عبوری قطبیده متقاطع (XPL) از سنگ‌های داسیتی، ریوداسیتی و توف داسیتی در منطقه ذخیره کائولن بهاریه: الف) واحد داسیت و تبدیل بلورهای پلاژیوکلاز از لبه‌ها به اپیدوت، ب) درشت‌بلورهای پلاژیوکلاز سریسیتی شده به همراه کلریت و بلورهای کوارتز، پ) واحد توف داسیتی، درشت‌بلور پلاژیوکلاز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

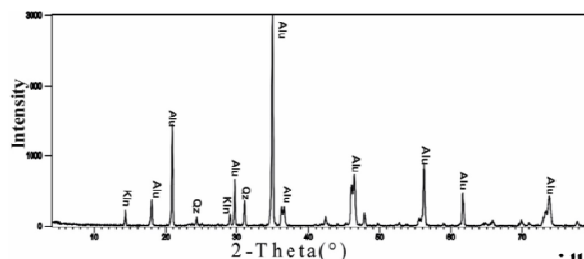
کانی‌شناسی

نتایج XRD سنگ کل نمونه‌های کائولن بهاریه نشانگر حضور کانی‌های کوارتز، کائولینیت، ایلیت، هالوویت، جاروسیت، آلونیت، مسکوویت، آلبیت، ژپس، انیدریت و توپاز است (شکل ۵). وجود کانی‌های آلونیت، جاروسیت و روتیل نشان می‌دهد که سنگ‌های داسیتی منطقه بهاریه دچار دگرسانی آرژیلیک رسی پیشرفته شده‌اند و فعالیت یون سولفات در سیال‌های دگرسان کننده بالا بوده است. کانی ایلیت در نمونه خشک شده در هوا سه قله آشکار و مشخص (۰۰۳)، (۰۰۲) و (۰۰۱) را به ترتیب با فاصله‌های بین صفحه ای (d) ۹/۹۸، ۴/۹۸ و ۳/۳۱ انگستروم نشان می‌دهد. تیمارهای گرمایی به شدت ارتفاع این قله‌ها را افزایش داده است (شکل ۶ الف). تیمار اتیلن گلیکول اثری بر جایگاه قله‌های کانی ایلیت و d آن‌ها در نمونه‌های

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 d آنها نداشته است. تیمار گرمایی ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد باعث کاهش شدت قله‌های (۰۰۱) و (۰۰۲) کائولینیت شده و در ادامه تیمار گرمایی ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد 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، ۲/۲۷ 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).

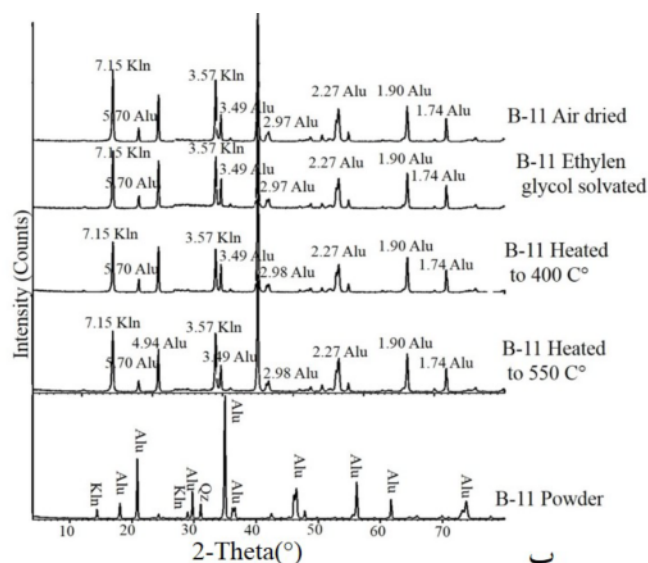


ب

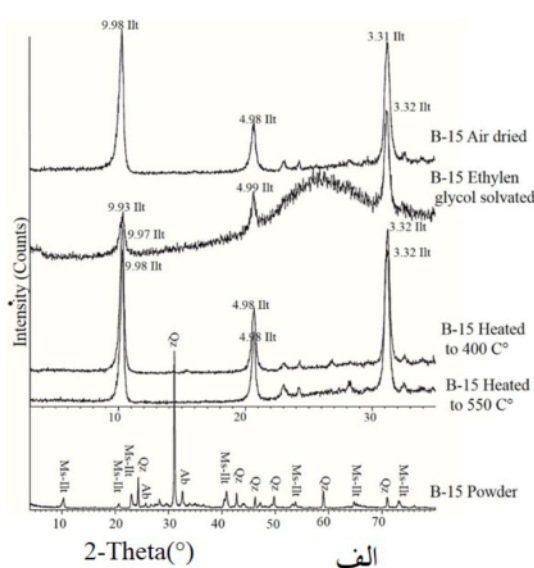


الف

شکل ۵ الگوهای XRD نمونه BAH11 (الف) و نمونه BAH18 پیش از حذف کانی‌های غیر رسی. (Ms: مسکوویت، Illt: ایلیت، Qz: کوارتز، Alu: آلونیت، Kln: کائولینیت، Tpz: توپاز و Anh: انیدریت).



ب



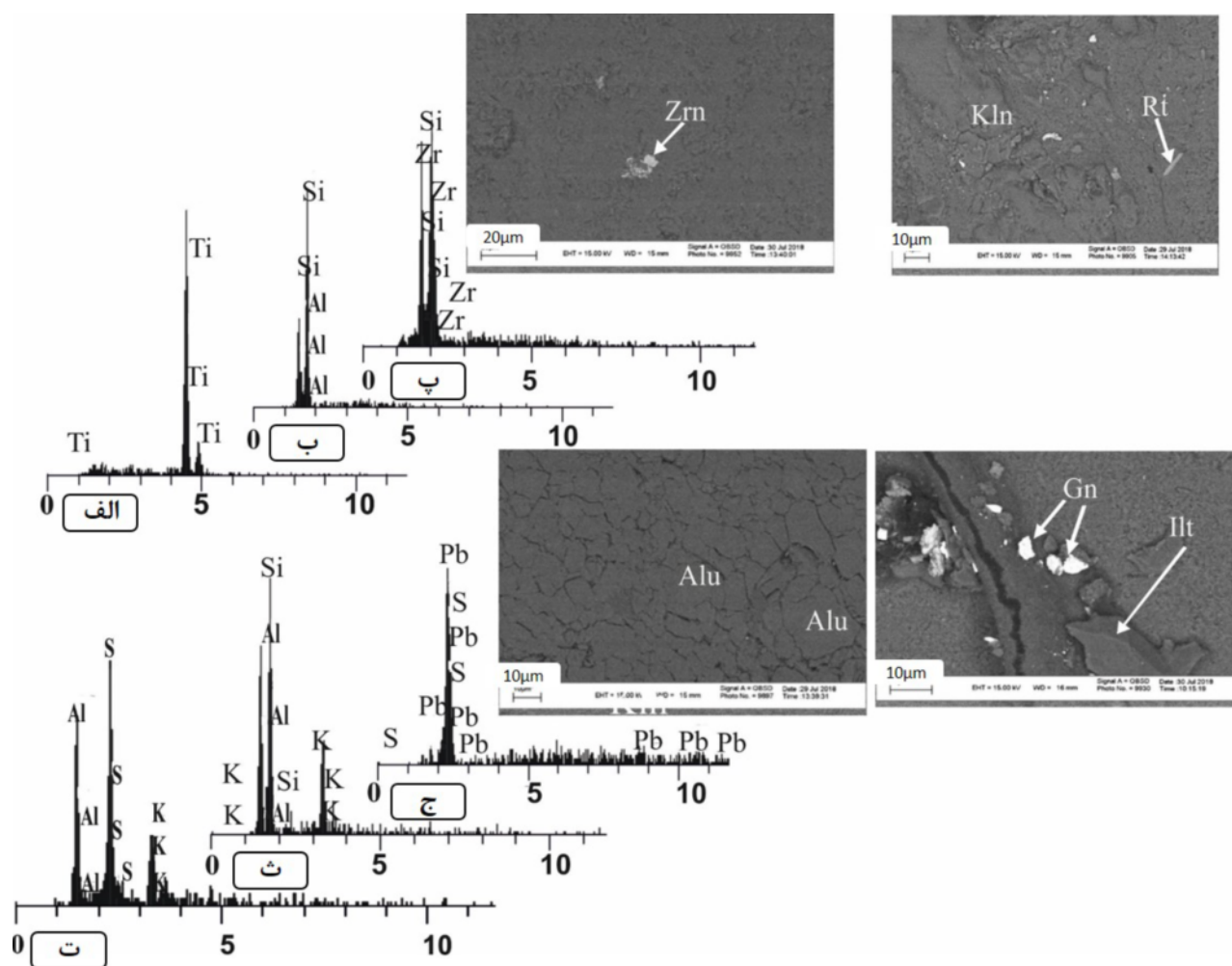
الف

شکل ۶ الگوهای XRD نمونه‌های کائولن با تیمارهای مختلف: (الف) نمونه BAH-13 و (ب) نمونه BAH-06. (Ms: مسکوویت، Illt: ایلیت، Qz: کوارتز، Alu: آلونیت، Kln: کائولینیت و Ab: آلبیت).

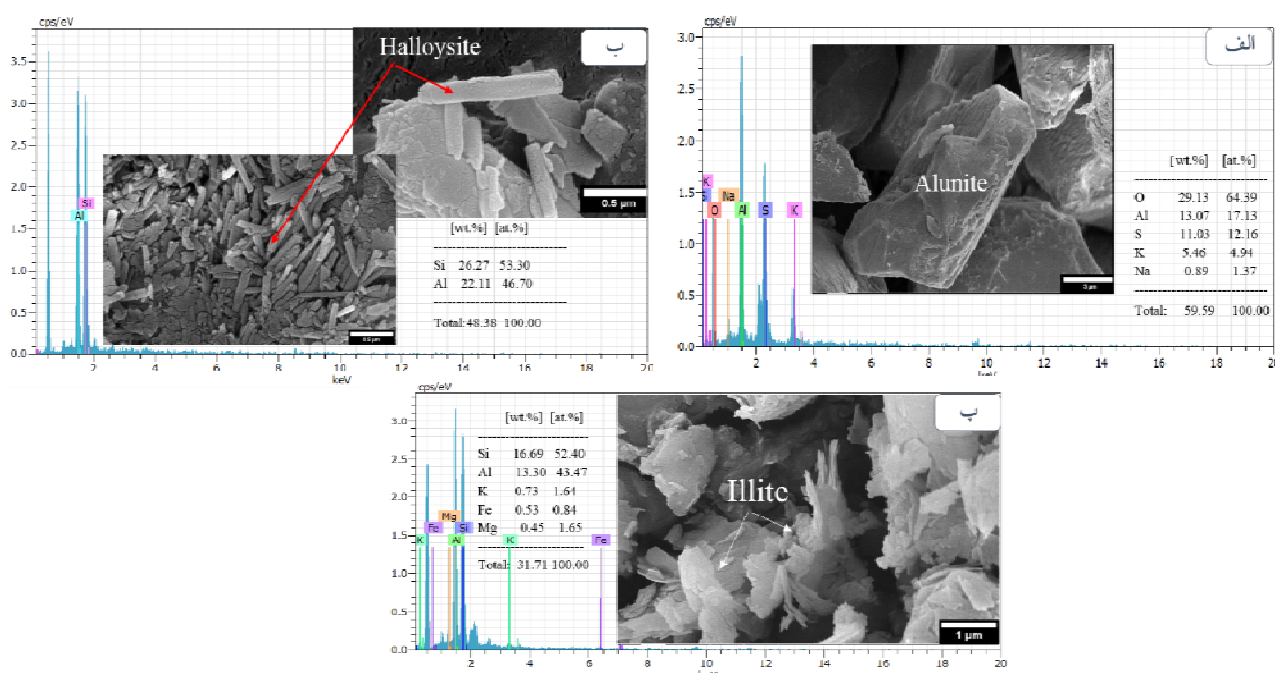
الف و ج).

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). بررسی های FE-SEM بر نمونه BAH-13 وجود کانی هالوویت لوله‌ای و تخته‌ای شکل را نشان داد. هالوویت‌های لوله‌ای قطری بین ۵۰ تا ۲۰۰ نانومتر و طول ۴۰ نانومتر تا ۱/۲ میکرون دارند (شکل ۸ ب). افزون بر هالوویت، بلورهای ایلیت نیز با صفحه های 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 ژپس 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 کانیایی 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، یافته های تجزیه نقطه‌ای بیانگر حضور کانی‌های روتیل، گالن و زیرکن در نمونه‌های مورد بررسی هستند (شکل های ۷



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



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 هالوزیت در زمینه‌ای از بلورهای تخته‌ای هالوزیت و پ) بلورهای ورقه‌ای ایلیت.

مرحله کاهش وزن معادل ۱/۹۴ و ۵/۲۴ درصد را نشان می‌دهد که به ترتیب با قله های گرماگیر اول و دوم در نمودار DTA همخوانی دارند.

زمین‌شیمی عناصر خاکی نادر

تغییرات تعادل جرم طی کائولینیتی‌شدن: 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 کائولینیتی‌شدن سنگ‌های آتشفشانی از روش زمین‌شیمی عنصر کم تحرک [۱۴] استفاده شد. برای این منظور، از بین عناصر کم‌تحرک چون Al، Hf، Zr و Ti، عنصر Al به دلیل گستره تغییرات کمتر انتخاب شد و تغییرات جرم لانتانیدها با استفاده از رابطه زیر ۱ محاسبه گردید:

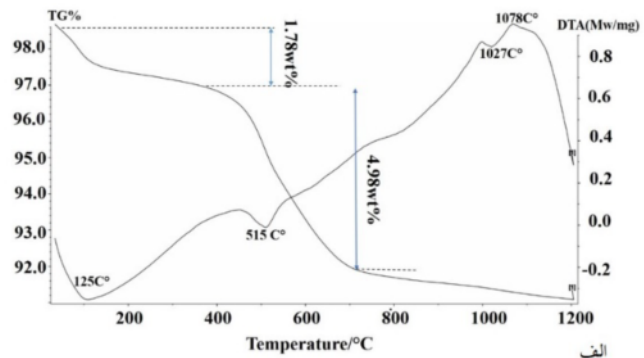
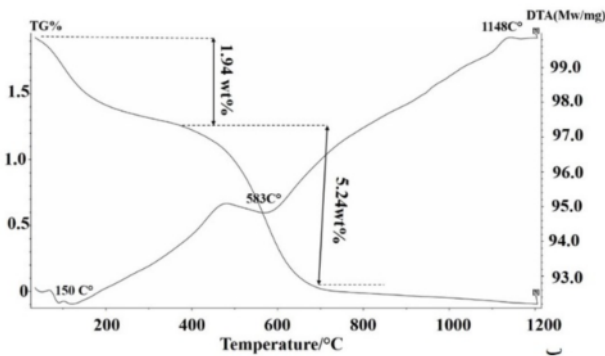
$$\% \text{Change} = [(X/I)_{\text{Kaolin sample}} / (X/I)_{\text{Dacite}} - 1] \times (100)$$

در این رابطه، X و I به ترتیب مقدار عنصر مورد نظر برای محاسبه تغییر جرم و مقدار عنصر شاخص کم تحرک هستند. مقادیر مثبت و منفی به ترتیب نشانگر افزایش و کاهش جرم لانتانیدها طی دگرسانی کائولینیتی سنگ‌های داسیتی هستند.

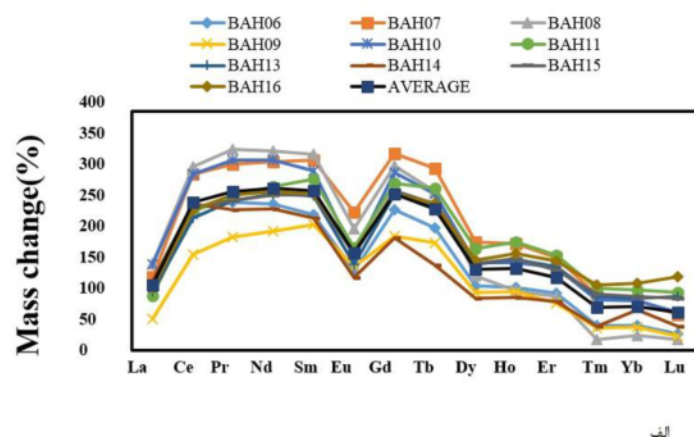
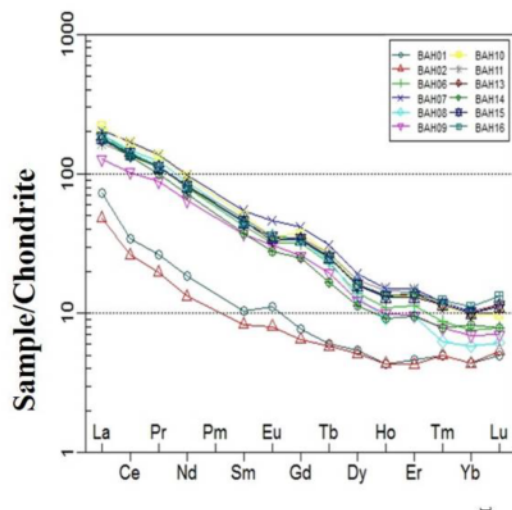
در نمودار DTA نمونه BAH-13، دو قله گرماگیر به ترتیب در دماهای ۱۲۵ و ۵۱۵ درجه سانتی‌گراد و قله گرماگیر و گرمازای کوچکی به ترتیب در دماهای ۱۰۲۷ و ۱۰۷۸ درجه سانتی‌گراد دیده می‌شوند. نمودار TGA نمونه BAH-13 دو مرحله کاهش وزن را نشان می‌دهد. مرحله نخست منطبق بر قله گرماگیر اول در نمودار DTA این نمونه است و کاهش وزنی معادل ۱/۷۸ درصد وزنی دارد. مرحله دوم منطبق بر قله گرماگیر دوم به دلیل از دست دادن گروه‌های هیدروکسیل است و کاهش وزنی معادل ۴/۹۸ درصد دارد (شکل ۹ الف). نمودار DTA نمونه BAH-14 نیز دو قله گرماگیر به ترتیب در دماهای ۱۵۰ و ۵۸۳ درجه سانتی‌گراد (شکل ۹ ب) و قله گرمازایی حدود ۱۱۴۸ درجه سانتی‌گراد نمایان می‌سازد. قله های گرمایی این دو نمونه همخوانی بسیار بالایی با قله‌های کانی ایلیت دارد. وجود این فاز کانیایی در بررسی‌های XRD نیز تایید شد. قله گرماگیر 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 گرماگیر 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, Sm, Gd و Tb بیشترین غنی‌شدگی را نشان می‌دهند و عناصر



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 کائولینیتی‌شدن سنگ‌های داسیتی در بهاریه. ب) الگوی توزیع REE ها بهنجار شده به کندریت [۱۵] در نمونه‌های کائولن و سنگ‌های داسیتی بهاریه.

(۱۳۵/۸۶ تا ۲۱۷ ppm) و برای عناصر خاکی نادر سنگین (HREE: Gd-Lu) ضعیف (۱۲/۰۱ تا ۱۹/۳۲ 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).

شیمی و الگوی توزیع لانتانیدها در ذخیره کائولن و سنگ‌های داسیتی

مقادیر لانتانیدها در نمونه‌های کائولن و سنگ‌های داسیتی در جدول ۱ ارائه شده است. بر اساس نتایج تجزیه‌های شیمیایی، مقدار REEها در سنگ‌های داسیتی و نمونه‌های کائولن به ترتیب در گستره‌ای از ۴۱/۰۷ تا ۵۵/۵۰ ppm و ۱۴۸/۲ تا ۲۳۶/۳۲ ppm 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

تغییرات در نسبت‌های لاتانیدها در طی کائولینیتی‌شدن

جدایش و غنی‌شدگی LREE نسبت به HREE در نمونه‌های کائولن را برپایه نسبت‌های $(La/Yb)_N$ ، $(LREE/HREE)_N$ و $(La/Lu)_N$ می‌توان دریافت، به طوری که گستره تغییرات این نسبت‌ها به ترتیب ۱۲/۲۸ تا ۲۵/۳۲، ۴/۰۸ تا ۵/۸۹ و ۳/۹۹ تا

۱۳/۴۵ است (جدول ۱). نسبت‌های یاد شده در سنگ اولیه داسیتی نیز به ترتیب دارای گستره ۱۱/۰۱ تا ۱۶/۶۷ و ۳/۰۳ تا ۴/۰۸ و ۸/۹۹ تا ۱۴/۷۵ هستند. مقایسه این نسبت‌ها بیانگر روند افزایشی مقادیر آن‌ها از سنگ اولیه داسیتی به نمونه‌های کائولن است.

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

	D.I	داسیت		نمونه های کائولن										
		BAH01	BAH02	BAH06	BAH07	BAH08	BAH09	BAH10	BAH11	BAH13	BAH14	BAH15	BAH16	
SiO ₂ (wt%)	۰/۰۱	۷/۹۴	۷/۰۵۵	۶۴/۶۷	۶۴/۵۷	۶۶/۶۱	۶۶/۵	۶۶/۶۱	۶۵/۳۸	۶۴/۴۶	۶۶/۶۱	۶۶/۲۱	۶۷/۴۲	
Al ₂ O ₃	۰/۰۱	۱۵/۵۳	۱۵/۲۲	۱۹/۲۸	۱۹/۵۸	۱۶/۶۳	۱۷/۹۵	۱۸/۹۷	۱۸/۴۶	۱۹/۰۷	۱۷/۵۴	۱۸/۶۷	۱۸/۵۶	
Fe ₂ O ₃	۰/۰۱	۲/۸۶	۳/۲۷	۰/۴۶	۰/۳۵	۰/۸۶	۰/۵۶	۰/۴	۰/۵	۰/۴۲	۰/۶۹	۰/۵۵	۰/۵۲	
MgO	۰/۰۱	۱/۳۹	۱/۴۳	۰/۲۷	۰/۱۲	۰/۶۶	۰/۴۴	۰/۲۹	۰/۱۸	۰/۱۶	۰/۴۲	۰/۱۵	۰/۱۷	
CaO	۰/۰۱	۱/۰۱	۱/۴۶	۰/۱۸	۰/۱۹	۰/۷۳	۰/۳۷	۰/۲۶	۰/۲۲	۰/۲۴	۰/۴۲	۰/۳۲	۰/۳۲	
Na ₂ O	۰/۰۱	۴/۸۴	۵/۱۳	۰/۱۹	۰/۱۷	۰/۷	۰/۳۵	۰/۲۳	۰/۲۱	۰/۲۳	۰/۴	۰/۳۳	۰/۳۷	
K ₂ O	۰/۰۱	۱/۵۸	۱/۶۷	۲/۴۵	۲/۶۴	۲/۰۱	۲/۰۷	۲/۲۹	۲/۲۵	۲/۳۷	۲/۰۲	۲/۳۳	۲/۳۸	
TiO ₂	۰/۰۱	۰/۳۴	۰/۳۱	۰/۹۳	۱/۰۱	۰/۸۲	۰/۸۶	۰/۹۵	۰/۹۱	۰/۹۳	۰/۸۴	۰/۹۴	۰/۹۷	
Cr ₂ O ₃	۰/۰۰۱	۰/۰۶۵	۰/۰۵۳	۰/۰۱۱	۰/۰۲۱	۰/۰۱۶	۰/۰۱۸	۰/۰۱۷	۰/۰۱۶	۰/۰۲۵	۰/۰۲۳	۰/۰۱۸	۰/۰۱۹	
P ₂ O ₅	۰/۰۱	۰/۱۱	۰/۰۸	۰/۶۲	۰/۵۸	۰/۵۸	۰/۳۷	۰/۶۲	۰/۵۲	۰/۵۲	۰/۴۵	۰/۵۹	۰/۴۸	
MnO	۰/۰۱	۰/۲۳	۰/۳۵	۰/۶۷	۰/۶۹	۰/۶۷	۰/۵۳	۰/۷۳	۰/۶۶	۰/۶۴	۰/۵۷	۰/۶۴	۰/۶۵	
LOI	-	۰/۹۲	۰/۳۳	۱۰/۲۳	۱۰/۰۲	۹/۶۵	۹/۸۸	۸/۵۷	۱۰/۵۴	۱۰/۸۷	۹/۸۸	۹/۱۲	۸/۱۴	
مجموع	-	۹۹/۸۱۵	۹۹/۸۵۳	۹۹/۹۶۱	۹۹/۹۴۱	۹۹/۹۳۶	۹۹/۹۸۸	۹۹/۹۳۷	۹۹/۸۴۶	۹۹/۹۳۵	۹۹/۸۶۳	۹۹/۹۶۸	۹۹/۹۹۹	
Cr (ppm)	۰/۰۰۱	۶۶	۶۱	۳۶	۲۷	۴۵	۲۹	۳۵	۳۳	۳۱	۴۲	۴۱	۳۵	
Ba	۱	۵۸۵	۳۷۹	۹۶۴	۱۴۵۷	۳۷۴	۴۸۲	۸۶۴	۷۷۰	۸۲۴	۵۰۲	۹۱۶	۱۰۰۹	
Co	۰/۲	۳۸/۵	۴۷/۷	۲۱/۳	۱۸/۸	۲۵/۶	۱۹/۹	۲۱/۵	۲۲	۲۲/۱	۲۲/۳	۲۳	۱۹/۶	
Cs	۰/۱	۳۷/۳	۴۱/۳	۰/۳	۰/۱	۳/۱	۱/۱	۰/۵	۰/۶	۰/۳	۲/۳	۰/۶	۰/۷	
Ga	۰/۵	۱۶/۱	۱۵/۳	۲۲/۸	۲۲/۳	۱۷/۵	۱۹/۷	۱۹/۹	۲۱/۳	۲۱/۷	۱۹/۶	۲۰/۱	۱۹/۸	
Hf	۰/۱	۱۲/۹	۱۳/۲	۲/۴	۰/۶	۸/۲	۳/۹	۱/۶	۳/۲	۲/۵	۶/۳	۳/۷	۴/۳	
Nb	۰/۱	۱۶/۳	۱۴/۹	۳۱/۴	۳۴/۳	۱۳/۶	۲۰/۲	۲۷/۳	۲۲/۷	۲۶/۳	۱۶/۸	۲۲/۳	۲۲/۳	
Rb	۰/۱	۱۱۲/۸	۱۱۹/۵	۱۲/۳	۷/۲	۷۹/۹	۴۷/۷	۱۴/۳	۲۰/۷	۱۶/۸	۶۳/۲	۲۴/۲	۲۷/۴	
Sr	۰/۵	۴۴۶/۵	۳۶۰/۸	۱۱۷۶/۱	۱۳۵۲/۳	۶۸۸/۳	۶۸۷/۳	۶۸۳/۳	۹۶۰/۸	۹۷۱/۴	۵۴۱/۲	۱۰۰/۶۷	۱۰۰/۲۱	
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	۳/۵	۲/۷	۱۴/۳	۱۲/۶	۴/۵	۷/۷	۱۲/۸	۹/۷	۱۱/۶	۷/۴	۹/۷	۸/۵	
Zr	۰/۱	۱۳۱/۲	۱۳۸/۹	۱۸۸/۷	۱۸۷/۳	۳۸/۳	۱۰۸/۳	۱۸۶/۸	۱۱۴/۱	۱۶۲/۳	۹۴/۳	۱۳۶/۹	۱۵۱/۹	
Y	۰/۱	۶/۵	۶/۳	۲۱/۵	۲۲/۷	۹/۳	۱۵/۵	۱۷/۵	۱۹/۴	۱۸/۴	۱۴/۱	۱۷/۵	۱۸/۵	
La (ppm)	۰/۱	۱/۱۷	۱/۱۳	۴۵/۱	۴۸/۱	۴۴/۹	۳۰	۵۰/۹	۳۸/۸	۴۱/۴	۴۱/۷	۴۲/۳	۴۱/۶	
Ce	۰/۱	۲۰/۵	۱۵/۸	۸۶	۱۰۱/۹	۸۹/۳	۶۱/۷	۹۸/۹	۸۱	۸۰/۸	۷۹/۷	۸۲/۷	۸۲/۱	
Pr	۰/۰۲	۲/۳۴	۱/۷۴	۱۰/۱۱	۱۲/۱۲	۱۰/۹۲	۷/۸۱	۱۱/۹۶	۹/۹۳	۱۰/۰۷	۸/۸۴	۹/۸۶	۱۰/۰۷	
Nd	۰/۳	۸/۴۵	۵/۹۶	۳۶/۱	۴۴/۳	۳۹/۲	۲۹/۲	۴۲/۱	۳۷/۵	۳۷/۵	۳۲/۱	۳۶/۵	۳۶/۹	
Sm	۰/۰۵	۱/۵۲	۱/۲۲	۶/۱۷	۸	۶/۹۶	۵/۴۴	۷/۴۲	۶/۹۸	۶/۶۹	۵/۵	۶/۱۶	۶/۵۶	
Eu	۰/۰۲	۰/۶۲	۰/۴۵	۱/۷۹	۲/۵۸	۲/۰۱	۱/۷۱	۱/۹۷	۲	۱/۸۵	۱/۵۵	۱/۹۴	۱/۹۶	
Gd	۰/۰۵	۱/۵۱	۱/۲۷	۶/۲۷	۸/۸	۶/۶۱	۵/۰۸	۷/۳۳	۶/۸۱	۶/۶۹	۴/۹۱	۶/۶۶	۶/۵۱	
Tb	۰/۰۱	۰/۲۲	۰/۲۱	۰/۸۳	۱/۱۲	۰/۸۶	۰/۷۱	۰/۹۷	۰/۹۷	۰/۹۲	۰/۶	۰/۹۱	۰/۹۱	
Dy	۰/۰۵	۱/۳۱	۱/۲۴	۳/۳۸	۴/۶۳	۳/۱۵	۲/۹۸	۳/۹۴	۴/۲	۳/۹۲	۲/۷۶	۳/۸۵	۳/۹۲	
Ho	۰/۰۲	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	۰/۰۳	۰/۷۴	۰/۶۸	۱/۷۹	۲/۳۷	۱/۵	۱/۵۳	۲/۱۵	۲/۲۸	۲/۱۸	۱/۵۱	۲/۰۸	۲/۲	
Tm	۰/۰۱	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	۰/۰۵	۰/۷۱	۰/۷۱	۱/۲۴	۱/۶۵	۰/۹۵	۱/۱۳	۱/۵۸	۱/۶۹	۱/۶۳	۱/۳۴	۱/۶۲	۱/۸	
Lu	۰/۰۱	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)	-	۵۵/۵	۱۶۳/۸۳	۱۶۳/۶۹	۲۳۶/۳۲	۲۰۷/۱۷	۱۴۸/۲	۲۳۱/۴۵	۱۹۳/۵۳	۱۹۴/۹۵	۱۸۱/۴	۱۹۷/۳۱	۱۹۵/۹۰	
Eu/Eu ⁺	-	۱/۲۴۳	۱/۰/۹۸	۰/۸۷۴	۰/۹۶۹	۰/۹	۰/۹۸۸	۰/۸۱۱	۰/۸۸۱	۰/۸۴	۰/۹۰۶	۰/۸۸۸	۰/۹۱۱	
Ce/Ce ⁺	-	۰/۶۸	۰/۷۷	۰/۹۳	۰/۹۹	۰/۹۴	۰/۹۴	۰/۹۳	۰/۹۷	۰/۹۲	۰/۹۵	۰/۹۵	۰/۹۳	
(La/Yb) _N	-	۶۵۷/۱۶	۱۱۰/۱۹	۲۵/۱۸۲	۳۰/۱۸۴	۳۲/۲۲۴	۱۸/۳۸۲	۲۲/۳۰۵	۱۵/۸۹۶	۱۷/۵۸۵	۲۱/۵۴۶	۱۸۰/۷۹	۱۶۰/۰۲	
(La/Lu) _N	-	۱۴/۷۵	۰/۹۹	۲۴/۵۷	۲۰/۷۴	۳۰/۹۹	۱۸/۲۸	۲۱/۹۵	۱۴/۳۴	۱۵/۳	۲۲/۳۳	۱۶/۲۲	۱۳/۴۵	
LREE (La-Eu) (ppm)	-	۵۰/۵۳	۳۶/۲۷	۱۸۵/۲۷	۲۱۷	۱۹۳/۲۹	۱۲۵/۸۶	۲۱۴/۲۵	۱۷۶/۲۱	۱۷۸/۳۱	۱۶۹/۳۹	۱۸۰/۹۱	۱۷۹/۱۹	
HREE (Gd-Lu) (ppm)	-	۵۵/۵	۴۱/۰/۷	۱۹۹/۷۹	۲۳۶/۳۲	۲۰۷/۱۷	۱۴۸/۲	۲۳۱/۴۵	۱۹۳/۵۳	۱۹۴/۹۵	۱۸۱/۴	۱۹۷/۳۱	۱۹۵/۹	
(LREE/HREE) _N	-	۴/۰/۸	۳/۰/۳	۵/۲۳	۴/۶۱	۵/۸۹	۴/۵۴	۵/۰/۵	۴/۰/۸	۴/۳۱	۵/۷	۴/۴۱	۴/۲۴	

مجموع عناصر جزئی Ce+Y+La و درجه جدایش HREE ها از هم نیز می‌تواند در تعیین نوع فرایندهای درگیر در گسترش و تشکیل ذخیره کائولن بهاریه مفید باشد. بررسی های انجام شده نشان داده است که در ذخائر کائولن با خاستگاه درونزاد و برونزاد، 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 ۱۰۷/۲ تا ۱۷۲/۷ ppm است. این مقادیر به روشنی نقش فرایندهای برونزاد در گسترش ذخیره کائولن بهاریه را آشکار می‌سازد. بررسی ذخایر کائولن دنیا نشان می‌دهد که درجه جدایش HREE ها با خاستگاه درونزاد یا برونزاد کائولن‌ها ارتباط دارد، به‌طوری که کائولن‌های با خاستگاه برونزاد کمترین و کائولن‌های با خاستگاه درونزاد بیشترین درجه جدایش HREE را دارند [۱۸]. در نمونه‌های کائولن مورد بررسی، جدایش HREE ها از Er تا Lu کمابیش قابل مشاهده است (شکل ۱۰ ب). این رخداد احتمال نقش داشتن فرایندهای درونزاد در گسترش ذخیره کائولن بهاریه را بسیار بیشتر از فرایندهای برونزاد نشان می‌دهد.

عوامل کنترل کننده توزیع، تحرک و غنی‌شدگی عناصر خاکی نادر طی کائولینیتی‌شدن

غنی‌شدگی لانتانیدها طی کائولینیتی‌شدن سنگ‌های داسیتی منطقه بهاریه چند نکته کلیدی را در مورد روند گسترش و تکامل رخداد کائولن نشان می‌دهد. طی کائولینیتی‌شدن، غنی‌شدگی LREE ها قوی‌تر و شدیدتر از HREE ها بوده است (شکل ۱۰ الف). به نظر می‌رسد که برای جذب و روبش لانتانیدها کانی‌های مناسب چون کائولینیت، هالوئیت، آلونیت، همتایت و جاروسیت در نمونه‌های کائولن مورد بررسی که نقش آنها در تثبیت لانتانیدها به ویژه LREE ها به اثبات رسیده است [۱۹-۲۳]، شرایط لازم برای جذب ترجیحی LREE و غنی‌شدگی 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 روبش لانتانیدها توسط این کانی‌ها و سرانجام در سامانه ایجاد شده است.

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

جمله می‌توان به کانی‌های رسی مانند کائولینیت، کانی‌های ثانویه فسفاتی، اکسیدها و هیدروکسیدهای منگنز و آهن اشاره کرد [۱۵، ۲۴، ۲۵]. همبستگی مثبت و قوی Al-REE (۹۷/۰) کرد (r = ۰/۵۲) Si-REE و مثبت متوسط Mn-REE (۹۳/۰) و Ti-REE (۲). همبستگی مثبت قوی P-REE (۹۱/۰) 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]:

$$Eu/Eu^* = Eu_N / [(Sm_N \times Gd_N)^{0.5}] \quad (2)$$

$$Ce/Ce^* = 2Ce_N / (La_N + Pr_N) \quad (3)$$

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 کائولینیتی‌شدن 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 پلاژیوکلاز 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 (فرایندهای هوازدگی) در تشکیل و گسترش ذخیره بهاریه است [۲۸].

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	۱/۰۰										
Al	۰/۹۳	۱/۰۰									
Fe	۰/۳۴	۰/۰۱	۱/۰۰								
K	۰/۸۴	۰/۹۷	-۰/۱۴	۱/۰۰							
Ti	۰/۶۲	۰/۸۵	-۰/۴۹	۰/۹۲	۱/۰۰						
P	۰/۴۹	۰/۷۳	-۰/۵۸	۰/۸۲	۰/۹۴	۱/۰۰					
Mn	۰/۶۷	۰/۸۶	-۰/۳۹	۰/۹۲	۰/۹۶	۰/۹۵	۱/۰۰				
Th	۰/۴۵	۰/۷۳	-۰/۵۱	۰/۸۲	۰/۸۶	۰/۸۶	۰/۸۴	۱/۰۰			
Zr	۰/۶۴	۰/۷۴	۰/۰۷	۰/۷۶	۰/۵۷	۰/۴۷	۰/۵۷	۰/۷۶	۱/۰۰		
Y	۰/۵۵	۰/۸۱	-۰/۴۷	۰/۸۹	۰/۹۳	۰/۸۵	۰/۸۷	۰/۹۵	۰/۷۴	۱/۰۰	
REE	۰/۵۶	۰/۷۹	-۰/۴۱	۰/۸۷	۰/۹۵	۰/۹۱	۰/۹۳	۰/۸۴	۰/۵۶	۰/۸۹	۱/۰۰

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 گرمایی در گسترش و تشکیل کائولن بهاریه و تشکیل پوش‌سنگ یاد شده در اعماق است.

۲- استفاده از روش‌های مختلف تجزیه‌ای مختلف نشان می‌دهند که فرآیند دگرسانی و تبدیل شدن سنگ آتشفشانی داسیتی به ذخیره کائولن با پیدایش و گسترش کانی‌های کوارتز، کائولینیت، آلونیت، هالوویت، جاروسیت، ایلیت، توپاز، انیدریت، ژپس، 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 آرژلیک رسی پیشرفته شده‌اند 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.

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- شدن 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 رس‌زایی این ذخیره نقش داشته‌اند.

قدردانی

نگارندگان از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی دانشگاه ارومیه برخوردار 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 کانی‌شناسی 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

- [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] Shiahcheshm K., Abedini A., Shahsavari M., "Mineralogy and geochemistry of REEs in Anbagh altered skarn, 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-Azarbaidjan 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] Behrooz 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 Jog 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., Önağil N., Gurel, A., "*Mineralogical 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.