



Geological - mineralogical characteristics and trace-elements geochemistry in Aghadjari bauxite deposit, south of Shahindezh, NW of Iran

A. Abedini¹, A.A. Calagari^{1,2}, B. Hadjalilu³

1- Geology Department, Faculty of Natural Sciences, Tabriz University, Tabriz 51664.

2- Research Institute for Fundamental Sciences (RIFS), Tabriz University, Tabriz 51664

3- Geology Department, Payammour University, Tabriz

E-mail: abedini2020@yahoo.com

(Received: 8/9/2007, in revised form: 5/5/2008)

Abstract: Aghadjari bauxite deposit is located in ~15km south of Shahindezh, West-Azarbaidjan province. This deposit was developed as stratiform lenses along the contact of Rutheh and Elika carbonate formations. Bauxitization processes led to the formation of boehmite, diaspore, kaolinite, pyrophyllite, illite, hematite, goethite, anatase, rutile, and quartz. Ferrugenization and deferrugenization mechanisms are two important factors controlling distribution of elements in this deposit. Mafic igneous rocks are the potential protolith. Obtained data show that elements such as Al, Ti, Fe, Zr, Hf, REE, and Nb moved down from the upper horizons to the lower parts of residual system by organic complexes during kaolinization processes. The carbonate bedrocks played dual roles in distribution of elements in this deposit. These rocks neutralized the acidic weathering solutions causing an increase in deposition of iron oxides and hydroxides which in turn due to their adsorption capacity caused considerable concentration of Cr, Co, and LREE in lower parts of the bauxite horizon. On the other hand, the carbonates by forming stable ionic complexes with HREEs caused these elements to drain out of the residual system.

Keywords: Bauxite, Immobile elements, Lateritization, Adsorption, Aghadjari, Shahindezh.



ویژگی های زمین شناسی-کانی شناسی و ژئوشیمی عناصر کمیاب در نهشته بوکسیت آغاجری، جنوب شاهین دژ، شمالغرب ایران

علی عابدینی¹، علی اصغر کلاگری²، بهزاد حاج علیلو³

1- گروه زمین شناسی، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، کد پستی 51664

2- موسسه تحقیقاتی علوم پایه، دانشگاه تبریز، تبریز، کد پستی 51664

3- گروه زمین شناسی، دانشگاه پیام نور تبریز

E-mail: abedini2020@yahoo.com

(دریافت مقاله: 1386/6/17، نسخه نهایی: 1387/2/15)

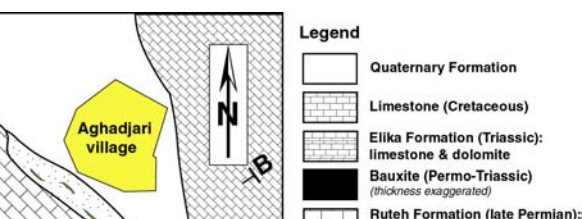
چکیده: نهشته بوکسیت آغاجری در 15 کیلومتری جنوب شاهین دژ، استان آذربایجان غربی واقع شده است. این نهشته به صورت عدسیهای چینه سان در مرز بین سازندهای کربناتی روت و الیکا گسترش یافته است. فرایندهای بوکسیتی شدن منجر به تشکیل کانیهای بوهمیت، دیاسپور، کائولینیت، پیروفیلیت، ایلیت، هماتیت، گوتیت، آناز، روتیل، و کوارتز در این نهشته شده اند. ساز و کارهای آهن زایی و آهن زدایی، دو فاکتور مهم توزیع عناصر در این نهشته هستند. سنگهای آذرین مافیک پروتولیت نهشته احتمالی می باشند. یافته های بدست آمده نشان می دهند که عناصر REE، Hf، Zr، Fe، Ti، Al، Nb از افقهای بالایی به بخش های پایینی سیستم بازمانده با کمپلکس های آلی طی فرایندهای کائولینیتی شدن منتقل شده اند. سنگهای بستر کربناتی نقش دوگانه ای در توزیع عناصر در این نهشته ایفا کرده اند. این سنگها با خنثی سازی آبگونیهای هوازده اسیدی، موجب افزایش ته نشستی اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن شده که به نوبه خود بواسطه جذب سطحی، باعث تمرکز قابل ملاحظه Cr، Co و LREE در بخشهای پایینی افق بوکسیتی شده اند. از طرف دیگر کربناتها با تشکیل کمپلکسهای یونی پایدار با HREE باعث زهکشی این عناصر از سیستم بازماندی شده اند.

واژه های کلیدی: بوکسیت، عناصر بی حرکت، لاتریتی شدن، جذب سطحی، آغاجری، شاهین دژ.

1- مقدمه

سالهای 1376 و 1383، از دیدگاه ژنتیکی و کاربردهای صنعتی مورد بررسی قرار گرفته است [3، 4]. با توجه به پژوهشهای انجام شده قبلی بر روی این نهشته و علیرغم بررسیهای جامع روی فرایندهای بوکسیتی شدن طی تشکیل نهشته های مشابه در ایران و جهان [5-7]، تاکنون بررسیهای جامعی در این خصوص روی این نهشته انجام نشده است. این کار پژوهشی، اطلاعات نسبتاً کاملی از خاستگاه، ساز و کارهای هوازدگی، تاثیر کمپلکسهای آلی و کربناتی روی حرکت و توزیع دوباره عناصر اصلی و جزئی، و شرایط تشکیل نهشته را ارائه می دهد.

منطقه آغاجری، در 15 کیلومتری جنوب شهرستان شاهین دژ، به مختصات "05، 36، 46 تا "28، 36، 46 طول شرقی و "11، 34، 36 تا "27، 34، 36 عرض شمالی، در جنوب استان آذربایجان غربی واقع شده است (شکل 1). مرز بین سازندهای کربناتی روت و الیکا در این منطقه بواسطه حضور افقی از عدسی های بوکسیتی مشخص می شود. بررسیهای زمین شناسی ناحیه ای این منطقه در قالب تهیه نقشه های زمین شناسی 1:100000 چهار گوش شاهین دژ و 1:250000 چهار گوش تکاب انجام شده است [1، 2]. ویژگیهای زمین شناختی نهشته بوکسیت یاد شده در طی



شکل 1 نقشه زمین‌شناسی منطقه آغاجری و موقعیت نهشته بوکسیتی پرمو-تریاس در آن.

2- روش مطالعه

کارهای صحرایی شامل تهیه نقشه زمین‌شناسی از نهشته بوکسیت به همراه سنگهای درونگیر (شکل 1)، و نمونه برداری سیستماتیک در عرض ضخیم ترین بخش نهشته، در شهریور سال 1385 صورت گرفته است (شکل 2). پس از بررسیهای زمین‌شناسی، 6 نمونه از کانسنگهای نمونه‌برداری شده از عرض نیمرخ انتخاب و برای تعیین نوع و مقادیر نیمه کمی کانیهای سازنده واحدهای سنگی به روش پراش پرتو X (XRD) در سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی شمالغرب کشور آنالیز شدند (جدول 1). برای بررسیهای زمین‌شیمیایی واحدهای سنگی نهشته، 11 نمونه به روش فلورسانس پرتو X (XRF) برای تعیین مقادیر عناصر اصلی، فرعی و جزئی از سوی شرکت کانساران بینالود (جدول 2) و 5 نمونه به روش فعال سازی نوترونی (NAA) (جدول 3) برای تعیین مقادیر عناصر نادر خاکی در بخش مینیاتوری سازمان انرژی اتمی اصفهان آنالیز شدند.

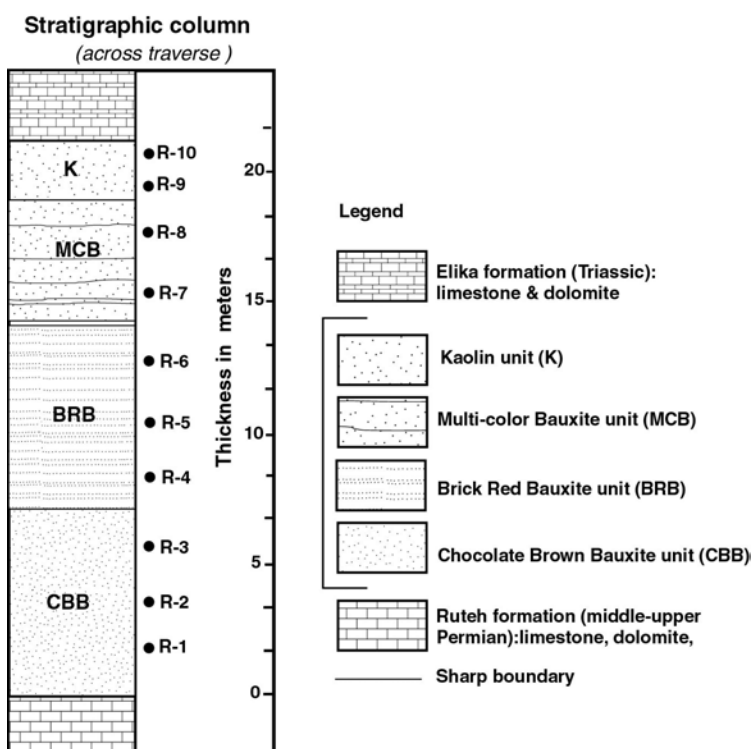
3- زمین‌شناسی

واحدهای سنگی منطقه آغاجری به ترتیب قدیم به جدید را سازندهای شیلی، دیابازی، ماسه سنگی درود، کربناتی روته، کربناتی الیکا، آهکی کرتاسه و ته نشستهای کواترنر تشکیل می‌دهند (شکل 1). مهمترین ویژگی منطقه حضور افقی از

عدسیهای بوکسیتی است که سنگ بستر آن را سنگهای کربناتی روته و سنگ پوشش آن را سنگهای کربناتی الیکا تشکیل می‌دهند. این افق با روند NW-SE، دارای طولی در حدود 500 متر و ضخامتی متغیر از 5 تا 25 متر است. با توجه به رنگ رخنمونهای صحرایی، این افق به 4 واحد سنگی قابل تفکیک بوده که به ترتیب از پایین به بالا شامل بوکسیت‌های؛ (1) قهوه‌ای شکلاتی، (2) سرخ آجری، (3) چند رنگ و (4) کائولن به رنگهای سفید، زرد و صورتی کم رنگ‌اند (شکل 2). هر چند در برخی از نمونه‌های دستی مربوط به کانسنگهای بوکسیتی، آثار مرز تدریجی نهشته با سنگهای کربناتی سازند الیکا مشاهده می‌شود، ولی در کل، افق بوکسیتی دارای یک مرز کاملاً مشخص و واضح با سنگهای درونگیر بستر و پوشش است. این مرز کاملاً مشخص دلیلی بر توقف ته نشستی پیش و پس از تشکیل بوکسیت مورد مطالعه است. عملکرد گسلها روی عدسی‌های افق بوکسیتی، جابه‌جایی‌هایی در حد چند متر در بخشهای مختلف به وجود آورده و تشکیل بافت کاتاکلاستیک در واحد کائولن را باعث شده است (شکل 3a). همچنین آثاری از چین‌خوردگی و مواد آلی (زغال سنگ) در واحد کائولن مشاهده می‌شود (شکل 3b). حضور مواد آلی مبین بالا بودن سطح آب‌های زیرزمینی و تشکیل نهشته در یک محیط مردابی است [8]. لیمونیتی شدن از ویژگیهای بارز بوکسیت‌های چند

سرخ آجری به واحد قهوه‌ای شکلاتی یک روند افزایشی را نشان می‌دهد.

رنگ نهشته است. مهمترین سرشتی دو واحد پایینی، حضور ندولهای هماتیت در متن سنگ است که اندازه آنها از واحد



شکل 2 ستون چینه شناسی در عرض پروفیل مورد مطالعه که در آن واحدهای بوکسیت آجری و محل نمونه‌های آنالیز شده مشخص شده است.

جدول 1 نوع و مقادیر نیمه کمی کانیهای تشکیل دهنده واحدهای بوکسیت آجری.

| Unit Name | CBB | | BRB | | MCB | K |
|--------------|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| Sample No | R-1 | R-3 | R-5 | R-6 | R-7 | R-10 |
| Mineral | | | | | | |
| Boehmite | 16 | 19 | 21 | 25 | 26 | 9 |
| Diaspore | 9 | 13 | 14 | 13 | 11 | - |
| Kaolinite | 9 | 9 | 19 | 18 | 16 | 48 |
| Pyrophyllite | 5 | 6 | 11 | 10 | 13 | 21 |
| Anatase | - | 3 | 4 | - | 4 | 4 |
| Rutile | 3 | 3 | - | 4 | 3 | 6 |
| Hematite | 39 | 35 | 21 | 21 | 20 | 3 |
| Goethite | 19 | 12 | 10 | 9 | 7 | - |
| Illite | - | - | - | - | - | 4 |
| Quartz | - | - | - | - | - | 5 |

جدول 2 نتایج آنالیزهای شیمیایی نمونه‌های بوکسیت آجاجری به روش XRF.

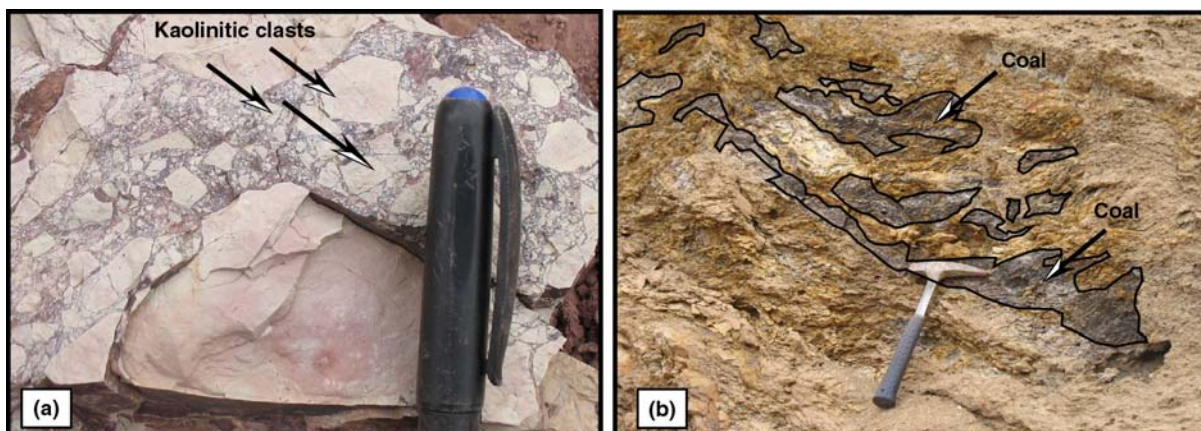
| | Diabase | R-1 | R-2 | R-3 | R-4 | R-5 | R-6 | R-7 | R-8 | R-9 | R-10 |
|--------------------------------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| SiO ₂ % | 43,34 | 16,65 | 14,15 | 16,25 | 26,26 | 26,37 | 26,11 | 34,65 | 40,37 | 43,16 | 42,20 |
| Al ₂ O ₃ | 14,61 | 19,35 | 26,06 | 24,49 | 22,36 | 24,16 | 22,35 | 28,31 | 22,51 | 34,05 | 33,87 |
| Fe ₂ O ₃ | 21,06 | 47,70 | 47,95 | 43,36 | 36,92 | 37,60 | 35,61 | 19,31 | 18,83 | 0,94 | 1,52 |
| CaO | 7,13 | 0,23 | 0,39 | 0,14 | 0,09 | 0,19 | 0,33 | 0,19 | 0,17 | 0,24 | 0,30 |
| Na ₂ O | 3,09 | 0,02 | 0,07 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,02 | 0,01 | 0,09 | 0,08 | 0,13 |
| MgO | 1,90 | 0,92 | 0,85 | 0,10 | 0,09 | 0,11 | 0,01 | 0,08 | 0,30 | 0,46 | 0,72 |
| K ₂ O | 2,47 | 0,03 | 0,10 | 0,16 | 0,05 | 0,22 | 0,25 | 0,04 | 0,03 | 0,20 | 4,27 |
| TiO ₂ | 1,78 | 2,15 | 3,91 | 4,21 | 3,30 | 4,06 | 3,75 | 4,59 | 4,90 | 6,07 | 5,67 |
| MnO | 0,15 | 0,02 | 0,15 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| P ₂ O ₅ | 1,12 | 0,09 | 0,06 | 0,08 | 0,05 | 0,12 | 0,09 | 0,08 | 0,01 | 0,06 | 0,05 |
| L.O.I | 3,01 | 8,50 | 6,01 | 5,76 | 10,15 | 9,69 | 11,06 | 12,18 | 12,43 | 14,51 | 11,10 |
| Sum | 99,57 | 99,67 | 99,70 | 99,78 | 99,54 | 99,45 | 99,90 | 99,45 | 99,70 | 99,79 | 99,84 |
| U ppm | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 5 | 4 | 5 | 5 | 22 | 19 |
| Hf | 3 | 9 | 8 | 9 | 7 | 7 | 8 | 9 | 5 | 18 | 14 |
| Ba | 534 | 500 | 444 | 491 | 280 | 282 | 286 | 439 | 557 | 242 | 355 |
| Th | 3 | 3 | 4 | 4 | 3 | 4 | 4 | 10 | 9 | 19 | 15 |
| La | 56 | 295 | 246 | 354 | 196 | 65 | 61 | 36 | 30 | 22 | 25 |
| Co | 9 | 101 | 97 | 79 | 61 | 49 | 53 | 43 | 83 | 1 | 1 |
| Cr | 130 | 1005 | 936 | 388 | 197 | 311 | 388 | 98 | 350 | 274 | 361 |
| Nb | 34 | 45 | 48 | 49 | 51 | 48 | 49 | 50 | 24 | 76 | 74 |
| Rb | 30 | 6 | 9 | 7 | 5 | 9 | 7 | 7 | 7 | 87 | 66 |
| V | 200 | 1075 | 1022 | 752 | 905 | 573 | 617 | 578 | 348 | 450 | 451 |
| Y | 50 | 17 | 22 | 19 | 9 | 12 | 15 | 12 | 47 | 28 | 60 |
| Zr | 156 | 239 | 274 | 299 | 301 | 306 | 314 | 394 | 216 | 573 | 480 |
| Ni | 30 | 165 | 95 | 135 | 63 | 52 | 141 | 178 | 76 | 9 | 105 |
| Sr | 222 | 152 | 101 | 287 | 182 | 462 | 358 | 352 | 49 | 190 | 16 |
| C.I.A. | - | 98,57 | 97,89 | 98,75 | 99,33 | 98,29 | 97,39 | 99,16 | 98,73 | 98,50 | 95,22 |

جدول 3 نتایج آنالیزهای شیمیایی عناصر نادر خاکی (REE) واحدهای نهشته آجاجری و سنگ دیابازی منطقه. علائم اختصاری به کار رفته عبارتند از: K= کاتولن، MCB= بوکسیت چند رنگ، BRB= بوکسیت قرمز آجری و CBB= بوکسیت قهوه‌ای شکلاتی.

| Name of unit | La | Ce | Nd | Sm | Eu | Tb | Ho | Tm | Yb | Lu | ΣREE | ΣLREE | ΣHREE | Eu/Eu* | Ce/Ce* |
|--------------|-----|-----|------|-------|------|------|------|------|------|------|--------|--------|-------|--------|--------|
| K | 20 | 35 | 18 | 6,10 | 0,68 | 0,41 | 0,84 | 0,21 | 1,50 | 0,25 | 82,99 | 79,78 | 3,21 | 0,74 | 0,85 |
| MCB | 33 | 50 | 33 | 5,79 | 0,74 | 0,51 | 1,16 | 0,39 | 2,32 | 0,48 | 127,39 | 122,53 | 4,86 | 0,77 | 0,67 |
| BRB | 110 | 252 | 63 | 18,70 | 2,17 | 1,08 | 1,30 | 0,40 | 2,14 | 0,30 | 451,09 | 445,87 | 5,22 | 0,75 | 1,21 |
| CBB | 131 | 442 | 96 | 46,05 | 5,68 | 1,10 | 1,20 | 0,52 | 2,05 | 0,12 | 725,72 | 720,73 | 4,99 | 0,80 | 1,67 |
| Diabase | 56 | 52 | 21,5 | 9,15 | 1,46 | 0,84 | 1,02 | 0,46 | 2,93 | 0,45 | 145,81 | 140,11 | 5,70 | - | - |

$$Eu/Eu^* = (Eu_{\text{bauxite}}/Eu_{\text{UCC}}) / \sqrt{(Sm_{\text{bauxite}}/Sm_{\text{UCC}}) \times [(0.66Tb_{\text{bauxite}}/Tb_{\text{UCC}}) + (0.33Sm_{\text{bauxite}}/Sm_{\text{UCC}})]} \quad [13]$$

$$Ce/Ce^* = (2Ce_{\text{bauxite}}/Ce_{\text{UCC}}) / (2La_{\text{bauxite}}/La_{\text{UCC}} + Nd_{\text{bauxite}}/Nd_{\text{UCC}}) \quad [13]$$



شکل 3 تصاویر صحرایی از ویژگی‌های صحرایی نهشته بوکسیت آجاری (a) بافت کاتاکلاستیک در واحد کائولن (b) چین خوردگی و آثاری از مواد ارگانیک زغال سنگی در واحد کائولن.

4- کانی‌شناسی

با توجه به ریز بلور بودن کانیهای سازنده نهشته، از روش پراش پرتو X (XRD) برای شناسایی نوع و مقادیر نیمه کمی فازهای کانیایی استفاده شد. نتایج حاصل نشان می‌دهند کانیهای بوهمیت، دیاسپور، کائولینیت، پیروفیلیت، ایلیت، هماتیت، گوتیت، آناز، روتیل، و کوارتز، انبوههای کانیایی واحدهای این نهشته‌اند. با توجه به مقادیر نیمه کمی به دست آمده از آنالیزهای XRD (جدول 1)، مهمترین ویژگی کانی‌شناسی نیمرخ بوکسیتی افزایش مقادیر کانیهای هماتیت و گوتیت در بخش تحتانی (واحد بوکسیت قهوه‌ای شکلاتی) و کائولینیت در واحد کائولن است بین کانیهای یاد شده ایلیت و کوارتز فقط در واحد کائولن شناسایی شده‌اند.

5- بحث

5-1- جنبه‌های ژنتیکی کانه سازی

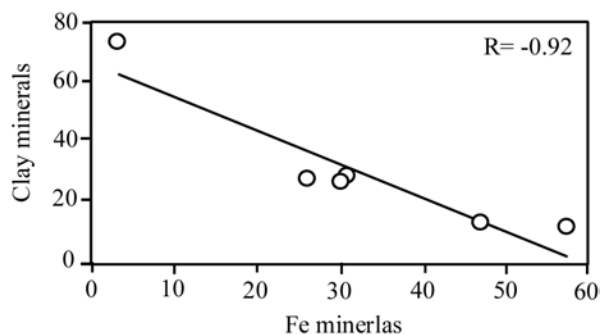
با توجه به مرزهای کاملاً مشخص بین افق بوکسیتی با سنگهای درونگیر بستر و پوشش، گیبسیت احتمالاً اولین کانی آلومینای آزاد بوده است که طی تکوین این نهشته از دگرسانی کائولینیت به وجود آمده است [8]. خود کائولینیتها نیز از دگرسانی فلدسپارهای سنگ مادر شکل گرفته‌اند. با در نظر گرفتن شواهد صحرایی مانند شکافدار شدن و غسل خوردگی واحدهای بوکسیتی، چین خوردگی در واحد کائولن، عدم کانه سازی کروندوم در واحدهای بازماندی، و نبود علائم و شواهدی از دگرگونی گرمایی در افق بازماندی و سنگهای درونگیر آنها، می‌توان فشارهای ناشی از حرکت‌های زمین ساختی و فرایندهای دیاژنتیک را عامل اصلی تبدیل گیبسیت به بوهمیت و نهایتاً

تبدیل بخشی بوهمیت به دیاسپور در این نهشته دانست [8]. در نتیجه کانی پیروفیلیت که معمولاً در دماهای بالاتر از 300°C در شرایط دگرسانی و دگرگونی تشکیل می‌شود [9] در این نهشته احتمالاً در فشار و دمای سطحی در اثر عملکرد نیروهای زمین ساختی و دگرشکلیهای ساختاری از کائولینیت حاصل شده است. سیلیس لازم برای این تغییر و تبدیل احتمالاً به وسیله آبهای زیرزمینی تامین شده است [10].

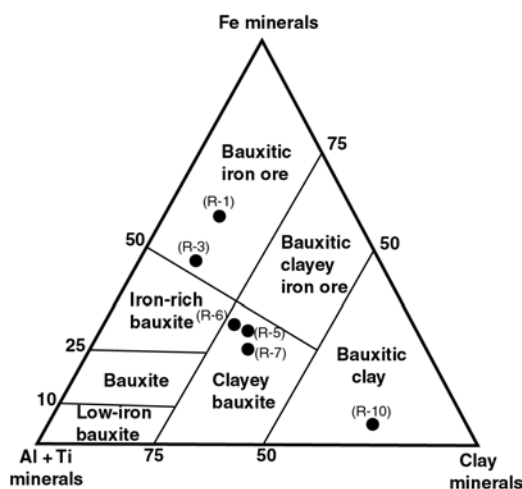
$$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 2\text{SiO}_2 = \text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$$

 Kaolinite Pyrophyllite

آناز در حضور غلظتهای پایین قلیایها، یک فاز کانیایی پایدار در دماهای سطحی است [8]. با توجه به عدم عملکرد فرایندهای دگرگونی روی این نهشته، روتیل احتمالاً در اثر تغییر رده بلورشناختی آناز در اثر نیروهای زمین ساختی و فرایندهای دیاژنتیک حاصل شده است [8]. نتایج نیمه کمی آنالیزهای XRD نشان می‌دهند که جدایی بسیار چشمگیری بین کانی‌های رسی و آهن‌دار در طی تکامل و گسترش واحدهای نهشته صورت گرفته است (شکل 4). این جدایی احتمالاً به واسطه انحلال آهن در شرایط نسبتاً احیا و ته نشینی کانیهای رسی از اسید سیلیسیک در آبگون رخ داده است [8]. بالاخره استفاده از نمودار سه متغیره کانیهای آلومینیوم و تیتانیوم‌دار، رسی و آهن‌دار (شکل 5) نشان می‌دهد که واحد کائولن از نظر درجه تکامل کانیایی به مرحله تشکیل رخساره رس بوکسیتی، واحدهای بوکسیت چند رنگ و سرخ آجری به مرحله تشکیل رخساره بوکسیت رسی و واحد بوکسیت قهوه‌ای شکلاتی به مرحله تشکیل رخساره کانسنگ آهن بوکسیتی رسیده‌اند.



شکل 4 تغییرات مقادیر نیمه کمی کانیهای آهن‌دار در برابر کانی‌های رسی در پروفیل مورد مطالعه.

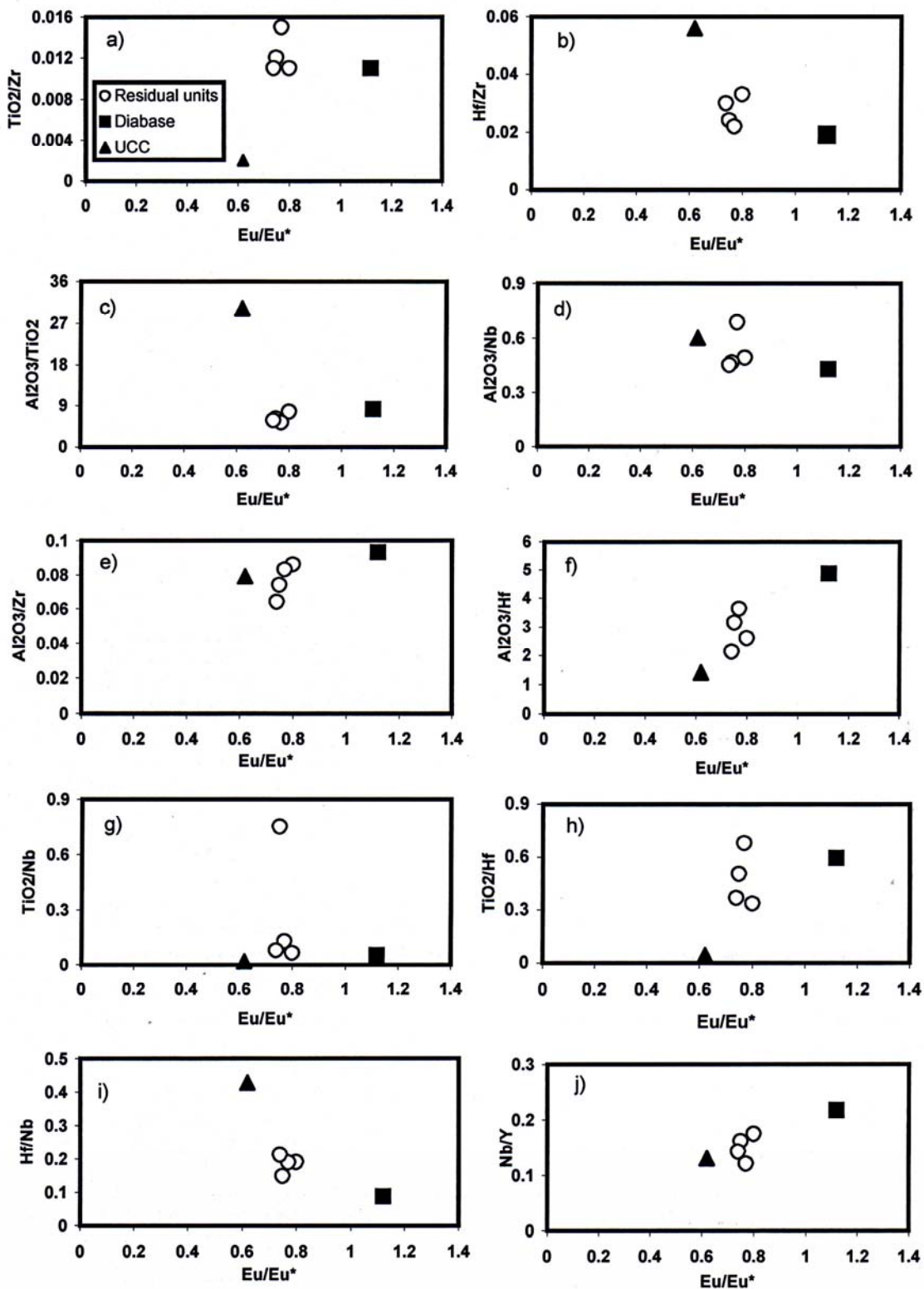


شکل 5 موقعیت نمونه‌های بوکسیت آجاری در نمودار سه متغیره کانی‌های آلومینیوم و تیتانیوم‌دار- کانی‌های رسی- کانی‌های آهن‌دار [8].

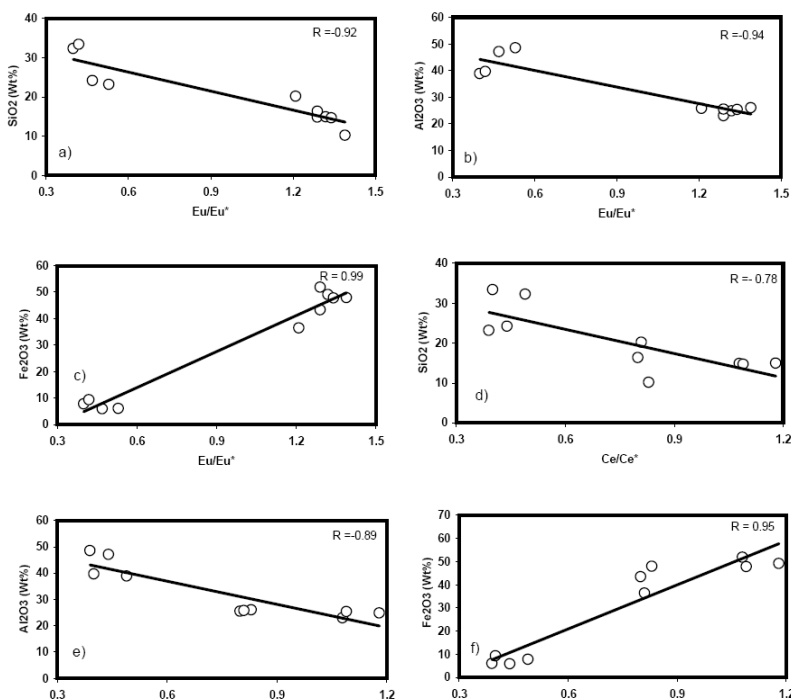
2-5- پروتولیت نهشته

تعیین پروتولیت نهشته با توجه به تغییرات شدید عناصر اصلی و جزئی (شامل عناصر نادر خاکی) (جدول 2 و 3) طی فرایندهای هوازدگی مشکل به نظر می‌رسد. لذا از عناصری که در طی تشکیل نهشته کمترین تحرک را داشته‌اند، برای تعیین پروتولیت استفاده شده است. بررسیها نشان داده که طی فرایندهای هوازدگی شدید تغییرات ناپهنجاری Eu بسیار ناچیز است [11]. نتایج حاصله از محاسبات ناپهنجاری Eu در واحدهای نهشته آجاری (جدول 3) نیز نشان می‌دهد تغییرات ناپهنجاری Eu در این نهشته ناچیز و در حدود 0/06 بوده است. همچنین بررسیهای انجام شده نشان داده‌اند عناصری مانند Al, Ti, Zr, Hf, و Nb دارای بیشترین پتانسیل برای حفظ ویژگیهای پروتولیتها طی فرایندهای هوازدگی هستند [12, 13]. ترسیم نسبتهای عناصر یاد شده همراه با ناپهنجاری Eu برای واحدهای بازماندی، سنگ دیابازی منطقه و متوسط ترکیب شیمیایی سنگهای بخش فوقانی پوسته قاره‌ای (UCC) نشان می‌دهند که در بررسی نسبتهای Zr/TiO₂

(شکل 6a)، Hf/Zr (شکل 6b)، Al₂O₃/TiO₂ (شکل 6c)، Nb/Al₂O₃ (شکل 6d)، Zr/Al₂O₃ (شکل 6e)، Hf/Al₂O₃ (شکل 6f)، Nb/TiO₂ (شکل 6g)، Hf/TiO₂ (شکل 6h)، و Hf/Nb (شکل 6i)، و Nb/Zr (شکل 6j) نسبت به ناپهنجاری Eu، واحدهای نهشته آجاری از نظر خاستگاه در گستره‌ای بین UCC و سنگ دیابازی منطقه قرار می‌گیرند. برای بررسی ارتباط احتمالی این نهشته با سنگهای دیابازی منطقه، از روش زمین‌شیمیایی عناصر بی‌تحرک [14] استفاده شده است. بدین منظور عناصر بی‌تحرک Al, Zr, Ti, Hf, و Nb نمونه‌های نهشته بوکسیت آجاری و سنگ دیابازی منطقه در نمودارهای دو متغیره با هم ترسیم شدند. ضریب همبستگی بین عناصر یاد شده بالای 0/8 بوده و خط هوازدگی ترسیم شده در همه نمودارها، سنگ دیابازی منطقه را قطع کرده است (شکل 7a-7). با توجه به مطالب یاد شده سنگهای دیابازی منطقه به عنوان پروتولیت احتمالی این نهشته معرفی شدند.



شکل 6 تغییرات نسبت‌های (a) LREE/HREE، (b) $(La/Yb)_N$ ، (c) ناهنجاری Eu و (d) ناهنجاری Ce در عرض پروفیل مورد مطالعه. حرف N نورمالیزه شدن عناصر مربوطه به ترکیب کندریت [39] را نشان می‌دهد.



شکل 7 نمودارهای تغییرات آنومالی Eu در برابر SiO₂ (a)، Al₂O₃ (b)، Fe₂O₃ (c) و آنومالی Ce در برابر SiO₂ (d)، Al₂O₃ (e) و Fe₂O₃ (f) در طی فرایندهای بوکسیتی شدن در شمال شرق بوکان.

الگوی توزیع REE برای واحدهای بازماندی و سنگ مادر بهنجار شده به ترکیب کندریت [18] نشان می‌دهد که کلیه REE در واحدهای بازماندی و سنگ مادر نسبت به کندریت غنی شده‌اند، با این تفاوت که میزان غنی‌شدگی LREE نسبت به HREE شدیدتر بوده است (شکل 9a). چنین الگوهایی، آزاد شدن REE از کانیهای اولیه را طی هوازدهی شیمیایی و باقی ماندن آنها در مواد هوازده به وجود آمده را نشان می‌دهد [19-21]. مهمترین ویژگی الگوی مورد مطالعه، غنی‌شدگی شدید LREE به ویژه Ce نزدیک برخوردگاه با سنگ بستر و جدایی LREE از HREE در نهشته با نزدیک شدن به سنگ بستر است. مقایسه توزیع REEها در واحدهای بازماندی و سنگ مادر نیمه‌قلیایی نسبت به کندریت مبین جدایی REEها بویژه LREEها طی فرایندهای هوازدهی است.

الگوی توزیع REE واحدهای بازماندی بهنجار شده به سنگ مادر دیابازی (شکل 9b) نشان می‌دهد که فقط LREEهای مربوط به دو واحد تحتانی نسبت به سنگ مادر دیابازی با غنی‌شدگی شدید همراه بوده‌اند. اغلب LREEهای مربوط به دو واحد بالایی و HREEهای هر چهار واحد بازماندی نسبت به سنگ مادر دیابازی تهی‌شدگی نشان می‌دهند. با

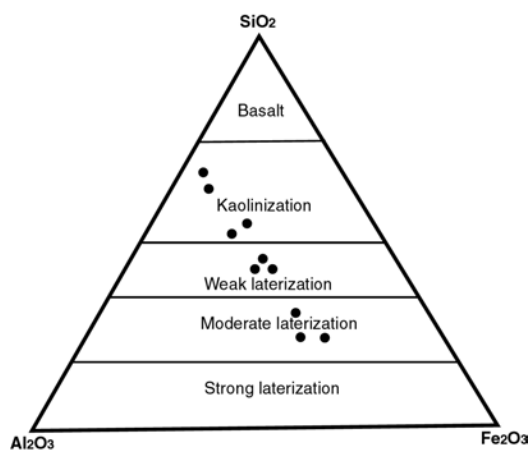
3-5- چگونگی فرایندهای هوازدهی

بر پایه نمودار سه متغیره SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃ [15] (شکل 8) نهشته بوکسیت آجاری طی فرایند هوازدهی از نظر تکامل زمین‌شیمیایی شرایط کائولینیتی شدن و لاتریتی شدن ضعیف و متوسط را تجربه کرده است. با توجه به چگونگی توزیع عناصر اصلی روی نمودار یاد شده، شرایط کائولینیتی شدن در تشکیل واحدهای کائولن و بوکسیت چند رنگ و فرایندهای لاتریتی شدن ضعیف و متوسط به ترتیب در شکل‌گیری واحدهای بوکسیت سرخ آجری و قهوه‌ای شکلاتی حکمفرما بوده است. بررسی تغییر نسبت La/Y در عرض نیمرخ مورد مطالعه نشان می‌دهد مقدار این نسبت از بخشهای فوقانی از 1 < تا > 20 به بخشهای تحتانی با یک آهنگ نامنظم به ویژه در واحد بوکسیت قهوه‌ای شکلاتی تغییر یافته است (شکل 11). تغییرات این نسبت حاکم بودن شرایط اسیدی در شکل‌گیری بخشهای فوقانی و تغییر شرایط اسیدی به شرایط قلیایی با نزدیک شدن به سنگ بستر کربناتی را نشان می‌دهد [16]. آبگنهای اسیدی احتمالاً از مواد اسیدی و تخریب پیریت‌های سنگ مادر نشأت گرفته‌اند [17]. این محلولها احتمالاً به سمت پایین نیمرخ به وسیله سنگهای بستر کربناتی، خنثی شده‌اند.

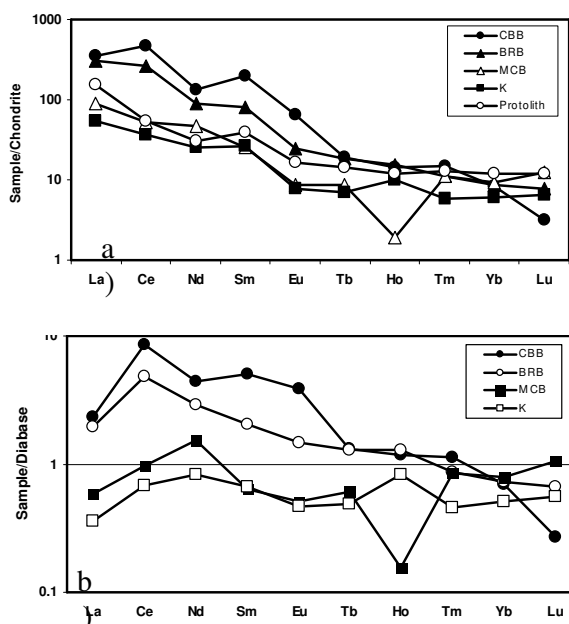
4-5- الگوهای توزیع REE بهنجار شده به کندریت و پروتولیت

واحد پایینی این نهشته دارای نابهنجاری مثبت هستند (جدول 3 و شکل 9b). این نابهنجاری می‌تواند در ارتباط با ته نشستی ترجیحی Ce به صورت کانی سریانیت (Cerianite) در محیط های اکسایش باشد [24]. محاسبه نابهنجاری Eu در واحدهای بوکسیتی نشان می‌دهد که مقدار این نابهنجاری در هر 4 واحد مورد مطالعه کمتر از 1 بوده و از 0,74 تا 0,80 تغییر می‌کند (جدول 3). نابهنجاریهای منفی می‌تواند از تخریب کانیهای فلدسپار سنگ مادر طی فرآیندهای هوازدگی حاصل شده باشد [25].

توجه به نحوه توزیع عناصر اصلی (Al, Si و Fe) (شکل 8) عامل اصلی این تغییرات احتمالا تغییر شرایط ژئوشیمیایی از کائولینیتی شدن به لاتریتی شدن طی تکوین این نهشته است. اختلاف در تحرک REEها طی هوازدگی ممکن است سبب جدایی آنها در نیمرخهای هوازده شده باشد. در کل تحرک پایین LREEها در مقایسه با HREEها، ممکن است باعث ایجاد الگوهای مهم تهی شدگی HREE شده و اختلاف تحرک بین Ce و REE های دیگر منجر به ایجاد نابهنجاریهای Ce در شکل گیری بازمندی شده، هوازده باشد [22, 23]. محاسبه نابهنجاری Ce در واحدهای بوکسیتی نشان می‌دهد که دو



شکل 8 موقعیت نمونه‌های نهشته بوکسیت آغاجری در نمودار سه متغیره $SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3$ [15] برای تعیین نوع فرایندهای هوازدگی.



شکل 9 الگوی توزیع REE در واحدهای نهشته آغاجری و پروتولیت بهنجار شده نسبت به (a) کندریت و (b) الگوی توزیع REE در واحدهای نهشته آغاجری بهنجار شده نسبت به پروتولیت.

5-5-5- تحرک و توزیع دوباره عناصر طی فرایندهای هوازدگی

شاخصهای زیادی مانند شاخص شیمیایی دگرسانی (Chemical Index Alteration, CIA)، شدت هوازدگی شیمیایی (Chemical Index Weathering, CIW) و شاخص هوازدگی (Weathering Index, WI) برای ارزیابی فرایندهای هوازدگی شیمیایی سنگهای هوازده پیشنهاد شده اند [26-28]. این شاخصها بر پایه غلظت عناصری مانند Na, Ca, K و بنیانگذاری شده و کارایی بالایی برای بررسیهای هوازدگی شیمیایی ضعیف تا متوسط دارند ولی برای بررسیهای هوازدگی شیمیایی شدید مناسب نیستند [29, 30]. آنالیزهای شیمیایی از منطقه مورد مطالعه (جدول 2) نشان می دهند مقادیر CaO، MgO، Na₂O و K₂O در نمونههای بوکسیتی خیلی کمتر از مقادیر مشابه در سنگ مادرند. مقادیر CIA محاسبه شده با استفاده از رابطه $[CIA = Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O)]$ برای نمونههای بوکسیتی و کائولنی نهشته مورد مطالعه بیشتر از 95/22% بوده (جدول 2) و بیشینه تمرکزهای Al₂O₃، Fe₂O₃ و TiO₂ در این نمونهها خیلی بالا بوده (34/50، 47/95 و 6/07%) که به ترتیب بیانگر شدت بالای فرایند هوازدگی شیمیایی طی تشکیل این نهشته است.

محاسبات تغییرات جرم یکی از بهترین روشها برای بررسی تحرک عناصر طی فرایندهای هوازدگی شدید است [31]. با فرض اینکه تغییر حجمی بین تولیدات هوازده و سنگ مادر طی فرایندهای هوازدگی شدید صورت نگرفته باشد [32]، تحرک یک عنصر می تواند به صورت در صد تغییرات نسبتهای عنصری به عنصر حفظ شده (Conservative) نسبت به سنگ مادر به شکل فرمول زیر محاسبه شود [27].

$$\% \text{Change of ratios} = 100 \times [(R_i - R_p) / R_p]$$

در فرمول بالا R_i و R_p به ترتیب نسبت عنصر به عنصر حفظ شده در نمونههای هوازده و سنگ مادرند. عنصر حفظ شدهای که برای محاسبه تحرک عناصر انتخاب می شود ممکن است در نیمرخهای مختلف متغیر باشد. بررسیهای انجام شده نشان داده است که Th نسبت به Zr و Ti در طی هوازدگی لائیتی کمترین تحرک را داراست [24, 33]. بررسیهای دیگر نشان می دهند ترتیب شستشوی عناصر از سنگهای مافیک ثابت نبوده و به وسیله محل (site) عناصر موجود در شبکه کانیها در سنگ مافیک، کنترل می شوند [29].

5-5-5-1- عناصر محفوظ مانده (Conservative)

در این بررسیها از Th به عنوان بی تحرکترین عنصر نهشته استفاده شد. نتایج به دست آمده از محاسبات تغییرات نسبتهای عنصری نشان می دهند که Ti، Fe، Zr، Hf و Nb طی فرایندهای هوازدگی شدید از واحدهای کائولن و بوکسیت چند رنگ شسته شده و دوباره در واحدهای بوکسیتی قهوه ای شکلاتی و سرخ آجری ته نشین شده اند (شکل 10). تحرک این عناصر در واحدهای بالایی ممکن است به واسطه حاکم بودن شرایط اسیدی نسبتاً شدید، و نیز حضور مواد آلی فراوان باشد، به طوریکه به وسیله آبگونها اسیدی کانیهای دربرگیرنده این عناصر، تخریب شده و مواد آلی با تشکیل کلونیدهای آلی موجب انتقال این عناصر به بخشهای پایینی نهشته شده اند [34-36]. آنچه که مسلم است کاهش پتانسیل به واسطه افزایش pH محلولهای فرورو به وسیله سنگهای بستر کربناتی عامل ته نشینی این عناصر در واحدهای پایینی بوده است.

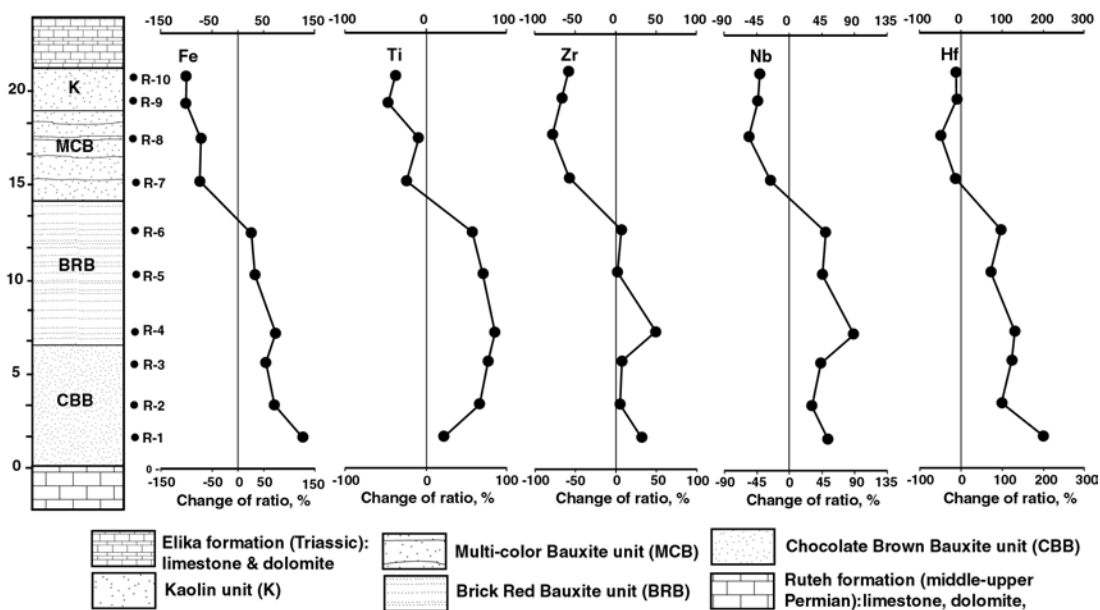
5-5-5-2- رفتار عناصر Al، Co، Ce، U و Cr در تکوین نیمرخ

بوکسیتی

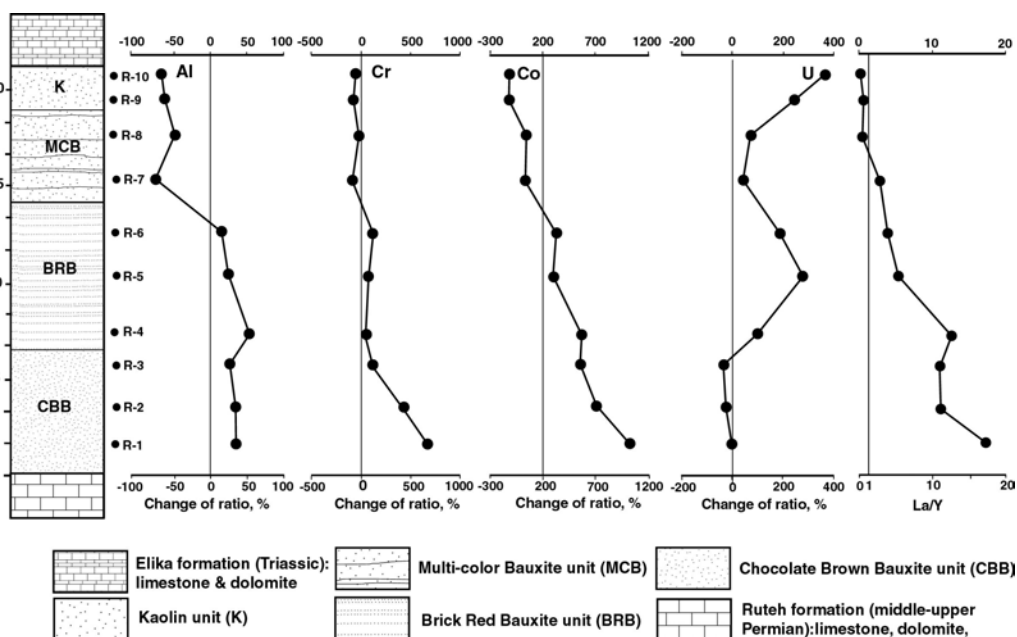
بررسی تغییر در صد Al/Th، Co/Th و Cr/Th نشان می دهد که عناصر Al، Co، و Cr از بخشهای فوقانی شسته شده و در بخشهای تحتانی دوباره ته نشین شده اند (شکل 11). توزیع Al در این نهشته نمی تواند در ارتباط با تغییرات شرایط کاهش پتانسیل باشد به این دلیل که Al خورند متغیری ندارد. Al اساساً در نیمرخهای هوازده نامحلول بوده و به سختی به وسیله آبگونها انتقال می یابد [29]. کلونیدهای آلی نشات گرفته از تخریب مواد آلی در بخشهای بالای نهشته احتمالاً عامل اصلی تحرک Al بوده اند (شکل 10) [34-37]. شستشوی Cr نیز از بخشهای فوقانی نیمرخ ممکن است در ارتباط با مواد آلی باشد. زیرا کلونیدهای آلی می توانند همانند Al، موجب تحرک Cr شوند (شکل 11) [34]. شستشوی Ce در این نهشته به واسطه حضور Ce به فرم Ce³⁺ در آبگونها اسیدی هوازده کننده در بخش های فوقانی و ته نشینی آن در واحدهای پایینی به شکل Ce⁴⁺ غیر قابل حل (CeO₂) به واسطه افزایش pH آبگونها بوده است (شکل 12 و 13b) [24, 38]. رفتار Co نیز به مانند Cr با تغییر شرایط کاهش پتانسیل کنترل شده است (شکل 11). با توجه به شباهت الگوی توزیع Fe با Co، و Cr (شکل 10 و 11) در نیمرخ هوازده، توزیع Co و Cr می تواند در ارتباط با توزیع کانیهای هماتیت و گوتیت باشد. جذب سطحی به وسیله کانیهای رسی دلیلی بر افزایش ته نشینی U در

و باعث ته نشینی U در سیستم بازماندی شوند [39]. احتمالاً جذب سطحی به وسیله کانی سربانیت عامل غنی شدگی U در واحد بوکسیت سرخ آجری بوده است (شکل 11).

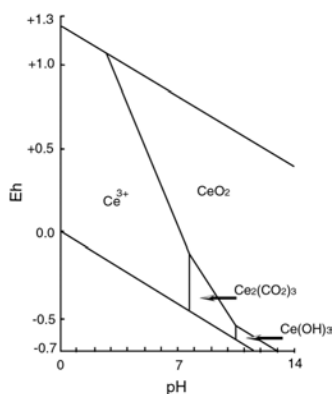
واحدهای کائولن و بوکسیت چند رنگ است. در برخی از بررسیها پیشنهاد شده است از آنجا که فازهای اکسیدان U، مانند UO_2^{+2} چندان رفتار آبگونی ندارند، CeO_2 ممکن است به عنوان منطقه‌های هسته گذاری (nucleating) عمل کرده



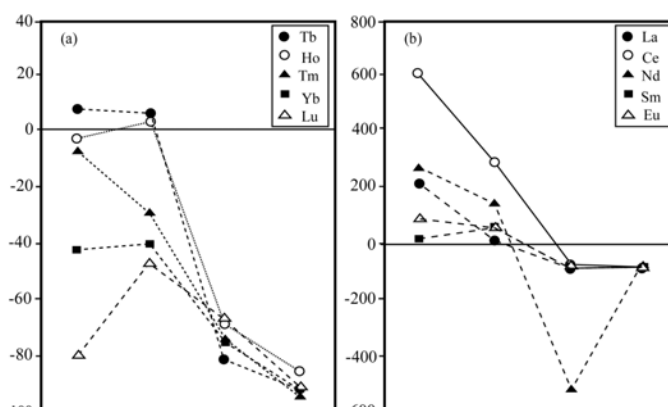
شکل 10 نمودارهای در صد تغییرات نسبت عناصر Fe, Ti, Zr, Nb و Hf در عرض پروفیل نهشته بوکسیت آجری نسبت به پروتولیت.



شکل 11 نمودارهای در صد تغییرات نسبت عناصر Al, Cr, Co و U به همراه تغییرات نسبت La/Y در عرض پروفیل نهشته بوکسیت آجری.



شکل 12 دیاگرام Eh-pH برای Ce در 25 درجه سانتیگراد و فشار 1 بار [38].

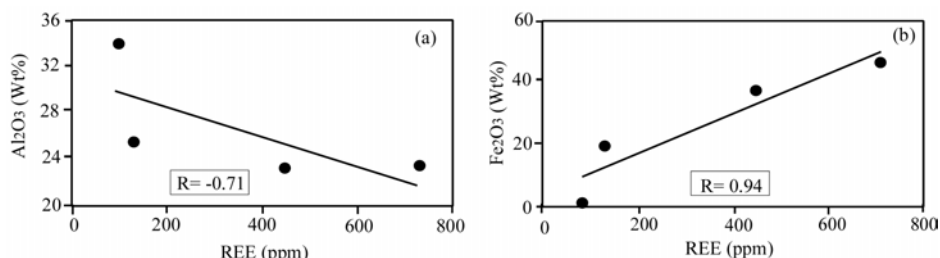


شکل 13 نمودارهای در صد تغییرات نسبت‌های HREE (a) و LREE (b) در عرض‌برفیل نهشته بوکسیت آغاجری نسبت به پروتولیت.

3-5-5- رفتار عناصر نادر خاکی

بررسی تغییرات نسبت REE/Th نشان می‌دهد که HREE‌ها در کل از تمامی سیستم هوازده شسته و خارج شده‌اند و فقط Tb در دو واحد تحتانی و Ho در واحد بوکسیت سرخ آجری افزایش جرم اندک نشان می‌دهد (شکل 13a). برای LREE‌ها در کل الگوی مشاهده شده نشان از شستشوی آنها از واحدهای کائولن و بوکسیت چند رنگ و ته نشینی آنها در واحدهای قهوه‌ای شکلاتی و سرخ آجری دارد (شکل 13b). شرایط اسیدی همراه با مواد آلی احتمالاً عامل شستشوی LREE‌ها و HREE‌ها از واحدهای بالایی بوده‌اند. شستشوی REE‌ها از بخش‌های بالای نهشته به مانند Al می‌تواند در ارتباط با اختلاط آنها با کلوئیدهای آلی باشد [34, 35]. با توجه به سنگ بستر کربناتی این نهشته، HREE‌ها در دو واحد پایینی به دلیل تشکیل اختلاط‌های یونی پایدار کربناتی بواسطه افزایش pH محلول‌های فرورو توانسته‌اند از سیستم هوازده خارج شوند [40]. به عبارت بهتر ظرفیت حمل LREE‌ها از سیستم هوازده در اثر تخریب مواد آلی و شکسته شدن اختلاط‌های آلی، افزایش pH آبگونی‌های هوازنده به وسیله سنگ بستر به سمت بخش‌های پایینی نیمرخ یافته و در نتیجه LREE‌ها در دو واحد پایینی ته نشین کرده‌اند.

چندین دسته کانی به عنوان میزبانان اصلی REE‌ها در تولیدهای هوازده پیشنهاد شده‌اند. کانیهای رسی به عنوان میزبان مهم LREE‌ها و HREE‌ها [41, 42]، کانیهای ثانویه فسفات‌دار مانند آپاتیت، تمرکز دهنده مهم REE‌ها جز Ce [33, 43]، اکسیدها و هیدروکسیدهای منگنز [40, 44] به همراه اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن [45-47] از آن جمله هستند. مقایسه ترکیب شیمیایی نمونه‌های هوازده و سنگ مادر نهشته (جدول 2) نشان می‌دهند که کانیهای ثانویه فسفات دار، و اکسیدها و هیدروکسیدهای منگنز به دلیل تمرکز بسیار پایین در نمونه‌های هوازده نسبت به سنگ مادر و به عبارت بهتر شستشو طی فرایندهای هوازده‌دگی، نمی‌توانند تمرکز دهنده REE‌ها در نیمرخ هوازده باشند. همبستگی منفی زیاد بین Al و REE‌ها (شکل 14a) نشان می‌دهد که کانیهای رسی نمی‌توانند میزبان مهمی برای REE‌ها در این نیمرخ باشند. همبستگی بسیار بالا بین Fe و REE‌ها (شکل 14b) نشان می‌دهد که عناصر یاد شده بیشتر به وسیله اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن در سیستم بازماندی تمرکز حاصل کرده‌اند.



شکل 14 تغییرات (a) در REE مقابل Al₂O₃ و (b) در REE مقابل Fe₂O₃ در نهشته بوکسیت آغاجری.

بدینوسیله نهایت سپاس و قدردانی خود را از معاونت‌های مذکور ابراز می‌دارند. نویسندگان همچنین از نظرها و پیشنهادهای ارزنده و سازندهٔ داوران محترم مجله سپاسگزارند.

8- مراجع

[1] خلقی خسرقی م.ح، اقلیمی ب، امینی آذر ر، علوی نائینی م، " نقشه زمین شناسی تکاب- شاهین دژ به مقیاس 1:100000، انتشارات سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور، (1373).

[2] Alavi-Naini M., Hajian J., Amidi A., Bolurri H., "Geology of Tekab-Saein Qale: Explanatory note of 1:250000 map of Takab guardrangle", Geological Survey of Iran, Report No 50 (1982).

[3] محمدیان ج، "بررسی زمین شناسی اقتصادی بوکسیت‌های شرق شاهین دژ"، رساله کارشناسی ارشد زمین شناسی اقتصادی دانشگاه آزاد واحد تهران شمال (1376) 156ص.

[4] خواجه محمدلو ن، "کانی‌شناسی، ژئوشیمی و ژنز نهشته‌های بوکسیتی جنوب استان آذربایجان غربی و تعیین کاربری آنها"، رساله کارشناسی ارشد زمین‌شناسی اقتصادی دانشگاه شهید بهشتی، (1383) 138ص.

[5] Vires J., Wasserburg G.J., "Behavior of Sm and Nd in a lateritic soil profile", Geochim et Cosmochim Acta 68 (2004) 2043-2054.

[6] Laskou M., Economou-Eliopoulos M., "The role of microorganisms on the mineralogical and geochemical characteristics of the Parnassos-Ghiona bauxite deposits, Greece", Journal of Geochemical Exploration 93 (2007) 67-77.

[7] Calagari A.A., Abedini A., "Geochemical investigations on Permo-Triassic bauxite deposit at Kanisheeteh, east of Bukan, Iran", Journal of Geochemical Exploration 94 (2007) 1-18.

6- برداشت

نهشته بوکسیت آغاجری در جنوب شاهین دژ به شکل عدسی-های چینه‌سان در یک محیط مردابی، در مرز بین سازندهای کربناتی روتی و والیکا گسترش و تکامل یافته است. عملکرد فرایندهای کائولینیتی و لاتریتی شدن ضعیف تا متوسط طی تکوین این سیستم هوازده با تشکیل کانیهای بوهمیت، دیاسپور، کائولینیت، همتیت، گوتیت، پیروفیلیت، ایلیت، آنتاز، روتیل، و کوارتز همراه بوده است. پاراژنهای کانیایی یاد شده همراه با حضور بافت کاتاکلاستیک نشان می‌دهند که نهشته مورد بررسی، احتمالاً محتمل دگرشکلی‌های شدیدی شده است. نتایج حاصل از محاسبات شاخص شیمیایی هوازگی (CIA) نشان از خروج شدید عناصر قلیایی و قلیایی خاکی طی فرایندهای بوکسیتی شدن دارند. بررسیهای انجام شده نشان می‌دهند که دو ساز و کار آهن‌زدایی و آهن‌زایی مهمترین عوامل جدایی LREEها از HREEها در این نهشته بوده‌اند. با توجه به تغییرات جرم عناصر، Al و به پیروی از آن Ti، Fe، Zr، Hf، و Nb علیرغم نوسان در سیستم هوازده، به صورت بازماند طی فرایندهای بوکسیتی شدن در بالای سازند کربناتی روتی، تجمع یافته‌اند. تلفیق نتایج حاصل از بررسیهای کانی‌شناسی و بررسیهای ژئوشیمیایی نشان می‌دهند که توزیع آهن به شکل کانیهای همتیت و گوتیت در سیستم هوازده، نقش بسیار مهمی در توزیع عناصر Cr، Co، و LREEها داشته و سنگهای دیابازی منطقه پروتولیت نهشته هستند. با توجه به نتایج به دست آمده حضور مواد آلی در بخشهای فوقانی نهشته همراه با سنگ بستر کربناتی، نقش بسیار ارزنده-ای در تحرک و ته نشینی دوبارهٔ عناصر اصلی و جزئی در عرض نهشته داشته‌اند.

7- تشکر و قدردانی

این مقاله برگرفته از نتایج طرح پژوهشی رسالهٔ دکتری نویسندهٔ اول است که از سوی معاونت پژوهشی و تحصیلات تکمیلی دانشگاه تبریز حمایت مالی شده است. لذا نویسندگان

- [18] Taylor S.R., McLennan S.M., *"The continental crust: its composition and evolution"*, Blackwell, Oxford, (1985) 1-312.
- [19] Price R.G., Gray C.M., Wilson R.E., Frey F.A., Taylor S.R., *"The effects of weathering on rare earth element, Y and Ba abundances in Tertiary basalts from southern Australia"*, Chemical Geology 93 (1991) 245-265.
- [20] Boulange B., Colin F., *"Rare earth element mobility during conversion of nepheline syenite into lateritic bauxite at Passa Quatro, Minas-Gerais, Brazil"*, Applied Geochemistry 9 (1994) 701-711.
- [21] Middleburg J.J., Van Der Weijden C.H., Woittiez J.R.W., *"Chemical processes affecting the mobilities of major, minor and trace elements during the weathering of granitic rocks"*, Chemical Geology 68 (1988) 253-273.
- [22] 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.
- [23] Aubert D., Stille P., Probst A., *"REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence"*, Geochimica et Cosmochimica Acta 65 (2001) 387-406.
- [24] Braun J.J., Pagel M., Muller J.P., Bilong P., Michard A., Guillet B., *"Ce anomalies in lateritic profiles"*, Geochimica et Cosmochimica Acta 54 (1990) 781-795.
- [25] White A.F., Bullen T.D., Schultz M.S., Blum A.E., Huntington T.G., Peters N.E., *"Differential rates of feldspar weathering in granitic regoliths"*, Geochim et Cosmochim Acta 65 (2001) 847-869.
- [26] Parker A., *"An index of weathering for silicate rocks"*, Geological Magazine 107 (1970) 501-504.
- [27] Nesbitt H.W., *"Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite"*, Nature 279 (1979) 206-210.
- [28] Harnois L., *"The CIW index: a new chemical index of weathering"*, Sedimentary Geology 55 (1988) 319-322.
- [29] Nesbitt H.W., Wilson R.E., *"Resent chemical weathering basalts"*, American Journal of Earth Science 292 (1992) 740-777.
- [8] Bardossy G., *"Karst Bauxites"*, Elsevier Scientific, Amsterdam, (1982) 1- 441.
- [9] Boulange B., Bouzat G., Pouliquen M., *"Mineralogical and geochemical characteristics of two bauxitic profiles, Fria, Guinea republic"*, Mineralium Deposita 31 (1996) 432-438.
- [10] Balkay B., Bardossy G.Y., *"Lateritesedesi rezfolyam ant vizsgalatok guineai lateritekben (Study of partial processes of laterization on Guinean laterites)"*, Foldt. Kozl. Budapest 97 (1967) 91-100.
- [11] Mongelli G., *"Ce-anomalies in the textural components of Upper Cretaceous karst bauxites from the Apulian carbonate platform (southern Italy)"*, Chemical Geology 140 (1997) 69-79.
- [12] MacLean W.H., Bonavia F.F., Sanna G., *"Argillite debris converted to bauxite during karst weathering: evidence from immobile element geochemistry at the Olmedo deposit, Sardinia"*, Mineralium Deposita 32 (1997) 607-616.
- [13] 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.
- [14] Valetton I., Biermann M., Reche R., Rosenberg F., *"Genesis of nickel laterites and bauxites in Greece during the Jurassic and Cretaceous, and their relation to ultrabasic parent rocks"*, Ore Geology Review 2 (1987) 359-404.
- [15] Schellmann W., *"A new definition of laterite. In: Banerji, P.K. (Ed.), Laterization processes"*, Geological Survey of India, Memoir 120 (1986) 11-17.
- [16] Maksimovic Z., Panto G.Y., *"Contribution to the geochemistry of the rare earth elements in the karst-bauxite deposits of Yugoslavia and Greece"*, Geoderma 51 (1991) 93-109.
- [17] Mucke A., Badejoko T.A., Akande S.O., *"Petrographic-microchemical studies and origin of the Agbaja Phanerozoic Ironstone formation, Nupe Basin, Nigeria: a product of ferruginized ooidal Kaolin precursor not identical to the Minette-type"*, Mineralium Deposita 34 (1999) 284-296.

- [38] Brookins D.G., "*Eh-pH diagrams of REE at 25°C and one bar pressure*", *Geochemical Journal* 17 (1983) 223–229.
- [39] Koppi A.J., Edis R., Foeld D.J., Geering H.R., Klessa D.A., Cockayne D.J.H., "*REEs trends and Ce-U-Mn associations in weathered rock from Koongarra, northern territory, Australia*", *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60 (1996) 1695-1707.
- [40] Yan X., Kerrich R., Hendry M.J., "*Distribution of the REEs in porewaters from a clay-rich aquitard sequence, Saskatchewan, Canada*", *Chemical Geology* 176 (2001) 151-172.
- [41] Condie K., "*Another look at REEs in shales*", *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55 (1991) 2527-2531.
- [42] Duddy L.R., "*Redistribution and fractionation of REEs and other elements in a weathering profile*", *Chemical Geology* 30 (1980) 363-381.
- [43] Banifield J.F., Eggleton R.A., "*Apatite replacement and REE mobilization, fractionation, and fixation during weathering*", *Clays and Clay Minerals* 37 (1989) 113-127.
- [44] Rankin P.C., Childs C.W., "*REEs in Fe-Mn concretions from some New Zealand soils*", *Chemical Geology* 18 (1976) 55-64.
- [45] Pokrovsky O.S., Schott J., Dupre B., "*Trace element fractionation and transport in boreal rivers and soil porewaters of permafrost-dominated basaltic terrain in Central Siberia*", *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70 (2006) 3239-3260.
- [46] Kuhnle R.A., "*The role of cationic and anionic scavengers in laterites*", *Chemical Geology* 60 (1987) 31-40.
- [47] Coppin F., Berger G., Castet S., Loubet M., "*Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite*", *Chemical Geology* 182 (2002) 57-68.
- [30] Patino L.C., Velbel M.A., Price J.R., Wade J.A., "*Element redistribution during weathering of volcanic rocks in sedimentary landscapes*", *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (2005) A683.
- [31] Brimhall G.H., Lewis C.J., Ford C., Bratt J., Taylor G., Warin O., "*Quantitative geochemical approach to petrogenesis: importance of parent material reduction, volumetric expansion, and eolian influx in lateralization*", *Geoderma* 51 (1991) 51-91.
- [32] Nahon D., Merino E., "*Pseudomorphic replacement versus dilation in laterites: petrographic evidence, mechanisms, and consequences for modeling*", *J. of Geochemical Exploration* 57 (1996) 217-225.
- [33] Braun J.J., Pagel M., Herbillion A., Rosin C., "*Mobilization and redistribution of REEs and Th in a syenitic lateritic profile- a mass balance study*", *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57 (1993) 4419-4434.
- [34] Dupre B., Vires J., Dandurand J.L., Polve M., Benzeth P., Vervier P., Braun J.J., "*Major and trace elements associated with colloids in organic-rich river waters: ultrafiltration of natural and spiked solutions*", *Chemical Geology* 160 (1999) 63-80.
- [35] Oliva P., Vires J., Dupre B., Fortune J.P., Martin F., Braun J.J., Nahon D., Robain H., "*The effect of organic matter on chemical weathering: study of a small tropical watershed: Nsimi-Zoetele site, Cameroon*", *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63 (1999) 4013-4035.
- [36] Braun J.J., Ngoupayou J.R.N., Vires J., Dupre B., Bedimo J.P.B., Boeglin J.L., Robain H., Nyeck B., Freydier R., Nkamdjou L.S., Rouiller J., Muller J.P., "*Present weathering rates in a humid tropical watershed: Nsimi, South Cameroon*", *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (2005) 357-387.
- [37] Vires J., Dupre B., Braun J.J., Deberdt S., Angeletti B., Ngoupayou J.N., Michard A., "*Major and trace element abundances, and Sr isotopes in the Nyong basin rivers (Cameroon): constraints on chemical weathering processes and elements transport mechanisms in humid tropical environments*", *Chemical Geology* 169 (2000) 211-241.