



## زمین‌شناسی، ویژگی‌های فیزیکی، کانی‌شناسی و زمین‌شیمی بنتونیت اشکفتوک (شمال غرب بیرجند)

ملیحه نخعی<sup>۱\*</sup>، سید سعید محمدی<sup>۲</sup>

۱- گروه مهندسی معدن، دانشکده مهندسی معدن، عمران و شیمی، دانشگاه صنعتی بیرجند، بیرجند، ایران

۲- گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۱/۱۶، نسخه نهایی: ۱۴۰۰/۳/۸)

**چکیده:** معدن بنتونیت اشکفتوک در شمال غرب بیرجند و در بخش شرقی قطعه لوت قرار دارد. این بنتونیت فراورده دگرسانی گدازه-های آندزیتی و توف‌های همراه به سن ترشیری است. ویژگی‌های زمین‌شیمیایی نشان می‌دهند که سنگ مادر بنتونیت‌ها دارای ترکیب آندزیتی و نمونه‌های بنتونیت دارای ترکیب آندزیت تا داسیت-ریوداسیت هستند. سری ماگمایی همه نمونه‌های بررسی‌شده از نوع آهکی‌قلیایی است. بر اساس نتایج پراش پرتوی ایکس (XRD)، کانی‌های اصلی سازنده بنتونیت‌ها شامل مونتموریونیت، آنورتیت، کریستوبالیت و کوارتز همراه با مقادیر کمتر ایلیت، مسکوویت، کائولینیت، میکروکلین و دولومیت هستند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی تهیه شده از نمونه‌های بنتونیت نشان می‌دهد که اسمکتیت (مونتموریونیت) فراوان‌ترین کانی در این نمونه‌هاست که با ریخت‌شناسی ورقه‌ای با لبه‌های ناهموار، لانه‌زنبوری و دانه‌ذرتی مشخص می‌شود. بر پایه نتایج طیف‌سنجی پراکنش انرژی پرتوی ایکس (EDX) نیز کانی غالب سازنده بنتونیت‌ها از نوع مونتموریونیت سدیم-کلسیم‌دار است و بر این اساس، بنتونیت اشکفتوک در رده بنتونیت‌های نوع وایومینگ قرار دارد. بررسی تغییرات جرم عناصر اصلی و کمیاب بنتونیت‌های اشکفتوک بیانگر کاهیدگی اجزایی چون  $\text{K}_2\text{O}$ ،  $\text{Na}_2\text{O}$ ،  $\text{CaO}$ ،  $\text{MgO}$ ،  $\text{MnO}$  و عناصر سنگ‌دوست بزرگ‌یون مانند  $\text{Ba}$ ،  $\text{Rb}$ ،  $\text{Sr}$  و غنی‌شدگی اجزایی چون  $\text{SiO}_2$ ،  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  است.

**واژه‌های کلیدی:** مونتموریونیت؛ تغییر جرم؛ اشکفتوک؛ لوت.

### مقدمه

[۱]. سازوکارهای ممکن برای تشکیل ذخایر بنتونیت عبارتند از دگرسانی درونزادی برجای شیشه آتشفشانی در یک محیط آبی، دگرسانی گرمایی شیشه آتشفشانی و تشکیل رسوب‌های غنی از اسمکتیت منیزیم‌دار در دریاچه‌های قلیایی شور و کفه-های نمکی [۳، ۸ و ۹]. بنتونیت‌ها بر پایه ویژگی‌های فیزیکی و کانی‌شناسی به دو گروه تقسیم می‌شوند [۱۰]: بنتونیت‌های کلسیم‌دار شامل  $\text{Ca}^{2+}$  به عنوان کاتیون فراوان قابل مبادله که با جذب آب پایین، قابلیت تورم کم و ناتوانی آن برای معلق ماندن در آب مشخص می‌شوند و بنتونیت‌های سدیم‌دار با

بنتونیت نامی است که برای سنگ‌های آرژیلی دارای مونتموریونیت به عنوان یک کانی رسی از گروه اسمکتیت بکار می‌رود [۴-۱]. بنتونیت‌های اسمکتیتی اغلب دارای کلسیم و سدیم هستند، در حالیکه بنتونیت‌های پتاسیم‌دار اسمکتیت ندارند و اغلب در سنگ‌های رسوبی دوران فانروزوئیک دیده می‌شوند [۵-۷]. بنتونیت بیشتر از دگرسانی سنگ‌های آذرآواری و یا آتشفشانی‌آواری تشکیل می‌شود و ذخایر گسترده‌ای از آن در ارتباط با فوران‌های بزرگ تشکیل شده‌اند

سیستان در مناطق تربت حیدریه، تربت جام، کاشمر، گناباد، قاین، فردوس، سرایان، بیرجند و سربیشه رخنمون دارند. برخی از نهشته‌های بنتونیتی منطقه خراسان جنوبی تاکنون توسط پژوهشگران مختلف از نظر چگونگی تشکیل و کاربرد در صنایع مختلف، بررسی شده‌اند (برای مثال، [۲۴-۳۲]). بر اساس اطلاعات موجود، تاکنون پژوهش جامعی پیرامون ذخیره بنتونیت اشکفتوک انجام نشده است. در این مقاله، با معرفی وضعیت زمین‌شناسی و سنگ‌شناسی معدن بنتونیت اشکفتوک، اطلاعات کاملی پیرامون ویژگی‌های فیزیکی، کانی‌شناسی، زمین‌شیمی و همچنین رفتار عناصر اصلی و کمیاب طی فرآیند تشکیل این ذخیره بنتونیتی ارائه می‌شود.

#### زمین شناسی

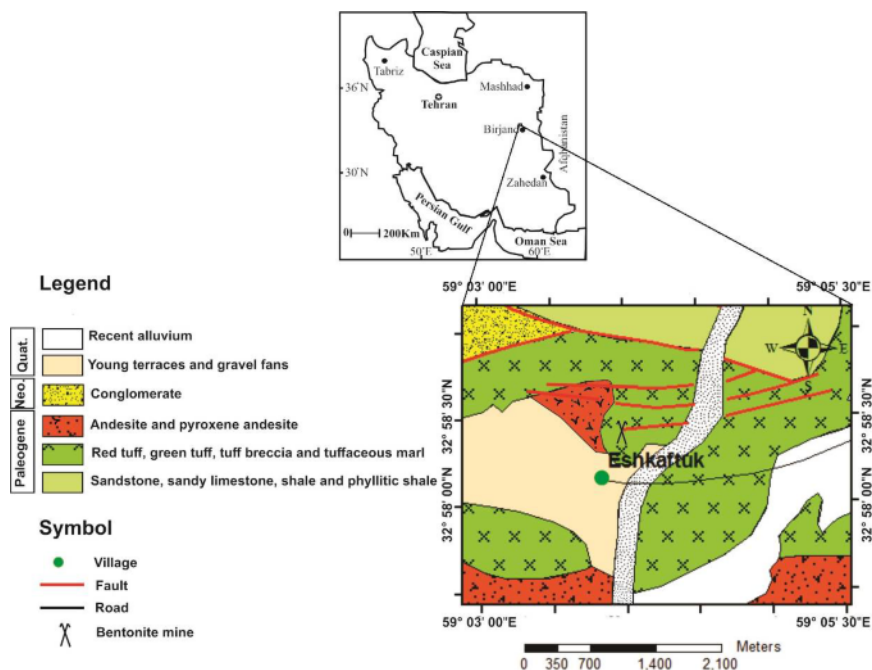
معدن بنتونیت اشکفتوک در ۲۰ کیلومتری شمال غرب بیرجند و در شمال روستای اشکفتوک قرار دارد. بخش اصلی پهنه بنتونیتی دارای موقعیت جغرافیایی  $59^{\circ} 03'$  تا  $59^{\circ} 05' 30''$  طول شرقی و  $15^{\circ} 58' 32''$  تا  $32^{\circ}$  عرض شمالی بوده و در تقسیم‌بندی واحدهای ساختمانی ایران [۳۳]، در قطعه لوت واقع است. فعالیت ماگمایی قطعه لوت از ژوراسیک به بعد با نفوذ توده‌هایی چون سرخ کوه آغاز شده و در ترشیری به اوج خود رسیده است، به طوری که سنگ‌های آتشفشانی ترشیری به ویژه ائوسن، با ضخامت حدود ۲۰۰۰ متر، بیش از نیمی از قطعه لوت را می‌پوشانند [۳۳]. قطعه لوت و شرق ایران، به دلیل داشتن موقعیت‌های زمین‌ساختی مختلف در زمان‌های گذشته، دارای فعالیت‌های ماگمایی گسترده با ویژگی‌های زمین‌شیمیایی مختلف است. این امر سبب توانایی قطعه لوت برای انواع کانی‌سازی فلزی و همچنین ذخایر غیرفلزی از جمله بنتونیت شده است.

واحدهای سنگی منطقه اشکفتوک را می‌توان به سه گروه شامل سنگ‌های رسوبی، گدازه‌ها و نهشته‌های آذرآواری تقسیم نمود. قدیمی‌ترین واحد سنگی در منطقه مورد بررسی شامل شیل و ماسه سنگ‌های کمی دگرگون شده همراه با میان لایه‌هایی از سنگ آهک ماسه‌ای هستند که در بخش‌های شمالی معدن بنتونیت (شکل ۱) به رنگ سبز (شکل ۲ الف) دیده می‌شوند.

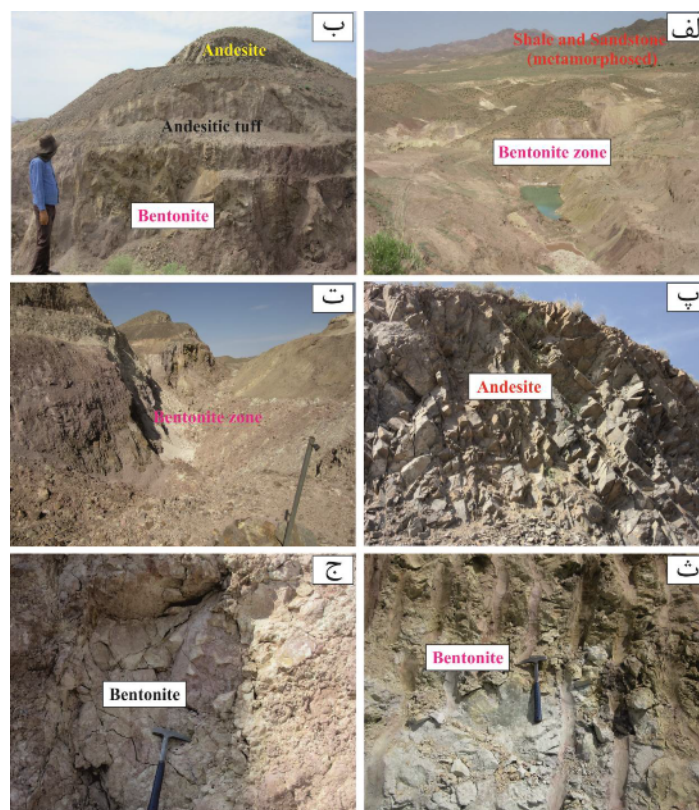
قابلیت جذب مقادیر قابل توجهی آب و تشکیل سوسپانسیون-های غلیظ و چسبنده [۲،۳]. بنتونیت ماده معدنی با توزیع گسترده است و در سراسر جهان استخراج می‌شود. با این وجود، ذخایر اصلی آن در چند (۲۲) کشور واقع است، بطوریکه حدود ۵۵٪ از تولید جهانی سالانه در آمریکا، یونان و کشورهای مشترک المنافع انجام می‌شود [۱۱]. به طور کلی، ارزیابی کیفیت بنتونیت‌ها برای استفاده در صنایع مختلف، نیازمند آزمایش‌های ویژه‌ای برای تشخیص درجه بنتونیت (مقدار اسمکتیت) و همچنین پارامترهای فیزیکوشیمیایی به ویژه برهم کنش آب-رس است [۱۲]. بنتونیت بعنوان یک ترکیب رسی در زمینه‌های مختلف کاربرد دارد [۱۳]. بنتونیت‌ها به عنوان عامل اتصال در ماسه ریخته‌گری و گندله سازی آهن، به عنوان سدی برای آب و زباله‌های هسته‌ای، در داروسازی، بستر حیوانات، صنایع رنگ، غذا، لاستیک، عطر، سرامیک، گل حفاری و پلاستیک استفاده می‌شوند [۳، ۱۴-۱۶]. مهمترین ویژگی‌های آنها شامل رئولوژی، ظرفیت جذب، آبگیری و تورم، ویژگی اتصال و نفوذناپذیری هستند [۱۷]. رنگ سبز تا زرد بنتونیت-های سدیم‌دار مانع استفاده از آنها در بسیاری از کاربردها می‌شود. بنتونیت‌های کلسیم‌دار از آنجا که سفید تا بنفش کمرنگ هستند، می‌توانند در صنایع سرامیک، کاغذسازی، مواد آرایشی، رنگ و داروسازی استفاده شوند [۱۸].

ترکیب بنتونیت تا حدی با شیمی سنگ مادر کنترل می‌شود و وابسته به برهم کنش پیچیده عوامل مختلف شامل دما، شیمی سیال، زمان واکنش، نسبت سیال/سنگ و به احتمال بسیار ترکیب مواد پیشین است [۱۹، ۲۰]. به بیان دیگر، شیمی سنگ مادر کنترل کننده نوع و ترکیب فرآورده‌های واکنش است [۱۲]. سنگ‌های حدواسط اغلب مونتموریونیت نوع وایومینگ را تشکیل می‌دهند [۲۱]. بنتونیت نوع وایومینگ دربردارنده اجزاء مونتموریونیت سدیم‌دار و مونتموریونیت کلسیم‌دار است [۲۲، ۲۳]. در سامانه‌های باز، حضور عناصر شیمیایی کلیدی می‌تواند ترکیب اسمکتیت‌های جدید و دگرسانی سنگ مادر را کنترل کند.

ذخایر بنتونیت ایران در ارتباط با فعالیت‌های آتشفشانی سنوزوئیک در پهنه‌های سمنان-ترو، البرز-آذربایجان، تفرش-تکاب، زاگرس، ایران مرکزی و شرق ایران تشکیل شده‌اند. بنتونیت‌های شرق ایران در دو پهنه قطعه لوت و زمین‌درز



شکل ۱ نقشه زمین‌شناسی منطقه معدن اشکفتوک بر اساس نقشه ۱:۱۰۰۰۰۰ بیرجند [۳۴] با تغییرات و رسم دوباره [۳۲].



شکل ۲ الف) نمای کلی از پهنه بنتونیتی اشکفتوک نشان‌دهنده شیل و ماسه سنگ‌های سبز و برونزدهایی از بنتونیت سفید رنگ (دید به شمال غرب)؛ ب) قرارگیری گدازه‌های آندزیتی بر توف‌های آندزیتی و افق بنتونیتی در کرانه جنوبی معدن بنتونیت (دید به جنوب غرب)؛ پ) ساختار لایه‌ای در گدازه‌های آندزیتی (دید به جنوب غرب)؛ ت) راستای کلی شرقی-غربی پهنه بنتونیتی اشکفتوک (دید به غرب)؛ ث) بنتونیت با رنگ‌های سبز مایل به زرد (بالای عکس) و آبی مایل به سبز (پایین عکس)؛ ج) بنتونیت صورتی.

افزون بر این، در بخش شمال غربی منطقه (شکل ۱)، واحد کنگلومرایي نئوزن وجود داشته که به سمت غرب گسترش دارد. سنگ‌های آتشفشانی با ترکیب آندزیت تا آندزیت بازالتی به رنگ خاکستری روشن تا تیره به صورت کلاهی با ساختار توده‌ای (شکل ۲ ب) و گاهی لایه‌ای (شکل ۲ پ) ناشی از وجود درزه‌های انقباضی بر توف‌های آندزیتی و افق‌های بنتونیتی قرار دارند (شکل ۲ ب). این گدازه‌ها در بخش جنوبی معدن بنتونیت (شکل ۱) و کرانه شمالی روستای اشکفتوک به صورت توده‌های به هم پیوسته و مرتفع دیده می‌شوند. توف‌ها از مهم‌ترین واحدهای آذرآواری در منطقه هستند که در اثر دگرسانی به بنتونیت تبدیل شده‌اند. پهنه بنتونیتی اشکفتوک به صورت توده‌ای و لایه‌ای با روند کلی حدود شرقی-غربی به رنگ‌های سفید (شکل‌های ۲ الف و ت)، سفید مایل به سبز، سبز مایل به زرد (شکل ۲ ث)، آبی مایل به سبز (شکل ۲ ج) و صورتی (شکل ۲ د) دیده می‌شود. از نظر ساختاری، منطقه مورد بررسی در معرض عملکرد پهنه گسلی شمال بیرجند و سرشاخه‌های آن با راستای کلی شمال غرب-جنوب شرق و تقریباً شرقی-غربی قرار دارد، به طوری که در اثر آن، خرد شدگی شدید در واحدهای گدازه‌ای و آذرآواری (توف‌ها) رخ داده (شکل ۲ ب) و تشکیل بنتونیت را در پی داشته است. سختی پایین، لمس صابونی، چسبندگی و شکست صدفی به ویژه در نمونه‌های سفید مایل به سبز و صورتی از ویژگی‌های نمونه‌های بنتونیتی اشکفتوک هستند.

### مواد و روش‌ها

برای بررسی ویژگی‌های سنگ‌نگاری سنگ اولیه و نمونه‌های بنتونیتی، تعداد ۲۵ مقطع نازک تهیه شد. همچنین از نمونه‌های بنتونیت با سختی بیشتر و از پودر برخی نمونه‌های کلوخه‌ای، ۷ مقطع نازک تهیه و بررسی گردید. به منظور بررسی ترکیب کانی‌شناسی بنتونیت‌ها، از ۱۰ نمونه برداشت شده از پهنه‌های بنتونیتی، ۴ نمونه به روش پراش پرتو ایکس (XRD) در شرکت کانساران بینالود تهران تجزیه شدند. سپس برای بررسی‌های تکمیلی، این نمونه‌ها در شرایط مختلف عادی، اشباع از حلال اتیلن گلیکول و گرمادهی شده تا ۵۳۰ درجه سانتی‌گراد نیز بررسی کانی‌شناسی شدند. سه نمونه از سنگ میزبان بنتونیت به روش ذوب قلیایی برای عناصر اصلی و به

روش طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP-MS) برای عناصر کمیاب و خاکی‌نادر در شرکت زراآما تجزیه شدند. همچنین، چهار نمونه بنتونیت به روش فلئورسانس پرتوی ایکس (XRF) برای عناصر اصلی در شرکت کانساران بینالود تهران و به روش ICP-MS برای عناصر کمیاب و خاکی‌نادر در شرکت زراآما تجزیه گردیدند. سپس به منظور شناسایی دقیق‌تر نوع کانی‌های رسی و ریختار آنها، برای ۴ نمونه بنتونیتی، تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتوی ایکس (EDX) در شرکت پرتو رایان رستاک (تهران) انجام شد که طی آن تعداد ۳۶ تصویر الکترونی و طیف EDX ۴۰ نقطه تهیه شد. پیش از تصویرگیری و تجزیه نمونه‌ها، نخست نمونه‌های بالک با چسب نواری آلومینیوم و نمونه‌های پودری با چسب دو طرفه استاندارد Agar ساخت کشور انگلیس رساناسازی شدند. در مرحله بعد، رساناسازی سطحی نمونه‌ها به روش نهشت بخار فیزیکی (PVD) با دستگاه COXEM ساخت کشور کره جنوبی انجام گردید. تصویربرداری از این نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی مدل FEI QUANTA 200 ساخت کشور آمریکا و تجزیه عنصری فازهای مختلف دیده شده در تصاویر، با طیف‌سنج Silicon Drift 2017 ساخت کشور آمریکا انجام شد. به منظور بررسی رفتار دمایی نمونه‌های بنتونیت شامل واکنش‌های رخ داده و همچنین تغییر جرم آنها، برای سه نمونه از نمونه‌های تصویربرداری شده، گرماسنجی تفاضلی (DTA) و گرماوزن‌سنجی (TGA) در شرکت پرتو رایان رستاک با دستگاه مدل STA504 ساخت شرکت Bahr آلمان در گستره دمایی محیط تا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد در جو هوا انجام شد.

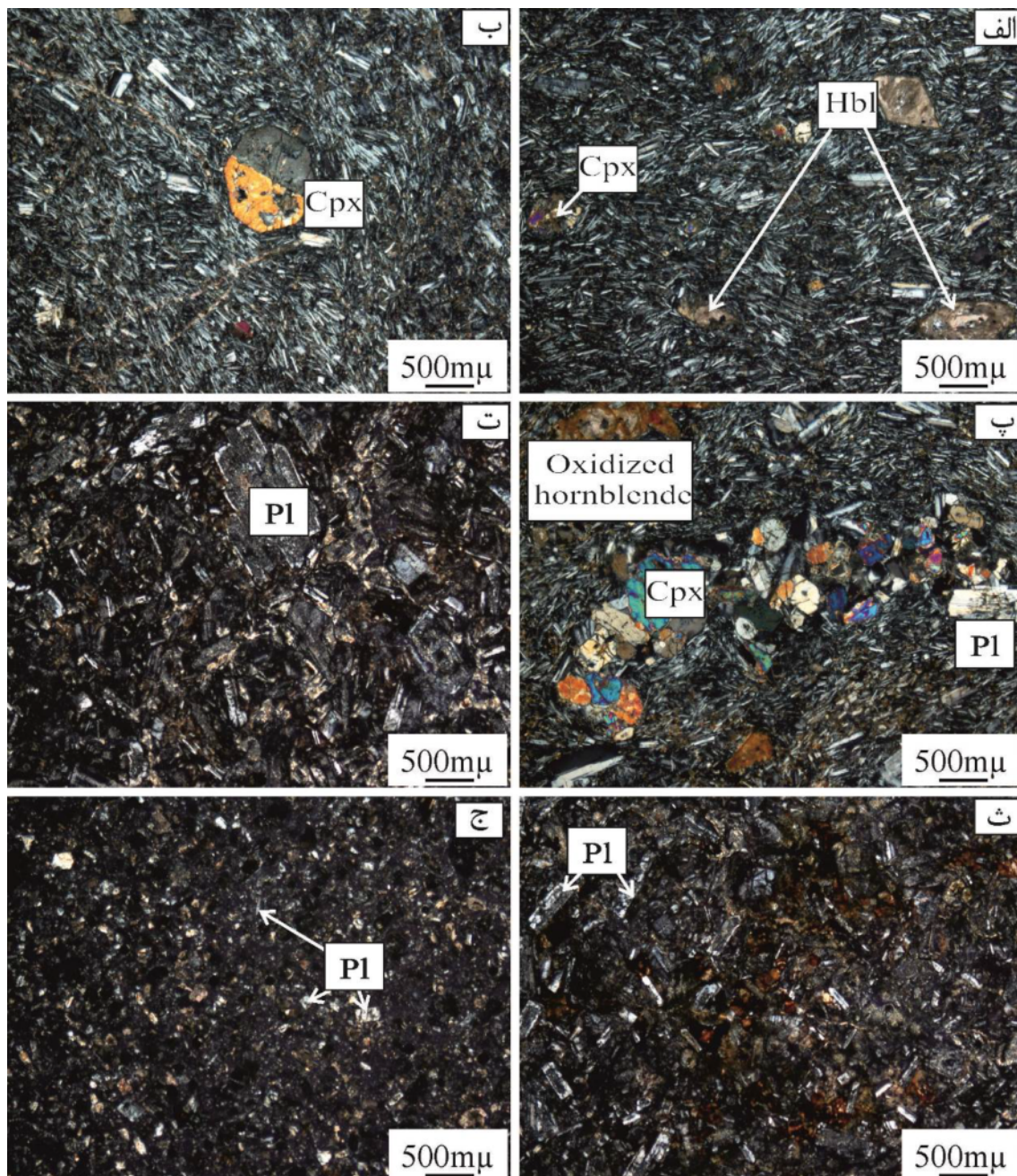
### سنگ‌نگاری

واحدهای گدازه‌ای و توفی میزبان پهنه بنتونیتی اشکفتوک دارای ترکیب کلی آندزیتی هستند که در ادامه ویژگی‌های آنها بیان می‌شود. آندزیت: بافت غالب در آندزیت‌ها، پورفیری با زمینه میکروولیتی (شکل‌های ۳ الف، ب، پ) و گاهی گلوپورفیری ناشی از انباشت پیروکسن و پلاژیوکلاز (شکل ۳ پ) است. پلاژیوکلاز حدود ۸۰ تا ۸۵ درصد حجم سنگ را تشکیل می‌دهد و بیشتر در زمینه سنگ حضور دارد. میکروفنوکریست‌های پلاژیوکلاز به مقدار کم وجود دارند. درشت‌بلورهای بی شکل تا



۳ الف) تا شکل‌دار (شکل ۳ ب) و بی شکل پیروکسن (شکل ۳ پ) از دیگر کانی‌های مافیک هستند که در برخی نمونه‌ها به مقدار ۱۰ تا ۱۵ درصد یافت می‌شوند. برخی نمونه‌ها با افزایش مقدار پیروکسن به پیروکسن آندزیت تغییر کرده‌اند.

شکل‌دار هورنبلند که به طور کامل کربناتی شده‌اند (شکل ۳ الف) از کانی‌های مافیک تشکیل دهنده آندزیت هستند که به مقدار کم دیده می‌شوند. در برخی نمونه‌ها، هورنبلند دچار اکسایش شده است و به رنگ قهوه‌ای مایل به قرمز (شکل ۳ پ) و حتی کدر وجود دارد. درشت‌بلورهای نیمه شکل‌دار (شکل



شکل ۳ تصاویر میکروسکوپی از گدازه، توف و بنتونیت مورد بررسی: الف) بافت پورفیری با زمینه میکرولیتی و درشت‌بلورهای هورنبلند کربناتی شده، ب) درشت‌بلور شکل‌دار پیروکسن و بافت پورفیری با زمینه میکرولیتی، پ) بافت گلوپورفیری در آندزیت، ت و ث) بلورهای پلاژیوکلاز دگرسان شده در توف آندزیتی و ج) بلورهای ریز پلاژیوکلاز همراه با هورنبلند اکسید شده و پیروکسن در بنتونیت. تصاویر در نور قطبیده متقاطع، XPL، ثبت شده‌اند (نشانه‌های اختصاری کانی‌ها برگرفته از مرجع [۳۵]).

عمده زمینه بنتونیت‌ها از کانی‌های رسی تشکیل شده است.

### ویژگی‌های کانی‌شناسی

نوع کانی رسی و کانی‌های همراه بنتونیت اشکفتوک با روش XRD تعیین شد. بررسی‌های کانی‌شناسی نشان داد که در بیشتر نمونه‌ها، مونتموریونیت، آنورتیت، کریستوبالیت و کوارتز سازنده‌های اصلی بوده و در مقادیر کمتر با ایلیت، مسکویت، کانولینیت، میکروکلین و دولومیت همراه هستند. ترکیب کانی‌شناسی نمونه‌های بنتونیت مورد بررسی در جدول ۱ آورده شده است.

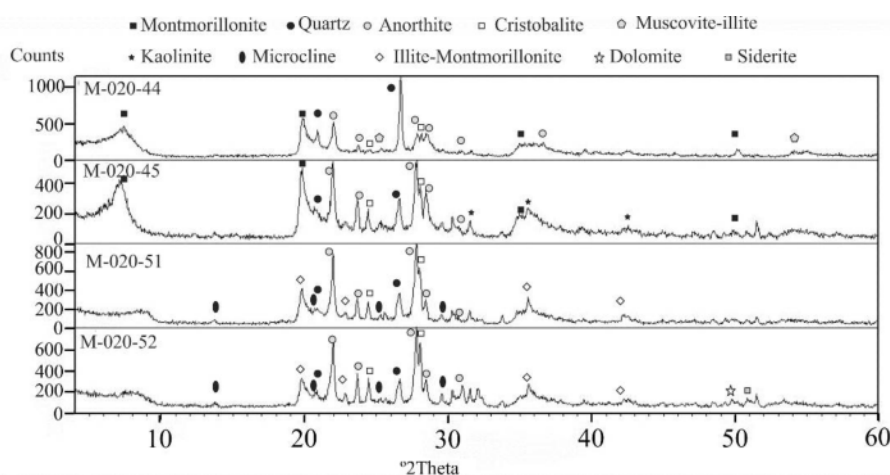
در شکل ۴، الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه‌های بنتونیت‌های مورد بررسی آمده است. چنان که دیده می‌شود، کانی مونتموریونیت به عنوان فاز اصلی در بیشتر نمونه‌ها به جز نمونه M-020-51 وجود دارد. بررسی نمونه‌های آماده شده در شرایط ویژه تجزیه کانی شناسی رس‌ها شامل نمونه‌های عادی، اشباع از حلال اتیلن گلیکول و گرمادهی شده تا ۵۳۰ درجه سانتی گراد، نشان داد که کانی اصلی همه آنها مونتموریونیت است (شکل ۵).

توف آندزیتی: بررسی‌های سنگ‌نگاری نشان می‌دهد که ترکیب کانی‌شناسی توف‌ها مشابه گدازه‌های آندزیتی بوده به طوری که پلاژیوکلاز فراوان‌ترین کانی تشکیل دهنده است (شکل‌های ۳ ت، ث). پلاژیوکلاز به صورت نیمه شکل‌دار تا بی شکل و به دو صورت درشت بلور و ریز بلور در زمینه سنگ دیده می‌شود. پلاژیوکلازها به طور بخشی به کانی‌های رسی دگرسان شده و آثار ماکل پلاژیوکلازها از بین رفته‌اند. افزون بر این، اکسیدهای آهن به رنگ قهوه‌ای تیره و قهوه‌ای مایل به قرمز (شکل‌های ۳ ت، ث) در اثر دگرسانی کانی‌های مافیک از جمله آمفیبول تشکیل شده و باعث ایجاد رنگ قرمز در نمونه‌های صحرایی این سنگ گردیده‌اند. بخش عمده زمینه برخی نمونه‌ها از کانی‌های رسی تشکیل شده است.

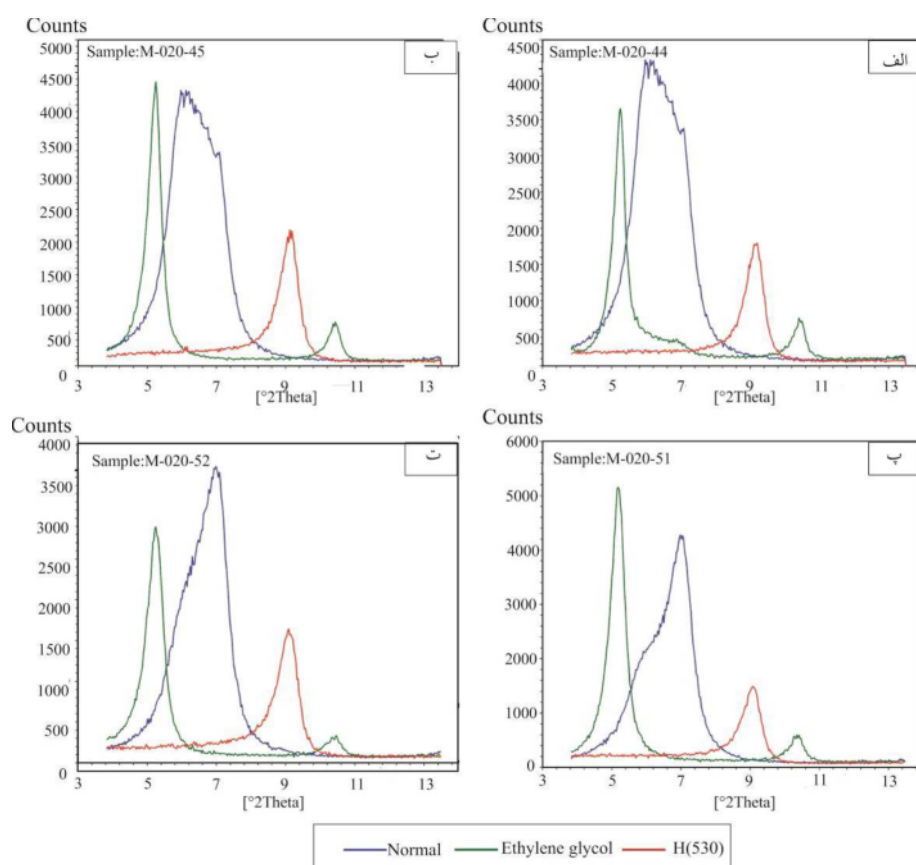
بنتونیت: بیشتر نمونه‌های بنتونیتی اشکفتوک سختی کمی دارند و تهیه مقطع نازک از آنها ممکن نبود. با این وجود، از نمونه‌های با سختی بیشتر و پودر تعدادی از نمونه‌های کلوخه-ای، ۷ مقطع نازک تهیه شد. بررسی آنها نشان داد که بیشتر نمونه‌ها دارای باقیمانده‌هایی از سنگ آذرآواری اولیه شامل پلاژیوکلاز و هورنبلند اکسید شده (شکل ۳ ج) هستند. بخش

جدول ۱ ویژگی‌های کانی‌شناسی نمونه‌های بنتونیت منطقه مورد بررسی.

شماره نمونه	فاز اصلی	فاز فرعی
M-020-44	مونتموریونیت - کوارتز، آنورتیت، کریستوبالیت	ایلیت، مسکویت
M-020-45	مونتموریونیت، آنورتیت، کریستوبالیت، کوارتز	کانولینیت
M-020-51	آنورتیت، ایلیت، کریستوبالیت، کوارتز	میکروکلین
M-020-52	آنورتیت، ایلیت - مونتموریونیت، کریستوبالیت	میکروکلین، کوارتز، دولومیت، کانولینیت، سیدریت



شکل ۴ طیف‌های XRD چهار نمونه از بنتونیت‌های منطقه مورد بررسی.



شکل ۵ طیف‌های پراش پرتو ایکس نمونه‌های بنتونیت اشکفتوک در حالت عادی، اشباع شده از حلال اتیلن گلیکول و گرمادهی شده تا ۵۳۰ درجه سانتی گراد.

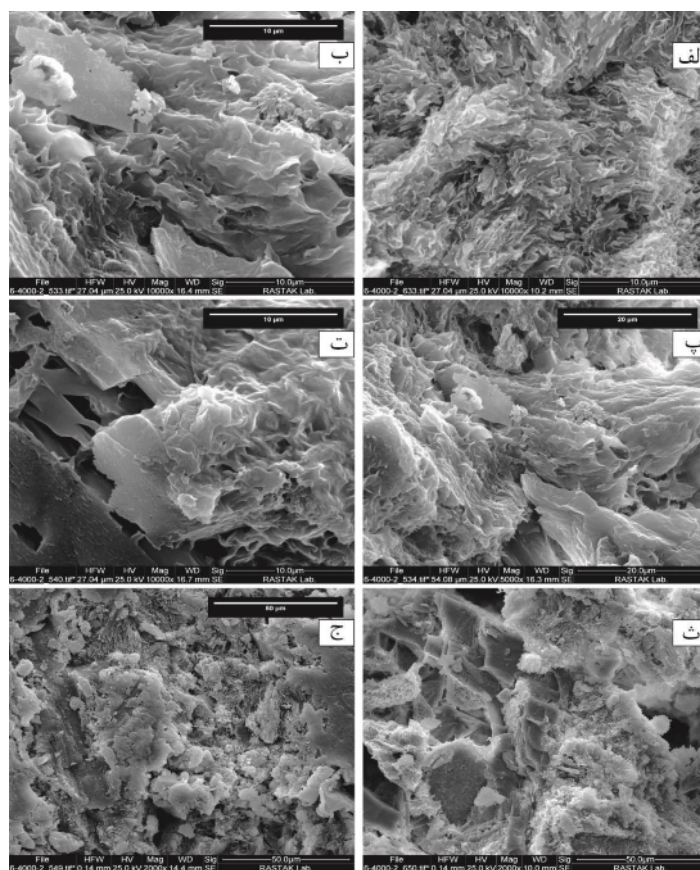
نوع اسمکتیت (مونتموریونیت) هستند (شکل ۷) و در برخی نمونه‌ها، بلورهای کلریت و فلدسپار نیز وجود دارند (شکل‌های ۷ پ، ج، خ). نسبت  $Al/Si$  در بیشتر نقاط تجزیه شده حدود ۱ به ۳ بوده و اسمکتیت از سازنده‌های اصلی بنتونیت اشکفتوک است. بررسی‌ها نشان داد که تشکیل نوع کانی رسی (از جمله اسمکتیت) طی دگرسانی وابسته به نسبت آب-سنگ در محیط است که به نوبه خود درجه شستشوی عناصر مختلف را کنترل می‌کند. تشکیل بنتونیت‌های غنی از اسمکتیت نیازمند نسبت-های بالای آب-سنگ، صرفنظر از ترکیب سنگ‌مادر است [۴۵]. بر این اساس می‌توان گفت که نسبت آب-سنگ طی فرآیند دگرسانی سنگ مادر به بنتونیت در منطقه اشکفتوک بالا بوده است. مقدار  $Ca$  و  $Na$  در برخی نقاط تجزیه شده از مونتموریونیت‌ها به ترتیب از ۱/۴۹ تا ۷/۳۲ و ۰/۳ تا ۵/۸۱ متغیر است و نشان می‌دهد که بنتونیت‌های اشکفتوک از نوع مونتموریونیت سدیم-کلسیم‌دار هستند. بر پایه این نتایج، بنتونیت اشکفتوک را می‌توان در رده بنتونیت‌های نوع وایومینگ قرار داد [۲۲، ۲۳، ۴۶].

#### بررسی‌های میکروسکوپی و طیف‌سنجی EDX

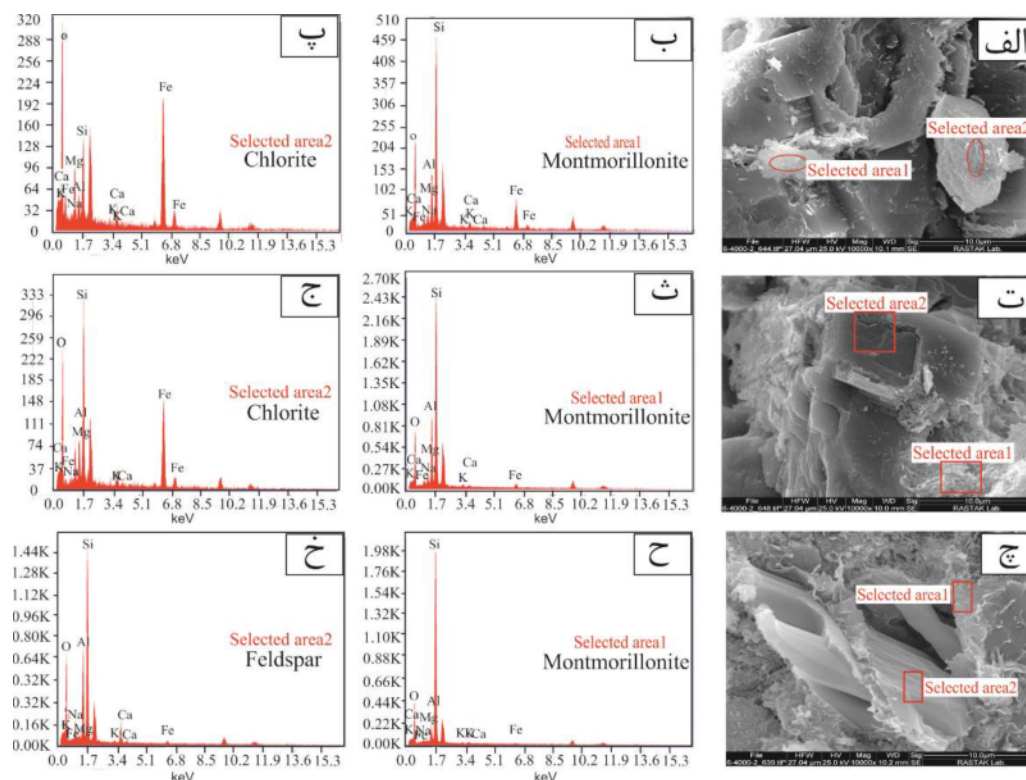
ریختار کانی‌های رسی که با تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مشخص می‌شود از ویژگی‌های بی‌مانند آنهاست به طوریکه ریختار و بافت می‌توانند معیاری برای شناسایی انواع مختلف رس‌ها باشند [۳۶-۳۸]. در سال‌های اخیر، بررسی‌های کانی‌شناسی و بافتی گسترده‌ای بر پایه روش‌های تصویربرداری الکترونی به منظور تشخیص نوع کانی‌ها بر اساس تفاوت‌های ریختار و ریزبافت‌ها برای کانی‌های رسی از جمله بنتونیت انجام شده است [۳، ۷، ۳۶، ۳۷، ۳۹-۴۴].

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی تهیه شده از نمونه های بنتونیت اشکفتوک نشان می‌دهد که اسمکتیت (مونتموریونیت) فراوان‌ترین کانی در آنهاست که با ریختار ورقه‌ای یا پولکی با لبه‌های ناهموار و شعله‌ور (شکل‌های ۶ الف تا ت)، لانه زنبوری (شکل ۶ ث) و دانه ذرتی (شکل ۶ ج) مشخص می‌شود. بافت‌های نام‌برده بیانگر مونتموریونیت هستند [۷، ۳۶، ۴۱]. طیف‌های EDX ۴۰ نقطه بر چهار نمونه بنتونیت نیز نشان داد که دانه‌ها در نمونه‌های مختلف اغلب از





شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌های بنتونیت اشکفتوک که نشان دهنده بافت‌های پولکی و شعله ور (الف تا ت)، لانه زنبوری (ث) و دانه ذرتی (ج) هستند.



شکل ۷ تصاویر برگزیده میکروسکپ الکترونی و نمودارهای EDX در نمونه‌های بنتونیت اشکفتوک.



## ویژگی‌های گرمایی

دگرگونی‌های فیزیکی، فیزیکوشیمیایی و یا شیمیایی در بررسی‌های گرمایی، به صورت قله‌های گرماگیر/گرمازا دیده می‌شوند. بر این اساس، قله‌های گرماگیر/گرمازا در منحنی‌های DTA از روش‌های بسیار مفید برای بررسی دگرگونی‌ها بوده و از ابزار اصلی برای تعیین کیفی ویژگی‌های کانی‌های رسی هستند [۴۷، ۴۸]. منحنی‌های DTA/TGA برای دو نمونه از بنتونیت‌های مورد بررسی در گستره دمایی ۵۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد در شکل ۸ نشان داده شده است.

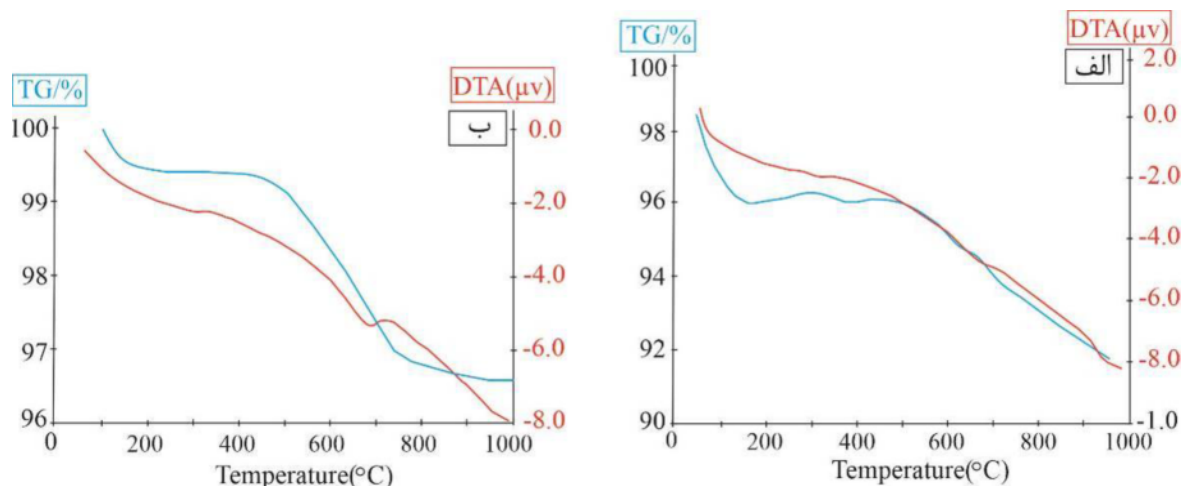
منحنی‌های TGA دو مرحله کاهش جرم قابل توجه را نشان می‌دهد. نخستین و مهمترین کاهش جرم که با از دست دادن آب جذب شده (آبدایی) همراه است در دمای حدود ۱۵۰ درجه سانتیگراد رخ داده است که این کاهش جرم در نمونه ۴۴ حدود ۴ درصد (شکل ۸ الف) و در نمونه ۵۱ حدود یک درصد (شکل ۸ ب) است. برای نمونه ۴۴ در دمای حدود ۳۵۰ درجه سانتیگراد، یک کاهش وزن جزئی دیده می‌شود. در ادامه از حدود ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ °C، کاهش جرم تدریجی رخ داده است. دومین کاهش جرم بین ۵۰۰ تا ۷۵۰ درجه سانتیگراد به مقدار ۳ تا ۴ درصد در نمونه ۵۱ دیده می‌شود که می‌تواند به فرآیند آزاد شدن گروه هیدروکسیل با تشکیل مولکول آب طی گرم شدن بر پایه واکنش  $2(OH) \rightarrow H_2O + O_2$  (باقیمانده) نسبت داده شود [۴۹].

گرمازا یا گرماگیر بودن واکنش‌های رخ داده در نمونه‌ها با تغییر دما را می‌توان بر اساس منحنی DTA تعیین کرد؛ قله

DTA به سمت بالا نشان دهنده گرمازا بودن و قله به سمت پایین بیانگر واکنش گرماگیر است. نبود قله‌ای در منحنی DTA (یا در یک گستره دمایی از آن) نشان می‌دهد که با افزایش دما، واکنشی رخ نداده است. روند کاهشی در منحنی‌های DTA هر دو نمونه، بیانگر گرماگیر بودن واکنش‌های رخ داده در آنهاست. از سوی دیگر، نبود قله‌ای در منحنی DTA نمونه‌های بررسی شده به حضور فلدسپارها از جمله آنورتیت و میکروکلین همراه کانی‌های رسی در نمونه‌های بنتونیتی مربوط است.

## زمین‌شیمی

نتایج تجزیه زمین‌شیمیایی سنگ کل ۴ نمونه بنتونیت و ۳ نمونه سنگ میزبان در جدول ۲ آورده شده است. بر اساس تجزیه عناصر اصلی و کمیاب، نمونه‌ها به ترتیب دارای ۵۷/۸۷ تا ۶۴/۱۸ و ۵۹/۲۲ تا ۵۹/۳۷ درصد سیلیس، ۱۶/۵۳ تا ۱۹/۰۲ و ۱۶/۴۵ تا ۱۶/۵۹ درصد  $Al_2O_3$ ، ۵/۲۶ تا ۷/۶۵ و ۵ درصد  $Fe_2O_3$ ، ۱/۹۱ تا ۲/۷ و ۳/۸۷ تا ۴/۷۰ درصد  $MgO$ ، ۰/۶۵ تا ۰/۷۸ و ۰/۶۷ تا ۰/۷۲ درصد  $TiO_2$  هستند. مقدار مواد فرار (LOI) در بنتونیت‌ها و سنگ میزبان نیز به ترتیب ۵/۹۳ تا ۹/۴۱ و ۲/۲۲ تا ۲/۵۴ درصد است (جدول ۲). چنان که انتظار بود، محتوای قلیایی بنتونیت‌ها بسیار کمتر از ترکیب سنگ‌های میزبان است که بیانگر از دست رفتن قابل توجه قلیایی‌ها طی دگرسانی است [۲۱، ۵۰-۵۳].



شکل ۸ منحنی‌های DTA و TGA برای نمونه‌های بنتونیتی اشکفتوک: الف) نمونه M-020-44، ب) نمونه M-020-51.

جدول ۲. نتایج تجزیه شیمیایی عناصر اصلی و کمیاب نمونه‌های بنتونیت اشکفتوک و سنگ‌های مادر آن‌ها.

نوع سنگ شماره نمونه	بنتونیت				سنگ مادر		
	M-020-44	M-020-45	M-020-51	M-020-52	M-020-46	M-020-47	M-020-48
SiO <sub>2</sub> (wt %)	۶۴٫۱۸	۵۸٫۶۶	۶۲٫۰۷	۵۷٫۸۷	۵۹٫۳۷	۵۹٫۳۷	۵۹٫۲۲
TiO <sub>2</sub>	۰٫۶۴۷	۰٫۷۸۳	۰٫۷۲۵	۰٫۶۷۴	۰٫۷۲	۰٫۷۰	۰٫۶۷
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۱۶٫۵۵	۱۹٫۰۲	۱۸٫۳۴	۱۶٫۷۴	۱۶٫۵۳	۱۶٫۴۵	۱۶٫۵۹
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> t	۵٫۴۶	۵٫۲۶	۵٫۸۱	۷٫۶۵	۵	۵	۵
MnO	۰٫۰۰۹	۰٫۰۱	۰٫۰۱۹	۰٫۰۹۲	۰٫۱۱	۰٫۱۰	۰٫۰۹
MgO	۲٫۴۲	۲٫۵	۱٫۹۱	۲٫۷	۳٫۸۷	۴٫۷۰	۴٫۴۳
CaO	۱٫۴۳	۲٫۷	۳٫۰۴	۴٫۱	۶٫۵۵	۶٫۳۴	۶٫۷۷
Na <sub>2</sub> O	۱٫۳۱	۲٫۰۲	۱٫۹۶	۲٫۰۱	۴٫۰۸	۴٫۰۳	۳٫۹۶
K <sub>2</sub> O	۰٫۴۲	۰٫۳۷	۰٫۹۴	۰٫۴۴	۱٫۱۶	۱٫۱۶	۱٫۰۶
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	۰٫۱۱۹	۰٫۰۸۱	۰٫۰۲۶	۰٫۱۰۱	۰٫۱۴	۰٫۱۷	۰٫۱۳
LOI	۸٫۳۶	۹٫۴۱	۵٫۹۳	۸٫۵۶	۲٫۵۴	۲٫۲۶	۲٫۲۲
Total	۱۰۰٫۹۰	۱۰۰٫۸۱	۱۰۰٫۷۷	۱۰۰٫۹۴	۱۰۰٫۰۷	۱۰۰٫۲۸	۱۰۰٫۱۴
Ba(ppm)	۲۶	۳۹	۵۴	۱۲۰	۱۶۵	۱۷۱	۱۷۴
Rb	۱۸	۱۴	۲۳	۲۶	۴۴	۵۷	۴۹
Sr	۱۸۴	۱۲۷	۲۵۷	۳۱۵	۳۶۸٫۳	۳۷۶٫۹	۴۲۰٫۲
Zr	۱۰٫۸	۱۰٫۵	۱۱٫۳	۱۰٫۸	۱۵۰	۱۶۱	۱۲۶
Nb	۷٫۵	۸٫۱	۸٫۲	۶٫۵	۵٫۹	۷٫۶	۹٫۳
Co	۱۱٫۷	۱۳٫۵	۲۰٫۳	۷٫۱	۲۰٫۸	۲۱٫۱	۲۳٫۲
Y	۱۰٫۴	۷٫۹	۸٫۵	۱۱٫۲	۱۵٫۳	۱۶٫۶	۱۳٫۸
Cs	۸٫۳	۷٫۵	۱۳٫۷	۸٫۹	۴٫۲	۲٫۷	۳
Ta	۰٫۸۶	۰٫۹	۰٫۹۲	۰٫۶۱	۰٫۶	۰٫۶۹	۰٫۵۳
Hf	۳٫۵۱	۳٫۰۹	۳٫۴۱	۳٫۱۷	۴٫۱۷	۴٫۱۳	۳٫۴۶
Th	۵٫۴۲	۴٫۶۵	۵	۵٫۱۳	۶٫۵۲	۷٫۶۹	۵٫۹۵
U	۱٫۶	۰٫۸	۱٫۳	۱٫۱	۱٫۵	۱٫۷	۱٫۲
La	۱۵	۱۲	۱۳	۱۴	۱۹	۱۹	۱۷
Ce	۳۲	۲۶	۲۸	۳۱	۳۵	۳۶	۳۰
Pr	۱٫۹۴	۱٫۰۷	۱٫۰۲	۱٫۵۴	۳٫۷۳	۴٫۲۹	۳٫۴۱
Nd	۷٫۶	۳٫۳	۳٫۵	۶٫۲	۱۵	۱۷٫۶	۱۲٫۶
Sm	۱٫۷۵	۰٫۷۷	۰٫۷۹	۱٫۳۶	۲٫۴	۲٫۳۸	۲٫۱۲
Eu	۰٫۶۳	۰٫۳۳	۰٫۴	۰٫۶۱	۱٫۲۱	۱٫۶۴	۱
Gd	۱٫۷۹	۰٫۹۳	۱٫۱۲	۱٫۷۸	۲٫۸۸	۴٫۱۷	۳٫۱۷
Tb	۰٫۴۴	۰٫۳۲	۰٫۳۱	۰٫۴۲	۰٫۵۴	۰٫۵۳	۰٫۴۲
Dy	۲٫۱۶	۱٫۴۶	۱٫۷۶	۲٫۰۱	۳٫۵۸	۴٫۴۹	۳٫۲۹
Er	۱٫۴۹	۱٫۱۴	۱٫۳۶	۱٫۵۳	۱٫۷۵	۱٫۵	۱٫۴۱
Tm	۰٫۱۷	۰٫۱	۰٫۱۴	۰٫۱۸	۰٫۲۶	۰٫۴۳	۰٫۳۸
Yb	۱	۰٫۹	۱٫۲	۱٫۲	۱٫۷	۱٫۹	۱٫۶
Lu	۰٫۲۱	۰٫۱۷	۰٫۲۴	۰٫۲۲	۰٫۴۳	۰٫۵۹	۰٫۴۴

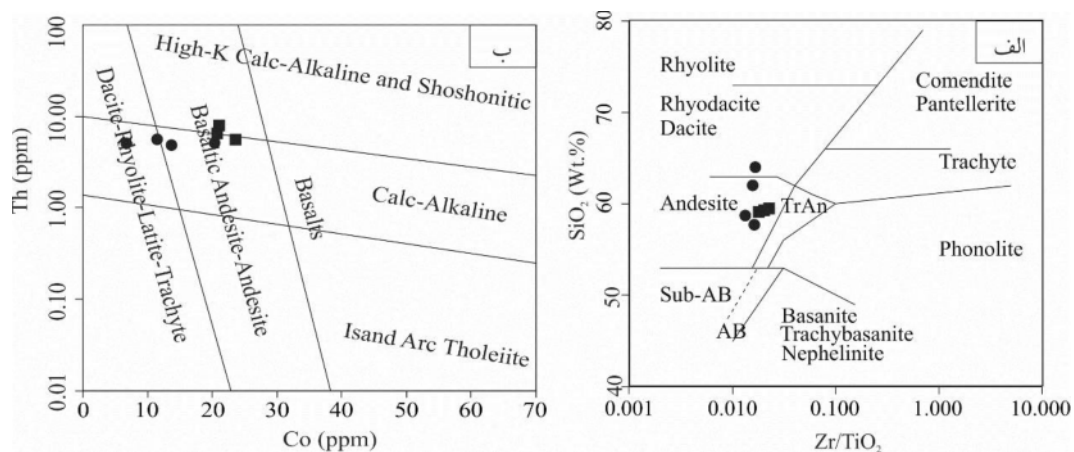
میزبان آن در معدن اشکفتوک از نمودارهای SiO<sub>2</sub> نسبت به Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> بیشتری دارند که با حضور هورنبلند و بیوتیت‌های اکسید شده در آنها همخوانی دارد. بیشترین مقدار Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> مربوط به نمونه M-020-52 است. چنان که پیشتر بیان شد، فراوانی آهن در برخی نمونه‌ها از جمله نمونه مورد اشاره سبب ایجاد رنگ قرمز مایل به صورتی شده است (شکل ۲ ج). در نمونه‌های بنتونیت منطقه اشکفتوک، مقدار CaO بیش از Na<sub>2</sub>O است. این ویژگی با حضور کانی آنورتیت به عنوان فاز اصلی و دولومیت به عنوان فاز فرعی در بعضی نمونه‌ها همخوانی دارد. برای نامگذاری نمونه‌های بنتونیت و سنگ

میزبان آن در معدن اشکفتوک از نمودارهای SiO<sub>2</sub> نسبت به Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> بیشتری دارند که با حضور هورنبلند و بیوتیت‌های اکسید شده در آنها همخوانی دارد. بیشترین مقدار Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> مربوط به نمونه M-020-52 است. چنان که پیشتر بیان شد، فراوانی آهن در برخی نمونه‌ها از جمله نمونه مورد اشاره سبب ایجاد رنگ قرمز مایل به صورتی شده است (شکل ۲ ج). در نمونه‌های بنتونیت منطقه اشکفتوک، مقدار CaO بیش از Na<sub>2</sub>O است. این ویژگی با حضور کانی آنورتیت به عنوان فاز اصلی و دولومیت به عنوان فاز فرعی در بعضی نمونه‌ها همخوانی دارد. برای نامگذاری نمونه‌های بنتونیت و سنگ

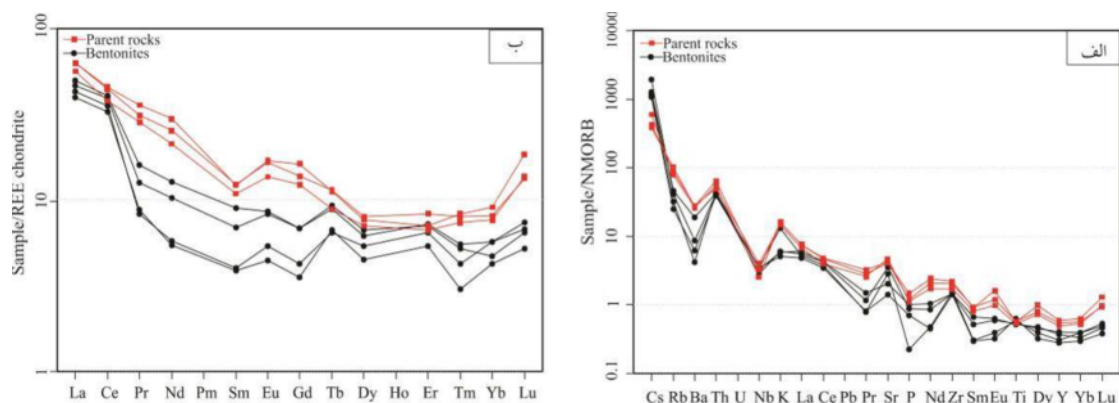
میزبان آن در معدن اشکفتوک از نمودارهای SiO<sub>2</sub> نسبت به Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> بیشتری دارند که با حضور هورنبلند و بیوتیت‌های اکسید شده در آنها همخوانی دارد. بیشترین مقدار Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> مربوط به نمونه M-020-52 است. چنان که پیشتر بیان شد، فراوانی آهن در برخی نمونه‌ها از جمله نمونه مورد اشاره سبب ایجاد رنگ قرمز مایل به صورتی شده است (شکل ۲ ج). در نمونه‌های بنتونیت منطقه اشکفتوک، مقدار CaO بیش از Na<sub>2</sub>O است. این ویژگی با حضور کانی آنورتیت به عنوان فاز اصلی و دولومیت به عنوان فاز فرعی در بعضی نمونه‌ها همخوانی دارد. برای نامگذاری نمونه‌های بنتونیت و سنگ

بالایی در فرایندهای ماگمایی باشد [۶۰]. مقایسه نمونه‌های گدازه‌ای و بنتونیت‌های اشکفتوک با N-MORB نشان می‌دهد که ماگماهای سازنده گدازه‌ها از یک گوشته شبیه به گوشته پشته‌های میان اقیانوسی شکل گرفته‌اند، با این تفاوت که ماگمای منطقه بررسی شده از عمق بیشتر (نسبت به سنگ خاستگاه MORB) که در آن گارنت پایدار بوده اما پلاژیوکلاز حضور نداشته است، تشکیل شده‌اند. بی‌هنجاری مثبت Eu در نمونه‌های بررسی شده بیانگر خاستگاه گوشته‌ای و بی‌هنجاری مثبت LILE نشانگر نقش سیال‌ها در ذوب گوشته است [۶۱]. از آنجا که پلاژیوکلاز حمل‌کننده اصلی عنصر Eu است، بی‌هنجاری مثبت Eu می‌تواند بیانگر دگرسانی این کانی در سنگ میزبان در معرض سیال‌ها باشد. چنان که نتایج سنگ نگاری بیان شد، پلاژیوکلازها در نمونه‌های بررسی شده به کانی‌های رسی تبدیل شده‌اند (جدول ۳).

(La, Ce, Pr, Nd) برای بنتونیت‌ها و سنگ‌های میزبان به ترتیب ۴۹/۲۹ گرم در تن و ۷۰/۹۰ گرم در تن است. مقدار میانگین عناصر خاکی‌نادر متوسط (MREE) کل (Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) به ترتیب ۵/۲۸ گرم در تن و ۱۱/۲۷ گرم در تن و مقدار عناصر خاکی‌نادر سنگین (HREE) کل (Er, Tm, Yb, Lu) به ترتیب ۲/۸۱ و ۱/۰۳ گرم در تن است. نمودارهای عناصر کمیاب بهنجار شده با بازالت‌های پشته‌های میان-اقیانوسی عادی (N-MORB) [۵۶] و عناصر خاکی‌نادر بهنجار شده با کندریت [۵۷] برای گدازه‌های حدواسط و نمونه‌های بنتونیتی اشکفتوک در شکل ۱۰ نشان داده شده است. بی‌هنجاری منفی Nb, Ti و P به همراه غنی‌شدگی عناصر سنگ-دوست بزرگ یون (LILE) چون Rb, K و Th در نمونه‌های بررسی شده (شکل ۱۰ الف) از ویژگی‌های گدازه‌های آهکی-قلیایی وابسته به فروانش است [۵۸، ۵۹]. بی‌هنجاری منفی Ba می‌تواند بیانگر جدایش فلدسپارها و یا نقش پوسته قاره‌ای



شکل ۹ نمودارهای الف) نسبت به  $\text{SiO}_2$  به  $\text{Zr/TiO}_2$  [۵۴] و ب) نسبت به Co به [۵۵] و موقعیت نمونه‌های بنتونیتی منطقه مورد بررسی (دایره) و سنگ مادر (مربع) بر آنها.



شکل ۱۰ الف) نمودار عنکبوتی عناصر کمیاب بهنجار شده با N-MORB [۵۶]؛ ب) نمودار عناصر خاکی‌نادر بهنجار شده با کندریت [۵۷] برای گدازه‌های حدواسط و بنتونیت‌های اشکفتوک.

جدول ۳ نتایج بررسی افزایش و کاهش عناصر اصلی (درصد وزنی) و عناصر کمیاب (گرم در تن) برای نمونه‌های بنتونیت اشکفتوک.

افزایش و کاهش	میانگین سنگ‌های مادر	میانگین بنتونیت‌ها	شماره نمونه
۱۳،۰۵	۵۹،۳۲	۶۰،۶۹	SiO <sub>2</sub> (wt %)
۰،۱۵	۰،۶۹	۰،۷۰	TiO <sub>2</sub>
۴،۶۱	۱۶،۵۲	۱۸،۴۱	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۲،۲۴	۴،۷۹	۳،۲۶	Fe <sub>2</sub> O <sub>3t</sub>
-۰،۰۶	۰،۱	۰،۰۳	MnO
-۱،۴۷	۴،۳۳	۲،۳۸	MgO
-۳،۱۵	۶،۵۵	۲،۸۱	CaO
-۱،۸۲	۴،۰۲	۱،۸۲	Na <sub>2</sub> O
-۰،۴۸	۱،۱۲	۰،۵۴	K <sub>2</sub> O
-۰،۰۴	۰،۱۴	۰،۰۸	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
۷،۳۴	۲،۳۴	۹،۰۶	LOI
-۹۷،۶۱	۱۷۰	۵۹،۷۵	Ba(ppm)
-۲۵،۸۴	۵۰	۲۰،۲۵	Rb
-۱۲۵،۰۸	۳۸۸،۴۶	۲۲۰،۷۵	Sr
-۱۶،۱۲	۱۴۵،۶	۱۰۸،۵	Zr
۱،۴۴	۶۷	۷،۵۷	Nb
-۶،۱۰	۲۱،۷	۱۳،۱۵	Co
-۳،۸۹	۱۵،۲۳	۹،۵	Y
۸،۱۰	۳،۳	۹،۶	Cs
-۰،۶۹	۶،۷۲	۵،۰۵	Th
-۱۷،۹۲	۸۶،۲۲	۵۷،۳۶	REE

پایه نمودارهای رده‌بندی زمین‌ساختی Y نسبت به Zr [۶۴] و Th/Yb نسبت به Ta/Yb [۶۵] تعیین شد. چنان که در شکل ۱۱ دیده می‌شود، نمونه‌های مورد بررسی در گستره وابسته به کمان حاشیه قاره قرار دارند.

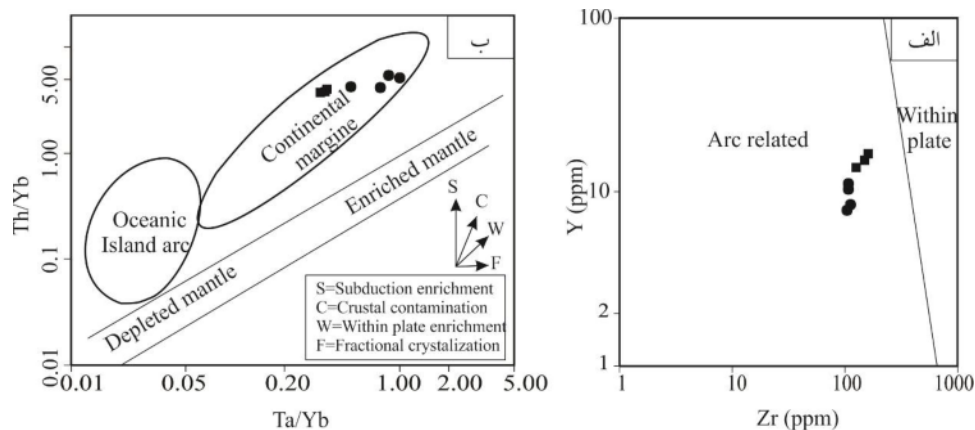
#### تغییرات جرم

در فرآیند دگرسانی سنگ‌ها، برخی عناصر متحرک بوده، در حالیکه برخی دیگر نامتحرک هستند و طی دگرسانی دچار غنی‌شدگی می‌شوند [۵۳]. افزایش یا کاهش عناصر اصلی طی دگرسانی به ماهیت سنگ خاستگاه و ترکیب فاز سیال بستگی دارد و نوع کانی‌های تشکیل شده را کنترل می‌کند. عناصر آزاد شده طی دگرسانی بیانگر نقش ترکیب سنگ مادر است [۶۶]. افزون بر این، نوع کانی رسی تشکیل شده (از جمله اسمکتیت) وابسته به نسبت آب-سنگ است که به نوبه خود مقدار شستشوی عناصر مختلف را کنترل می‌نماید. تشکیل بنتونیت-های غنی از اسمکتیت نیازمند نسبت‌های بالای آب-سنگ صرفنظر از ترکیب سنگ مادر است [۶۶]. روش‌های مختلفی برای محاسبه کاهش و یا افزایش جرم درسامانه‌های مختلف دگرسانی ارائه شده است [۶۷-۷۲]. در این پژوهش، تغییرات زمین‌شیمیایی مربوط به فرآیند بنتونیتی‌شدن در منطقه اشکفتوک بر پایه محاسبه تغییر جرم عناصر [۶۷] بررسی شد و فراوانی عنصر Ti در نمونه‌های بنتونیتی و سنگ‌های آتشفشانی وابسته به آن‌ها به عنوان شاخص عنصر بی‌تحرك در فرآیند بنتونیتی‌شدن به عنوان مبنای محاسبات انتخاب گردید.

به طور کلی، ترکیب عناصر ناسازگار بنتونیت‌ها مشابه سنگ‌های آتشفشانی میزبان است و نشان می‌دهد که عناصر ناسازگار طی فرآیندهای دگرسانی اغلب غیر متحرک هستند. عناصری چون Ba و K در بنتونیت‌ها نسبت به سنگ‌های میزبان، کاهیدگی نشان می‌دهند که با دگرسانی فلدسپارها در ارتباط است. مقدار عناصر خاکی‌نادر سنگ مادر و نمونه‌های بنتونیت بهنجار شده نسبت به کندریت [۵۶] بیانگر غنی‌شدگی همه نمونه‌ها از LREEهاست (شکل ۱۰ ب). غنی‌شدگی LREEها نسبت به HREEها در نمونه‌ها می‌تواند به دلیل باقی ماندن گارنت در خاستگاه [۶۲] و یا دگرزه‌ادی توسط سیال‌های ناشی از آبزداپی پوخته اقیانوسی فرورانده [۶۳] باشد. به طور کلی، عناصر خاکی‌نادر در نمونه‌های بنتونیت در مقایسه با سنگ مادر، تهی‌شدگی نشان می‌دهند که بیانگر وجود شرایط مورد نیاز برای تحرک این عناصر است. مقدار  $Eu/Eu^*$  بهنجار شده نسبت به کندریت در سنگ مادر و نمونه‌های بنتونیتی به ترتیب ۱/۱۸ تا ۱/۴۱ و ۰/۹۹ تا ۱/۳۰ است. چنان که دیده می‌شود، این مقدار در پهنه بنتونیتی گسترش بیشتری دارد که تهی‌شدگی این عنصر را نشان داده و وجود شرایط مورد نیاز برای تحرک یوروپیوم را تأیید می‌کند.

ویژگی‌های زمین‌شیمیایی چون بی‌هنجاری منفی Ti، Nb و P به همراه غنی‌شدگی LILEها (مانند K، Rb و Th) که پیشتر در بخش زمین‌شیمی بیان شد، از مشخصه‌های گدازه-های آهکی‌قلیایی وابسته به حاشیه قاره‌ای فعال است. محیط زمین‌ساختی نمونه‌های بنتونیتی اشکفتوک و سنگ مادر آنها بر

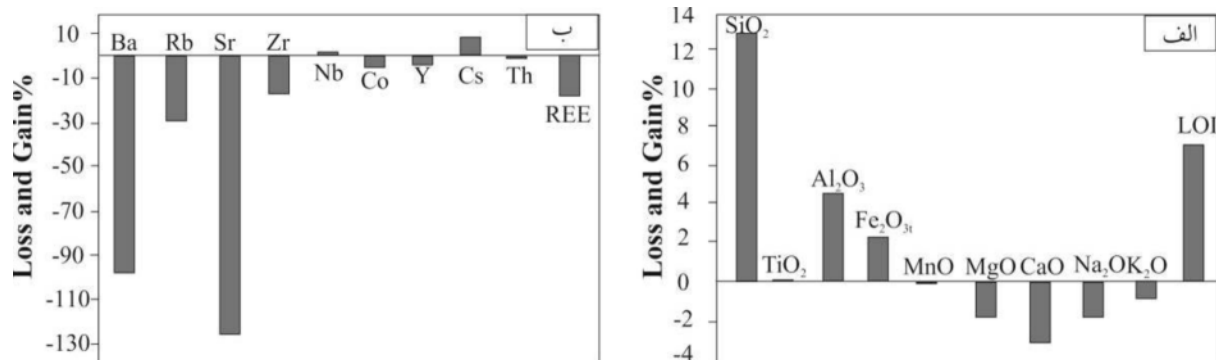




شکل ۱۱ نمودارهای الف) Y نسبت به Zr [۶۴] و ب) Th/Yb نسبت به Ta/Yb [۶۵] برای تفکیک محیط زمین ساختی بنتونیت‌های مورد بررسی و سنگ مادر آنها.

بخش سنگ‌نگاری بیان شد، اکسایش کانی‌های مافیک از جمله آمفیبول سبب تشکیل اکسید آهن در نمونه‌های بنتونیتی شده که غنی‌شدگی آهن را در پی داشته است. با توجه به شکل ۱۲، عناصر سنگ‌دوست بزرگ یون چون Ba، Rb و Sr بیشترین تهی‌شدگی را نشان می‌دهند. Sr رفتاری مشابه Ca و Rb رفتاری مشابه K دارد. غنی‌شدگی سزیم به قابلیت جذب انتخابی این عنصر در ساختار مونتورینیت مربوط است. بنتونیت سدیم به دلیل دارا بودن فضای بین لایه‌ای قابل توجه، پتانسیل بالایی برای جذب این عنصر دارد [۷۴]. با بررسی رفتار عناصر خاکی‌نادر در مناطق دگرسانی، اطلاعات ارزشمندی در ارتباط با ویژگی‌های محلول گرمابی، نسبت آب-سنگ و مجموعه کانی‌های تشکیل شده در اثر فرآیند دگرسانی به دست می‌آید [۷۵]. چنانکه بیان شد و در شکل ۱۲ ب نیز مشخص است، عناصر خاکی‌نادر در نمونه‌های بنتونیت اشکفتوک در مقایسه با سنگ مادر، تهی‌شدگی نشان می‌دهند که وجود شرایط مورد نیاز برای تحرک این عناصر (نسبت بالای آب-سنگ) را تأیید می‌نماید.

شکل ۱۲ تغییرات جرم عناصر اصلی و کمیاب بنتونیت‌های اشکفتوک را نشان می‌دهد. چنان که در شکل ۱۲ الف دیده می‌شود، اجزایی چون  $\text{K}_2\text{O}$ ،  $\text{Na}_2\text{O}$ ،  $\text{CaO}$ ،  $\text{MgO}$  و  $\text{MnO}$  کاهش یافته و  $\text{SiO}_2$ ،  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  افزایش نشان می‌دهند. تهی‌شدگی کم  $\text{K}_2\text{O}$  نسبت به سنگ مادر به دلیل وجود ایلیت، فلدسپار قلیایی و سریسیت به عنوان فاز فرعی در نمونه‌های مورد بررسی است. پلاژیوکلاز مهم‌ترین کانی دارای Na در سنگ مادر بنتونیت‌های مورد بررسی است. رخداد دگرسانی و شستشوی این عنصر طی تشکیل بنتونیت می‌تواند سبب از دست رفتن آن شود [۷۳]. رفتار  $\text{SiO}_2$  به ترکیب سنگ مادر بستگی دارد. به دلیل حضور فازهای فرعی کوارتز و کریستوبالیت در بیشتر نمونه‌های بنتونیتی،  $\text{SiO}_2$  غنی‌شدگی قابل توجهی را نشان می‌دهد. تهی‌شدگی عناصر فلزی چون منیزیم و منگنز می‌تواند نتیجه فعالیت‌های گرمابی و جایگزین شدن آنها در رگه‌های سیلیسی باشد. به دلیل وجود شرایط قلیایی برای تشکیل بنتونیت، آلومینیوم به عنوان یک عنصر به نسبت نامتحرک دچار غنی‌شدگی شده است. چنان که در



شکل ۱۲ نمودار تغییرات جرم در بنتونیت‌های منطقه اشکفتوک.

## برداشت

۱- در منطقه اشکفتوک در شمال غرب بیرجند، سنگ‌های آتشفشانی آندزیتی با ساختار توده‌ای و گاهی لایه‌ای بر توف-های آندزیتی و افق‌های بنتونیتی قرار دارند. منطقه مورد بررسی در معرض عملکرد پهنه گسلی شمال بیرجند و سرشاخه‌های آن با راستای کلی شمال غرب- جنوب شرق و شرقی- غربی قرار دارد که سبب خردشدگی در واحدهای گدازه-ای- آذرآواری و تسریع فرآیند تشکیل بنتونیت شده است.

۲- سنگ‌های آندزیتی دارای بافت پورفیری با زمینه میکروولیتی، گلوپورفیری و ریزسنگی جریان‌ی بوده و پلاژیوکلاز، هورنبلند و پیروکسن مهمترین کانی‌های سازنده آن هستند. بررسی مقاطع نازک تهیه شده از نمونه‌های بنتونیت نشان داد که بخش عمده زمینه بنتونیت‌ها از کانی‌های رسی تشکیل شده و افزون بر این، دارای باقیمانده‌هایی از سنگ اولیه شامل پلاژیوکلاز و هورنبلند اکسید شده است.

۳- نتایج تجزیه کانی شناسی ویژه رس‌ها در شرایط مختلف نشان داد که کانی اصلی همه نمونه‌های مورد بررسی مونتمویریونیت است.

۴- بر اساس طیف‌های پراکنش انرژی پرتوی ایکس (EDX)، مقدار Na و Ca در نقاط تجزیه شده بر مونتمویریونیت‌ها به ترتیب از ۱/۴۹ تا ۷/۳۲ و ۰/۳ تا ۵/۸۱ متغیر بوده و از نوع مونتمویریونیت سدیم-کلسیم‌دار هستند. نسبت Al/Si در بیشتر نقاط تجزیه شده حدود ۱ به ۳ است که حضور اسمکتیت به عنوان یکی از سازنده‌های اصلی بنتونیت اشکفتوک را تأیید می‌کند. تشکیل بنتونیت‌های غنی از اسمکتیت در منطقه اشکفتوک بیانگر نسبت بالای آب-سنگ طی فرآیند دگرسانی سنگ مادر است.

۵- بررسی ویژگی‌های گرمایی و منحنی‌های DTA-TGA برای نمونه‌های بنتونیت در گستره دمایی ۵۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد نشان داد که مهمترین کاهش جرم در دمای حدود ۱۵۰ درجه سانتیگراد به مقدار حدود ۴ درصد در نمونه ۴۴ و حدود یک درصد در نمونه ۵۱ رخ داده است که بیانگر از دست دادن آب جذب شده است. دومین کاهش جرم بین ۵۰۰ تا ۷۵۰ درجه سانتیگراد به مقدار ۳ تا ۴ درصد برای نمونه ۵۱ دیده شد که به فرآیند آزاد شدن گروه هیدروکسیل با تشکیل مولکول آب طی فرآیند گرم شدن مربوط است.

۶- بی هنجاری منفی Nb، Ti و P به همراه غنی‌شدگی LILEها (Rb، K، Th) در گدازه‌ها و نمونه‌های بنتونیتی از ویژگی‌های گدازه‌های آهکی‌قلیایی وابسته به فروورانش است. نمودارهای تعیین محیط زمین‌ساختی نمونه‌های بنتونیتی اشکفتوک و سنگ مادر آن‌ها بر پایه عناصر کمیاب نیز نشان داد که نمونه‌های مورد بررسی در گستره کمان آتشفشانی وابسته به فروورانش قرار دارند. عناصر خاکی نادر در نمونه‌های بنتونیت در مقایسه با سنگ مادر، تهی‌شدگی نشان می‌دهند که وجود شرایط مورد نیاز برای تحرک این عناصر (نسبت بالای آب-سنگ) را تأیید می‌کند.

## مراجع

- [1] Christidis G., Huff D H., "Geologic aspects and genesis of bentonites", Elements 5 (2009) 93–98.
- [2] Eisenhour D.D., Brown R.K., "Bentonite and its impact on modern life", Elements 5 (2009) 83–88.
- [3] Karakaya M. Ç., Necati Karakaya N., Bakır S., "Some properties and potential applications of the Na- and Ca-bentonites of Ordu (N.E. Turkey)", Applied Clay Science 54 (2011) 159–165.
- [4] Bergaya F., Lagaly G., "General introduction: clays, clay minerals, and clay science", Developments in clay science 1(2013)1-18.
- [5] Ekinçi Şans B., Esenli F., Kadir S., Elliott W.C., "Genesis of smectite in siliciclastics and pyroclastics of the Eocene I'slambeyli Formation in the Lalapaş a region, NW Thrace, Turkey", Clay Minerals 50(2015) 459–483.
- [6] Huff W.D., "K-bentonites: A review", American Mineralogist 101(2016) 43-70.
- [7] Kadir S., Kūlah T., Ōnalgil N., Erkoyun H., Elliott W.C., "Mineralogy, geochemistry, and genesis of bentonites in Miocene volcanic-sedimentary units of the Ankara-Çankiri, central Anatolia, Turkey", Clays and Clay Minerals 65(2017) 64–91.
- [8] Güven N., "Smectites", In: S.W. Bailey, (editor), Hydrous Phyllosilicates: Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America, Washington, D.C., 19(1988) pp. 497–559.
- [9] Galan E., Castillo A., "Sepiolite-Palygorskite in Spanish Tertiary Basins; genetical patterns in continental environments", In: A Singer., E Galan,

- arc volcanic caldera setting*", Chemical Geology 355(2013) 28–44.
- [21] Christidis G.E., Scott P.W., "The origin and control of colour of white bentonites from the Aegean islands of Milos and Kimolos, Greece", Mineralium Deposita 32(1997) 271–279.
- [22] Grim R.E., Kulbicki G., "Montmorillonite: High temperature reactions and classification", American Mineralogist 46(1961) 1329–1369.
- [23] Emmerich K., Wolters F., Kahr G., Lagaly G., "Clay Profiling: The Classification of Montmorillonites", Clays and Clay Minerals 57(2009) 104–114.
- [24] Namayandeh A., Modabberi S., Ranjbaran M., "Mineralogical and geochemical studies to determine genesis of Khalkuh bentonite mine, Ferdows, Southern Khorasan", Petrology 6(2015) 19–34.
- [25] Modabberi S., Namayandeh A., Setti M., López-Galindo A., "Genesis of the Eastern Iranian bentonite deposits", Applied Clay Science 168(2019) 56–67.
- [26] Modabberi S., Namayandeh A., López-Galindo A., Viseras C., Setti M., Ranjbaran M., "Characterization of Iranian bentonites to be used as pharmaceutical materials", Applied Clay Science 116–117(2015) 193–201.
- [27] Tarabi S., Modabberi S., "Mineralogical investigation and water absorption of bentonites in Momen Abad area, to be used in pelletizing industry and a comparison with some other bentonite mines in Eastern Iranian Bentonite Zone", Journal of Advance Applied Geology 10(2020) 407–420.
- [28] Tarabi S., Modabberi S., Emami M.H., Sheikh Zakariaee S.J., "Mineralogical and rheological characterization of bentonites in Momen Abad area, Eastern Iranian bentonite zone, to be Used in Drilling Industry", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 28(2020) 83–94.
- [29] Shojayami Gh., Ebrahimi Kh., Zarrinkoub M.H., "Investigation of major, trace and rare earth elements variations in Esfezar bentonite deposit, east of Birjand, South Khorasan Province", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 27(2019) 83–94.
- [30] Nakhaei M., "Geochemistry and mineralogy of Khorasan bentonites and study their application in casting industry", M.Sc Thesis, Ferdowsi (editors), Palygorskite- Sepiolite Occurrences, Genesis and Uses, Developments in Sedimentology, (1984) pp. 87–124.
- [10] Takagi T., Koh S. M., Song M. S., Itoh M., Mogi K., "Geology and properties of the Kawasaki and Dobuyama bentonite deposits of Zao region in northeastern Japan", Clay Minerals 40(2005) 333–350.
- [11] WHO (World Health Organization), "Bentonite, kaolin, and selected clay minerals", World health organization, international programme on chemical safety volume", World Health Organization, Geneva, Switzerland, (2005) pp. 231.
- [12] Christidis G.E., "Physical and chemical properties of some bentonite deposits of Kimolos Island, Greece", Applied Clay Science 13(1998) 79–98.
- [13] Carretero M.I., Lagaly G., "Clays and health: An introduction", Applied Clay Science 36 (2007) 1–3.
- [14] Harvey C.C., Lagaly G., "Conventional applications", In: F Bergaya, B.K.G. Theng G Lagaly, (editors), Handbook in Clay Science: Development in Clay Science. Elsevier, Amsterdam, (2006) pp. 501–541.
- [15] Murray H.H., "Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays", Development in Clay Science, 2. Elsevier, Amsterdam. (2007) 180 pp.
- [16] Güven N., "Bentonites—Clays for molecular engineering", Elements 5 (2009) 89–92.
- [17] Christidis G., Scott P.W., "Laboratory evaluation of bentonites", Industrial Minerals 311(1993) 51–57.
- [18] Bulut G., Chimeddorj M., Esenli F., Çelik M.S., "Production of desiccants from Turkish bentonites", Applied Clay Science 46 (2009) 141–147.
- [19] Sinha R., Raymahashay B.C., "Evaporite mineralogy and geochemical evolution of the Sambhar Salt Lake, Rajasthan, India", Sedimentary Geology 166(2004) 59–71.
- [20] Miyoshi Y., Ishibashi J., Faure K., Maeto K., Matsukura S., Omura A., Shimada K., Sato H., Sakamoto T., Uehara S., Chiba H., Yamanaka T., "Mg-rich clay mineral formation associated with marine shallow-water hydrothermal activity in an

- [40] Moraes D.S., Angélica R.S., Costa C.E.F., Rocha Filho G.N., Zamian J.R., "Mineralogy and chemistry of a new bentonite occurrence in the eastern Amazon region, northern Brazil", *Applied Clay Science* 48(2010)475–480.
- [41] Kadir S., Kūlahb T., Erkoyuna H., Uyanika N.O., Erenc M., Elliott W.C., *Mineralogy, geochemistry, and genesis of bentonites in Upper Cretaceous pyroclastics of the Bereketli member of the Resadiye Formation, Resadiye (Tokat), Turkey*", *Applied Clay Science* 204 (2021)106024.
- [42] Kadir S., *Mineralogy, geochemistry and genesis of smectite in Pliocene volcaniclastic rocks of the Doğanbey formation, Beyşehir basin, Konya, Turkey*", *Clays and Clay Minerals* 55(2007) 402–422.
- [43] Salduondo J., Comerio M., Cravero F., Etcheverry R., "Mineralogical and geochemical analysis of sodium bentonites in continental settings: The Uspallata Group (Triassic) of the Cuyana Basin, Mendoza province, Argentina", *Journal of South American Earth Sciences* 102(2020)102548.
- [44] Siritongkham N., Srichan W., Khositantont S., Limtrakun P., "Mineralogy, geochemistry and genesis of bentonite deposits in Lam Narai volcanic belts, Lop Buri province, central Thailand", *SN Applied Sciences* 2(2020) 1-10.
- [45] Christidis G.E., Scott P.W., "The origin and control of colour of white bentonites from the Aegean Islands of Milos and Kimolos. Greece", *Mineral Deposita* 32(1997)271-279.
- [46] Christidis G. E., "Validity of the structural formula method for layer charge determination of smectite: A re-evaluation of published data", *Applied Clay Science* 42(2008) 1-7.
- [47] Sakizci M., Alver B.E., Yörükoğullari E., "Thermal behaviour and immersion heats of selected clays from Turkey", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 98(2009) 429-436.
- [48] Bourliva A., Michailidis K., Sikilidis C., Filippidis A., "Spectroscopic and thermal study of bentonites from Milos Island, Greece", *Bulletin of the Geological Society of Greece, Proceedings of the 13th International Congress* 47(2013), 2020-2029.
- [49] Wolters F., Emmerich K., "Thermal reactions of smectites - relation of dehydroxylation temperature to octahedral structure", *Thermochimica Acta* 462(2007) 80–88.
- university of Mashhad, Mashhad, Iran (2002)145pp.
- [31] Nakhaei M., Mohammadi S.S., Rasa I., Samiee S., "Study of mineralogy, geochemistry and elemental behavior in the process of bentonites formation in Sarbisheh area (South Khorasan, east of Iran) ", *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy* 27(2019) 207-220.
- [32] Nakhaei M., Barzgari Z., Mohammadi S.S., "Investigation of using bentonite in removal of environmental pollutants: Eshkaftuk bentonite, northwest of Birjand", (2016) 23th symposium of Crystallography and Mineralogy of Iran, Damghan University, Damghan, Iran.
- [33] Karimpour M. H., Stern C. R., Farmer L., Saadat S., Malekezadeh A., "Review of age, Rb-Sr geochemistry and petrogenesis of Jurassic to Quaternary igneous rocks in Lut block, Eastern Iran", *Geopersia* 1 ( 2011)19-36.
- [34] Ohanian T., Tatavosian S., "Geological map of Birjand", scale 1/100000, sheet 7855, Geological Survey of Iran (1978).
- [35] Whitney D., Evans, B., "Abbreviations for names of rock-forming minerals", *American Mineralogist* 95(2010) 185–187.
- [36] Keller W.D., Reynolds R.C., Inoue A., "Morphology of clay minerals in the smectite-to-illite conversion series by scanning electron microscopy", *Clays and Clay Minerals* 34 (1986) 187-197.
- [37] Górniak K., Szydłak T., Gawel A., Klimek A., Tomczyk A., Sulikowski B., Olejniczak Z., Motyka J., Serwicka E.M., Bahranowski K., "Commercial bentonite from the Kopernica deposit (Tertiary, Slovakia): a petrographic and mineralogical approach", *Clay Minerals* 51(2016) 97-122.
- [38] Fontaine F., Christidis G.E., Yans J., Hollanders S., Hoffman A., Fagel N., "Characterization and origin of two Fe-rich bentonites from Westerwald (Germany)", *Applied Clay Science* 187 (2020) 105444.
- [39] Górniak K., Szydłak T., Gawel A., Klimek A., Tomczyk A., Motyka J., Bahranowski K., "Smectite-, silica- and zeolites-bearing raw materials (Hliník nad Hronom bentonite, Slovakia)-A new approach using integrated petrographic and mineralogical studies", *Applied Clay Science* 141(2017)180-191.



- [60] Arslan M., Aslan Z., "Mineralogy, Petrography and whole- rock geochemistry of the Tertiary granitic intrusions in the Eastern Pontides, Turkey", *Journal of Asian Earth Sciences* 27(2006) 177-193.
- [61] Tatsumi Y., Hamilton D.L., Nesbitt R.W., "Chemical characteristics of fluid phase released from a subducted lithosphere and origin of arc magmas: Evidence from high pressure experiments and natural rocks", *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 29(1986) 293-309.
- [62] MacDonald R., Hawkesworth C.J., Heath J., "The lesser Antilles volcanic Chain: a study in arc magmatism", *Earth Science Review* 49(2000) 1-76.
- [63] Winter J.D., "An introduction to Igneous and metamorphic petrology", Prentice Hall New Jersey(2001) 796pp.
- [64] Le Maitre R. W., Streckeisen A., Zanettin B., Le Bas M. J., Bonin B., Bateman P., "Igneous rocks: a classification and glossary of terms: recommendations of the International Union of Geological Sciences Subcommittee on the Systematics of Igneous Rocks", Cambridge University Press (2005).
- [65] Siddiqui R. H., Asif Khan M., Qasim Jan M., "Geochemistry and petrogenesis of the Miocene alkaline and sub-alkaline volcanic rocks from the Chagai arc, Baluchistan, Pakistan: Implications for porphyry Cu-Mo-Au deposits", *Journal of Himalayan Earth Sciences* 40(2007) 1-23.
- [66] Christidis G.E., "Comparative study of the mobility of major and trace elements during alteration of an andesite and a rhyolite to bentonite, in the islands of Milos and Kimolos, Aegean, Greece", *Clays and Clay Minerals* 46(1998) 379-399.
- [67] Maclean W., "Mass change calculations in altered rock series", *Mineralium Deposita* 25 (1990) 44-49
- [68] Nesbitt H. W., Wilson R. E., "Recent chemical weathering of basalts", *American Journal of science* 292 (1992) 740-777.
- [69] Brimhall G.H., Chadwick O.A., Lewis C.J., Compston W., Williams I.S., Danti K.J., Dietrich W.E., Power M.E., Hendricks D., Bratt J., "Deformational mass transport and invasive processes in soil evolution", *Science* 255 (1992) 695-702.
- [50] Senkayı A.L., Dixon J.B., Hossner L.R., Abder-Ruhman M., Fanning D.S., "Mineralogy and genetic relationships of tonstein, bentonite, and lignitic strata in the Eocene Yegua formation of East-Central Texas", *Clays and Clay Minerals* 32(1984) 259-271.
- [51] Shiraki R., Sakai H., Endo M., Kishima N., "Experimental studies on rhyolite- and andesite-seawater interactions at 300°C and 1000 bars", *Geochemical Journal* 21(1987) 139-148.
- [52] Altaner S.P., Grim R.E., "Mineralogy, chemistry and diagenesis of tuffs in the Sucker Creek Formation (Miocene), Eastern Oregon", *Clays and Clay Minerals* 38(1990) 561-572.
- [53] Arslan M., Abdioglu E., Kadir S., "Mineralogy, Geochemistry, and origin of bentonite in Upper Cretaceous pyroclastic units of the Tirebolu area, Giresun, northeast Turkey", *Clays and Clay Minerals* 58 (2010) 120-141.
- [54] Winchester J. A., Floyd P. A., "Geochemical classification of different magma series and their differentiation products using immobile elements", *Chemical Geology* 20(1977) 325-343.
- [55] Hastie A. R., Kerr A. C., Pearce J. A., Mitchell S. F., "Classification of altered volcanic island arc rocks using immobile trace elements: development of the Th-Co discrimination diagram", *Journal of petrology* 48((2007) 2341-2357.
- [56] Sun S.S., McDonough W.F., "Chemical and isotopic systematic of ocean basalts: implications for mantle composition and process", In: A.D. Saunders and M.J. Norry (Editors), *Magmatism in the ocean basins. Special Publication 42*, Geological Society, London, (1989) pp. 313-345.
- [57] Boynton W.V., "Geochemistry of the rare earth elements: meteorite studies", In: P. Henderson, (editor), *Rare Earth Element Geochemistry*. Elsevier Science Publishing Company, New York, (1984) pp. 63-114.
- [58] Yang W., Li, S., "Geochronology and geochemistry of the Mesozoic volcanic rocks in Western Liaoning: Implications for lithospheric thinning of the North China Craton", *Lithos* 102(2008) 88-117.
- [59] Kuscu G.G., Geneli F., "Review of post-collisional volcanism in the central Anatolian volcanic province (Turkey), with special reference to the Tepekoy volcanic complex", *International Journal of Earth Sciences* 99(2010) 593-621.

- formation. Colorado. U.S.A.", Chemical geology 35 (1982) 185-204.
- [74] Malek Mahmoudi F., Khalili M., "The behavior of elements in the process of alteration of andesite-basalt to bentonite in Tashtab Mountain, Khur, northeastern Isfahan province", Journal of Economic Geology 4(2012) 109-121.
- [75] Fulignati P., Gioncada A., Sbrana A., "Rare earth element (REE) behavior in the alteration facies of the active magmatic-hydrothermal system of Volcano (Aeolian Islands, Italy)", Journal of Volcanology and Geothermal Research 88 (1999) 325-342.
- [70] Gresens R.L., "Composition –volume relationships of metasomatism", Chemical Geology 2 (1967) 47-55.
- [71] Grim R.E., Güven N., "Bentonites, Geology, Mineralogy, Properties and Uses, Development in Sedimentology", Elsevier 24 (2011) 256.
- [72] Grant J., "The isocone diagram –A simple solution to Gresen's equation for metasomatic alteration", Economic geology 81 (1986) 1976-1982.
- [73] Zielinski R.A., "The mobility of uranium and other elements during alteration of rhyolite ash to mintmorillonite: a case study in the troublesome