

مطالعات کانی‌شناسی نورماتیو و ژئوشیمی عناصر کمیاب خاکی افق بازماندی پرمین در شمال خاور ملکان، استان آذربایجان شرقی

علی عابدینی^۱ و علی اصغر کلاگری^۲

گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران.

گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

تاریخ دریافت: ۱۳۸۸/۰۴/۲۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۸/۰۹/۰۳

چکیده

یک افق بازماندی پرمین در ۳۰ کیلومتری شمال خاور ملکان واقع شده که به شکل لایه‌چینه‌سان درون سنگ‌های کربناتی روته گسترش یافته است. از نظر کانی‌شناسی، این افق شامل کانی‌های بوهمیت، دیاپور، هماتیت، کائولینیت، روتبیل، آناتاز، مونت‌موریلوبنیت، مسکوویت و کلریت است. محاسبات مقادیر نورماتیو کانی‌ها در نیمرخ انتخابی نشان می‌دهد که این افق شامل پنج رخساره سنگی است که از پایین به بالا عبارتند از: فریت کائولینیتی، کائولن فریتی، بوکسیت فریتی، کائولن و کائولن بوکسیتی. بر اساس یافته‌های به دست آمده به نظر می‌رسد که پراکندگی REEs در نیمرخ مورد مطالعه در کنترل همچون تغییر در Eh می‌باشد. محیط ناشی از تخریب مواد آلی، افزایش pH محلول‌های هوازده کننده توسط سنگ‌های ستر کربناتی، فرایندهای روبش و تثبیت و نوسانات سطح آب‌های زیرزمینی بوده باشد. شواهد ژئوشیمیابی بیشتر دلالت بر این دارند که در نیمرخ مورد مطالعه، تمرکز LREEs توسط مسکوویت، اکسیدهای منگنز و فسفات‌های ثانویه (مونازیت، گورسکیت و رابدوфан) و HREEs توسط روتبیل، آناتاز و زیرکن صورت گرفته است.

کلیدواژه‌های ملکان، ژئوشیمی REE، رخساره سنگی، افق بازماندی.

E-mail: a.abedini@urmia.ac.ir

*نویسنده مسئول: علی عابدینی

۱- مقدمه

وقوه رسوبی‌گذاری در مقطع زمانی پرمین در ۳۰ کیلومتری شمال خاور ملکان واقع در استان آذربایجان شرقی (شکل ۱-a)، بهدلیل حضور افقی از مواد بازماندی در درون سنگ‌های کربناتی روته قابل تشخیص است (علوی نائینی و همکاران، ۱۳۶۴). در سال‌های اخیر، افق یادشده از دیدگاه‌های مختلف زمین‌شناسی مورد توجه پژوهشگران مختلف بوده است. این افق از دید زمین‌شناسی اقتصادی توسط انتظاری (۱۳۸۵) بررسی و ذخیره‌ای بالغ بر ۱ میلیون تن برای آن برآورد شده است. مطالعات ژئوشیمیابی نشان می‌دهد که این افق پرتوتولیت بازالتی دارد و بخش‌های فقری از آهن آن آن قابلیت کاربرد در صنایع نسوز و سیمان را دارند (عابدینی، ۱۳۸۷). تاکنون مطالعات جامعی در مورد کانی‌شناسی نورماتیو و عوامل کنترل کننده پراکندگی LREEs و HREEs بر روی این افق انجام نشده است. این پژوهش، اطلاعات بهنسبت کاملی از نحوه تعیین و نامگذاری انواع رخساره‌های سنگی و عوامل ژئوشیمیابی مؤثر در توزیع REEs را در این افق، با مطالعه یک نیمرخ انتخابی ارائه می‌دهد.

۲- روش مطالعه

این مطالعه در دو بخش صحرایی و آزمایشگاهی انجام شده است. در بخش صحرایی، پیماش‌هایی برای بررسی تغییرات ریخت‌شناختی افق بازماندی، نحوه ارتباط آن با سنگ‌های درونگیر و ویژگی‌های سنگ‌شناختی انواع تیپ‌های سنگی صورت گرفته است. با توجه به تنوع سنگ‌شناختی، حدود ۴۰ نمونه کانسنگی برداشت شده‌اند. نمونه برداری سامان‌مند از افق بازماندی در امتداد یک نیمرخ عمود بر افق و بیشتر بر اساس تغییرات در ویژگی‌های فیزیکی کانسنگ‌ها انجام شده است. در بخش آزمایشگاهی برای تعیین فازهای کانی‌ای، بر روی ۷ نمونه کانسنگی از نیمرخ انتخابی تجزیه‌های پراش پرتو ایکس (XRD) در سازمان زمین‌شناسی کشور صورت گرفته است. همچنین آزمایش‌های شیمیابی برای اندازه‌گیری عناصر مورد نظر در ۷ نمونه کانسنگی یادشده در آزمایشگاه ALS Chemex کشور کانادا با استفاده از طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP-MS) (جدول ۱) انجام شده است.

۳- کانی‌شناسی

تجزیه‌های XRD نشان می‌دهند که نیمرخ مورد مطالعه به‌طور چیره شامل ترکیبی از

شده است، اما Ce در افق بازماندی ملکان فقط با Mn همبستگی خوبی نشان می دهد (r=+0.77) که حاکی از نقش اکسیدهای منگنز در تمرکز این عنصر است. همچنین این همبستگی نشان می دهد که تغییر در پتانسیل ردوکس یک عامل کلیدی در پراکندگی Mn همچون Ce در این نیمرخ بوده است (Ma et al., 2007). زیرکن که از نظر شیمیایی پایدارترین کانی طی فرایندهای هوازدگی به شمار می آید (Oh & Richter, 2005)، می تواند به عنوان حامل و کنترل کننده پراکندگی HREEs در سامانه های هوازده شده باشد (Lopez et al., 2005). با توجه به همبستگی مثبت به نسبت بالای HREEs در این نیمرخ معرفی کرد. همچنین همبستگی مثبت Ti با Er, Tm, Yb, Lu و Y (Meyer et al., 2002) نشان می دهد که کانی های روتیل و آناتاز تا حدودی پراکندگی HREEs را در این نیمرخ در کنترل خود داشته اند. ضرایب همبستگی مثبت HREEs میان P با برخی از LREEs مانند La, Sm, Eu و Gd (>0.45) می تواند بازگری کننده باشد.

۴- نتیجه گیری

افق بازماندی پرمین، واقع در ۳۰ کیلومتری شمال خاور ملکان به شکل چینه سان درون سنگ های کربناتی روتیل گسترش و تکامل یافته است. عملکرد فرایندهای هوازدگی طی ایجاد افق بازماندی با گسترش کانی های بوهمیت، هماتیت، کائولینیت، روتیل، آناتاز، دیاسپور، مونت موریلینیت، مسکوویت، کلسیت و کلریت همراه شده است. مطالعات کانی شناسی نورماتیو نشان می دهد که تغییر شرایط فیزیکوشیمیایی طی ایجاد افق مورد مطالعه به ترتیب از پایین به بالا موجب تشکیل و گسترش رخساره های سنگی فریت کائولینیتی، کائولن فریتی، بوکسیت فریتی، کائولن و کائولن بوکسیتی شده است. تلفیق نتایج حاصل از مطالعات صحرایی، الگوی پراکندگی REEs و بررسی تغییرات بی هنجاری های Eu و Ce نشان می دهد که تغییرات pH، حضور مواد آلی و نوسانات سطح سفره آب های زیرزمینی مهم ترین عوامل کنترل کننده پراکندگی REEs در نیمرخ مورد مطالعه بوده اند. یافته های ژئوشیمیایی نشان می دهد که مسکوویت، روتیل، آناتاز، زیرکن، موناتازیت، رابدوفان، گورسکیت و اکسیدهای منگنز میزانهای احتمالی REEs در این افق بازماندی هستند.

سپاسگزاری

نگارندهای از نظرات و پیشنهادات ارزنده و سازنده داوران محترم مجله سپاسگزاری می کنند.

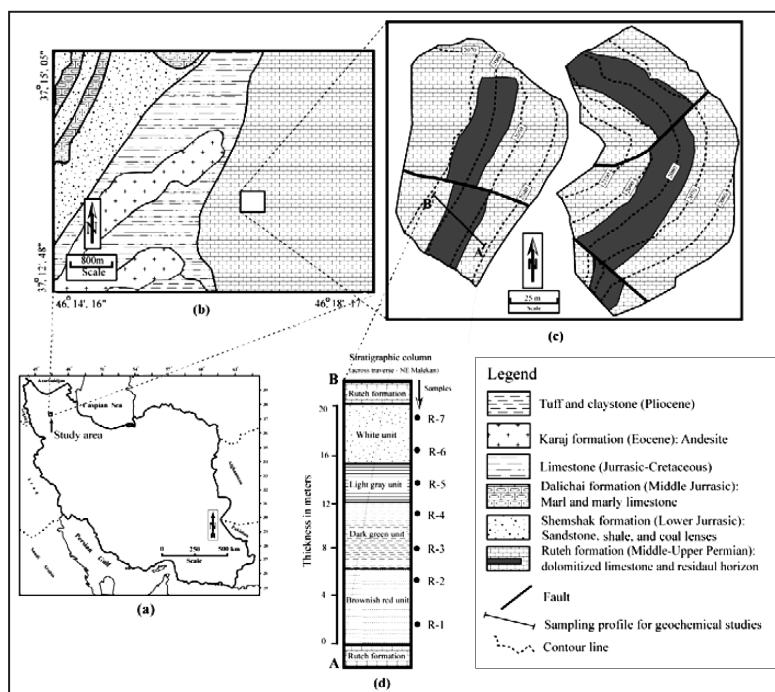
می دهد که در مقایسه با سنگ مادر، مقادیر کمینه و پیشینه بی هنجاری به ترتیب در بخش های بالایی و زیرین نیمرخ رخ داده است (شکل ۸-a). به نظر می رسد که حضور مقادیر قابل توجهی از مواد آلی در بخش های بالایی، شرایط احیای محلی را فراهم کرده و موجب تحرک Ce و بی هنجاری منفی آن شده است. بی هنجاری مثبت Ce واحد کاتولن فریتی می تواند به دلیل رویش و تمرکز این عصر توسط اکسیدهای آهن (Bao & Zhao, 2008) و یا به دلیل تشکیل کانی Cerianite (Ma et al., 2007) صورت گرفته باشد. این سازو کارها به احتمال، در ارتباط با تغییر Eh محیط و یا به دلیل نوسانات سطح سفره آب های زیرزمینی است (Meyer et al., 2002). سازو کار دیگری که می تواند باعث ایجاد این بی هنجاری های مثبت شود به احتمال، افزایش pH آب های زهکشی شده توسط سنگ های بستر کربناتی بوده است (Barun et al., 1990).

رون دغیریات بی هنجاری های Eu در نیمرخ مورد مطالعه نسبت به سنگ مادر بازالتی به صورت کاهشی است (شکل ۸-b). این روند کاهشی، نشان از تخریب کانی های پلاژیوکلاژ سنگ های مادر طی فرایندهای هوازدگی (White et al., 2001) و ورود ترجیحی این عنصر به محلول های هوازده کننده دارد.

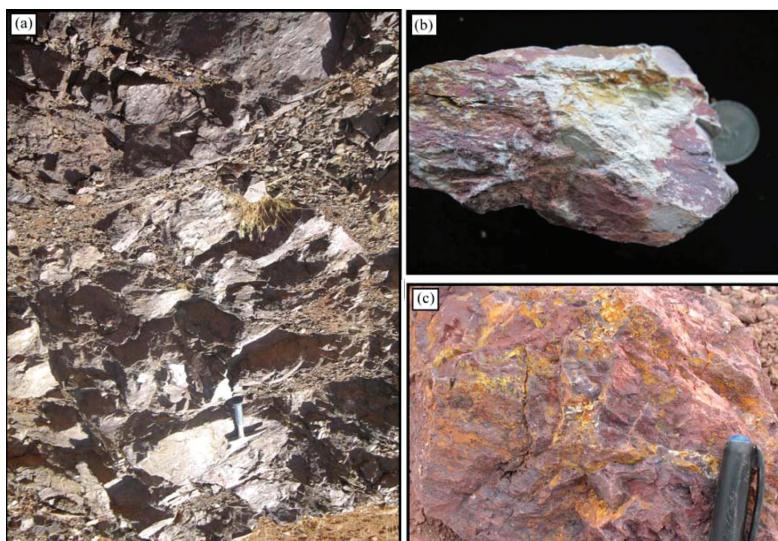
- **کانی های میزانهای REE ها در نیمرخ مورد مطالعه:** چندین دسته کانی به عنوان میزانهای اصلی REE ها در محصولات هوازده توسط پژوهشگران مختلف پیشنهاد شده اند که از آن جمله می توان به کانی های رسی (Karadag et al., 2009)، کانی های ثانویه فسفات دار (Braun et al., 1993)، اکسیدها و هیدروکسیدهای منگنز (Mameli et al., 2007) و اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن (Walter et al., 1995) اشاره کرد.

تجزیه های پراش پرتو X (XRD) تنها فازهای کانیایی را در نیمرخ مورد مطالعه شناسایی کرده اند که فراوانی بالای ۴٪ داشته اند. بنابراین، افزون بر فازهای کانیایی شناسایی شده، کانی های دیگری نیز می توانند میزان REEs در این نیمرخ هوازده باشند که توسط تجزیه های پراش پرتو X شناسایی نشده اند. بنابراین، در این پژوهش برای مشخص کردن کانی های میزانهای احتمالی REEs در افق بازماندی ملکان ضرایب همبستگی رتبه ای (Spearman's rank correlation) بین با عنصر Si, Al, Zr, Mg, Na, K, Ti, Mn, P, Fe, Sr, Y و محاسبه شده است (جدول ۳).

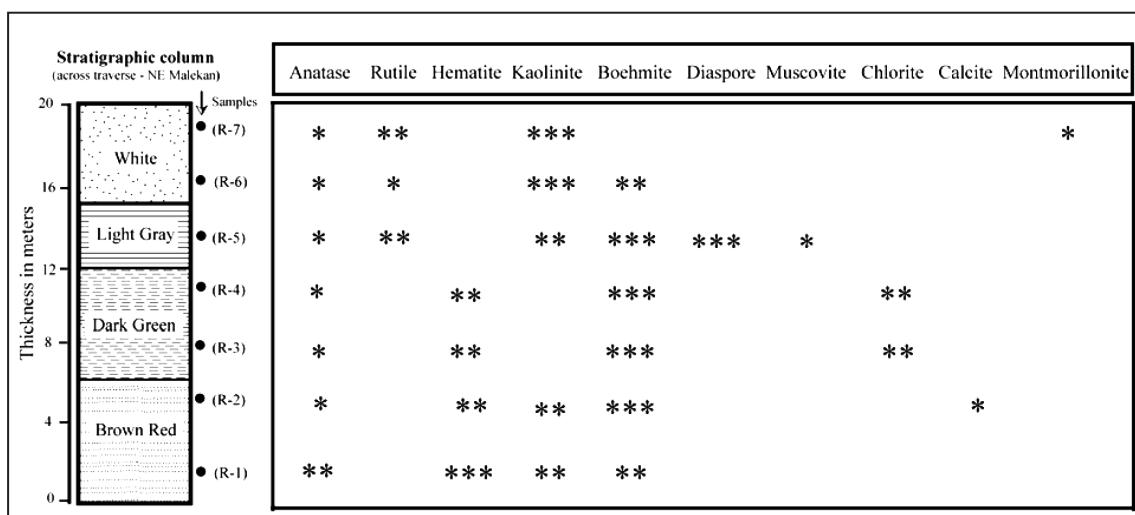
به رغم وجود همبستگی های مثبت به نسبت بالای Si با Sm, Nd, Pr, Eu و Gd (>0.57), همبستگی های منفی Al با بیشتر REEs (–۰.۱۱ تا –۰.۸۹) نشان می دهد که کانی های رسی نمی توانند میزان مهی براي REEs در این نیمرخ باشند. همبستگی های مثبت به نسبت بالای K با همه LREEs (یجز Ce (>0.۵۴)) حکایت از میزانی مسکوویت برای LREEs در این نیمرخ دارد. همبستگی مثبت ضعیف Fe با برخی از HREEs مانند Dy و Ho (۰.۴۵ تا ۰.۵۹) نشان دهنده نقش کمنگ کانی های Fe دار در تمرکز HREEs در این افق بازماندی است. اگر چه ارتباط نزدیک و تنگاتنگی میان Ce با Fe و Mn توسط Ohta & Kawabe (2001) و De Carlo et al. (1998)



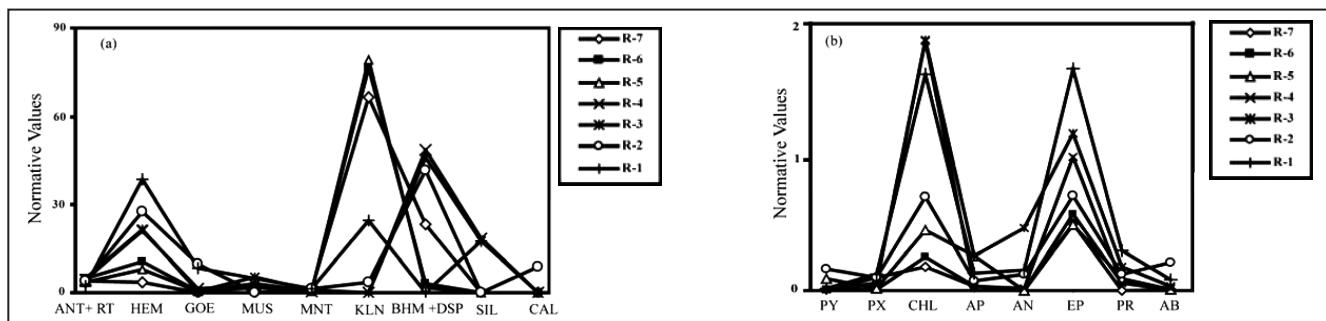
شکل ۱- (a) موقعیت منطقه مورد مطالعه در نقشه جغرافیایی ایران، (b) نقشه زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه (برگرفته از علوی ناینی و همکاران، ۱۳۶۴ با اندکی تغییرات)، (c) نحوه پراکندگی افق بازماندی در سنگ‌های کربناتی روته در منطقه مورد مطالعه (انتظاری، ۱۳۸۵) و (d) ستون چینه‌شناسی نیمرخ مورد مطالعه که در آن محل نمونه‌های برداشت شده برای انجام تجزیه‌های ژئوشیمیایی با دوایر توپر نشان داده شده است.



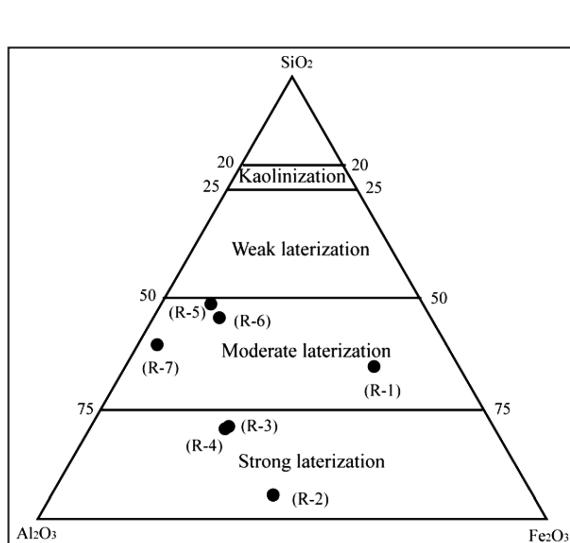
شکل ۲- (a) تصویر صحرایی از افق بازماندی مورد مطالعه. دید به سوی شمال باخته، (b) نمونه دستی از کانسنسنگ‌های مربوط به واحد سفید و (c) لیمونیت‌زایی در سطح کانسنسنگ‌های سرخ قهوه‌ای.



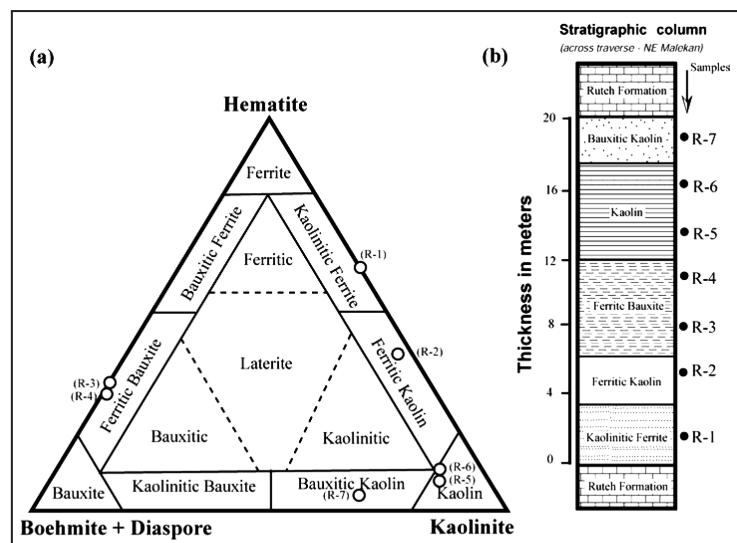
شکل ۳- نتایج تجزیه‌های کانی‌شناسی نیمه‌کمی نمونه‌های نیمرخ مورد مطالعه؛ *، ** و *** به ترتیب فراوانی‌های کمتر از ۵٪ و ۵-۲۵٪ و >۲۵٪ را نشان می‌دهند.



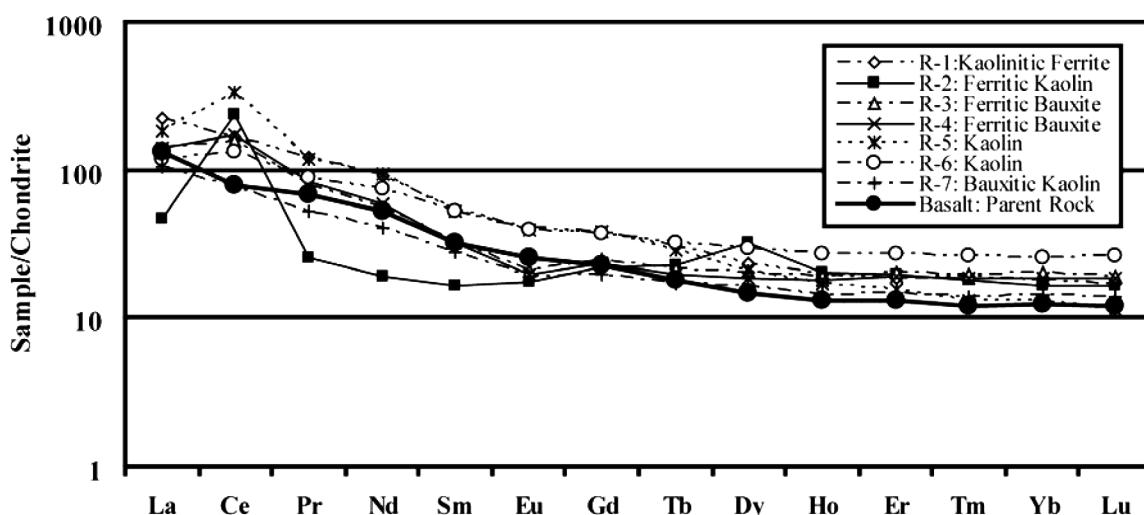
شکل ۴- a و b) تصویر نمادین از مقادیر نورماتیو کانی ها در نمونه های نیمرخ مورد مطالعه. علامت اختصاری به کار رفته عبارتند از: ANT=آناتاز، RT=روتیل، HEM=هماتیت، GOE=گوتیت، MUS=مسکرویت، MNT=مونت موربلونیت، KLN=کانولینیت، BHM=DSP=بوهمیت، SIL=دیاسپور، CAL=کلسیت، PY=پیرولوسیت، PX=پیروکسن، CHL=کلریت، AP=آپاتیت، OR=آورتوکلار و AB=آلیت.



شکل ۵- a) موقعیت کانستگ های نیمرخ مورد بررسی در نمودار سه متغیره هماتیت- کانولینیت- (بوهمیت + دیاسپور) (Schellmann, 1983) $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$. (Aleva, 1981)



شکل ۵- b) ستون چینه ای رخساره های سنگی تعیین شده به وسیله مقادیر نورماتیو کانی ها در نیمرخ مورد مطالعه.



شکل ۷- الگوی تغییرات REE های بهنجار شده نسبت به ترکیب کندریت (Boynton, 1984) در نمونه های مورد مطالعه؛ موقعیت الگوی تغییرات REE ها در سنگ مادر بازالتی از عابدینی (۱۳۸۷) برگرفته شده است.

- Boynton, W. V., 1984- Geochemistry of REEs: meteorite studies. In: Henderson P. (ed.), *Rare earth element geochemistry*. Elsevier, pp. 63-147.
- Braun, J. J., Viers, J., Dupre, M., Ndam, J. & Muller, J. J., 1998- Solid liquid REE fractionation in the lateritic system of Goyoum, East Cameroon: The implication for the present dynamics of the soil covers of the humid tropical regions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 273-299.
- Braun, J. J., Pagel, M., Herbillon, A. & Rosin, C., 1993- Mobilization and redistribution of REEs and Th in a syenitic lateritic profile- a mass balance study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 4419-4434.
- Braun, J. J., Pagel, M., Muller, J. P., Bilong, P., Michard, A. & Guillet, B., 1990- Ce anomalies in lateritic profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 781-795.
- Butt, C. R. M. & Zeegers, H., 1992- Regolith exploration geochemistry in tropical and subtropical terrains. *Handbook of Exploration Geochemistry*, 4., Elsevier, Amsterdam, 607p.
- Costa, M. L. & Araujo, E. S., 1996- Application of multi-element geochemistry in Au-phosphate- bearing lateritic crusts for identification of their parent rocks. *Journal of Geochemical Exploration* 57, 257-272.
- Dana, J. D., 2001- Manual of mineralogy. John Wiley and Sons Inc., 583p.
- De Carlo, E. H., Wen, X. Y. & Irving, M., 1998- The influence of redox reactions on the uptake of dissolved Ce by suspended Fe and Mn oxide particles. *Aquatic Geochemistry* 3, 357-389.
- Fedo, C. M., Nesbitt, P. & Young, G. M., 1995- Unraveling the effect of K metasomatism in sedimentary rocks and paleosols with implications for paleoweathering conditions and provenance. *Geology* 23, 363-381.
- Haung, C. M. & Gong, Z. T., 2001- Geochemical implication of rare earth elements in process of soil development. *Journal of Rare Earths* 19, 57-62.
- Irvine, T. N. & Baragar, W. R. A., 1971- A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. *Canadian Journal of Earth Science* 8, 523-548.
- Karadag, M., Kupeli, S., Arik, F., Ayhan, A., Zedef, V. & Doyen, A., 2009- Rare earth element (REE) geochemistry and genetic implications of the Mortas bauxite deposit (Seydisehir/Konya-southern Turkey. *Chemie der Erde- Geochemistry* 69, 143-159.
- Lopez, J. M. G., Bauluz, B., Fernandez-Nieto, C. & Oliete, A. Y., 2005- Factors controlling the trace element distribution in fine-grained rocks: the Albian kaolinite-rich deposits of the Oliete Basin (NE Spain). *Chemical Geology* 214, 1-19.
- Ma, J., Wei, G., Xu, Y., Long, W. & Sun, W., 2007- Mobilization and re-distribution of major and trace elements during extreme weathering of basalt in Hainan Island, South China. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 3223-3237.
- Mameli, P., Mongelli, G., Oggiano, G. & Dinelli, E., 2007- 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, 887-902.
- Meyer, F. M., Happel, U., Hausberg, J. & Wiechowski, A., 2002- The geometry and anatomy of the Pijigao bauxite deposit, Venezuela. *Ore Geology Review* 20, 27-54.
- Nesbitt, H. W. & Young, G. M., 1982- Early proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature* 279, 715-717.
- Nyobe, J. B., 1991- Application of normative calculations in quantitative comparative mineralogical studies of bauxite. *Ore Geology Review* 6, 45-50.
- Oh, N. H. & Richter, D. D., 2005- Elemental translocation and loss from three highly weathered soil - bedrock profiles in the southeastern United States. *Geoderma* 126, 5-25.
- Ohta, A. & Kawabe, I., 2001- REE(III) adsorption onto Mn dioxide (α -MnO₂) and Fe oxihydroxide: Ce(III) oxidation by α -MnO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 695-703.
- Oliveira, S. M. B. & Campos, E. G., 1991- Gold-bearing iron duricrust in central Brazil. *Jouranl of Geochemical Exploration* 41, 309-323.
- Rollinson, H., 1993- Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Longman Scientific and Technical, 352p.
- Roy, P. D. & Smykatz-Kloss, W., 2007- REE geochemistry of the recent playa sediments from the Thar Desert, India: an implication to playa sediment provenance. *Chemie der Erde- Geochemistry* 67, 55-68.
- Schellmann, W., 1983- A new definition of laterite. *Natural Resources and Development* 18, 7-21.
- Taylor, S. R. & McLennan, S. M., 1985- The continental crust: Its composition and evolution. Blackwell. Oxford, 312p.
- Voicu, G. & Bardoux, M., 2002- Geochemical behavior under tropical weathering of the Barama-Mazaruni greenstone belt at Omai gold mine, Guinea shield. *Applied Geochemistry* 17, 321-336.
- Voicu, G., Bardoux, M. & Voicu, D., 1997- Mineralogical norm calculations applied to tropical weathering profiles. *Mineralogical Magazine* 61, 185-196.
- Walter, A. V., Nahon, D., Flicoteaux, R., Girard, J. P. & Melfi, A., 1995- Behaviour of major and trace elements and fractionation of REE under tropical weathering of typical apatite-rich carbonatite from Brazil. *Planetary Science Letters* 303, 591-601.
- White, A. F., Bullen, T. D., Schultz, M. S., Blum, A. E., Huntington, T. G. & Peters, N. E., 2001- Differential rates of feldspar weathering in granitic regoliths. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 847- 869.