

Mineralogical and geochemical characteristics and genesis of Bolboluyieh bauxite deposit, Kerman.

Tourchi, M. and Kamkar, I.

Shahid Bahonar University, Kerman, Iran.

MTurchi@mail.uk.ac.ir

Key Word: *Bolboluyieh Bauxite, Leaching, Diaspore, Laterite.*

Abstract: Bolboluyieh bauxite-laterite deposit of south-east Kerman is presented at the base of the Naiband Formation (upper Triassic) and was directly formed on a Karstic surface of dolomitic parts of the Shotori Formation. This deposit has a reserve of 15 million tonnes. Diaspore, boehmite, chlorite, hematite, goethite, kaolinite, anatase and rutile are the major minerals in this deposit. The common texture of this unit is oolitic to pisolithic. The presence of some volcanic rock fragments with pilotaxitic texture as well as bipyramidal pseudomorphic shape of olivine and clinopyroxene grains reveal that the protolith of bauxites was probably a volcanic rock of basaltic type.

Geochemical studies indicate that Bolboluyieh bauxite is composed of 40.37% Al_2O_3 , 24.64% Fe_2O_3 and 13.92% SiO_2 .

Based on the geochemical characteristics, Bolboluyieh bauxite is formed under condition of high silica leaching and concomitant enrichment of aluminium and iron which corresponds with pH between 4 to 8.5 and Eh of +0.4 to +1.

پژوهشی

ویژگیهای کانی شناسی-ژئوشیمی و نتیجه بوکسیت بلبلوئیه کرمان

محمد طورچی و عیسی کامکار

دانشگاه شهید باهنر کرمان

(دریافت مقاله ۱۳۱۰/۹/۱۵ دریافت نسخه نهایی ۱۳۱۰/۱۱/۲۰)

چکیده: کانسار بوکسیت-لاتریت بلبلوئیه که در جنوب شهرستان کرمان و در قاعده سازند نایبند به سن تریاس بالایی و روی سطح کارستی دولومیتهاي شتری تشکیل شده است، حاوی ۱۵ میلیون تن ذخیره است.

دیاسپور، بوهمیت، کلریت، هماتیت، گوتیت، کانولینیت، آناتاز، و روتیل کانیهای اصلی کانسار را تشکیل می‌دهند و بافت غالب آنها اولیتیک تا پیزولیتیک است وجود بقایایی از سنگهای آتشفسانی اولیه با بافت پیلوتاکسیتیک و اشکال کاذب بی پیرامیدال حاصل از دگرسانی الیوین و پیروکسن نشانده‌نده منشاء بازالتی بوکسیتهای بلبلوئیه می‌باشد.

مطالعات ژئوشیمیایی نشان داد که میانگین بوکسیتهای بلبلوئیه از ۴۰/۳۷ درصد Al_2O_3 ، ۲۴/۶۴ Fe_2O_3 ، و ۱۳/۹۲ درصد SiO_2 برخوردار است. براساس خصوصیات ژئوشیمیایی، بوکسیت بلبلوئیه در شرایطی تشکیل شده است که SiO_2 به شدت فرو شسته شده و آهن وآلومینیوم بر جای مانده اند که این شرایط با pH از ۴ تا ۸/۵ و Eh از ۴+۰ تا ۱+ سازگار می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: بوکسیت بلبلوئیه، فروشسته، دیاسپور، لاتریت

مقدمه

بوكسیت یک ماده معدنی رسوبی بر جای مانده است که در نتیجه هوازدگی سنگهای خاصی در آب و هوای حاره‌ای یا شبیه حاره‌ای با توجه به ریخت شناسی و زهکشی مناسب تشکیل می‌شود. در این ماده معدنی، مجموع هیدروکسیدها و اکسیدهای آلومینیوم، آهن و تیتان بیش از ۵۰٪ کانیهای تشکیل دهنده سنگ است. میزان کانی‌های آلومینیوم دار از دو اکسید دیگر بیشتر است.

امروزه ذخایر بوكسیت در غالب کشورها پر مصرف‌ترین سنگ معدن در تهیه فلز آلومینیوم است. این عنصر به دلیل سبکی، قابلیت رسانندگی الکتریکی، مقاومت مکانیکی، و ... استفاده فراوانی در صنعت دارد.

این مقاله به عنوان بخشی از مطالعه زمین شناسی اقتصادی کانسار بوكسیت بلبلوئیه کرمان به منظور امکان استحصال آلومینیوم به رشتہ تحریر در آمده است، که در آن ویژگیهای کانی‌شناسی، ژئوشیمیایی، و خاستگاه این کانسار مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

روش مطالعه

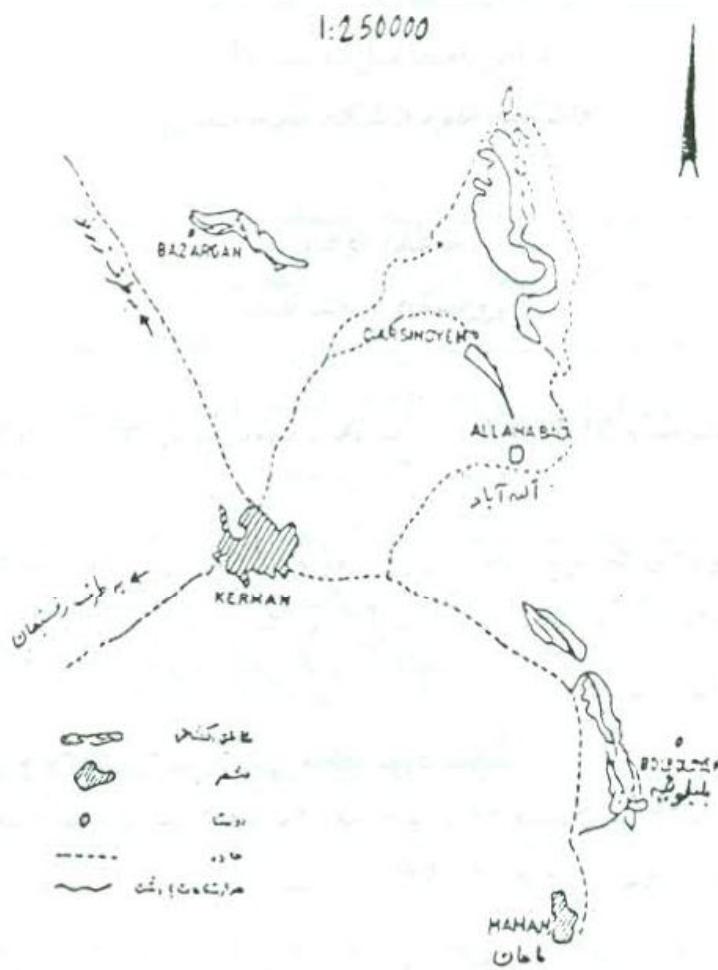
ضمن برداشت صحرایی تعدادی مقطع چینه شناختی به منظور تعیین ضخامت لایه بوكسیتی و نیز نقشه برداری با مقیاس ۱/۲۰۰۰، تعداد ۵۱ نمونه از افق بوكسیتی و سنگهای همبر به منظور مطالعات کانی‌شناسی، ساخت، بافت، و تجزیه شیمیایی برای اکسیدهای عناصر اصلی (MgO , CaO , K_2O , P_2O_5 , TiO_2 , SiO_2 , Fe_2O_3) انتخاب و مورد استفاده قرار گرفتند [۱]. همچنین ۱۳۵ نمونه دیگر از داده‌های [۲] حاصل از تجزیه شیمیایی نیز در بخش ژئوشیمی استفاده شدند. به منظور تایید نتایج حاصل از مشاهدات صحرایی و مطالعات میکروسکوپی، تعدادی از نمونه‌ها نیز با دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مورد تجزیه کیفی قرار گرفتند.

موقعیت جغرافیایی و چگونگی زمین شناسی منطقه مورد مطالعه

کانسار بوكسیت بلبلوئیه با ذخیره‌ای در حدود ۱۵ میلیون تن [۱] در جنوب شرقی شهرستان کرمان و در ۵۷°۱۸' طول شرقی و ۳۰°۱۲' عرض شمالی واقع شده است و یکی از مهمترین ذخایر بوكسیت کشور است (شکل ۱). دمای بیشینه منطقه $+۳۹^{\circ}C$ و دمای کمینه آن $-۱۲^{\circ}C$ و میزان بارندگی در این ناحیه بسیار کم است.

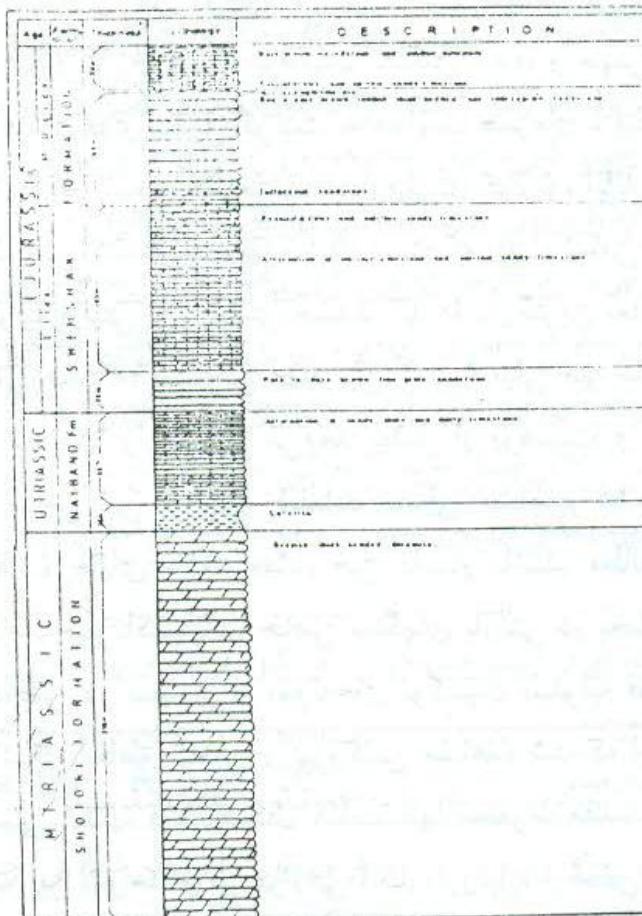
منطقه بلبلوئیه از نظر تقسیمات زمین شناسی ایران، در انتهای جنوبی زون ایران مرکزی قرار دارد. قدیمترین واحدهای سنگی موجود در منطقه، عبارتند از دولومیت‌ها و آهکهای تیره رنگ کامبرین میانی - بالایی. روی این مجموعه، کوارتزیت، نوارهای نازک دولومیت ماسه‌ای با آثاری از گاسترپودها و شیلهای ماسه‌ای و توف، لایه‌های آهکی نازک سیاه یا خاکستری تیره دیده می‌شوند که در اثر حوادث زمین ساختی تبلور دوباره یافته و دولومیتی شده‌اند، و سن پرمین میانی تا بالایی برای آنها تعیین شده است [۳].

روی واحدهای قبلی مجموعه‌ای از سنگهای رسوبی سیلیسی، ماسه سنگی و شیلی سبز و قرمز، و کمی کوارتزیت ته نشین شده است و خود در زیر یک واحد ضخیم دولومیتی قرار گرفته است. با توجه به فسیلهای مطالعه شده، دولومیتها این



شکل ۱- موقعیت جغرافیایی و راههای دسترسی به بوکسیت بلبلوئیه [۱].

بخش با دولومیتهای سازند شتری قابل مقایسه‌اند. روی یک سطح فرسایشی از این دولومیت‌ها، مجموعه سنگی خاصی رسوب کرده است که از دو بخش متمایز تشکیل یافته است. بخش زیرین یک افق لاتریتی بوکسیتی است، و بخش بالای آن تناوبی از شیل، کوارتزیت و آهکهای مارنی، ماسه‌ای، و ماسه سنگهای آهکی است. افق لاتریتی-بوکسیتی به طور مشخص روی یک سطح کارستی مشخص از دولومیت‌های شتری تشکیل گردیده است. افق بوکسیتی مذکور در همه مناطق از قاعده واحدی بنام سازند نایبند برخوردار است. با این تفسیرها افق بوکسیتی ببلوئیه بخش زیرین سازند نایبندند. سن این بخش با توجه به مجموعه فسیلی آن تریاس بالائی است [۳]. شکل ۲ ستون چینه‌شناسی تریاس-ژوراسیک محدوده بوکسیت ببلوئیه را نشان می‌دهد



شکل ۲- نمودار ستونی چینه‌شناسی تریاس-ژوراسیک محدوده بوکسیت ببلوئیه [۳].

ویژگیهای کانی شناسی و ژئوشیمی

بر اساس مطالعه نمونه های ماکروسکوپی، مقاطع میکروسکوپی، و تجزیه کیفی نمونه ها با XRD، معلوم شد که دیاسپور و بوهمیت کانی های اصلی آلومینیوم دار این ذخیره اند. دیاسپور به صورت بلورهای منشوری ریز دیده می شوند. این کانی در بسیاری از موارد همراه کانی های خانواده کلریت (شاموزیت و بریترین) و از تبلور دوباره مجموعه ژل بوهمیتی و اکسیدهای آهن به وجود آمده اند. بوهمیت به صورت توده های ریز دانه در فضای بین پیزولیتها و در قشرهای هم مرکز با پیزولیتها همراه با کانه های آهن (عمدتاً هماتیت) دیده می شود. بریترین و شاموزیت که به ترتیب کلریت غنی از Al و کلریت غنی از Fe هستند دیگر کانی های اصلی بوکسیت بلبلوئیه را تشکیل می دهند که از تبلور دوباره بوکسیتهای لاتریتی به وجود آمده اند. هماتیت و گوتیت از اکسیدهای و هیدروکسیدهای آهن موجود در این ذخیره هستند. این بررسی نشان داد که نخست گوتیت به صورت ژل همراه بوهمیت تشکیل شده، و سپس به هماتیت تبدیل گردیده است. به احتمال قوی تبدیل گوتیت به هماتیت همزمان با تبلور دوباره بوهمیت به دیاسپور صورت گرفته است. کانولینیت، پیروفیلیت، کوارتز، آناتاز و روتیل، از دیگر کانی های موجود در این کانسارتند. معلوم شده است که بافت تمامی انواع بوکسیت های لاتریتی منطقه بلبلوئیه اولیتی تا پیزولیتی هستند. اندازه بزرگترین بعد پیزولیتها تا حدود ۱۰ میلی متر نیز می رسد، اما بیشترین ابعاد بین ۲ تا ۵ میلی متر است. ژل اولیه ای که پیزولیتها و زمینه بین آنها را تشکیل می دهد بیشتر از بوهمیت و اکسیدهای آهن به وجود آمده اند. براساس این بررسی، قطعات سنگی مشاهده شده در افق بوکسیتی می توانند نشان دهنده بقایای سنگ منشاء این کانسارت باشند. مطالعات میکروسکوپی وجود قطعاتی با بافت پیلو تاکسیتیک، خاص سنگهای بازالتی در بخش مرکزی پیزولیتها را آشکار کرد. همچنین در بسیاری از نمونه های بوکسیت بلبلوئیه قطعاتی بی پیرامیدال و چند ضلعی به شکل مقاطع الیوین و پیروفیلین مشاهده شد که احتمالاً "براثر فرایند" هوازدگی و بوکسیتی شدن، فقط اشکال کاذب آنها محفوظ مانده و بدین سان ظاهر شده اند. با توجه به این شواهد و نیز فراوانی آناتاز، روتیل، و اسفن می توان تصور کرد که افق بوکسیتی بلبلوئیه از یک سنگ منشاء بازالتی به وجود آمده است.

پردازش آماری داده های حاصل از تجزیه شیمیایی ۱۸۶ نمونه (۱۳۵+۵۱) مربوط

به اکسیدهای عناصر اصلی، نشان داد که توزیع ژئوشیمیایی Al_2O_3 و Fe_2O_3 از نوع

عادی، توزیع ژئوشیمیایی MgO , CaO , K_2O , P_2O_5 و SiO_2 از نوع غیرعادی مثبت و توزیع TiO_2 از نوع غیرعادی منفی است. میزان Al_2O_3 در این کانسار از حداقل $25/2$ درصد و حداکثر $49/8$ درصد متغیر است که نسبت به میانگین پوسته از $17/1$ تا $3/3$ برابر، و نسبت به میانگین سنگهای آذرین بازی از $1/60$ تا $3/16$ برابر افزایش یافته است که نشان دهنده غنی شدگی نسبتاً "شدید" این عنصر است. میزان میانگین Al_2O_3 در حدود $40/37$ درصد است (جدول ۱). حداقل میزان Fe_2O_3 ، $11/83$ درصد وحداکثر آن $39/5$ درصد است که نشان می‌دهد میزان Fe_2O_3 نسبت به میانگین پوسته $1/5$ تا $4/9$ برابر و نسبت به سنگهای آذرین بازی از $1/08$ تا $3/62$ برابر تغییر کرده است که به معنای غنی شدگی نسبتاً "شدید" آهن در بوکسیت بلبلوئیه است. با توجه به محاسبات صورت گرفته، میانگین Fe_2O_3 به میزان $26/64$ درصد است (جدول ۱). مطابق نظر باردوسی و آلیوا [۴]. میزان Fe_2O_3 اکثر ذخایر بوکسیت لاتریتی بین 10 تا 25 درصد است. بدین ترتیب بوکسیت بلبلوئیه از نظر میزان آهن در محدوده ذخایر بوکسیت لاتریتی نظیر اکثر ذخایر گینه، هند، و استرالیا قرار می‌گیرد.

میزان SiO_2 در این بوکسیت از حداقل 7 درصد تا حداکثر $31/6$ درصد متغیر است. بنابراین میزان SiO_2 در حدود $1/1$ درصد تا $0/5$ درصد میانگین پوسته و $0/14$ درصد تا $63/0$ درصد میانگین سنگهای آذرین بازی کاهش یافته است. میزان SiO_2 در 95 درصد نمونه‌ها کمتر از $20/78$ درصد است که نسبت به میانگین سنگهای آذرین بازی، از 236 تا 700 درصد فقری شدگی نشان می‌دهد. براساس محاسبات صورت گرفته میزان میانگین SiO_2 در بوکسیت بلبلوئیه $13/92$ درصد است (جدول ۱). بنا بر نظر

جدول ۱- مقایسه میزان اکسیدهای مهم با میانگین پوسته و سنگ‌های آذرین بازی [۱].

TiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_2	SiO_2	اکسید(درصد)
1	$8/15$	$15/3$	$59/25$	میانگین سنگ‌های پوسته
$1/33$	$10/92$	$15/75$	$49/20$	میانگین سنگ‌های آذرین بازی
$4/93$	$24/64$	$40/37$	$13/92$	میانگین بوکسیت بلبلوئیه

باردوسی و الیوا [۴] و با توجه به میانگین سیلیس در این کانسار، بوکسیت بلبلوئیه جزء ذخایر غنی از سیلیس است. به نظر می‌رسد که بالا بودن مقادیر سیلیس در این کانسار در ارتباط با فراوانی سیلیکات‌هایی نظیر کائولینیت، برترین، و شاموزیت است. میزان TiO_2 در بوکسیت بلبلوئیه از ۲/۱۴ تا ۶/۹۶ درصد متغیر است و میانگین آن از ۴/۹۳ درصد تیتان برخوردار است (جدول ۱). به نظر باردوسی و الیوا [۴] میزان TiO_2 ذخایر بوکسیتی در ارتباط مستقیم با نوع سنگ منشاء است. به نحوی که میانگین TiO_2 در ذخایر بوکسیتی حاصل از گرانیت‌ها در حدود ۵/۰ درصد است اما در ذخایر حاصل از بازالت‌ها حدود ۴ تا ۵ درصد است. بر این اساس می‌توان گفت سنگ منشاء بوکسیت بلبلوئیه، بازالتی بوده است. عیار بالای TiO_2 در این کانسار، به دلیل تحرک کمتر این عنصر طی فرایند هوازدگی و تشکیل ذخایر بوکسیتی نسبت به دیگر عناصر اصلی و حضور تقریباً "فراوان کانی‌های آناتاز و روتیل است.

بر پایه این بررسی میزان MgO ، CaO ، K_2O و P_2O_5 در بوکسیت بلبلوئیه نسبت به میانگین‌های آنها در پوسته کاهش زیادی یافته است.

بررسی ضریب همبستگی بین اکسیدهای عناصر اصلی در این کانسار (جدول ۲) نشان داد که SiO_2 با TiO_2 ، Al_2O_3 ، Fe_2O_3 ، Al_2O_3 با SiO_2 دارای رابطه منفی و Al_2O_3 با TiO_2 و Fe_2O_3 دارای رابطه مثبت‌اند. رابطه منفی بین Al_2O_3 با Fe_2O_3 نشان‌گر تفکیک نسبی آلومینیوم و آهن در اثر فرایند هوازدگی و بوکسیت Fe_2O_3 زائی است. در چنین وضعیتی می‌توان انتظار داشت که با شسته شدن و حمل Fe_2O_3 به مکان‌های دیگر، ذخایر بوکسیت پر عیار به وجود آمده باشد. ضریب همبستگی منفی بین SiO_2 و TiO_2 نشان دهنده رفتار ژنوشیمیایی متفاوت آنها و تفکیک Ti و Si در چنین محیط‌های ثانویه‌ای است. به منظور مقایسه کانسار بوکسیت بلبلوئیه با ذخایر بوکسیت کارستی و لاتریتی، ضرائب همبستگی بین اکسیدهای عناصر اصلی در این کانسارها با کانسار مذکور مقایسه گردید (جدول ۳). با توجه به این جدول می‌توان گفت که بوکسیت بلبلوئیه بیشترین شباهت را با ذخایر بوکسیت لاتریتی نشان می‌دهد

[۵]

جدول ۲- ضرایب همبستگی بین اکسیدهای عناصر اصلی در نمونه‌های بوکسیت بلبلوئیه [۱].

	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	K_2O	MgO	P_2O	SiO_2
CaO	-0.0815						
Fe_2O_3	-0.5263	-0.0304					
K_2O	-0.1356	0.0173	-0.3199				
MgO	0.0019	0.6848	0.0381	-0.3581			
P_2O_5	-0.0518	0.0029	0.1765	0.0598	-0.0614		
SiO_2	-0.1778	0.0197	-0.4004	0.4602	-0.3924	-0.1116	
TiO_2	0.3285	0.0701	0.1258	-0.3293	0.1788	0.0537	-0.8149
L.O.I	0.3633		0.0431				-0.4582

جدول ۳- ضرایب همبستگی بین اکسیدهای عناصر اصلی در ذخایر بوکسیت کارستی و لاریتی [۴] و مقایسه آنها با بوکسیت بلبلوئیه [۱].

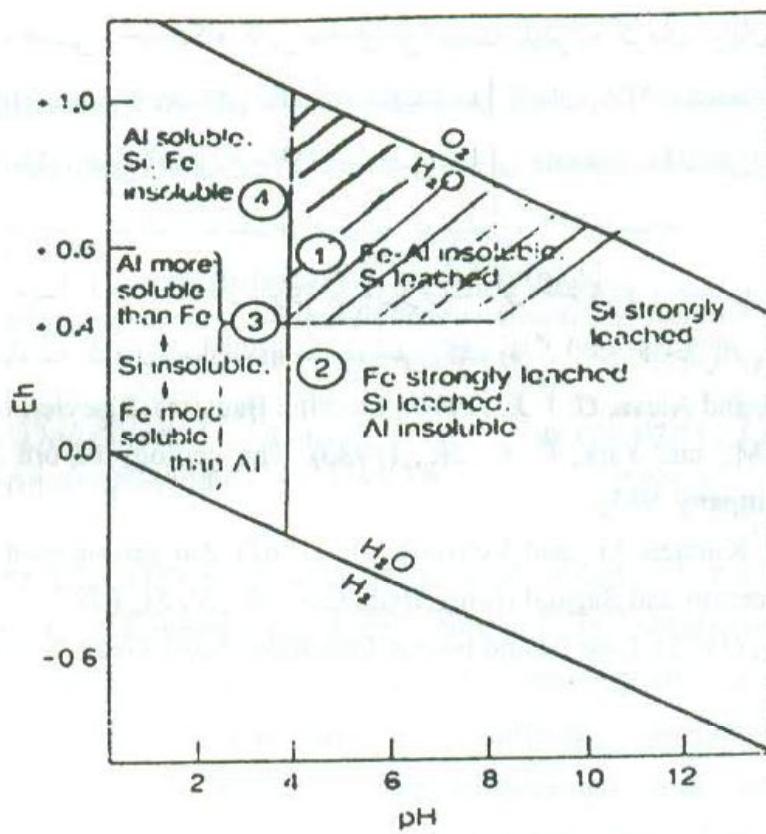
$\frac{\text{TiO}_2}{\text{SiO}_2}$	$\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2}$	$\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{TiO}_2}$	$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2}$	$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{TiO}_2}$	$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	نوع کانسار ضرایب همبستگی
-	-	+	-	+	+	ذخایر بوکسیت کارستی
-	-	±	±	±	-	ذخایر بوکسیت لاریتی
-	-	+	-	+	-	بوکسیت بلبلوئیه

برداشت

این مطالعه نشان داد که میزان Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 در بوکسیت بلبلوئیه نسبت به مقدار میانگین این اکسیدها در پوسته و سنگهای آذرین بازی به شدت افزایش یافته، در حالیکه میزان SiO_2 به شدت کاهش یافته است. نتیجه‌ای که حاصل می‌شود نشان می‌دهد که SiO_2 به شدت شسته و از محیط خارج گردیده است. با خارج شدن SiO_2 ، میزان Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 و برجای ماندن این اکسیدها در محل افزایش قابل ملاحظه‌ای را نشان می‌دهد. با این خصوصیات ژئوشیمیایی، این بوکسیت را می‌توان در شمار لاتریت‌های اکسیدی-هیدروکسیدی قلمداد کرد [۲]. از آنجا که مشاهدات صحرایی و مطالعات میکروسکوپی در پژوهش حاضر نشان داد که سنگ منشاء بوکسیت بلبلوئیه یک بازالت الیوین دار بوده است. لذا بایستی فرایند تشکیل لاتریت‌های بلبلوئیه را در نحوه جایگزینی سیلیکات‌های آلومینیوم دار این بازالت‌ها (عمدتاً پلازیوکلاز) و سیلیکات‌های منیزیم و آهندار (الیوین و پیروکسن) جستجو کنیم. وجود مقدار قابل ملاحظه کانولینیت و مقدار نسبتاً کم بوهمیت و دیاسپور نشانگر آن است که شرایط ترمودینامیکی چنان بوده است که Al پلازیوکلاز همراه با سیلیس در ساختار کانولینیت پدیدار گشته و مقداری از Al نیز از دست رفته است. در حقیقت شرایطی وجود داشته است که ابتدا فلدسپاتها به کانولن تبدیل و سپس در اثر از دست رفتن سیلیس به کانیهای گروه بوکسیت (گیبیت - بوهمیت - دیاسپور) تبدیل شده است [۶].

شرایط Eh و pH دگرسانی سطحی بازالت‌ها چنان بوده است که بخش اعظم آهن در محیط بجا مانده است. نورتون [۷] ثابت کرد که Al در شرایط pH بین ۵ تا ۷ پایدار است. آهن در pH بالاتر محلول و از محیط خارج می‌شود. مطابق شکل ۳ بی‌تردید شرایط ترمودینامیکی و خصوصیات ژئوشیمیایی بوکسیت بلبلوئیه در حوضه شماره ۲، ۳ و ۴ قرار نمی‌گیرد. حوضه شماره ۱ که در آن Al و Fe غیر قابل انحلال و Si قابل حل و شسته شدن است، با شرایط شیمیایی تشکیل بوکسیت بلبلوئیه برآش خوبی دارد.

بنابراین می‌توان تصور کرد که بازالت‌های اولیه در یک دگرسانی سطحی خاصی قرار گرفته‌اند که pH شاره‌ها بین ۴ تا ۸/۵ و Eh آنها بین ۱+ تا ۱- متغیر بوده است



شکل ۳- رابطه بین pH و Eh و تشکیل بوکسیت و لاتریت [۷].

حوزه ۱: محیط تشکیل لاتریت های اکسیدی - هیدرواکسیدی

حوزه ۲: حوزه بوکسیت

حوزه ۳: حوزه خاکهای PODZOL

حوزه ۴: لاتریت های بسیار پرآهن

قابل ذکر است که وجود پیزولیت‌های لاتریتی - بوکسیتی در بخش‌های قاعده‌ای سازند نایبند احتمالاً می‌توانند نشان از آن داشته باشد که پس از تشکیل افق لاتریتی به خرج بازالت‌های اولیه و پیشروی دریا در این افق لاتریتی بخش‌های بالایی افق مذکور تخریب شده و همراه سایر رسوبهای آواری در قاعده سازند نایبند رسوب کرده‌اند.

مراجع

- ۱- کامکار، عیسی، خاستگاه کانی سازی بوکسیت ببلوئیه کرمان، پایان نامه کارشناسی ارشد زمین‌شناسی اقتصادی دانشگاه شهیدبهمن کرمان، ۱۳۸۸ صفحه.
- ۲- حسنه پاک، علی اصغر، (۱۳۷۰)، تحلیل آماری داده‌های مقدماتی بوکسیت کرمان، گزارش داخلی شرکت تولید مواد اولیه آلومینیوم، ۱۱۰ صفحه.
- ۳- نوازی، مینا، (۱۳۷۰)، بازنگری بر دولومیت‌های شتری و رخساره نابیند - شمشک ناحیه ببلوئیه کرمان، سازمان زمین‌شناسی کشور، گزارش داخلی.
- 4- Bardossy, G., and Aleva, G. J. J., (1990), Lateritic Bauxites. Elsevier, 624p.
- 5- Guilbert, J. M., and Park, C. F., JR., (1986), The geology of ore deposits, Freeman Company, 985p.
- 6- Huckried, R., Kursten, M., and Venzlaff, H., (1962), Zur geologesches gebietes Zwischen Kerman and Sagand (Iran). Beih. Geol. Jb., V. 51, P197.
- 7- Norton, S. A., (1973), Laterite and bauxie formation, Econ. Geol., V P.353-361.