



Mineralogy, micromorphology and distribution pattern of major and trace elements in the Mn-nodules of Nasirabad manganese occurrence, Neyriz, Fars Province

Mohsen Rezaei ^{1*} , Inana Sadrinejad ², Alireza Zarasvandi ³

¹ Assistant Professor, Department of Geology, Faculty of Earth Sciences, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

² M.Sc. Student, Department of Geology, Faculty of Earth Sciences, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

³ Professor, Department of Geology, Faculty of Earth Sciences, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

ARTICLE INFO

Article History

Received: 03 November 2024

Revised: 04 January 2025

Accepted: 06 January 2025

Keywords

Manganese nodule

Mineralogy

Geochemistry

Nasirabad

Neyriz

*Corresponding author

Mohsen Rezaei

✉ m.rezaei@scu.ac.ir

ABSTRACT

This study deals with the results of Raman laser spectroscopy, BSE electron images, EPMA and WDS elemental mappings to characterize the micromorphology, mineral chemistry, and the distribution pattern of Mn, Fe, Mg, Al, Cu, Ni, Co, Sr, Ti, P, Si, V, and Pb in the Mn-nodules of Nasirabad manganese occurrence located to SE of Zagros thrust belt near the Neyriz ophiolite. The results of micromorphology indicated that the studied nodules are of multi-core structure dominated by the accumulation of siliceous microfossils and spheroidal colloform textures. In the core areas, Mn-minerals are fine-grained containing mostly todorokite, pyrochroite, pyrolusite, and ramsdellite. On the contrary, to the marginal parts, the Mn-minerals are coarser and consist mainly of pyrolusite, and ramsdellite. Results imply for the depletion of Fe, Pb with Cu, Ni, and Co, which may indicate the contribution of distal hydrothermal fluids in the formation of nodular structures. Additionally, evidences such as the diagenetic replacement of siliceous microfossil shells with manganese oxide minerals, especially todorokite, shows the role of diagenetic fluids in the evolution of nodular structures. No sighting of rhodochrosite along with the absence of enrichment patterns in the bio-essential elements (e.g., iron, arsenic, barium, strontium, cerium and cobalt) imply for the absence or insignificant role of biological-microbial processes in the formation of studied nodules.

How to cite this article

Rezaei, M., Sadrinejad, I. and Zarasvandi, A., 2025. Mineralogy, micromorphology and distribution pattern of major and trace elements in the Mn-nodules of Nasirabad manganese occurrence, Neyriz, Fars Province. *Journal of Economic Geology*, 17(1): 33–52. (in Persian with English abstract) <https://doi.org/10.22067/econg.2025.1133>



EXTENDED ABSTRACT

Introduction

The main processes involved in the formation of marine Mn deposits include hydrothermal, hydrogenous, diagenetic, and biogenetic - bacterial (e.g., [Zarasvandi et al., 2013a](#)). It is important to note these processes could act solely, however, in many cases a combination of these processes is involved in the formation of marine manganese mineralizations ([Polgári et al., 2012](#); [Kim et al., 2023](#)). The main structural zones hosting the Mn-deposits in Iran include: (1) Urumieh-Dokhtar volcano-plutonic belt, (2) Central Iran, (3) Sabzevar zone, (4) Alborz magmatic belt, and (5) Cretaceous ophiolites ([Maghfouri et al., 2019](#)). Along with some of the Iran's Mn-deposits, especially those associated with ophiolitic belts, i.e., the Abadeh Tashk manganese deposit and the Nasirabad manganese occurrence, nodular Mn-mineralizations have also been reported (e.g., [Zarasvandi et al., 2013a](#)). However, it should be noted that this is not a general feature, as no nodular Mn-mineralization has been reported in the Sorkhvand manganese deposit, which is related to the radiolaritic mudstones of the Kermanshah ophiolite ([Zarasvandi et al., 2016b](#)). In general, manganese nodules may have various mineralogical phases ([Kim et al., 2023](#)). Generally, iron and manganese oxide/hydroxides have various mineralogical phases, depending on the geochemical conditions of the sedimentary environment ([Kim et al., 2023](#)). This is due to their sensitivity to the redox conditions of the sedimentary environment ([Ling et al., 2018](#)). The occurrence of Mn-bearing nodular structures in the Nasirabad manganese occurrence was previously reported in [Zarasvandi et al. \(2013a\)](#). The present study tried to characterize the mineralogy, micromorphology and the geochemistry of these nodules using Raman laser spectroscopy, BSE electron images, EPMA analyses, and WDS elemental maps.

Geological setting

The Nasirabad manganese occurrence is located to the southwest of Neyriz city in the Fars Province. Structurally and lithologically the studied area is located in the southeastern part of Zagros thrust belt close to the exposure of Neyriz ophiolite. In this area, Mn-mineralization occurred as nodular and layered forms in interlayers with the chert successions of the

Pichakan radiolarite zone. This zone represents the abyssal facies of Neotethys from the Late Triassic to Cretaceous ([Tangestani et al., 2011](#)). The Neyriz ophiolite is thrust over the Pichakan radiolarite zone ([Babaie et al., 2001](#)). This zone in the lower parts contains the Upper Triassic limestone turbidites, dark marl and serpentinite diapirs ([Zarasvandi et al., 2013a](#)). This changes upward to <5 cm bedded cherty radiolarites, alternating with up to 5m bedded green siliceous shale and detrital limestone. To the upper parts this overlies by a thick (~ 500 m) sequence of radiolarites. The radiolarites of the upper parts hosting the Mn-mineralization are younger than Middle Jurassic ([Zarasvandi et al., 2013a](#)).

Materials and methods

In this study, the preparation of thin-polished sections and all analysis steps were carried out in the Montanuniversitat Leoben, Austria. In order to correctly determine the type and paragenesis of manganese ore minerals, BSE electron images and EDX spectra of samples were obtained. Also, all Raman spectra were taken by a Jobin Yvon LabRAM instrument. An electron probe micro-analyzer (EPMA) instrument, Jeol JXA 8200 superprobe model, was used to prepare the elemental maps using the X-ray wavelength dispersion (WDS) method via overnight running of instrument.

Results and discussion

The studied nodules represent multi-core structure dominated by the accumulation of siliceous microfossils and spheroidal colloform textures. BSE electron images accompanied by Raman laser spectroscopy analysis confirmed that in the core areas, Mn-minerals are fine-grained containing mostly todorokite $[(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K}, \text{Ba}, \text{Sr})_{1-x}(\text{Mn}, \text{Mg}, \text{Al})_6\text{O}_{12}]_n$, pyrochroite $[\text{Mn}(\text{OH})_2]$, pyrolusite $[\text{Mn}^{4+}\text{O}_2]$, and ramsdellite $[\text{Mn}^{4+}\text{O}_2]$. On the contrary, to the marginal parts, the Mn-minerals are coarser and consist mainly of pyrolusite, and ramsdellite. The patterns of major and trace elements (i.e., Mn, Fe, Mg, Al, Cu, Ni, Co, Sr, Ti, P, Si, V, and Pb) imply for the depletion of Fe, Pb with Cu, Ni, and Co, providing insight into the contribution of distal hydrothermal fluids in the formation of nodular structures. Additionally, diagenetic replacement of siliceous microfossil shells with manganese oxide minerals, especially todorokite, shows the role of diagenetic pore-fluids in the evolution of nodular

structures. No sighting of Mn-carbonate ore minerals (i.e., rhodochrosite) along with the absence of enrichment patterns in the bio-essential elements (e.g., iron, arsenic, barium, strontium, cerium and cobalt) imply for the absence or insignificant role of biological-microbial processes in the formation of studied nodules.

Conclusion

This study deals with the micromorphology, in situ mineralogy, and the distribution pattern of major and trace elements in the Mn-nodules of Nasirabad manganese occurrence, Neyriz, Fars Province. The analysis of the presented data implies that distal hydrothermal fluids accompanied with diagenetic pore-fluids were involved in the formation of multi-

core nodular structures. Compared with modern Mn-bearing nodules, the studied nodules have no Fe-Mn-bearing hydroxide minerals (i.e., vernadite) highlighting the role of diagenetic fluids. Additionally, the ubiquitous occurrence of stable and unstable polymorphs of Mn oxides (i.e., pyrolusite and ramsdellite, respectively) is attributed to the local changes in the crystallization conditions during the slow growth rate of Mn-nodules.

Acknowledgements

We hereby acknowledge the support of the office of vicechancellor for research and technology, Shahid Chamran University of Ahvaz for providing the research grant No: SCU.EG1403.38600.



کانی‌شناسی، ریزریخت‌شناسی و الگوی پراکنش عناصر اصلی و کمیاب در گرهک‌های منگنزدار رخداده منگنز نصیرآباد، نیریز، استان فارس

محسن رضایی^{۱*} ID، اینانا صدری نژاد^۲، علیرضا زراسوندی^۳ ID

^۱ استادیار، گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

^۲ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

^۳ استاد، گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

چکیده	اطلاعات مقاله
<p>در این بررسی از نتایج تجزیه لیزراسپکتروسکوپی رامان، تصویرهای میکروسکوپ الکترونی BSE، ریزکاو الکترونی و نقشه‌های عنصری WDS به منظور تعیین ویژگی‌های ریزریخت‌شناسی، کانی‌شناسی و الگوی پراکنش عناصر V، Si، P، Ti، Sr، Co، Ni، Cu، Al، Mg، Fe، Mn، Pb در گرهک‌های منگنز رخداده منگنز نصیرآباد که در بخش جنوب شرقی زون رانده زاگرس و در مجاورت افولیت نیریز واقع شده، استفاده شده است. نتایج نشان می‌دهد از دیدگاه ریزریخت‌شناسی، گرهک‌های مورد بررسی دارای ساختار چند هسته‌ای شامل تجمع میکروفسیل‌های سیلیسی و بافت کلو فورم کروی هستند. همچنین کانه‌های منگنزدار در بخش‌های هسته‌ای اغلب دانه‌ریز بوده و شامل تودوروکیت، پیروکروئیت، پیرولولوزیت و رامسدلیت هستند. در مقابل، در بخش‌های حاشیه‌ای ضمن دانه درشت‌تر شدن اکسیدهای منگنز، ترکیب کانی‌شناسی غالب شامل پیرولولوزیت و رامسدلیت است. بررسی الگوی پراکنش عناصر بیانگر تهی‌شدگی عناصر آهن و سرب به همراه مس، نیکل و کبالت است که مشخص‌کننده نقش آفرینی سیال گرمابی دور از منشأ در شکل‌گیری ساختارهای ندولار است. همچنین شواهدی نظیر جانشینی دیاژنتیک پوسته‌های میکروفسیل سیلیسی با کانه‌های اکسیدی منگنزدار به ویژه تودوروکیت نشان‌دهنده نقش سیالات دیاژنتیک در تکامل ساختارهای ندولار است. نبود رخداده کانه رودوکروزیت به همراه عدم مشاهده الگوی غنی‌شدگی در عناصر زیست‌ضروری نظیر آهن، آرسنیک، باریم، استرانسیم، سربیم و کبالت بیانگر عدم یا نقش ناچیز فرایندهای زیست‌زاد-میکروبی در شکل‌گیری گرهک‌های مورد بررسی است.</p>	<p>تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۸/۱۳ تاریخ بازنگری: ۱۴۰۳/۱۰/۱۵ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱۰/۱۷</p>
	<p>واژه‌های کلیدی گرهک منگنز کانی‌شناسی زمین‌شیمی نصیرآباد نیریز</p>
	<p>نویسنده مسئول محسن رضایی m.rezaei@scu.ac.ir ✉</p>

استناد به این مقاله

رضایی، محسن؛ صدری نژاد، اینانا و زراسوندی، علیرضا، ۱۴۰۴. کانی‌شناسی، ریزریخت‌شناسی و الگوی پراکنش عناصر اصلی و کمیاب در گرهک‌های منگنزدار رخداده منگنز نصیرآباد، نیریز، استان فارس. زمین‌شناسی اقتصادی، ۱۷(۱): ۳۳-۵۲. <https://doi.org/10.22067/econg.2025.1133>

مقدمه

استفاده شود.

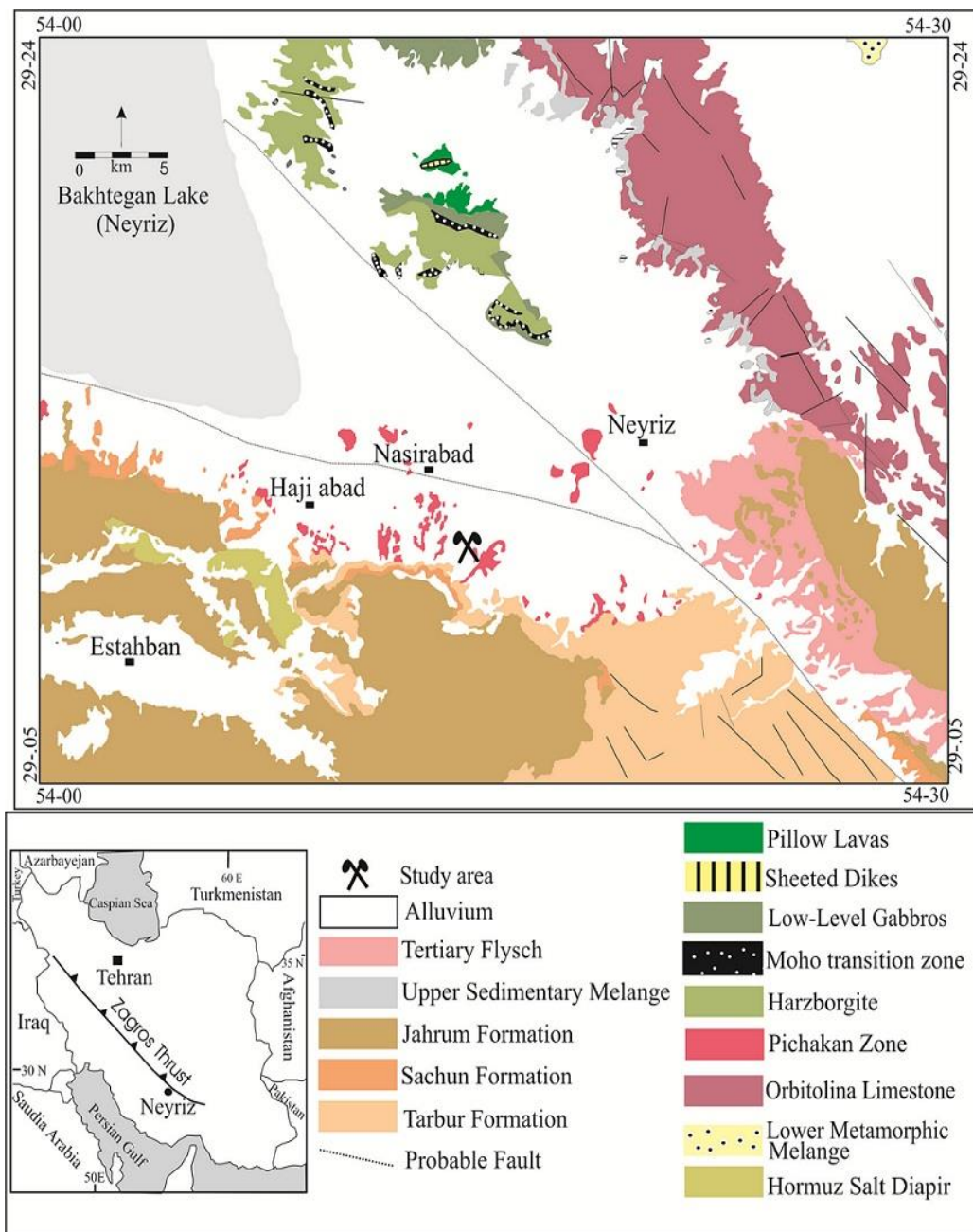
عمده زون‌های زمین‌ساختی - ساختاری ایران که میزبان ذخایر منگنز هستند عبارتند از: ۱- کمربند آتشفشانی - ماگمایی ارومیه - دختر، ۲- ایران مرکزی، ۳- زون سبزوار، ۴- کمربند ماگمایی البرز و ۵- افیولیت‌های کرتاسه (Maghfouri et al., 2019). همراه با برخی از ذخایر منگنز ایران، به ویژه ذخایر مرتبط با پوسته‌های اقیانوسی قدیمی (افیولیتی) نظیر، کانسار منگنز آباده طشک و رخدادهای منگنز نصیرآباد، رخدادهای کان‌زایی گرهکی منگنز نیز گزارش شده است (Zarasvandi et al., 2013a; Zarasvandi et al., 2016a; Rajabzadeh et al., 2017). اما این موضوع عمومیت ندارد؛ به نحوی که، هیچ‌گونه کان‌زایی گرهکی همراه با کانسار منگنز سرخوند که در ارتباط با مادستون‌های رادیولاریتی افیولیت کرمانشاه است، گزارش نشده است (Zarasvandi et al., 2016b). به طور کلی، گرهک‌های منگنز، دارای فازهای کانیایی متنوعی هستند (Kim et al., 2023). اغلب اکسید و هیدروکسیدهای آهن و منگنز به دلیل داشتن قابلیت بالا برای جذب کاتیون‌ها و نیز حساسیت به شرایط اکسایش - احیای محیط رسوبی، بسته به شرایط زمین‌شیمیایی محیط‌های رسوبی، فازهای کانی‌شناسی متنوعی دارند (Tebo et al., 2004; Ling et al., 2018; Li et al., 2024). این موارد سبب شده است تا علاوه بر روش‌های سنگ‌نگاری رایج، روش لیزراسپکتروسکوپی رامان نیز برای تعیین دقیق کانی‌شناسی در گرهک‌های منگنز مورد استفاده قرار گیرد (Kim et al., 2023). رخدادهای ساختارهای ندولار در رخدادهای منگنز نصیرآباد پیش‌تر در پژوهش‌های زراسوندی و همکاران (Zarasvandi et al., 2013a) گزارش شده است. در این پژوهش، تلاش شده است تا با استفاده از تحلیل نتایج تجزیه لیزراسپکتروسکوپی رامان و تصویرهای میکروسکوپ الکترونی BSE به همراه بررسی نتایج EPMA و نقشه‌های عنصری WDS، ویژگی‌های کانی‌شناسی، ریزریخت‌شناسی و زمین‌شیمیایی این گرهک‌ها مورد ارزیابی قرار گیرد.

به طور کلی، می‌توان عوامل جدایش اولیه منگنز از آب دریا را به سه دسته کلی تقسیم کرد که عبارتند از: ۱- نهشت مستقیم و غیر ارگانیک اکسیدهای (Mn (IV) از آب دریا در محیط اکسیدان، ۲- شکل‌گیری رسوب‌های غنی از منگنز، جایی که آب‌های اکسیژن‌دار با آب‌های کم اکسیژن مخلوط می‌شوند و ۳- اکسایش Mn (II) توسط باکتری‌های هوازی که باعث جدایش منگنز محلول از آب دریا می‌شود (Polgári et al., 2012; Rajabzadeh et al., 2017). همچنین از دیدگاه فرایندهای دخیل در شکل‌گیری اکسید / هیدروکسید منگنز در محیط دریایی، عمده‌ترین فرایندهای کان‌زایی شامل گرمایی، آب‌زاد، دیاژنزی و زیست‌زاد - میکروبی هستند (Zarasvandi et al., 2013a; Zarasvandi et al., 2016a). این فرایندها نه تنها به صورت منفرد، بلکه در بیشتر موارد مجموعه‌ای از این فرایندها در کنار هم، در شکل‌گیری اکسید و هیدروکسیدهای منگنز دریایی نقش آفرین هستند (Hein et al., 1997; Polgári et al., 2012; Zarasvandi et al., 2016b; Kim et al., 2023). گرهک‌های دریایی که به نام گرهک منگنز نیز شناخته می‌شوند، ترکیب‌های سنگی هستند که توسط لایه‌های هم‌مرکز اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و منگنز در اطراف یک هسته که معمولاً قطعه‌ای از یک گرهک قدیمی‌تر یا اجزاء زیستی است، تشکیل شده‌اند (Hein, 2016). گرهک‌های منگنزدار دارای اهمیت زیادی در بررسی‌های اقیانوس‌شناسی، رسوب‌شناسی و زمین‌شناسی اقتصادی هستند. از دیدگاه پتانسیل فلزایی، در ابتدا توجه به گرهک‌های منگنز، برای دسترسی به فلزهای Ni، Cu و Mn بوده؛ اما در ادامه بررسی‌های جدیدتر نشان داده است که گرهک‌های منگنزدار دارای پتانسیل اکتشافی برای فلزهای راهبردی مورد استفاده در صنایع با فناوری بالا و نیز صنایع انرژی سبز هستند (Hein, 2016). همچنین باید دقت داشت، رخدادهای گرهک‌های منگنز همراه با ذخایر منگنز می‌تواند به عنوان ابزاری در جهت تعیین سازوکار کان‌زایی و نیز تاریخچه تحولی حوزه رسوبی

زمین‌شناسی

همان‌طور که پیش‌تر نیز به آن اشاره شد، این منطقه از نظر ساختاری و سنگ‌شناسی در بخش جنوب‌شرقی زون رانده زاگرس و در مجاورت افیولیت نیریز واقع شده است (شکل ۱).

رخداد منگنز نصیرآباد، در هشت کیلومتری جنوب‌غرب شهر نیریز و نیز پنج کیلومتری جنوب نصیرآباد، در استان فارس قرار دارد.

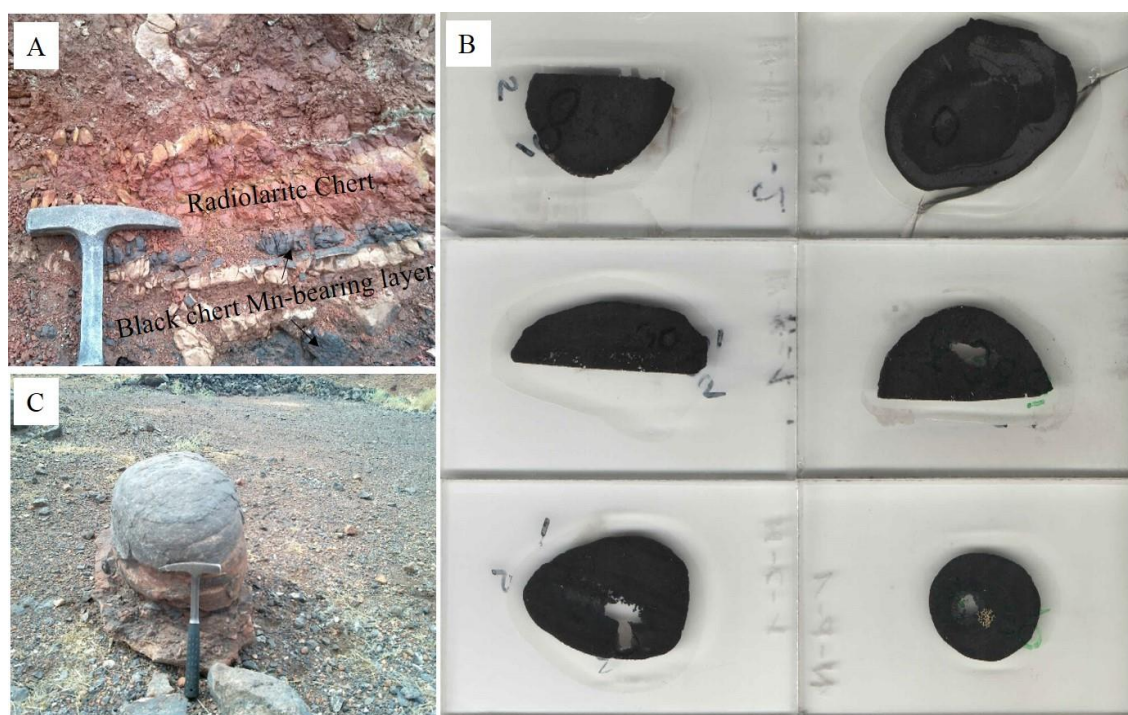


شکل ۱. نقشه زمین‌شناسی ناحیه‌ای نشان‌دهنده محل رخمون رخداد منگنز نصیرآباد. با تغییرات برگرفته از رضایی (Rezaei, 2012)

Fig. 1. Regional geological map showing the location of Nasirabad manganese occurrence. Modified after Rezaei (2012)

ریخت‌شناسی، همه آنها به صورت منفرد بوده و ساختارهای بوتروئیدال در آنها مشاهده نمی‌شود (شکل ۲-۲). گرهک‌های منگنز همراه با توالی‌های چرتی رادیولاریتی اغلب دارای ظاهر کروی، بیضوی تا عدسی‌شکل هستند (شکل ۲-۲)؛ اما گرهک‌های همراه با رسوب‌های چرتی منگنزدار سیاه‌رنگ، از لحاظ ظاهری کروی یا بیضوی هستند. از لحاظ ابعاد، گرهک‌های اخیر دارای قطر بزرگ‌تری هستند؛ به نحوی که قطر برخی از آنها به بیش از ۳۰ سانتی‌متر نیز می‌رسد (شکل ۲-۲).

در این ناحیه، کانه‌زایی منگنز اغلب به صورت لایه‌ای و گرهکی است که به صورت بین لایه‌ای با نهشته‌های چرتی زون رادیولاریتی پیچکان قرار دارد. زون رادیولاریت پیچکان، بیانگر رخساره‌های عمیق اقیانوسی اواخر تریاس تا کرتاسه نئوتیس است (Ghasemi and Talbot, 2006; Tangestani et al., 2011). در منطقه نصیرآباد گرهک‌های منگنز در ارتباط با توالی‌های چرتی رادیولاریتی معرف نواحی عمیق اقیانوسی و یا رسوب‌های چرتی منگنزدار سیاه‌رنگ، یافت می‌شوند (شکل ۲-۲). از لحاظ



شکل ۲. A: رخداد لایه‌های چرتی سیاه‌رنگ منگنزدار همراه با رسوب‌های چرت رادیولاریتی، B: برش‌های مختلف گرهک‌های منگنز و C: تصویر صحرائی نشان‌دهنده ساختار گرهکی در رخداد منگنز نصیرآباد

Fig. 2. A: Occurrence of black chert Mn-bearing layer with radiolarite chert, B: Different sections of Mn-nodule, and C: a land view representing the nodular structure in the Nasirabad manganese occurrence

آبرفت‌های عهد حاضر رخنمون دارد. بررسی‌های اخیر انجام شده بر روی سنگ‌های آذرین منطقه نیریز، بیانگر تشکیل این سنگ‌ها در محیط جزایر کمانی درون اقیانوسی، در بازه زمانی تریاس تا

محدوده رخداد منگنز نصیرآباد در حدود ۱۰۱ متر طول و ۸۷ متر عرض دارد. از نظر زمین‌ریخت‌شناسی، محدوده مورد بررسی در رادیولاریت‌های مایل به قرمز، به صورت قطعه‌های نامنظم در

موج لیزر مورد استفاده ۵۳۲/۰۶۸ نانومتر و نیز ولتاژ لیزر ۱-۲ mW بوده است. آشکارساز دستگاه رامان مورد استفاده از نوع CCD-3000 (۲۴×۱۰۲۴ pixels) بوده، که شرایط کارکرد آن در ۶۰- درجه سانتی‌گراد است. قبل از حاصل شدن طیف رامان، خطوط نشر نئون، طیف رامان سیلیکون (520 cm^{-1}) و پلی‌اتیلن (1062 cm^{-1} ، 1128 cm^{-1} ، 1169 cm^{-1} ، 1295 cm^{-1} ، 1487 cm^{-1}) برای کالیبراسیون دستگاه استفاده شد. برای به دست آمدن طیف‌های دقیق‌تر اثر پس‌زمینه با استفاده از نرم‌افزار CrystalSleuth حذف شد. همچنین برای مشخص کردن کانی‌شناسی در نقاط تجزیه‌ای از درجه هم‌پوشانی با طیف‌های مرجع موجود در کتابخانه طیفی نرم‌افزار CrystalSleuth استفاده شد. علاوه بر این، از دستگاه ریز کاو الکترونی، مدل Superprobe Jeol JXA 8200 برای تجزیه شیمیایی نقاط مختلف گرهک منگنز و نیز تهیه نقشه‌های عنصری (زمین‌شیمی کیفی)، با استفاده از روش پراکنش طول موج پرتو ایکس استفاده شد. برای این منظور، پس از انتخاب نمونه معرف (بر مبنای برش نمونه گرهکی و وجود ویژگی‌های میکرومورفولوژیکی در برش مربوطه)، مختصات چهار گوش نقاط مشخص شد. در ادامه نقشه‌برداری عنصری طی ۱۲ ساعت کارکرد دستگاه ریز کاو الکترونی در طول شب انجام شد.

نتایج

ریزریخت‌شناسی و کانی‌شناسی درجا

برای تعیین ویژگی‌های ریزریخت‌شناسی، برش‌های مختلف نمونه‌های گرهک منگنز با تأکید بر وجود هسته و بخش حاشیه‌ای مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت، نمونه معرف دربرگیرنده بخش‌های هسته و حاشیه‌ای انتخاب و پس از بررسی تصویرهای میکروسکوپ الکترونی BSE در نقاط مختلف آن، تحت تجزیه لیزراسپکتروسکوپی رامان قرار گرفت (شکل ۳-۱). بررسی تصویرهای میکروسکوپ الکترونی BSE، نشان‌دهنده تجمع میکروفسیل‌های سیلیسی است که به نظر می‌رسد هسته اولیه تجمع

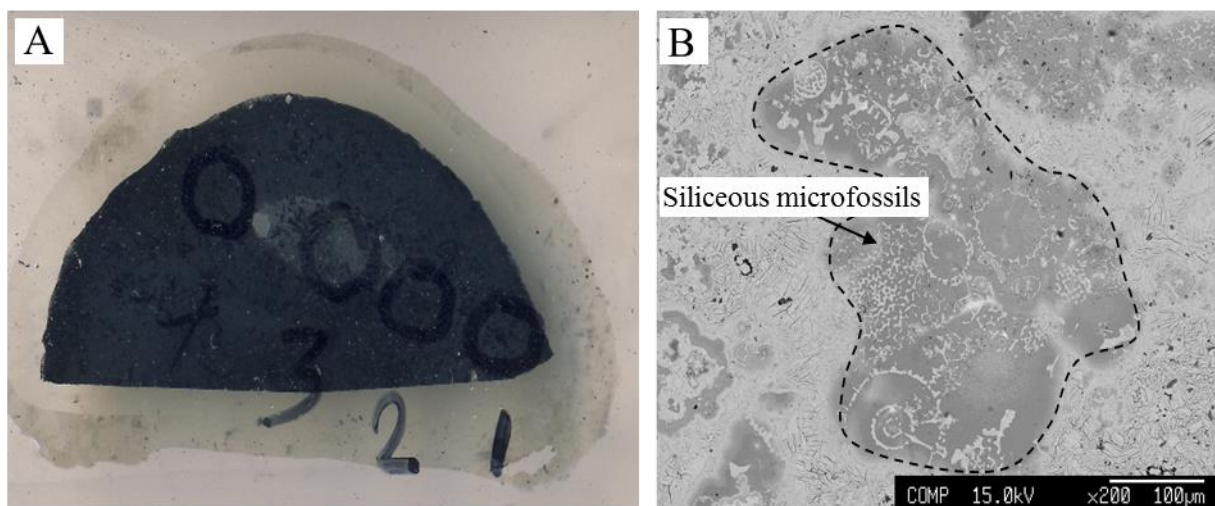
کرتاسه پایانی است (Shahabpour, 2005). افیولیت نیریز در طول سری رادیولاریتی پیچکان رانده شده است (Babaie et al., 2001). این زون که میزان کانه‌زایی منگنز است، در بخش پایینی خود شامل توریدایت‌های آهکی، مارن و دیپیر سرپانتینی متعلق به تریاس بالایی است (Zaravandi et al., 2013a). این بخش با الگوی متناوب و تدریجی با لایه‌های چرت رادیولاریتی نازک لایه (کمتر از ۵ سانتی‌متر) و سپس به لایه‌های متوسط تا ضخیم لایه از جنس آهک آواری، شیل‌های سیلیسی سبزرنگ و در نهایت به یک توالی رادیولاریتی به ضخامت ۵۰۰ متر ختم می‌شود. این رادیولاریت‌ها از نظر سنی، از ژوراسیک میانی جوان‌تر هستند. آهک انیدریتی سازند تاربور به سن کامپانین - ماستریشتین به سمت جنوب دریاچه بختگان، به طور ناپیوسته این رادیولاریت‌ها را می‌پوشاند (شکل ۱). در نهایت توالی‌های ماستریشتین پایانی تا ائوسن پایانی زاگرس، شامل مارن ژپس‌دار، آهک، ماسه‌سنگ و کنگلومرای سازند ساچون (ماستریشتین پایانی تا پالئوسن) و آهک‌های آلئولین‌دار سازند جهرم (پالئوسن تا ائوسن بالایی) به طور ناپیوسته سازند تاربور را می‌پوشاند (شکل ۱) (Alavi, 2004).

روش مطالعه

در این پژوهش آماده‌سازی نمونه‌های نازک - صیقلی و نیز کلیه مراحل تجزیه نمونه‌های معرف در دانشگاه مونتان یونیورسیتات لئوبن کشور اتریش انجام شد. برای تعیین دقیق نوع و هم‌یافت کانه‌های منگنزدار، تصویرهای میکروسکوپ الکترونی BSE به همراه طیف EDX کانه‌ها نیز بررسی شدند. همچنین کلیه طیف‌های رامان توسط دستگاه رامان اسپکترومتر مدل Jobin Yvon LabRAM در دانشگاه مونتان یونیورسیتات لئوبن کشور اتریش برداشت شد. دستگاه LabRAM مجهز به یک میکروسکوپ Olympus و نیز عدسی شیئی دیافراگم عددی LMPlanFI 100x/0.80 است. در این دستگاه از لیزر با بسامد مضاعف مدل 100mW Nd-YAG استفاده شد. همچنین طول

بررسی نتایج تجزیه لیزراسپکتروسکوپی رامان در نقاط مربوط به تجمع میکروفسیل‌های سیلیسی، نشان‌دهنده کانی‌شناسی غالب تودوروکیت $[(Na, Ca, K, Ba, Sr)_{1-x}(Mn, Mg, Al)_6O_{12}]$ ، پیرولولزیت $[Mn^{4+}O_2]$ ، رامسدلیت $[Mn^{4+}O_2]$ و پیروکروئیت $[Mn(OH)_2]$ است (شکل ۴- A تا D). فراوانی کانی تودوروکیت به جای ورنادیت می‌تواند نشان‌دهنده رخداد فرایند ثانویه دیاژنزی در حین تشکیل گرهک منگنز باشد (Hein, 2016).

اکسید و هیدروکسیدهای منگنز باشند (شکل ۳- B). طبق بررسی‌های انجام‌شده، در گرهک‌های عهد حاضر نیز چنین ساختاری قابل مشاهده است که بیانگر رخداد فرایندهای آب‌زاد در شکل‌گیری گرهک‌های منگنز عهد حاضر است (Hein, 2016). البته با این تفاوت که در گرهک‌های عهد حاضر لایه‌های اکسید و هیدروکسید پوشاننده خرده‌های اسکلتی، معمولاً ترکیب کانی‌شناسی ورنادیتی $[(Mn^{4+}, Fe^{3+}, Ca, Na)(O, OH)_2 \cdot nH_2O]$ دارند (Hein, 2016). بر خلاف گرهک‌های عهد حاضر،



شکل ۳. A: مقطع نازک-صیقلی که نشان‌دهنده برشی عمودی نمونه گرهک منگنز رخداد منگنز نصیرآباد است. اعداد نشان‌دهنده نقاط تمرکز تجزیه لیزراسپکتروسکوپی رامان هستند و B: تصویر میکروسکوپ الکترونی BSE نشان‌دهنده تجمع میکروفسیل‌های سیلیسی به عنوان هسته شکل‌گیری گرهک منگنز. تصویر مربوط به بخش ۱ در قسمت A است.

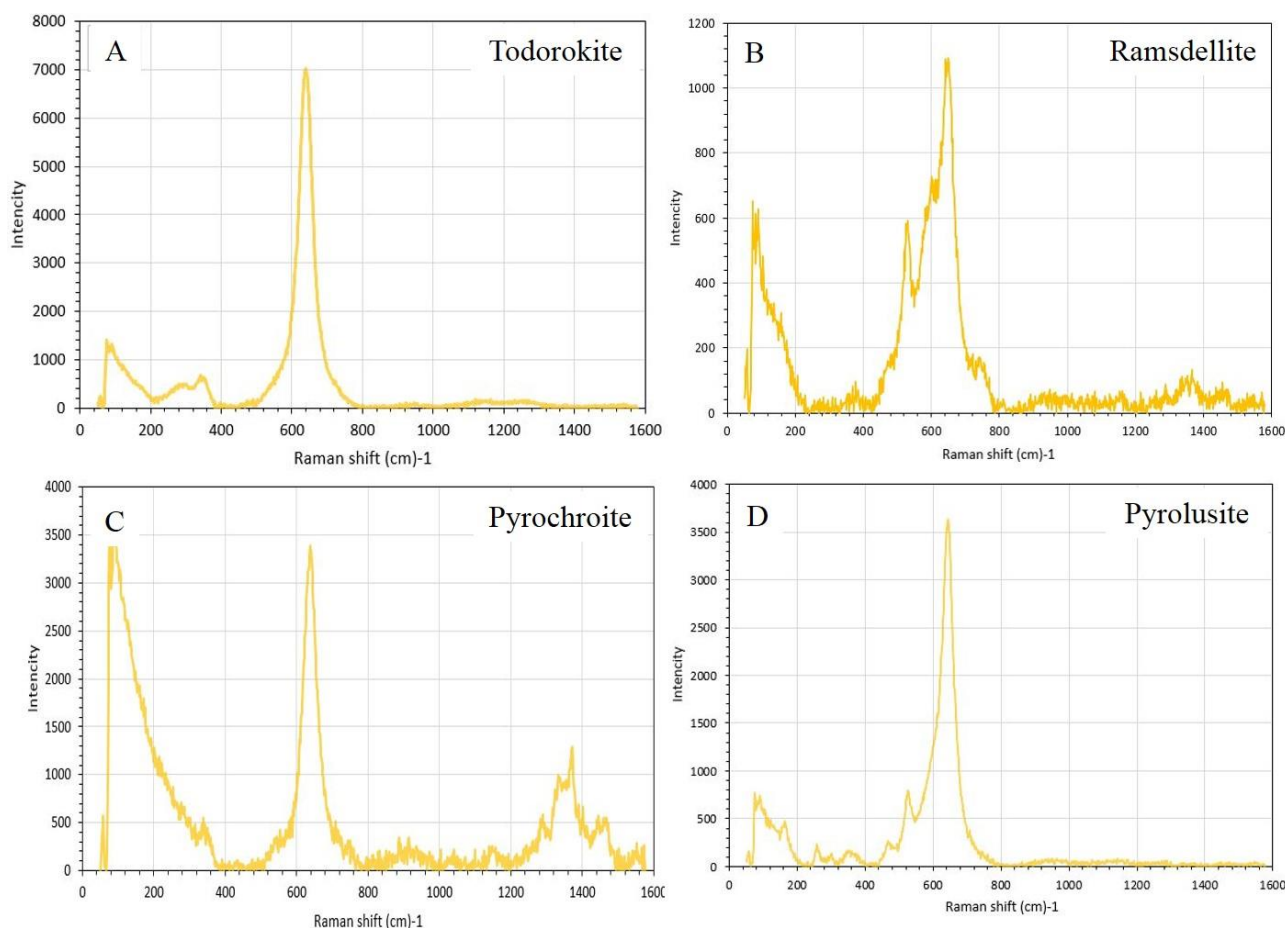
Fig. 3. A: Thin – polished section representing the vertical section of Mn-nodule Nasirabad manganese occurrence. Numbers refer to the focus points of Raman laser spectroscopy analysis, and B: BSE electron image showing the accumulation of siliceous microfossils as the nucleus of manganese nodule. The image is related to part 1 in Figure A.

داخلی‌تر (بخش‌های ۳ و ۴ در شکل ۳- A) بافت کلوپورم کروی شکل (Kim, 1982)، به وفور قابل مشاهده است (شکل ۶). در مناطق دارای بافت کلوپورم، اکسید و هیدروکسیدهای منگنز دانه‌ریز بوده؛ اما به سمت حاشیه، کانی‌های منگنز دانه درشت‌تر می‌شوند. در بخش‌های دارای بافت کلوپورم کانی‌شناسی غالب

از حاشیه به سمت نواحی داخلی‌تر (بخش ۲ در شکل ۳- A)، اکسید و هیدروکسیدهای منگنز دانه درشت‌تر شده و ترکیب کانی‌شناسی اغلب رامسدلیتی است (شکل ۵- A). علاوه بر این، به میزان خیلی محدود مگنتیت و کوارتز نیز در نتایج تجزیه لیزراسپکتروسکوپی رامان شناسایی شد (شکل ۵- B). در نواحی

کلوفورم، ترکیب کانی‌شناسی اغلب پیرولوئیت-رامسدلیت هستند.

پیروکروئیت و به میزان کمتر کوارتز، پیرولوئیت و رامسدلیت است (شکل ۷-A و B)؛ اما به سمت مناطق حاشیه‌ای اطراف بافت



شکل ۴. طیف رامان مربوط کانه‌های منگنزدار در محل تجمع میکروفسیل‌های سیلیسی نشان‌داده شده در رخداد منگنز نصیرآباد. A: تودوروکیت، B: رامسدلیت، C: پیروکروئیت و D: پیرولوئیت

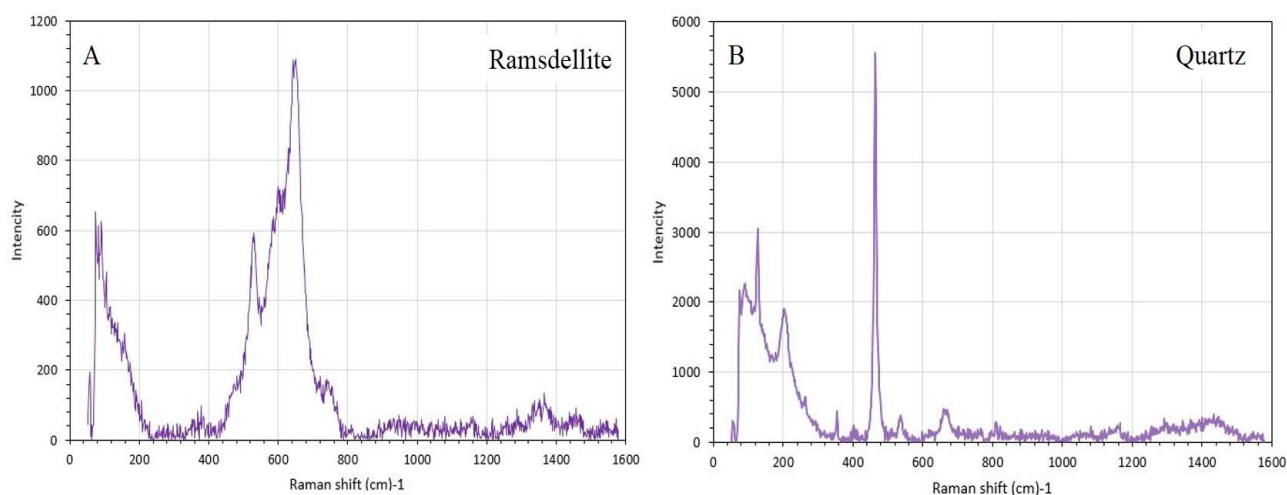
Fig. 4. Raman spectrum obtained from the Mn-bearing ore minerals in the areas of siliceous microfossils accumulation in the nodular sample of Nasirabad manganese occurrence. A: Todorokite, B: Ramsdellite, C: Pyrochroite, and D: Pyrolusite.

رایج‌ترین و پایدارترین پلی‌مورف MnO_2 نیز قلمداد می‌شود. در مقابل پلی‌مورف رامسدلیت نادرتر است و هم‌ساختار با دیاسپور ($AlOOH$) و گوئیت ($FeOOH$) است (Fong et al., 1994). در نتیجه، پیرولوئیت پلی‌مورف پایدار بوده؛ اما در مقابل رامسدلیت پلی‌مورف ناپایدار است. فراوانی هم‌زمان پلی‌مورف‌های

در خصوص رخداد هم‌زمان پیرولوئیت و رامسدلیت به ویژه در بخش‌های اطراف هسته باید گفت، اکسید منگنز (MnO_2) در طبیعت دارای سه پلی‌مورف است که عبارتند از: پیرولوئیت، رامسدلیت و نسوتیت (Curetti et al., 2021). در این میان پیرولوئیت دارای ساختار نوع روتیل بوده، همچنین به عنوان

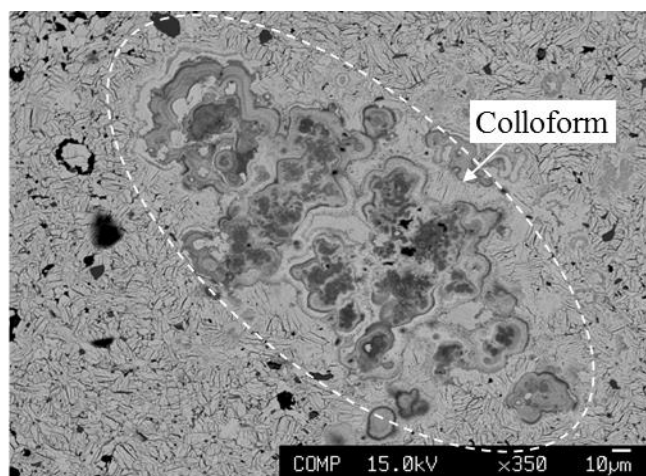
یک از فازها به دلیل تغییرات محلی شرایط تبلور (Curetti et al., 2021).

پایدار (پیرولوژیت) و ناپایدار (رامسدلیت) به ویژه در بخش‌های حاشیه‌ای می‌تواند به دو عامل نسبت داده شود که عبارتند از: ۱- عدم تبدیل کامل رامسدلیت به پیرولوژیت و ۲- تشکیل مستقل هر



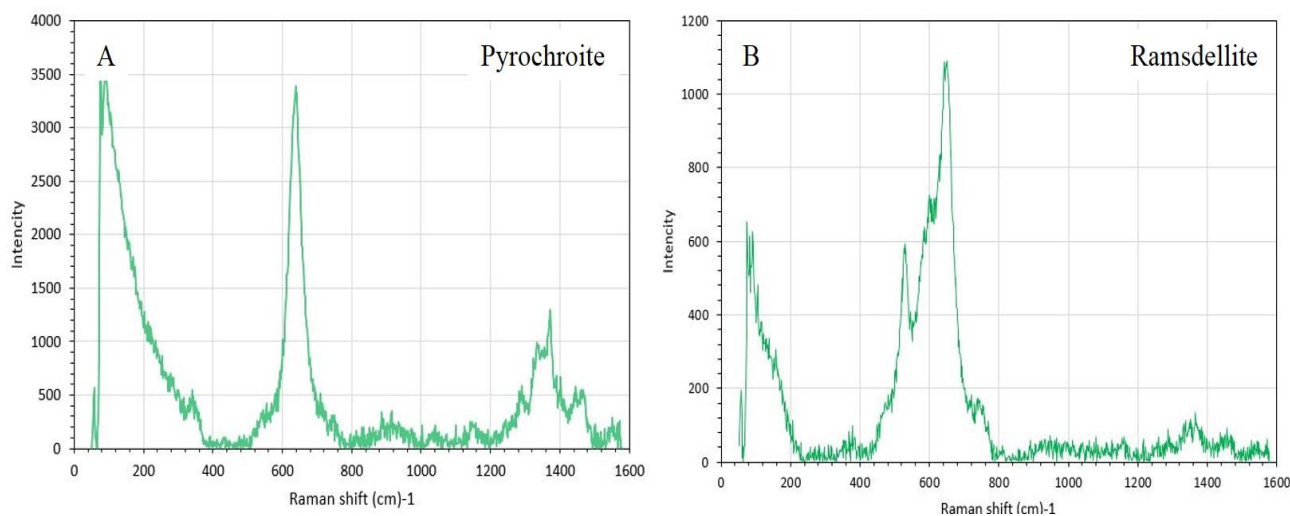
شکل ۵. طیف رامان مربوط به نقاط تجزیه‌ای بخش ۲ نمونه گرهکی رخداد منگنز نصیرآباد که در شکل ۳-۱ مشخص شده است. A: رامسدلیت و B: کوارتز

Fig. 5. Raman spectrum related to the analytical points belonging to section 2 of nodular sample from the Nasirabad manganese occurrence shown in Figure 3A. A: Ramsdellite, and B: Quartz



شکل ۶. تصویر میکروسکوپ الکترونی BSE نشان‌دهنده بافت کلو فورم کروی در نمونه گرهکی رخداد منگنز نصیرآباد؛ کانی‌های منگنز در محل بافت کلو فورم ریزدانه بوده؛ اما به سمت حاشیه کانی‌های منگنز دانه درشت‌تر هستند.

Fig. 6. BSE electron microscope image showing circular colloform texture in the Nodular sample of Nasirabad manganese occurrence; manganese ore-minerals are fine-grained in the areas of colloform texture, but they are coarser-grained towards the marginal parts.



شکل ۷. طیف رامان مربوط به مناطق بافت کلو فورم کروی رخداد منگنز نصیرآباد که در شکل ۶ نشان داده شده است. A: پیروکروئیت و B: رامسدلیت
Fig. 7. Raman spectrum related to the areas of circular colloform texture in the nodular sample of Nasirabad manganese occurrence shown in Figure 6; A: Pyrochroite and B: Ramsdellite.

آهسته رشد گرهک‌های منگنز (۱ تا ۵ میلی‌متر در یک میلیون سال) چندان دور از ذهن نیست (Hein, 2016).

زمین‌شیمی

جدول ۱ و شکل ۸ نشان‌دهنده نتایج تجزیه EPMA مربوط به بخش‌های هسته‌ای (محل تجمع میکروفسیل‌های سیلیسی) و حاشیه‌ای گرهک‌های مورد بررسی است (شکل ۳-B). نتایج نشان می‌دهد در بخش‌های هسته‌ای دارای تجمع میکروفسیل‌های سیلیسی، دامنه تغییرات منگنز نسبت به مناطق حاشیه‌ای بیشتر است (شکل ۸-A) که این موضوع احتمالاً به دلیل تنوع بیشتر اکسید و هیدروکسیدهای منگنز در این نقاط است (شکل ۴). برای سایر عناصر اصلی و کمیاب، در بخش‌های مرکزی و حاشیه‌ای، الگوهای غنی‌شدگی و تهی‌شدگی تقریباً مشابهی دیده می‌شود (شکل ۸-B و C)؛ به نحوی که می‌توان گفت پس از منگنز، عناصر آهن و آلومینیم هم‌زمان در بخش‌های مرکزی و حاشیه‌ای، نسبت به سایر عناصر از فراوانی بیشتری برخوردار هستند (شکل ۸-B و C).

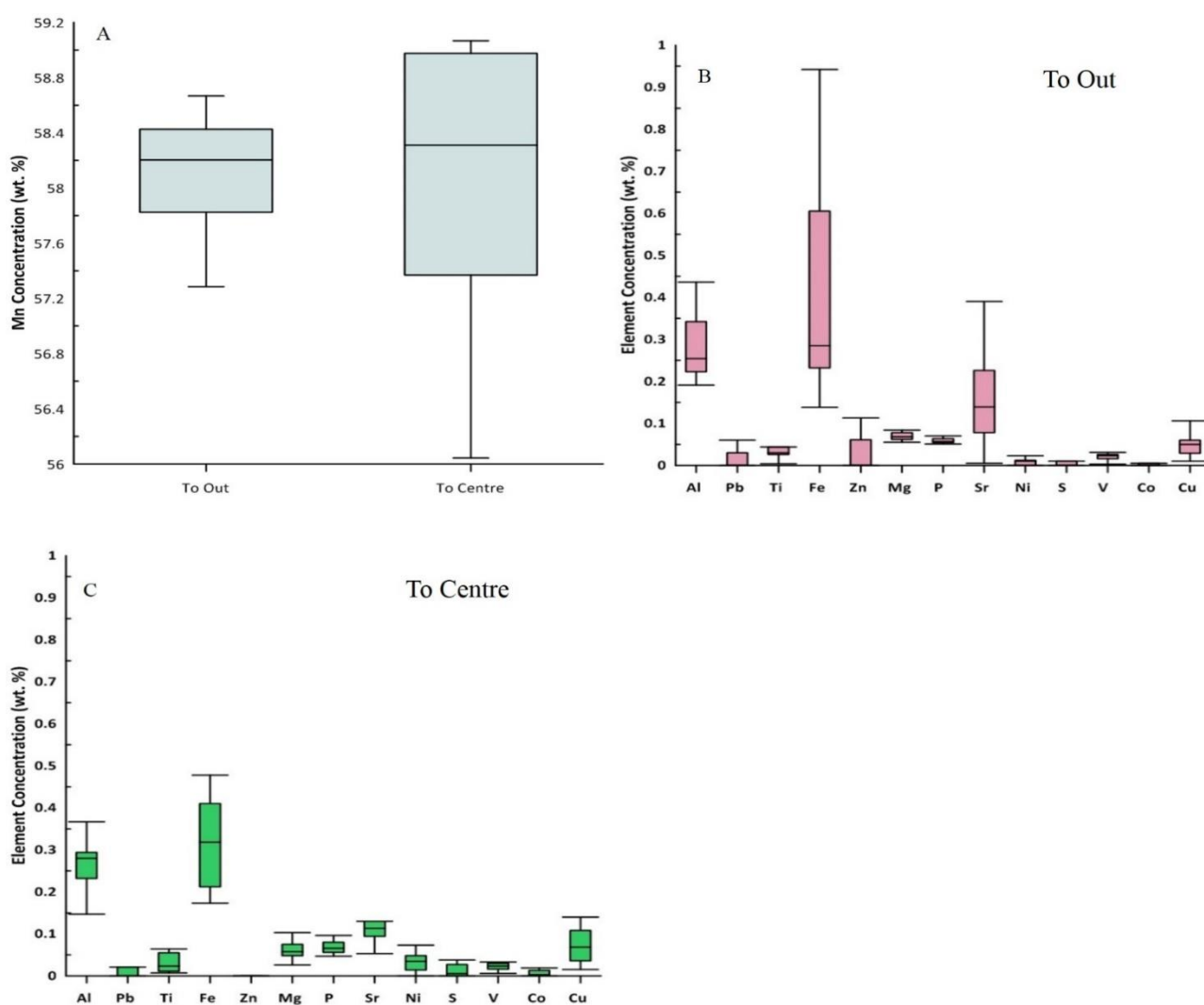
باید دقت داشت در حالت اول تبدیل رامسدلیت به پیرولوزیت، به صورت مستقیم نیست. بدین صورت که در ابتدا رامسدلیت به یک فاز آمورف شکسته شده و در ادامه تبدیل به پیرولوزیت می‌شود (Curetti et al., 2021). بدیهی است اگر این عامل (تبدیل ناکامل رامسدلیت به پیرولوزیت) توجه‌کننده حضور هم‌زمان رامسدلیت و پیرولوزیت به ویژه در حاشیه گرهک‌های منگنز باشد، فازهای آمورف نیز باید توسط تجزیه لیزراسپکتروسکوپی رامان دیده شوند (Curetti et al., 2021).

فازهای آمورف بر خلاف فازهای بلوری در خطوط طیفی خود دارای لبه‌های تیز نیستند. در این حالت، مناطق اوج و تورفتگی‌های موجود در طیف رامان به صورت گردشده مشاهده می‌شود. عدم مشاهده چنین حالتی در طیف‌های رامان برداشت‌شده (شکل‌های ۴، ۵ و ۷)، مشخص‌کننده عدم تبدیل ناقص رامسدلیت به پیرولوزیت در خلال شکل‌گیری نمونه مورد بررسی است. در نتیجه، به نظر می‌رسد رخداد هم‌زمان پلی‌مورف پایدار (پیرولوزیت) و ناپایدار (رامسدلیت) به دلیل عامل دوم یعنی تغییرات محلی شرایط تبلور باشد. این موضوع با توجه به نرخ

جدول ۱. میانگین نتایج تجزیه ریزکاوالکترونی (درصد وزنی) مربوط به بخش‌های هسته‌ای (محل تجمع میکروفسیل‌های سیلیسی) و حاشیه‌ای گرهک منگنز در رخداد منگنز نصیرآباد

Table 1. Average of EPMA results (wt. %) from the core parts (dominated by the accumulation of siliceous microfossils) and marginal parts of Mn nodule in the Nasirabad manganese occurrence

Element	Al ₂ O ₃	PbO	TiO ₂	FeO	ZnO	MgO	P ₂ O ₅	SrO	MnO	NiO	SO ₃	V ₂ O ₃	CoO	CuO
To Out	0.586	0.027	0.075	0.608	0.035	0.136	0.131	0.178	99.24	0.013	0.02	0.04	0.008	0.073
To Centre	0.486	0.046	0.055	0.456	0.025	0.096	0.158	0.14	98.9	0.047	0.03	0.037	0.008	0.095



شکل ۸. A: نمودار جعبه‌ای نشان‌دهنده غلظت عنصر منگنز و سایر عناصر اصلی و کمیاب در B: بخش‌های حاشیه‌ای و C: مرکزی نمونه گرهکی رخداد منگنز نصیرآباد

Fig. 8 A: Box plot showing the concentration of Mn and other major and trace elements in the B: Outer and C: Central parts of nodular sample from the Nasirabad manganese occurrence

است (شکل ۹-D).

برای عنصر آلومینیم غنی‌شدگی از الگوی خاصی پیروی نمی‌کند و تنها به صورت نقطه‌ای قابل مشاهده است (شکل ۹-E). چنان‌که در شکل ۹-L مشخص شده است، در محل تجمع میکروفسیل‌های سیلیسی، میزان سیلیسیم بسیار ناچیز است که با مقایسه با نقشه پراکنش منگنز (شکل ۹-B)، به نظر می‌رسد جانشینی سیلیسیم با اکسیدهای منگنز رخداد است. با توجه به درجه تهی‌شدگی زیاد سیلیسیم در محل میکروفسیل‌های سیلیسی، به نظر می‌رسد جانشینی منگنز در این مناطق تقریباً کامل بوده؛ اما در محل زمینه میکروفسیل‌ها، این جانشینی به صورت کامل رخ نداده است. برای سایر عناصر کمیاب نظیر مس، نیکل کبالت، استرانسیم، فسفر و سرب تقریباً هیچ‌گونه الگوی غنی‌شدگی قابل ملاحظه‌ای مشاهده نمی‌شود (شکل ۹-F، G، H، I، K و N).

بحث

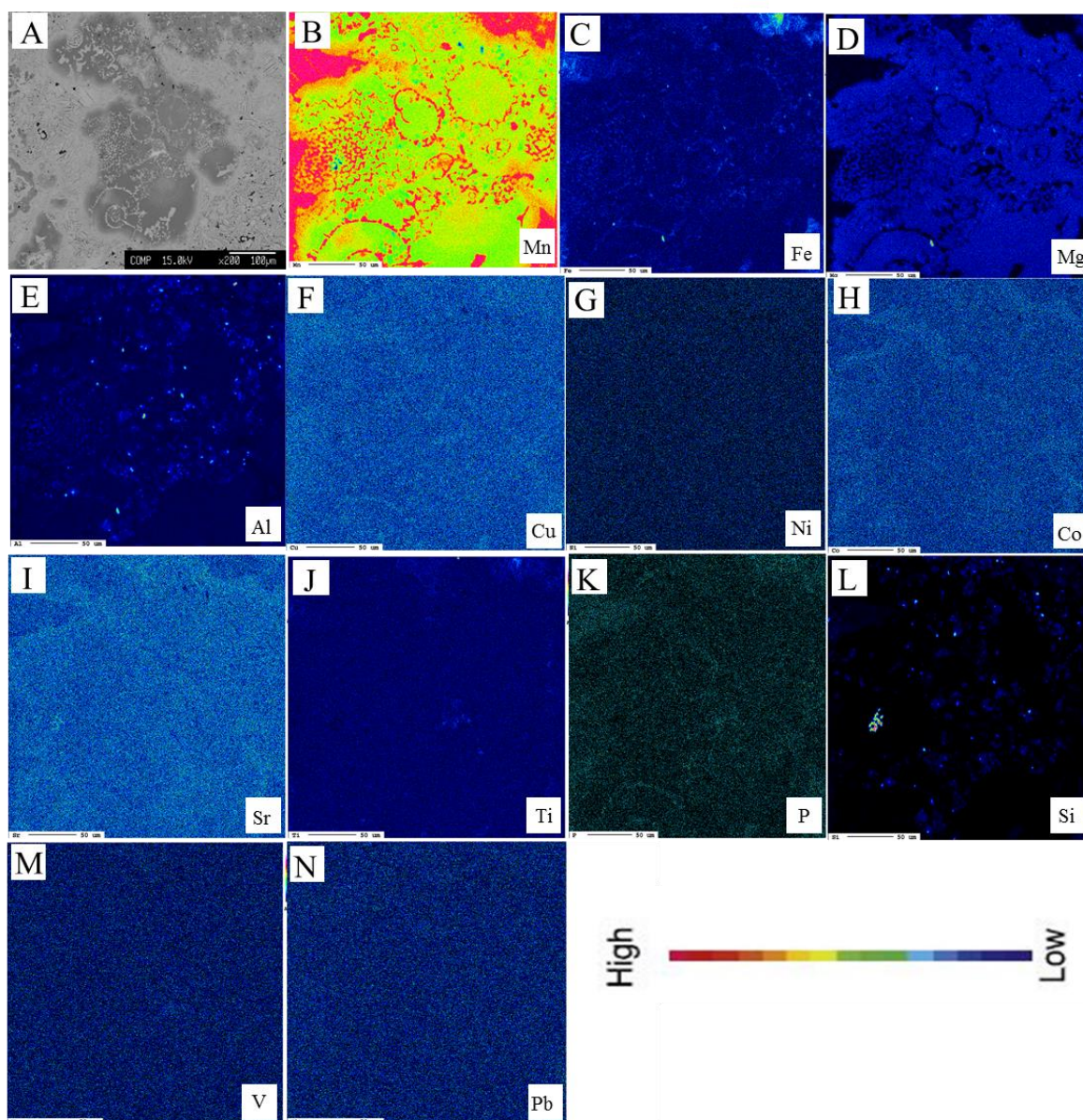
نمونه‌های گرهکی مورد بررسی، مربوط به رخداد منگنز نصیرآباد در جنوب نیریز هستند (شکل ۱). بخشی از داده‌های شیمی کل سنگ ارائه‌شده در پژوهش زراسوندی و همکاران (Zarasvandi et al., 2013a) بر روی گرهک‌های منگنز این منطقه، نشان‌دهنده است شواهدی نظیر غنی‌شدگی منگنز نسبت به آهن (میانگین Mn/Fe؛ ۱۵/۴۵)، مقادیر باریم بالا (میانگین ۸۷۹ ppm)، سرب پایین (میانگین ۰/۶۳ ppm)، غنی‌شدگی LREE نسبت به HREE به همراه آنومالی‌های منفی یورپیوم و میانگین نسبت Co/Zn (۰/۳۸)، همگی دلالت بر نقش اصلی سیالات گرمابی دور از منشأ در تأمین منگنز مورد نیاز برای تشکیل گرهک‌ها و همچنین لایه‌های منگنزدار دارد. علاوه بر این، مقادیر $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ و $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (میانگین به ترتیب ۱۹/۱، ۱۵/۵ و ۳۹/۱) در گرهک‌های منگنز منطقه نصیرآباد، نشان‌دهنده مخلوط‌شدگی ایزوتوپ‌های سرب سیال گرمابی با ایزوتوپ‌های سرب از منشأ ثانویه (احتمالاً آب دریا یا از منشأ مواد آواری) است (Rezaei, 2012; Zarasvandi et al., 2013b). نه تنها در

با این حال، تفاوت اصلی در دامنه تغییرات عناصر در بخش‌های مرکزی و حاشیه‌ای است. به عنوان مثال، دامنه تغییرات آهن در بخش حاشیه‌ای نسبت به بخش‌های مرکزی بیشتر است. همین مسئله در فراوانی استرانسیم نیز دیده می‌شود (شکل ۸-B و C)؛ اما برای عنصر مس دامنه تغییرات در بخش‌های مرکزی اندکی بیشتر از بخش‌های حاشیه‌ای است (شکل ۸-B و C).

تصویر میکروسکوپ الکترونی BSE یک نمونه ندولار منگنز در شکل ۹-A مشخص شده است. همچنین نقشه‌های عنصری WDS مربوط به عناصر Pb ، V ، Si ، P در شکل ۹-B تا N نمایش داده شده است. چنان‌که مشخص است، بیشترین فراوانی مربوط به عنصر منگنز است (شکل ۹-B). در محل تجمع میکروفسیل‌های سیلیسی بیشترین تغییرات غلظت منگنز مشاهده می‌شود؛ به نحوی که دیواره میکروفسیل‌ها با رنگ قرمز، بیانگر تمرکز بیشتر منگنز بوده؛ اما در مقابل زمینه در برگیرنده میکروفسیل‌ها با رنگ غالب سبز-زرد نشان‌دهنده مقادیر کمتر منگنز است (شکل ۹-B). این ویژگی می‌تواند به دلیل تغییرات کانی‌شناسی باشد؛ زیرا در اصل اکسیدهای منگنز در برگیرنده غلظت‌های متفاوت منگنز هستند (پیرولوزیت-رامسدلیت؛ ۶۳/۱۹، پیروکروئیت؛ ۶۱/۷۶ و تودوروکیت ۵۶ درصد منگنز) (Rezaei, 2012). با تلفیق نتایج تجزیه لیزراسپکتروسکوپی رامان می‌توان نتیجه گرفت، اکسیدهای منگنز جانشین شده در پوسته میکروفسیل‌ها پیرولوزیت-رامسدلیتی هستند، در مقابل زمینه دارای پیروکروئیت و تودوروکیت است. برخلاف منگنز، آهن از فراوانی کمتری برخوردار است (شکل ۹-C) که این موضوع با نتایج تجزیه لیزراسپکتروسکوپی رامان که بیانگر عدم رخداد قابل توجه فازهای اکسیدی آهن (مگنتیت) است نیز همخوان است. بررسی نقشه‌های عنصری نشان می‌دهد در بافت زمینه‌ای تجمع میکروفسیل‌های سیلیسی، منیزیم دارای غنی‌شدگی نسبی است. با این حال، در محل دیواره این میکروفسیل‌ها، برخلاف زمینه، غلبه رنگ سیاه رنگ دیده می‌شود که بیانگر تهی‌شدگی منیزیم در دیواره میکروفسیل‌های سیلیسی

وزیرستان در پاکستان و آنتالیا در ترکیه (Roy, 1992)، سیالات گرمابی به عنوان تأمین‌کننده اصلی منگنز مورد نیاز برای کانه‌زایی قلمداد شده‌است.

منطقه نصیرآباد، بلکه در سایر نواحی افیولیتی که در آنها ذخایر منگنز همراه با رسوب‌های عمیق دریایی هستند، نظیر منطقه سرخوند کرمانشاه (Zarasvandi et al., 2016b)، کمپلکس‌های



شکل ۹. A: تصویر میکروسکوپ الکترونی BSE و نقشه‌های عنصری WDS مربوط به عناصر B: Mn, C: Fe, D: Mg, E: Al, F: Cu, G: Ni, H: Co, I: Sr, J: Ti, K: P, L: Si, M: V, N: Pb در نمونه گرهکی رخداد منگنز نصیرآباد. برای توضیح به متن مراجعه شود.

Fig. 9. A: BSE electron microscope image and WDS elemental maps of B: Mn, C: Fe, D: Mg, E: Al, F: Cu, G: Ni, H: Co, I: Sr, J: Ti, K: P, L: Si, M: V, and N: Pb in the modular sample of Nasirabad manganese occurrence. Refer to the text for details.

برعکس، اگر نرخ رشد آهسته باشد، فرصت برای جذب بیشتر این کاتیون‌ها فراهم می‌شود. البته این موضوع را نمی‌توان به عنوان توجیه‌کننده مقادیر پایین مس، نیکل و کبالت در نمونه مورد بررسی در نظر گرفت؛ زیرا چنان‌که پیش‌تر نیز به آن اشاره شد، از شروط اساسی شکل‌گیری ساختارهای گرهکی منگنز، نرخ پایین رسوب‌گذاری (۱ تا ۵ میلی‌متر در یک میلیون سال) (Hein, 2016) است. به عبارتی گرهک‌های منگنز فقط طی شرایط نرخ رسوب‌گذاری پایین تشکیل می‌شوند. در نتیجه تهی‌شدگی، مقادیر مس، نیکل و کبالت مربوط به عوامل مربوط به منشأ (نقش آفرینی سیال گرمایی دور از منشأ) است. علاوه بر این، در سیالات گرمایی دور از منشأ، میزان تهی‌شدگی سرب و همچنین درجه تهی‌شدگی آهن نسبت به منگنز نیز بسیار زیاد است که این ویژگی نیز در بررسی نقشه‌های عنصری آهن، منگنز و سرب مشهود است (شکل ۹-B, C و N).

در بخش تجمع میکروفسیل‌ها، کانی‌تودوروکیت از فراوانی قابل ملاحظه‌ای برخوردار است (شکل ۳-B). به طور شاخص رخداد این کانه به صورت اولیه در اطراف دودکش‌های گرمایی زیردریایی نیز گزارش شده است (Nicholson, 1992; Jach and Dudek, 2005). علاوه بر این، رخداد تودوروکیت به صورت محصول دگرسانی کانی‌های اکسید و هیدروکسید منگنز اولیه نیز توسط پاست (Post, 1999) گزارش شده است؛ اما باید دقت داشت بررسی نتایج تجزیه لیزراسپکتروسکوپی رامان به همراه بررسی تصویرهای میکروسکوپ الکترونی BSE، بر روی نقاط متعدد رخداد کانه‌های منگنزدار، بیانگر نبود فاز باقی‌مانده اکسید/هیدروکسید منگنز به همراه تودوروکیت است. در نتیجه به نظر نمی‌رسد، رخداد تودوروکیت محصول دگرسانی کانه‌های اولیه منگنزدار باشد. علاوه بر این، فرایندهای دیاژنزی نیز می‌تواند در شکل‌گیری این کانه دخیل باشد (Hein, 2016).

به صورت کلی در شکل‌گیری گرهک‌های منگنز، فرایند دیاژنزی به عنوان تأمین‌کننده اولیه فلز منگنز مطرح نیست. باید گفت پس از رسوب‌گذاری اولیه و حضور عنصر منگنز از منابعی نظیر

با توجه به اینکه فرایندهای گرمایی دور از منشأ عامل اصلی کانه‌زایی است، نقش آفرینی این فرایندها در تأمین منگنز برای شکل‌گیری گرهک‌های منگنز در منطقه مورد بررسی نیز دور از ذهن نیست؛ اما باید به این نکته دقت داشت، بررسی منابع موجود در خصوص گرهک‌های منگنز نشان می‌دهد، در بررسی‌هایی که مختص گرهک‌های عهد حاضر هستند دو فرایند اصلی در مورد زایش گرهک‌های منگنز مدنظر قرار می‌گیرد که عبارتند از: ۱- فرایندهای نهشت مستقیم از آب دریا که تحت عنوان فرایند آب‌زاد نامیده می‌شوند و ۲- فرایند زایش درون رسوب‌های که در گروه فرایندهای دیاژنزی قرار می‌گیرد (Hein, 2016). در این گروه از بررسی‌ها، فرایندهای گرمایی زیردریایی نیز با توجه به طبیعت محلول در آب آنها از فرایندهای آب‌زاد تفکیک نشده‌اند (Hein, 2016)؛ اما در مقابل، در بررسی‌هایی که در خصوص گرهک‌های منگنزدار دیرینه است (مانند گرهک‌های منگنز ژوراسیک پایینی منطقه مانت مانگارت واقع در آلپ) (Sabatino et al., 2011)، فرایندهای گرمایی زیردریایی و همچنین میزان مخلوط‌شدگی آنها با آب دریا نیز مدنظر قرار گرفته است (Sabatino et al., 2011; Polgári et al., 2012). طبق نظر کلاسیبی و همکاران (Glasby et al., 1997) وقتی که منشأ گرهک‌های منگنز، سیالات گرمایی دما پایین باشد، گرهک‌های منگنز در ترکیب شیمیایی خود دارای مقادیر بسیار پایین عناصر کبالت، مس و نیکل هستند. به طور همخوان نقشه‌های عنصری مربوط به عناصر مس، نیکل و کبالت (شکل ۹-F, G و H) نیز نشان‌دهنده نبود غنی‌شدگی این عناصر است. یکی از دلایل مهم این ویژگی، افزایش درجه‌های مخلوط‌شدگی سیال گرمایی با آب دریاست (Glasby et al., 1997). باید دقت داشت، صرف نظر از منشأ یکی دیگر از عوامل مهم تعیین‌کننده غلظت کاتیون‌های کبالت، نیکل و مس، نرخ رشد اکسید و هیدروکسیدهای منگنز است (Takahashi et al., 2007; Sabatino et al., 2011). طی شرایط نرخ رشد سریع‌تر، مقادیر کمتر کاتیون کبالت، نیکل و مس، جذب اکسید/هیدروکسیدهای منگنز خواهند شد؛ اما

و (۷).

یکی دیگر از مؤلفه‌هایی که در تکامل گرهک‌های منگنز می‌تواند نقش آفرین باشد، فرایندهای زیست‌زاد میکروبی است. پژوهش‌ها نشان داده است باکتری‌های هوازی گونه *شیمواتوتروفی* که دارای چرخه آنزیمی چندمسی هستند، می‌توانند نقشی مهم در اکسایش MnIII و MnIV ایفا کنند (Polgári et al., 2012). نقش آفرینی این گونه‌های باکتریایی نه تنها باعث غنی‌شدگی اکسید منگنز در رسوب‌ها شده بلکه می‌تواند سبب غنی‌شدگی ترجیحی هم‌زمان برخی عناصر زیست‌ضروری نظیر آهن، آرسنیک، باریم، استرانسیم، سربیم و کبالت شود (Polgári et al., 2012; Zarasvandi et al., 2013a). از بین این عناصر، در بررسی‌های زیادی به وابستگی شدید درجه‌های غنی‌شدگی کبالت به نقش آفرینی فرایندهای باکتریایی تأکید شده است (Moffett and Ho, 1996; Morgan, 2005). برای اثبات نقش آفرینی فرایندهای زیست‌زاد-میکروبی، دو عامل باید مدنظر قرار گیرند، ۱- وجود شرایط اکسیدان (مناسب برای فعالیت باکتری‌های شیمواتوتروفی) و ۲- روندهای یکسان بین غنی‌شدگی عناصر زیست‌ضروری (Zarasvandi et al., 2013a). نتایج تجزیه لیزراسپکتروسکوپی رامان اثبات می‌کند، تمامی کانه‌های ردیابی شده در نمونه‌های مورد بررسی، اکسیدی/هیدروکسیدی وجود دارند (شکل‌های ۴، ۵ و ۷) که این ویژگی نشان‌دهنده غلبه شرایط اکسیدی محیطی است که طی آن باکتری‌های هوازی گونه شیمواتوتروفی دارای چرخه آنزیمی چندمسی توانسته‌اند در جدایش منگنز از آب دریا یا سیالات دیاژنزی تأثیرگذار باشند؛ اما با این حال، چنانچه این گونه‌های باکتریایی در جدایش منگنز نقش مهمی داشته باشند، نمونه‌های مورد بررسی علاوه بر منگنز باید نشان‌دهنده روندهای یکسان غنی‌شدگی در عناصر زیست‌ضروری باشند (Zarasvandi et al., 2013a). در این خصوص بررسی نقشه‌های عنصری نشان‌دهنده عدم غنی‌شدگی هم‌زمان منگنز با عناصر زیست‌ضروری نظیر کبالت، آهن، استرانسیم است (شکل ۹-B، C، H و I).

گرماپی، آب‌زاد یا مخلوطی از این فرایندها، با نفوذ آب دریا به رسوب‌ها، رفته رفته آب‌های منفذی غنی از فلز شده، در ادامه با افزایش بار رسوب‌ها، این آب‌های غنی از فلز (منگنز) به سمت بالا حرکت کرده و در اطراف یک هسته شروع به تبلور اکسید و هیدروکسیدهای منگنز به ویژه کانه تودوروکیت می‌کند (Hein, 2016). در نمونه‌های مورد بررسی، این ویژگی با رخداد فراوان کانه تودوروکیت در بخش تجمع میکروفسیل‌های سیلیسی که به نظر می‌رسد هسته تجمع اکسیدهای منگنز باشد، همخوانی دارد (شکل‌های ۳-B و ۴-A). شاهد دیگری که به شدت تأییدکننده نقش آفرینی سیالات دیاژنزی در خلال تشکیل گرهک‌های منگنز مورد بررسی است، تهی‌شدگی شدید سیلیسیم (شکل ۹-I) و هم‌زمان غنی‌شدگی منگنز (شکل ۹-B) است که این ویژگی به جانشینی دیاژنتیک منگنز در پوسته میکروفسیل‌های سیلیسی (هسته تجمع گرهک منگنز) نسبت‌داده شده می‌شود (Sabatino et al., 2011).

به طور کلی، دو مؤلفه اصلی برای انحلال پوسته سیلیسی و جانشینی آن با کانه‌های منگنز دار پیشنهاد شده است که عبارتند از: ۱- انحلال اوپال زیست‌زاد در نتیجه نقش آفرینی سیال منفذی تحت اشباع از سیلیس و ۲- نقش آفرینی سیالات منفذی قلیایی که باعث انحلال سیلیس و در ادامه جانشینی آن با کانه‌های منگنزدار می‌شود (Sabatino et al., 2011). در خصوص مؤلفه دوم باید گفت افزایش درجه قلیایی سیالات منفذی سبب ارتقاء احیای بیولوژیکی سولفات (Berner, 1970) و در نتیجه رخداد فازهای سولفیدی (به عنوان مثال پیریت) به همراه کانه‌های کربناته منگنز (رودوکروزیت) می‌شود (Sabatino et al., 2011). با این توضیح می‌توان گفت رخداد فرایند دوم در جانشینی پوسته سیلیسی با کانه منگنز در نمونه‌های مورد بررسی محتمل نیست؛ زیرا در بررسی نتایج تجزیه لیزراسپکتروسکوپی رامان رخداد هم‌زمان رودوکروزیت و کانه‌های سولفیدی نه تنها در نقاط تجزیه‌ای مربوط به جانشینی پوسته سیلیسی با کانه‌های منگنز دیده نشد، بلکه در سایر نقاط تجزیه‌ای نیز مشاهده نشد (شکل‌های ۴، ۵

منگنز، ترکیب کانی‌شناسی غالب پیرولوویت-رامسدلیت است. برخلاف گرهک‌های عهد حاضر، گرهک‌های مورد بررسی فاقد کانه‌های هیدروکسیدی منگنز-آهن‌دار ورنادیتی هستند. به نظر می‌رسد رخداد هم‌زمان پلی‌مورف پایدار پیرولوویت و پلی‌مورف ناپایدار رامسدلیت ناشی از تغییرات محلی شرایط تبلور طی نرخ آهسته رشد گرهک‌های منگنز باشد. به صورت کلی، بررسی الگوی پراکنش عناصر توسط نقشه‌های عنصری WDS تأییدکننده نقش آفرینی سیالات گرمابی دور از منشأ به همراه فرایندهای دیاژنزی در تکامل گرهک‌های منگنز مورد بررسی است. غلبه شرایط اکسیدی (با توجه به رخداد فراوان اکسید/هیدروکسیدهای منگنز)، شرایط محیطی مناسبی را برای باکتری‌های هوازی گونه شیمواتوتروفی که دارای چرخه آنزیمی چندمسی هستند، فراهم می‌کند؛ با این حال، عدم مشاهده الگوی غنی‌شدگی شاخص در عناصر زیست‌ضروری (نظیر آهن، آرسنیک، باریم، استرانسیم، سریم و کبالت) و نیز فقدان رخداد کانه‌های کربناته منگنز (رودوکروویت) نشان‌دهنده عدم نقش قابل ملاحظه فرایندهای زیست‌زاد-میکروبی در اکسایش منگنز طی تکامل ساختارهای ندولار در منطقه مورد بررسی است.

تعارض منافع

هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

قدردانی

بدین وسیله از حمایت‌های معاونت پژوهشی دانشگاه شهید چمران اهواز در قالب پژوهانه شماره SCU.EG1403.38600 تشکر و قدردانی به عمل می‌آید.

این موضوع می‌تواند بیانگر عدم نقش آفرینی یا نقش ناچیز فرایندهای زیست‌زاد-میکروبی در اکسایش و جدایش عناصر در طی شکل‌گیری گرهک‌های منگنز باشد. علاوه بر این چنان‌که در پولگاری و همکاران (Polgári et al., 2012) و نیز رجب‌زاده و همکاران (Rajabzadeh et al., 2017) بحث شده است، فرایندهای زیست‌زاد-میکروبی موجب رخداد کانی‌های کربناته منگنز (رودوکروویت) در نمونه‌ها می‌شود که این ویژگی نیز در نتایج تجزیه لیزراسپکتروسکوپی رامان تشخیص داده نشد (شکل‌های ۴، ۵ و ۷). این موضوع نیز به نحوی تأییدکننده عدم نقش قابل ملاحظه فرایندهای زیست‌زاد-میکروبی در اکسایش و جدایش MnIII و MnIV در خلال شکل‌گیری کانه‌های اکسیدی و هیدروکسیدی منگنز در نمونه‌های گرهکی منگنز مورد بررسی است.

نتیجه‌گیری

در این بررسی گرهک‌های منگنز مربوط به رخداد منگنز نصیرآباد که در بخش جنوب‌شرقی زون رانده زاگرس، در مجاورت افیولیت نیریز واقع شده است. از دیدگاه ریزریخت‌شناسی، کانی‌شناسی درجا و نیز الگوی پراکنش عناصر اصلی و کمیاب، به منظور ارزیابی فرایندهای دخیل در شکل‌گیری آنها مورد بررسی قرار گرفت. بررسی ریزریخت‌شناسی گرهک‌های مورد بررسی نشان‌دهنده ساختار چند هسته‌ای شامل تجمع میکروفسیل‌های سیلیسی و یا هسته‌های دارای بافت کلوپورمی هستند. نتایج تجزیه کانی‌شناسی درجا توسط لیزراسپکتروسکوپی رامان نشان می‌دهد در نواحی هسته‌ای تنوع کانه‌های منگنز به نسبت بیشتر بوده و اغلب شامل تودوروکیت، پیرولوویت، رامسدلیت و پیروکروئیت است؛ اما به سمت مناطق حاشیه‌ای تر ضمن دانه درشت‌تر شدن کانه‌های

1. EPMA
2. Montanuniversitat Leoben
3. WDS
4. in situ mineralogy

5. Monte Mangart
6. Chemolithoautotrophic
7. Multicopper

References

- Alavi, M., 2004. Regional stratigraphy of the Zagros fold-thrust belt of Iran and its proforeland evolution. *American Journal of Science*, 304: 1–20. <https://doi.org/10.2475/ajs.304.1.1>
- Babaie, H.A., Ghazi, A.M., Babaei, A., La Tour, T.E. and Hassanipak, A.A., 2001. Geochemistry of arc volcanic rocks of the Zagros Crush Zone, Neyriz, Iran. *Journal of Asian Earth Sciences*, 19(1–2): 61–76. [https://doi.org/10.1016/S1367-9120\(00\)00012-2](https://doi.org/10.1016/S1367-9120(00)00012-2)
- Berner, R.A., 1970. Sedimentary pyrite formation. *American Journal of Science*, 268(1): 1–23. <https://doi.org/10.2475/AJS.268.1.1>
- Curetti, N., Bernasconi, D., Benna, P., Fiore, G. and Pavese, A., 2021. High-temperature ramsdellite–pyrolusite transformation kinetics. *Physics and Chemistry of Minerals*, 48(11): 43. <https://doi.org/10.1007/s00269-021-01166-2>
- Fong, C., Kennedy, B.J. and Elcombe, M.M., 1994. A powder neutron diffraction study of λ and γ manganese dioxide and of LiMn_2O_4 . *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 209(12): 941–945. <https://doi.org/10.1524/zkri.1994.209.12.941>
- Ghasemi, A. and Talbot, C.J., 2006. A new tectonic scenario for the Sanandaj–Sirjan Zone (Iran). *Journal of Asian Earth Sciences*, 26(6): 683–693. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2005.01.003>
- Glasby, G.P., Stüben, D., Jeschke, G., Stoffers, P. and Garbe-Schönberg, C.D., 1997. A model for the formation of hydrothermal manganese crusts from the Pitcairn Island hotspot. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(21): 4583–4597. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00262-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00262-7)
- Hein, J.R., 2016. Manganese nodules. In: J. Harff, M. Meschede, S. Petersen and J. Thiede (Editors), *Encyclopedia of Marine Geosciences*. Springer Dordrecht, Heidelberg, New York, London, pp. 408–412. Retrieved October 15, 2017 from <https://pubs.usgs.gov/publication/70047189>
- Hein, J.R., Koschinsky, A., Halbach, P., Manheim, F.T., Bau, M., Kang, J.K. and Lubick, N., 1997. Iron and manganese oxide mineralization in the Pacific. *Geological Society of London*, 119(1): 123–138. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1997.119.01.09>
- Jach, R. and Dudek, T., 2005. Origin of a Toarcian manganese carbonate/silicate deposit from the Křižna unit, Tatra Mountains, Poland. *Chemical Geology*, 224(1–3): 136–152. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.07.018>
- Kim, S.J., 1982. Textures, Mineralogy and Genesis of Manganese Nodules on the Blake Plateau, Northwestern Atlantic Ocean. In: G.C. Amstutz, G. Frenzel, C. Kluth, G. Moh, A. Wauschkuhn and R.A. Zimmermann (Editors), *Ore Genesis. Special Publication of the Society for Geology Applied to Mineral Deposits*, Berlin, Heidelberg, pp. 211–220. https://doi.org/10.1007/978-3-642-68344-2_22
- Kim, H.I., Cho, H.G., Lee, S., Koo, H.J., Hong, J.K. and Jin, Y.K., 2023. Spatial distribution of manganese oxide minerals in the natural ferromanganese nodule of the Arctic Sea: A view from Raman spectroscopy. *Chemical Geology*, 623: 121398. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2023.121398>
- Li, Y., Feng, Y., Li, H., Yao, Y., Xu, C., Ju, J., Ma, R., Wang, H. and Jiang, S., 2024. Adsorption of metal ions by oceanic manganese nodule and deep-sea sediment: Behaviour, mechanism and evaluation. *Science of The Total Environment*, 908: 168163. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.16816>
- Ling, F.T., Post, J.E., Heaney, P.J. and Ilton, E.S., 2018. The relationship between Mn oxidation state and structure in triclinic and hexagonal birnessites. *Chemical Geology*, 479: 216–227. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.01.011>
- Maghfouri, S., Rastad, E., Movahednia, M., Lentz, D.R., Hosseinzadeh, M.R., Ye, L. and Mousivand, F., 2019. Metallogeny and temporal–spatial distribution of manganese mineralizations in Iran: Implications for future exploration. *Ore Geology Reviews*, 115: 103026. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.103026>
- Moffett, J.W. and Ho, J., 1996. Oxidation of cobalt and manganese in seawater via a common microbially catalyzed pathway. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(18): 3415–3424. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00176-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00176-7)
- Morgan, J.J., 2005. Kinetics of reaction between O_2 and Mn(II) species in aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(1): 35–48. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.06.013>
- Nicholson, K., 1992. Contrasting mineralogical–geochemical signatures of manganese oxides; guides to metallogenesis. *Economic Geology*, 87(5): 1253–1264.

- <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.87.5.1253>
Polgári, M., Hein, J.R., Vigh, T., Szabó-Drubina, M., Fórizs, I., Bíró, L., Müller, A. and Tóth, A.L., 2012. Microbial processes and the origin of the Úrkút manganese deposit, Hungary. *Ore Geology Reviews*, 47: 87–109.
<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2011.10.001>
Post, J.E., 1999. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *National Academy of Sciences*, 96(7): 3447–3454.
<https://doi.org/10.1073/pnas.96.7.3447>
Rajabzadeh, M.A., Haddad, F., Polgári, M., Fintor, K., Walter, H., Molnár, Z. and Gyollai, I., 2017. Investigation on the role of microorganisms in manganese mineralization from Abadeh-Tashk area, Fars Province, southwestern Iran by using petrographic and geochemical data. *Ore Geology Reviews*, 80: 229–249.
<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.06.035>
Rezaei, M., 2012. The investigation of geology, geochemistry and genesis of Nasirabad manganese deposit, SE Nasirabad, Neyriz, Fars Province. M.Sc. Thesis, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran, 140 pp.
Roy, S., 1992. Environments and processes of manganese deposition. *Economic Geology*, 87(5): 1218–1236.
<https://doi.org/10.2113/gsecongeo.87.5.1218>
Sabatino, N., Neri, R., Bellanca, A., Jenkyns, H.C., Masetti, D. and Scopelliti, G., 2011. Petrography and high-resolution geochemical records of Lower Jurassic manganese-rich deposits from Monte Mangart, Julian Alps. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 299(1–2): 97–109.
<https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2010.10.039>
Shahabpour, J., 2005. Tectonic evolution of the orogenic belt in the region located between Kerman and Neyriz. *Journal of Asian Earth Sciences* 24(4): 405–417.
<https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2003.11.007>
Takahashi, Y., Manceau, A., Geoffroy, N., Marcus, M.A. and Usui, A., 2007. Chemical and structural control of the partitioning of Co, Ce and Pb in marine ferromanganese oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(4): 984–1008.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.11.016>
Tangestani, M.H., Jaffari, L., Vincent, R.K. and Sridhar, B.M., 2011. Spectral characterization and ASTER-based lithological mapping of an ophiolite complex: A case study from Neyriz ophiolite, SW Iran. *Remote Sensing of Environment*, 115(9): 2243–2254.
<https://doi.org/10.1016/j.rse.2011.04.023>
Tebo, B.M., Bargar, J.R., Clement, B.G., Dick, G.J., Murray, K.J., Parker, D., Verity, R. and Webb, S.M., 2004. Biogenic manganese oxides: properties and mechanisms of formation. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 32: 287–328.
<https://doi.org/10.1146/annurev.earth.32.101802.120213>
Zarasvandi, A., Lentz, D., Rezaei, M. and Pourkaseb, H., 2013a. Genesis of the Nasirabad manganese occurrence, Fars province, Iran: Geochemical evidences. *Geochemistry*, 73(4): 495–508.
<https://doi.org/10.1016/j.chemer.2013.02.003>
Zarasvandi, A., Pourkaseb, H., Sepahvand, M., Raith, J. and Rezaei, M., 2016b. Tracing of hydrothermal ore forming process in the Sorkhvand manganese deposit, Kermanshah Province, Iran. *Arabian Journal of Geosciences*, 9: 109. <https://doi.org/10.1007/s12517-015-2237-1>
Zarasvandi, A., Rezaei, M., Pourkaseb, H. and Saki, A., 2013b. Investigation on primary and secondary processes in Nasirabad manganese deposit, south of Neyriz: using mineralogy and Pb isotope geochemistry. *Journal of Economic Geology*, 1(5): 37–47. (in Persian with English abstract)
<https://doi.org/10.22067/ECONG.V5I1.22888>
Zarasvandi, A., Rezaei, M., Sadeghi, M., Pourkaseb, H. and Sepahvand, M., 2016a. Rare-earth element distribution and genesis of manganese ores associated with Tethyan ophiolites, Iran: A review. *Mineralogical Magazine*, 80(1): 127–142.
<https://doi.org/10.1180/minmag.2016.080.054>