



زمین‌شیمی و خاستگاه کانی‌های عناصر خاکی نادر در کانسار بوکسیت کارستی تنگ‌پیرزال، کمربند چین خورده زاگرس، جنوب‌غرب ایران

فرهاد احمدنژاد*، غزل رافت

گروه علوم زمین، دانشکده علوم، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۸/۱، نسخه نهایی: ۱۴۰۰/۱۰/۲۸)

چکیده: در این پژوهش، زمین‌شیمی و خاستگاه کانی‌های عناصر خاکی نادر (REE) در کانسار بوکسیت کارستی تنگ‌پیرزال بررسی می‌شود. این کانسار در ۴۵ کیلومتری شرق شهرستان دهدشت در بخش مرکزی کمربند چین‌خورده زاگرس واقع است. توده معدنی شامل مجموعه‌ای از عدسی‌های بهم پیوسته است که به شکل پرکننده حفره‌های عمیق کارستی، فرورفتگی‌ها و شکستگی‌ها در کربنات‌های بخش بالایی سازند سروک با سن سنومانین-تورونین میزبان هستند و از نظر ساختاری با گسل‌های راستا لغز کنترل می‌شوند. در بوکسیت تنگ‌پیرزال، رایج‌ترین کانی‌های REE فلوئوروکربنات‌های گروه باستانزایت هستند که مجموعه‌ای از محلول‌های جامد را بین پاریزایت $(CaCe_2(CO_3)_3F_2)$ و باستانزایت $(CeCO_3F)$ تشکیل می‌دهند. چگونگی تشکیل باستانزایت-Ce و پاریزایت-Ce نشان می‌دهد که Ce به صورت کمپلکس‌های فلوراید و یا کربنات-فلوراید به آسانی با محلول‌های اسیدی فرورو شسته شده و سرانجام در شرایط قلیایی و کاهشی در نزدیکی سنگ بستر کربناتی ته‌نشین می‌شوند. سریانیت (CeO_2) بیشتر به صورت دانه‌های بسیار ریز بلور و گاهی پراکنده در حفره‌های زمینه مخفی بلور دیده می‌شوند. ته‌نشست سریانیت ممکن است به دلیل غلبه شرایط اسیدی/اکسیدی در بخش‌های بالایی افق بوکسیتی باشد. بررسی توزیع عمودی شاخص‌های Eu/Eu^* ، Ce/Ce^* ، $(La/Yb)_N$ ، و مجموع REE‌ها نشان‌دهنده غنی‌شدگی پیشرونده REE و تفکیک کم عناصر خاکی نادر سبک به سنگین (LREE/HREE) به سمت بخش‌های پایینی افق بوکسیتی تنگ‌پیرزال است. در این کانسار، رفتار Ce متفاوت از سایر REE‌هاست و نوسان‌هایی در بی‌هنجاری سریم (Ce/Ce^*) در طول افق بوکسیتی به چشم می‌خورد که می‌تواند در ارتباط با نوسان‌های دوره‌ای سطح آب زیرزمینی در پاسخ به تغییرات محیطی باشد.

واژه‌های کلیدی: زمین‌شیمی؛ کانی‌های خاکی نادر؛ کمپلکس کربنات-فلوراید؛ بوکسیت کارستی؛ تنگ‌پیرزال.

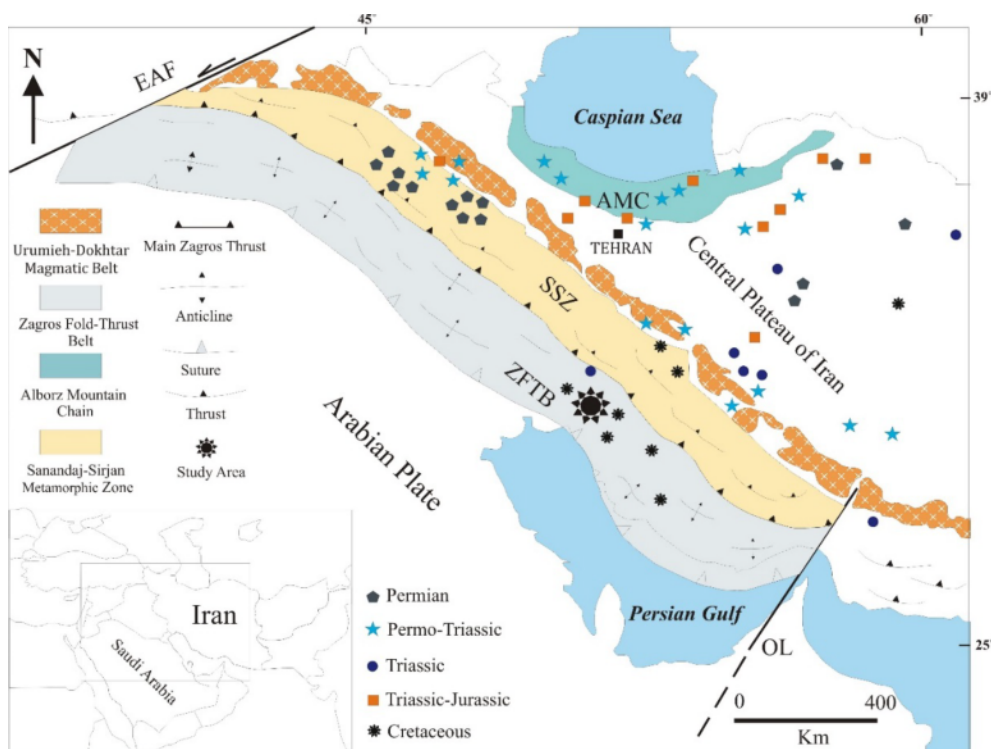
مقدمه

روابط سنگ مادر و توده معدنی طی تشکیل کانسارهای بوکسیت کارستی بسیار مشکل است [۱]. امروزه کانسارهای بوکسیت بویژه بوکسیت‌های کارستی (پارناسوس خیونا یونان، کاتالان کاستل اسپانیا، وولانگ نانچوان چین) به دلیل تمرکز دادن مقادیر قابل توجهی عناصر مهم و راهبردی از جمله برخی عناصر بحرانی (REE, Nb, Zr, Ti, Cr, Ga) از نظر اقتصادی اهمیت ویژه‌ای دارند. بر این اساس، حجم قابل توجهی از پژوهش‌های زمین‌شیمیایی اخیر بر فرآیندها و سازوکارهای

کانسارهای بوکسیت کارستی بر سطوح کم و بیش فرسایش یافته/ کارستی شده توالی‌های آهکی- رسوبی تشکیل می‌شوند و ترکیب آنها به دلیل وجود مولفه‌های آرژیلیتی در سنگ آهک بسترشان به شدت متغیر است. به طور کلی، بوکسیت‌زایی در کانسارهای با سنگ میزبان کارستی اغلب با تفکیک قابل توجه عناصر اصلی، کمیاب و عناصر خاکی نادر (REE) همراه است. از این رو، تشخیص سهم نسبی خاستگاه‌های گوناگون و تکامل

تا متوسط است که در محیطی کارستی و بر سکوه‌های کربناتی رخنمون یافته در مرزبین سازندهای سروک و ایلام گسترش یافته اند [۹]. برخی از این کانسارها به تازگی بررسی شده‌اند [۱۱-۱۳]. این پژوهش‌ها تنها پیرامون برخی ویژگی‌های زمین‌شناسی و زمین‌شیمیایی کانسارهای این منطقه بوده‌اند و با وجود افزایش توجه به ذخایر بوکسیت نوع کارستی به عنوان منابع ممکن غیر متعارف REE، داده‌های دقیق در مورد فازهای کانیایی دارای REE در کانسارهای بوکسیت کارستی ایران، به ویژه ZSFB، بسیار کمیاب است. بر این اساس، در این پژوهش داده‌های جدیدی در مورد انواع کانی‌های دارای REE و نقش آنها در توزیع و تقسیم‌بندی REE‌ها در بوکسیت‌های کمر بند چین خورده زاگرس ارائه می‌شود. کانسار بوکسیت تنگ‌پیرزال در ۴۵ کیلومتری شرق دهدشت، در استان کهگیلویه و بویراحمد با مختصات جغرافیایی ۵۰° ۳۰' عرض شمالی و ۴۶° ۵۰' طول شرقی واقع است (شکل ۱). در این پژوهش برای نخستین بار خاستگاه انواع کانی‌های REE و چگونگی پیدایش و شرایط تشکیل آنها در کانسار تنگ‌پیرزال بررسی می‌شود. افزون بر این، برپایه ویژگی‌های کانی‌شناسی و زمین‌شیمیایی، چگونگی توزیع REE‌ها و برخی عناصر کمیاب در افق‌های بوکسیتی بررسی می‌گردد.

کنترل کننده رفتار، تحرک، تفکیک و توزیع REE‌ها در بوکسیت‌ها متمرکز بوده است [۲-۶]. از سوی دیگر، صنایع بزرگ جهانی چون شرکت‌های فناوری اطلاعات و ارتباطات (ICT)، انرژی‌های سبز و تجدیدپذیر به شدت وابسته به عناصر خاکی نادر هستند. بنابراین، با وجود کمیاب‌تر شدن فلزات راهبردی و مشکلات و هزینه‌های بالای استخراج، تقاضا برای آنها رو به افزایش است. از این رو، بررسی‌های زمین‌شیمیایی و تکامل کانی‌های REE در بوکسیت‌های کارستی حتی بوکسیت‌های غیر اقتصادی می‌تواند به عنوان یک کلید اکتشافی برای شناسایی کانسارهای بوکسیت غنی از عناصر بحرانی استفاده کرد. بیش از یک دهه است که REE‌ها بصورت کانی-های گوناگون در بوکسیت‌های کارستی بررسی می‌شوند. کانی‌های ثانویه گروه باستانزایت برای نخستین بار در کانسار بوکسیت جیووانی روتوندوی ایتالیا شناسایی شدند [۷]. از آن زمان تاکنون هر دو نوع کانی‌های REE برجا و آواری در بوکسیت‌های نقاط مختلف جهان شناسایی شده‌اند (برای مثال آپولین ایتالیا [۱]، پیتینگا برزیل [۸]، تیانیانگ و کیویانگ چین [۹، ۴]، زاگارد مونتنگرو [۵]، کاتالان کاستل اسپانیا [۱۰]). بخش میانی کمر بند چین خورده زاگرس (ZSFB) دربردارنده مجموعه‌ای از کانسارهای بوکسیت با ذخایر کوچک



شکل ۱ نقشه پهنه‌بندی زمین‌ساختی کمر بند کوهزایی زاگرس و توزیع کانسارهای بوکسیت ایران، برگرفته از مراجع [۴، ۳]. موقعیت کانسار تنگ‌پیرزال در نقشه مشخص است. (EAF = گسل شرق آناتولی و OL = خطواره عمان).

روش بررسی

در این پژوهش، با بازدید صحرایی و بررسی ساختارهای زمین‌شناسی و پیوستگی واحدهای مختلف در منطقه، در مجموع ۱۱۰ نمونه از لایه‌های مختلف نیمرخ بوکسیتی تنگ‌پیرزال برداشت شد. از این تعداد، ۱۲ نمونه برای شناسایی ترکیب کانی‌شناسی با دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) فیلیپس مدل PW1800IPS با تابش $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) در ولتاژ ۴۰ kV و جریان ۳۰ mA، در گستره $2\theta = 4-60^\circ$ در آزمایشگاه شرکت آمیتیست شرق ایران در پارک علم و فناوری مشهد تجزیه شدند. برای این منظور، نخست نمونه‌ها خرد و پودر شده و سپس از یک تا دو گرم آنها، قرصی تهیه می‌شود. از آنجا که یک هدف از این تجزیه، شناسایی دقیق کانی‌های رسی است، حدود ۲۰ گرم نمونه به آزمایشگاه ارسال گردید تا عملیات تغلیظ و آماده‌سازی لازم برای شناسایی نوع رس برای آنها انجام شود برای شناسایی ویژگی‌های بافتی، (جدول ۱) ۱۲ مقطع نازک در آزمایشگاه زمین‌شناسی دانشگاه کردستان تهیه و بررسی شد. همچنین برای شناسایی فازهایی کانیایی نادری که توسط دستگاه پراش پرتو ایکس قابل تشخیص نیست (از جمله کانی‌های دارای REE)، ۲۰ مقطع صیقلی تهیه و با میکروسکوپ الکترونی روبشی از نوع گسیل میدانی (FESEM)، مجهز به طیف سنج پراکنشی انرژی پرتوی ایکس (EDS) ساخت شرکت tescan در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه لرستان بررسی شدند. ولتاژ شتاب‌دهنده میکروسکوپ الکترونی روبشی ۱۵ کیلو ولت و جریان پردازشگر ۱ آمپر بود. دقت دستگاه بیش از ۵٪ برای عناصر اصلی و ۱۵-۲۰٪ برای REE، Y، Th، U و Pb است. از آنجا که دستگاه براساس یک مدار الکتریکی کار می‌کند، نمونه با پوشش طلا رسانی گردید. سپس مقطع درون اطاقک نمونه و اطاقک نمونه با میله‌ای، درون دستگاه قرار می‌گیرد تا شرایط خلا برای دستگاه فراهم شود (جدول ۲). همچنین به منظور بررسی زمین‌شیمی و تعیین مقدار عناصر اصلی، کمیاب و REE‌های کانسار بوکسیت تنگ‌پیرزال، تعداد ۱۵ نمونه از واحدهای سنگی مختلف این بوکسیت و سنگ آهک میزبان سازند سروک انتخاب و حدود یک کیلوگرم از هر نمونه با یک خرد کننده فکی فولادی به خرده سنگ‌هایی با اندازه یک تا دو سانتیمتر

تبدیل شد. سپس این خرده سنگ‌ها با یک جعبه خردکننده به پودر زیر ۲۰۰ مش ساییده شدند. جعبه خردکننده با ماسه سنگ کوارتزی و استون تمیز گردیده و هرگونه آلودگی ناشی از نمونه‌های ساییده شده پیشین از آن زدوده شد. اکسید عناصر اصلی به روش طیف‌سنجی فلئورسانس پرتوی ایکس (XRF) و عناصر کمیاب و REE‌ها با طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-MS) در آزمایشگاه تجزیه ACME در کشور کانادا تجزیه شدند. حد آشکارسازی برای اکسیدهای اصلی برابر با ۰/۰۱ درصد و برای عناصر کمیاب ۰/۱ تا ۸ پی‌پی‌ام و برای REE‌ها برابر با ۰/۰۱ تا ۰/۳ پی‌پی‌ام است. درصد خطای نسبی برابر با ± 5 درصد است (جدول ۳).

جایگاه زمین‌شناسی

کمر بند چین خورده زاگرس دارای مهمترین حوضه رسوبی در ایران است و با توالی رسوب‌های کربناتی و آواری با ضخامت حدود ۱۲ کیلومتر مشخص می‌شود که در گودال حاشیه‌ای و پوسته پایای سپر عربستان نهشته شده است [۱۴]. بررسی‌های زمین‌شناسی ناحیه‌ای در جنوب‌غربی ایران نشان می‌دهد که رابطه زایشی مشخصی بین سنگ‌های کربناتی کرتاسه و نهشته‌های بوکسیتی-لاتریتی در کمر بند چین‌خورده زاگرس وجود دارد. تشکیل نهشته‌های بوکسیت کارستی در این ناحیه در ارتباط با چند ناپیوستگی محلی و ناحیه‌ای است و به شدت با تاقدیس‌ها کنترل گردد و کانه‌ها اغلب در یال‌ها یا محورهای تاقدیس میزبانی می‌شوند [۳]. از نظر چینه‌شناسی، در کرتاسه پسین، کربنات‌های ساحلی آبهای کم عمق گروه بنگستان در منطقه مورد بررسی چیره بوده‌اند. گروه بنگستان شامل سازندهای سروک، سورگاه، ایلام، گورپی، پایده و آسماری از دوران کرتاسه تا میوسن است که یک بسته پیشرونده-پسرونده در برگرفته شده با دست کم سه ناپیوستگی عمده را تشکیل می‌دهد [۱۴]. مهم‌ترین افق‌های بوکسیتی در ZSFB با سن کرتاسه، بین سازندهای سروک و ایلام و بیشتر به صورت پرشدگی فرورفتگی‌ها و حفره‌های عمیق کارستی بوده‌اند. بالا آمدگی پس از تورونین در منطقه باعث ایجاد یک سطح فرسایشی کارستی بر بخش بالایی سازند سروک شده که در شرایط آب و هوایی مناسب تشکیل بوکسیت‌های لاتریتی را تسریع نموده است [۱۲].

جدول ۱ ویژگی‌های کانی‌شناسی و بافتی افق‌های مختلف بوکسیتی در کانسار تنگ‌پیرزال.

ردیف	افق بوکسیتی	بافت	فازهای کانیایی اصلی و فرعی
۱	بوکسیت فریتیک	پیزوئیدی - آواری	هماتیت، بوهمیت (اصلی) روتیل (فرعی)
۲	بوکسیت‌های رنگی	بوکسیت زرد	بوهمیت، گوتیت (اصلی)؛ آاناتاز، کریستوبالیت (فرعی)
		بوکسیت قرمز	هماتیت، بوهمیت، کلسیت (اصلی)؛ آاناتاز (فرعی)
		بوکسیت پیزولیتی	پیزوئیدی - اووئیدی
		بوکسیت قهوه‌ای	دگرزادی
		بوکسیت سفید	پیزوئیدی - آهن‌شویی
۳	بوکسیت رسی	اووئیدی - برشی	کائولینیت، بوهمیت (اصلی)؛ آاناتاز، دیاسپور، تریدیمیت (فرعی)

جدول ۲ نتایج تجزیه‌های EDS کانی‌های باستانزایت، پاریزایت و سریانیت در کانسارهای تنگ‌پیرزال.

کانی	سریانیت	سریانیت	پاریزایت	پاریزایت	پاریزایت	پاریزایت	پاریزایت	پاریزایت	سریانیت
نمونه	TP-1	TP-2	TP-3	TP-4	TP-9	TP-10	TP-11	TP-13	TP-15
C (%)	۳٫۶۱	۴٫۱۴	۳٫۴۶	۳٫۸۱	۶٫۱۴	۵٫۹۲	۶٫۵۵	-	-
F	۷٫۴۱	۸٫۱	۷٫۳۶	۷٫۷۴	۶٫۳۲	۶٫۷۷	۵٫۷۲	-	-
O	۲۱٫۷۷	۲۱٫۴۶	۲۰٫۸۵	۲۱٫۲۸	۲۶٫۵۵	۲۶٫۲۱	۲۵٫۹	۲۰٫۷۳	۲۱٫۴۸
Al	۲٫۶۴	۲٫۱۱	۱٫۹۸	۲٫۳۹	۱٫۷۶	۲٫۴	۳٫۲۶	۲٫۹۱	۲٫۳۵
Si	۱٫۵۹	۱٫۷۲	۱٫۳۳	۱٫۹۶	۱٫۵۹	۱٫۸۱	۱٫۸۷	۱٫۳۴	۱٫۱۷
Ca	۲٫۹۳	۳٫۲۳	۲٫۵۹	۳٫۴۴	۶٫۸۶	۶٫۲۳	۵٫۹۳	-	-
Ti	۰٫۸۲	-	۰٫۹۲	۱٫۳۷	-	۰٫۹۵	۱٫۳۵	-	-
Fe	۳٫۷۱	۴٫۵۲	۳٫۳۲	۳٫۵۲	۱٫۸۹	۲٫۹۵	۱٫۰۸	۱٫۸۱	۱٫۴۷
P	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Y	۱٫۳۲	۱٫۷۱	۱٫۱۶	۲٫۳۷	۰٫۷۲	۰٫۹۱	-	-	-
La	۵٫۰۱	۵٫۳۴	۵٫۱۳	۴٫۷۳	۶٫۷۴	۲٫۹۵	۹٫۲۷	-	-
Ce	۳۵٫۶۶	۳۴٫۱۸	۳۷٫۴۵	۳۴٫۵۱	۳۰٫۲۶	۳۱٫۷۴	۲۸٫۳۶	۷۱٫۲۷	۷۰٫۳۳
Pr	۱٫۱۷	۰٫۹۲	۰٫۸۵	۱٫۲۲	۱٫۳۵	۱٫۸۸	۲٫۴۹	-	-
Nd	۷٫۴۲	۷٫۸۳	۸٫۲۱	۷٫۵۶	۷٫۸۳	۸٫۹۱	۴٫۷۵	۱٫۹۴	۲٫۲۳
Sm	۲٫۱۹	۱٫۹۶	۲٫۴۳	۲٫۰۸	۰٫۶۵	-	۱٫۶	-	-
Eu	-	۰٫۲۴	-	-	-	۰٫۳۷	-	-	-
Gd	۱٫۶۴	۱٫۱۹	۲٫۲۷	۰٫۸۴	۰٫۷۸	-	۰٫۵۲	-	-
Tb	-	-	۰٫۶۹	-	۰٫۵۶	-	-	-	-
Dy	۰٫۷۳	۰٫۳۸	-	۰٫۵۲	-	-	۰٫۸۴	-	-
Er	-	۰٫۴۵	-	۰٫۲۵	-	-	۰٫۵۱	-	-
Tm	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Yb	۰٫۳۸	۰٫۵۲	-	۰٫۴۱	-	-	-	-	-
Th	-	-	-	-	-	-	-	-	۰٫۹۷
مجموع	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰
REE	۵۵٫۵۲	۵۴٫۷۲	۵۸٫۱۹	۵۴٫۴۹	۴۸٫۸۹	۴۶٫۷۶	۴۸٫۳۴	۷۳٫۲۱	۷۳٫۵۳
REE/CaO	۱۸٫۹۴	۱۶٫۹۴	۲۲٫۴۶	۱۵٫۸	۷٫۱۲	۷٫۵۰	۸٫۱۵	-	-
Ce/Ce*	۲٫۹۶	۲٫۶۷	۲٫۹۷	۲٫۹۷	۱٫۹۹	۳٫۴۸	۱٫۵۵	-	-

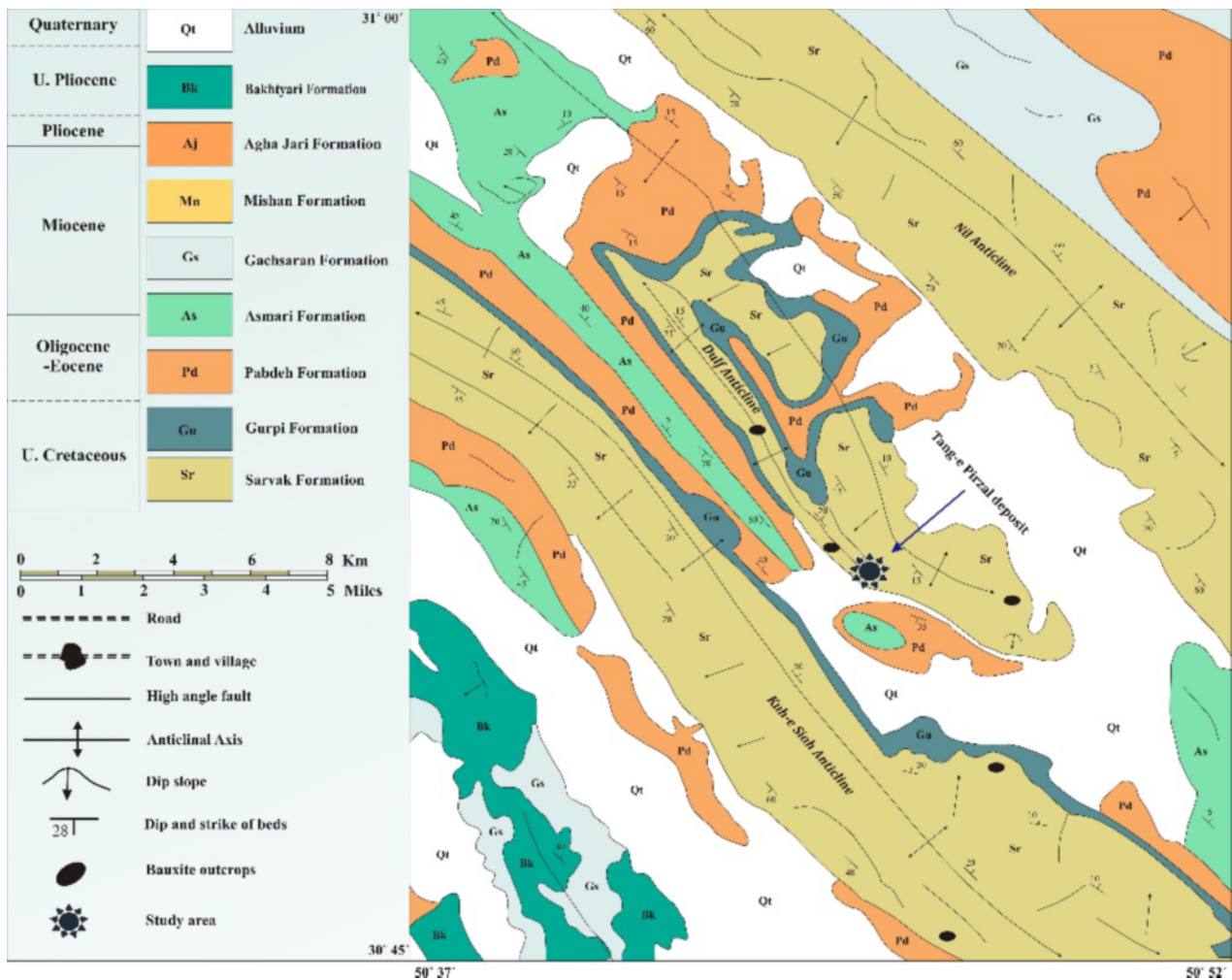
جدول ۳ نتایج تجزیه شیمیایی نمونه‌های برداشت شده از کانسار بوکسیت کارستی تنگ‌پیرزال. داده‌های اکسید عناصر اصلی با روش XRF و عناصر کمیاب و REE با روش ICP-MS بدست آمده است.

نمونه	FB-1	FB-2	FB-3	CB-4	CB-5	CB-6	CB-7	CB-8	CB-9	CB-10	CB-11	CB-12	K-13	K-14	Sr-15
SiO ₂ (%)	۵۹۲	۴۰۱	۲۱۹	۶۰۳	۶۴۱	۷۲۴	۵۰۶	۶۲۷	۸۲۰	۳۲۰	۱۰۷۵	۱۲۱۵	۲۱۴۳	۳۵۶	۰۳۳
Al ₂ O ₃	۵۹۲۶	۴۷۵۷	۳۲۲۲	۴۶۹۸	۴۹۵۵	۴۸۱۹	۵۲۵۰	۵۱۷۷	۵۴۴۳	۵۶۷۱	۶۱۳۳	۶۴۳۲	۵۶۸۵	۴۰۲۲	۰۴۱
Fe ₂ O ₃	۱۸۵۷	۳۰۱۶	۵۳۷۱	۱۳۳۶	۱۴۲۹	۶۹۲	۱۲۱۶	۲۶۰۵	۱۰۹۱	۱۸۷۰	۶۱۲	۴۷۴	۳۱۵	۵۴۳	۰۷
MgO	۰۰۸	۰۱۶	۰۰۵	۰۳۴	۰۲۳	۰۲۸	۰۳۱	۰۱۹	۰۳۸	۰۱۴	۰۲۳	۰۱۴	۰۲۷	۰۰۴	۰۰۸
CaO	۰۰۸	۰۳۲	۰۱۶	۱۱۲۷	۹۱۲	۱۳۲۵	۸۸۸	۰۷۸	۶۱۳	۱۵۲	۱۱۹	۰۱۱	۰۱۴	۱۴۶	۵۵۱۳
Na ₂ O	۰۰۱	۰۰۱	۰۰۱	۰۰۲	۰۰۲	۰۰۲	۰۰۲	۰۰۲	۰۰۳	۰۰۱	<۰/۰۱	۰۰۲	۰۰۴	۰۰۶	۰۰۲
K ₂ O	۰۰۳	۰۰۴	۰۰۱	۰۰۵	۰۰۵	۰۰۷	۰۰۵	۰۰۳	۰۰۸	۰۰۲	۰۱	۰۱۴	۰۰۹	۰۰۶	۰۰۱
TiO ₂	۲۸	۲۲۹	۱۹۲	۲۱	۲۴۱	۲۲۳	۲۳۴	۲۳۲	۲۵۷	۳۰۵	۲۸۷	۳۰۳	۲۵۸	۱۹	۰۱
P ₂ O ₅	۰۰۷	۰۱۵	۰۰۳	۰۰۴	۰۲۲	۰۰۴	۰۰۴	۰۰۳	۰۳۱	۰۰۹	۰۱۶	۰۱	۰۰۴	۰۰۶	۰۰۲
MnO	۰۰۹	۰۰۷	۰۰۶	۰۰۹	۰۰۶	۰۰۹	۰۰۴	۰۰۴	۰۰۵	۰۰۲	۰۰۴	۰۰۴	۰۰۳	۰۰۲	۰۰۴
Cr ₂ O ₃	۰۱۲۸	۰۱۰۲	۰۰۹۳	۰۰۹۱	۰۰۸۳	۰۰۷۱	۰۰۹۶	۰۱۲۲	۰۱۰۸	۰۱۱۷	۰۱۱۴	۰۱۳۲	۰۱۰۱	۰۰۶۱	۰۰۳۶
LOI	۱۲۶	۱۴۹	۹۳	۱۹۳	۱۷۴	۲۱۳	۱۸۲	۱۲۱	۱۶۷	۱۶۰	۱۶۸	۱۵۰	۱۶۳	۱۴۷	۴۳۱
مجموع	۹۹۶۴	۹۹۷۸	۹۹۷۵	۹۹۶۷	۹۹۸۴	۹۹۷۰	۹۹۷۰	۹۹۷۲	۹۹۶۰	۹۹۵۸	۹۹۷۰	۹۹۶۲	۹۹۷۲	۹۹۶۱	۹۹۹۷
Ni (ppm)	۲۲۸	۲۴۳	۲۰۸	۱۵۶	۱۷۰	۱۷۹	۲۰۴	۱۹۴	۲۳۱	۱۸۶	۲۹۰	۳۷۱	۲۹۱	۲۸۳	۱۶۰
Sc	۶۸	۸۱	۴۶	۴۴	۵۲	۵۷	۴۳	۴۸	۵۰	۴۸	۳۶	۵۶	۳۸	۳۲	۱۸
Ba	۱۸	۱۵	۲۲	۳۰	۳۱	۲۶	۲۶	۳۴	۲۴	۱۶	۱۹	۱۷	۲۶	۱۴	۹
Be	۷	۶	۳	۸	۷	۱۰	۶	۷	۹	۸	۴	۳	۶	۷	۱
Co	۲۲۷	۱۸۴	۹۴	۱۶۴	۱۸۳	۳۴۹	۱۶۷	۱۰۹	۳۴۴	۴۵۶	۴۰۹	۲۸۳	۴۸۶	۲۱۶	۵۲۸
Cs	۰۳	۰۸	۰۲	۱۱	۲۵	۳۰	۱۳	۱۲	<۰/۱	<۰/۱	۱۶	۰۶	۳۴	۲۴	<۰/۱
Ga	۶۶۲	۵۶۳	۴۴۱	۴۷۶	۵۴۷	۴۹۸	۵۴۰	۵۷۴	۶۲۳	۹۳۲	۷۵۴	۷۰۸	۶۰۳	۳۸۱	۰۷
Hf	۱۶۱	۱۳۵	۱۱۴	۱۱۹	۱۴۱	۱۲۴	۱۴۴	۱۴۷	۱۶۲	۱۷۸	۱۶۷	۱۷۷	۱۵۲	۱۰۵	۰۲
Nb	۵۱۸	۴۲۸	۳۵۷	۳۸۸	۴۶۲	۳۹۷	۴۴۵	۴۴۲	۵۱۴	۵۷۷	۵۴۳	۵۸۸	۴۷۲	۳۱۸	۰۳
Rb	۰۶	۱۱	۰۵	۲۱	۲۵	۳۸	۲۱	۱۷	۱۳	۰۱	۳۳	۲۸	۵۰	۱۷	۰۲
Sn	۱۳	۱۵	۹	۱۰	۱۴	۱۰	۱۱	۱۱	۱۰	۱۳	۱۶	۱۴	۱۱	۸	<۱
Sr	۲۷۵۳	۲۱۰۹	۱۶۸۰	۳۰۶۸	۲۹۰۶	۳۶۲۰	۲۱۰۴	۱۴۴۰	۳۴۸۵	۴۶۰۶	۴۹۰۵	۴۴۲۶	۱۶۹۳	۲۰۹۰	۱۰۵۱
Ta	۳۹	۳۱	۲۶	۲۸	۳۲	۳۱	۳۴	۳۳	۳۶	۴۰	۳۹	۴۳	۳۷	۲۴	۰۱
Th	۷۱۳	۶۰۶	۴۵۰	۴۷۱	۵۳۸	۴۶۱	۶۰۰	۶۴۳	۶۲۹	۶۷۳	۷۰۱	۷۳۰	۵۱۸	۳۲۷	۰۲
U	۹۰	۱۱۲	۱۰۹	۷۱	۹۳	۷۲	۷۹	۹۳	۲۰۱	۲۳۱	۱۷۴	۲۲۵	۱۰۰	۵۵	۰۵
V	۳۸۳	۴۳۸	۳۴۹	۲۶۲	۲۹۷	۲۴۵	۲۶۵	۳۵۳	۴۰۵	۴۷۴	۲۰۲	۴۴۰	۳۰۵	۲۱۱	۱۷
W	۷۹	۷۲	۵۵	۶۵	۸۱	۶۴	۶۷	۷۸	۸۱	۹۵	۱۰۳	۸۳	۹۴	۶۳	<۰/۵
Zr	۵۸۳۶	۴۹۳۸	۴۱۸۷	۴۴۲۹	۵۲۴۹	۴۵۲۰	۵۱۲۱	۵۳۶۷	۵۶۶۵	۶۶۰۶	۶۱۰۵	۶۲۶۳	۵۲۹۲	۳۸۹۰	۱۶۳
Y	۸۰۷	۱۱۴۶	۱۳۶۵	۹۴۹	۱۲۳۵	۱۳۶۶	۱۱۷۶	۶۰۱	۷۹۳	۷۰۳	۸۴۹	۸۲۵	۶۹۱	۵۰۹	۷۴
La (ppm)	۱۱۳۶	۱۳۳۳	۷۲۴	۱۰۰۳	۸۷۵	۱۱۸۰	۱۰۸۰	۱۴۷۱	۱۷۲۲	۱۴۵۰	۱۵۰۳	۱۷۴۶	۶۸۷	۶۹۴	۱۶۵
Ce	۲۱۷۷	۲۱۲۱	۱۱۲۷	۱۹۶۳	۲۲۴۳	۲۷۰۱	۲۹۵۱	۵۹۸۸	۳۶۹۳	۳۲۵۶	۳۳۲۴	۳۷۱۹	۱۴۰۲	۱۲۷۶	۳۰۶
Pr	۲۰۶۹	۲۲۱۵	۱۶۰۶	۲۱۸۸	۲۳۷۷	۲۹۰۷	۲۸۷۵	۴۰۹۴	۳۳۴۱	۲۵۳۵	۳۲۰۵	۳۱۹۵	۱۵۰۱	۱۳۰۸	۴۰۷
Nd	۶۹۹	۷۳۹	۶۶۲	۸۱۶	۸۸۱	۱۱۱۲	۱۱۵۲	۱۳۵۰	۹۵۹	۷۱۵	۱۰۷۷	۱۰۰۲	۵۱۴	۴۹۱	۱۴۸
Sm	۱۱۱۵	۱۳۱۸	۱۲۸۶	۱۵۷۵	۱۸۸۵	۲۲۸۶	۲۳۵۵	۲۵۲۰	۱۴۶۰	۸۰۳	۱۸۸۸	۱۴۳۴	۸۶۹	۹۳۵	۲۵۲
Eu	۲۳۰	۲۷۳	۲۸۵	۳۳۲	۴۰۷	۵۰۶	۴۸۶	۴۳۷	۲۵۱	۱۵۵	۳۷۱	۲۶۸	۱۶۹	۱۹۰	۵۰
Gd	۱۰۲۷	۱۲۱۱	۱۴۳۳	۱۴۱۶	۱۷۹۶	۲۲۹۳	۲۱۱۸	۱۹۲۰	۱۱۱۹	۷۳۳	۱۶۶۹	۱۲۴۷	۸۳۳	۹۲۷	۲۴۸
Tb	۱۹۱	۲۲۵	۲۳۵	۲۲۸	۲۸۴	۳۶۶	۳۲۴	۳۰۲	۱۹۲	۱۴۶	۲۶۵	۲۰۹	۱۵۷	۱۶۳	۰۳۲
Dy	۱۳۳۹	۱۵۰۹	۱۶۲۳	۱۴۶۱	۱۸۵۹	۲۳۳۰	۱۹۳۸	۱۹۴۵	۱۳۵۵	۱۱۲۸	۱۶۵۰	۱۳۵۷	۱۰۸۰	۱۰۹۱	۲۱۹
Ho	۳۱۵	۳۵۵	۳۷۴	۳۱۳	۳۸۲	۴۸۱	۳۹۶	۴۱۸	۲۹۴	۲۷۵	۳۳۷	۲۹۴	۲۴۷	۲۴۸	۰۴۱
Er	۹۷۷	۱۱۰۳	۱۱۳۵	۹۱۶	۱۱۰۴	۱۴۱۴	۱۱۷۶	۱۰۷۵	۹۳۶	۹۰۰	۱۱۰۴	۱۰۱۵	۸۰۱	۷۸۱	۱۱۵
Tm	۱۵۳	۱۶۲	۱۵۹	۱۳۱	۱۶۱	۲۰۱	۱۷۱	۱۸۷	۱۶۲	۱۵۴	۱۶۹	۱۶۲	۱۲۳	۱۱۶	۰۱۷
Yb	۹۹۶	۱۰۰۱	۹۷۱	۸۵۴	۱۰۳	۱۲۷۱	۱۱۰۶	۱۱۷۳	۱۰۷۷	۱۰۵۸	۱۱۲۳	۱۱۱۷	۸۲۹	۸۰۱	۱۲۲
Lu	۱۵۲	۱۶۰	۱۵۲	۱۳۱	۱۵۸	۱۹۱	۱۷۰	۱۸۱	۱۶۳	۱۶۹	۱۷۴	۱۷۱	۱۲۸	۱۲۰	۰۱۶
LaREE مجموع	۴۸۶۸۴	۵۰۴۶۷	۳۴۳۸۹	۴۷۳۶۵	۵۱۴۴۶	۶۴۱۷۷	۶۴۹۴۵	۱۰۲۳۴۲	۷۴۰۸۵	۶۲۲۶۶	۷۰۹۹۵	۷۵۱۲۹	۳۲۷۶۷	۳۱۲۹۰	۷۷۰۴
Eu/Eu*	۰۶۶	۰۶۶	۰۶۴	۰۶۸	۰۶۸	۰۶۸	۰۶۷	۰۶۱	۰۶۰	۰۶۲	۰۶۴	۰۶۲	۰۶۱	۰۶۲	۰۶۱
Ce/Ce*	۱۰۰	۰۹۱	۰۷۶	۰۹۷	۱۱۶	۱۰۸	۱۲۵	۱۸۳	۱۱۰	۱۱۹	۱۱۰	۱۱۲	۱۱۰	۰۹۵	۰۸۸
(La/Yb) _N	۷۶۹	۸۲۳	۵۰۳	۷۹۲	۵۶۶	۶۲۶	۶۵۸	۸۴۵	۱۰۷۸	۹۲۴	۹۰۲	۱۰۵۴	۵۵۹	۵۸۴	۹۰۹
(La/Sm) _N	۶۴۱	۵۸۸	۳۵۴	۴۰۱	۲۹۲	۳۲۵	۲۸۸	۳۶۷	۷۴۲	۱۱۳۶	۵۰۱	۷۶۶	۴۹۷	۴۶۷	۴۱۱
(Gd/Yb) _N	۰۸۲	۰۹۷	۱۱۹	۱۲۲	۱۲۹	۱۴۶	۱۵۵	۱۳۲	۰۸۴	۰۵۶	۱۲۰	۰۸۹	۰۸۱	۰۹۳	۱۶۴
Sm/Nd	۰۱۶	۰۱۸	۰۱۹	۰۱۹	۰۲۱	۰۲۱	۰۲۰	۰۱۳	۰۱۵	۰۱۱	۰۱۸	۰۱۴	۰۱۷	۰۱۹	۰۱۷

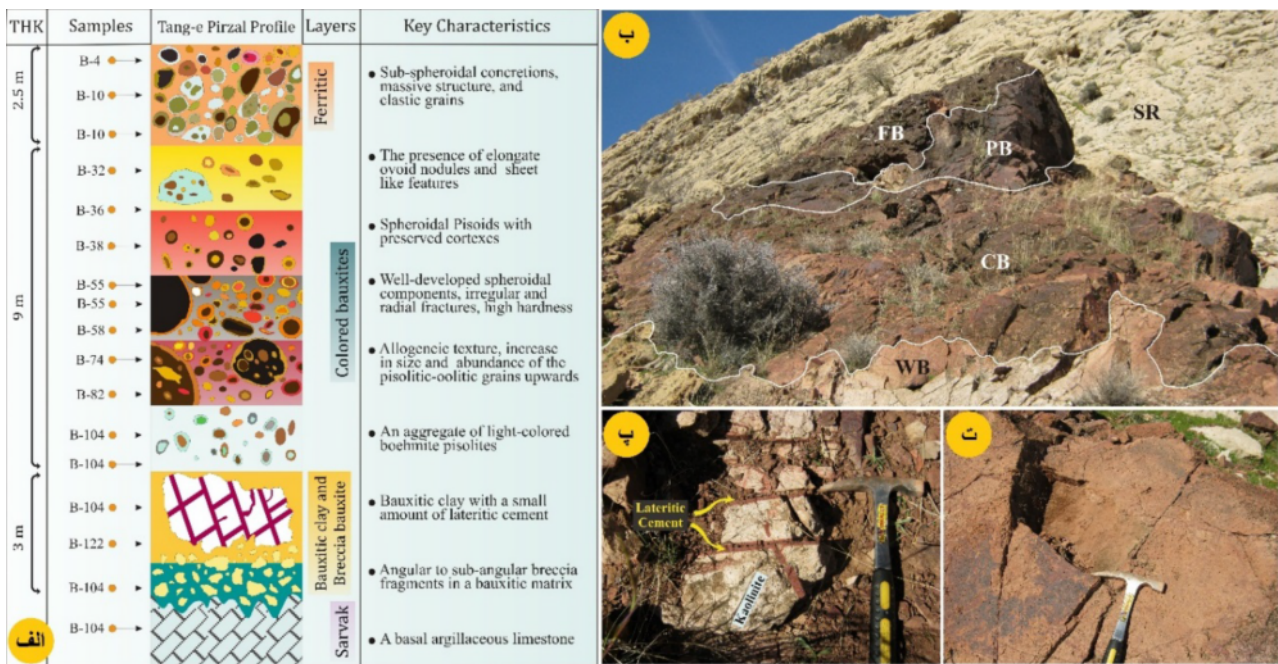
Eu/Eu* = Eu_N/√(Sm_N × Gd_N), Ce/Ce* = (2 × Ce_N)/(La_N + Pr_N), (La/Yb)_N = (La/Yb) bauxite ore/(La/Yb) chondrite,

کانسار به عنوان یک ذخیره بوکسیتی درون حفره‌های کارستی بخش بالایی سازند سروک با سن سنومانین- ترونین میزبان شده است. بر اساس ویژگی‌های بافتی، ترکیب و رنگ، سه لایه مختلف در افق بوکسیتی پیرزال شناسایی شده است (شکل ۳ الف و ب)؛ لایه پایینی با رنگ خاکستری مایل به تیره شامل سنگ آهک آرژیلیتی، برش‌های فرو ریزشی انحلالی با سیمان بوکسیتی و رس‌های بوکسیتی همراه با کمی لاتریت است (شکل ۳ پ). بخش میانی شامل لایه‌های بوکسیتی رنگی با ضخامت متغیر ۱۰ - ۵ متر دربردارنده بوکسیت‌های قرمز، زرد، سفید و قهوه‌ای است (شکل‌های ۳ ب و ت). بخش بالایی لایه‌های نازک بوکسیت کنگلومرای و فریتی مشخص می‌شود (شکل ۳ ب). این بخش از نیمرخ بوکسیتی اغلب با ساختارهای کروی (پیزوئید) متعدد با اندازه بزرگ و ترکیب غنی از آهن، همراه با ذرات آواری مشخص می‌گردد.

تاق‌دیس دولف میزبان چند نهشته بوکسیتی بوده که از بین آنها، کانسار بوکسیت تنگ‌پیرزال مورد نمونه‌برداری و بررسی قرار گرفته است. این تاق‌دیس به طول ۱۰ کیلومتر و عرض حدود ۱/۵ - ۱ کیلومتر متقارن بوده و دارای روند شمال‌غربی- جنوب‌شرقی (N40W) است (شکل ۲). زمین‌شناسی و چینه‌شناسی آن شبیه تاق‌دیس‌های مندان، کوه سیاه و کوه نیل است. این تاق‌دیس از پایین به بالا به ترتیب شامل سنگ آهک‌های رسی سازند سروک و ایلام، شیل‌های سازند گورپی، شیل‌های بنفش سازند پابده، سنگ آهک آسماری، تبخیری‌های گچساران و سرانجام کنگلومرای بختیاری است. توده معدنی کانسار تنگ‌پیرزال با واحدهای چینه‌شناسی بالا و پایین خود ناسازگار است و بصورت یک توده عدسی شکل در بین آن‌ها قرار دارد. اندازه ذخیره بوکسیتی تنگ‌پیرزال متغیر بوده و دارای طول ۵۰ - ۲۰ متر و ضخامت ۱۳ تا ۱۵ متر است. این



شکل ۲ نقشه زمین‌شناسی منطقه مورد بررسی که واحدهای سنگ‌شناسی و موقعیت نهشته بوکسیت تنگ‌پیرزال را نشان می‌دهد.



شکل ۳ الف- ستون چینه‌شناسی و ویژگی‌های کلیدی لایه‌های افق بوکسیتی تنگ‌پیرزال که محل نمونه‌های جمع آوری شده در آن مشخص است؛ ب) رخنمونی از لایه‌های مختلف در کانسار مورد بررسی؛ پ) رس بوکسیتی همراه با کمی سیمان لاتریتی؛ ت) تصویری از بوکسیت قرمز. (FB=بوکسیت فریتیک، PB=بوکسیت پیزولیتی، CB=بوکسیتی رنگی، WB=بوکسیت سفید).

نامنظم ریخت و ریزدانه‌های اشاره کرد (شکل‌های ۴ب و پ). ترکیب کانی‌شناسی اصلی این ساختارهای سخت دانه منظم با اندازه‌های متفاوت اغلب شامل یک هسته هماتیته غنی از آلومینیوم دربرگرفته شده با لایه‌هایی از بوهمیت است (شکل ۴پ)؛ البته، موارد استثنایی نیز وجود دارد که در آن ساختارهای کروی دارای هسته بوهمیتی بزرگ در بر گرفته شده با ریز لایه‌های هماتیته غنی از آلومینیوم هستند (شکل ۴ب). نتایج تجزیه EDS انجام شده برای چند لایه بوکسیتی وجود بافت‌های درونزاد و ترکیب شیمیایی متفاوت در این واحدها را مشخص می‌سازد. چنان که در چند نقطه تجزیه شده نشان داده شده است (شکل ۴ب)، بیشتر کانی‌های بوهمیت مقادیر متغیری ۴-۶ درصد وزنی Fe_2O_3 دارند. رفتار مشابهی نیز برای هماتیت دیده شده است و نتایج نشان می‌دهد که هماتیت نیز درصدهای مشخصی (حدود ۴ درصد وزنی Al_2O_3) دارد (شکل ۴ب). برخی از ساختارهای کروی شکستگی‌های شعاعی و نامنظمی را نشان می‌دهند که یا به درون این ساختارها محدود شده یا به درون زمینه گسترش یافته‌اند. شکستگی‌ها، رگچه‌ها و ریز رگچه‌های گوناگون با ترکیب‌هایی چون کلسیت و گاهی کائولینیت پر شده‌اند. انواع دیگر بافت‌ها چون بافت دگرزادی (ساختارهای کروی با هسته شکل گرفته از

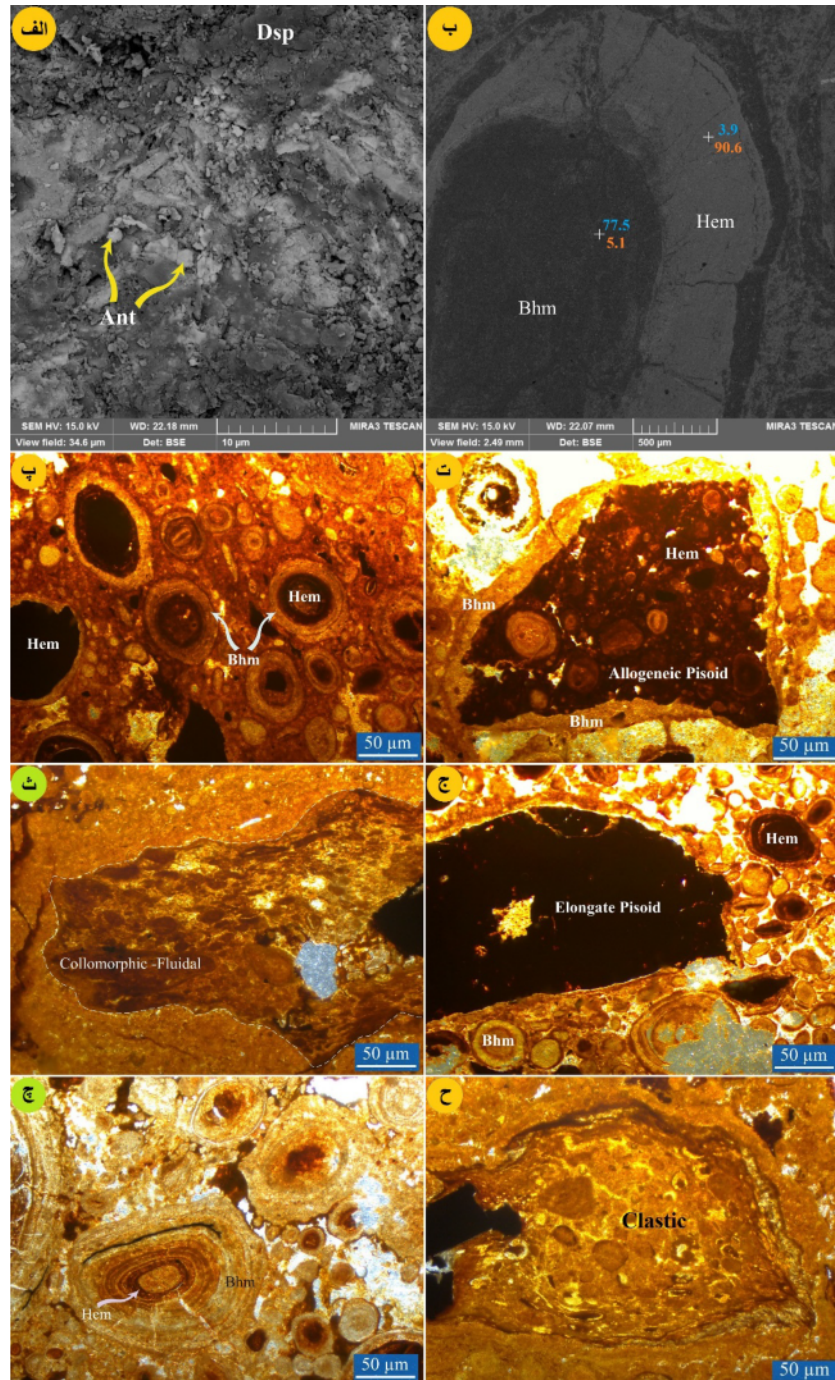
بررسی‌های کانی‌شناسی و بافتی

بررسی نمونه‌ها نشان داد که ترکیب کانی‌شناسی و ویژگی‌های بافتی در بیشتر لایه‌های بوکسیتی در کانسار پیرزال تا حدی شبیه هستند. مشخصه بارز همه بوکسیت‌ها فراوانی و پراکندگی کانی بوهمیت است. نتایج XRD نشان می‌دهد که بوهمیت، هماتیت (اغلب بصورت هماتیت‌های غنی از Al)، آاناتاز، کائولینیت، و کلسیت فراوانترین فازهای کانیایی در نمونه‌های بررسی شده هستند (جدول ۱). دیاسپور، گوتیت، روتیل، کریستوبالیت و تری‌دی‌میت در برخی نمونه‌های بوکسیتی به عنوان فازهای کانیایی فرعی شناسایی شده‌اند (شکل ۴). زیرکن‌های آواری، سریانیت و فلونئورو کربنات‌های دارای REE از دیگر کانی‌های مهم شناسایی توسط بررسی‌های SEM-EDS هستند (جدول ۲). ترکیب کانی‌شناسی زمینه کانه‌های بوکسیتی اغلب شامل ذرات مخفی بلور بوهمیت، هماتیت و کائولینیت است. بیشترین تمرکز روتیل و آاناتاز در افق‌های بوکسیتی میانی و بالایی رخ داده است که گاهی بصورت همزیست با دیاسپور دیده می‌شود (شکل ۴ الف).

لایه‌های مختلف افق بوکسیتی تنگ‌پیرزال بافت‌های مشابهی دارند که از آن جمله می‌توان به انباشت ساختارهای کروی (اووئیدها و پیزوئیدها) پراکنده شده در یک زمینه

روشن همراه با کمی پیزوئیدهای آهن‌دار، به‌عنوان نشانه‌ای از فرآیند آهن‌شویی (شکل ۴ج)، بافت برشی و تخریبی نیز در لایه‌های بوکسیتی گسترش یافته‌اند (شکل ۴ح).

پیزوئیدها و اووئیدهای کروی کوچک‌تر، (شکل ۴ت)، بافت جریان‌ی (شکل ۴ث)، پیزوئیدهای دمبلی شکل در یک زمینه نامنظم ریخت (شکل ۴چ)، انبوهه‌هایی از پیزوئیدهای بوهمیتی

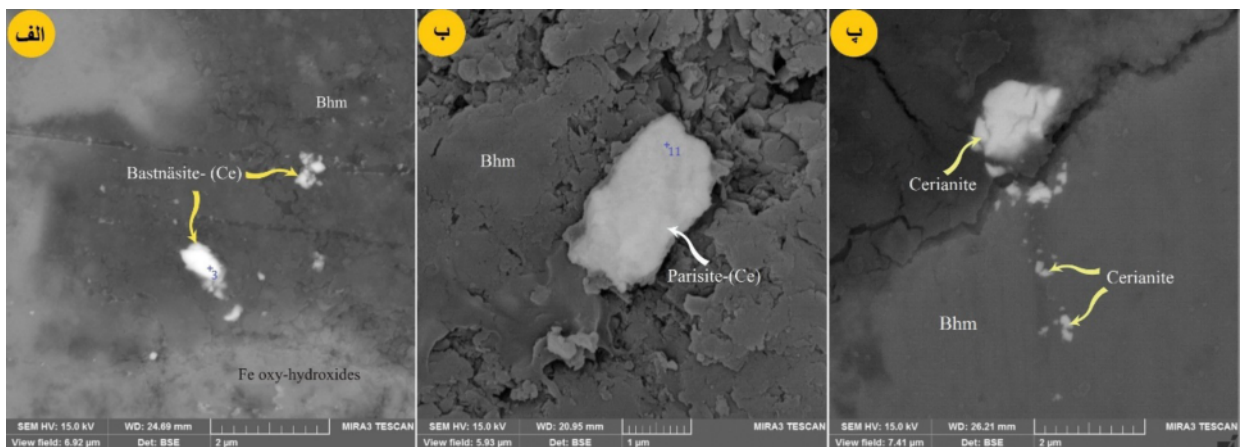


شکل ۴ تصاویر میکروسکوپی از برخی ویژگی‌های بافتی و کانی‌شناسی کانسنگ تنگ‌پیرزال: الف) همزیستی آناتاز و دیاسپور، ب) پیزوئیدی با یک هسته بزرگ بوهمیتی که با لایه‌های نازک هماتیت و بوهمیت دربرگرفته شده است (اعداد نوشته شده با رنگ آبی و قرمز بترتیب نشان دهنده غلظت Al و Fe در نقطه مورد تجزیه هستند)، پ) اووئیدها و پیزوئیدها با شکل و اندازه متفاوت؛ ت) بافت دگرزادی، ث) بافت جریان‌ی، ج) یک پیزوئید دمبلی شکل، چ) انبوهه‌هایی از پیزوئیدهای بوهمیتی روشن به‌عنوان نشانه‌ای از فرآیند آهن‌شویی؛ ح) یک قطعه تخریبی در زمینه نامنظم ریخت، بوهمیت: Bhm، هماتیت: Hem، دیاسپور و آناتاز: Ant.

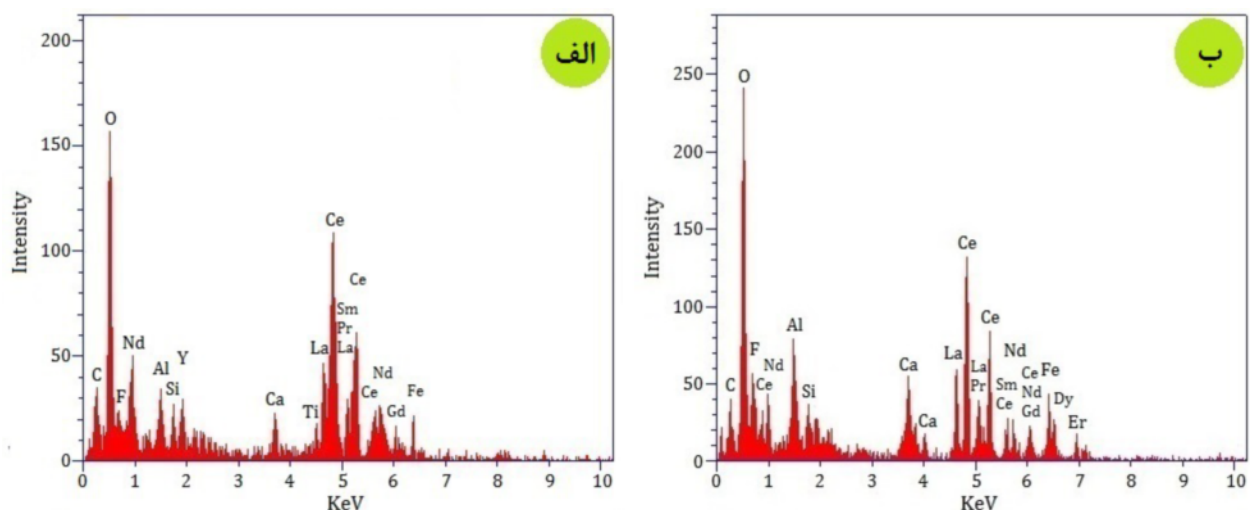
کانی‌های خاکی نادر

خاستگاه و ترکیب شیمیایی کانی‌های REE به روش SEM-EDS به طور جامع بررسی شد. ۱۵ تجزیه کیفی (EDS) و تعدادی تجزیه کمی (تصاویر الکترون‌های پس پراکنده BSE) برای نمونه‌های بوکسیت تنگ‌پیرزال انجام شد و سرانجام ۳ نوع کانی REE در کانه‌های بوکسیتی شناسایی گردید (جدول ۲). نتایج نشان می‌دهد که کانی‌های REE وابسته به گروه کانی‌های اکسیدی و فلوئوروکربناتی هستند. این کانی‌ها شامل باستانزایت، پاریزایت و سریانیت هستند (شکل ۵). این کانی‌ها به ندرت به طور همزمان در یک نمونه یا یک لایه دیده می‌-

شود. تجزیه‌های SEM-EDS نشان می‌دهد که فلوئوروکربنات‌های گروه باستانزایت فراوان‌ترین کانی دارای REE برجا در بوکسیت کارستی تنگ‌پیرزال هستند. دو کانی پاریزایت و باستانزایت به عنوان نمونه‌های نماینده کانی‌های عناصر خاکی نادر سبک (LREE) از گروه فلوئوروکربنات در برخی لایه‌های بررسی شده شناسایی گردیدند. برخی ویژگی‌های بافتی چون درون رشدی با دیگر کانی‌های برجا، بافت بلوری متمرکز و توده‌ای همراه با شکل بلوری نامنظم (شکل ۶) نشانگر یک خاستگاه برجا برای این نوع از کانی‌های REE هستند.



شکل ۵ تصاویر BSE از کانی‌های خاکی نادر در کانسار تنگ‌پیرزال. الف) دانه‌های باستانزایت غنی از سریم در زمینه‌ای از اکسی-هیدروکسیدهای Fe-Al، ب) یک دانه پاریزایت با لبه‌های انحلال یافته در ارتباط با زمینه بوهمیتی و پ) انبوهه‌ای از دانه‌های ریز سریانیت در زمینه‌ای غنی از هیدروکسیدهای آلومینیوم.



شکل ۶ طیف EDS کانی‌های الف) باستانزایت و ب) پاریزایت به ترتیب برای نقاط ۳ و ۱۱. این نقاط در شکل‌های ۵ الف و ب نشان داده شده‌اند.

باستانزایت

بر اساس نتایج SEM-EDX، یکی از فازهای کانیایی دارای Ce در کانه‌های بوکسیتی تنگ‌پیرزال، کانی باستانزایت است. این کانی با فرمول شیمیایی $(REE)CO_3F$ از فلوئورکربنات‌های گروه باستانزایت است. باستانزایت بصورت کانی‌های بسیار ریزدانه در اوئیدها، پیژوئیدها و زمینه مخفی بلور پراکنده است (شکل ۵ الف). اندازه دانه‌های کانی باستانزایت اغلب کمتر از ۲ میکرون است، اما گاهی دانه‌های با اندازه ۵ میکرون نیز دیده می‌شود. چکیده‌ای از ترکیب شیمیایی کانی‌های خاکی نادر برگزیده در جدول ۲، گزارش شده است. جز Ce که عنصر شیمیایی اصلی در کانی باستانزایت بوده، مقادیر گوناگونی از سایر REE‌ها نیز در نمونه‌ها تشخیص داده شده است (جدول ۲). کانی‌های باستانزایت اغلب از نظر عنصری چون Ce (۳۷/۴۵ - ۳۴/۵۱ درصد وزنی)، Nd (۸/۲۱ - ۷/۴۲ درصد وزنی) و La (۵/۳۴ - ۵/۰۱ درصد وزنی) غنی هستند. این کانی همچنین دارای مقادیر کمی Y (۲/۳۷ - ۱/۱۶ درصد وزنی)، Pr (۱/۲۲ - ۰/۸۵ درصد وزنی)، Sm (۲/۴۳ - ۱/۹۶ درصد وزنی) و Gd (۲/۲۷ - ۰/۸۴ درصد وزنی) بوده و مقادیر بسیار جزئی Eu، Dy، Er، Tm و Yb نیز در آن شناسایی شده است. نتایج تجزیه‌های SEM-EDS نشان می‌دهد که باستانزایت در کانسارهای تنگ‌پیرزال از نوع غنی از Ce (باستانزایت-Ce) است. در این کانی، Ce به عنوان عنصر اصلی در میان سایر REE‌ها یک بی‌هنجاری مثبت (Ce/Ce^*) برابر با ۲/۹۷-۲/۶۷ را نشان می‌دهد. در این میان، کمی Al (۲/۶۴ - ۱/۹۸ درصد وزنی)، Fe (۴/۵۲ - ۳/۳۲ درصد وزنی)، Si (۱/۹۶ - ۱/۳۳ درصد وزنی) و Ti (از زیرحد آشکارسازی تا ۱/۳۷ درصد وزنی) تشخیص داده شده است که به احتمال بسیار ناشی از زمینه غنی از بوهمیت، همتایت، کائولینیت و آناز است.

پاریزایت

دومین کانی فلوئورکربنات دارای REE در بوکسیت‌های زاگرس پاریزایت با فرمول شیمیایی $REE_2Ca(CO_3)_3F_2$ است. دانه‌های پاریزایت با لبه‌های انحلال یافته اغلب بصورت تک‌بلور در زمینه بوهمیتی دیده می‌شوند (شکل ۵ ب). اندازه دانه‌های کانی پاریزایت اغلب کمتر از ۵ میکرون است. نتایج تجزیه شیمیایی نمونه‌های برگزیده در جدول ۲ گزارش شده است. بررسی‌های زمین‌شیمیایی نشان می‌دهد که متوسط نسبت REE_2O_3/CaO در کانی پاریزایت برابر با ۸/۱۵ - ۷/۱۲ است. جز Ce که عنصر شیمیایی اصلی در کانی پاریزایت است، مقادیر گوناگونی از سایر REE‌ها نیز در نمونه‌ها تشخیص داده

شد (جدول ۲). کانی پاریزایت اغلب از نظر عنصری چون Ce (۳۱/۷۴ - ۲۸/۳۶ درصد وزنی)، Nd (۸/۹۱ - ۴/۷۵ درصد وزنی) و La (۹/۲۷ - ۲/۹۵ درصد وزنی) غنی شده است. این کانی همچنین دارای کمی Y، Pr، Sm و Gd است. نتایج SEM-EDS نشان می‌دهد که پاریزایت در کانسارهای مورد بررسی از نوع غنی از Ce (پاریزایت-ce) است. در این کانی، Ce به عنوان عنصر اصلی در میان سایر REE‌ها یک بی‌هنجاری مثبت (Ce/Ce^*) برابر با ۵۵/۴۸ - ۱/۳ را نشان می‌دهد. در این میان، کمی Al (۳/۲۶ - ۱/۷۶ درصد وزنی)، Fe (۲/۲۶ - ۱/۰۸ درصد وزنی)، Si (۱/۸۷ - ۱/۵۹ درصد وزنی) و Ti (۱/۳۵ - bdl درصد وزنی) تشخیص داده شد که به احتمال بسیار ناشی از زمینه غنی از بوهمیت، همتایت، کائولینیت و آناز است. طیف EDS کانی‌های باستانزایت و پاریزایت برای نقاط ۳ و ۱۱ به ترتیب در شکل‌های ۶ الف و ب نشان داده شده است.

سریانیت

سریانیت با فرمول شیمیایی CeO_2 سومین کانی REE شناسایی شده در کانسار مورد بررسی است. این کانی اغلب بصورت انبوهه‌های خوشه‌ای و گاهی پراکنده در حفره‌ها و زمینه مخفی بلور شامل هیدروکسیدهای آهن و آلومینیوم دیده می‌شود (شکل ۵ ث). بررسی‌ها نشان می‌دهد که کانی سریانیت بیشتر در لایه‌های بالایی افق بوکسیتی و به طور دقیق‌تر درون لایه بوکسیتی فریتی با بافت اوولیتی و گاهی پیژولیتی رخ می‌دهند. نتایج بررسی ترکیب شیمیایی کانی سریانیت در جدول ۲ آورده شده است. دیده می‌شود که ترکیب کانی سریانیت شامل از Ce (۷۱/۲۷ - ۷۰/۳۳ درصد وزنی)، Nd (۲/۲۳ - ۱/۹۴ درصد وزنی)، Al (۲/۳۵ - ۲/۹۱ درصد وزنی)، Si (۱/۳۴ - ۱/۱۷ درصد وزنی) و Fe (۱/۸۱ - ۱/۴۷ درصد وزنی) است. حضور برخی عناصر اصلی در نتایج بدست آمده به احتمال بسیار به دلیل آلودگی ناشی از وجود ریزمیانبارهایی از کانی‌های دربردارنده عناصر طی تجزیه است.

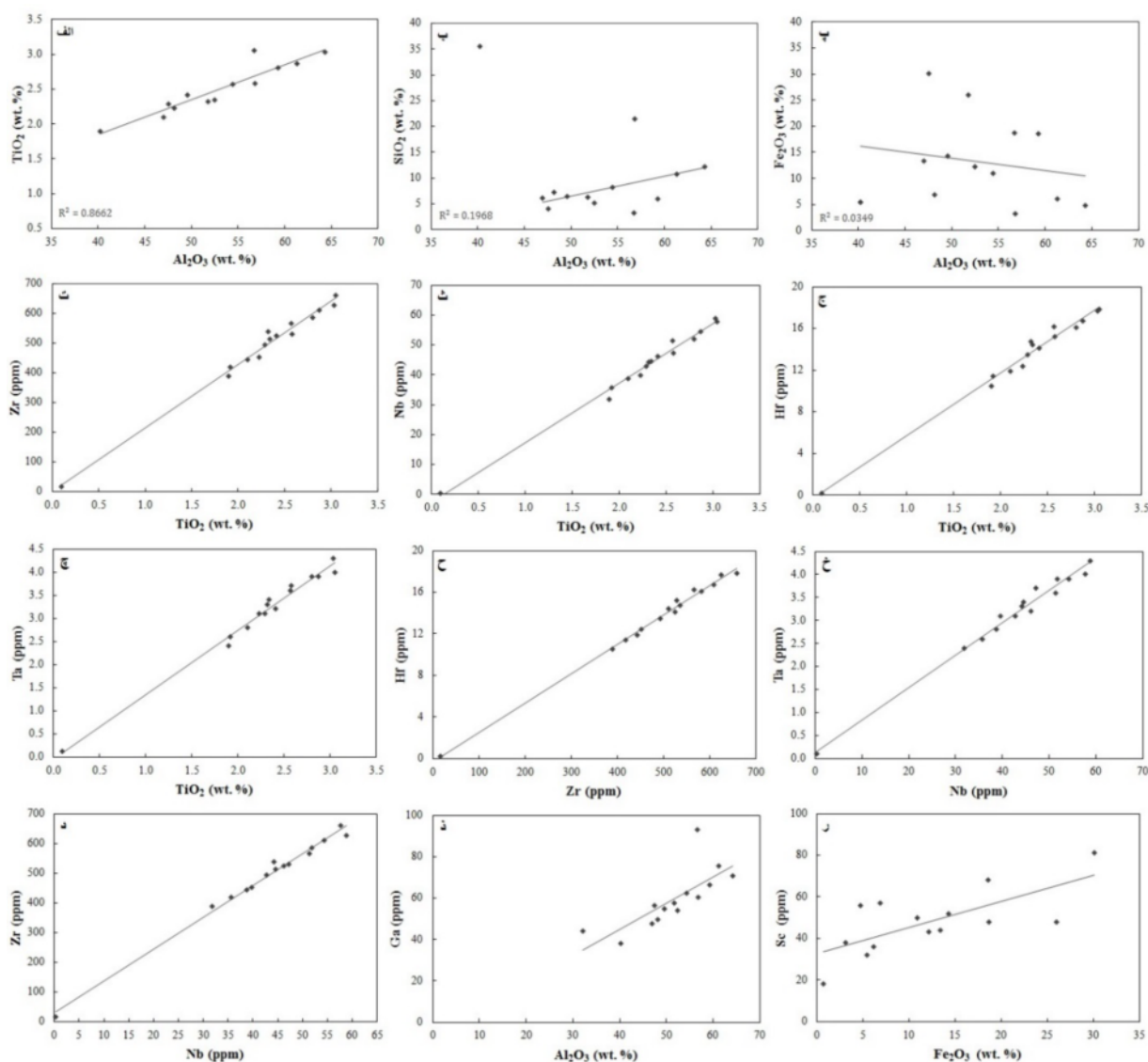
زمین شیمی

زمین شیمی اکسیدهای عناصر اصلی

نتایج تجزیه شیمیایی اکسیدهای عناصر اصلی، عناصر کمیاب و REE‌ها در ۱۵ نمونه برداشت شده از کانسار بوکسیت تنگ‌پیرزال در جدول ۳ ارائه شده است. با توجه به توزیع اکسیدهای عناصر اصلی، رفتار زمین‌شیمیایی در همه لایه‌های بوکسیتی مورد بررسی تا حدی مشابه است. چنان که انتظار می‌رفت، کانسنگ بوکسیتی تنگ‌پیرزال بیشتر از Al_2O_3

می‌یابد، در حالیکه لایه‌های بالای کانسار تنگ‌پیرزال دارای بالاترین مقدار Fe_2O_3 هستند. مقدار TiO_2 در همه لایه‌های مورد بررسی بسیار مشابه است. مقدار CaO در بخش‌های مختلف افق بوکسیتی به جز بخش مرکزی کانسار تنگ‌پیرزال ($13/25 - 6/13$ درصد وزنی) کم است. برای نمونه‌های مورد بررسی، نمودارهای دوتایی اکسیدهای اصلی همیشه همبستگی مثبت قوی را بین TiO_2 و Al_2O_3 ($R^2 = 0.8662$) نشان می‌دهند، در حالی که Al_2O_3 نسبت به SiO_2 ($R^2 = 0.1968$) و Al_2O_3 نسبت به Fe_2O_3 ($R^2 = 0.0349$) هیچ همبستگی را در داده‌های کانسار تنگ‌پیرزال نشان نمی‌دهند (شکل‌های ۷ الف-ب).

($2/19 - 35/6$ درصد وزنی)، SiO_2 ($32/22 - 64/32$ درصد وزنی)، TiO_2 ($3/15 - 53/71$ درصد وزنی) Fe_2O_3 ($13/25 - 1/92$ درصد وزنی)، همراه با مقادیر بسیار متغیر CaO ($0/08 - 0/38$ درصد وزنی) و قلیایی و قلیایی خاکی شامل MgO ($0/04 - 0/38$ درصد وزنی) K_2O ($0/01 - 0/14$ درصد وزنی) و Na_2O ($0/06 - 0/13$ درصد وزنی) بسیار کم است، به احتمال بسیار به دلیل اینکه آنها بسیار متحرک هستند و طی فرآیند هوازدگی شیمیایی شسته می‌شوند. Cr_2O_3 نیز مقادیری در گستره $0/06 - 0/13$ درصد را نشان می‌دهد. مقدار Al_2O_3 و SiO_2 به تدریج به سمت بخش‌های پایینی افق بوکسیتی افزایش



شکل ۷ نمودارهای دوتایی ضرایب همبستگی بین الف) $TiO_2 - Al_2O_3$ ؛ ب) $SiO_2 - Al_2O_3$ ؛ پ) $Fe_2O_3 - Al_2O_3$ ؛ ت) $Zr - TiO_2$ ؛ ث) $Nb - TiO_2$ ؛ ج) $TiO_2 - Hf$ ؛ ح) $Zr - Hf$ ؛ خ) $Nb - Ta$ ؛ د) $Zr - Nb$ ؛ ذ) $Ga - Al_2O_3$ ؛ ر) $Fe_2O_3 - Sc$

زمین‌شیمی عناصر کمیاب

کانسنگ بوکسیتی تنگ‌پیرزال با مقادیر بالای عناصر کمیاب (Ni, Sr, V, Zr و Y)، اغلب در گستره ۶۶۰٫۶ ppm - ۶۰٫۱ مشخص می‌شود، در حالی که مقدار سایر عناصر کمیاب اغلب کمتر از ۵۰ ppm است (جدول ۳). براساس (شکل‌های ۷-ت-ج)، TiO₂ بالاترین ضرایب همبستگی را با عناصر با شدت میدان بالا (HFSE) چون Zr (R² = ۰٫۹۸)، Nb (R² = ۰٫۹۸)، Hf (R² = ۰٫۹۸) و Ta (R² = ۰٫۹۸) دارد. افزون بر این، همبستگی مثبت بسیار قوی بین Zr و Hf (R² = ۰٫۹۷) و Ta و Nb (R² = ۰٫۹۴) دیده شده است (شکل‌های ۷-ح-د). این ویژگی‌ها نشان می‌دهند که Ti و HFSE، رفتار زمین‌شیمیایی همسانی داشته و در مراحل بوکسیت‌زایی به نسبت غیر متحرک بوده‌اند. نمودارهای تغییرات اکسیدها و عناصر کمیاب جنبه‌های زمین‌شیمیایی جالب کانسنگ بوکسیت را نشان می‌دهد. چنان که در شکل‌های (۷ ذ و ر) دیده می‌شود، همبستگی مثبت خوبی برای Al₂O₃ نسبت به Ga (R² = ۰٫۵۸) و Fe₂O₃ نسبت به Sc (R² = ۰٫۵۰) در کانسنگ تنگ‌پیرزال وجود دارد.

زمین‌شیمی REE ها

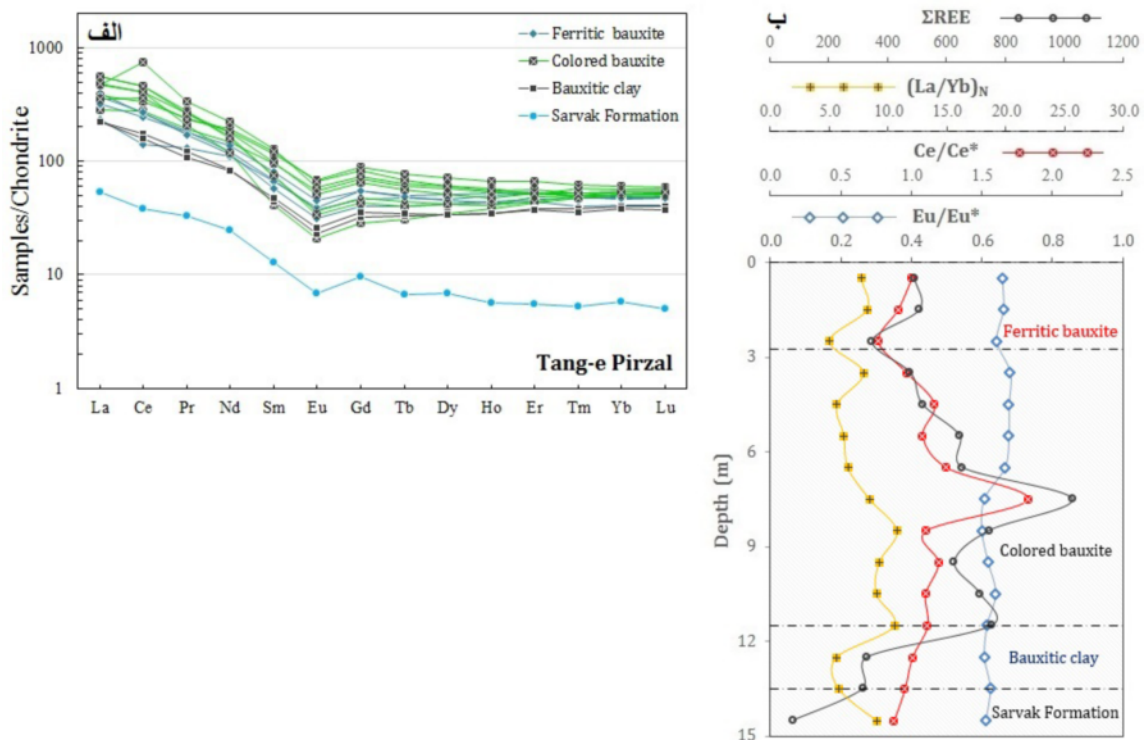
کانسنگ بوکسیتی تنگ‌پیرزال با مقادیر متغیر مجموع REE ها (۳۱۲٫۹ تا ۱۰۲۳٫۴۲ ppm)، نسبت‌های (La/Yb)_N از ۵٫۰۳ تا ۱۰٫۷۸، بی‌هنجاری‌های منفی و تقریباً یکنواخت Eu (۰٫۶ تا ۰٫۶۸) و بی‌هنجاری‌های مثبت و منفی Ce (۰٫۷۶ تا ۱٫۸۳) مشخص می‌گردند (جدول ۳). چنان که در شکل ۸ الف دیده می‌شود الگوی پراکندگی REE‌های بهنجار شده نسبت به کندریت در کانسنگ بوکسیتی و سنگ آهک سازند سروک رفتار کاملاً مشابهی دارند. این الگوهای پراکندگی نشانگر غنی‌شدگی قابل توجه REE‌ها در کانسنگ بوکسیتی (با میانگین ۵۷۸٫۸) نسبت به سازند سروک (با میانگین ۷۷٫۰۴)، شیب منفی از LREE‌ها به سمت HREE‌ها، غنی‌شدگی آشکار LREE‌ها نسبت به HREE‌ها و بی‌هنجاری‌های منفی Eu هستند. به منظور ارزیابی رفتار Ce، Eu، مجموع REE‌ها و (La/Yb)_N در کانسنگ تنگ‌پیرزال، نمودار تغییرات آنها نسبت به عمق رسم شد (شکل ۸ ب). برخلاف بی‌هنجاری یوروییم (Eu/Eu*) که در طول افق بوکسیتی و سنگ آهک سازند سروک مقادیر تقریباً یکنواخت و نزدیکی را نشان می‌دهد،

بی‌هنجاری سریم (Ce/Ce*) و مقدار REE‌ها بسیار متغیر هستند. نمونه‌های کانسنگ بوکسیتی نشان‌دهنده رفتار نوسانی Ce/Ce* در طول افق مورد بررسی هستند، در حالی که سنگ آهک سازند سروک بی‌هنجاری منفی بسیار ضعیفی را نشان می‌دهد. نمودار تغییرات شاخص (La/Yb)_N و مقدار REE‌ها نسبت به عمق نیز هر چند بیانگر افزایش پیشرونده مقدار آنها به سمت بخش‌های پایینی افق بوکسیتی است، اما در برخی بخش‌ها مانند بی‌هنجاری Ce رفتار تاحدی نوسانی را نشان می‌دهند.

بحث و بررسی

محیط تشکیل و خاستگاه کانی‌ها

بررسی‌های پیشین نشان داده است که محیط تشکیل کانسنگ و شرایط فیزیکی‌شیمیایی طی فرآیند بوکسیتی شدن اثر قابل توجهی بر مجموعه کانی‌ها دارد و همچنین روابط همبرزایی آنها را تا حدودی کنترل می‌کند [۱۶، ۱۵، ۶، ۳]. بر این اساس، درک روابط بین فازهای مختلف کانیایی نقش مهمی در شناسایی عوامل موثر بر تشکیل کانسنگ چون محیط رسوب‌گذاری، هوازدگی شیمیایی، حمل و نقل و تغییرات پس از رسوب‌گذاری دارد. کانی‌شناسی کانسار بوکسیت تنگ‌پیرزال چون بسیاری از ذخایر بوکسیت زاگرس بیشتر شامل هیدروکسیدهای آلومینیوم، اکسی-هیدروکسیدهای آهن و کانی‌های رسی است. کائولینیت مهمترین کانی رسی شناخته شده در کانسار تنگ‌پیرزال است و اغلب به صورت انبوهه‌های فلسی شکل با نرخ تبلور بالا در شکستگی‌ها یا ترک‌های ریز رخ می‌دهد. بررسی‌ها نشان می‌دهند که تشکیل کائولینیت در بوکسیت‌های کارستی ممکن است در ارتباط با یکی از دو فرآیند (۱) جانشینی دیرزاد کانی‌های آلومینیوم‌دار با سیلیس حل شده و (۲) آب‌زدایی همراه با فرآیندهای درون‌زایی که بوهمیت را به کائولینیت تبدیل می‌کند [۱۱] باشد. کائولینیت‌های دیرزاد بیشتر در نتیجه فرآیند کائولینیتی شدن بوکسیت پدید می‌آیند و با توجه به پرشدگی درزها، شکاف‌ها و حفره‌های کانسنگ با کائولینیت احتمال این خاستگاه برای کائولینیت‌ها در نهشته تنگ‌پیرزال بیشتر است. این نوع کائولینیت در اثر گردش محلول‌های غنی از SiO₂ (ناشی از انحلال شاموزیت طی بالا آمدن و قرار گرفتن در معرض شرایط اکسید کننده سطح) تشکیل می‌شود [۱۷، ۱۵].



شکل ۸ الف) الگوهای عناصر خاکی نادر بهنجار شده با کندریت [۱۸]؛ ب) نمودار تغییرات شاخص‌های La/Yb و Ce/Ce^* , Eu/Eu^* مجموع REE نسبت به عمق.

این ترتیب، با توجه به غلبه فازهای اکسایشی در بیشتر بخش‌های افق بوکسیتی پیشنهاد می‌گردد که محیط نهشتی درون‌زایی بوکسیت تنگ‌پیرزال نه به طور کامل وادوز و نه آب اشباع است، بلکه در پهنه انتقالی و با غلبه بیشتر آب‌های سطحی اسیدی و اکسایشی نسبت به آب‌های زیرزمینی قلیایی و کاهش شکل گرفته است.

در کانسار تنگ‌پیرزال، مانند بیشتر کانسارهای بوکسیت زاگرس، اووئیدها و پیروئیدها اغلب از یک هسته بزرگ هماتیته غنی از Al در بر گرفته شده با پوسته‌های نازک بوهمیتی تشکیل شده‌اند (شکل ۴ پ). به نظر می‌رسد که غلبه دوره به نسبت درازمدت شرایط مرطوب گرمسیری عامل شکل‌گیری هسته‌های بزرگ هماتیته بوده، در حالیکه چیرگی دوره‌های کوتاه‌مدت آب‌وهوای خشک موجب پدیداری پوسته‌های نازک بوهمیتی شده است [۱۹]. البته، استثنایی نیز در این مورد وجود دارد (شکل ۴ ب) که در آن هسته‌های بزرگ بوهمیتی/دیاسپوری نشان‌دهنده غلبه دوره‌های آب و هوای خشک هستند و به احتمال بسیار در شرایط فعالیت کم و یا بسیار کم آب و در ارتباط با پسروری آب دریا که برای پدیداری کانی‌های هیدروکسید آلومینیوم مساعد است، تشکیل شده‌اند

گویتیت و هماتیت اغلب در شرایط اکسایشی و احتمال بسیار از گردش محلول‌های غنی از آهن در ریزدزرها یا رگه‌ها در نتیجه انحلال کانی‌های آهن‌دار (پیریت و شاموزیت) در اثر هوازدگی شیمیایی (Eh بیش از ۰٫۲ و pH در گستره به ترتیب ۴-۱۲ و ۷-۸) و تخریب بوهمیت طی هوازدگی مواد بوکسیتی اولیه در هسته اووئیدها تشکیل می‌شوند [۱۸]. بوهمیت کانی آلومینوسیلیکات اصلی در نهشته بوکسیتی تنگ‌پیرزال است و به عنوان کانی بوکسیتی اولیه در شرایط سطحی در pH بیش از ۵ و دمای ۳۰ تا ۳۵ درجه سانتیگراد و به دلیل از دست دادن آب در نتیجه فشردگی از گیسست تشکیل می‌شود [۳]. حضور آنتاز به شکل پراکنده در زمینه کانه‌ها نشانگر شرایط کاهش و pH پایین هنگام پدید آمدن بوکسیت کارستی تنگ‌پیرزال است [۱۱، ۱۸]. بسته به شرایط پایداری کانی‌های اصلی، دو فاز عمده کانه‌زایی بوکسیت در منطقه مورد بررسی شناسایی شد: (۱) فاز اکسایشی در محیط وادوز، که بوسیله کانی‌هایی هماتیت و گویتیت به عنوان کانی اولیه آهن‌دار، همراه با بوهمیت به عنوان کانی اصلی آلومینیوم‌دار و کائولینیت مشخص می‌گردد و (۲) فاز کاهش با غلبه محیط آب اشباع، که با دیاسپور، آنتاز و به احتمال بسیار کلریت مشخص می‌شود. به

وجود یک جو اکسیدی هستند [۲۱]. بنابراین، شرایط آب و هوایی اکسیدی اغلب منجر به تشکیل سریانیت (CeO_2) می‌شود [۱۹]. در حالی که فلئورکربنات‌های گروه باستانزایت بیشتر در یک شرایط کاهش و محیط قلیایی گسترش می‌یابند، این امر بیشتر در بررسی کانی‌های دارای REE به اثبات رسیده است [۲۱، ۹، ۴]. همزیستی این مجموعه از کانی‌های REE در کانه‌ها نشان‌دهنده گوناگونی pH و Eh محیط برای تشکیل بوکسیت‌ها و همچنین فرآیندهای پیچیده تشکیل کانی‌های REE از جمله نوسان‌های دوره‌ای سطح آب زیرزمینی، تغییر میزان فعالیت‌های Ca^{2+} یا CO_3^{2-} در سیال کانه‌ساز، بالا آمدگی در ترونین و ایجاد واریزه‌های رسی-آهنی در کانسار تنگ‌پیرزال است.

بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که pH عامل غالب در کنترل رفتار REE‌هاست. REE‌ها در شرایط اسیدی، به آسانی از فرآورده‌های هوازده شسته می‌شوند، اما در شرایط خنثی یا قلیایی تثبیت و ته‌نشست می‌گردند [۶، ۳، ۱]. دو سازوکار می‌تواند در اسیدی کردن خاک‌های برآمده از شستشوی سنگ مادر نقش داشته باشند: باران‌های وابسته به فعالیت‌های آتشفشانی و اسیدهای آلی مربوط به گسترش جنگل‌های بزرگ در آب و هوای استوایی [۲۲]. مواد آتشفشانی در توالی‌های چینه‌شناسی میزبان کانسارهای بوکسیت، دیده نشده‌اند، بنابراین اغلب گزینه شرایط آب و هوایی را برای کنترل میزان اسیدی بودن خاک ترجیح می‌دهیم. به این ترتیب، فرآیند تشکیل کانی‌های REE را می‌توان چنین توصیف کرد که در اوایل ترونین میانی، واحدهای بالایی سازند سروک به دلیل پایین رفتن سطح آب دریا رخنمون یافته و دستخوش هوازدگی شده‌اند. این بالا آمدگی سرانجام منجر به ایجاد یک ناپیوستگی محلی در ترونین [۱۱، ۳]. تشکیل واحدهای برشی، پستی و بلندی‌های کارستی و یک لایه از واریزه‌های رسی-آهنی بر سطح دیرینه سازند سروک گردیده است. هم‌زمان، واریزه‌های رسی-آهنی غنی از Fe و Al در شرایط آب و هوایی گرم و مرطوب استوایی دستخوش هوازدگی لاتریتی شده و REE‌ها از کانی‌های اولیه آزاد می‌شوند. در شروع کرتاسه پسین، منطقه مورد بررسی دوباره به زیر آب رفته و REE‌ها بصورت جذب سطحی روی انواع مختلف کانی‌ها یا به شکل کانی‌های REE همراه با مواد بوکسیتی اولیه و هوازده به فاصله به نسبت کوتاهی حمل شده و سرانجام در فرورفتگی-

این در حالی است که پوشش‌های نازک هماتیته نشان‌دهنده نوسان‌های دوره‌های کوتاه مدت آب‌وهوای مرطوب و خشک هستند که پایداری هماتیت را افزایش می‌دهد [۱]. بررسی‌های بافتی نشان می‌دهد که وجود قطعه‌های آواری کلسیت، هماتیت و بوکسیت‌های پیشتر ته‌نشین شده در کانسار تنگ‌پیرزال پدیده‌ای معمول است (شکل ۴). به هر حال، تفاوت بسیاری در فراوانی، اندازه و شکل این قطعه‌های آواری دیده می‌شود و اغلب به عنوان نتیجه فرآیند کارستی شدن، فروریزی لایه‌های پوشاننده و حمل مواد اولیه بوکسیتی تفسیر می‌گردند [۲۰]. از دیگر بافت‌های قابل تامل پیروئیدهای با رنگ روشن در بوکسیت‌های سفید کانسار تنگ‌پیرزال بوده که به عنوان نشانه‌ای از فرآیند آهن‌شویی هستند (شکل ۴). به طور کلی، فرآیند آهن‌شویی از فرآیندهای روزایی مهم است که منجر به غنی‌شدگی آلومینیوم در افاق‌های بوکسیتی می‌شود و شاهدهی بر فعالیت‌های بیوزیستی و میکروبی است که باعث ایجاد شرایط کاهش و اسیدی می‌شود. بنابراین، فعالیت‌های بیوزیستی و آلی، pH محیط‌های رسوبی را کاهش می‌دهند (کاهش Fe^{3+} به Fe^{2+}) و در نتیجه سبب شستشوی آهن از کانی‌های آهن‌دار و تبدیل آنها به کمپلکس‌های فلزی قابل حمل می‌شوند [۱۱، ۳]. حضور پیروئیدهای دگرزادی (شکل ۴) در لایه‌های بوکسیتی نشانگر حمل و نقل دوباره مواد بوکسیتی و شرایط بازنهشتی است [۲۰]. برخی از ویژگی‌های بافتی چون وجود ساختارهای سخت‌دانه‌ای، پیروئیدهایی با پوسته‌های بدون شکستگی شعاعی و دایره‌ای و رشد پوسته‌ای ساده پیرامون پیروئیدهای پیشین، نشان‌دهنده پدیداری برج‌زاد هستند. این در حالی است که بافت دگرزاد، پیروئیدهای شکسته و دانه‌های آواری حمل و نقل مواد بوکسیتی را نشان می‌دهند. بر این اساس، می‌توان گفت که خاستگاه مواد بوکسیتی در نهشته تنگ‌پیرزال اغلب برجا بوده، اما در برخی از بخش‌ها دست کم به طور محلی در معرض حمل و نقل و رسوب دگرباره قرار گرفته است.

خاستگاه کانی‌های خاکی نادر

در دهه‌های اخیر، محیط ته‌نشست، رخداد و خاستگاه کانی‌های REE توجه بسیاری را به خود جلب کرده‌اند و اغلب برای تعیین شرایط و فرآیندهای تشکیل کانسنگ می‌شوند [۲۱، ۲۰، ۱۰، ۹، ۵، ۴]. کانی‌های REE چون سریانیت که طی فرآیند هوازدگی تشکیل می‌گردند، شاخص‌هایی عالی گویای

های کارستی موجود در سطح فرسایش یافته سازند سروک با سن ترونین - سنومنین ته‌نشین شده‌اند. در این مرحله، آب-های جوی به درون مواد اولیه نفوذ کرده و منافذ موجود در این واحدها بطور موقت پر از آب‌های زیرزمینی می‌شوند. این امر در بخش‌های بالایی افق بوکسیتی سبب اکسایش Ce و در نتیجه ته‌نشینی CeO_2 در pH برابر با ۵-۶ و فعالیت Ce برابر با 10^{-9}M و Eh برابر با ۰٫۶۱۷-۰٫۳۸ با توجه به معادله زیر می‌شود:

$$2\text{REE}(\text{CO}_3)\text{F} + \text{CO}_3^{2-} + \text{Ca}^{2+} = \text{REE}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_3\text{F}_2 \quad (۴)$$

عوامل کنترل کننده توزیع عناصر طی فرآیند بوکسیت‌زایی

داده‌های زمین‌شیمیایی نشان می‌دهد که مقدار Al_2O_3 به تدریج به سمت بخش‌های پایین افق بوکسیتی افزایش می‌یابد. pH از مهمترین عوامل تحرک آلومینیوم در محیط‌های آبی سطحی است [۱۶]. در pH بین ۴ تا ۹، Al^{3+} در ساختار کانی‌های رسی یا کانی‌های هیدرواکسیدی ته‌نشین می‌شود. افزون بر این، گزارش شده است که فعالیت کم تا بسیار کم آب باعث پایداری هیدرواکسیدهای آلومینیوم می‌شود [۱۸]. بنابراین، می‌توان گفت که مهاجرت رو به پایین آلومینیوم در محلول و غنی‌سازی تدریجی در بخش‌های پایین افق بوکسیتی به نوسان‌های فصلی pH آب‌های زیرزمینی، سامانه زهکشی مناسب و محیط خشک محلی مربوط است [۱۸،۳]. بالای Fe_2O_3 در بخش‌های بالایی کانسار تنگ‌پیرزال به وجود اکسی-هیدرواکسیدهای آهن چون هماتیت و گوتیت که در شرایط Eh-pH مناسب تشکیل شده‌اند، نسبت داده می‌شود [۲۵]. مقادیر SiO_2 بالا و TiO_2 کم در افق رس بوکسیتی تنگ‌پیرزال به احتمال بسیار به دلیل وجود کائولینیت فراوان و درجه هوازدگی و لاتریتی شدن پایین آن در مقایسه با کانسنگ بوکسیت است.

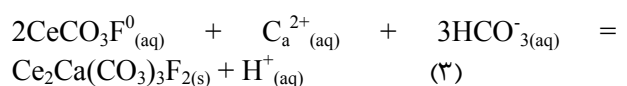
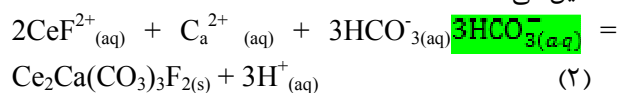
کانسنگ تنگ‌پیرزال دارای مقدار بالایی از عناصر بوکسیت دوست (Cr، Ni، Co، V، Zr و Y) است. غلظت بالای نیکل در کانسار تنگ‌پیرزال ممکن است ناشی از سازوکارهای جذب مربوط به اکسی-هیدرواکسیدهای آهن و وجود سنگ بستر کربناتی (به عنوان یک سد زمین‌شیمیایی) باشد [۱]. مقدار به نسبت بالای Zr و V به احتمال بسیار به دلیل وجود کانی‌های فرعی مقاوم چون زیرکن‌های آواری و کانی‌های دارای Ti است. به‌طور کلی، HFSE (Zr، Hf، Nb و Ta) با تحرک کم دارای بالاترین همبستگی مثبت با Ti هستند (شکل‌های ۷، ۷، ۷). این ویژگی‌ها نشان‌دهنده رفتارهای زمین‌شیمیایی مشابه این

های کارستی موجود در سطح فرسایش یافته سازند سروک با سن ترونین - سنومنین ته‌نشین شده‌اند. در این مرحله، آب-های جوی به درون مواد اولیه نفوذ کرده و منافذ موجود در این واحدها بطور موقت پر از آب‌های زیرزمینی می‌شوند. این امر در بخش‌های بالایی افق بوکسیتی سبب اکسایش Ce و در نتیجه ته‌نشینی CeO_2 در pH برابر با ۵-۶ و فعالیت Ce برابر با 10^{-9}M و Eh برابر با ۰٫۶۱۷-۰٫۳۸ با توجه به معادله زیر می‌شود:



پایداری CeO_2 تا حد بسیاری با شرایط pH و Eh کنترل می‌شود [۱۹]. تبدیل Ce^{+3} به Ce^{+4} می‌تواند به کاهش Eh درون فرورفتگی کارستی، به احتمال بسیار به دلیل پوشیده شدن آن از سنگ‌های آهکی جوانتر و نوسان در سطح آب‌های زیرزمینی مربوط باشد. از سوی دیگر، محلول خاک در بالاترین بخش افق هوازده به دلیل پوشش گیاهی گسترده و CO_2 جو در نزدیکی سطح، اسیدی است و منجر به تبدیل Ce^{+4} به Ce^{+3} و شستشوی کانی‌های دارای REE می‌شود [۲۳]. در محلول خاک (سیال اصلی حمل کننده عناصر در افق‌های بوکسیتی)، REE‌ها سه ظرفیتی با تشکیل کمپلکس‌های فلورایدی (REEF_2^{+} و REEF_2^{2+})، کربناتی (REECO_3^{+}) و یا فلئوروکربناتی (REECO_3F) امکان انحلال و جابه‌جایی پیدا می‌یابد [۲۳، ۱۹].

در کانسار مورد بررسی، Ce به احتمال بسیار به شکل کمپلکس فلورایدی و/یا کمپلکس فلئوروکربناتی به راحتی با محلول‌های نفوذی اسیدی به سمت پایین شسته شده و سپس بر سنگ بستر کربنات متمرکز می‌شود و فلئوروکربنات‌های گروه باستازایت را در pH قلیایی از طریق واکنش‌های زیر تشکیل می‌دهد:



فلئوروکربنات‌های گروه باستازایت به صورت سری‌های محلول جامد بوده و بدین ترتیب تبدیل بین کانی پاریزایت و باستازایت امری شناخته شده به حساب می‌آید. براساس بررسی‌های پیشین، تغییر فعالیت F^{-} در حالی که فعالیت‌های

مشخص می‌شود. این ویژگی برای چند کانسار از جمله بوکسیت‌های کارستی [۱]، خاک‌های غنی از آهن [۲۶] و افق‌های لاتریتی [۲۸،۲۷] گزارش شده است، و نشان می‌دهد که به احتمال بسیار سربانیت از ابتدا در همه جای افق مورد بررسی وجود داشته است. با توجه به شناسایی کانی‌های باستانزایت و پاریزایت به عنوان کانی‌های دارای Ce در کانسار تنگ‌پیرزال، می‌توان دلیل نوسان‌های دیده شده در طول افق بوکسیتی را با حل شدن سربانیت از طریق کاهش Ce، انتقال Ce به بخش‌های پایینی افق بوکسیتی با محلول‌های اسیدی فرو رو و سرانجام ته‌نشست Ce بصورت کانی‌های باستانزایت و پاریزایت توضیح داد. این فرآیند ممکن است چند بار در سراسر افق بوکسیتی در پاسخ به تغییرات محیطی (از جمله نوسان-های دوره‌ای سطح آب زیرزمینی) طی گسترش نهشته‌های بوکسیت تکرار شود. در این پژوهش حاضر از نسبت $(La/Yb)_N$ برای تعیین درجه تفکیک LREEها از HREEها طی فرآیندهای زمین‌شیمیایی استفاده شد (جدول ۱). نسبت $(La/Yb)_N$ در نمونه‌های بوکسیتی کانسار تنگ‌پیرزال (۵/۰۳ تا ۱۰/۷۸) تا حدی نزدیک و گاهی پایین‌تر از متوسط ترکیب پوسته قاره‌ای بالایی در شیل‌های پسا آرکن استرالیا، PAAS، برابر با ۹/۲ بوده (جدول ۳) که نشانگر تفکیک جزئی LREEها نسبت به HREEها طی فرآیند بوکسیت‌زایی است. از عوامل کنترل کننده تفکیک LREEها نسبت به HREEها در فرآیند جذب ممکن است شعاع یونی گونه سه ظرفیتی باشد. برخی بررسی‌های نشان داده‌اند که LREEها با شعاع یونی بزرگتر از HREEها قابلیت جذب بیشتری دارند [۲۳]. افزون بر این، تفکیک REEها با ترکیب محلول خاک نیز کنترل می‌شود، زیرا براساس برخی از نتایج تجربی، HREEها نسبت به LREEها بسیار ساده‌تر کمپلکس می‌سازند [۱۱]. این امر عامل اصلی فروشویی HREEها طی هوازدگی، به ویژه در حضور مواد آلی و بی‌کربنات‌ها که کمپلکس‌های HREE پایدارتری را تشکیل می‌دهند [۳،۱] است. از این رو می‌توان گفت که ترکیب محلول خاک، جذب انتخابی LREEها، ماهیت مواد جاذب و وجود مواد آلی از مهمترین عوامل در تفکیک عناصر خاکی نادر در افق بوکسیتی تنگ‌پیرزال هستند.

برداشت

از کانی‌های شناسایی شده در کانسار بوکسیت تنگ‌پیرزال می‌توان به بوهمیت، هماتیت، آاناتاز، کائولینیت، کلسیت،

عناصر در جایی که طی فرآیند بوکسیتی شدن به نسبت پایدار بودند است [۱۵]. این پایداری می‌تواند به حضور کانی‌های فرعی مقاوم در افق‌های بوکسیتی مربوط باشد [۱۱]. Sc^{+3} بیشتر با Fe^{+3} به طور همزیست رخ می‌دهند. این امر نشان می‌دهد که بیشتر مقدار Sc در بوکسیت‌های کارستی به طور کلی با جایگزینی همریخت Sc^{+3} با Fe^{+3} در شبکه هماتیت یا فلز جذب شده بر سطح گوتیت کنترل می‌شود [۲۰]. در کانسارهای بوکسیت تنگ‌پیرزال، همبستگی مثبت بالا بین Ga و Al_2O_3 نشان می‌دهد که گالیوم به دلیل غالب بودن شرایط pH ثابت (بیش از ۴) در محلول خاک و جذب بر کانی‌های دیاسپور و بوهمیت به احتمالاً بسیار در هیدروکسیدهای آلومینیوم غنی شده است.

رفتار REEها در طی فرآیند بوکسیتی شدن بسیار پیچیده است و به راحتی با داده‌های زمین‌شیمیایی سنگ کل توضیح داده نمی‌شود، زیرا توسط چند عامل دیگر از جمله حضور کانی‌های دارای REE و مقاومت آنها در برابر دگرسانی، هوازدگی شدید، ترکیب محلول خاک، تغییر شرایط Eh-pH، و ناهمگنی سنگ خاستگاه کنترل می‌شوند [۲۳، ۱۵، ۶، ۳، ۱]. براساس داده‌های زمین‌شیمیایی، مقدار REEها به تدریج به سمت بخش‌های عمیق‌تر افق بوکسیتی تنگ‌پیرزال (با یک غنی‌شدگی مشخص در قسمت میانی) افزایش می‌یابد. در بخش بالایی افق تنگ‌پیرزال که محلول خاک به دلیل وجود مواد گیاخاکی و CO_2 جو در نزدیکی سطح، اسیدی است، یون‌های سه ظرفیتی REEها نمی‌توانند به آسانی بر سطح کانی‌های رسی جذب شوند و از این رو، بیشتر به صورت یون‌های فلزی آزاد، کمپلکس‌های فلوراید و کمپلکس‌های کربنات-فلوراید به سمت بخش‌های پایینی افق‌های بوکسیتی مهاجرت می‌کنند. سپس، این یون‌های سه ظرفیتی دوباره بر کانی‌ها و قراورده‌های هوازدگی جذب می‌شوند. این فرآیند در نزدیکی سنگ بستر آهکی، جایی که انحلال سنگ آهک یک سامانه بافر در شرایط خنثی تا قلیایی را ایجاد می‌کند رخ می‌دهد. به این ترتیب، این سد pH قلیایی سرانجام منجر به غنی‌شدگی REEها و ته‌نشست فلوئوروکربنات‌های دارای REE از محلول‌های نفوذی رو به پایین در این بخش از افق بوکسیتی می‌شود.

بی‌هنجاری‌های Ce در طول افق بوکسیتی تنگ‌پیرزال رفتار نوسانی دارد و با بیشینه مقدار Ce/Ce^* برابر با ۱/۸

مراجع

- [1] Mongelli G., Boni M., Buccione R., Sinisi R., "Geochemistry of the Apulian karst bauxites (southern Italy): chemical fractionation and parental affinities", Ore Geology Reviews 63 (2014) 9–21.
- [2] Abedini A., Calagari A.A., Hadjalilu B., "Geological-mineralogical characteristics and trace elements geochemistry in Aghadjari bauxite deposit, south of Shahindezh, NW of Iran (in Persian)", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 16 (2008) 327-341.
- [3] Ahmadnejad A., Zamanian H., Taghipour B., Zarasvandi A., Buccione R., Salamah Ellahi S., "Mineralogical and geochemical evolution of the Bidgol bauxite deposit, Zagros Mountain belt, Iran: Implication for ore genesis, rare earth elements fractionation and parental affinity", Ore Geology reviews 86 (2017) 755-783.
- [4] Liu X., Wang Q., Zhang Q., Zhanga Y., Li Y., "Genesis of REE minerals in the karstic bauxite in western Guangxi, China, and its constraints on the deposit formation conditions", Ore Geology Reviews 75 (2016) 100–115.
- [5] Radusinović S., Jelenković R., Pačevski A., Simić V., Božović D., Holclajtner-Antunović I., Životić D., "Content and mode of occurrences of rare earth elements in the Zagrad karstic bauxite deposit (Nikšić area, Montenegro)". Ore Geology Reviews 80 (2017) 406–428.
- [6] Abedini A., Mongelli G., Khosravi M., Sinisi R., "Geochemistry and secular trends in the middle-late Permian karst bauxite deposits, northwestern Iran", Ore Geology Reviews 124 (2020) 103660.
- [7] Bardossy G., Panto G., Varhegyi G., "Rare metals of Hungarian bauxites and conditions of their utilization", Travaux, ICSOBA 13 (1976) 221–231.
- [8] Horbe A.M.C., da Costa M.L., "Geochemical evolution of a lateritic Sn–Zr–Th–Nb–Y–REE-bearing ore body derived from apogranite: the case of Pitinga, Amazonas-Brazil", Journal of Geochemical Exploration 66 (1999) 339–351.
- [9] Li Z.H., Din J., Xu J.S., Liao C.G., Yin F.G., Lu T., Cheng L., Li J.M., "Discovery of the REE minerals in the Wulong-Nanchuan bauxite deposits, Chongqing, China: insights on conditions of formation and processes", Journal of Geochemical Exploration 133 (2013) 88–102.
- [10] Reinhardt N., Proenza J.A., Villanova-de-Benavent C., Aiglsperger T., Bover-Arnal T.,

دیاسپور، گوتیت، روتیل، کریستوبالیت و تریدیمیت همراه با زیرکن‌های آواری، سریانیت و فلوئورو کربنات‌های دارای REE اشاره کرد. تشکیل کائولینیت به صورت انبوه‌های فلسی شکل با نرخ تبلور بالا در شکستگی‌ها یا ترک‌های ریز نتیجه انحلال شاموزیت و گردش محلول‌های غنی از SiO_2 طی بالا آمدن و قرار گرفتن در معرض شرایط اکسید کننده سطح است. ویژگی‌های بافتی نشان می‌دهد که مواد بوکسیتی به احتمال بسیار خاستگاه برج‌ها داشته، اما در برخی بخش‌ها دست کم به صورت محلی دستخوش حمل و نقل و ته نشست دوباره شده-اند. مجموعه محلول‌های جامد بین باستانزایت (CeCO_3F) و پاریزایت ($\text{CaCe}_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$) بعنوان فراوان‌ترین کانی‌های REE کانسار تنگ‌پیرزال، بیشتر به صورت بلورهای بسیار ریز و منفرد با لبه‌های انحلال یافته دیده می‌شوند. به نظر می‌رسد که REE‌های سه ظرفیتی (به ویژه Ce) با تشکیل کمپلکس‌های فلوراید و یا کربنات-فلوراید در شرایط اسیدی و احیا کننده به راحتی حل می‌شود. سپس، این عناصر از طریق محلول خاک‌های اسیدی به سمت بخش‌های پایین افق بوکسیتی مهاجرت کرده، روی سنگ بستر کربناتی (به عنوان یک سد زمین‌شیمیایی) متمرکز شده و به این ترتیب، فلوئوروکربنات‌های غنی از Ce را در pH قلیایی تشکیل می‌دهند. سریانیت به صورت دانه‌های بسیار ریز بلور در حفره‌ها و شکستگی‌های موجود در زمینه پراکنده هستند که این امر نشان دهنده نهشت CeO_2 در شرایط اسیدی/اکسیدی غالب در بخش بالایی افق بوکسیتی است. بررسی‌های انجام شده نشان داد که توزیع Sc و Ga در افق بوکسیتی تنگ‌پیرزال به طور کلی با کانی‌های آواری غنی از آهن، جانشینی هم‌ریخت Sc^{+3} با Fe^{+3} در شبکه هماتیت و جذب روی اکسی-هیدروکسیدهای تازه شکل گرفته Fe و Al کنترل می‌شود. رفتار نوسانی شاخص Ce/Ce^* در طول افق بوکسیتی ممکن است در ارتباط با نوسان‌های دوره‌ای سطح آب زیرزمینی در پاسخ به تغییرات محیطی باشد که منجر به حل شدن سریانیت از طریق کاهش Ce می‌شود.

قدردانی

نویسندگان از حمایت‌های مالی کمیته تحقیقات دانشگاه کردستان در به انجام رساندن این پژوهش، همچنین از راهنمایی‌های ارزنده داوران محترم در بهبود هر چه بیشتر مقاله کمال تشکر و قدردانی را دارند.

- [20] Putzolu F., Piccolo Papa A., Mondillo N., Boni M., Balassone G., Mormone A., "Geochemical characterization of bauxite deposits from the Abruzzi Mining District (Italy)", *Minerals* 8 (2018) 298.
- [21] Wang Q.F., Deng J., Liu X.F., Zhang Q.Z., Sun S.L., Jiang C.Z., Zhou F., "Discovery of the REE minerals and its geological significance in the Quyang bauxite deposit, West Guangxi, China", *Journal of Asian Earth Sciences* 39 (2010) 701–712.
- [22] Ozturk H., Hein J.R., Hanilci N., "Genesis of the Dogankuzu and Mortas- Bauxite deposits, Taurides, Turkey: separation of Al, Fe, and Mn and implications for passive margin metallogeny" *Economic Geology* 97 (2002) 1063–1077.
- [23] Sanematsu K., Moriyama T., Sotouky L., Watanabe Y., "Mobility of the rare earth elements in basalt-derived laterite at the Bolaven Plateau, Southern Laos", *Resource Geology* 61 (2011) 140–158.
- [24] Williams-Jones A.E., Wood S.A., "A preliminary petrogenetic grid for REE fluorocarbonates and associated minerals", *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56 (1992) 725–738.
- [25] Karadağ M.M., Kupeli S., Aryk F., Ayhan A., Zedef V., Doyen A., "Rare earth element (REE) geochemistry and genetic implications of the Mortas bauxite deposit (Seydisehir/Konya-Southern Turkey)", *Chemie der Erde / Geochemistry* 69 (2009) 143–159.
- [26] Deng J., Wang Q.F., Yang S.J., Liu X.F., Zhang Q.Z., Yang L.Q., Yang Y.H., "Genetic relationship between the Emeishan plume and the bauxite deposits in Western Guangxi, China: constraints from U–Pb and Lu–Hf isotopes of the detrital zircons in bauxite ores", *Journal of Asian Earth Sciences* 37 (2010) 412–424
- [27] Braun J.J., Pagel M., Muller J.P., Bilong P., Michard A., Guillet B., "Cerium anomalies in lateritic profiles", *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54 (1990) 781–795.
- [28] Boynton W.V., "Cosmochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. In: Henderson, P. (Ed.), *Rare earth Element Geochemistry*", *Developments in Geochemistry*, 2. Elsevier, Amsterdam, pp. 63–114.
- Torro T., Salas R., Dziggel A., "Geochemistry and mineralogy of rare earth elements (REE) in bauxitic ores of the Catalan Coastal Range, NE Spain", *Minerals* 8 (2018) 562.
- [11] Zamanian H., Ahmadnejad F., Zarasvandi A., "Mineralogical and geochemical investigations of the Mombi bauxite deposit, Zagros Mountains, Iran", *Chemie der Erde / Geochemistry* 76 (2016) 13–37.
- [12] Zarasvandi A., Carranza E.J.M., Ellahi S.S., "Geological, geochemical, and mineralogical characteristics of the Mandan and Deh-now bauxite deposits, Zagros Fold Belt, Iran", *Ore Geology Reviews* 48 (2012) 125–138.
- [13] Ahmadnejad F., Zamanian H., Zarasvandi A., Shahkarami P., Sameti M., "Geochemistry and Mass Changes at the Mombi Bauxite Deposit, SW Iran (in Persian)", *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy* 25 (2017) 49–66.
- [14] Alavi M., "Structures of the Zagros fold-thrust belt in Iran", *American Journal of Science* 307 (2007) 1064–1095.
- [15] Yang Sh., Huang Y., Wang Q., Deng J., Liu X., Wang J., "Mineralogical and geochemical features of karst bauxites from Poci (western Henan, China), implications for parental affinity and bauxitization", *Ore Geology Reviews* 105(2019) 295–309.
- [16] Kiaeshkevarian M., Calagari A.A., Abedini A., Shamanian G., "Geochemical and mineralogical features of karst bauxite deposits from the Alborz zone (Northern Iran): Implications for conditions of formation, behavior of trace and rare earth elements and parental affinity", *Ore Geology Reviews* 125 (2020) 103691.
- [17] Mameli P., Mongelli G., Oggiano G., Dinelli E., "Geological, geochemical and mineralogical features of some bauxite deposits from Nurra (Western Sardinia, Italy): insights on conditions of formation and parental affinity", *International Journal of Earth Sciences* 96 (2007) 887–902.
- [18] Mongelli G., Buccione R., Sinisi R., "Genesis of autochthonous and allochthonous Apulian karst bauxites (Southern Italy): climate constraints", *Sedimentary Geology* 325 (2015) 168–176.
- [19] Mongelli G., "Ce-anomalies in the textura components of Upper Cretaceous karst bauxites from the Apulian carbonate platform (southern Italy)", *Chemical Geology* 14 (1997) 69–79.