

## رفتار ژئوشیمیایی عناصر نادر خاکی در طی هوادیدگی سنگ و تشکیل خاک در سطح مشترک گلسنگ- سنگ در باتولیت گرانیتوئیدی شیرکوه استان یزد

دولت خسرویانی<sup>۱\*</sup>، علیرضا داوودیان دهکردی<sup>۲</sup>، جواد گیوی<sup>۱</sup> و مریم شبیبی<sup>۳</sup>

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۷/۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۵/۲۸)

### چکیده

مقادیر عناصر نادر خاکی با هدف بررسی رفتار این عناصر در سنگ گرانیت، خاک گرانیت و خاک بین سنگ و گلسنگی که بر روی این سنگ‌ها رشد کرده است، در شیرکوه استان یزد تعیین شد. الگوی عناصر نادر خاکی در گرانیت غنی از فسفر، توسط ترکیبی از فلدسپارهای غنی از یوروپیم، آپاتیت غنی از عناصر نادر خاکی متوسط تا سنگین و موناژیت غنی از عناصر نادر خاکی سبک تعیین شد. الگوی عناصر نادر خاکی خاک‌ها و خاک‌های سطح مشترک گلسنگ- سنگ نرمالیز شده به سنگ گرانیت مادر روندی کاملاً یکسان و مشابه با سنگ مادر نشان دادند. سطح فراوانی غلظت عناصر نادر خاکی در نمونه خاک سطح مشترک گلسنگ- سنگ مشابه با غلظت این عناصر در ترکیب‌های طبیعی مرجع (پوسته بالایی قاره‌ای و میانگین فراوانی عناصر نادر خاکی شیل متعلق به بعد از آرکنن استرالیا) بود و الگوی عناصر نادر خاکی نرمالیز شده به شیل متعلق به بعد آرکنن در سه نمونه خاک سطح مشترک گلسنگ-سنگ، روندی کاملاً مشابه و نزدیک به محور مرجع نشان داد. یکسان بودن روند عناصر نادر خاکی از نمونه سنگ گرانیت تا خاک و خاک تشکیل شده در سطح مشترک گلسنگ-سنگ در مناطق خشک و نیمه‌خشک کوهستانی می‌تواند تأکیدی بر غیرمتحرک بودن عناصر نادر خاکی باشد و بتوان از آنها به‌عنوان ردیاب در مطالعات منشایابی خاک بهره برد.

واژه‌های کلیدی: عناصر نادر خاکی، ژئوشیمی، گرانیت، گلسنگ، شیرکوه یزد

۱. گروه خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهرکرد

۲. گروه مرتع و آبخیزداری، دانشکده منابع طبیعی و علوم زمین، دانشگاه شهرکرد

۳. گروه پترولوژی و زمین‌شناسی اقتصادی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه صنعتی شاهرود

\*: مسئول مکاتبات: پست الکترونیکی: khosraviani.dolat@gmail.com

## مقدمه

خاک از تغییر و تحول مواد مادری تحت تأثیر فرایندهای مختلف فیزیکی، شیمیایی، بیولوژیکی تشکیل و در اثر شرایط انحلال و رسوب عناصر در محلول خاک و بازجذب توسط کانی‌ها که تماماً به‌عنوان فرایند پدوژنیک نامیده می‌شود، تکامل می‌یابد (۵). به‌دلیل متحرک بودن عناصر اصلی، انحلال و شستشو از خاک‌رخ، و در نتیجه دشواری در کمی‌سازی فرایندهای پدوژنیک، ردیاب‌ها شناسایی شدند (۱۵).

ردیاب‌ها باید کم محلول و یا نامحلول در آب باشند، جذب پایینی توسط گیاهان داشته باشند، به محیط آسیب نرسانند و غلظت کمی در خاک داشته باشند. اکثر عناصر نادر خاکی گروه لانتانیدها (لانتان تا لوتیتم) این ویژگی‌ها را دارا هستند (۲۳). رفتار خاک در برابر عناصر نادر خاکی (Rare Earth Elements) و باختصار (REEs) مشابه با سایر عناصر است و این توانایی عناصر نادر خاکی است که به‌دلیل تحرک پایین، حرکت عمودی قابل مشاهده‌ای در خاک‌رخ ندارند و از سوی دیگر با اندازه‌های مختلف ذرات پیوند برقرار می‌کنند (۲۰ و ۲۳). رفتار متمایز این عناصر منجر به استفاده از آنها به‌عنوان ردیاب در فرایندهای پدوژنیک گردید (۱۳ و ۱۵).

توزیع و رفتار عناصر نادر خاکی در خاک‌رخ هوادیده به شرایط فیزیکوشیمیایی محیط التراسیون و پایداری نسبی کانی‌های اولیه حامل عناصر نادر خاکی در سنگ مادر وابسته است (۷ و ۱۳). ترکیب کانی‌های اولیه، دلیل تفاوت در تحرک یک عنصر یا گروهی از عناصر نادر خاکی در طی فرایند هوادیدگی است. غلظت عناصر نادر خاکی در محلول خاک توسط هوادیدگی کانی‌های سیلیکاته (هورنبلند، اپیدوت، فلدسپار و میکا)، فسفات‌ها (آپاتیت) و یا کانی‌های سنگین فرعی غنی از عناصر نادر خاکی (آلنیت و مونازیت) کنترل می‌گردد. بعضی از فازها که از عناصر نادر خاکی غنی و در محیط پایدارند، در مورد آن عناصر خاص ایجاد ناهنجاری مثبت می‌کنند (۲۱).

عناصر نادر خاکی مجموعه‌ای از عناصر، با رفتار نزدیک اما

خاص خود هستند، که این تفاوت ناشی از جرم و حالات اکسیداسیون متفاوت آنها می‌باشد. غلظت عناصر نادر خاکی که به‌عنوان تابعی از عدد اتمی (از عدد اتمی کم به زیاد) رسم می‌گردد، الگوی عناصر نادر خاکی نامیده می‌شود. عناصر نادر خاکی غلظت‌های متفاوتی، با یک کاهش کلی از لانتان تا لوتیتم (La to Lu) را نشان می‌دهند (۱۴) و از طرفی عناصر نادر خاکی با عدد اتمی زوج پایداری و در نتیجه فراوان‌تر از عناصر نادر خاکی با عدد اتمی فرد هستند. به‌همین دلیل در نمودار ترکیب- فراوانی، الگوی زیگزاگ مانند از خود نشان می‌دهند (۲). برای رهایی از این روند و تفسیر بهتر الگوی توزیع عناصر، غلظت عناصر به یک مرجع مناسب نرمالیز می‌گردد، که این مرجع براساس نوع مطالعه تعیین می‌گردد (۲ و ۱۴).

الگوی نرمالیز شده عناصر نادر خاکی، غنی‌شدگی یا تهی‌شدن گروهی از عناصر نادر خاکی (Light REEs, Middle REEs, Heavy REEs) و یا یک عنصر خاص را نسبت به سایر عناصر نشان می‌دهد، که این تفاوت‌ها به‌ترتیب تفکیک جزء به جزء (Fractionation) و ناهنجاری (Anomaly) نامیده می‌شود (۱۵).

مطالعات بسیاری در زمینه عناصر نادر خاکی صورت گرفته که در اینجا تنها به‌ذکر چند مورد پرداخته شده‌است.

گالان و همکاران (۱۳) با مطالعه‌ای در شمال شرق اسپانیا بر روی خاک‌رخ شدیداً هوادیده سنگ لوکوگرانیته روند الگوی عناصر نادر خاکی در سنگ مادر، خاک هوادیده و اندازه مختلف ذرات خاک نرمالیزشده به‌کندریت، را روندی موازی با یکدیگر، و تنها با فراوانی کلی بیشتر نسبت به سنگ مادر گزارش کردند. قابل توجه‌ترین ویژگی، یکنواختی الگوهای عناصر نادر خاکی بیان شد، که الگوها دارای کمی غنی‌شدگی LREEs، تهی‌شدگی HREEs، و ناهنجاری بسیار منفی Eu بودند. این بیانگر این واقعیت است که اغلب REEs از گرانیته مادر به خاک هوادیده انتقال یافته‌اند، و از طرفی یکسان بودن این روند در شرایط شدیداً هوادیده، نشان دهنده تحرک کم یا تفکیک‌پذیری جزئی این عناصر در طی فرایند انحلال و رسوب در محلول خاک می‌باشد.



شکل ۱. الف) موقعیت استان یزد در کشور، ب) محدوده مطالعاتی در استان یزد، ج) موقعیت نقاط مطالعاتی در نقشه گوگل ارث

این عناصر مورد بررسی قرار گیرد و بنابراین بتوان از این ویژگی در منشایابی خاک بهره برد. همچنین با بررسی رفتار عناصر نادر خاکی، عوامل کنترل‌کننده این عناصر در سنگ مادر و خاک گرانیتی تعیین گردیده است.

### مواد و روش‌ها

نقاط مورد مطالعه از محدوده‌ای در ۴۰ کیلومتری جنوب غرب شهرستان یزد در رشته‌کوه شیرکوه تعیین شد. باتولیت گرانیتوئیدی شیرکوه با سن ژوراسیک میانی درون بلوک یزد از خرده قاره ایران مرکزی واقع شده است، که این باتولیت از سه واحد اصلی گرانودیوریتی، مونزوگرانیتی و لوکوگرانیتی تشکیل گردیده است (۱).

از نقاط مورد مطالعه در تحقیق شیپی و اسماعیلی (۱) در محدوده شیرکوه، سه نقطه مطالعاتی در شیب‌های شمالی شیرکوه، دو نمونه از واحد مونزوگرانیت SK۰۷۴ و SK۰۳۹ و یک نمونه از واحد لوکوگرانیت SK۰۶۰ انتخاب گردید (شکل ۱). مختصات نقاط در جدول (۱) ارائه شده است. با هدف بررسی روند تغییرات عناصر نادر خاکی در نقاط مطالعاتی نمونه خاک تشکیل شده در سطح مشترک گلسنگ-سنگ گرانیت، نمونه سنگ گرانیت بکر، و نمونه خاک تکامل یافته از سنگ گرانیت جمع‌آوری شد. برای جمع‌آوری خاک سطح مشترک گلسنگ-سنگ، با استفاده از چاقو یا کاردک به

آگنان و همکاران (۴) در مقایسه الگوی عناصر نادر خاکی رسوبات اتمسفری به دام افتاده توسط گلسنگ و خزه، سنگ بستر و خاک هوادیده نرمالیزه شده به شیل متعلق به بعد از آرکنن استرالیا (Post-Archean Australian Shale) یا باختصار (PAAS) در ۶ منطقه جنگلی فرانسه روندی یکنواخت را گزارش کردند، و در نتیجه منشأ ذرات گرد و غبار به دام افتاده توسط گلسنگ را سنگ بستر و یا خاک هوادیده منطقه دانستند.

چرنزلی و همکاران (۹) در مطالعه الگوی عناصر اصلی و عناصر نادر خاکی در گلسنگ و خزه در منطقه‌ای در شمال کانادا، الگوی عناصر نادر خاکی در تمام نمونه‌ها را یکسان، و الگوها صرف‌نظر از گونه‌ها و غلظت عناصر ثابت بیان شدند. غلظت عناصر نادر خاکی در گلسنگ و خزه ۱ تا ۳ برابر کمتر از متوسط غلظت عناصر نادر خاکی در پوسته بالایی قاره‌ای (Crust Upper Continental) یا به اختصار (UCC) اما با الگوهای مشابه گزارش شد. الگوی عناصر اصلی در این گونه‌ها مشابه، و بیانگر ترجیحی نبودن جذب فلزات توسط گلسنگ و خزه بیان شد.

در مقاله حاضر نتایج حاصل از مطالعه انجام شده بر روی روند تغییرات عناصر نادر خاکی در طی هوادیدگی سنگ گرانیت، تشکیل خاک و همچنین تشکیل خاک در سطح مشترک گلسنگ-سنگ گرانیت ارائه شده است، و سعی شده است تا با بررسی روند عناصر نادر خاکی الگوی تحرک‌پذیری

جدول ۱. مختصات نقاط مطالعاتی در محدوده شیرکوه یزد

نمونه	سنگ شناسی	مختصات جغرافیایی (بر حسب درجه)
SK۰۳۹	مونزوگرانیت	۶۳۵۰۶/۳۱ N ۱۳۹۳۳/۵۴ E
SK۰۶۰	لوکوگرانیت	۱۶۱۰۶/۳۱ N ۲۲۰۳۳/۵۴ E
SK۰۷۴	مونزوگرانیت	۵۳۶۳۳/۳۱ N ۲۱۹۳۳/۵۴ E

مورد عناصر ایتريم، لانتان و سريم حداکثر دقت ۵۰۰۰ppm و برای سایر عناصر نادر خاکی حداکثر دقت ۱۰۰۰ppm می باشد. آنالیز آماری داده ها با استفاده از نرم افزار GCD-Kit در محیط نرم افزار R انجام شد. برای انجام سنگ شناسی و کانی شناسی سنگ گرانیت و توده خاک گرانیت عبوری از الک ۲۰۰۰ میکرون (قبل از آسیاب کردن)، مقاطع نازک سنگ و خاک تهیه شد. مقاطع در زیر میکروسکوپ پلاریزان مطالعه و عکس برداری انجام شد.

## نتایج و بحث

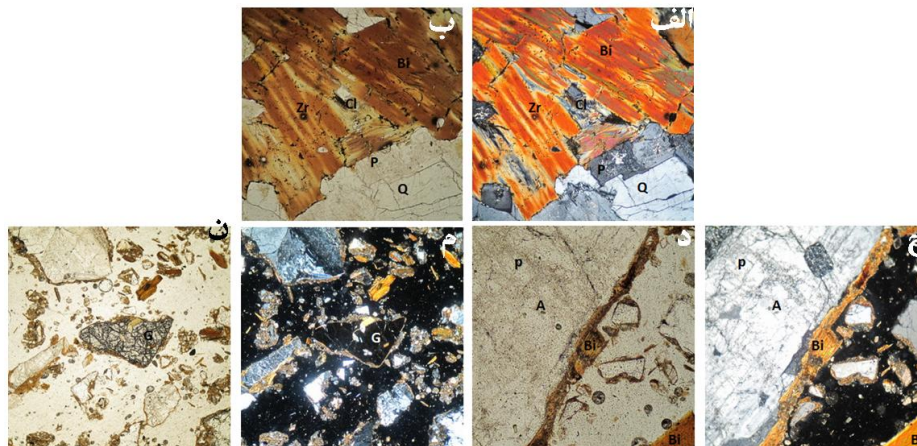
### مطالعه مقطع نازک سنگ گرانیت و خاک گرانیت

در مطالعه مقاطع نازک نمونه سنگ مونزوگرانیتی SK۰۷۴ و SK۰۳۹ بلورها به ترتیب فراوانی و اندازه شامل کوارتز، پلاژیوکلاز، آلکالی فلدسپار و بیوتیت می باشند و بیوتیت ها دارای ادخال های فراوان زیرکن، آپاتیت و موناژیت بودند. همچنین کانی مسکویت و کانی فرعی گارنت به مقدار بسیار معدود در مقطع سنگ قابل مشاهده بود.

در مطالعه مقطع نازک نمونه سنگ لوکوگرانیتی SK۰۶۰ بلورها از نظر فراوانی به ترتیب شامل کوارتز، فلدسپار پتاسیم با ابعاد کوچک تر و گاهی به شکل پرتیت، پلاژیوکلاز اسیدی (Na>Ca) و به مقدار کمتر بیوتیت، با ادخال هایی از زیرکن و آپاتیت قابل مشاهده بود. همچنین در زمینه سنگ، کانی مسکویت بیشتری نسبت به نمونه سنگ های مونزوگرانیتی دیده شد.

در مطالعه مقاطع نازک نمونه خاک های ۳۹-۲-S و ۷۴-۲-S، بلورهای کوارتز و بیوتیت به فراوانی دیده شد. بیوتیت ها

آرامی گلسنگ از سنگ جدا شد و خاک زیر گلسنگ، ناشی از هوازدگی بیولوژیکی گلسنگ بر روی سنگ گرانیت، درون نایلون مخصوص ریخته شد. برای جمع آوری خاک تکامل یافته از سنگ گرانیت، با حفر چاهک های کوچک با بیلچه توده کلی خاک تا روی سنگ بستر جمع آوری و درون نایلون ریخته شد، و نمونه ها به آزمایشگاه انتقال داده شدند. در آزمایشگاه با هدف بررسی روند تغییرات عناصر نادر خاکی در اندازه های مختلف ذرات خاک، خاک گرانیتی از الک ۲۰۰۰ و ۵۳ میکرون عبور داده شد. خاک عبوری از الک ۲۰۰۰ میکرون شامل مجموع اندازه های شن، سیلت و رس و خاک عبوری از الک ۵۳ میکرون شامل دو جزء سیلت و رس می باشند (برطبق سیستم طبقه بندی آمریکایی). نمونه خاک عبوری از الک ۲۰۰۰ میکرون و نمونه خاک سطح مشترک گلسنگ-سنگ گرانیت برای آنالیز با دستگاه ICP-MS و ICP-AES آسیاب شدند، به طوری که از الک ۲۰۰ مش (۷۴ میکرون) به راحتی عبور کردند. نمونه خاک عبوری از الک ۵۳ میکرون نیازی به آسیاب شدن نداشت. در آخر ۹ نمونه آماده شده شامل خاک سطح مشترک گلسنگ-سنگ، خاک عبوری از الک ۵۳ میکرون (جزء سیلت و رس)، و توده خاک (خاک عبوری از الک ۲ میلی متر و مجموع شن، سیلت و رس) که با علامت اختصاری تعریف شدند، برای انجام آنالیزهای ژئوشیمی به آزمایشگاه ACME در کشور کانادا شهر ونکور ارسال گردید. در مورد نمونه سنگ از نتایج آنالیز شیبی و اسماعیلی (۱) استفاده گردید. عناصر اصلی توسط دستگاه ICP-AES و عناصر نادر خاکی توسط دستگاه ICP-MS آنالیز شدند. حداقل دقت برای عناصر اصلی ۱ppm/۰ و حداکثر دقت ۱۰۰ppm بوده است. برای عناصر نادر خاکی در



شکل ۲. تصاویر میکروسکوپی از کانی‌های موجود در نمونه خاک‌های گرانیتی، تصاویر (الف، ج، م) XPL د و تصاویر (ب، د، ن) PPL تصاویر را نشان می‌دهد. Q: کوارتز، Bi: بیوتیت، P: پلاژیوکلاز، Cl: کلریت، Zr: زیرکونیوم، A: آپاتیت و G: گارنت، پهنای میدان دید در تصاویر (الف، ب، ج، د) برابر با ۰/۸ میلی‌متر و در تصاویر (م، ن) برابر با ۲ میلی‌متر است

پلاژیوکلاز و بیوتیت فراوان و لوکوگرانیت از فلدسپار پتاسیم غنی می‌باشند.

درصد اکسید تیتانیوم بالاتری در نمونه SK۰۳۹ و SK۰۷۴ نسبت به SK۰۶۰ دیده می‌شود. تیتانیوم می‌تواند جانشین Al در کئوردیناسیون شش‌گردد و در کانی بیوتیت به صورت اسیرشده، حضور یابد، اما تیتانیوم در ساختار مسکویت دیده نمی‌شود (۳). طبق مطالعه سنگ‌شناسی، بیوتیت در دو نمونه SK۰۳۹ و SK۰۷۴ بیش از نمونه SK۰۶۰ مشاهده شد، و این حضور اکسید تیتانیوم بیشتر را قابل توجیه می‌سازد. شیبی و اسماعیلی (۱) در مطالعات خود به نتایج مشابهی دست یافتند. از طرفی کانی‌های سنگین موجود در ترکیب سنگ نیز میزان تیتانیوم می‌باشند.

برطبق نتایج آنالیز غلظت کل عناصر نادر خاکی برای دو نمونه SK۰۳۹ و SK۰۷۴ به ترتیب ۱۹۸/۹ ppm و ۷۷/۹۷ ppm و برای نمونه SK۰۶۰ برابر با ۱۹۵/۵۷ ppm می‌باشد. از سوی دیگر غلظت  $P_2O_5$  در نمونه SK۰۷۴ و SK۰۳۹ نسبت به نمونه SK060 بالاتر است (شکل ۳)، شیبی و اسماعیلی (۱) با آنالیز تعداد نمونه‌های بیشتری از شبرکوه یزد به نتایج مشابه دست یافتند، که در شکل (۳) ارائه شده است.

عمدتاً به کلریت، و پلاژیوکلازها تا حدود زیادی به سرزیت و پره‌نیت تجزیه یافته‌اند. در اثر تجزیه بیوتیت عنصر تیتانیوم آزاد و اسفن‌های ریز بلور و اکسیدهای تیتان و آهن در امتداد رخ‌ها تشکیل گردیده است. مسکویت، کانی فرعی گارنت، بلورهای زیرکن، و کانی کلسیت حاصل از تجزیه پلاژیوکلاز در زمینه خاک قابل مشاهده بود (شکل ۲).

در مطالعه مقطع نازک نمونه خاک S-۶۰-۲، کانی کلریت و اکسید آهن حاصل از تجزیه بیوتیت و پلاژیوکلاز، سرزیت و کلسیت حاصل از تجزیه پلاژیوکلاز، و کانی سنگین اسفن، مشاهده شد. همچنین زیرکن و آپاتیت به شکل ادخال در کانی بیوتیت قابل رویت بود (شکل ۲).

#### ژئوشیمی عناصر اصلی و عناصر نادر خاکی در نمونه سنگ

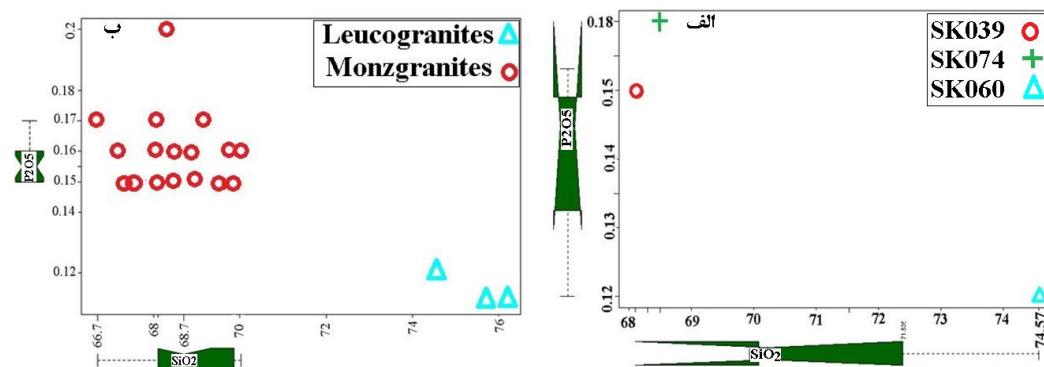
نتایج آنالیز عناصر اصلی و عناصر نادر خاکی نمونه سنگ گرانیت در جدول (۲) ارائه شده است. دو نمونه SK۰۳۹ و SK۰۷۴ بالاترین محتوای  $MgO$ ،  $CaO$ ،  $TiO_2$ ،  $P_2O_5$ ،  $Al_2O_3$  و  $MnO$  و نمونه SK۰۶۰ بالاترین محتوای  $K_2O$  و  $Na_2O$  را نشان می‌دهند. خصوصیات ژئوشیمی سه نمونه سنگ با سنگ‌شناسی آنها نیز مطابقت دارد. موزوگرانیت‌ها دارای

جدول ۲: نتایج آنالیز عناصر اصلی و عناصر نادر خاکی (مقادیر اکسیدعناصر به درصد و مقادیر عناصر نادر خاکی به ppm)

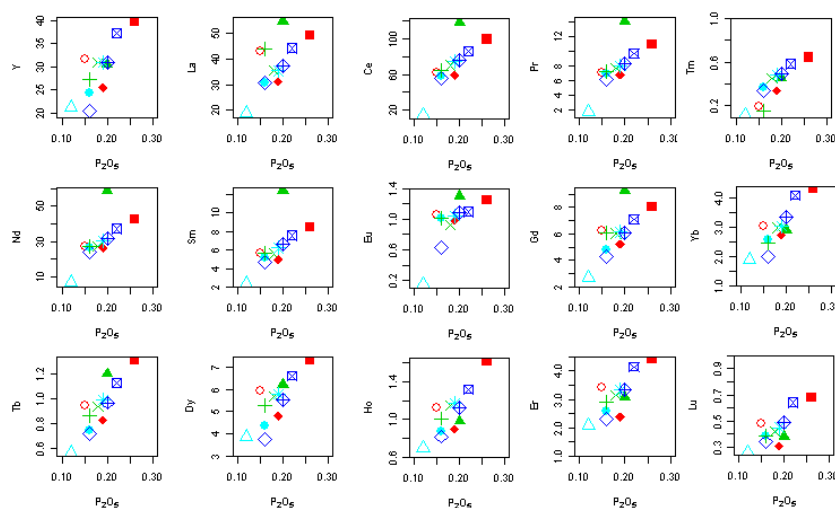
L-R	<۵۳	<۲۰۰۰	Rock	L-R	<۵۳	<۲۰۰۰	Rock	L-R*	<۵۳*	<۲۰۰۰*	Rock*	عناصر
	(μm)	(μm)			(μm)	(μm)			(μm)	(μm)		
L-۷۴	S-۷۴-۵	S-۷۴-۲	Sk۰۷۴	L-۶۰	S-۶۰-۵	S-۶۰-۲	Sk۰۶۰	L-۳۹	S-۳۹-۵	S-۳۹-۲	Sk۳۹	
۵۳/۷۰	۵۸/۳۱	۶۴/۱۳	۶۸/۵۰	۴۹/۵۳	۵۳/۱۹	۶۲/۷۹	۷۴/۵۷	۴۶/۰۱	۵۰/۹۲	۵۶/۹۲	۶۸/۱	SiO <sub>۲</sub> (%)
۰/۷۹	۰/۹	۰/۶۲	۰/۵۲	۰/۶۸	۰/۶۷	۰/۳۷	۰/۰۵	۰/۶۸	۰/۷۹	۰/۷۴	۰/۴۴	TiO <sub>۲</sub>
۱۲/۲۵	۱۴/۰۷	۱۴/۶۷	۱۵/۱۰	۱۱/۴۴	۱۲/۵۱	۱۳/۴۶	۱۳/۱۴	۱۰/۷۸	۱۳/۱۱	۱۴/۷۶	۱۵/۶	Al <sub>۲</sub> O <sub>۳</sub>
۰/۸۴	۰/۸۴	۰/۸۴	۰/۸۴	۰/۸۴	۰/۸۴	۰/۸۴	۰/۸۴	۰/۸۴	۰/۸۴	۰/۸۴	۰/۸۴	Fe <sub>۲</sub> O <sub>۳</sub> (t)
۰/۱۰	۰/۱۲	۰/۰۹	۰/۰۸	۰/۱۰	۰/۱۰	۰/۰۹	۰/۰۴	۰/۰۹	۰/۱۰	۰/۱	۰/۰۶	MnO
۴/۵۸	۳/۸۰	۲/۳۳	۱/۱۳	۴/۴۷	۳/۸۰	۲/۱۶	۰/۱۴	۴/۷۰	۳/۸۸	۲/۹۱	۱/۱۵	MgO
۷/۰۳	۳/۸۲	۲/۷۵	۲/۶۹	۱۰/۰۳	۸/۵۴	۴/۱	۰/۵۸	۱۲/۲۹	۸/۱۷	۴/۵۸	۲/۱	CaO
۱/۶۵	۱/۷۶	۲/۲۵	۲/۷۹	۱/۴۴	۱/۶۲	۲/۰۹	۲/۹۴	۱/۲۷	۱/۳۴	۱/۷۸	۲/۸۹	Na <sub>۲</sub> O
۲/۰۸	۲/۴۴	۳/۱۰	۳/۶۳	۲/۰۵	۲/۳۴	۳/۶۵	۴/۸۰	۱/۹۵	۲/۴۳	۳/۴۷	۴/۰۲	K <sub>۲</sub> O
۰/۲۰	۰/۲۶	۰/۱۹	۰/۱۶	۰/۱۹	۰/۱۸	۰/۱۶	۰/۱۲	۰/۱۶	۰/۲۲	۰/۲	۰/۱۵	P <sub>۲</sub> O <sub>۵</sub>
۳۱/۰	۳۹/۸	۳۱/۰۰	۲۷/۲۰	۲۵/۵	۳۰/۹	۲۰/۵	۲۱/۲۵	۲۴/۳	۳۷/۳	۳۰/۶	۳۱/۸	Y(ppm)
۳۷/۳	۴۹/۲	۳۵/۴۰	۴۴/۱۰	۳۱/۲	۳۵/۶	۳۰/۹	۱۸/۸۴	۳۰/۷	۴۴/۲۰	۵۴/۷	۴۳/۱	La
۷۵/۶	۹۹/۳	۷۴/۵۰	۶۴/۲۰	۵۹/۰۰	۷۰/۴	۵۵/۹	۱۴/۴۴	۵۷/۹	۸۶/۳	۱۱۸/۱	۶۲	Ce
۸/۲۹	۱۰/۹۸	۸/۰۶	۷/۲۹	۶/۸۳	۷/۷۱	۶/۱۶	۱/۷۶	۶/۹۷	۹/۷۴	۱۴/۰۷	۷/۱۳	Pr
۳۱/۴۰	۴۲/۴	۳۰/۴۰	۲۷/۰۰	۲۶/۲۰	۲۷	۲۴/۱	۶/۹۱	۲۶/۲	۳۷/۲	۵۸/۷	۲۶/۸	Nd
۶/۶۰	۸/۴۸	۶/۲۱	۵/۶۳	۴/۹۸	۵/۶۱	۴/۶۷	۲/۴۴	۵/۱۷	۷/۵۲	۱۲/۳۶	۵/۶۸	Sm
۱/۰۹	۱/۲۵	۱/۰۴	۱/۰۱	۰/۹۸	۰/۹۲	۰/۶۳	۰/۱۵	۱/۰۱	۱/۰۹	۱/۳۰	۱/۰۵	Eu
۶/۰۶	۸/۰۵	۶/۱۴	۶/۰۷	۵/۲۳	۶/۰۳	۴/۳۳	۲/۶۸	۴/۷۷	۷/۰۹	۹/۲۵	۶/۲۱	Gd
۰/۹۷	۱/۳۱	۰/۹۹	۰/۸۷	۰/۸۳	۰/۹۴	۰/۷۲	۰/۵۷	۰/۷۵	۱/۱۳	۱/۲۰	۰/۹۵	Tb
۵/۵۵	۷/۳۲	۵/۷۸	۵/۲۸	۴/۸۰	۵/۶۹	۳/۷۸	۳/۸۷	۴/۳۶	۶/۵۸	۶/۲۲	۵/۹۴	Dy
۱/۱۲	۱/۶۱	۱/۱۷	۱/۰۱	۰/۹۰	۱/۱۵	۰/۸۲	۰/۷۰	۰/۸۷	۱/۳۱	۰/۹۸	۱/۱۲	Ho
۳/۳۲	۴/۴۰	۳/۳۲	۲/۹۱	۲/۳۷	۳/۱۵	۲/۳۲	۲/۰۷	۲/۵۷	۴/۱۲	۳/۰۶	۳/۴۳	Er
۰/۴۹	۰/۶۴	۰/۴۸	۰/۱۵	۰/۳۴	۰/۴۵	۰/۳۴	۰/۱۲	۰/۳۷	۰/۵۸	۰/۴۵	۰/۱۹	Tm
۳/۳۴	۴/۲۹	۳/۰۴	۲/۴۶	۲/۷۳	۲/۹۷	۲/۰۱	۱/۹۱	۲/۵۶	۴/۰۶	۲/۹۱	۳/۰۲	Yb
۰/۴۹	۰/۶۸	۰/۴۵	۰/۳۹	۰/۳۱	۰/۴۲	۰/۳۴	۰/۲۶	۰/۳۹	۰/۶۴	۰/۳۸	۰/۴۸	Lu

\*: Rock: سنگ گرانیت، نتایج آنالیز برگرفته از نتایج آنالیز شیبی و اسماعیلی (۱): <۵۳\* و <۲۰۰۰\*: خاک تکامل یافته از سنگ گرانیت (< ۵۳) خاک عبور کرده از الک ۵۳ μm؛ <۲۰۰۰: خاک عبور کرده از الک (۲۰۰۰ μm)؛ L-R: خاک سطح مشترک گلسنگ-سنگ

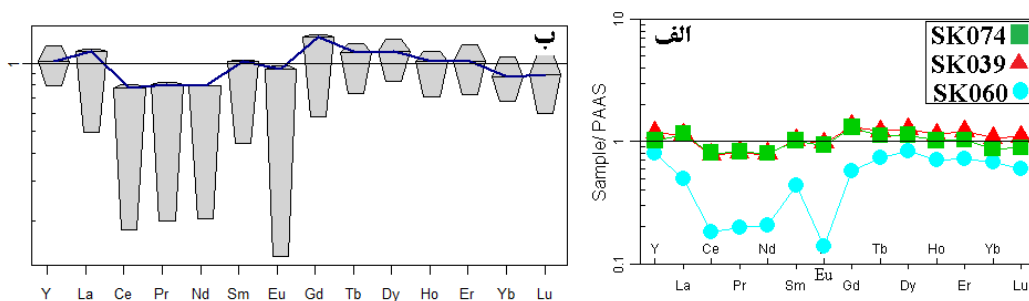
همچنین رابطه عناصر نادر خاکی در مقابل P<sub>۲</sub>O<sub>۵</sub> با نمودار هارکر رسم شده است (شکل ۴)، با افزایش مقدار فسفات، غلظت عناصر نادر خاکی افزایش نشان داده است. ژئوشیمی عناصر نادر خاکی (به جز یوروپیم) در گرانیتوئید توسط رفتار کانی های فرعی کنترل می گردد (۶، ۱۳ و ۱۸). در شکل (۵)، الگوی عناصر نادر خاکی سه نمونه سنگ



شکل ۳. Binary boxplot SiO<sub>2</sub> vs. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. الف) سه نمونه سنگ مورد مطالعه و ب) برگرفته از نتایج شیبی و اسماعیلی (۱)



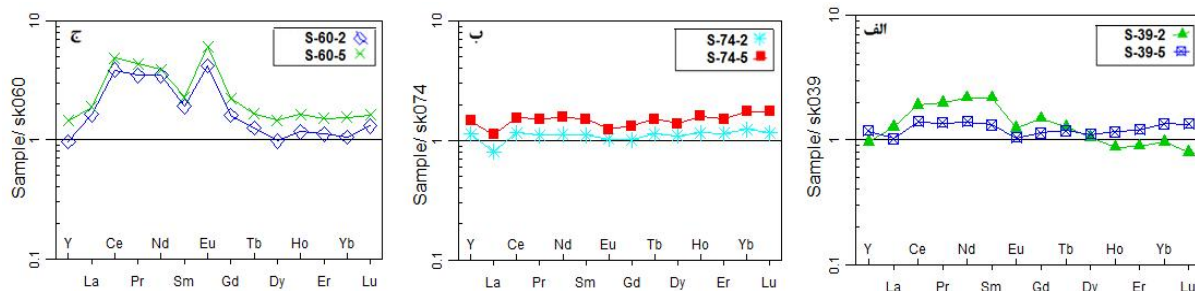
شکل ۴. نمودارهای هارکر عناصر نادر خاکی در مقابل P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>



شکل ۵. الگوی عناصر نادر خاکی برای سه نمونه سنگ گرانیت شیرکوه که به میانگین فراوانی عناصر نادر خاکی شیل متعلق به بعد از آرکئن استرالیا (PAAS) اقتباس از مک لنان (۱۷) نرمالیز و به دو صورت خطی و جعبه‌ای ترسیم شده است

متوسط و سنگین و در نمونه SK۰۶۰ تهی‌شدگی کلی عناصر نادر خاکی به خوبی قابل مشاهده است، همچنین ناهنجاری

گرانیت نرمالیزشده به PAAS ارائه شده‌است. در دو نمونه SK۰۳۹ و SK۰۷۴ کمی غنی‌شدگی عناصر نادر خاکی



شکل ۶. الگوی عناصر نادر خاکی خاک گرانیتی

(عبوری از الک ۲۰۰۰ میکرون و ۵۳ میکرون) نرمالیز شده به سنگ گرانیت مادر

عناصر نادر خاکی سنگین را گزارش کردند. واتسون و گرین (۲۲) به نتایج مشابه دست یافته‌اند.

ناهنجاری بسیار منفی Eu در نمونه سنگ SK۰۶۰ نسبت به دو نمونه SK۰۷۴ و SK۰۳۹ که به خوبی در شکل (۳) قابل مشاهده است، را می‌توان با مقادیر متفاوت فلدسپارها بیان کرد. در مطالعات سنگ‌شناسی پلاژیوکلاز کانی غالب در SK۰۷۴ و SK۰۳۹ می‌باشد و حضور این کانی در SK۰۶۰ بسیار کمتر می‌باشد، فلدسپارها حاوی مقدار قابل اغماضی از عناصر نادر خاکی به جزء یوروپیم می‌باشند و رفتار خاص یوروپیم در مقایسه با دیگر عناصر نادر خاکی ناشی از جانشینی  $Eu^{+2}$  با  $Ca^{+2}$  می‌باشد (۱۹). فلدسپارها تنها کانی سیلیکاته اولیه هستند که ناهنجاری مثبت Eu را به خوبی نشان می‌دهند (۶، ۱۳ و ۱۴). کامپتون و همکاران (۱۰) در مطالعه‌ای الگوی عناصر نادر خاکی پلاژیوکلاز و فلدسپار پتاسیم را مقایسه کردند. نتایج آنها ناهنجاری بسیار مثبت Eu، کمی غنی‌شدگی در LREEs و کمی تهی‌شدگی در HREEs را برای پلاژیوکلاز نشان داد.

#### ژئوشیمی عناصر نادر خاکی در نمونه خاک گرانیت

الگوی عناصر نادر خاکی هر نمونه خاک گرانیت نرمالیز شده به سنگ مادر (شکل ۶) تجمع عناصر در خاک گرانیت را بیش از سنگ مادر نشان می‌دهد، و این توزیع رابطه خوبی با تویع اندازه ذرات دارد، که با اثر رقیق‌سازی کوآرتز قابل بیان می‌باشد

بسیار منفی یوروپیم ( $Eu/Eu^* = 0.28$ ) در این نمونه قابل توجه می‌باشد. حضور بیشتر کانی‌های سنگین، مونازیت، آپاتیت و پلاژیوکلاز در دو نمونه مونوزوگرانیت SK۰۳۹ و SK۰۷۴ نسبت به نمونه SK۰۶۰ را می‌توان دلیلی بر این اختلافات دانست. تهی‌شدگی نسبتاً بالای LREEs در نمونه SK۰۶۰ را می‌توان با عدم حضور مونازیت در این سنگ بیان کرد.

مونازیت بیشترین مقادیر LREEs را نسبت به سایر کانی‌ها در ساختار خود دارد (۶، ۱۳، ۱۵، ۱۸ و ۲۱). حضور این کانی به صورت ادخال در کانی بیوتیت در دو نمونه سنگ مونوزوگرانیت و عدم وجود این کانی در نمونه سنگ لوکوگرانیت SK۰۶۰ و سایر مقاطع نازک مطالعه شده توسط شیویی و اسماعیلی (۱) دلیل بر این ادعا است. همچنین پلاژیوکلاز و اسفن که در نمونه‌های SK۰۷۴ و SK۰۳۹ حضور بیشتری دارند، LREEs که از نظر شعاع یونی بزرگ‌تر از Eu هستند را بیشتر از HREEs در ساختار خود جای می‌دهند (۱۰). از سوی دیگر در هر سه نمونه آپاتیت حضور دارد، اما در نمونه‌های SK۰۳۹ و SK۰۷۴ فراوان‌تر از نمونه SK۰۶۰ قابل مشاهده است، و آپاتیت از MREEs و HREEs غنی‌تر می‌باشد، و نسبت حضور این کانی در سه نمونه غنی‌شدگی بیشتر HREEs و MREEs را قابل توجه می‌سازد. کامپتون و همکاران (۱۰) با مطالعه الگوی عناصر نادر خاکی آپاتیت نرمالیز شده به PAAS، ناهنجاری منفی Eu، غنی‌شدگی عناصر نادر خاکی متوسط و تهی‌شدگی بیشتر عناصر نادر خاکی سبک نسبت به



توصیف کرد (۱۵).

### ژئوشیمی عناصر نادر خاکی در نمونه خاک سطح مشترک گلسنگ - سنگ گرانیت

سطح فراوانی عناصر نادر خاکی در خاک سطح مشترک گلسنگ - سنگ مشابه با روند این عناصر در ترکیب‌های طبیعی (PAAS و UCC) می‌باشد.

Ce>La>Nd>Y>Pr>Sm>Gd>Dy>Er>Yb>Eu>Ho>Tb>Lu>Tm  
الگوی عناصر نادر خاکی خاک سطح مشترک گلسنگ -

سنگ گرانیت نرمالیز شده به سنگ گرانیت مادر در شکل ۷-الف، ب، ج، روندی کاملاً مشابه با خاک گرانیت را نشان می‌دهند. ناهنجاری مثبت Eu در الگوی عناصر نادر خاکی به خوبی با هوادیدگی فلدسپارها و تجزیه سریع‌تر این کانی توسط گلسنگ قابل توجه می‌باشد. اختلاف اندکی که در الگوی عناصر در خاک و خاک حاصل از تجزیه توسط گلسنگ مشاهده می‌شود، با تشکیل کمپلکس‌های آلی عناصر و خارج شدن آنها از فاز جامد قابل توجه است.

الگوی عناصر نادر خاکی برای خاک سطح مشترک گلسنگ - سنگ گرانیت نرمالیز شده به PAAS که در شکل ۷-د ارائه شده است، روندی کاملاً مشابه، با شکل نسبتاً مسطح و نزدیک به محور مرجع (PAAS) را نشان می‌دهد. آگنان و همکاران (۴) و چرنزلی و همکاران (۹) به نتایج مشابه دست یافتند.

### نتیجه گیری

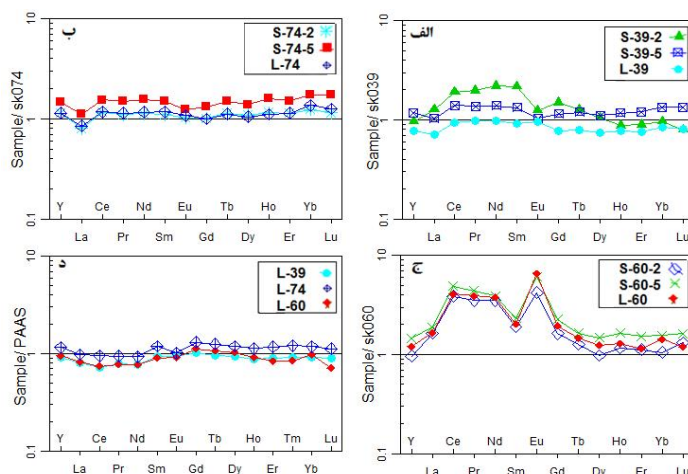
الگوی عناصر نادر خاکی در گرانیت غنی از فسفر توسط ترکیبی از فلدسپارهای غنی از یوروپیم، آپاتیت غنی از MREEs تا HREEs و مونازیت غنی از LREEs تعیین شد. الگوی عناصر نادر خاکی در سنگ گرانیت توسط کانی‌ها و در خاک گرانیتی توسط کانی‌ها و فرایندهای پدوژنیک کنترل می‌گردد. باتوجه به مشابه بودن روند الگوی عناصر نادر خاکی در سنگ، خاک و خاک سطح مشترک گلسنگ - سنگ می‌توان نتیجه

(۱۳)، همچنین کانی‌های فرعی حامل REEs در اثر هوادیدگی در ذرات ریز بیشتر تجمع می‌یابند.

سنگ گرانیت مادر هر نمونه، به عنوان مرجع برای نرمالیز کردن عناصر نادر خاکی آن نمونه در نظر گرفته شد. نرمالیز کردن به یک مرجع درونی، تفکیک جزء به جزء و ناهنجاری عناصر نادر خاکی در طی فرایند پدوژنز را بهتر نشان می‌دهد (۸، ۱۰ و ۱۶). کامپتون و همکاران (۱۰) و لوف و همکاران (۱۶) بهترین مرجع برای نرمالیز کردن عناصر نادر خاکی را سنگ بستر منطقه مورد مطالعه دانستند.

الگوی عناصر نادر خاکی خاک گرانیتی نرمالیز شده به سنگ مادر (شکل ۶-الف و ۶-ب)، شکلی نسبتاً مسطح، با افزایش فراوانی نسبی عناصر را نشان می‌دهد. از سوی دیگر در شکل ۶-ج ناهنجاری مثبت Eu دیده می‌شود. این ناهنجاری مثبت را ناشی از تجزیه فلدسپارها می‌توان دانست، کانی که اغلب میزبان یوروپیم می‌باشد. یوروپیم نسبت به سایر عناصر نادر خاکی در اثر هوادیدگی راحت‌تر آزاد می‌گردد و مجدداً تجمع می‌یابد و توسط سایت‌های دیگر مانند ورمیکولایت بازجذب می‌گردد، که این غنی‌شدگی نسبت به سایر عناصر نادر خاکی منجر به ناهنجاری مثبت می‌گردد.

غنی‌شدگی LREEs را با حضور کانی‌های رسی و اکسیدهای آهن در خاک و یا کانی‌های فرعی حامل LREEs مقاوم به هوادیدگی می‌توان توصیف کرد. کانی‌های رسی به علت جذب سطحی بالا قادر به بازجذب یون‌های  $REE^{3+}$  می‌باشند (۱۴ و ۱۵). کانی‌های رسی از جمله ورمیکولایت و ایلیت ناشی از هوادیدگی اولیه بیشتر در مسکویت نسبت به بیوتیت (۱۲) و اکسیدهای آهن، عناصر نادر خاکی سبک را بیش از عناصر نادر خاکی سنگین جذب می‌کنند (۶ و ۱۰ و ۱۱ و ۱۵). حضور بیشتر اکسیدهای آهن، مسکویت و در نتیجه ایلیت در نمونه S-۶۰-۵ و S-۶۰-۲ می‌تواند دلیلی بر غنی‌تر بودن LREEs باشد (شکل ۶-ج). کمی غنی‌شدگی در HREEs را با حضور کلسیت ناشی از تجزیه پلاژیوکلاز، کلریت حاصل از تجزیه بیوتیت، و کانی‌های سنگین می‌توان



شکل ۷. الف، ب و ج) الگوی عناصر نادر خاکی نرمالیز شده به سنگ گرانیت مادر (د) الگوی عناصر نادر خاکی حاصل از گل‌سنگ نرمالیز شده به PAAS

گرفت که عناصر نادر خاکی با منشأ مادری در مناطق خشک و نیمه‌خشک با شرایط بارندگی کم، تحرک ناچیزی دارند و می‌توان از آنها به‌عنوان ردیاب در مطالعات منشایی خاک بهره برد.

## منابع مورد استفاده

۱. شبیبی، م. و د. اسماعیلی. ۱۳۸۸. پتروژنز گرانیتوئیدهای پرآلومین شیرکوه (جنوب غرب یزد). مجله علوم دانشگاه تهران ۳۵(۳): ۸۳-۷۱.
۲. کریم‌زاده ثمرین، ع. ا. ۱۳۹۱. کاربرد داده‌های ژئوشیمیایی (ارزیابی، نمایش، تفسیر). چاپ اول، انتشارات دانشگاه تبریز.
۳. مُر، ف. و ع. ا. شرفی. ۱۳۸۹. اصول ژئوشیمی. چاپ هفتم، انتشارات دانشگاه شیراز.
4. Agnan, Y., N. Séjalon-Delmas and A. Probst. 2014. Origin and distribution of rare earth elements in various lichen and moss species over the last century in France. *Sci. Total Environ.* 487: 1-12.
5. Alloway, B. J. 1990. The origins of heavy metals in soils. PP. 29-39. *In*: Alloway, B. J. (Ed.), Heavy metal in soils. John Wiley & Sons, Inc., New York.
6. Aubert, D., P. Stille and A. Probst. 2001. REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr. and Nd. isotopic evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 65(3): 387-406.
7. Baeza, A., M. del Río, A. Jimenez, C. Miro and J. Paniagua. 1995. Influence of geology and soil particle size on the surface area/volume activity ratio for natural radionuclides. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 189: 99-289.
8. Bonnot-Courtois, C. 1981. Géochimie des terres rares dans les principaux milieux de déformation et de sédimentation des argiles. Ph. D. Thesis, Sciences naturelles, Orsay campus, Paris-Sud University.
9. Chiarenzelli, J., L. Aspler, C. Dunn, B. Cousens, D. Ozarko and K. Powis. 2001. Multi-element and rare earth element composition of lichens, mosses and vascular plants from the Central Barrenlands, Nunavut, Canada. *Appl. Geochem.* 16(2): 245-270.
10. Compton, J. S., R. A. White and M. Smith. 2003. Rare earth element behavior in soils and salt pan sediments of a semi-arid granitic terrain in the Western Cape, South Africa. *Chem. Geol.* 201(3): 239-255.
11. Coppin, F., G. Berger, A. Bauer, S. Castet and M. Loubet. 2002. Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite. *Chem. Geol.* 182(1): 57-68.
12. Dixon, J. B. and Weed, S. B. 1989. Minerals in soil environments. Soil Science Society of America Inc. 1-1194. Madison, Wisconsin. USA.
13. Galán, E., J. C. Fernández-Caliani, A. Miras, P. Aparicio and M. G. Márquez. 2007. Residence and fractionation of

- rare earth elements during kaolinization of alkaline peraluminous granites in NW Spain. *Clay Miner.* 42(3): 341-352.
14. Henderson, P. 1984. Rare earth element geochemistry. Elsevier Science. 1-494. Amsterdam, Netherlands.
  15. Laveuf, C. and S. Cornu. 2009. A review on the potentiality of rare earth elements to trace pedogenetic processes. *Geoderma.* 154(1): 1-12.
  16. Laveuf, C., S. Cornu and F. Juillot. 2008. Rare earth elements as tracers of pedogenetic processes. *C. R. Geosci.* 340(8): 523-532.
  17. McLennan, S. M. 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks; influence of provenance and sedimentary processes. *Rev. Mineral. Geochem.* 21(1): 169-200.
  18. Minařík, L., A. Žigová, J. Bendl, P. Skřivan and M. Štátný. 1998. The behaviour of rare-earth elements and Y during the rock weathering and soil formation in the Říčany granite massif, Central Bohemia. *Sci. Total Environ.* 215(1): 101-111.
  19. Panahi, A., G. M. Young and R. H. Rainbird. 2000. Behavior of major and trace elements (including REE) during Paleoproterozoic pedogenesis and diagenetic alteration of an Archaean granite near Ville Marie, Quebec, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 64(13): 2199-2220.
  20. Stevens, C. J. and J. N. Quinton. 2008. Investigating source areas of eroded sediments transported in concentrated overland flow using rare earth element tracers. *Catena.* 74: 31-36.
  21. Taunton, A. E., S. A. Welch and J. F. Banfield. 2000. Geomicrobiological controls on light rare earth element, Y and Ba distributions during granite weathering and soil formation. *J. Alloys Compd.* (303-304): 30-36.
  22. Watson, E. B. and T. H. Green. 1981. Apatite/liquid partition coefficients for the rare earth elements and strontium. *Earth Planet. Sci. Lett.* 56: 405-421.
  23. Zhu, M. Y., S. D. Tan, W. Z. Liu and Q. F. Zhang. 2010. A review of REE tracer method used in soil erosion studies. *Agric. Sci. China.* 9(8) 1167-1174.