



## بررسی رفتار عناصر در فرآیند دگرسانی آندزیت - بازالت به بنتونیت در کوه طشتاب خور، شمال شرق استان اصفهان

فروغ ملک‌محمودی\*، محمود خلیلی

گروه زمین‌شناسی، دانشگاه اصفهان

دریافت مقاله: ۱۳۹۰/۹/۱۹، پذیرش: ۱۳۹۰/۱۲/۱۰

### چکیده

رشته کوه طشتاب خور در فاصله ۲۵ کیلومتری خور، در شمال شرقی استان اصفهان قرار دارد. دگرسانی ولکانیک‌های ائوسن در منطقه خور، موجب شکل‌گیری معادن بنتونیت متعددی شده است، که در مجموع تحت عنوان افق بنتونیتی خور طبقه‌بندی می‌شوند. بررسی عناصر نادر در سنگ والد و نمونه‌های رسی نشان می‌دهد که ترکیب سنگهای والد آتشفشانی منطقه از نوع آندزیت - بازالت می‌باشد. همچنین آنالیز XRD ترکیب کانیهای رسی منطقه را از نوع مونت‌موریلونیت سدیم‌دار و میزان اندکی از کائولینیت به همراه کوارتز، کلسیت و کریستوبالیت نشان می‌دهد. فرآیند دگرسانی با تهی‌شدگی اغلب از عناصر اصلی و فرعی سنگ اولیه همراه بوده است. بیشترین میزان تهی‌شدگی عناصر اصلی در مورد عناصر آلکالن و در میان عناصر فرعی در عناصر لیتوفیل بزرگ یون مشاهده می‌شود و کمترین میزان تغییرات عناصر اصلی مربوط به آلومینیم و تیتانیم است که عناصری غیرمتحرک محسوب می‌شوند. عنصر مس بیشترین مقدار تهی‌شدگی را در بین عناصر فلزی متحمل شده است، در حالی که فلزات واسطه نیکل، کروم و روی غنی‌شدگی جزئی نشان می‌دهند. همچنین عناصر نادر خاکی روندی مشابه با سنگ والد آتشفشانی خود دارند، با این تفاوت که عناصر نادر خاکی سنگین، تهی‌شدگی بیشتری را نسبت به عناصر نادر خاکی سبک نشان می‌دهند که این مسئله می‌تواند به دلیل خروج عناصر نادر خاکی سنگین به صورت کمپلکس از محیط و جذب عناصر سبک در ساختار کانی رسی باشد.

واژه‌های کلیدی: دگرسانی، بنتونیت، آندزیت - بازالت، ائوسن، خور، ایران.

### مقدمه

متبلور که در اثر هوازدگی شیمیایی یک ماده آذرین شیشه‌ای که معمولاً توف یا خاکستر آتشفشانی است، تشکیل شده و معمولاً به همراه مقادیر مختلفی از دانه‌های دیگر که به صورت بلور در شیشه آتشفشان وجود داشته‌اند، یافت می‌شود [۶]. شاید مهمترین تعریف برای بنتونیت به عنوان یک کانی صنعتی، تعریفی است که توسط [۷] ارائه شده است. مطابق این تعریف، بنتونیت رسی است که ذاتاً از کانیهای اسمکتیت بدون توجه به منشأ آن شکل گرفته است و تشکیل بنتونیت یک فرآیند فیزیکوشیمیایی است که ممکن است به اشکال مختلفی رخ دهد. بر اساس منشأ و نحوه شکل‌گیری، بنتونیت‌ها را می‌توان به دو گروه عمده تقسیم کرد: نوع اول معمولاً به شکل لایه‌ای و در مقیاس بزرگ یافت می‌شوند. مانند کانسارهایی که در وایومینگ و مونتانا ایالات متحده

فرآیند دگرسانی موجب می‌شود کانیهایی که در اعماق زمین در حرارت و فشار بالا تشکیل شده‌اند، ناپایدار شده و کانیهای جدیدی را تشکیل دهند. کانیهای رسی و سیلیسی محصول نهایی این فرآیند هستند. شکل‌گیری کانیهای رسی از سنگهای آتشفشانی می‌تواند در اثر هوازدگی، دیاژنز دفنی، دگرگونی مجاورتی، تبلور فاز گازی، فعالیتهای گرمایی، خروج آبهای زیرزمینی و ته‌نشست در دریاچه‌های قلیایی و اعماق دریا ایجاد شود [۱]. به طور معمول در فرآیند دگرسانی ویژگیهای شیمیایی سنگ والد کنترل‌کننده اصلی نوع و ترکیب محصولات دگرسانی است [۴،۲،۳]. با وجود این تأثیر شرایط محیطی امری انکارناپذیر است، به عنوان مثال شرایط اسیدی منجر به تشکیل کائولینیت به جای اسمکتیت می‌شود [۵]. بنتونیت اساساً سنگی است مرکب از یک شبه رسی

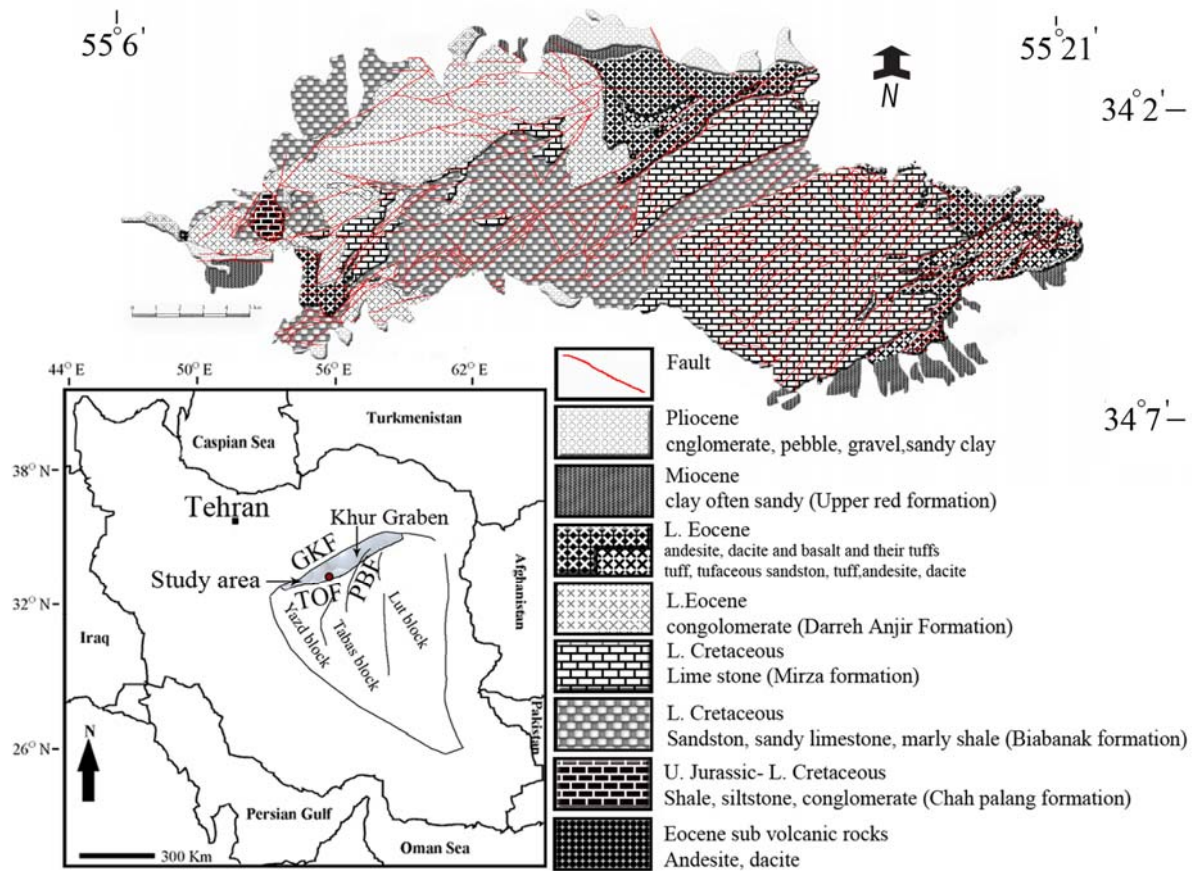
وجود دارند. این کانسارها به وسیله فرآیندهای دیاژنزی تشکیل می‌شوند، نوع دوم اغلب کانسارهایی عدسی شکل تا نامنظم و در مقیاس کوچک تا متوسط رخ می‌دهند و غالباً منشأ گرمابی دارند. این کانسارها عمدتاً در کشورهای ایتالیا، ترکیه و یونان وجود دارند [۷] که نهشته‌های مورد بررسی از این نوع هستند. از جمله مطالعاتی که در این منطقه انجام شده می‌توان به پروژه [۸] در سالهای ۱۹۷۹ تا ۱۹۸۴ اشاره کرد. همچنین در بخشی از کتاب بنتونیت و زئولیت [۹] به معدن مهرجان خور و بیابانک اشاره شده است. مطالعات [۱۰، ۱۱، ۱۲] در مورد آگات‌های خور، مقاله [۱۳] در ارتباط با بنتونیت‌های معدن مهرجان و پایان‌نامه کارشناسی ارشد [۱۴] در ارتباط با تکتونیک خور از دیگر تحقیقات صورت گرفته در این منطقه هستند. در این مقاله سعی شده رفتار عناصر اصلی، نادر و نادر خاکی در طی فرآیند بنتونیت‌زایی مورد بررسی قرار گرفته و علت این تغییرات با توجه به ویژگی‌های سنگ والد و شرایط محیطی تشریح شود.

#### موقعیت جغرافیایی و زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه

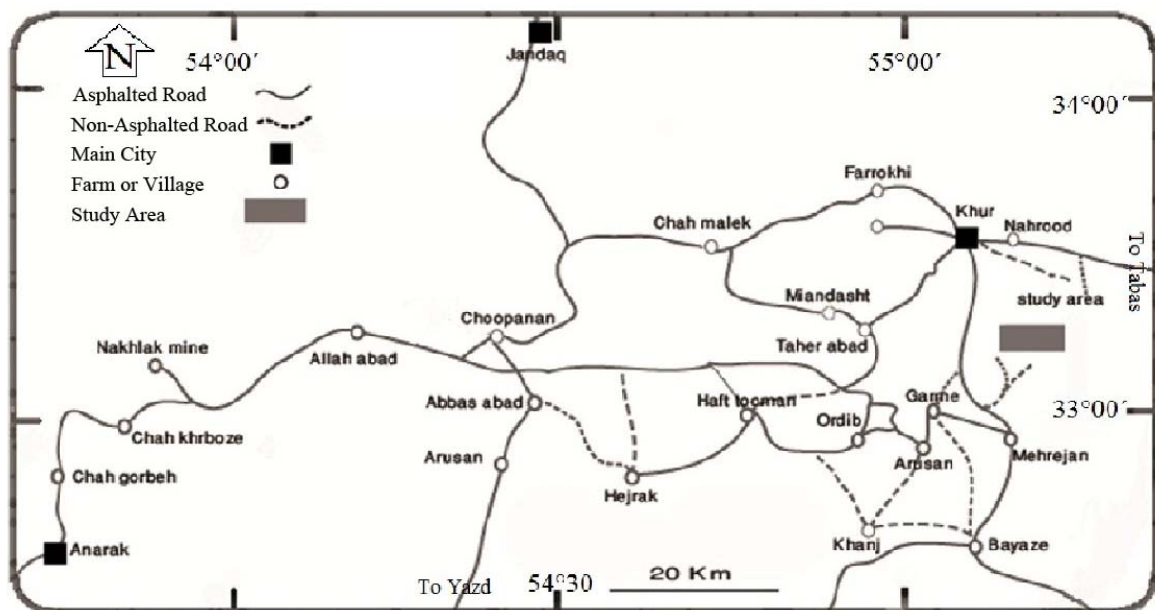
دوران سنوزوئیک آخرین دوران زمین‌شناسی است که در ایران، با فاز کوهزایی لارامین همراه بوده است. این کوهزایی موجب بسته شدن زمین درز پالئوتتیس و تشکیل حوضه‌های مستقل رسوبی در ایران شده است. خرده قاره ایران مرکزی گستره ساختاری وسیعی است که میان دو زمین درز پالئوتتیس (در شمال) و نئوتتیس (در جنوب) قرار دارد. این خرده قاره با دارا بودن گسل‌های طویل راست‌الغز از غرب به شرق (با خمیدگی به سمت غرب) به بلوک‌های لوت، طبس و یزد تقسیم می‌شود [۱۵]. رشته کوه طشتاب واقع در جنوب شرقی شهرستان خور و بیابانک از جمله چین خوردگی‌های جوان به شمار می‌رود که متعلق به دوران سوم زمین‌شناسی می‌باشند. این ناحیه با عرض جغرافیایی  $33^{\circ}37'48''$  و طول  $55^{\circ}17'55''$  که موقعیت آن در شکل (۱) قابل مشاهده می‌باشد بخشی از پهنه ساختاری ایران مرکزی است و در قسمت شمالی بلوک لوت واقع شده است [۸]. بنتونیت‌های معدن طشتاب خور بر بستر کنگلومرای دره انجیر قرار دارند که معادل کنگلومرای کرمان است. لیتولوژی این سازند شامل کنگلومرای خاکستری رنگ، ماسه سنگ، مارن و در بخش تحتانی ماسه‌سنگ قرمز رنگ، مارن، مادستون، کنگلومرا، سنگ آهک می‌باشد. در انتهای ائوسن زیرین و روی سازند دره

#### روش انجام کار

نقشه ساده شده راه‌ها و زمین‌شناسی منطقه توسط نرم افزار فتوشاپ تهیه شد. مطالعات پتروگرافی بر روی مقاطع نازک صیقلی توسط میکروسکپ پلاریزان المپوس مدل BH-2 انجام گرفته است. به منظور انجام بررسی‌های شیمیایی ۳ نمونه از سنگ‌های آتشفشانی غیر دگرسان منطقه به عنوان سنگ والد و ۵ نمونه بنتونیتی غیر دگرسان از عمق بیش از ۱۰ سانتی‌متر انتخاب شد. ذرات رسی کوچکتر از ۲ میکرون در آزمایشگاه جداسازی و جهت انجام تجزیه‌های شیمیایی ارسال شدند. آنالیزهای سنگ کل به دو روش ICP-MS برای عناصر نادر و نادر خاکی و XRF برای عناصر اصلی در دانشگاه ایالتی واشنگتن (امریکا) انجام شده است. در هر دو روش از کمک ذوب دی لیتیوم تترا بورات به منظور ذوب نمونه‌ها استفاده شده است. در آنالیز ICP-MS محلول‌سازی توسط HF انجام شده است. در این روش سیلیس و ۹۰٪ از ماده کمک ذوب به صورت فلورید گازی از محیط خارج می‌شوند. نتایج این آنالیزها در جداول (۱ و ۲) ذکر شده است.



شکل ۱. نقشه ساده شده زمین‌شناسی منطقه [۸]. GKF گسل درونه، TOF ترکمنی اردیب و PBF پشت بادام را در پیرامون گرابن خور نشان می‌دهد.



شکل ۲. موقعیت جغرافیایی منطقه و راههای ارتباطی آن با شهرستانهای مجاور [۱۶].

اولیه در محدوده آندزیت و آندزیت بازالت قرار دارد [۱۷]. ترسیم نمونه‌های رسی در کنار سنگ والد غیر دگرسان در این نمودار تأیید می‌کند که نمونه‌های مورد بررسی از دگرسانی این سنگ والد تشکیل شده‌اند (شکل ۳). سنگهای آتشفشانی منطقه مورد مطالعه بر اساس داده‌های [۸] از جمله سنگهای آتشفشانی ائوسن هستند که با توجه به فرم بالشی این سنگها در کنار وجود بادامکهای کلسیتی می‌توان گفت که فوران این آندزیت بازالت‌ها در حوضه رسوبی گرابن خور اتفاق افتاده است.

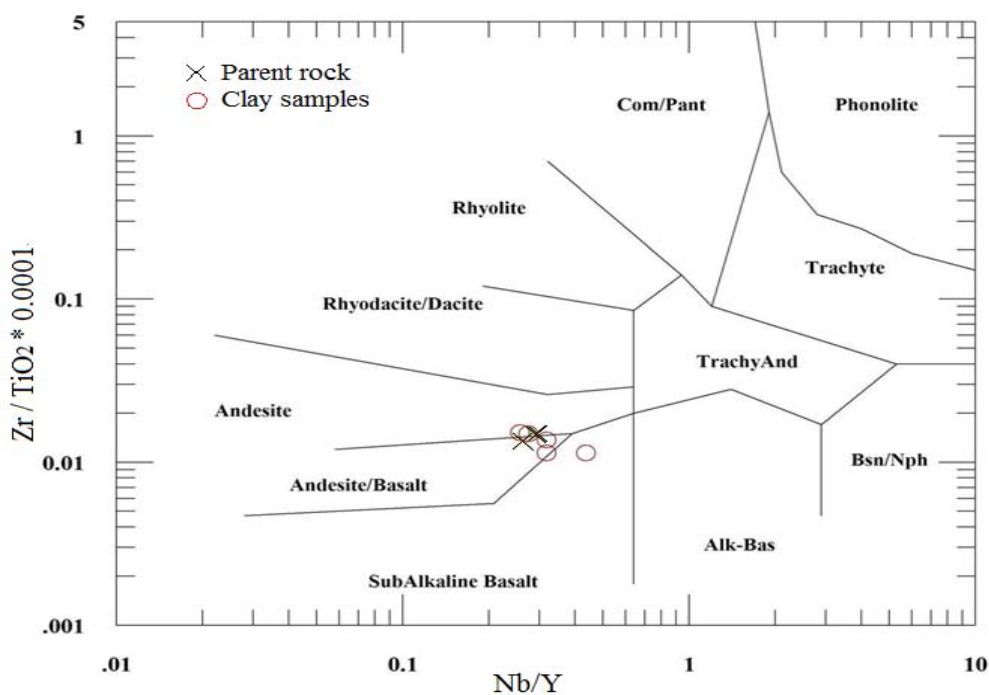
آنالیز XRD به منظور تشخیص کانیهی موجود در نمونه‌های رسی با استفاده از دستگاه Burker D8 (40mv, 40ma) در دانشگاه اصفهان صورت پذیرفت. برای ترسیم نمودارهای ژئوشیمیایی سنگ کل از نرم افزارهای Newpet و 2007 Excel استفاده گردید.

**بحث**

بررسی ترکیب شیمیایی سنگ والد که توسط نمودار  $Zr/TiO_2 * 0.0001$  در برابر Nb/Y، بر اساس میزان عناصر غیر متحرک انجام می‌شود نشان می‌دهد که ترکیب سنگ

جدول ۱. نتایج آنالیز XRF عناصر اصلی نمونه‌های کوه طشتاب خور بر حسب درصد وزنی به تفکیک نمونه‌های سنگ والد و نمونه‌های رسی.

Sample Wt. %	نمونه های ولکانیک			نمونه های رسی				
	Si3	Si4	Tb15	Si7	Si8	Si11	Si13	Si14
SiO <sub>2</sub>	۵۵/۴۱	۵۵/۵۳	۵۲/۷۸	۴۶/۳۹	۵۵/۷۵	۵۱/۸۶	۵۳/۷۰	۵۲/۶۸
TiO <sub>2</sub>	۰/۸۷۹	۰/۸۷۹	۰/۹۰۴	۰/۷۸۴	۰/۸۱۷	۱/۱۴۰	۰/۹۴	۰/۸۸
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۱۶/۴۶	۱۶/۵۱	۱۵/۴۰	۱۵/۵۷	۱۶/۷۳	۱۹/۵۰	۱۹/۴۰	۱۷/۴۳
FeO*	۶/۵۷	۶/۲۸	۷/۳۱	۸/۰۴	۶/۶۵	۴/۳۹	۴/۴۸	۵/۱۳
MnO	۰/۰۹۲	۰/۰۹۲	۰/۱۳۸	۰/۱۷۴	۰/۰۷۵	۰/۰۸	۰/۰۱	۰/۰۶
MgO	۳/۱۹	۳/۳۲	۵/۴۴	۳/۷۹	۲/۲۲	۲/۱۸	۲/۹۶	۲/۶۸
CaO	۸/۸۰	۸/۸۱	۸/۷۲	۶/۴۱	۴/۰۰	۳/۰۱	۱/۱۹	۲/۲۸
Na <sub>2</sub> O	۲/۹۸	۲/۹۶	۲/۹۴	۲/۶۰	۲/۵۳	۲/۵۲	۲/۱۵	۲/۱۲
K <sub>2</sub> O	۳/۱۲	۳/۰۸	۲/۷۳	۱/۴۲	۱/۲۲	۱/۲۵	۰/۵۳	۱/۲۱
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	۰/۳۸۴	۰/۳۸۲	۰/۴۲۹	۰/۳۲۰	۰/۲۹۷	۰/۴۴	۰/۲۶	۰/۳۲
Sum(%)	۹۷/۸۹	۹۷/۸۵	۹۶/۸۰	۸۵/۵۰	۹۰/۲۸	۸۶/۳۷	۸۵/۶۲	۸۴/۸۱
LOI	۲/۲۸	۲/۵۱	۳/۸۸	۱۳/۴۱	۹/۰۲	۱۲/۸۷	۱۴/۲۴	۱۴/۰۰



شکل ۳. در نمودار  $Zr/TiO_2 * 0.0001$  در مقابل Nb/Y [۱۷] نمونه‌های مورد بررسی در ناحیه آندزیت و آندزیت-بازالت ترسیم می‌شوند.

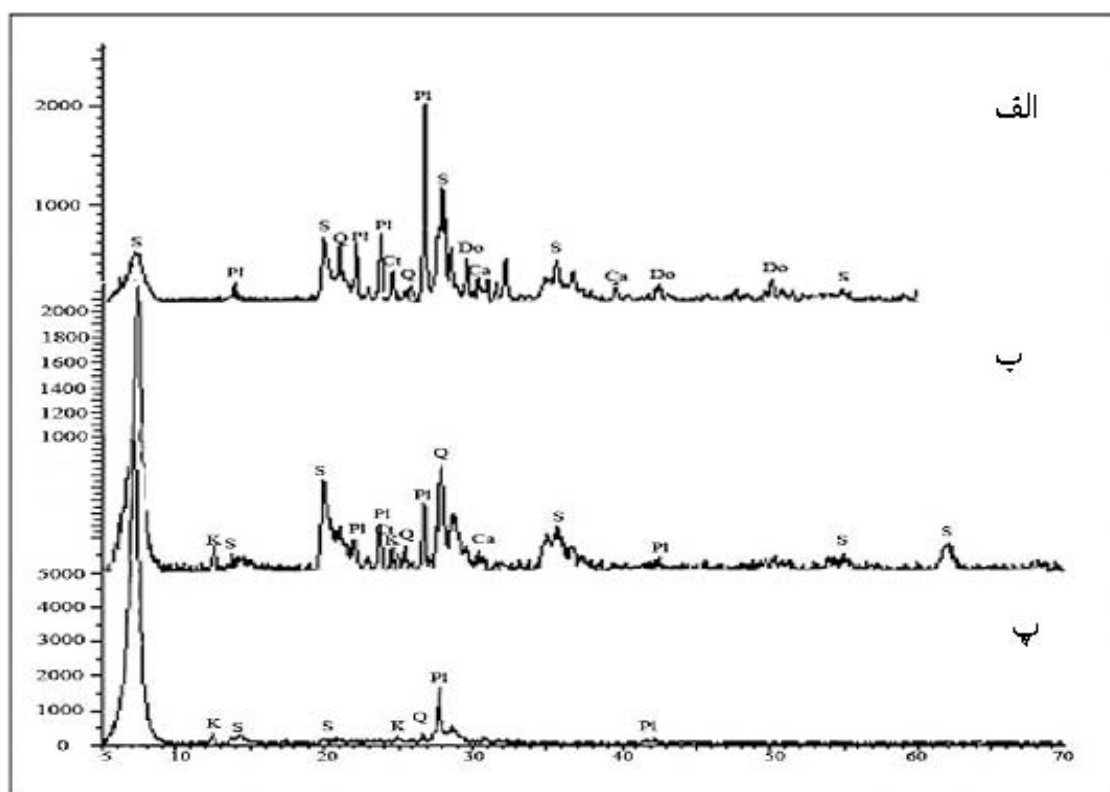
جدول ۲. میزان عناصر کمیاب و عناصر نادر خاکی در نمونه‌های مورد بررسی به دست آمده توسط آنالیز ICP-MS

Sample REE	Si 3	Si 4	Tb 15	Si 7	Si 8	Si11	Si 13	Si 14
(ppm)								
La	۲۱/۱۷	۲۰/۸۱	۲۱/۴۰	۲۲/۹۶	۲۲/۲۶	۱۹/۶۷	۱۸/۸۲	۱۸/۴۳
Ce	۴۳/۳۶	۴۲/۶۶	۴۴/۶۸	۴۵/۵۴	۴۶/۲۲	۴۱/۷۹	۳۶/۵۸	۳۷/۸۱
Pr	۵/۵۲	۵/۴۵	۵/۷۷	۵/۶۴	۵/۸۰	۵/۴۷	۴/۳۶	۴/۸۳
Nd	۲۲/۳۶	۲۲/۰۹	۲۳/۹۲	۲۲/۴۴	۲۳/۲۱	۲۳/۰۹	۱۷/۱۷	۱۹/۸۴
Sm	۵/۰۸	۴/۹۸	۵/۳۸	۴/۸۲	۵/۰۸	۵/۲۹	۳/۷۲	۴/۵۰
Eu	۱/۴۳	۱/۴۳	۱/۵۳	۱/۳۶	۱/۴۵	۱/۴۸	۰/۹۷	۱/۲۲
Gd	۴/۵۲	۴/۴۹	۴/۷۳	۴/۲۰	۴/۵۸	۴/۷۶	۳/۳۰	۴/۰۰
Tb	۰/۶۸	۰/۶۹	۰/۷۰	۰/۶۴	۰/۷۰	۰/۷۲	۰/۴۹	۰/۶۰
Dy	۴/۰۵	۳/۸۷	۳/۸۶	۳/۷۰	۴/۰۲	۴/۱۳	۲/۷۴	۳/۴۹
Ho	۰/۷۷	۰/۷۷	۰/۷۷	۰/۷۳	۰/۸۰	۰/۸۱	۰/۵۳	۰/۶۸
Er	۲/۰۶	۲/۰۳	۱/۹۹	۲/۰۲	۲/۱۰	۲/۱۰	۱/۳۶	۱/۷۶
Tm	۰/۳۰	۰/۳۰	۰/۲۸	۰/۲۹	۰/۳۰	۰/۲۹	۰/۱۹	۰/۲۴
Yb	۱/۸۲	۱/۸۲	۱/۷۰	۱/۷۸	۱/۸۲	۱/۶۷	۱/۱۰	۱/۳۹
Lu	۰/۲۹	۰/۲۹	۰/۲۸	۰/۳۰	۰/۲۹	۰/۲۵	۰/۱۶	۰/۲۱
Trace elements	Si3	Si4	Tb15	Si7	Si8	Si11	Si13	Si14
(ppm)								
Ni	۳۱	۳۳	۳۸	۴۰	۳۷	۵۲	۴۹	۴۱
Cr	۸۹	۹۸	۱۵۴	۱۶۷	۱۰۶	۱۳۳	۲۱۹	۱۱۵
V	۲۱۴	۲۱۱	۲۲۹	۱۹۵	۱۹۴	۲۵۲	۲۹۳	۲۰۳
Ga	۱۷	۱۸	۱۸	۱۷	۱۸	۲۱	۲۲	۱۸
Cu	۸۰	۶۹	۴۰	۵۰	۶۳	۳۲	۴۲	۵۹
Zn	۸۱	۸۴	۷۵	۸۶	۸۷	۹۶	۱۱۸	۱۶۶
Ba	۴۹۵	۴۹۴	۵۱۹	۲۲۶	۲۱۳	۱۹۰	۵۲	۱۷۰
Th	۶/۱۰	۵/۹۴	۵/۵۴	۵/۸۹	۶/۳۱	۵/۰۴	۴/۹۲	۵/۵۳
Nb	۵/۸۵	۵/۷۳	۵/۰۸	۴/۹۹	۵/۶۰	۶/۵۰	۵/۷۷	۵/۵۶
Y	۲۰/۰۱	۱۹/۷۱	۱۹/۳۷	۱۹/۴۴	۲۰/۴۱	۲۰/۴۲	۱۳/۲۳	۱۷/۴۸
Hf	۳/۵۷	۳/۵۴	۳/۳۵	۳/۰۶	۳/۳۸	۳/۷۱	۳/۲۸	۳/۴۲
Ta	۰/۴۱	۰/۴۰	۰/۳۴	۰/۳۶	۰/۴۱	۰/۴۴	۰/۳۹	۰/۳۸
U	۱/۶۲	۱/۶۱	۱/۴۶	۱/۵۶	۱/۴۵	۲/۱۰	۱/۲۵	۱/۶۷
Pb	۱۳/۴۷	۱۳/۸۳	۱۲/۷۱	۱۲/۵۷	۱۲/۰۴	۱۱/۱۲	۱۱/۷۶	۱۷/۰۵
Rb	۷۹/۳	۷۶/۸	۵۴/۸	۳۵/۲	۲۸/۴	۲۶/۶	۲۰/۵	۳۶/۵
Cs	۲/۲۲	۲/۰۳	۴/۳۴	۵/۲۱	۳/۲۱	۳/۸۰	۸/۶۵	۱۵/۰۱
Sr	۱۰۱۲	۱۰۶۲	۸۳۴	۴۱۲	۴۳۴	۳۷۰	۴۰۴	۲۴۹
Sc	۲۳/۹	۲۳/۶	۲۸/۰	۲۵/۳	۲۳/۰	۲۲/۰	۲۶/۵	۱۹/۲
Zr	۱۳۲	۱۳۰	۱۲۲	۱۱۹	۱۲۲	۱۳۰	۱۰۷	۱۲۰

## مطالعات کانی‌شناسی

کانیهای رسی به دلیل ابعاد ریز خود با میکروسکوپ‌های معمولی قابل شناسایی نیستند. روش متداول برای شناخت این کانیها استفاده از آنالیز XRD می باشد. دو نمونه رسی Si14 و Si8 جهت انجام آنالیز انتخاب شدند که نتایج مشابهی در بر داشت (شکل ۴). با توجه به این مسأله که تفکیک کانیهای نانترونیت، ساپونیت و بدلیت از مونت موریلونیت در آنالیز XRD بدون آماده‌سازی امکان پذیر نمی‌باشد، جهت تفکیک این کانیها، نمونه Si14 پس از جداسازی ذرات کوچکتر از ۲ میکرون به مدت ۱۶ ساعت در معرض اتیلن

گلیکول قرار گرفت. نمونه اشباع شده از اتیلن گلیکول به منظور تهیه مقطع جهت‌دار بر روی یک لام قرار گرفت. کشیدگی پیک کانیهای رسی در مقطع جهت‌دار، امکان تفکیک این کانیها را فراهم می‌کند. پاراژنز کانیهای موجود در منطقه شامل اسمکتیت، کوارتز، کائولینیت، کلسیت، دولومیت و اپال CT است. شکل (۴) نتایج آنالیز XRD را برای نمونه‌های برداشت شده از نمونه معدنی خام (الف)، ذرات تفکیک شده کوچکتر از ۲ میکرون (ب)، و مقطع جهت‌دار (پ)، نشان می‌دهد.



شکل ۴. نتایج آنالیز XRD در نمونه‌های رسی برداشت شده از نمونه خام معدنی (الف)، ذرات کوچکتر از ۲ میکرون (ب)، و مقطع جهت دار (پ) =S اسمکتیت، Q= کوارتز، K= کائولینیت، PI= پلاژیوکلاز، Ca کلسیت، CT= اپال و Do= دولومیت.

تبلور مجدد شیشه در دمای پایین از ژل سیلیسی شکل می‌گیرد [۱۸].

## شاخص شیمیایی دگرسانی

شاخص شیمیایی دگرسانی (CIA) که توسط [۱۹،۲۰] ارائه شد برای تعیین نرخ پیشرفت دگرسانی مورد استفاده قرار می‌گیرد. این شاخص که بر اساس میزان آلومینیوم نسبت به

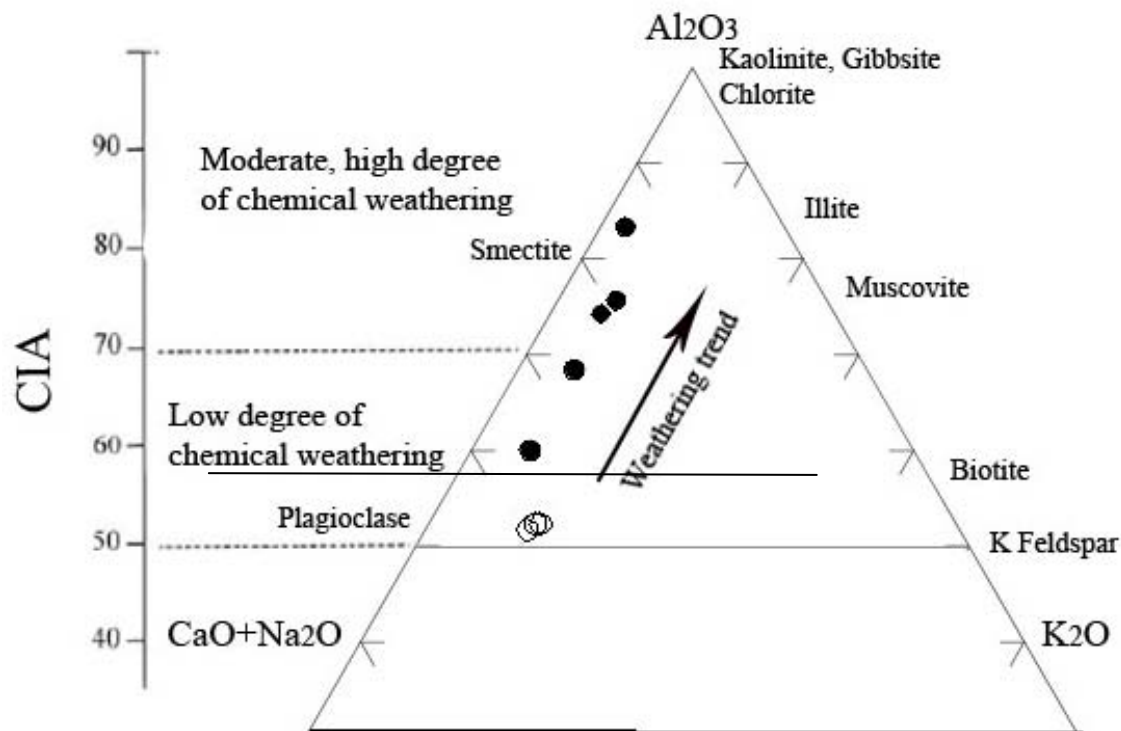
بررسی مقطع جهت دار فراوانی اسمکتیت سدیم دار را در نمونه آزمایش شده تأیید می‌کند. کانیهای کلسیت و دولومیت که به دلیل اندازه خود، پس از تفکیک ذرات کوچکتر از ۲ میکرون حذف شده‌اند در نمونه‌های آماده‌سازی شده مشاهده نمی‌شوند. کانی کریستوبالیت که در اغلب معادن بنتونیت به چشم می‌خورد در طی



بر این اساس پارامتر CIA برای سنگهای سالم حداکثر ۵۰٪ است که با افزایش شدت دگرسانی و حمل تمام عناصر آلكالی این رقم می‌تواند تا ۱۰۰٪ افزایش یابد.

عناصر آلكالی تعریف شده است، به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$CIA = [Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O)] * 100$$



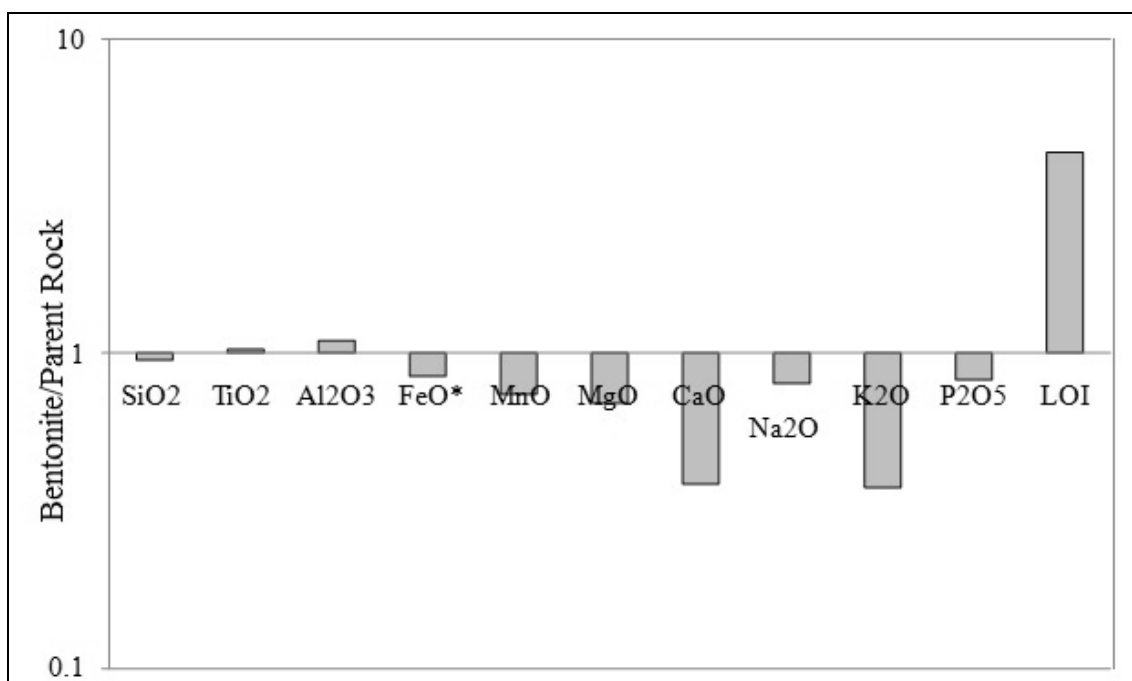
شکل ۵. روند دگرسانی سنگ والد به بنتونیت دز نمودار ACNK [۲۰] دوایر توپر نشان دهنده نمونه‌های رسی و دوایر توخالی مربوط به سنگ والد است.

را در بین لایه‌های خود حفظ کنند در حالی که این عناصر در فرمول ساختاری این کانی جایگاهی ندارند. این عامل موجب می‌شود تا مقدار شاخص شیمیایی دگرسانی پایین تر از حد انتظار باشد.

رفتار عناصر اصلی در دگرسانی سنگهای ولکانیکی به بنتونیت

به منظور بررسی رفتار عناصر اصلی در فرآیند بنتونیت‌زایی، عناصر اصلی بنتونیت‌ها به مقادیر این عناصر در سنگ والد بهنجار شد (شکل ۶).

بر اساس داده‌های مربوط به آنالیز سنگ کل که در جداول (۱ و ۲) ذکر شده است، میزان این شاخص برای نمونه‌های غیر دگرسان در منطقه مورد مطالعه در حدود ۵۲٪ و برای نمونه‌های رسی این عدد بین ۶۰ تا ۸۵٪ تعیین گردید (شکل ۵). روند دگرسانی نشان دهنده مسیر تبدیل کانی فلدسپار به اسمکتیت است. در حالی که نمونه‌های رسی مورد مطالعه دارای خلوص قابل توجهی است، انتظار می‌رود که این رقم تا ۹۰٪ افزایش یابد. علت این اختلاف را می‌توان در ساختار بنتونیت‌ها جست و جو کرد. ساختار لایه‌ای بنتونیت‌ها به آنها اجازه می‌دهد که کاتیون‌های سدیم، پتاسیم و کلسیم



شکل ۶. مقایسه رفتار عناصر در بنتونیت‌ها نسبت به سنگ والد آندزیت-بازالتی نشان دهنده غنی‌شدگی جزئی از  $\text{TiO}_2$  و  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ، تهی‌شدگی شدید از  $\text{CaO}$  و  $\text{K}_2\text{O}$  و به مقدار کمتر از  $\text{FeO}$ ،  $\text{MnO}$ ،  $\text{MgO}$  و  $\text{Na}_2\text{O}$  کاهش جزئی مقدار  $\text{SiO}_2$  در مقابل غنی‌شدگی از  $\text{LOI}$  است.

مورد مطالعه Si تقریباً غیر متحرک محسوب می‌شود در صورتی که که میزان Ca کاهش قابل ملاحظه‌ای می‌یابد [۲۳]. همچنین pH محیط در انتقال اکسید آلومینیوم و اکسید سیلیسیوم آزاد شده در اثر فرآیند دگرسانی، به صورت محلول، نقش اساسی دارد. در pH کمتر از ۴، اکسید آلومینیوم به آسانی محلول می‌شود در حالی که سیلیس از حلالیت کمی برخوردار می‌باشد. در این گستره از pH، اکسید آلومینیوم از محیط خارج می‌شود اما سیلیس با سنگ والد باقی می‌ماند. بین pH ۵ تا ۹، میزان سیلیس محلول افزایش یافته اما اکسید آلومینیوم در این شرایط عملاً نامحلول است، در این شرایط خروج سیلیس میسر گردیده اما اکسید آلومینیوم برجای باقی می‌ماند [۲۴]. بنابراین با توجه به ضرورت وجود شرایط قلیایی برای تشکیل بنتونیت، شاهد افزایش نسبی آلومینیوم به عنوان یک عنصر تقریباً نامتحرک هستیم. تهی‌شدگی جزئی سیلیس در طی تبدیل شدن سنگ والد به بنتونیت بیانگر آن است که مقدار سیلیس آزاد شده در منطقه طی این فرآیند بسیار ناچیز است و در مقابل هم زمان با

این مقایسه نشان می‌دهد که محتوای همه عناصر به جز اکسیدهای آلومینیوم و تیتانیوم که در غالب دگرسانیها غیر متحرک محسوب می‌شوند، در نمونه‌های بنتونیتی نسبت به سنگ والد کاهش نشان می‌دهد. در این میان تهی‌شدگی عناصر آلكالی کلسیم و پتاسیم بیش از سایر عناصر است. سدیم به علت قرار گرفتن در ساختار کانیه‌های رسی، تهی‌شدگی کمتری را نسبت به کلسیم و پتاسیم نشان می‌دهد. این تغییرات مطابق با روال مورد انتظار در فرآیند بنتونیتی‌شدن است. [۲۳، ۲۲، ۲۱]. عناصر آهن، منیزیم و منگنز روندی خلاف انتظار را نشان می‌دهند. تهی‌شدگی عناصر فلزی در کانیه‌های رسی می‌تواند نتیجه‌ی فعالیتهای گرمایی و جایگزین شدن این عناصر در رگه‌های سیلیسی باشد. تجمع اکسید آهن به صورت پودر در حاشیه درزه‌ها نشان دهنده همین مورد است. رفتار  $\text{CaO}$  و  $\text{SiO}_2$  به طرز قابل توجهی وابسته به سنگ والد است. در بنتونیت‌هایی که از سنگ والد اسیدی تشکیل می‌شوند، میزان Si کاهش قابل ملاحظه‌ای دارد و در مقابل Ca افزایش می‌یابد در حالی که در یک سنگ حدواسط مانند نمونه

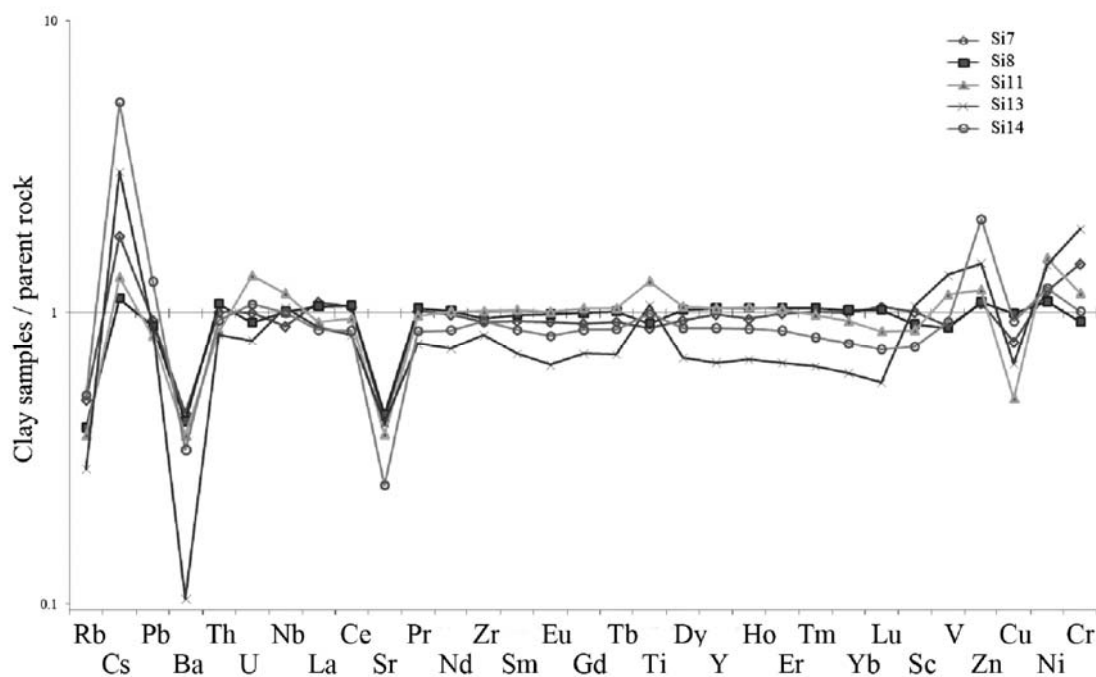


بنتونیت سدیم‌دار به لحاظ دارا بودن فضای بین لایه‌ای قابل توجه از پتانسیل خوبی برای جذب این عنصر برخوردار است. خروج آهن فریک از محیط و افزایش آلومینیوم به جای سیلیسیم در مونتوریلونیت نیز موجب ایجاد بار منفی در موقعیت اکتائوری شده و جذب سزیم را افزایش می‌دهد. در گذشته عناصر نادر خاکی به عنوان عنصری غیر متحرک شناخته می‌شدند که در جریان فرآیند دگرسانی گرمایی غیر متحرک هستند، در حالی که مطالعات اخیر نشان می‌دهد که REEها در شرایط خاصی متحرک می‌شوند [۲۸، ۲۹، ۳۰]. بر مبنای این مطالعات pH پایین، نسبت بالای آب به سنگ و فراوانی کمپلکس‌های یونی مانند  $\text{CO}_3^{2-}$ ،  $\text{F}^-$ ،  $\text{Cl}^-$ ،  $\text{PO}_4^{3-}$ ،  $\text{SO}_4^{2-}$  در محلولهای گرمایی می‌تواند تحرک REEها را تسهیل کرده و شرایط جابه جایی آنها را فراهم کند. [۳۰، ۳۱]. مطالعه رفتار عناصر نادر خاکی در پهنه‌های مختلف دگرسانی گرمایی می‌تواند اطلاعات مفیدی را در ارتباط با ویژگیهای ژئوشیمیایی سیالات گرمایی، نسبت سیال به سنگ، مجموعه کانیهای تشکیل شده در اثر رخداد دگرسانی و شدت دگرسانی فراهم نماید [۳۲].

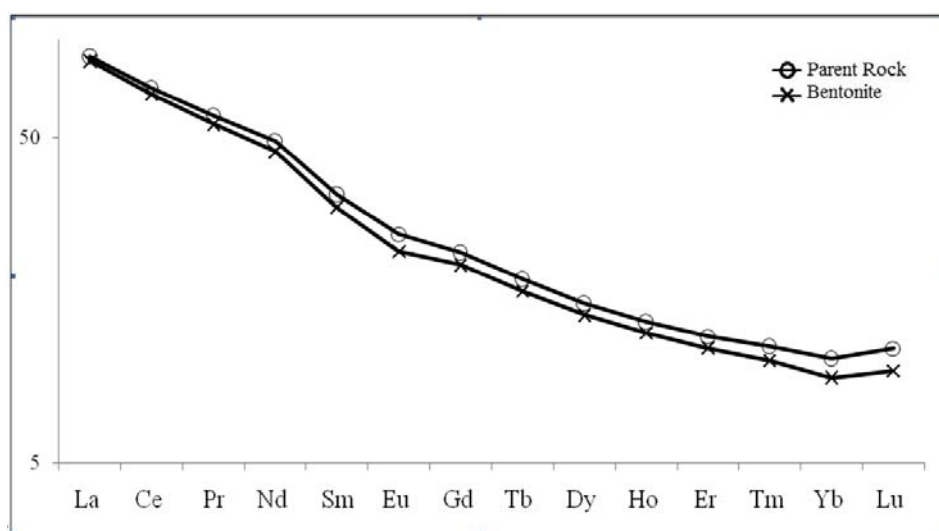
فعالیت گسل در منطقه مقداری سیلیس وارد محیط رسوبی شده است.

#### رفتار عناصر نادر و نادر خاکی در پهنه‌های دگرسانی

با مقایسه رفتار عناصر نادر و سنگ والد در شکل (۷) در می‌یابیم عناصر لیتوفیل بزرگ یون (LILE) شامل Rb, Ba و Sr بیشترین میزان تهی‌شدگی را نشان می‌دهند. در واقع Sr رفتاری همانند Ca و Rb رفتاری مشابه K از خود نشان می‌دهند. عنصر مس بیشترین مقدار تهی‌شدگی را در بین عناصر فلزی متحمل شده است. در حالی که فلزات واسطه نیکل، کروم و روی غنی‌شدگی جزئی را نشان می‌دهند، تحرک این فلزات نیازمند دمای بالای دگرسانی است [۲۵]. در مجموع پدیده شاخص این دگرسانی افزایش میزان سزیم در رخساره‌های دگرسانی است. سزیم از جمله عناصر بزرگ یون است که معمولاً در ساختار کانیها، جایگزین پتاسیم می‌شود [۲۴]. غنی‌شدگی این عنصر بر خلاف تهی‌شدگی دیگر عناصر لیتوفیل در پهنه‌های دگرسانی موضوعی تأمل برانگیز است. قابلیت جذب انتخابی سزیم در ساختار مونتوریلونیت در ارتباط با طول محور C این کانی توسط [۲۶] و بار کاتیون‌های اکتائور [۲۷] مورد بررسی قرار گرفته است.



شکل ۷. مقادیر عناصر نادر و نادر خاکی بهنجار شده به سنگ والد.



شکل ۸. نمودار عنکبوتی عناصر نادرخاکی نمونه‌های رسی در مقایسه با سنگ والد بهنجار شده به کندریت [۳۳].

توجهی بیش از عناصر سبک این گروه است. به منظور بررسی میزان تفریق در عناصر نادرخاکی سبک و سنگین، نسبت‌های  $(La/Yb)_{cn}$ ،  $(La/Sm)_{cn}$  و  $(Tb/Yb)_{cn}$ ، در پهنه‌های مختلف مورد مقایسه قرار گرفت [۳۲]. به دلیل رفتار خاص عنصر یوروپیم در میان سایر عناصر نادرخاکی، بررسی نسبت  $(Eu/Eu^*)_{cn}$  که به صورت  $(Eu/\sqrt{Sm_N.Gd_N})$  محاسبه می‌شود، در تعیین شرایط دگرسانی سودمند است. مقادیر محاسبه شده برای این نسبتها در جدول (۳) ذکر شده است.

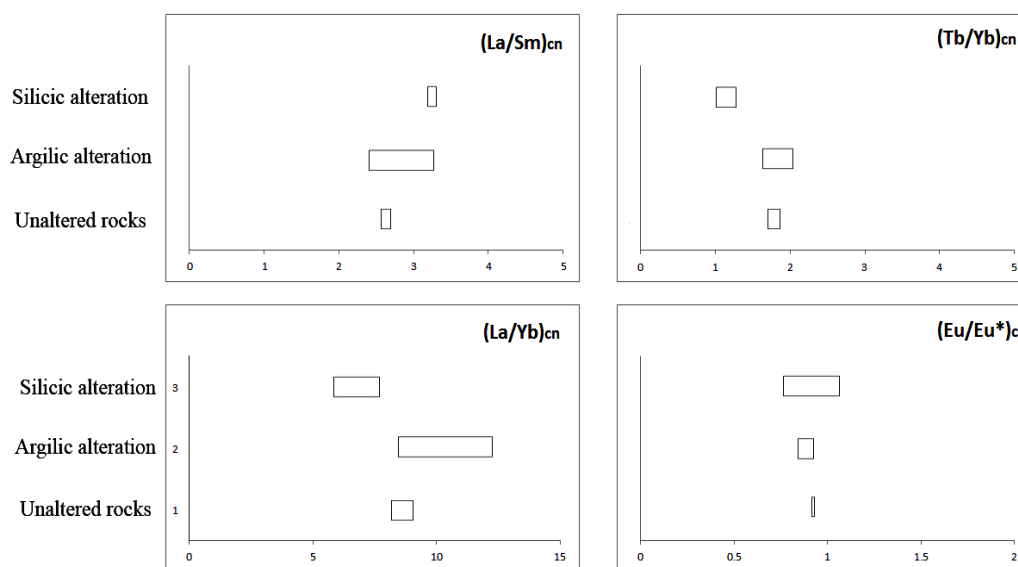
به منظور مقایسه رفتار عناصر نادرخاکی در بنتونیت‌ها با توزیع این عناصر در سنگ والد آندزیت - بازالتی مقادیر بهنجار شده این عناصر نسبت به کندریت بر اساس داده‌های [۳۳] ترسیم شد (شکل ۸). عناصر نادرخاکی در پهنه‌های دگرسانی روندی مشابه سنگ والد را از خود نشان می‌دهند با این تفاوت که مقدار این عناصر در پهنه آرژیلیکی تهی‌شدگی جزئی را در مقایسه با سنگ والد نشان می‌دهد. میزان تهی‌شدگی در عناصر نادرخاکی سنگین در نمونه‌های رسی به صورت قابل

جدول ۳. نسبت‌های محاسبه شده مورد استفاده در شکل ۹.

Sample	la/sm	La/yb	Tb/Yb	Ee/Eu*	ce/ce*
Si 3	۲/۶۹۱	۸/۳۳۸	۱/۷۰۳	۰/۹۱۵	۰/۹۸۳
Si 4	۲/۶۹۶	۸/۱۸۴	۱/۷۰۹	۰/۹۲۳	۰/۹۸۲
Tb ۱۵	۲/۵۷۰	۹/۰۴۷	۱/۸۶۸	۰/۹۲۹	۰/۹۸۶
Si ۷	۳/۰۷۹	۹/۲۶۳	۱/۶۳۷	۰/۹۲۶	۰/۹۸۱
Si ۸	۲/۸۳۱	۸/۷۷۸	۱/۷۳۸	۰/۹۱۸	۰/۹۹۷
Si۱۱	۲/۴۰۰	۸/۴۵۲	۱/۹۴۸	۰/۹۰۰	۰/۹۸۸
Si۱۳	۳/۲۶۸	۱۲/۲۳۹	۲/۰۳۲	۰/۸۴۳	۰/۹۹۰
Si۱۴	۲/۶۴۶	۹/۴۷۸	۱/۹۶۷	۰/۸۸۰	۰/۹۸۳

کانیهای گروه اسمکتیت قابلیت پذیرش عناصر نادر خاکی سبک را از طریق جذب سطحی دارا می‌باشند. افزون بر این جدایی عناصر نادرخاکی سبک از عناصر نادرخاکی سنگین در پهنه آرژیلیکی را می‌توان به حضور کانیهای ثانویه‌ای نسبت داد که توانایی جذب عناصر نادرخاکی سبک را در ساختار خود دارند. این موضوع می‌تواند به تشدید تفکیک عناصر نادر خاکی در بنتونیت‌ها منجر شود.

بر اساس نمودار ۸ و نیز مقایسه عناصر نادر خاکی سبک (LREE) و سنگین (HREE) در نمودار  $(La/Yb)_{cn}$  (شکل ۹)، بیشترین میزان تفکیک در عناصر نادرخاکی سبک و سنگین در نمونه‌های بنتونیتی مشاهده می‌شود. عناصر نادرخاکی سنگین در حضور ترکیبات کمپلکس‌ساز مانند  $SO_4^{2-}$  می‌توانند با تشکیل کمپلکس سولفیدی از محیط خارج شده و منجر به تفکیک عناصر سبک از سنگین در نمونه‌های دگرسان شوند. مطالعات تجربی [۳۴،۳۵] نشان می‌دهد



شکل ۹. مقایسه نسبت‌های  $(La/Sm)_{cn}$ ,  $(Tb/Yb)_{cn}$ ,  $(La/Yb)_{cn}$  و  $(Eu/Eu^*)_{cn}$  به منظور بررسی توزیع عناصر نادرخاکی در پهنه‌ی آرژیلیکی و سنگ دگرسان نشده [۳۰].

#### نتیجه‌گیری

تشکیل بنتونیت‌های طشتاب خور در اثر دگرسانی سنگ والد آندزیت-بازالتی به وقوع پیوسته است. شاخص دگرسانی برای این بنتونیت‌ها به دلیل جای‌گیری کاتیون‌های سدیم، کلسیم و پتاسیم از حد انتظار پایینتر است. فرآیند دگرسانی در منطقه مورد مطالعه کلیه عناصر اصلی به جز آلومینیوم و تیتانیوم از محیط خارج شده اند. عناصر نادرخاکی در بنتونیت‌ها روندی مشابه با سنگ والد و با تهی‌شدگی جزئی از خود نشان می‌دهند. این تهی‌شدگی در عناصر نادرخاکی سنگین به دلیل تمایل این عناصر به تشکیل کمپلکس و خروج از محیط و همچنین جذب ترجیحی عناصر نادرخاکی سبک در ساختار بنتونیت‌ها، شدت یافته است. به جز فلزات روی، نیکل، کروم و عنصر سزیم همه عناصر نادر در طی بنتونیت شدن از محیط خارج شده‌اند. غنی‌شدگی از عنصر سزیم به دلیل طول محور C بنتونیت و وجود بار منفی در این کانی است که فضای مناسب جهت جای‌گیری عنصر سزیم را فراهم می‌کند. فرم عدسی شکل این ذخایر به همراه وجود گسل‌های فعال و شکل‌گیری رگه‌های سیلیسی در منطقه نقش فعالیتهای گرمابی را در شکل‌گیری این ذخایر به اثبات می‌رساند.

#### تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از دانشگاه اصفهان به خاطر حمایت‌های مالی سپاس‌گزاری می‌نمایند.

مقایسه مقدار تفکیک بین عناصر نادرخاکی سبک و متوسط  $(La/Sm)_{cn}$  و عناصر نادرخاکی سنگین و متوسط  $(Tb/Yb)_{cn}$  بیانگر آن است که این جدایش در عناصر سنگین بیش از عناصر سبک اتفاق افتاده است. رفتار متفاوت عنصر یوروپیم نسبت به سایر عناصر نادرخاکی سبب بررسی این عنصر به صورت مستقل از سایر این عناصر شده است. به اعتقاد [۳۶] یوروپیم در حرارت‌های بیش از ۲۵۰ درجه‌سانتی‌گراد، به حالت دو ظرفیتی ( $Eu^{2+}$ ) در محلول‌های گرمابی وجود دارد. مقادیر پایین pH و فوگاسیته زیاد اکسیژن از دیگر عوامل پایداری  $Eu^{3+}$  در محلول‌های گرمابی می‌باشند [۳۷، ۳۸]. میانگین  $(Eu/Eu^*)_{cn}$  در سنگ والد ۰/۹۲ است. این مقدار در پهنه آرژیلیکی از گسترش بیشتری برخوردار بوده و بین ۰/۸۴ و ۰/۹۲ متغیر است. که تهی‌شدگی اندکی از این عنصر را نشان می‌دهد. که بیانگر نبود شرایط مورد نیاز تحرک یوروپیم در مقیاس قابل توجه می‌باشد. رفتار Ce در مقابل  $Ce^*$  از دیگر شاخص‌هایی است که برای تعیین شرایط محیط به کار می‌رود.  $Ce^{3+}$  در شرایط دگرسانی سطحی می‌تواند به  $Ce^{4+}$  اکسیده شود. حلالیت Ce در حالت اکسیدان کمتر است و لذا محیط‌های رسوبی اکسیدان ساختمان کانیهای رسی جایگزین می‌شود و شاهد آنومالی مثبت این کانی خواهیم بود [۳۴، ۳۸]. این عدد در نمونه‌های رسی و سنگ والد میانگینی برابر ۰/۹۹ دارد. در واقع عنصر Ce در نمونه‌های مورد بررسی آنومالی نشان نمی‌دهد.

## منابع

- [۱۴] هاشمی ا.، "تکتونیک خور"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه شهید بهشتی تهران- ایران (۱۳۷۹) ۱۵۰ ص.
- [15] Ghasemi A., Talbot C. J., "A new tectonic scenario for the Sanandaj - Sirjan zone (Iran)", *Journal of Asian Earth Sciences*, 26 (2006) 683 - 693.
- [۱۶] "گیتا شناسی اطلس راههای ایران"، موسسه‌ی جغرافیایی و کارتوگرافی گیتا شناسی (۱۳۸۴) ۲۷۱ ص.
- [17] Winchester J. A., Floyd P. A., "Geochemical classification of different magma series and their differentiation products using immobile elements", *Chemical Geology* 20 (1977) 325-343.
- [18] Henderson J. H., Jackson M. L., Syers J. K., Clayton R. N., Rex R. W., "Cristobalite authigenic origin in relation to montmorillonite and quartz origin in bentonites", *Clay and Clay minerals* 19 (1971) 229-238.
- [19] Nesbitt H. W., Young G. M., "Early Proterozoic climates and plate motion inferred from major element chemistry of lutites", *Nature* 299 (1982) 715-717.
- [20] Fedo C. M., Nesbitt P., Young G. M., "Unraveling the effect of K metasomatism in sedimentary rock and paleosols with implications for paleoweathering conditions and provenance", *Geology* 23 (1995) 363-381.
- [21] Benitoa R., Garcia-Guinea J., Valle-Fuentes F. J., Recio p., "Mineralogy, geochemistry and uses of the mordenite-bentonite ash-tuff beds of Los Escullos, Almeria, Spain", *Journal of Geochemical Exploration* 62 (1998) 229-240.
- [22] Christidis G., "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 No 4 (1998) 379-399
- [23] Muchangos A. D., "The mobility of rare-earth and other elements in the process of alteration of rhyolitic rocks to bentonite (Lebombo Volcanic Mountainous Chain, Mozambique)", *Journal of Geochemical Exploration* 88 (2005) 300-303.
- [24] Mason B., Moore G. B., "Principles of Geochemistry", Wiley, New York (1982) 344.
- [25] Pokrovsky O. S., Schott J., Kudrayavtzev D. I., Dupre B., "Basalt weathering in Central Siberia under permafrost conditions", *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (2005) 5659-5680.
- [1] Cas R., Wright J. V., "Volcanic successions, Modern and ancient", Unwin Hyndman London (1988) 52mp.
- [2] Iijima A., "Geology of natural zeolites and zeolitic rocks: In: 5<sup>th</sup> International Conference on zeolites" (1980) 103-118.
- [3] Christidis G. E., Dunham A. C., "Compositional variation in smectites part I. Alteration of intermediate rock, A case study from Milose Island, Greece", *Clay Minerals* 28 (1993) 255-273
- [4] Christidis G., Scott P. W., "The origin and control of colour of white bentonites from the Aegean islands of Milos and Kimolos, Greece", *Mineral Deposita* 32 (1997) 271-279.
- [5] Drits V. A., Kossovskaja A. G., "Smectites and mixed layer formations" *Clay Minerals, Nauka, Moscow* (1990).
- [6] Ross C. S., Shannon E. V., "Minerals of bentonite and related clays and their physical properties", *Journal of American Ceramic Society* 9 (1926) 77-96.
- [7] Grim R. E., Guven N., "Bentonites, geology, mineralogy, properties and uses", *Development in Sedimentology* 24: Elsevier Amsterdam. (1978).
- [8] Technoexport, Geological Map of Khur "Geological Survey of Iran" 1:100000 Series, Sheet 7058 (1984).
- [۹] حجازی م.، قربانی م.، "بنتونیت- زئولیت"، انتشارات سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، (۱۳۷۳) ۱۲۸ ص.
- [۱۰] نظری م.، "کانی‌شناسی و ژنز آگات‌ها و ژئودهای شرق خور و رابطه آن با تشکیل بنتونیت‌ها"، دومین همایش انجمن زمین‌شناسی ایران (۱۳۷۴) ۴۸۵-۴۸۷.
- [۱۱] نظری م.، "مطالعه‌ی کانیهایی فرعی ژئودها و آگات‌های خور توسط میکروسکپ الکترونی"، چهارمین همایش انجمن زمین‌شناسی ایران (۱۳۷۹) ۶۸۹.
- [12] Nazari M., "Agates and Geodes from the Khur area, Central Iran", *Australian Gemmologist* 22 (2004) 21-28.
- [۱۳] اکبری م.، کلاگری ع. ا.، عابدینی ع.، مومن زاده م.، "مطالعات کانی‌شناسی و ژنتیکی بر روی کانسار بنتونیت مهرجان جنوب شرق خور (استان اصفهان)"، مجموعه مقالات پانزدهمین همایش انجمن بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران- دانشگاه فردوسی مشهد (۱۳۸۶) ۴۹۸-۵۰۳.

Journal of Volcanology and Geothermal Research 88 (1999) 325-342.

[33] Sun S., McDonough W. F., "Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts", implications for mantle composition and processes, Magmatism in ocean basins: Journal of Geological Society of London Specific Publication 42 (1989) 313-345.

[34] Laufer F., Yariv S., Steinberg M., "The adsorption of quadrivalent cerium by kaolinite", Clay Minerals 19 (1984) 137-149.

[35] Aja S. U., "The sorption of rare earth element, Nd to kaolinite at 25°C", Clays and Clay Minerals 46 (1998) 103-109.

[36] Sverjensky D. A., "Europium redox equilibria in aqueous solution", Earth and Planetary Science 67 (1984) 70-78.

[37] Bau A., "Rare earth element mobility during hydrothermal and metamorphic interaction and significance of oxidation state of europium", Chemical Geology 93 (1999) 219-230.

[38] Taunton A. E., Welch S. A., Banfield J. F., "Geomicrobiological controls on light rare earth element, Y and Ba distribution during granite weathering and soil formation", Journal of Alloys and Compounds 303-304 (2000) 30-36.

[26] Eliason J. R., "Montmorillonite exchange equilibria with strontium-sodium-caesium", American Mineralogists 51 (1966) 324-335.

[27] Iwasaki T., Onodera Y., "Sorption behavior of cesium ions in smectites", Clay conference (1993) 67-73.

[28] Lewis A. J., Komninou A., Yardely B. W. D., Palmer M. R., "Rare earth speciation in geothermal fluid from yellowstone National Park, Wyoming, USA", Geochimica et Cosmochimica Acta 62 (1998) 657-663.

[29] Michard A., Albarede F., "The REE content of some hydrothermal fluids", Chemical Geology 55 (1986) 51-60

[30] Michard A., "Rare Earth Elements and hydrothermal fluid", Geochimica et Cosmochimica Acta 53 (1989) 745-750

[31] Lottermoser B. G., "Rare earth elements and heavy-metal behavior associated with epithermal gold deposit on Lihir Island, Papua New Guinea", Journal of Volcanology and Geothermal Research 40 (1990) 269-289.

[32] Fulignati P., Gioncada A., Sbrana A., "Rare-earth element (REE) behavior in the alteration facies of the active magmatic-hydrothermal system of Volcano (Aeolian Islands, Italy)",