

مطالعه ژئوشیمیایی عناصر خاکی کمیاب (REE)

در کانسار بوکسیت جاجرم (شمال خاوری ایران)

نویسنده: دکتر داریوش اسماعیلی*، امیر اثنی عشری*، دکتر حسین رحیم پور بناب* و دکتر عباس امینی فضل**

Geochemical Study of Rare Earth Elements (REE) in Jajarm Bauxite Deposit (North East of Iran)

By: Dr. D. Esmaeily*, A. Asna Ashari*, Dr. H. Rahimpour Bonab*& Dr. A. Amini Fazl**

چکیده

کانسار بوکسیت جاجرم (شمال خاوری ایران) بزرگ‌ترین کانسار بوکسیت ایران است که به صورت چینه‌سان بین دو سازند الیکا و شمشک قرار گرفته است. این کانسار از پایین به بالا از چهار بخش کائولینیت پایینی، بوکسیت شیلی، بوکسیت سخت و کائولینیت بالایی تشکیل شده است. عناصر خاکی کمیاب (REE) بخش بوکسیت سخت و شیلی این کانسار با استفاده از نتایج ۲۲ تجزیه شیمیایی مورد بررسی قرار گرفته است. همبستگی بین عناصر خاکی کمیاب با سایر عناصر در این کانسار نشان می‌دهد که کانیهای رسی و همچنین کانیهای مانند Xenotime, Rhabdophane, Monazite, Florencite, Euxenite, Churchite, Anatase, Loparite میزبانان احتمالی این عناصر در بوکسیت سخت هستند. در بوکسیت جاجرم مقدار عناصر خاکی کمیاب به سمت فرودیواره کربناتی افزایش می‌یابد و از این لحاظ، این بوکسیت شبیه بوکسیت‌های کارستی است. افزایش تمرکز عناصر خاکی کمیاب در بخش زیرین نیمرخ برای تمامی عناصر خاکی کمیاب یکسان نیست و با توجه به مقدار پتانسیل یونی و همچنین همراهی آنها با کانیهای مختلف، میزان تمرکز هر یک از آنها نیز متغیر است به طوری که با افزایش پتانسیل یونی این عناصر، مقدار تمرکز آنها در بخش زیرین نهشته کاهش می‌یابد. عناصر HREE به دلیل همراهی با کانیهای مانند کانیهای رسی و زیرکن به مقدار مساوی از بخش بوکسیت سخت شسته شده و در بخش بوکسیت شیلی متمرکز شده‌اند. همچنین دو عنصر Ce و Eu به دلیل این که هر یک از آنها با دو ظرفیت متفاوت وارد ساختار کانیها می‌شوند بنابراین از نظر مقدار تمرکز در بخش زیرین نهشته و همچنین در نمودارهای بهنجار شده کندریتی رفتار متفاوتی را نسبت به روند تغییرات سایر عناصر خاکی کمیاب از خود نشان می‌دهند مقدار این تغییرات برای عنصر Ce مشخص‌تر است به گونه‌ای که این عنصر نسبت به دیگر عناصر LREE به مقدار بیشتری در بوکسیت سخت متمرکز شده و در نمودارهای بهنجار شده کندریتی دارای بی‌هنجاری مثبت می‌باشد در حالی که در بخش بوکسیت شیلی بی‌هنجاری منفی داشته و نسبت به دیگر عناصر LREE به مقدار کمتری در این بخش متمرکز شده است. تغییرات عنصر Eu نیز نسبت به Ce کمتر بوده و به بی‌هنجاری نسبتاً منفی در بخش بوکسیت سخت خلاصه می‌شود.

کلید واژه‌ها: بوکسیت، جاجرم، ژئوشیمی، عناصر خاکی کمیاب، کانیهای میزبان

Abstract

Jajarm bauxite deposit (north east of Iran) is the largest bauxite deposit in Iran which is located as a stratiform ore body between Elika and Shemshak formations. From the bottom to top of the profile, this deposit is consists of lower kaolinite, shaly and hard bauxite, and upper kaolinite, respectively. In this study rare earth elements of the hard and shaly bauxite sections of the deposit are investigated by use of the results of 22 chemical analyses. Correlation coefficient between rare earth Xenotime, elements and other elements demonstrate that clay minerals and also some minerals such as Churchite, Loparite, Rhabdophane, Monazite, Florencite, Anatase and Euxenite are the likelihood REE bearing minerals in Jajarm bauxite deposit. In Jajarm deposit toward the carbonate footwall of the profile the concentration of rare earth elements increases, thus from this point of view, this deposit is similar to karstic types. Increase of concentration of the REE at lower part of the profile is not same for all of the rare earth elements and it is as the result of the ionic potential of each of them and also it may be related to the type of the REE bearing minerals. So with increase of the ionic potential of the elements their concentration at lower part of the profile decreases. Due to the accompaniment of HREE with zircon and clay minerals, these elements have leached at the same amount from hard to shaly bauxite. As the result of the two different valences of Ce & Eu, these elements show different trends from other rare earth elements in chondrite normalized patterns and also as the concentration at lower part of the deposit. This anomalous manner is more obvious for Ce, so this element show positive anomaly and more enrichment in hard bauxite section in comparison with other LREE. In contrast with the hard bauxite, the negative anomaly and less

enrichment of Ce can be seen in shaly bauxite. The variation of Eu is less than Ce and it is almost limited to relative negative anomaly of Eu in hard bauxite section.

Keywords: Bauxite, Jajarm, Geochemistry, Rare Earth Elements, Host mineral

۱- مقدمه

به مجموعه‌ای از هیدروکسیدهای آلومینیم که از آنها بتوان در شرایط اقتصادی و مقرون به صرفه آلومینا (Al_2O_3) استحصال کرد، بوکسیت گفته می‌شود که البته اکسیدهای Fe و Ti نیز غالباً همراه این مجموعه می‌باشند. بوکسیتها نتیجه هوازگی سنگهای مختلف در آب و هوای حاره و یا شبه حاره هستند که در ریخت‌شناسی و زهکشی مناسب تشکیل می‌شوند.

اولین گام در شکل‌گیری بوکسیت، هوازگی فیزیکی کانیهای حاوی ترکیبهای آلومینیم است. در هوازگی شیمیایی که توأم می‌تواند عمل کند، کانیهای اولیه سنگ شروع به انحلال یا تجزیه کرده و باعث شکل‌گیری کانیهای جدید یا فازهای نامتبلور می‌شود که خود باعث تشکیل بوکسیت می‌شوند. وجود شرایط مساعد مانند شرایط آب و هوایی گرم و مرطوب، ترکیب کانی‌شناسی سنگ منشأ، پوشش گیاهی، شرایط pH و Eh و ریخت‌شناسی مناسب برای شکل‌گیری نهشته‌های بوکسیتی بسیار تعیین‌کننده و الزامی است. در حین دگرسانی و تبدیل سنگهای منشأ مختلف به بوکسیت، تغییر و تحولات شدیدی، بویژه در ارتباط با ترکیب کانی‌شناسی و شیمیایی سنگ منشأ به‌وقوع می‌پیوندد. عناصر و یا ترکیبهای مختلف در حین این تغییرات و دگرسانیها با توجه به خواص و تحرک شیمیایی، شرایط ژئوشیمیایی حاکم و پتانسیل یونی عناصر رفتارهای متفاوتی از خود نشان می‌دهند.

(Goldschmidt (1937) برای نخستین بار به توصیف و توضیح ژئوشیمیایی غنی‌شدگی و تهی‌شدگی عناصر طی فرایندهای هوازگی و لاتریتی شدن پرداخت. بر اساس این مطالعات، پتانسیل یونی (نسبت بار یونی به شعاع یونی یا نسبت Z/r) کنترل‌کننده میزان شستشوی عناصر طی این فرایندها است. از آنجا که عناصر با پتانسیل یونی ۳ تا ۹/۵ هیدروکسیدهایی با انحلال‌پذیری کم را تشکیل می‌دهند، لذا این عناصر طی فرایندهای هوازگی در سنگ مادر غنی می‌شوند. این در حالی است که عناصر با پتانسیل یونی کمتر از ۳، کاتیونهای انحلال‌پذیر ایجاد کرده و از سنگ مادر خارج می‌شوند. همچنین عناصری با پتانسیل یونی بالاتر از ۹/۵، آنیونهای با انحلال‌پذیری بالا را تشکیل می‌دهند (شکل ۱). چنین توصیفی برای رده‌بندی عناصر بر مبنای میزان تحرک آنها در نگاه اول منطقی به نظر می‌رسد، ولی باید به این مسئله نیز توجه کرد که علاوه بر پتانسیل یونی، عوامل دیگری همچون ترکیب کانی‌شناسی نیز در میزان تحرک عناصر مؤثر است.

کانسار بوکسیت جاجرم، بزرگ‌ترین کانسار دیاسپوری ایران است که کارخانه تولید آلومینا نیز در حوالی آن احداث شده است. با وجودی که به‌تازگی ژئوشیمی بوکسیتها و نیمرخهای هوازده بویژه ژئوشیمی عناصر کمیاب و پاراژن آنها در سطح جهانی مورد توجه جدی قرار گرفته است (به عنوان مثال Franceschelli et al., 1998; Hill et al., 2000 و Martinez Cortizas et al., 2003)، اما بیشتر مطالعات بر روی کانسار بوکسیت جاجرم، به مسائل اکتشافی و استخراجی اختصاص یافته و بررسی عناصر کمیاب و پاراژن کمتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. از جمله کارهای انجام شده در این زمینه می‌توان به ناصری (۱۳۸۲)، جعفرزاده (۱۳۷۹)، بحرآبادی (۱۳۷۷) و خیری (۱۳۶۶) اشاره کرد. همچنین رحیم پور بناب و همکاران (۱۳۸۴) نیز مطالعاتی در ارتباط با سنگ‌نگاری و زایش این کانسار داشته‌اند. در این پژوهش سعی شده است تا با استفاده از نتایج تجزیه‌های شیمیایی ۲۲ نمونه از بخشهای مختلف بوکسیت جاجرم، ژئوشیمی عناصر خاکی کمیاب این کانسار مورد بررسی قرار گیرد.

۲- موقعیت زمین‌شناسی و چینه‌شناسی

کانسار بوکسیت جاجرم در فاصله ۱۵ کیلومتری شمال خاوری جاجرم (شکل ۲) در استان خراسان و با مختصات جغرافیایی $37^{\circ} 3'$ تا $37^{\circ} 37'$ شمالی و $56^{\circ} 30'$ تا $56^{\circ} 36'$ خاوری در نقشه زمین‌شناسی سنخواست با مقیاس ۱:۱۰۰۰۰۰ (سهندي و سهيلي، ۱۹۹۹) واقع است. ناحیه مورد مطالعه در مرز بین حوضه‌های رسوبی-زمین‌ساختی البرز خاوری، کپه داغ و خاور ایران قرار گرفته و واحدهای مختلف سنگ‌شناسی آن در زمانهای مختلف متأثر از شرایط آب و هوایی و رسوب‌گذاری آنها بوده و مجموعه قابل توجهی از نهشته‌های رسوبی را در منطقه برجای گذاشته است. رخنمونهای سنگی متعلق به پالئوزویک و مزوزویک در محدوده کوه زو توسعه داشته و در منطقه جاجرم نهشته‌های سنزویک به‌صورت رسوبات تخریبی و تبخیری و بالاخره آذرین در قسمت جنوبی‌تر قابل مشاهده است. قدیمی‌ترین نهشته‌های موجود در منطقه جاجرم متعلق به دوین پیشین است (سازند پادها). در این منطقه، سازند شمشک با ناپیوستگی فرسایشی بر روی سازند الیکا قرار گرفته است و افق بوکسیت موردنظر با چهار بخش کائولینیت پایینی، بوکسیت شیلی، بوکسیت سخت و کائولینیت بالایی در بین این دو سازند تشکیل شده است (شکل ۳).

به موجب آن عناصر خاکی کمیاب به طور انتخابی حل شده و در بخش ژرف تر نیمرخ که یک محیط قلیایی است، رسوب می کنند. همچنین Maksimović & panto (1990) نیز چنین اظهار نموده اند که طی فرایند تشکیل بوکسیت های کارستی بسیاری از عناصر کمیاب از بالای نیمرخ شسته شده و در پایین نیمرخ و در بخش بالایی سنگ آهک فرود یواره جمع می شوند. در بوکسیت جاجرم نیز به نظر می رسد که عناصر خاکی کمیاب به همین ترتیب، تحت تأثیر شرایط اسیدی، از بوکسیت سخت شسته شده و در بخش بوکسیت شیلی که دارای شرایط قلیایی است، تجمع یافته اند. بنابراین بوکسیت های شیلی را می توان به عنوان بخش تفکیک شده ای از نهشته اولیه در نظر گرفت که به دلیل تجمع عناصر متحرک و همچنین شرایط قلیایی حاکم بر آن فرایند بوکسیتی شدن در آن پیشرفت کمی داشته و همین عامل، مانع از اقتصادی بودن آنها شده است. به علاوه MacLean et al. (1997) نیز معتقدند که بر اثر شستشوی برخی از عناصر متحرک از بخش بالایی نیمرخ های بوکسیت کارستی و ته نشین شدن آنها در بخش زیرین، کانیهای همچون ایلیت، کوارتز و یا سیلیس نامتبلور در این بخش ته نشین می شوند که خود عاملی بر کاهش عیار این نهشته ها در بخش زیرین است.

۴-۲- بررسی کانیهای میزبان احتمالی عناصر خاکی کمیاب

بررسی های انجام شده بر روی ضرایب همبستگی عناصر خاکی کمیاب با سایر عناصر نشان می دهد که در بوکسیت های شیلی رابطه مثبت مشخصی بین عناصر خاکی کمیاب و آلومینیم دیده نمی شود و حتی برخی از عناصر این گروه از قبیل Er, Ho, Dy, Tb, Gd, Eu با آلومینیم همبستگی منفی دارند (جدول ۴). بنابراین برخلاف بیشتر نهشته های رس دار مطالعه شده (برای مثال Balashov & Grin, 1967; Roaldset & Rosenquist, 1971 و Maksimovic, 1980) که در آنها کانیهای رسی حدود ۹۵-۲۰ درصد عناصر خاکی کمیاب را جذب کرده اند، در نهشته های بوکسیت شیلی منطقه جاجرم تجمع عناصر خاکی کمیاب با کانیهای رسی ارتباطی ندارند. از طرف دیگر همان طور که در جدول ۴ مشخص است، در این گروه از نهشته ها، عناصر خاکی کمیاب (بجز لانتان و سریم) همبستگی خوبی با عناصر Ni و Zn دارند و این مطلب نشان می دهد که کانیهایی که توزیع عناصر Ni و Zn را تحت کنترل دارند تا حدودی عناصر خاکی کمیاب را نیز در بر گرفته اند.

جدول ۵ نیز همبستگی عناصر خاکی کمیاب را با برخی از عناصر اصلی و فرعی در بخش بوکسیت سخت نشان می دهد. همان طور که ملاحظه می شود، در بخش بوکسیت سخت، عناصر LREE (La-Tb) رابطه مشخصی با Al ندارند ولی عناصر HREE (Dy-Lu) همبستگی کمی را با این عنصر نشان می دهند (به طور میانگین ۰/۴۸). بنابراین می توان گفت که در

این دو بخش با توجه به مقدار میانگین عناصر خاکی کمیاب در کندریتها که توسط Boynton (1984) ارائه شده است، نمودارهای بهنجار شده کندریتی رسم شد. شکل ۵ نمودار بهنجار شده کندریتی بوکسیت های سخت و شیلی جاجرم را نشان می دهد، با توجه به نمودارهای بهنجار سازی کندریتی این دو بخش مشخص می شود که در بخش بوکسیت سخت عنصر Ce دارای بی هنجاری مثبت بوده و این در حالی است که در بخش بوکسیت شیلی بی هنجاری این عنصر تقریباً منفی است. علت بی هنجاری مثبت Ce در بخش بوکسیت سخت احتمالاً حضور این عنصر به شکل کاتیون چهار ظرفیتی است. جدول ۳ نشان می دهد که با افزایش عدد اتمی عناصر خاکی کمیاب پتانسیل یونی آنها نیز افزایش می یابد. دو عنصر Ce و Eu به دلیل اینکه با دو ظرفیت متفاوت می توانند وارد ساختار کانیها شوند، بنابراین رفتار متفاوتی را نسبت به سایر عناصر از خود نشان می دهند، به طوری که عنصر Ce^{4+} نسبت به دیگر عناصر، دارای بیشترین پتانسیل یونی بوده و بنابراین با دیگر لانتانیدهای سبک متفاوت است (Ronov et al., 1967). از سوی دیگر از آنجا که با افزایش پتانسیل یونی، عناصر خاکی کمیاب به دلیل تحرک کمتر، تمایل بیشتری به تمرکز در نمونه ها دارند (Rollinson, 1993)، بنابراین عنصر Ce^{4+} نیز در این زمینه مستثنی نبوده و نسبت به دیگر لانتانیدها بیشتر متمرکز شده و بنابراین بی هنجاری مثبت شدیدی را در نمونه های بوکسیت سخت از خود نشان می دهد. همچنین شکل ۵ نیز گویای این مطلب است که عنصر Eu نیز تا حدودی دارای بی هنجاری منفی است. علت این مسئله را نیز می توان به حضور بخشی از Eu به شکل کاتیون دو ظرفیتی مربوط دانست که در چنین حالتی کمترین مقدار پتانسیل یونی را داشته و بنابراین نسبت به سایر عناصر خاکی کمیاب تحرک بالاتری دارد و به مقدار کمتری در نمونه ها متمرکز می شود (Puchelt & Emmerman, 1976). برخلاف بوکسیت های سخت که در آنها عنصر سریم بی هنجاری مثبتی را نشان می دهد، در نمودارهای کندریتی بخش بوکسیت شیلی بر عکس حالت فوق بی هنجاری سریم تا حدودی منفی است.

Zhuk-pochekutov et al. (1986) تفاوت های مهمی را در نسبت La/Y در انیدریت های نهشته های آهن دار Kacharskoe مشاهده کردند که در شرایط pH متفاوت تشکیل شده بودند. بر اساس مطالعات این محققان نسبت بسیار پایین La/Y (کمتر از ۱) نشان دهنده شرایط اسیدی و مقادیر بیشتر از ۱ بیانگر شرایط قلیایی است. در نهشته های جاجرم مقدار میانگین نسبت La/Y در بخش بوکسیت سخت معادل ۰/۸ و در بخش بوکسیت شیلی این نسبت معادل ۲/۳ است. بنابراین در بوکسیت های سخت احتمالاً شرایط اسیدی و در بوکسیت های شیلی شرایط قلیایی حاکم بوده است. به نظر Ronov et al. (1967)، نیز بخش بالایی نیمرخ های کارستی اسیدی بوده و

$\sum REE$ (۰/۶) نشان می‌دهد که برخی از کانیهای حاوی Nb و Ti مانند آناتاز نیز می‌توانند تا حدودی توزیع برخی از عناصر خاکی کمیاب را کنترل کنند. علاوه بر آناتاز دیگر اکسیدهای نیتانیم و نیویم مانند Loparite یا Euxenite که در ساختار آنها REE+Y جایگزین Ca می‌شوند (Vlasov, 1968; Mariano, 1989) نیز ممکن است در این سنگها وجود داشته باشند.

۵- بحث

بررسی پراکندگی عناصر خاکی کمیاب در دو بخش بوکسیت شیلی و بوکسیت سخت کانسار جاجرم نشان می‌دهد که همه این عناصر به صورت یکسان از بوکسیت سخت شسته نشده و در نتیجه میزان تمرکز آنها در بوکسیت شیلی نیز متفاوت است. در جدول ۶ نسبت تمرکز هر یک از عناصر خاکی کمیاب در بخش بوکسیت شیلی نسبت به بوکسیت سخت آورده شده است. همان‌طور که در این جدول مشخص است در منطقه جاجرم از La تا Lu با افزایش پتانسیل یونی، عناصر خاکی کمیاب به مقدار کمتری در بوکسیت شیلی متمرکز شده‌اند. بنابراین می‌توان گفت در این بوکسیت که به دلیل وجود سنگ بستر کربنات، تکامل فرایند بوکسیت‌زایی در شرایط کارستی انجام شده است، عناصر LREE به دلیل پتانسیل یونی کمتر، به مقدار بیشتری در بخش نزدیک به فرود یواره کربناتی متمرکز شده‌اند.

در جدول ۶ نیز همانند شکل ۵، عنصر Ce رفتار متفاوتی را نسبت به دیگر عناصر از خود نشان می‌دهد و علت آن نیز حضور این عنصر به صورت کاتیون ۴ ظرفیتی است که موجب می‌شود این عنصر به مقدار کمتری وارد محلول شده و نسبت به دیگر عناصر LREE به مقدار کمتری در بخش بوکسیت شیلی متمرکز شود. به همین دلیل در نمودار کندریتی بوکسیت شیلی بی‌هنجاری مثبت آن از بین رفته و تا حدودی به بی‌هنجاری منفی تبدیل می‌شود. اگر عنصر یوروپیم نیز به صورت کاتیون دو ظرفیتی در بخش بوکسیت سخت موجود باشد، باید انتظار آن را داشت که بی‌هنجاری منفی مشخصی را از خود نشان دهد و به دلیل پتانسیل یونی کمی که دارد به مقدار زیادی در بخش بوکسیت شیلی متمرکز شده و بی‌هنجاری منفی آن در این بخش از نیمرخ یعنی بوکسیت شیلی کم شده و یا به بی‌هنجاری مثبت تبدیل شود. همان‌طور که در نمودار کندریتی بخش بوکسیت سخت دیده می‌شود (شکل ۵)، Eu نیز به مقدار اندکی بی‌هنجاری منفی از خود نشان می‌دهد ولی در بخش بوکسیت شیلی این بی‌هنجاری تقریباً ناپدید می‌شود. علت این مسئله نیز آن است که احتمالاً تنها بخشی از Eu در بوکسیت سخت به صورت Eu^{2+} بوده و این عنصر بیشتر به صورت Eu^{3+} است.

بوکسیت‌های سخت منطقه جاجرم، عناصر HREE تا حدودی توسط کانیهای آلومینیم‌دار مانند کانیهای رسی کنترل می‌شوند، در حالی که ارتباط مشخصی بین کانیهای رسی و عناصر LREE وجود ندارد. از سوی دیگر، همه عناصر REE (بجز La) دارای همبستگی بالایی با عناصر Nb و TiO_2 بوده و در نتیجه کانیهایی که حاوی اکسیدهای عناصر Nb و Ti می‌باشند نیز تا حدودی تجمع عناصر خاکی کمیاب را در کنترل خود دارند. البته عناصر خاکی کمیاب با دو عنصر Zn و Sc نیز همبستگی خوبی نشان می‌دهند ولی از آنجا که مقدار این دو عنصر نسبت به Nb و Ti در بوکسیت سخت خیلی کمتر است در نتیجه نقش آنها نیز کم‌رنگ‌تر جلوه می‌کند.

همچنین عناصری مانند Mg، P، Ba، Ni، Ga دارای همبستگی خوبی با چهار عنصر Nb، Ti، Sc، Zn هستند و در نتیجه ترکیبهای مربوط به این چهار عنصر، علاوه بر عناصر REE می‌توانند توزیع عناصر فوق را نیز تا حدودی کنترل کنند.

در بخش بوکسیت سخت همبستگی نسبتاً خوبی بین عناصر خاکی کمیاب و P_2O_5 وجود دارد (۰/۴۸)، این مطلب نشان می‌دهد که عناصر خاکی کمیاب تا حدودی توسط کانیهای فسفات کنترل می‌شوند. همچنین بررسیهای انجام شده بر روی کانیهای اصلی حاوی لاتانیدها و ضراب همبستگی بین عناصر اصلی تشکیل دهنده این کانیها نشان می‌دهد که عناصر خاکی کمیاب در بخش بوکسیت سخت دارای همبستگی بالایی با Y، P_2O_5 و تا حدودی Al (برای عناصر HREE) هستند. بنابراین کانیهای florencite, monazite, xenotime, rhabdophane, churchite از جمله کانیهایی هستند که از میان کانیهای حاوی REE می‌توان احتمال بیشتری برای حضور آنها در بخش بوکسیت سخت را در نظر گرفت. این مطلب با نتایج مطالعات (Tounton et al., 2000) نیز سازگار است. آنها نشان داده‌اند که در نیمرخهای هوازده تمرکز لاتانیدها می‌تواند در کنترل فسفاتهای ثانویه همچون Rhabdophane و Florencite باشند. همچنین (Mariano, 1989) نشان داد که زنونیم از کانیهای نسبتاً فراوان در سنگهای سیلیسی تخریبی به شمار می‌آید.

طی هوازگی سنگهای آذرین مقادیر نسبتاً زیادی از اکسیدهای Ti و Nb در نتیجه تجزیه کانیهای میزبان مانند بیوتیت، هورنبلند و ... تشکیل می‌شوند. بنابراین، عناصر نامتحرکی همچون REE, Y, Nb, Ti که آزاد شده‌اند، ممکن است کانیهایی را تشکیل دهند که اگر دانه‌ریز بوده و به صورت بلورهای چندبلورین در بخش غیررسی رسوبات دانه‌ای موجود باشند، باید در شرایط هوازگی لاتسیریتی پایدار باقی مانده باشند (Gonzales Lopez et al., 2004). در بوکسیت‌های سخت کانسار جاجرم، همبستگی خوب میان Ti و Nb (۰/۹۹) و همچنین Ti و

شسته شده و در بخش زیرین آن یعنی نزدیک به فرودیواره کربناتی متمرکز می‌شوند. میزان شستشوی این عناصر با پتانسیل یونی آنها رابطه عکس دارد، به طوری که با افزایش پتانسیل یونی از مقدار آنها کاسته می‌شود. به علاوه به نظر می‌رسد نوع کانیهای میزبان این عناصر نیز بر میزان شستشوی آنها مؤثر بوده است؛

۲- با توجه به بررسیهای انجام شده بر روی ضرایب همبستگی بین عناصر خاکی کمیاب با دیگر عناصر مشخص شد که علاوه بر کانیهای رسی که در بخش بوکسیت سخت (برخلاف بوکسیت شیلی) تا حدودی عناصر HREE را دربر گرفته اند کانیهای Anatase, Loparite, Churchite, Monazite, Florencite, Rhabdophane و Xenotime دارای احتمال بیشتری به عنوان میزبانان احتمالی عناصر خاکی کمیاب در این کانسار می باشند؛

۳- دو عنصر Ce و Eu به دلیل اینکه با دو ظرفیت متفاوت وارد ساختار کانیها می‌شوند، بنابراین می‌توانند در نمودارهای بهنجار شده کندریتی بی‌هنجاریهایی را نسبت به دیگر عناصر از خود نشان دهند. این بی‌هنجاریها برای عنصر Ce مشخص تر بوده و به صورت بی‌هنجاری مثبت در بوکسیت سخت و بی‌هنجاری منفی در بوکسیت شیلی ظاهر شده است.

تقدیر و تشکر

انجام این مطالعه با استفاده از برخی امکانات دانشکده زمین شناسی دانشگاه تهران صورت گرفته است که نویسندگان کمال تشکر را دارند. همچنین شرکت آلومینا و معدن بوکسیت جاجرم بویژه آقایان مهندس رضانی و مهندس اشرفی، امکانات، بودجه و کمکهای مختلفی را در اختیار نویسندگان قرار دادند و بدون آن انجام این پروژه امکان پذیر نبود که بدینوسیله قدردانی می‌شود.

بی‌هنجاری Ce با فرایندهای هوازگی مرتبط بوده و به طور کامل با نتایج حاصل از محیطهای رسی سازگار می باشد (Steinberg & Courtoise, 1976). عدم تحرک عنصر Ce در شکل Ce^{4+} رخ می‌دهد که به شکل نمونه‌های تکپار (مونومریک) و یا به صورت سپارهای (پلیمر) هیدروکسیدی توسط کائولینیت جذب سطحی می‌شوند (Roadset, 1973; Decarreau et al., 1979; Laufer et al., 1984). بنابراین در بوکسیت‌های سخت جاجرم نیز با توجه به حضور کائولینیت احتمالاً این کانی میزبان اصلی عنصر Ce است.

اگر بار دیگر به جدول ۶ دقت کنیم، متوجه می‌شویم که عناصر Er و Tm, Yb, Lu که متعلق به گروه HREE می‌باشند، کم‌و بیش به مقدار یکسانی در بخش بوکسیت شیلی متمرکز شده‌اند. از سوی دیگر، همبستگی خوبی بین عناصر HREE و عناصر Sn, Zn, Cr, Zr و Al در بوکسیت سخت مشاهده می‌شود در صورتی که بین این عناصر و عناصر LREE رابطه مشخصی وجود ندارد. در نتیجه عناصر HREE به گمان بیشتر به همراه کانیهای هستند که دارای عناصر Sn, Zn, Cr, Zr و Al می‌باشند (مانند کانیهای رسی و زیرکن). به این ترتیب، همراهی این عناصر با کانیهای مانند کانیهای رسی و زیرکن می‌تواند عاملی برای شستشوی یکسان آنها از بخش بوکسیت سخت و تجمع آنها در بخش بوکسیت شیلی باشد. بنابراین، علاوه بر پتانسیل یونی عناصر خاکی کمیاب، کانیهای میزبان این عناصر نیز می‌تواند عاملی مؤثر در میزان شستشوی آنها باشد.

۵- نتیجه گیری

بررسیهای انجام شده در این پژوهش نشان می‌دهد که:

۱- در بوکسیت منطقه جاجرم عناصر خاکی کمیاب از سمت بالای نیمرخ

جدول ۱- نتایج تجزیه شیمیایی در دو بخش بوکسیت شیلی (A) و بوکسیت سخت (B). خطوط تیره به معنی عدم دقت دستگاه در تعیین میزان عناصر موجود

A

SAMPLE	SiO2	Al2O3	MgO	TiO2	P2O5	Ba	Y	Sc	Zr	Cr	Ni	Zn	Ga	Nb	Sn	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
A036	29.42	36.12	0.60	2.831	0.10	35	21	42	417	155	178	63	58	104	5	225	1080	44	173	35	9	23	3	13	2	7	1	7	1
A006	30.49	29.68	0.17	3.535	0.19	102	83	40	511	108	112	0	39	102	5	183	180	34	97	17	5	16	2	13	3	8	1	7	1
A010	26.10	26.50	0.34	2.557	0.08	40	89	42	417	141	147	78	29	93	5	84	152	24	141	46	15	47	6	27	4	10	1	8	1
A013	17.78	32.98	0.09	3.739	0.16	57	42	57	474	96	78	-	50	117	6	191	443	36	95	16	4	11	2	11	2	7	1	7	1
A015	27.72	37.98	0.10	3.838	0.12	56	22	39	532	129	69	39	35	130	6	234	332	26	56	7	2	5	1	5	1	3	1	3	-
A017	28.25	33.18	0.15	4.199	0.14	66	108	50	570	156	118	124	42	140	6	268	353	58	221	45	12	40	5	23	4	11	1	9	1
A019	24.98	37.59	0.13	3.695	0.14	63	57	45	572	139	119	-	48	126	6	106	215	27	112	23	5	16	3	14	3	8	1	8	1
A022	24.41	42.50	0.26	3.931	0.13	148	60	43	546	149	154	66	45	118	6	129	192	40	154	29	7	24	4	20	3	10	2	10	2
A026	31.40	38.62	0.26	4.501	0.08	32	22	38	607	176	30	36	44	132	6	25	279	7	26	5	1	4	1	3	1	2	-	2	-
A029	24.38	29.33	0.11	3.078	0.07	32	83	35	488	202	114	-	42	113	5	95	215	26	109	25	7	23	4	19	4	11	2	10	2
A031	35.33	29.58	0.29	3.418	0.17	173	65	31	476	132	134	39	31	99	6	107	189	30	139	29	7	23	3	14	2	7	1	7	1

B

SAMPLE	SiO2	Al2O3	MgO	TiO2	P2O5	Ba	Y	Sc	Zr	Cr	Ni	Zn	Ga	Nb	Sn	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
A003	11.22	49.22	0.45	5.479	0.05	21	53	34	809	256	71	82	61	155	9	13	89	3	12	3	1	4	1	5	1	3	-	3	-
A007	9.84	42.43	0.53	5.540	0.10	2256	41	58	792	240	87	62	62	156	8	26	173	6	21	5	2	5	1	5	1	3	-	3	-
A011	29.00	33.65	0.10	3.661	0.03	9	16	38	527	198	42	-	41	111	6	23	108	4	12	2	1	2	-	2	1	2	-	2	-
A014	6.93	56.47	0.27	7.136	0.08	333	49	46	1020	287	125	115	68	181	9	21	115	4	19	6	2	7	1	9	2	5	1	5	-
A016	4.31	47.07	0.14	5.267	0.15	57	19	31	771	256	-	44	52	155	8	8	209	2	8	2	1	2	-	2	1	2	-	2	-
A018	6.31	49.62	0.27	6.355	0.14	110	54	50	894	280	35	114	68	175	8	19	219	8	37	9	2	8	1	7	1	4	1	3	-
A020	28.23	39.80	0.18	4.286	0.02	30	35	45	643	210	81	-	41	134	7	18	36	4	18	5	1	5	1	6	1	3	-	3	-
A023	17.50	37.43	0.86	5.795	0.10	134	56	46	749	193	94	57	49	163	7	128	288	24	84	15	4	15	2	13	2	7	1	6	1
A027	19.28	35.85	0.98	4.486	0.08	86	28	38	620	189	69	60	49	140	7	26	152	6	25	7	2	7	1	5	1	3	-	2	-
A030	41.75	36.35	0.16	4.193	0.01	22	17	30	609	182	-	-	28	109	6	4	55	1	4	1	-	2	-	2	-	1	-	1	-
A032 (1)	5.78	43.52	0.36	5.251	0.06	2666	23	48	691	232	-	33	51	154	7	23	183	6	22	6	2	5	1	5	1	3	-	3	-

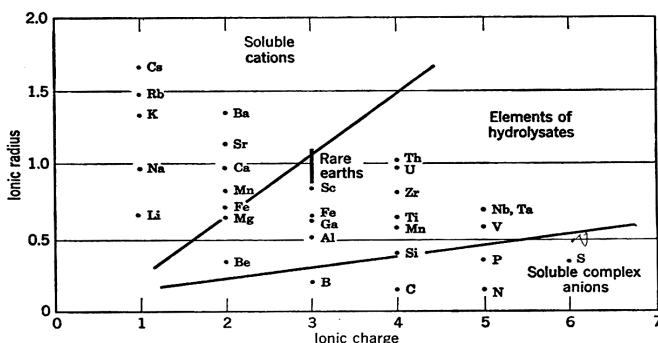
جدول ۴- ضرایب همبستگی رتبه‌ای اسپیرمن (Spearman's rank correlation coefficient) میان عناصر خاکی کمیاب و سه عنصر Zn, Al و Ni در بخش بوکسیت شیلی. ضرایب بزرگ‌تر یا مساوی ۰/۴ و کوچک‌تر یا مساوی ۰/۴- ضخیم‌تر نشان داده شده‌اند.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Al	0.20	0.37	0.11	0.14-	0.38-	0.38-	0.40-	0.44-	0.45-	0.54-	0.40-	0.21-	0.16-	0.06-
Zn	0.38	0.15	0.45	0.79	0.81	0.81	0.75	0.75	0.67	0.54	0.42	0.42	0.49	0.45
Ni	0.03	0.20-	0.45	0.86	0.85	0.85	0.75	0.73	0.63	0.44	0.40	0.50	0.64	0.65

جدول ۵- ضرایب همبستگی رتبه‌ای اسپیرمن (Spearman's rank correlation coefficient) میان عناصر خاکی کمیاب و برخی از عناصر اصلی و فرعی در بخش بوکسیت سخت. برای تمایز بهتر این ضرایب، اعداد کوچک‌تر از ۰/۴ با قلم ریزتر، اعداد بزرگ‌تر از ۰/۴ و کوچک‌تر از ۰/۶ به صورت ایتالیک و ضرایب بزرگ‌تر از ۰/۶، پررنگ‌تر نشان داده شده‌اند.

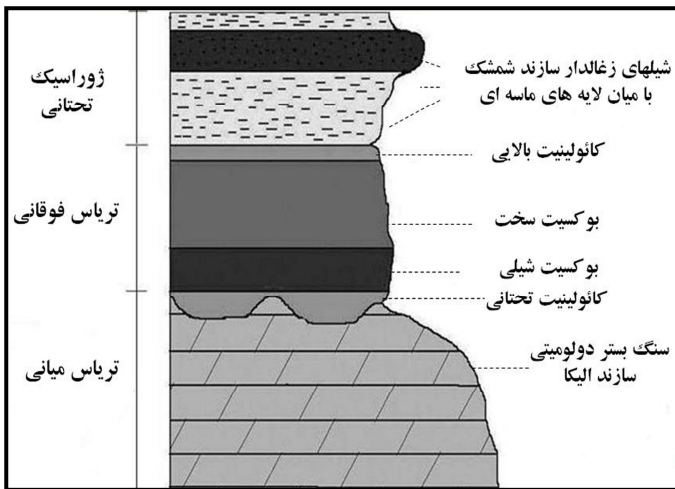
	Al2O3	TiO2	P2O5	Y	Sc	Zn	Nb
La	-0.26	0.26	0.34	0.33	0.71	0.25	0.32
Ce	0.25	<i>0.58</i>	0.86	<i>0.40</i>	<i>0.49</i>	0.38	0.60
Pr	0.00	<i>0.51</i>	<i>0.53</i>	0.60	0.79	<i>0.47</i>	<i>0.55</i>
Nd	0.05	<i>0.50</i>	<i>0.48</i>	0.62	0.78	<i>0.43</i>	<i>0.53</i>
Sm	0.20	0.64	<i>0.49</i>	0.74	0.73	<i>0.58</i>	0.65
Eu	0.34	0.77	0.60	0.81	0.75	0.67	0.78
Gd	0.31	0.71	<i>0.51</i>	0.82	0.67	0.61	0.72
Tb	0.28	0.68	<i>0.40</i>	0.82	0.63	0.60	0.66
Dy	<i>0.42</i>	0.77	<i>0.43</i>	0.88	0.63	0.64	0.76
Ho	<i>0.46</i>	0.79	<i>0.42</i>	0.91	0.65	0.66	0.80
Er	<i>0.46</i>	0.79	<i>0.42</i>	0.91	0.65	0.66	0.80
Tm	<i>0.51</i>	0.80	<i>0.40</i>	0.90	0.68	0.63	0.81
Yb	<i>0.51</i>	0.80	<i>0.40</i>	0.90	0.68	0.63	0.81
Lu	<i>0.49</i>	0.78	<i>0.41</i>	0.85	0.74	<i>0.59</i>	0.79

جدول ۶- میزان افزایش تمرکز عناصر خاکی کمیاب در بخش بوکسیت شیلی



شکل ۱- رابطه پتانسیل یونی و انحلال پذیری عناصر (میسون و مور، ۱۹۸۸)

عناصر خاکی کمیاب	تمرکز در بوکسیت سخت / تمرکز در بوکسیت شیلی
La	5.05
Ce	1.72
Pr	5.03
Nd	4.83
Sm	4.37
Eu	4.09
Gd	3.62
Tb	3.15
Dy	2.70
Ho	2.47
Er	2.41
Tm	2.39
Yb	2.42
Lu	2.40



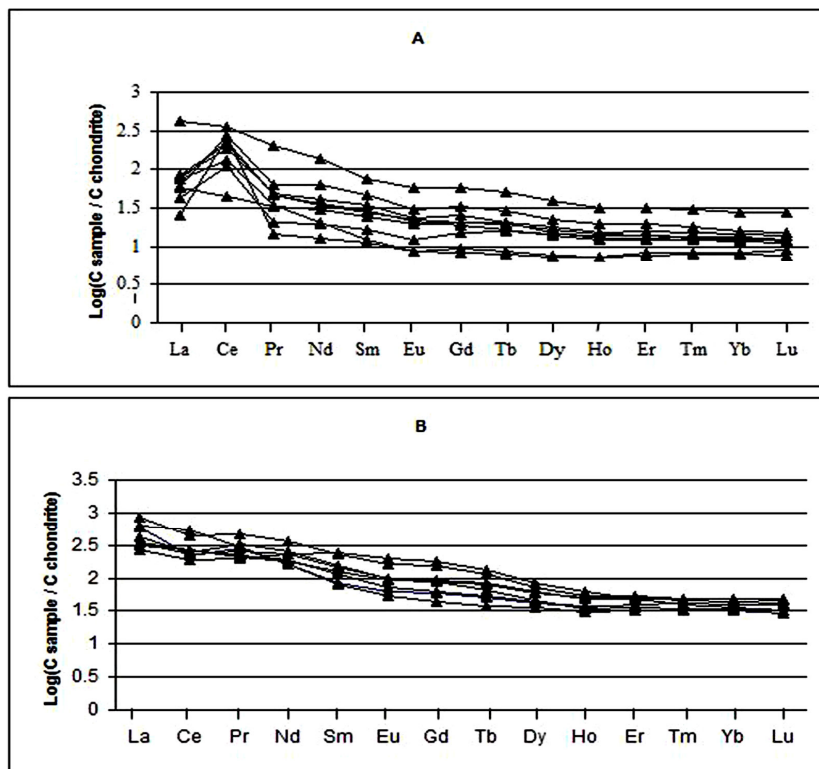
شکل ۳- ستون چینه‌شناسی منطقه



شکل ۲- موقعیت شهرستان جاجرم در نقشه جغرافیایی شمال خاوری ایران. در این نقشه خطوط سرخ موقعیت راهها، خط چینهای سیاه شبکه راه آهن و خط نقطه‌های سبز رنگ نیز مرز استانها را نشان می‌دهند.



شکل ۴- نمایی از معدن بوکسیت جاجرم، سنگ بستر دولومیتی الیکا به رنگ روشن و بوکسیت به رنگ سرخ دیده می‌شود.



شکل ۵- نمودار بهنجار شده کاندیتی مربوط به بوکسیت‌های سخت و شیلی. محور قائم نشان‌دهنده لگاریتم غلظت عناصر REE در نمونه‌ها نسبت به مقدار آنها در نمونه کاندیتی است. داده‌های مربوط به کاندیت از Boynton (1984) اقتباس شده است. نمودار A مربوط به بوکسیت سخت و نمودار B مربوط به بوکسیت شیلی است.

کتابنگاری

بحرآبادی، ج.، ۱۳۷۷- طراحی و تحلیل پایداری شیب در معدن بوکسیت جاجرم بلوک ۷ گل بینی. پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده فنی دانشگاه تهران، ۱۱۳ صفحه.

جعفرزاده، ر.، ۱۳۷۹- بررسی کانی‌شناسی ژئوشیمی و ژنز کانسار بوکسیت جاجرم. پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده علوم دانشگاه شیراز. خیری، ف.، ۱۳۶۶- "بررسی تغییرات کانی‌شناسی بوکسیت و نحوه تشکیل آن در زون B بلوک گل بینی منطقه جاجرم". پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده علوم دانشگاه تهران، ۱۱۲ صفحه.

رحیم پور بناب، ح.، اسماعیلی، د.، ۱۳۸۴- کانی‌شناسی، پتروگرافی و ژنز کانسار بوکسیت جاجرم، مجله علوم دانشگاه تهران (زیر چاپ).
ناصری، م.، ۱۳۸۲- بررسی ژئوشیمی کانسار بوکسیت جاجرم با نگرشی بر قابلیت‌ها و محدودیت‌ها در کاربرد صنعتی. پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده علوم دانشگاه فردوسی مشهد، ۱۲۶ صفحه.

References

- Balashov, Yu.A. & Grin, J.P., 1969- About the stock of mobile rare-earth elements in sedimentary rocks. *Geokhimiya*, 7:807-816 (in Russian).
- Boynton, w.v., 1984- Geochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. In: Henderson P.(ed.), *Rare earth element geochemistry* Elsevier, pp. 63-114.
- Decarreau, A., Courtois, C. & Steinberg, M., 1979- comportement des elements de la première série de transition et des lanthanides dans les alterations naturelles et expérimentales. Pubi. ERA n°765 du CNRS: 29-34.

- Franceschelli, M., Puxeddu, M., Memmi, I., 1998- Li, B-rich Rhaetian metabauxite, Tuscany, Italy: reworking of older bauxites and igneous rocks. *Chemical geology*, 144. 221-242.
- Goldschmidt, V.M., 1937- The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. *J.chem. Soc.* **139** 655-675.
- Gonzalez Lopez, J.M., Bauluz, B., Fernandez-Nieto, C., Olite, A.Y., 2004- Factors controlling the trace- element distribution in fine grained rocks: the Albian kaolinite- rich deposits of the Oliete Basin (NE Spain). *Chemical geology*, (article in press).
- Hill, I.G., Worden, R.H., Meighan, I.G., 2000- Geochemical evolution of a paleolaterite: the Interbasaltic Formation, Northern Ireland. *Chemical geology*, 166. 65-84.
- Laufer, F., Yariv, S. & Steinberg, M., 1984- The adsorption of quadrivalent Cerium by kaolinite. *Clay Min.*, 19 : 137-149.
- MacLean, W.H., Bonavia, F.F., Sanna, G., 1997- Argillite debris converted to bauxite during karst weathering: evidence from immobile element geochemistry at the Olmedo Deposit, Sardinia. *Mineralium Deposita* 32: 607±616.
- Maksimovic^a and Pantó^b, 1990- Contribution to the geochemistry of the rare earth elements in the karst-bauxite deposits of Yugoslavia and Greece. *Geoderma*, 51. 93-109.
- Maksimovic, Z., 1980- The origin of yttrium and lanthanides in karstic bauxites of the Grebnik Mountain, Yugoslavia. *Bull. Acad. Serb. Sci. Arts*, 20: 1-6.
- Mariano, A.N., 1989- Economic geology of rare earth minerals. In: Lipin, B.R., McKay, G.A. (Eds.) , *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*, Min. Soc. Am., Rev. Mineral., vol. 21, pp. 309– 336.
- Martinez Cortizas, A., Garcia-Rodeja Gayoso, E., Nóvoa Muñoz, J.C., Pontevedra Pombal, X., Buurman, P., Terribile, F., 2003- Distribution of some selected major and trace elements in four Italian soils developed from the deposits of the Gauro and Vico volcanoes. *Geoderma*, 117. 215-224.
- Moore, C.M., 1979- Rare earth elements and yttrium. *Miner. Commod. Profile. U.S., Bur. Mines*, 16.
- Puchelt, H. and Emmermann, R., 1976- Bearing of rare earth patterns of appetites from igneous and metamorphic rocks. *Earth planet. Sci. Lett.*, 31:279-286.
- Roaldset, E. and Rosenqvist, I.Th., 1971- Adsorbed rare earth elements as a clue to the origin of some glacial clays. *Bull. Group Franc. Argiles*, 23: 191-194.
- Roaldset, E., 1973- Rare earth elements in Quaternary clays of the Numedal area, southern Norway. *Lithos*, 6:349-372.
- Rollinson, H.R., 1993- Using geochemical data: Evaluation, Presentation, Interpretation. Longman, p. 352.
- Ronov, A.B., Balashov, Yu. A. & Migdisov, A.A., 1967- Geochemistry of the rare earth in the sedimentary cycle. *Geochem. Int.*, 4: 1-17.
- Steinberg, M. Cours, C., 1976- Le comportement des terres rares au cours de l'altération et ses conséquences. *Bull. Soc. Géol. France*, 7, XVIII, n°1: 13-20.
- Taunton, A.E., Welch, S.A., Banfield, J.F., 2000- Microbial controls on phosphate and lanthanide distributions during granite weathering and soil formation. *Chem. Geol.* 169, 371– 382.
- Vlasov, K.A., 1968- *Geochemistry and Mineralogy of Rare Elements and Genetic Types of Their Deposits, Genetic Types of Rare-element Deposits vol. III. Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem*, p. 916.
- Zhuk-Pochekutov, K.A., Serdobova, L.I., Kataeva, Z.T., Andreeva, I.P., Ryabova, T.V. & Logunova, E.V., 1986- Rare earth elements in anhydrites from Kacharskoe iron-ore deposits. *Geochemistry (USSR)*, 5:630-635.

*دانشکده زمین شناسی، پردیس علوم دانشگاه تهران

**شرکت آلومینای ایران

* School of Geology, University College of Sciences, Tehran University

**Iranian Alumina Company