



کانی‌شناسی و زمین‌شیمی رس بنتونیتی وابسته به ایگنیمبریت در تشتتاب، جنوب خاور خور و بیابانک، استان اصفهان

شیرین فتاحی^۱، علی اصغر کلاغری^۱، علی عابدینی^۲، سید حسن طباطبایی^۳

۱- گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز، کد پستی ۵۱۶۶۴

۲- گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه ارومیه، ارومیه، کد پستی ۵۷۱۵۳

۳- دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، کد پستی ۱۴۱۵۶۱

(دریافت مقاله: ۹۵/۹/۲۵، نسخه نهایی: ۹۵/۹/۱۷)

چکیده: ذخیره رس بنتونیتی تشتتاب در فاصله ۲۵ کیلومتری شهرستان خور و بیابانک، در استان اصفهان واقع است. این ذخیره نتیجه دگرسانی ایگنیمبریت‌ها به سن ائوسن زیرین است. بررسی‌های کانی‌شناسی نشان می‌دهند که مونتموریلونیت، ساپونیت، کوارتز، نانترونیت، بیدلیت، میکروکلین، آنورتیت، ایلیت، آلبیت، و کلسیت فازهای کانیایی اصلی در این ذخیره هستند که در مقادیر کمتر با کانی‌های نظری ورمیکولیت، سانیدین، کلریت، اورتوکلاز، اکتینولیت، و دولومیت همراهی می‌شوند. بررسی‌های بیشتر آشکار نمودند که نمونه‌های مورد مطالعه در رده اسمکتیت‌های دوهشت‌وجهی طبقه‌بندی می‌شوند و ترکیب کانی‌شناسی آنها در گستره بیدلیت-مونتموریلونیت-نانترونیت قرار می‌گیرند. بر اساس بررسی‌های زمین‌شیمیایی، فرایند تبدیل ایگنیمبریت‌ها به رس‌های بنتونیتی با غنی‌شدگی Mg، شستشو-ثبتیت Si، REEs، Y، Zr، V، Th، Sr، Nb، Hf، Na، P، Ti، همراه بوده است. با توجه به نتایج بدست آمده، به نظر می‌رسد که توسعه ذخیره رس بنتونیتی در کنترل فرآیندهای زمین‌ساختی بوده است. اختلاف در میزان شدت دگرسانی مواد دستگاه، شیمی محلول-های دگرسان کننده، جذب سطحی، ترکیب در ساختار بلوری، دسترسی به لیگاندهای کمپلکس‌ساز، و تفاوت در میزان پایداری کانی-های اولیه در برابر دگرسانی شش عامل کلیدی کنترل کننده تحرک، توزیع، و تمرکز عناصر در ذخیره رس بنتونیتی منطقه تشتتاب هستند.

واژه‌های کلیدی: کانی‌شناسی؛ رس بنتونیتی؛ ایگنیمبریت؛ تحرک عناصر؛ تشتتاب؛ خور و بیابانک.

مواد معدنی در یک فروزنمین رخ داده است [۴-۱]. وجود تنوع در ترکیب سنگ‌شناسی سنگ‌های درونگیر همراه با وجود گسل‌های متعدد در این ناحیه از ایران موجب تغییرات زمین‌شیمیایی شدید در محیط تشکیل این ذخایر شده است. با وجود بررسی‌های تفصیلی بر روی ذخایر رسی به ویژه بنتونیت‌ها در نقاط مختلف دنیا [۶،۵] و به ویژه در ایران

مقدمه

کوه موتنگ یکی از قله‌های مرتفع رشته کوه تشتتاب خور، در استان اصفهان است. ذخایر رسی بنتونیتی متعددی از جمله ذخایر مهرجان، تشتتاب و سنگاب مارخور در این ناحیه از ایران بر اثر دگرسانی ایگنیمبریت‌ها و سنگ‌های آتش‌شانی ائوسن ایجاد شده‌اند. بررسی‌هایی که تاکنون بر روی ذخایر بنتونیتی خور و بیابانک انجام شده است، نشان می‌دهد که توسعه این

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۴۱۳۳۹۲۶۹۹، نامبر: ۰۴۱۳۳۹۲۷۰۳، پست الکترونیکی: shfatahi1982@yahoo.com

شدن. همچنین، ترکیب اکسیدهای اصلی رس‌ها (ذرات کوچکتر از $2\text{ }\mu\text{m}$) در ۳ نقطه اندازه‌گیری و فرمول ساختاری اسمکتیتها بر اساس آن محاسبه شدند. برای بررسی‌های زمین‌شیمیایی سنگ کل، تعداد ۸ نمونه از سنگ‌های موجود (یک نمونه ایگنیمیریت، ۶ نمونه رس بنتونیتی، و یک نمونه ACME سیلیسی شده) از منطقه انتخاب و در آزمایشگاه کشور کانادا تجزیه شدند. در این آزمایشگاه، مقادیر اکسیدهای اصلی و فرعی به روش ICP-ES و مقادیر عناصر جزئی و خاکی نادر به روش ICP-MS (با کد آنالیز 4A4B) تعیین گردیدند. برای تعیین مقادیر عناصر خاکی نادر حدود ۰/۲ گرم از هر نمونه با متابورات و تترابورات لیتیم ترکیب و در اسید نیتریک حل شدند. مقدار LOI نمونه‌ها بوسیله اشتعال آنها در 1000°C به مدت یک ساعت اندازه‌گیری شدند. نتایج تجزیه‌های شیمیایی نمونه‌ها به همراه حد آشکارسازی عناصر در جدول ۱ ارائه شده است.

بحث و بررسی زمین‌شناسی

منطقه تشتاب، به مختصات جغرافیایی "۲۰°، ۵۵° تا ۳۳°، ۴۰° طول شرقی و ۰°، ۳۹°، ۳۳° تا ۴۰°، ۲۳° عرض شمالی، در فاصله ۲۵ کیلومتری جنوب شرقی شهرستان خور و بیابانک، در استان اصفهان واقع است. عملکرد فرآیندهای زمین‌ساختی (گسل‌ها) در این منطقه (گسل‌های درونه، ترکمنی-اردیب، و پشت بدام) [۹]، (شکل ۱ الف)، منجر به تشکیل گراین خور، ایجاد پهنه‌های برشی و کانی‌سازی‌های متعدد رگه‌ای از جنس سرب، روی، و آهن و انواع دگرسانی‌های گرمابی (سریستی شدن، سیلیسی شدن، کلریتی شدن، زئولیتی شدن، و آرژیلیکی شدن) و در پس آن تشکیل یک ذخیره رس بنتونیتی شده است.

بارزترین واحدهای سنگی منطقه تشتاب به ترتیب قدیم به جدید شامل آهک، شیل کربناته، شیل گلی و رسی سبز مایل به زرد همراه با میان لایه‌هایی از سنگ‌های آهکی و سنگ-جوش‌های سازند میرزا (کرتاسه زیرین)، ایگنیمیریت‌ها همراه با رس بنتونیتی، توفهای، توفهای ماسه‌ای، داسیت‌ها، آندزیت‌ها، سنگ‌جوش‌های توفی (ائوسن زیرین)، آندزیت‌ها، داسیت‌ها، بازالت‌ها، و توفهای (ائوسن زیرین)، سنگ‌جوش‌ها و رس‌های ماسه‌ای (پلیوسن)، و رسوبات آبرفتی عهد حاضر (به سن کواتربرنی) هستند [۱۰] (شکل ۱ب).

[۸،۷]، تاکنون هیچ مطالعه جامعی پیرامون ذخیره رس بنتونیتی منطقه تشتاب از نظر کانی‌شناسی و زمین‌شیمی عنصری صورت نگرفته است. در این پژوهش سعی شده است که ویژگی‌های کانی‌شناسی، شیمی کانی‌های رسی، و عوامل موثر بر تحرک، توزیع، و غنی‌شدگی عناصر اصلی، فرعی، جزئی، و خاکی نادر در تکامل و توسعه رس بنتونیتی منطقه تشتاب به تفصیل بررسی شود.

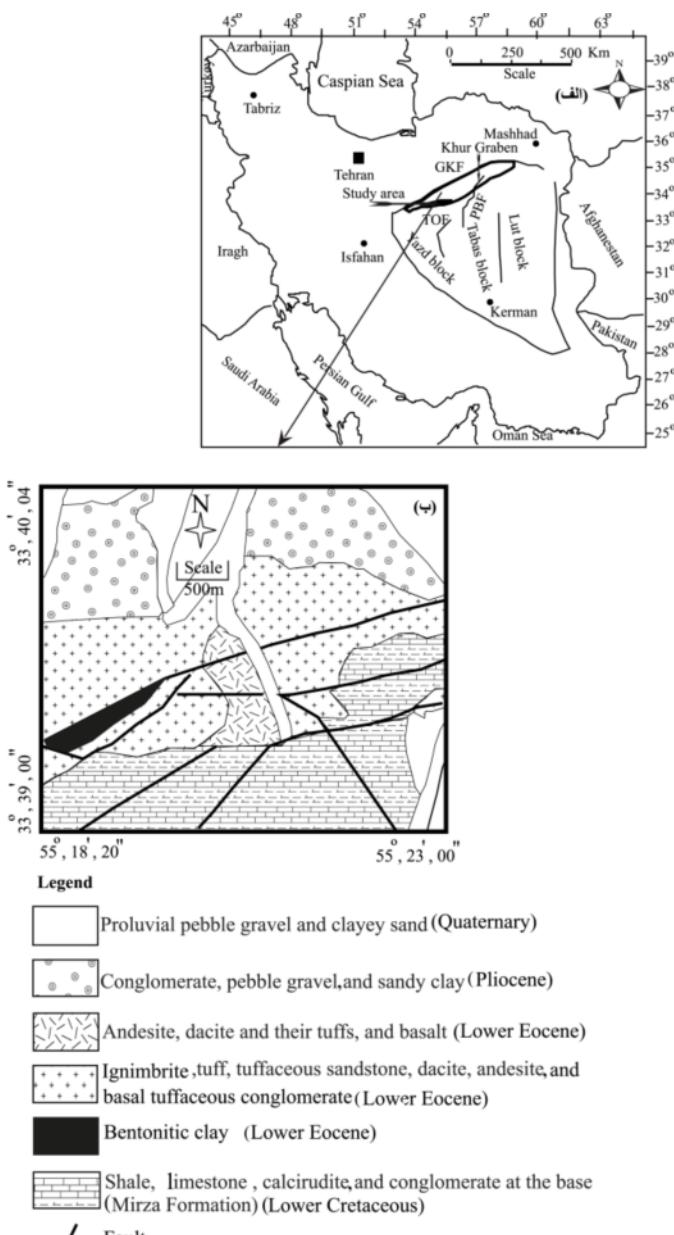
روش پژوهش

در این پژوهش، نخست پیمایش‌هایی جهت شناسایی انواع تشکیلات سنگی و روابط صحرایی در منطقه تشتاب انجام شد. بر این اساس، تعداد ۴۰ نمونه سنگی از ایگنیمیریت‌ها، رس بنتونیتی، و نمونه‌های سیلیسی شده از منطقه برداشت شد. بررسی‌های سنگنگاری بر تعداد ۱۰ نمونه از ایگنیمیریت‌ها با تهیه و بررسی مقاطع نازک با استفاده از میکروسکوپ قطبشی انجام شد. ترکیب کانی‌شناسی ۳ نمونه از رس بنتونیتی با استفاده از دستگاه پراش پرتو X (XRD) با پرتوی CuK α میلی‌آمپر، سرعت اسکن ۲ درجه بر دقیقه و بازه زاویه‌ای ۲ الی ۷۰ درجه در آزمایشگاه تجزیه مواد معدنی دانشگاه تهران تعیین شد. برای شناسایی کانی‌های رسی نمونه‌های یاد شده سه تیمار شامل حالت عادی، اشباع از اتیلن گلیکول، و دمای ۵۵° درجه سانتی گراد انجام شد. در این راستا، ذرات کوچکتر از ۲ میکرون از بقیه ذرات جدا شده و تحت عمل تکان فراصوتی شدید قرار گرفتند تا ذرات رس در محلول از هم جدا شوند. جداسازی ذرات رسی با قرار دادن نمونه‌ی پراکنده شده در ظرفی با عمق بیش از ۱۰ سانتی‌متر عمق به مدت یک شب‌انه‌روز انجام شد. بر این اساس، مواد باقی مانده در آب اغلب قطری کمتر از ۲ میکرومتر داشتند. برای نمونه‌های رسی مورد نظر، مواد معلق مدام با سانتریفیوز تغليظ شدند تا جایی که مواد در ته ظرف رسوب کردند. این تغليظ مجدد در حجم کمتری از آب معلق انجام شد. در نهایت، مواد تغليظ شده بر روی یک تیغه شيشه‌ای ریخته شد و به تدریج خشک گردید تا رسوب جهت یافته را ایجاد نماید.

بررسی‌های تکمیلی پیرامون کانی‌شناسی رس‌ها توسط SEM-EDS در آزمایشگاه متالوگرافی دانشگاه تهران انجام گرفت. برای این منظور، نمونه‌هایی با ضخامت کمتر از ۱۰ میلی‌متر از نمونه اصلی جدا شده و با روکش طلا پوشش داده

جدول ۱ مقادیر عناصر اصلی، فرعی، جزئی خاکی نادر، و LOI در نمونه‌های مورد بررسی. N.d.= تعیین نشده.

نمونه	-	حدآشکارسازی	رس	رس	رس	رس	رس	رس	رس	رس	ایگنیومبریت سیلیسی شده	I-1
SiO₂ (wt%)	۰,۰۱	۶۱,۹۷	۶۱,۵۰	۶۶,۵۰	۳۶,۸۶	۶۱,۴۱	۴۵,۳۳	۷۲,۹۶	۵۶,۳۵			
Al₂O₃	۰,۰۱	۱۴,۱۰	۱۴,۹۵	۱۳,۶۴	۹,۸۴	۱۵,۳۵	۱۶,۵۳	۸,۷۸	۲۰,۰۵			
Fe₂O₃	۰,۰۱	۱,۷۵	۱,۹۵	۱,۶۵	۲,۹۱	۱,۹۹	۵,۳۴	۱,۷۲	۵,۹۵			
CaO	۰,۰۱	۱,۶۵	۱,۷۳	۰,۳۷	۱۹,۲۷	۲,۶۱	۸,۸۴	۴,۸۹	۶,۰۷			
Na₂O	۰,۰۱	۲,۴۱	۲,۵۲	۲,۸۴	۰,۵۵	۱,۷۶	۰,۱۹	۰,۳۵	۳,۳۰			
MgO	۰,۰۱	۲,۰۶	۲,۳۷	۲,۱۸	۳,۴۲	۲,۳۹	۴,۵۵	۱,۲۲	۰,۶۹			
K₂O	۰,۰۱	۰,۹۰	۰,۵۸	۰,۴۳	۱,۹۴	۰,۸۳	۰,۸۴	۱,۷۷	۳,۱۴			
TiO₂	۰,۰۱	۰,۱۸	۰,۱۷	۰,۱۰	۰,۳۹	۰,۱۷	۰,۵۱	۰,۳۴	۱,۰۴			
MnO	۰,۰۱	۰,۰۳	۰,۰۳	n.d.	۰,۱۱	۰,۰۳	۰,۰۵	۰,۰۳	۰,۰۵			
P₂O₅	۰,۰۱	۰,۱۲	۰,۰۹	۰,۰۷	۰,۱۰	۰,۰۹	۰,۱۸	۰,۰۵	۰,۴۰			
Cr₂O₃	۰,۰۰۱	۰,۰۰۲	۰,۰۰۲	n.d.	۰,۰۰۷	n.d.	۰,۰۰۶	۰,۰۰۶	۰,۰۰۶			
L.O.I	-	۱۴,۶۰	۱۴,۰۰	۱۲,۱۰	۲۴,۴۰	۱۳,۰۰	۱۷,۸۰	۷,۹۰	۲,۶۰			
Sum	-	۹۹,۷۴	۹۹,۸۷	۹۹,۹۱	۹۹,۸۵	۹۹,۶۶	۹۹,۸۳	۹۹,۹۶	۹۹,۶۴			
U (ppm)	۰,۱	۳,۹۰	۳,۰۰	۳,۳۰	۲,۸۰	۳,۳۰	۰,۹۰	۱,۲۰	۲,۲۰			
Th	۰,۲	۵,۹۰	۲,۲۰	۵,۴۰	۶,۱۰	۵,۸۰	۴,۸۰	۵,۰۰	۸,۹۰			
Ba	۱	۱۳۲۰,۰۰	۴۹۶,۰۰	۲۰,۶۰۰	۱۴۶,۰۰	۱۴۴۹,۰۰	۴۶۲,۰۰	۱۱۱,۰۰	۷۶۴,۰۰			
Hf	۰,۱	۲,۷۰	۲,۲۰	۲,۰۰	۳,۲۰	۲,۵۰	۲,۶۰	۱,۹۰	۳,۶۰			
Co	۰,۲	۲,۹۰	۲,۲۰	۱,۷۰	۱۰,۱۰	۴,۳۰	۶,۸۰	۲,۵۰	۵,۶۰			
Zn	۱	۲۸,۰۰	۷۲,۰۰	۱۲,۰۰	۵۱,۰۰	۴۸,۰۰	۳۲,۰۰	۱۸,۰۰	۲۲,۰۰			
Nb	۰,۱	۸,۹۰	۷,۹۰	۸,۹۰	۵,۹۰	۸,۰۰	۵,۹۰	۵,۱۰	۱۰,۷۰			
Cs	۰,۱	۰,۸۰	۴,۶۰	۴,۷۰	۱۵,۶۰	۴,۶۰	۹,۲۰	۴,۴۴	۰,۱۰			
Rb	۰,۱	۴۰,۳۰	۳۰,۹۰	۲۱,۱۰	۹,۰,۱۰	۳۶,۲۰	۴۷,۸۰	۱۲۱,۰۰	۸۳,۵۰			
V	۸	۳۶,۰۰	۳۵,۰۰	۱۸,۰۰	۷۸,۰۰	۲۷,۰۰	۸,۰۰	۵۹,۰۰	۱۴۵,۰۰			
Y	۰,۱	۱۸,۰۰	۱۴,۶۰	۸,۶۰	۹,۹۰	۱۸,۱۰	۱۱,۴۰	۸,۰۰	۲۸,۳۰			
Pb	۰,۱	۱۴,۴۰	۲۱,۱۰	۹,۶۰	۹,۶۰	۳۰,۰۰	۱۵,۵۰	۱۲,۲۰	۴۷,۴۰			
Zr	۰,۱	۶۹,۹۰	۶۸,۷۰	۵۷,۵۰	۷۶,۱۰	۷۵,۱۰	۸۳,۲۰	۶۷,۷۰	۱۵۲,۹۰			
Ni	۱۰	۶,۵۰	۴,۸۰	۳,۵۰	۲۲,۱۰	۲۲,۴۰	۱۳,۴۰	۵,۷۰	۴,۵۰			
Sr	۰,۵	۸۷۷,۳۰	۱۹۲,۱۰	۳۸۶,۱۰	۴۲۶,۱۰	۱۲۱۱,۱۰	۳۳۰,۸۰	۹۵,۲۰	۱۸۷۹,۶۰			
Ta	۰,۱	۰,۹۰	۰,۹۰	۰,۹۰	۰,۳۰	۰,۷۰	۰,۴۰	۰,۳۰	۰,۴۰			
Cu	۰,۱	۲۰,۹۰	۱۶,۲۰	۴,۶۰	۱۸,۳۰	۱۳,۹۰	۳۱,۶۰	۶۰,۶۰	۱۰,۴۰			
La (ppm)	۰,۱	۱۲,۸۰	۱۳,۰۰	۹,۴۰	۱۶,۰۰	۱۳,۲۰	۱۷,۳۰	۱۰,۷۰	۲۲,۸۰			
Ce	۰,۱	۲۷,۶۰	۲۵,۴۰	۱۸,۸۰	۳۱,۱۰	۲۶,۶۰	۳۸,۵۰	۲۰,۲۰	۴۷,۰۰			
Pr	۰,۰۲	۲,۳۰	۳,۲۰	۲,۲۶	۳,۶۴	۳,۲۳	۴,۰۶	۲,۳۵	۶,۳۲			
Nd	۰,۳	۱۱,۰۰	۱۳,۰۰	۹,۳۰	۱۳,۲۰	۱۱,۴۰	۱۴,۷۰	۹,۳۰	۲۶,۶۰			
Sm	۰,۰۵	۲,۸۶	۲,۱۶	۱,۶۴	۲,۴۹	۲,۴۱	۳,۱۹	۱,۴۴	۵,۴۴			
Eu	۰,۰۲	۰,۶۶	۰,۴۸	۰,۳۲	۰,۴۹	۰,۵۱	۰,۷۴	۰,۳۰	۱,۴۸			
Gd	۰,۰۵	۲,۶۸	۱,۹۹	۱,۳۷	۲,۰۸	۲,۸۰	۲,۶۲	۱,۰۵	۵,۰۷			
Tb	۰,۰۱	۰,۵۳	۰,۴۱	۰,۲۶	۰,۳۸	۰,۴۶	۰,۳۹	۰,۲۲	۰,۸۹			
Dy	۰,۰۵	۲,۹۵	۲,۵۰	۱,۴۷	۲,۰۴	۳,۰۷	۲,۶۳	۱,۲۲	۴,۰۵			
Ho	۰,۰۲	۰,۶۷	۰,۵۲	۰,۳۶	۰,۴۶	۰,۶۰	۰,۴۱	۰,۲۹	۱,۰۳			
Er	۰,۰۳	۱,۹۹	۱,۵۶	۰,۷۷	۱,۲۶	۱,۷۴	۱,۱۹	۰,۹۲	۲,۹۹			
Tm	۰,۰۱	۰,۳۰	۰,۲۴	۰,۱۵	۰,۲۰	۰,۲۸	۰,۱۸	۰,۱۶	۰,۴۴			
Yb	۰,۰۵	۱,۷۹	۱,۲۸	۱,۰۱	۱,۴۰	۱,۰۵	۱,۰۸	۱,۱۵	۲,۸۷			
Lu	۰,۰۱	۰,۲۴	۰,۲۱	۰,۱۴	۰,۲۴	۰,۲۶	۰,۱۴	۰,۱۷	۰,۴۳			



شکل ۱ (الف) نقشه ایران برگرفته از مرجع [۹] با اندکی تغییرات که بر اساس آن منطقه تشتاب در پهنه ایران مرکزی قرار دارد. (ب) نقشه زمین‌شناسی منطقه مورد بررسی برگرفته از مرجع [۱۰] با اندکی تغییرات.

سست تا کمی سخت از ویژگی‌های بارز زمین‌شناسی منطقه تشتاب هستند. با توجه به شواهد صحرایی، رس‌های بنتونیتی این منطقه متحمل فشارهای زمین‌ساختی شدیدی شده و برخی به طور موضعی دچار چین‌خوردگی شده‌اند. برخی از سنگ‌های بستر آذرین این ذخیره به دلیل نفوذ محلول‌های گرمابی به درون درز و شکافها، دچار دگرسانی پلیتیک شده و به کانیهای گروه کلریت، اپیدوت و آلبیت تبدیل شده‌اند و به رنگ سبز در آمده‌اند. حضور بقایایی از ایگننیمبریت‌ها در قاعده

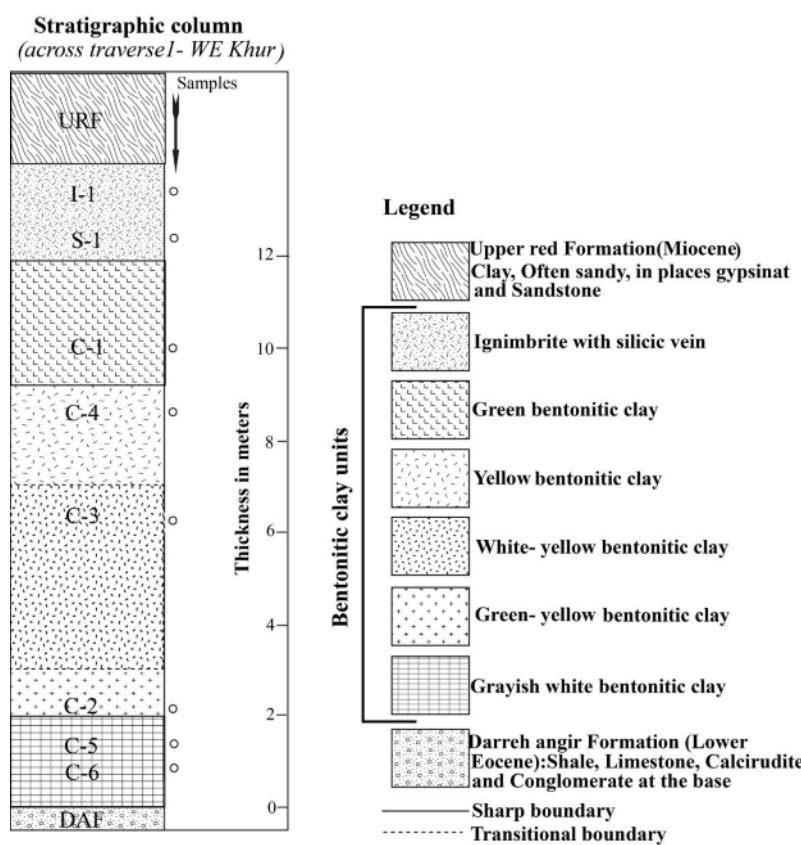
بررسی‌های زمین‌شناسی نشان می‌دهند که یک نیمرخ عمود بر امتداد ذخیره رس بنتونیتی (با ضخامت تقریبی ۱۴ متر) از سطح به عمق شامل ایگننیمبریت‌های حاوی رگه‌های سیلیسی و رس‌های بنتونیتی به رنگ‌های سبز، زرد، سفید-زرد، سبز-زرد، و سفید مایل به خاکستری است (شکل ۲). تغییرات ساختار از مطبق تا توده‌ای، جابه‌جایی لایه‌ها و عدسی‌های رس بنتونیتی در نتیجه نیروهای زمین‌ساختی، تغییرات لمس از خاکی و صابونی تا زبر، تغییرات سختی از

(شکل ۳ ب). کلسدونی به صورت پرکننده فضاهای خالی در ایگنیمیریت‌ها دیده می‌شود (شکل ۳ ب). همچنین، شیشه‌های آتشفسانی به صورت جهت یافته (با فراوانی کمتر نسبت به کانی‌هایی نظیر کوارتز، پلازیوکلاز، زئولیت، و کلسدونی) در مقاطع مشاهده می‌شوند که خود توسط کلسیت و کانی‌های رسی جانشین شده‌اند (شکل ۳ پ). خردسنج‌ها با فراوانی کمتر نسبت به درشت بلورها و زمینه شیشه‌ای به ترتیب فراوانی از کانی‌های پلازیوکلاز، کوارتز، و شیشه تشکیل شده‌اند (شکل ۳ ت). بلورهای کوارتز و پلازیوکلازها در بخش کافته حالت جهت یافته و کشیده دارند. زمینه خردسنج‌ها از ریزبلورهای سوزنی پلازیوکلاز و شیشه آتشفسانی تشکیل شده است که به طور قابل ملاحظه‌ای توسط کلسیت و رس‌ها جانشین شده‌اند (شکل ۳ ت). در بیشتر موارد، بلورهای پلازیوکلاز از مرکز توسط کلسیت جانشین شده‌اند (شکل ۳ ث). پامیس‌ها نیز با حفره‌های کروی خود، در برخی از مقاطع قبل تشخیص هستند (شکل ۳ ج).

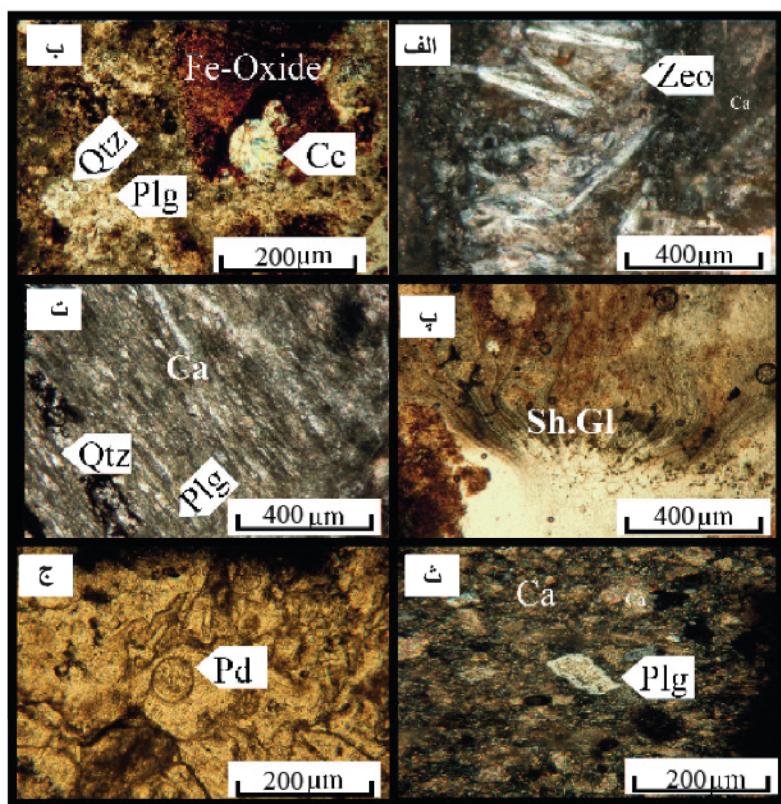
عدسی‌های رس بنتونیتی و وجود مرزهای کاملاً تدریجی بین رس‌های بنتونیتی و ایگنیمیریت‌ها نشان می‌دهد که این ذخیره نتیجه دگرسانی این سنگ‌ها است. افزون بر این، آثار پرشدگی در درز، شکاف، و حفره‌های موجود در سنگ‌های آتشفسانی و ایگنیمیریت‌ها توسط آگات، زئود، ژاسپیروئید، و کلسیت‌های ریزبلور تا درشت‌بلور خودشکل به خوبی قابل مشاهده است.

مطالعات کاریشناسی

بررسی‌های میکروسکوپیکی نشان می‌دهند که ایگنیمیریت‌ها شامل درشت بلورهایی از پلازیوکلاز، کوارتز، زئولیت، و کلسدونی (به ترتیب فراوانی)، خردسنج‌های آتشفسانی جهت یافته با ترکیب آندزیتی و شیشه‌های آتشفسانی همراه با خردسنج‌های پامیس هستند (شکل‌های ۳ الف تا ج). در بیشتر مقاطع مورد بررسی، زئولیت‌ها به صورت پرکننده فضاهای خالی و به صورت رشد از کناره به مرکز در حفره‌ها قابل مشاهده است (شکل ۳ الف). کوارتز در مقاطع، به صورت شکل‌دار تا نیمه شکل‌دار و با خاموشی موجی دیده می‌شود. پلازیوکلاز، به صورت قطعه‌های سالم و شکسته در متن سنگ پراکنده است



شکل ۲ ستون چینه شناسی نیمرخ مورد بررسی در ذخیره رس بنتونیتی تشتاب که روی آن محل نمونه‌های برداشت شده جهت انجام بررسی‌های زمین‌شیمیایی با دایره‌های توخالی نشان داده شده‌اند.



شکل ۳ (الف) رشد زئولیت‌ها در فضاهای خالی موجود در ایگنمنیریت‌ها از سمت دیواره به سمت مرکز حفره (XPL)، (ب) پلازیوکلاز شکل‌دار به صورت فنوکریست، کوارتز نیمه شکل‌دار و کلسدونی در زمینه‌ای از شیشه آتشفسانی که خود توسط کلسیت و کانی‌های رسی جانشین شده است (XPL)، (پ) حضور شیشه‌های آتشفسانی جهت یافته درون ایگنمنیریت‌ها (XPL)، (ت) حضور خرده‌سنگ‌های آتشفسانی با حالت جهت یافته درون ایگنمنیریت‌ها که متشکل از پلازیوکلاز، کوارتز، به صورت درشت‌بلور و ریزدرشت بلور به همراه شیشه آتشفسانی در زمینه ریزبلورهای سوزنی-ها به همراه شیشه آتشفسانی موجود در زمینه به طور گسترده توسط کلسیت و کانی‌های رسی جانشین شده‌اند (XPL)، (ث) جانشینی کلسیت به جای پلازیوکلاز (XPL)، (ج) پامیس با ساخت حفره‌ای که در بخش‌های شیشه‌ای به شدت توسط کانی‌های رسی جانشین شده است (XPL). علائم اختصاری بکار رفته عبارتند از: Zeo = زئولیت، Plg = پلازیوکلاز، Qtz = کوارتز، Ca = کلسیت، Cc = کلسدونی، Sh.Gl = شیشه‌های آتشفسانی. علائم اختصاری کانی‌ها از مرجع برگرفته [۱۱] شده‌اند.

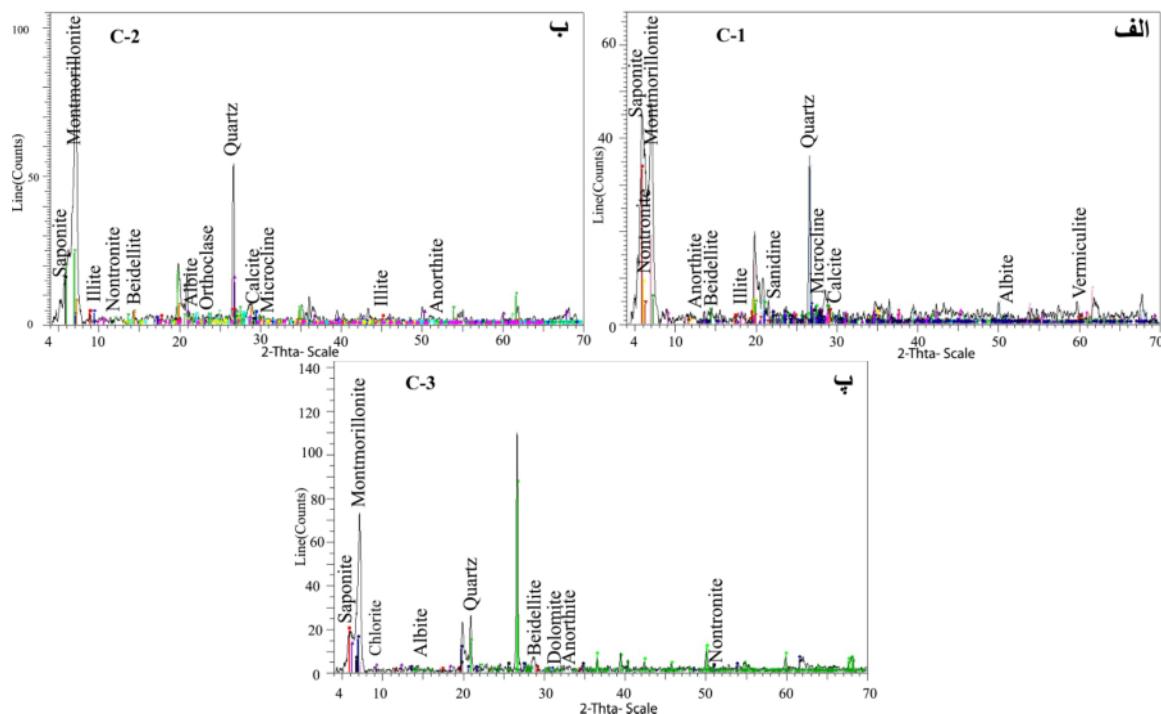
یک نقطه از کلریت‌ها و یک نقطه از زئولیت‌ها صورت گرفته است (شکل‌های ۵ الف، ب، و پ). در این بررسی، فرمول ساختاری اسمکتیت‌ها بر اساس ۱۱ اکسیژن [۱۲] محاسبه گردید (شکل ۵ الف). بر اساس این محاسبات، مقدار سدیم در ساختار کانی‌های رسی بیش از مقدار کلسیم آنها است و از این نظر، رس‌های بنتونیتی منطقه تشتتاب را می‌توان در شمار رس‌های نوع وایومینگ قرار داد [۱۲]. بر اساس نتایج بدست آمده، میانگین ترکیب شیمیایی اسمکتیت‌ها به صورت $(\text{Ca}_{0.07}\text{Na}_{0.263}\text{K}_{0.034})(\text{Al}_{1.582})\text{Fe}_{0.190}\text{Mg}_{0.228}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (Si_{3.856} Al_{0.144}) محاسبه شد. استفاده از نمودار Mg^{2+} نسبت به $(\text{Al}^{3+} + \text{Fe}^{3+})$ [۱۳] که بر اساس نسبت کاتیون‌های هشت‌وجهی تنظیم شده و برای تفکیک کاتیون‌های

بررسی‌های پراش پرتو X (XRD) نشان می‌دهند که در ذخیره رس بنتونیتی تشتتاب، کانی‌های مونتموریلونیت، ساپونیت، کوارتز، نانترونیت، بیدلیت، میکروکلین، آنورتیت، ایلیت، آلبیت، و کلسیت به صورت فازهای کانیایی اصلی حضور دارند. کانی‌هایی نظیر ورمیکولیت، سانیدین، کلریت، اورتوكلاز، اکتینولیت، و دولومیت در مقادیر فرعی فازهای کانیایی اصلی را همراهی می‌کنند (شکل‌های ۴ الف، ب، و پ).

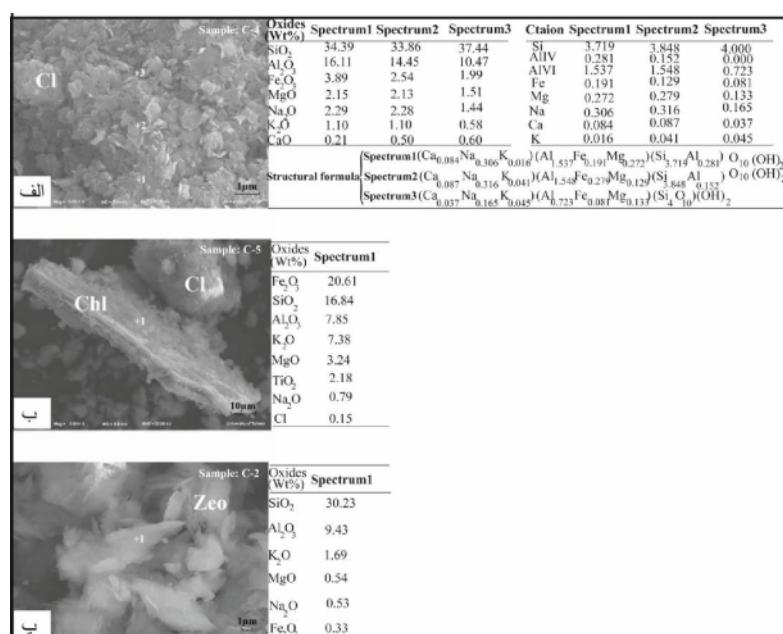
بررسی‌های کانی‌شناسی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی دلالت بر حضور ساخت لایه‌ای در رس‌ها (شکل ۵ الف)، وجود کلریت‌های تیغه‌ای (شکل ۵ ب)، و بلورهای زئولیت (شکل ۵ پ) در نمونه‌های مورد بررسی دارد. همچنین، بررسی SEM-EDS در ۳ نقطه متواالی در یک نمونه رس بنتونیتی، در

در محدوده بیدلیت- مونتموریلونیت- نانترونیت قرار می‌گیرند. استفاده از نمودار سه متغیره AlAl-MgAl-FeAl [۱۴] نشان می‌دهد که ذخیره رس بنتونیتی منطقه تشتاب ترکیبی در حد بیدلیت دارد (شکل ۷).

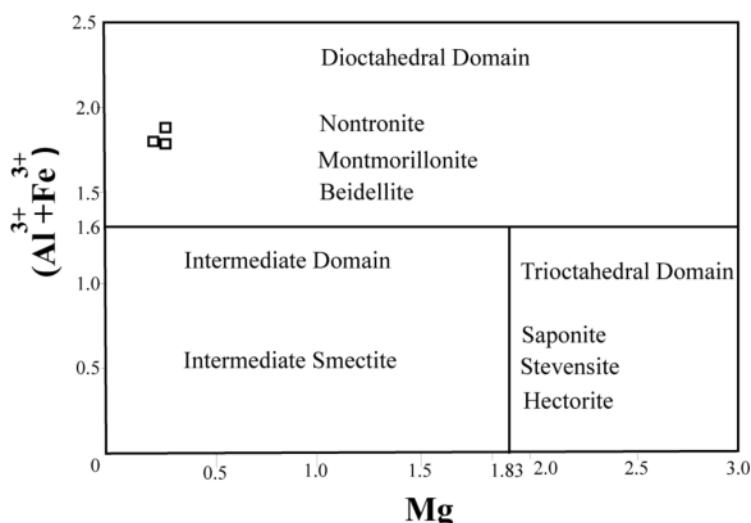
دو هشت‌وجهی از سه هشت‌وجهی استفاده می‌شود، نشان می‌دهد که نمونه‌های رس بنتونیتی تشتاب ترکیبی در حد اسمکتیت‌های دو هشت‌وجهی دارند و می‌توانند در شمار اسمکتیت‌های قابل انبساط قرار گیرند (شکل ۶). این نمودار آشکار می‌کند که ترکیب کانی‌شناسی رس‌های منطقه تشتاب



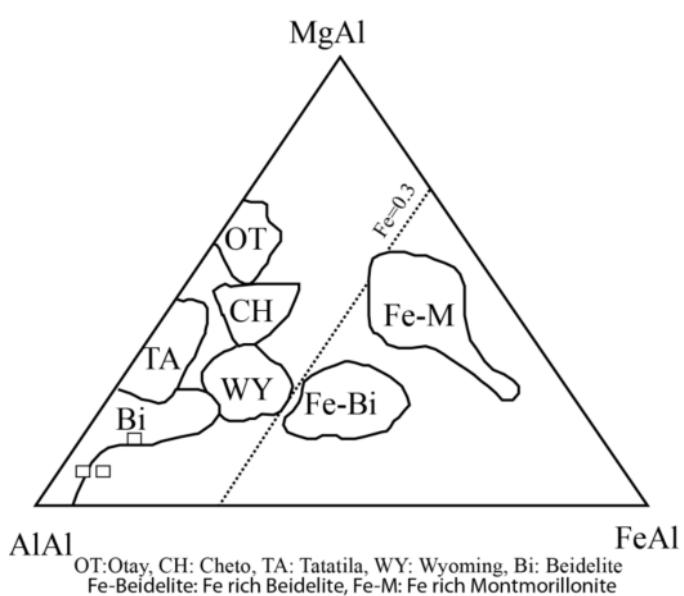
شکل ۴ گراف‌های پراش پرتو X (XRD) (در الف) نمونه C-1، (در ب) نمونه C-2 و (پ) نمونه C-3



شکل ۵ آنالیزهای SEM-EDS از رس‌ها. الف) ترکیب برخی از اکسیدهای اصلی در سه نقطه از اسمکتیت‌ها، ب) ترکیب برخی از اکسیدهای اصلی در یک نقطه از کلریت‌ها و (ث) ترکیب برخی از اکسیدهای اصلی در یک نقطه از زئولیت‌های تشتاب.



شکل ۶ نمودار تفکیک کانی‌های دوهشت وجهی و سه‌هشت‌وجهی خانواده اسماکتیت [۱۳] که بر اساس آن نمونه‌های مورد بررسی در محدوده اسماکتیت‌های سه‌هشت‌وجهی قرار می‌گیرند.



شکل ۷ موقعیت نمونه‌های رسی منطقه تشتاب در نمودار سه متغیره [۱۴] جهت تفکیک انواع رس‌ها بر اساس کاتیون‌های هشت‌وجهی.

نمودار دو متغیره Zr/Ti-Nb/Y [۱۶] (شکل ۸) چنین مشخص می‌شود که نمونه ایگنیمبریتی ترکیبی در حد آندزیت و رس‌های بنتونیتی ترکیبی در حد آندزیت، تراکی آندزیت، ریوداسیت، و داسیت دارند.

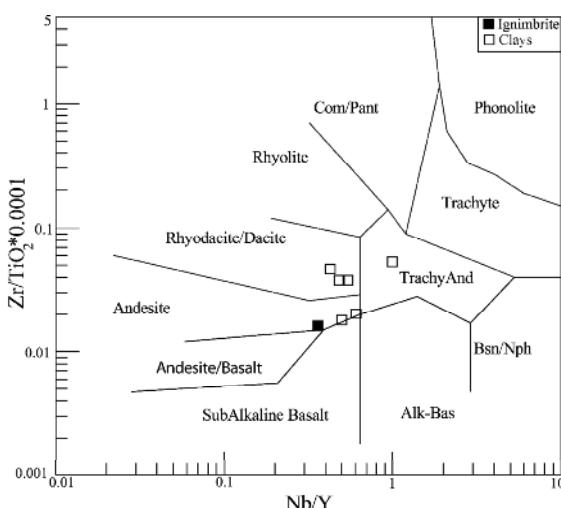
عوامل کنترل کننده رفتار عناصر در طی فرآیند تبدیل ایگنیمبریت به رس بنتونیتی در این پژوهش، با توجه به بازه نسبتاً شدید تغییرات عناصر کم تحرکی نظیر Al, Ti, Zr, Nb, Hf (جدول ۱)، استفاده از روش‌های محاسبات تغییرات جرم برای تعیین عوامل کنترل

ترکیب اولیه تجمعات رسی

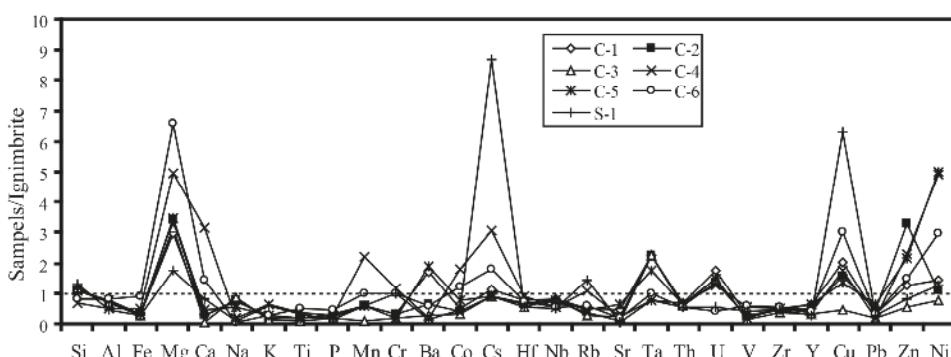
نمودارهای عناصر جزئی که برای تعیین ترکیب ماقمای مولد سنگ آذرین به کار می‌برند، می‌توانند برای تعیین خاستگاه و ترکیب سنگ‌های اولیه رس‌های بنتونیتی مورد استفاده قرار گیرند [۱۵]. استفاده انتخابی از عناصر کم تحرکی چون Nb, Zr, Y, و Ti در این قبیل نمودارها، خطای ناشی از اتلاف عنصری در طی دگرسانی سنگ‌های اولیه و تبدیل آنها به ذخایر بنتونیتی را به کمترین مقدار می‌رسانند. با ترسیم یافته‌های وابسته به نمونه‌های رس بنتونیتی و ایگنیمبریت‌ها در

Ba, Cr, Mn, Ca, Si, Mg, شستشو- تثبیت عناصری نظیر Zn, U, Ta, Rb, Cs, Co و تهی شدگی عناصری Y, Zr, V, Th, Sr, Nb, Hf, Na, P, Ti, K, Fe چون Al همراه بوده است (شکل ۹ و ۱۰).

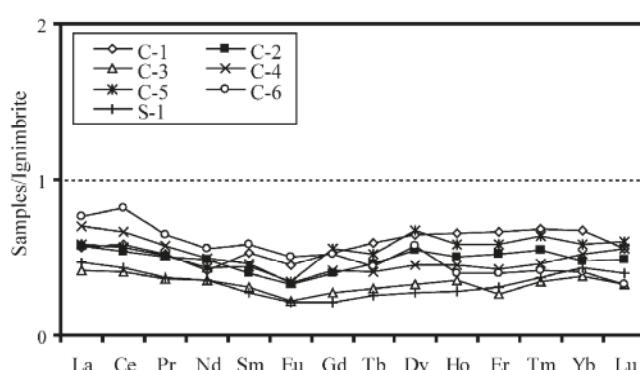
توزیع و تحرك عناصر در رس‌های بنتونیتی امکان‌پذیر نیست. بدین منظور، در این پژوهش از نسبت مقدار تمرکز عناصر در رس بنتونیتی نسبت به سنگ مولد ایگنیمبریتی استفاده شد. بر اساس نتایج بدست آمده، فرآیند دگرسانی (تبديل) ایگنیمبریت به رس بنتونیتی در منطقه تشتاب با غنی‌شدگی



شکل ۸ موقعیت ایگنیمبریت و نمونه‌های رس بنتونیتی تشتاب در نمودارهای دو متغیره Nb/Y - Zr/TiO_2 [۱۶]



شکل ۹ نمودار عنکبوتی عناصر اصلی، فرعی، و جزئی بهنگار شده به ایگنیمبریت در نمونه‌های رس بنتونیتی و نمونه سیلیسی شده.



شکل ۱۰ نمودار عنکبوتی عناصر نادر خاکی بهنگار شده به ایگنیمبریت در نمونه‌های رس بنتونیتی و نمونه سیلیسی شده.

شدگی لانتانیدها در نمونه‌های رس بنتونیتی و نمونه سیلیسی به نظر می‌رسد که پهنه سیلیسی موجود در بالای ذخیره در اثر شستشوی سیلیس حاصل از دگرسانی فلدسپارها و ترسیب آن در بالای سیستم ایجاد شده است (شکل ۹). در کل، به نظر می‌رسد که تغییرات شدید در میزان شستشو و غنی‌شدگی عناصر به ویژه عناصر اصلی و فرعی طی توسعه و تکامل ذخیره می‌تواند به اختلاف در میزان شدت دگرسانی مواد خاستگاه و تفاوت در میزان پایداری کانی‌های اولیه در برابر دگرسانی مربوط باشد.

عناصر تهی شده- غنی‌شده: تهی‌شدگی Si در برخی از نمونه‌های رس بنتونیتی نشان‌دهنده دگرسانی و تخریب فلدسپارها و در پی آن آزاد شدن سیلیس به درون محلول‌های مسؤول دگرسانی، و غنی‌شدگی آن در برخی از نمونه‌ها دلیلی بر حضور ریزگچه‌های سیلیسی در نمونه‌های مورد بررسی است. تهی‌شدگی Ca در برخی از نمونه‌ها به علت حلالیت بالای آن در محیط‌های دگرسانی و غنی‌شدگی آن ممکن است به دلیل قرارگیری آن در موقعیت‌های بین لایه‌ای رس‌ها و یا به واسطه تشکیل کانی کلسیت و دولومیت رخ داده باشد [۲۴]. تهی‌شدگی Mn از سیستم به شکسته شدن کانی‌های فرومیزین مربوط است. غنی‌شدگی Mn می‌تواند به واسطه حضور این عنصر در موقعیت‌های بین لایه‌ای در شبکه کانی مونتموریلونیت و یا جایگزینی آن به جای یون‌های Ca^{2+} حل شده صورت گرفته باشد [۲۱]. وجود دو روند کاهشی و افزایشی برای U طی تکوین و توسعه ذخیره اشاره ضمنی به تغییر مقدار پتانسیل اکسایش- کاهش محیط نهشت دارد. بررسی‌های انجام شده نشان داده است که توزیع عناصری نظری Cr، Co، و Ni در محیط‌های دگرسانی با تغییرات pH در ارتباط است. تمرکز این عناصر در سیستم‌های دگرسانی با افزایش pH روند فرونی به خود می‌گیرد [۲۵]. با توجه به روندهای کاهشی- افزایشی عناصر نامبرده که تغییرات و نوسانات pH محیط تشکیل ذخیره تشتبا ممکن به نظر می‌رسد. خروج عناصری نظری Ba، Cs، و Rb در برخی از نمونه‌های مورد بررسی نشان‌دهنده دگرسانی فلدسپارها توسط سیالات دگرسان کننده و غنی‌شدگی آنها به فرآیندهای جذب سطحی توسط کانی‌های رسی واپسی است. تهی‌شدگی و غنی‌شدگی Ta به ترتیب نشان دهنده pH پایین محلول‌های مسؤول دگرسانی و جذب سطحی این عنصر توسط کانی‌های

عناظ غنی‌شده: Mg تنها عنصر غنی‌شده در فرآیند تبدیل ایگنیمیریت‌ها به رس‌های بنتونیتی در منطقه تشتبا است. غنی‌شدگی این عنصر می‌تواند به ثبت آن توسط کانی اسمکتیت مربوط باشد [۱۷].

عناصر تهی شده: خروج عناصری نظری Al، Hf، Ti، و Nb، یک فرآیند غیرعادی در تکامل و توسعه رس‌های بنتونیتی محسوب می‌شود. این عناصر به طور معمول در فرآیندهای دگرسانی به صورت بی‌تحرک یا کم‌تحرک عمل می‌کنند [۱۸]. به نظر می‌رسد که عواملی نظری pH پایین سیالات مسؤول دگرسانی، نسبت‌های بالای آب به سنگ، فراوانی لیگاندهای کمپلکس‌ساز (CO_3^{2-} , F^- , PO_4^{3-} , Cl^- , و SO_4^{2-}) در سیالات گرمایی، و سیستم زهکشی مناسب نقش بسیار مهمی در شستشوی عناصر نامبرده در طی توسعه رس‌های بنتونیتی ایفا نموده‌اند [۱۹]. خروج V نیز می‌تواند به نوبه خود دلیلی بر پایین بودن pH سیالات مسؤول دگرسانی باشد، چرا که این عنصر در pH اسیدی تحرک بالایی دارد [۲۰]. نتایج بررسی‌های زمین‌شیمیایی نشان داده است که دگرسانی‌های گرمایی بالا سبب تحرک عناصر با قدرت میدان بالا می‌شوند و شرایط لازم برای خروج عناصری نظری Zr و Y از سیستم دگرسانی را فراهم می‌کنند. دگرسانی‌های گرمای پایین نیز باعث غنی‌شدگی عناصر یاد شده می‌شوند [۲۱]. با توجه به شستشوی این دو عنصر در طی فرآیند تبدیل ایگنیمیریت به رس بنتونیتی در منطقه تشتبا، می‌توان ادعا نمود که دمای بالای سیالات عامل دگرسانی یکی از عوامل اصلی کنترل کننده توزیع این دو عنصر در ذخیره مورد بررسی بوده است. تهی‌شدگی عناصری نظری K و Sr نشان دگرسانی فلدسپارهای ایگنیمیریت‌ها و آزاد شدن بخشی عناصر نام برده به درون محلول‌های دگرسان کننده است. شستشوی Na نیز می‌تواند به دگرسانی شیشه‌های آتشفشاری و کانی‌های پلازیوکلاز مربوط باشد. تهی‌شدگی P استدلال محکمی بر تخریب کانی‌های آپاتیت توسط سیالات دگرسان کننده است [۲۲].

بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که pH‌های پایین و بالا به ترتیب سبب تهی‌شدگی و غنی‌شدگی REE‌ها طی توسعه و تکامل سیستم‌های دگرسانی می‌شوند [۲۳]. با توجه به تهی‌شدگی REE‌ها می‌توان ادعا نمود که pH مهمترین عامل کنترل کننده توزیع لانتانیدها در طی توسعه ذخیره مورد بررسی بوده است. با وجود شباهت بسیار زیاد بین روند تهی-

قدردانی

نگارندگان از حمایتهای مالی معاونت پژوهشی و تحصیلات تکمیلی دانشگاه تبریز برخوردار بوده‌اند، لذا شایسته است نهایت سپاس و قدردانی خود را ابراز دارند. نگارندگان همچنین از نظرات و پیشنهادات ارزنده و سازنده داوران محترم مجله سپاسگزاری می‌نمایند.

مراجع

- [1] Calagari A. A., Abedini A., Fatahi S., "Mineralogical and geochemical of the Sangab bentonite deposit, Isfahan province, Iran", Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie, Abhandlungen 277 (2015) 125-139.
- [۲] ملک محمودی ف، خلیلی م، مکی زاده م، "مطالعات کانی شناسی و ژئوشیمیایی دگرسانی گرمابی و کانی‌زایی در کوه تشتاب خور (شمال شرق استان اصفهان)"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه اصفهان، (۱۳۸۹) ص ۱۰۸.
- [۳] نظری م، "کانی‌شناسی و ژنز آگات‌ها و ژئودهای شرق خور و رابطه آنها با تشکیل بنتونیت‌ها"، دومین همایش انجمن زمین‌شناسی ایران، (۱۳۷۴) ص ۴۸۷-۴۸۵.
- [۴] نوروزی ج، اسدی ه. و طباطبایی م، "بررسی آلتراسیون های سنگ‌های آذرین منطقه خور و بیابانک در ارتباط با پتانسیل یابی معدن بنتونیت با استفاده از داده‌های ماهواره‌ای ETM^+ و پی‌جوبی صحرایی"، پایان نامه کارشناسی، (۱۳۸۶) ص ۶۳.
- [5] Hints R., Kirsimäe K., Somelar P., Kallaste T., Kiipli T., "Multiphase Silurian bentonites in the Baltic Palaeobasin", Sedimentary Geology 209 (2008) 69-79.
- [6] Savage D., Walker C., Arthur R., Rochelle C., Odae C., Takase H., "Alteration of bentonite by hyperalkaline: A review of the role of secondary minerals", Physics and Chemistry of the Earth 32 (2007) 287-297.
- [۷] مهروری ر، نقره ئیان م، مکی زاده م، پورنقشبند ع، "بررسی کانی‌شناسی و ژئوشیمیایی کانسار بنتونیت مهرآباد (شرق اصفهان)"، مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران، سال نوزدهم، شماره ۱ (۱۳۹۰) ص ۳-۱۴.
- [۸] فتاحی ش، کلاگری ع، عابدینی ع، باقری ه، "کانی‌شناسی و زمین‌شیمی ذخیره بنتونیت تمیمان، جنوب باختر نایین، استان اصفهان"، مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران، سال بیست و سوم، شماره ۳ (۱۳۹۴) ص ۳۹۱-۴۰۲.

رسی است. تهی‌شدگی Cu و Zn به ترتیب اشاره ضمنی به دگرسانی فلدسپارها و کانی‌های فرومینیزین طی توسعه و تکامل ذخیره دارد. غنی‌شدگی این دو عنصر نیز در برخی از نمونه‌ها می‌تواند دلیلی بر ترکیب این دو عنصر در ساختار بلوری کانی‌های رسی باشد [۲۶].

برداشت

مهماًترین نتایج حاصل از بررسی کانی‌شناسی و زمین‌شیمی ذخیره رس بنتونیتی تشتاب (جنوب شرقی خور و بیابانک) عبارتند از:

- ۱- رس‌های بنتونیتی منطقه تشتاب از فازهای کانی‌ای اصلی مونتموریلوبونیت، ساپونیت، کوارتز، نانترونیت، بیدلیت، میکروکلین، آنورتیت، ایلیت، آلبیت، و کلسیت تشکیل شده‌اند که با کانی‌هایی نظیر ورمیکولیت، سانیدین، کلریت، اورتوکلаз، اکتینولیت، و دولومیت در مقادیر کمتر همراهی می‌شوند.
- ۲- نمونه‌های رس بنتونیتی تشتاب ترکیبی در حد اسمکتیت‌های دو هشت‌وجهی داشته و می‌تواند در رده اسمکتیت‌های قابل انبساط قرار گیرند.
- ۳- نتایج شیمی کانی نشان می‌دهد که رس‌های بنتونیتی منطقه تشتاب از نظر کانی‌شناسی ترکیبی در حد بیدلیت-مونتموریلوبونیت-نانترونیت دارند.
- ۴- عواملی نظیر pH پایین سیالات مسؤول دگرسانی، نسبت-های بالای آب به سنگ، فراوانی یون‌های کمپلکس ساز در سیالات گرمابی، و سیستم زهکشی مناسب نقش مهم و ارزنده‌ای در شیوه‌ی عناصر کم تحرکی نظیر Al، Ti، Hf، و Nb در فرایند تبدیل ایگنیمیریت‌ها به ذخیره بنتونیتی ایفا نموده‌اند.
- ۵- توزیع، تحرک و غنی‌شدگی عناصر اصلی، فرعی، جزئی، و خاکی نادر طی توسعه رس‌های بنتونیتی منطقه تشتاب تابعی از دمای بالای محلول‌های گرمابی، اختلاف در میزان شدت دگرسانی مواد خاستگاه، تفاوت در میزان پایداری کانی‌های اولیه در برابر دگرسانی، و تغییرات pH و محیط دگرسانی است.
- ۶- ترکیب در ساختار بلوری بیشترین نقش را در تمرکز و غنی‌شدگی Cu و Zn در ذخیره داشته است.
- ۷- غنی‌شدگی Mn در رس‌های بنتونیتی به واسطه حضور این عنصر در موقعیت‌های بین لایه‌ای در شبکه کانی‌های مونتموریلوبونیت و یا جایگزینی آن به جای یون‌های Ca^{2+} حل شده صورت گرفته است.

- [19] Fulignati P., Gioncada A., Sbrana A., "Rare-earth element (REE) behaviour 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.
- [20] Kadir S., Akbulut A., "Mineralogy, geochemistry and genesis of the Taşoluk kaolinite deposits in pre-Early Cambrian metamorphites and Neogene volcanites of Afyonkarahisar, Turkey", *Clay Minerals* 44 (2011) 89-112.
- [21] Salvi, S., Williams-Jones, A. E., "The role of hydrothermal processes in concentrating high-field strength elements in the strange Lake peralkaline complex, northeastern Canada", *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60 (1996) 1917-1932.
- [22] Zeilinski R. A., "The mobility of uranium and other elements during alteration of rhyolite ash to montmorillonite: a case study in the Troublesome formation, Colorado, U.S.A", *Chemical Geology* 35 (1982) 185-204.
- [23] Patino L. C., Velbel M. A., Price J. R., Wade, J. A., "Trace element mobility during spheroidal weathering of basalts and andesites in Hawaii and Guatemala", *Chemical Geology* 202 (2003) 343-364.
- [24] 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 (1988) 379-399.
- [25] Arslan M., Kadir S., Abdioglu E., Kolayli H., "Origin and formation of kaolin minerals in saprolite of Tertiary alkaline volcanic rocks, Eastern Pontides, NE Turkey", *Clay Minerals* 41 (2006) 597-617.
- [26] Vogt K., Kostner H.M., "Zur Mineralogie, Kristallchemie und Geochemie einiger Montmorillonite aus Bentoniten", *Clay Minerals* 13 (1978) 25-43.
- [9] Ghasemi A., Talbot C. J., "A new tectonic scenario for the Sanandaj- Sirjan zone (Iran)", *Journal of Asian Earth Sciences* 26 (2006) 683-693.
- [10] Technoexport Company., "Geology of the Khur. Geological Survey of Iran", 1:100000 Series (1984) Sheet 70058.
- [11] Kretz R., "Symbols for rock-forming minerals", *American Mineralogists* 68 (1983) 277-279.
- [12] Christidis G.E., "Validity of the structural formula method for layer charge determination of smectite: Are-evalution of published data", *Applied Clay Science* 42 (2008) 1-7.
- [13] Weaver C. E., Pollard L. D., "The Chemistry of Clay Minerals. Elsevier", Amsterdam, (1973) 213p.
- [14] Guven N., "Smectite in hydrous Phyllosilicates: Reviews in mineralogy", *Mineralogical Society of America* 19 (1988) 497-559.
- [15] Spears D.A., Kanaris-Sotirios R., Riley N., Krause P., "Namurian bentonites in the Pennine basin, UK-origin and magmatic affinities", *Sedimentology* 46 (1999) 385-401.
- [16] Winchester J. A., Floyd P. A., "Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements", *Chemical Geology* 20 (1977) 325-343.
- [17] Muchangos A. C., "The mobility of rare-earth and other elements in process of alteration of rhyolitic rocks to bentonite (Lebombo Volcanic Mountainous Chain, Mozambique)", *Journal of Geochemical Exploration* 88 (2006) 300-303.
- [18] Jiang N., Sun S., Chu X., Mizuta T., Ishiyama D., "Mobilization and enrichment of high-field strength elements during late- and post-magmatic processes in the Shuiquangou syenitic complex, Northern China", *Chemical Geology* 200 (2003) 117-128.