



RESEARCH ARTICLE

10.22067/ECONG.2021.76082.1043

OPEN ACCESS

Geochemical and mineralogical evidence on genesis of the Kal-Baneh Mn deposit, north-west of Jiroft, Kerman province

Mohammad Hossein Sedghi Deh Ziyari ¹ , Balandeh Aminzadeh ^{2*}

¹ M.Sc. Student, Department of Geology, Faculty of Sciences, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran
² Assistant Professor, Department of Geology, Faculty of Sciences, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran

ARTICLE INFO

Article History

Received: 06 April 2022
 Revised: 09 November 2022
 Accepted: 09 November 2022

ABSTRACT

The Kal-Baneh Mn deposit is located 56 km northwest of Jiroft city in the southeast of the Sanandaj-Sirjan Zone. The ore mineralization occurs as layered, banded, massive, and disseminated textures within radiolarian cherts of the upper parts of the Esfandaghe ophiolitic complex. The mineralogy is simple and ores consist mainly of pyrolusite and braunite, with trace amounts of hausmannite and hematite. The main gangue minerals are quartz and calcite. Geochemical evidence, including relatively high Mn/Fe (mean=89.39), Si/Al ratios (mean=20), Ba concentrations (mean=842.3 ppm), the low contents of Cu (mean=92.07 ppm), Ni (63.38 ppm), Co (mean=13.04 ppm), Zn (mean=68.15 ppm), total REE (28.1–96.13 ppm), negative Ce (Ce/Ce^* : 0.3–0.7), slightly positive Eu (Eu/Eu^* : 0.64–1.35) anomalies, the REE pattern of ore samples, and geochemical data reveal a distal hydrothermal-exhalative source and indicate the combination of hydrothermal solutions with seawater. Geochemical signatures, the geometry of orebodies, the nature of the host rock, mineralogy, and the textural features of the manganese ores are consistent with the submarine hydrothermal-hydrogenous Mn deposits.

Keywords

mineralogy
 geochemistry
 Kal-Baneh
 Mn deposit
 Jiroft
 Sanandaj-Sirjan zone

* Corresponding author

Balandeh Aminzadeh
aminzadeh85@uk.ac.ir

How to cite this article

Sedghi Deh Ziyari, M.H. and Aminzadeh, B., 2022. Geochemical and mineralogical evidence on genesis of the Kal-Baneh Mn deposit, north-west of Jiroft, Kerman province. Journal of Economic Geology, 14(3): 95–121. (in Persian with English abstract)
<https://doi.org/10.22067/ECONG.2022.76082.1043>



©2022 The author(s). This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, as long as the original authors and source are cited. No permission is required from the authors or the publishers.

EXTENDED ABSTRACT

Introduction

In the submarine environment, Mn-oxide deposits are classified as hydrogenic, diagenetic, and hydrothermal mineralization corresponding to various processes of formation, rate of precipitation, host rocks, geochemical characteristics, and manganese sources in deposits (Öksüz, 2011; Polgari et al., 2012; Bau et al., 2014). The hydrogenetic iron-manganese deposits have been slowly precipitated from seawater (2–10 mm/Ma) (Öksüz, 2011) and consist of polymetallic Fe-Mn crusts. These deposits may be identified by rather high concentrations of trace elements in Mn ores (e.g., Co, Ni, Cu, Mo and Zn) (Choi and Hariya, 1992; Hein et al., 1997; Pelleter et al., 2017). Diagenetic Mn deposits are considered to be a result of buried Mn-oxyhydroxide and occur as nodules. In the burial diagenetic processes, Mn-oxyhydroxide is reduced to Mn²⁺ and bicarbonate is derived from the oxidation of organic carbon (Wu et al., 2016). In such a process, the Mn carbonates (e.g., rhodochrosite; Polgari et al., 2012) are hosted in black shales. Mn-oxide deposits have been precipitated from hydrothermal fluids which generally contain a low concentration of trace elements (Choi and Hariya, 1992; Hein et al., 2008). Although hydrothermal Mn-oxide deposits occur as distal of a massive sulfide ore deposit, they show slightly anomalous contents of trace elements (Hein et al., 2008; Pelleter et al., 2017).

The Kal-Baneh Mn deposit is located in the southwest of the Kerman Province, Iran, around 56 km north-west of Jiroft city and 245 km southwest of Kerman in the Sanandaj-Sirjan Zone (Fig. 1). The Sanandaj-Sirjan Zone is one of the main metallogenic provinces in Iran. It hosts several massive sulfides, manganese and ferromanganese deposits. The majority of these deposits are hosted by the Late Triassic to Middle Cretaceous ophiolites. So far, no investigation has been reported on the Kal-Baneh Mn deposit. Nevertheless, petrological studies have been carried out on the southeast margin of the Sanandaj-Sirjan Zone (Sabzehei, 1974; Sabzehei and Youssefi, 2000; Mohajel and Fergusson, 2000).

In this study, we describe the geological and mineralogical data for the Kal-Baneh Mn-oxide deposit in detail and the textural and structural characteristics of the ore minerals. Major, trace, and rare earth element (REE) contents in ore samples

were determined. The present study aims to recognize the origin of the deposit and mineralization processes.

Materials and methods

During the fieldwork, more than 90 hand specimens of oxide ores were collected from the Kal-Baneh Mn deposit. 30 polished thin sections of representative ore samples were prepared for petrographic study to establish textures and mineral assemblages of the orebodies. They were investigated by transmitted and reflected light microscopy. 6 samples were analyzed by X-Ray diffraction (XRD) at the Zar Azma Company, Tehran. 13 representative ore samples were crushed by agate mortar. The chemical composition of Mn ores was determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS).

Results

Strata-bound Mn-oxide mineralization in the Kal-Baneh deposit is hosted by radiolarian cherts from the ophiolitic complex. The main primary ore minerals are pyrolusite and braunite, with trace hausmannite and hematite. The chemical compositions of both Mn ores are given in Tables 1 and 2. Previous studies have reported that among the major oxides, Mn, Fe, Al, Ti, and Si contents are used to discriminate the origin of Mn ores (Karakus et al., 2010; Zaravandi et al., 2013; Sasmaz et al., 2014; Maghfouri et al., 2017). Table 1 shows that the studied ore samples have Mn contents ranging from 13.18 to 51.8 wt.% (mean=39.7 wt.%), Fe from 0.17 to 2.84 wt.% (mean=0.89 wt.%), Si from 3.8 to 25.6 wt.% (mean=11.76 wt.%), and Al from 0.2 to 4.1 wt.% (mean=1.33 wt.%). All studied ores are characterized by relatively high Mn/Fe (mean=89.39) and Si/Al ratios (mean=20). Σ REE contents of Mn-ores range from 28.1 to 96.13 ppm. The ores studied are characterized by negative Ce anomaly (0.3-0.7) and weak positive Eu anomaly (0.64-1.35).

Discussion

The high value of Mn/Fe can be applied as a discrimination factor between manganese deposits. For the studied ores, this ratio varies between 4.64 - 290.53 (mean=89.39) and is comparable with the characteristics of hydrothermal deposits, as defined by Nicholson et al. (1997). All studied samples are

characterized by relatively high Mn/Fe ratios comparable with that of hydrothermal Mn deposits, as fractionation of Mn and Fe during hydrothermal transport and mineralization (Xie et al., 2013). Si/Al ratios of the studied samples range from 2.15 to 102.5 (mean= 20) and are comparable to those of hydrothermal exhalative Mn deposits (Sasmaz et al., 2014; Wu et al., 2016).

The chemical composition of Mn ore samples compared with different types of Mn deposits in the diagrams of Si-Al (Choi and Hariya, 1992), (Co+Ni)-(As+Cu+Pb+V+Zn) (Nicholson, 1992), Co-Ni-Zn (Choi and Hariya, 1992), Fe-Mn-(Ni + Co + Cu) $\times 10$ (Hein et al., 1994), Ce-Zr (Vereshchagin et al., 2019), Ce-(Co + Ni + Cu)/1000 and $(Ce/Ce^*)_n$ -Nd (Sasmaz et al., 2020) are similar to those of hydrothermal Mn deposits. The REE patterns in the oxide ores from the Kal-Baneh deposit are similar to hydrothermal Mn deposits.

The total REE (Σ REE) contents in the studied samples vary from 28.1 to 96.13 ppm and are characterized by the relative enrichment of LREE/

HREE ratios (Table 2). The low REE contents of ore samples from the Kal-Baneh deposit is compared with hydrothermal Mn deposits (Xie et al., 2013). The Ce/Ce* and Eu/Eu*values of Mn oxide ores collected from the study deposit vary from 0.3 to 0.7 and 0.64 to 1.35, respectively. Negative Ce anomaly is the most common characteristic of hydrothermal manganese deposits (Bau et al., 2014). The Mn ore samples have negative Ce anomalies within the Kal-Baneh deposit. The Eu anomalies depend on the temperature of the hydrothermal fluids and the proximity to the hydrothermal source. Large positive Eu anomalies are recognized in high-temperature (> 250 °C) hydrothermal systems at mid-ocean ridges and back-arc spreading centers (Bau and Dulski, 1996; Bau and Dulski, 1999).

Some evidence such as negative Ce anomaly, weak positive Eu anomaly, absence of Fe minerals, and high value of Mn/Fe ratios in the Kal-Baneh deposit support a distal source for the hydrothermal exhalations that are contributions of both hydrothermal and hydrogenous processes.



OPEN ACCESS

doi: 10.22067/ECONG.2021.76082.1043

مقاله پژوهشی

شواهد زمین‌شیمیایی و کانی‌شناسی بر پیدایش کانسار منگنز کل-بنه، شمال‌غرب جیرفت، استان کرمان

محمدحسین صدقی ده‌زیاری^۱ ، بالنده امین‌زاده^۲

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

^۲ استادیار، گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
تاریخ دریافت:	۱۴۰۱/۰۱/۱۷
تاریخ بازنگری:	۱۴۰۱/۰۸/۱۸
تاریخ پذیرش:	۱۴۰۱/۰۸/۱۸
واژه‌های کلیدی	
کانی‌شناسی	کانی‌شناسی
زمین‌شیمی	زمین‌شیمی
کل-بنه	کل-بنه
کانسار منگنز	کانسار منگنز
جیرفت	جیرفت
پهنه ساختاری سنتدج-سیرجان	پهنه ساختاری سنتدج-سیرجان
* نویسنده مسئول	
بالنده امین‌زاده	بالنده امین‌زاده
aminzadeh85@uk.ac.ir	aminzadeh85@uk.ac.ir

استناد به این مقاله
صدقی ده‌زیاری، محمدحسین و امین‌زاده، بالنده، ۱۴۰۱. شواهد زمین‌شیمیایی و کانی‌شناسی بر پیدایش کانسار منگنز کل-بنه، شمال‌غرب جیرفت، استان کرمان.
زمین‌شناسی اقتصادی، ۱۴(۳): ۹۵-۱۲۱. doi: <https://doi.org/10.22067/ECONG.2022.76082.1043>

مقدمة

ذخایر منگتر واقع در پهنه ساختاری ایران مرکزی (بلوک پشت بادام) مانند کانسار ناریگان با منشأ آتشفسانی- متصاعدی به عنوان یکی از قدیمی ترین ذخایر منگتر (کامبرین آغازین) شناسایی شده است (Bonyadi and Moore, 2005; Rajabi et al., 2014).

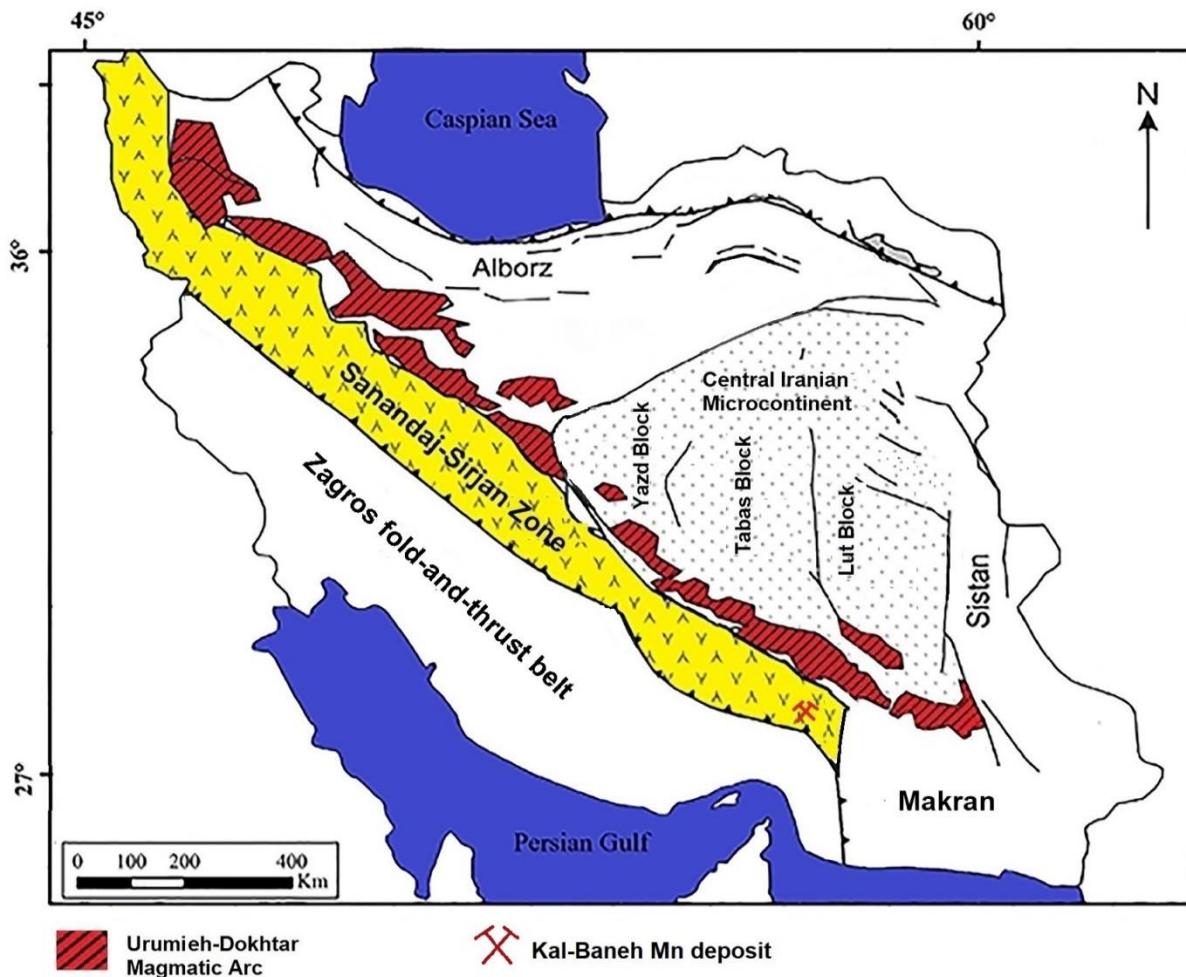
کانه زایی منگتر در زون سبزوار با منشأ گرمابی زیردریایی در توالی آتشفسانی- رسوی دگرگون شده با سن ژوراسیک پیشین مانند کانسار هلالان در زون سبزوار (Mosadegh, 2015)، ذخایر منگتر واقع در نوارهای افیولیتی نظیر کانسار سرخوند در مجموعه افیولیتی کرمانشاه (Zarasvandi et al., 2016)، کانسار منگتر آباده طشك (Rajabzadeh et al., 2017) و کانسار نصیرآباد در افیولیت های نیریز (Zarasvandi et al., 2013). ذخایر منگتر آتشفسانی- رسوی اوخر کرتاسه در جنوب غرب حوضه سبزوار Maghfouri et al., 2017. ذخایر منگتر در نوار ماگمایی ارومیه- دختر و البرز در توالی های آتشفسانی- رسوی سنوزوئیک، به ویژه لاوهای آندزیتی- داسیتی نظیر ذخایر ونارچ (Mahdavi et al., 2015)، رباط کریم (Amiri, 1995)، شهرستانک (Maanijou et al., 2015) و گرگاب (Doulatkhan et al., 2005).

تاکنون در بالاترین ردیف های سنگی مربوط به مجموعه های افیولیتی (چرت های رادیولاریتی و آهک های پلاژیک) واقع در پهنه ساختاری سنتدج- سیرجان چندین کانسار و رخداد کانه زایی منگنز؛ نظیر گوغر و گوشک (Heshmatbehzadi and Aminzadeh and Shahabpour, 2010) و گدار سبز (Shahabpour, 2010) در نوار افیولیتی نایین- بافت گزارش شده است. کانسار منگتر کل- بنه در جنوب شرق پهنه ساختاری سنتدج- سیرجان در چرت های رادیولاریتی بخش بالایی مجموعه افیولیتی اسفندقه واقع شده است (شکل ۱). این کانسار در فاصله ۵۶ کیلومتری شمال غرب جیرفت در طول جغرافیایی $27^{\circ} 28'$ و عرض جغرافیایی $40^{\circ} 45'$ واقع شده است. بررسی های زمین شناسی در جنوب شرقی پهنه ساختاری سنتدج- سیرجان

فلز منگنز در بخش های مختلف صنعتی از جمله صنایع متالورژی و غیر متالورژی نقش به سزا دارد. بیشترین کاربرد صنعتی آن در ساخت فولاد است. ذخایر منگتر بر پایه فرایندهای تشکیل، سرعت تهنشینی، سنگ میزان و ویژگی های زمین شیمیایی کانسنگ به عنوان ذخایر گرمابی، آب زاد، دیاژنزی و زیست زادی طبقه بندی می شوند (Hein et al., 1997; Öksüz, 2011; Polgari et al., 2012). ذخایر منگتر گرمابی، حاصل تهنشینی منگنز از محلول های گرمابی به صورت لایه ای تا چینه کران و رگه ای (Hein et al., 1997) در موقعیت های زمین ساختی متفاوت، از محیط های دریایی تا کمر بند های ماگمایی مربوط به محیط فرورانش تشکیل می شوند. ذخایر منگنز آب زاد از تهنشینی منگنز از آب دریا (با سرعت تهنشینی ۲ تا ۱۰ میلی متر در میلیون سال) به Ingram et al., 1990 دور از محیط های آتشفسانی تشکیل می شوند (Mn/Fe در این ذخایر نزدیک به ۱، حاوی عناصر فرعی مانند مس، کبالت، روی و نیکل ($> 3000 \text{ ppm}$)، مجموع عناصر خاکی نادر ($> 1000 \text{ ppm}$) و آنومالی مثبت سریم هستند Usui and Someya, 1997; Hein et al., 1997; Öksüz, 2011; Surya Prakash et al., 2012). ذخایر منگنز نوع دیاژنزی به صورت نودول هستند که از تهنشینی منگنز از آب های اشباع از رسویات تغییر شکل یافته و عموماً مرتبط با اکسید شدگی مواد ارگانیک هستند (Klinkhammer et al., 1982; Polgari et al., 2012). کانسارهای حاوی منگنز از آرکن تا کنون، در حال تشکیل هستند. در ایران بیش از ۴۰ کانسار منگنز و دهها رخداد کانه زایی منگنز در واحد های مختلف زمین شناسی گزارش شده است که به دوره های ثوب و ترو佐ئیک پسین- کامبرین آغازین تا میوسن- پلیوسن محدود می شوند (Maghfouri et al., 2019). ذخایر منگنز در ایران بر اساس محل پیدایش آنها در زون های ساختاری و سن سنگ میزان آنها به صورت زیر تقسیم شده اند (Maghfouri et al., 2017; Maghfouri et al., 2019)

این پژوهش، تعیین مدل کانه‌زایی و نحوه تشکیل کانسار منگنز کل-بنه بر پایه بررسی‌های زمین‌شناسی، کانی‌شناسی، زمین‌شیمی، بافت و ساخت است.

انجام شده است (Sabzehei, 1974; Sabzehei and Youssefi, 2000, Mohajjal and Fergusson, 2000; Badrzadeh et al., 2011)؛ اما تا کنون هیچ بررسی بر روی کانه‌سازی منگنز در کانسار کل-بنه انجام نشده است. هدف از



شکل ۱. نقشه عمومی ساختاری ایران با تغییرات از اشتولکلین (Alavi et al., 1991) و همکاران (Stöcklin, 1968) و موقعیت منطقه معدنی کل-بنه در پهنه ساختاری سندج-سیرجان

Fig. 1. General tectonic map of Iran (modified after Stöcklin, 1968; Alavi et al., 1991) and location of Kal-Baneh mining district in the Sanandaj-Sirjan Zone

سیرجان به صورت یک نوار ماغمایی-دگرگونی دارای روند شمال‌غربی-جنوب‌شرقی با امتداد ۱۵۰۰ کیلومتر و پهنای ۱۵۰ تا ۲۵۰ کیلومتر (Mohajjal and Fergusson, 2000) بین نوار

زمین‌شناسی کانسار منگنز کل-بنه در انتهای جنوب‌شرقی پهنه ساختاری سندج-سیرجان واقع شده است (شکل ۱). پهنه ساختاری سندج-

سنگ‌نگاری، کانه‌نگاری، ساخت و بافت کانی‌ها توسط میکروسکوپ پلاریزان مجهز به نور انعکاسی و عبوری Leitz در دانشگاه شهید باهنر کرمان انجام شد. همچنین از روش پراش پرتو ایکس برای تعیین فازهای کانی‌ایی بر روی ۶ نمونه کانسنگ منگتر در آزمایشگاه شرکت مطالعات مواد معدنی زرآزما استفاده شد. تعداد ۱۳ نمونه انتخاب شده برای انجام آنالیز شیمیایی از کانسنگ توسط سنگ‌شکن فکی خرد شده و سپس توسط آسیاب دیسکی از نوع آگات پودر شد. با توجه به اهمیت زمین‌شیمی عناصر اصلی، فرعی و کمیاب برای تعیین نوع کانه‌زایی منگتر، تجزیه شیمیایی به روش طیف‌سنگی جرمی پلاسمای جفت‌شده القائی^۳ در آزمایشگاه شرکت مطالعات مواد معدنی زرآزما تهران انجام شد. حد تشخیص برای عناصر اصلی ۰/۰۱ تا ۰/۰۱ درصد، برای عناصر فرعی و کمیاب ۰/۱ تا ۱۰ ppm و برای عناصر خاکی نادر ۰/۰۱ تا ۵/۰ ppm بود.

کانه‌زایی

بر اساس بررسی‌های صحرایی، نمونه‌دستی و میکروسکوپی، کانه‌زایی در کانسار مورد بررسی در چرت‌های رادیولاریتی بخش بالایی مجموعه افیولیتی رخداده است. ژئومتری ماده معدنی در منطقه موربد بررسی به صورت چینه‌سان (لایه‌ای) و هم‌رونده با واحدهای دربرگیرنده (چرت‌های رادیولاریتی) است. ضخامت لایه‌های منگتردار بین ۰/۵ تا ۶ متر و طول ۷ تا ۲۷۸ متر، دارای امتداد شمال‌غرب-جنوب‌شرقی و شرقی-غربی رخداده است (شکل ۴، A، B و C). لایه‌های منگتردار در کانسار موربد بررسی در حال بهره‌برداری است (شکل ۴-D).

بر اساس مشاهدات صحرایی و نمونه‌دستی، بافت کانسنگ شامل توده‌ای (شکل ۵-A و B)، دانه پراکنده (شکل ۵-C و D)، نواری (شکل ۵-E) و لایه‌ای (شکل ۵-F) است.

بافت شاخه درختی یکی از ویژگی‌های کانی منگتر است که در محیط‌های هوازده در سطح یا در تخلخل سنگ‌ها تشکیل می‌شود. بافت نواری شامل تناوب نوارهای تیره غنی از منگنز و

ماگمایی ارومیه-دختر در شمال و کمربند چین خورده-رانده زاگرس در جنوب-غرب قرار گرفته است. حد شرقی این پهنه توسط گسل زندان با روند شمالی-جنوبی مشخص می‌شود.

واحدهای سنگی در این ناحیه از قدیم به جدید به شرح زیر است (Sabzehei, 1974; Badrzadeh et al., 2011):

۱) سنگ‌های دگرگونی پالتوزوئیک-اوایل مزوزوئیک با سن کامبرین زیرین تا پرمین بالایی و تریاس زیرین که درجه دگرگونی آنها در حد رخساره شیست‌سیز تا آمفیولیت است. این سنگ‌ها شامل شیست‌سیز، کالک شیست، کوارتزیت و آمفیولیت هستند.

۲) گدازه‌های بازالتی بالشی با سن احتمالی تریاس بالایی-ژوراسیک زیرین.

۳) تنایی از آذرآواری‌ها و گدازه‌های پورفیری با ترکیب آندزیتی که بیانگر شروع دوباره فاز آتشفسانی در ژوراسیک است.

۴) گدازه‌ها و سنگ‌های با ترکیب ریوداسیتی، چرت‌های لایه‌ای و رادیولاریتی.

واحدهای سنگی یادشده در بالا در شرق منطقه قرار دارند که در محدوده کانسار موربد بررسی فقط واحدهای گدازه‌های بازالتی و چرت‌های رادیولاریتی حاوی افق دارای کانه‌زایی منگتر (شکل ۲، شکل ۳ و شکل ۴) مشاهده می‌شوند.

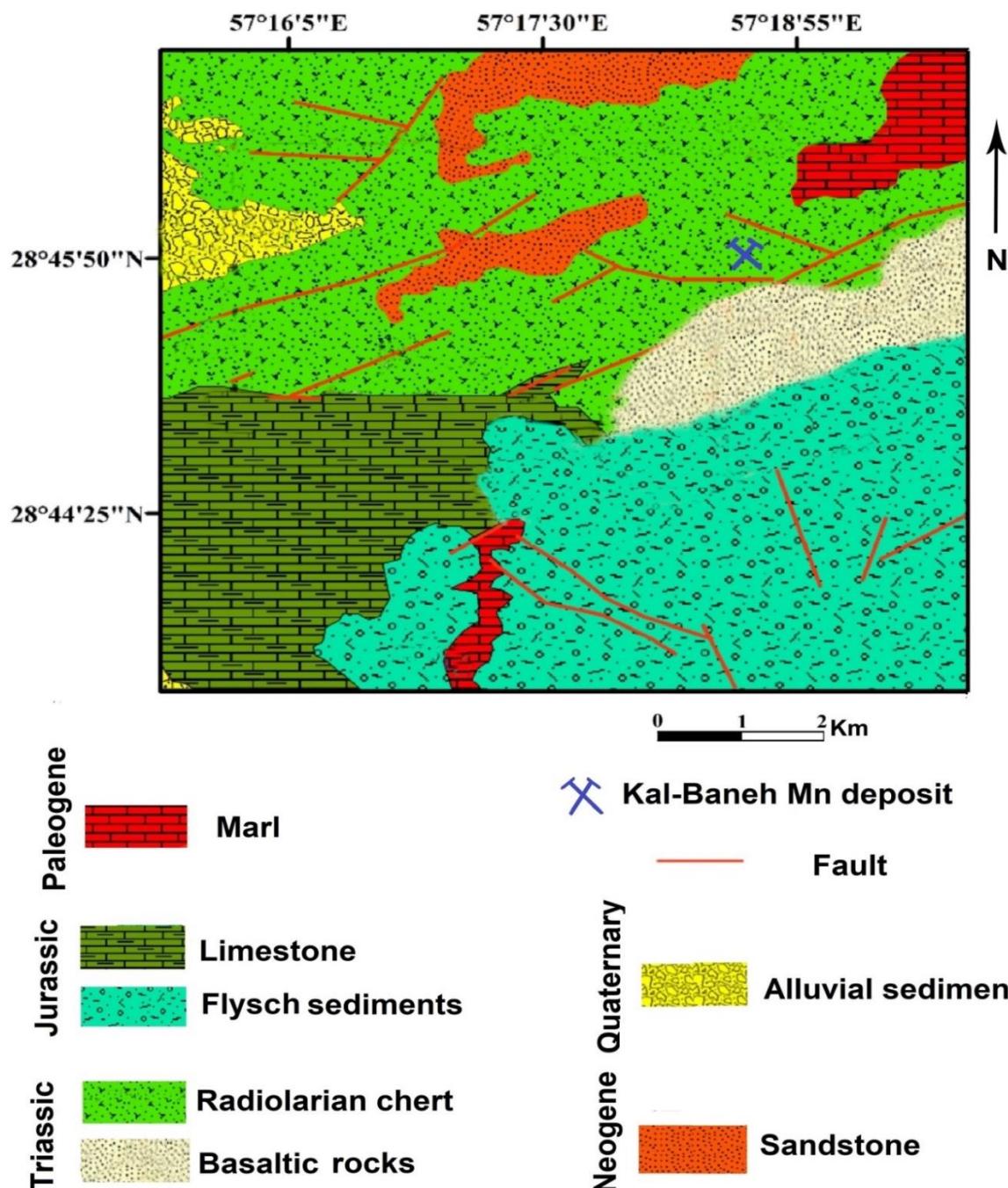
۵) واحدهای یادشده توسط سنگ‌های رسوی سبیر شامل شیل، ماسه سنگ، کنگلومرا و گاهی توف با رخساره فلیشی، آهک‌های لایه‌ای پوشیده می‌شوند.

روش مطالعه

پس از بررسی‌های صحرایی، تعداد ۹۰ کانسنگ از انواع رخمنونهای واحدهای کانه‌دار برداشت شد. بررسی‌های آزمایشگاهی به این صورت انجام شده است: برای بررسی کانی‌شناسی و کانه‌نگاری کانسنگ منگتر، تعداد ۳۰ مقطع نازک-صیقلی تهیه و بررسی مقاطع میکروسکوپی برای بررسی

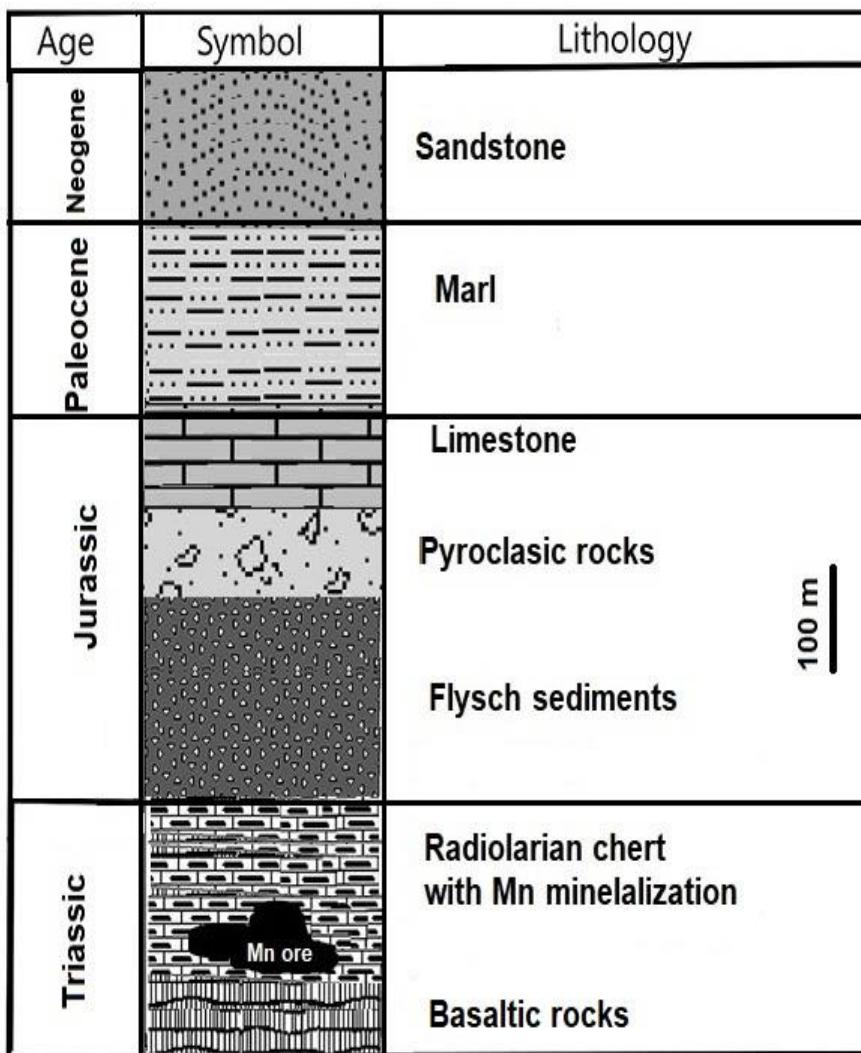
ناشی از فعالیت فرایندهای گرمابی در منطقه مورد بررسی باشد.

نوارهای قرمز رنگ چرت‌های رادیولاریتی است که به عنوان شاهدی برای رسوب‌گذاری کلوئیدی به کار می‌رود و می‌تواند



شکل ۲. نقشه زمین‌شناسی ناحیه معدنی کل-بنه پس از تغییرات از شهرکی (Shahraki, 2003)

Fig. 2. Geological map of Kal-Baneh mining district (modified after Shahraki, 2003)

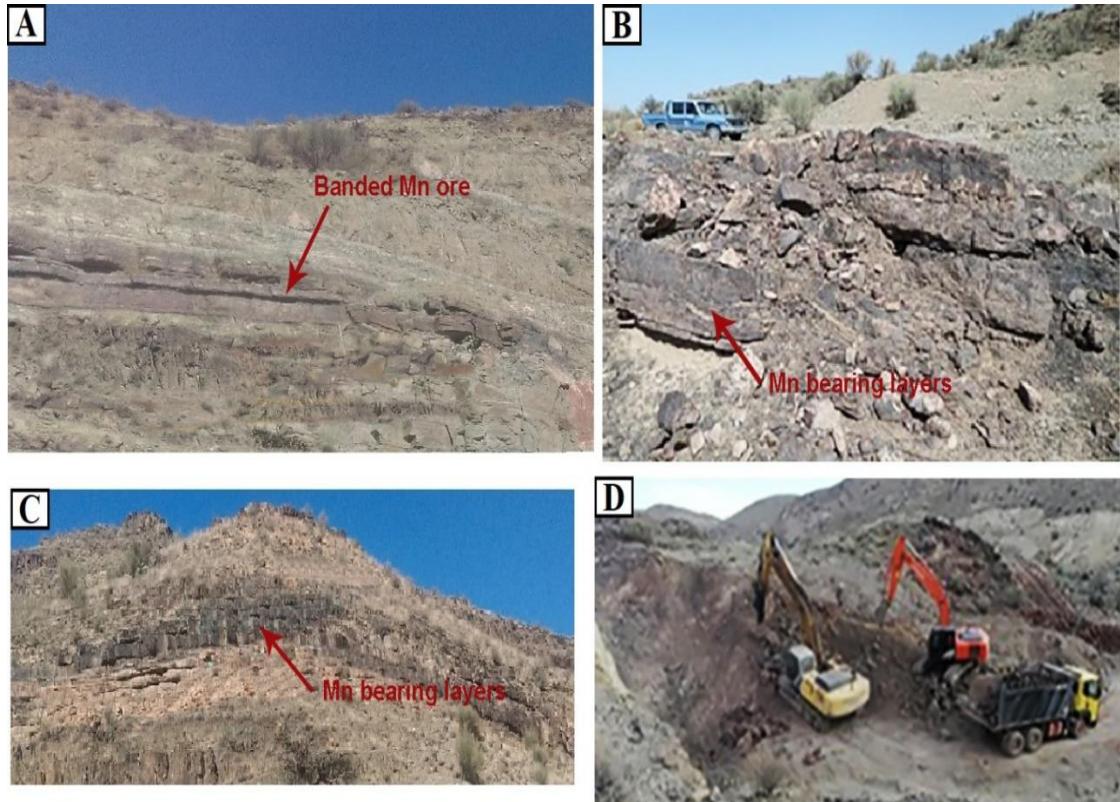


شکل ۳. توالی ستون چینه‌شناسی کلی از ناحیه معدنی کل-بنه

Fig. 3. The generalized lithostratigraphic column of the Kal-Baneh mining district

براؤنیت (شکل ۶-D و E) به عنوان یکی از کانی‌های اصلی منگنز (شکل ۶-F) به عنوان یکی از کانی‌های اصلی منگنز است. نتایج به دست آمده از بررسی‌های میکروسکوپی و بروزی به روش پراش پرتو ایکس بر روی کانسنگ منگنز بیانگر وجود کانه‌های پیرولوزیت، براؤنیت و به مقدار بسیار جزئی از هاسمانیت و هماتیت است. کلسیت و کوارتز، کانی‌های باطله همراه با کانی‌های منگنز در منطقه موردن بررسی نشان می‌دهد که بخشی از سیلیس موجود در کانسنگ‌های مورد بررسی دارای منشاء زیستی است.

کانی شناسی ماده معدنی ساده و شامل سیلیکات و اکسیدهای منگنز است. نتایج به دست آمده از بررسی‌های میکروسکوپی و بروزی به روش پراش پرتو ایکس بر روی کانسنگ منگنز بیانگر وجود کانه‌های پیرولوزیت، براؤنیت و به مقدار بسیار جزئی از هاسمانیت و هماتیت است. کلسیت و کوارتز، کانی‌های باطله اصلی را تشکیل می‌دهند. بافت‌های مشاهده شده در مقاطع صیقلی، شامل بافت‌های توده‌ای (شکل ۶-A)، رگچه‌ای (شکل ۶-B) و انتشاری است. ویژگی‌های بافتی بیان شده و شناسایی



شکل ۴. A، B و C: نمایی از رخنمون لایه‌های منگزدار به صورت هم‌روند با واحد چرت‌های رادیولاریتی و D: نمایی از رخنمون فعل معدن کل-بنه

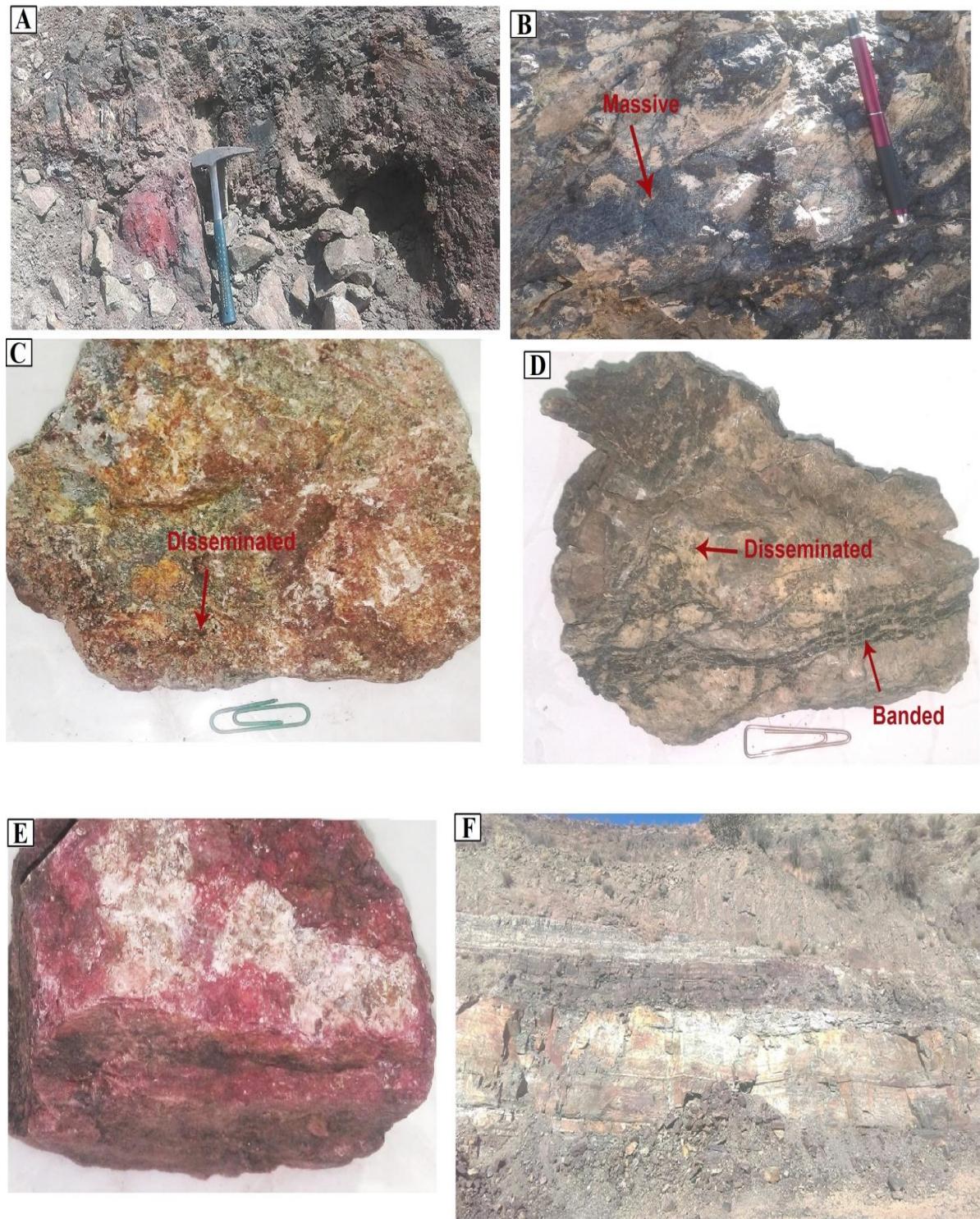
Fig. 4. A, B and C: The views of the manganese layers are concurrent with the radiolarian chert unit, and D: Photograph of the Kal-Baneh Mn deposit

منگز در نمونه‌های کانسنگ کانسار کل-بنه از ۱۳/۱۸ تا ۵۱/۸ درصد (میانگین ۳۹/۷ درصد) متغیر است. مقدار آهن در نمونه‌های مورد بررسی نیز از ۰/۱۷ تا ۰/۲۸۴ درصد (میانگین ۰/۸۹ درصد) تغییر می‌کند. محتوای Si و Al در نمونه‌های مورد بررسی به ترتیب ۳/۸ تا ۲۵/۶ درصد (میانگین ۱۱/۷۶ درصد Si) و ۰/۲ تا ۴/۱ درصد (میانگین ۱/۳۳ درصد Al) است. از بین عناصر فرعی، غلظت عناصر کبالت، باریم، مس، نیکل و روی برای تمایز خاستگاه ذخایر منگز استفاده می‌شود (Nicholson, 1992; Xie et al., 2013; Josso et al., 2017). در کانسار کل-بنه میانگین غلظت عناصر باریم، کبالت، مس، نیکل و روی به ترتیب ۶۸/۱۵ ppm، ۸۴۲/۳ ppm، ۹۲/۰۷ ppm، ۱۳/۰۴ ppm و ۶۳/۳۸ ppm است.

نتایج زمین شیمیایی

از معیارهای زمین شیمیایی نظری نسبت عناصر اصلی، غلظت عناصر فرعی، کمیاب و الگوی توزیع عناصر خاکی نادر به طور گسترده‌ای برای تعیین منشأ ذخایر و نهشته‌های منگز استفاده می‌شود (Polgari et al., 2012; Josso et al., 2017; Yasukawa et al., 2020). نتایج به دست آمده از آنالیز شیمیایی عناصر اصلی، فرعی و خاکی نادر بر روی نمونه‌های کانسنگ برداشت شده از کانسار کل-بنه در [جدول ۱](#) و [جدول ۲](#) خلاصه شده است.

یکی از شاخص‌های مهم برای تعیین منشأ ذخایر منگز، استفاده از غلظت عناصر اصلی نظری Mn، Fe، Ti، Al و Si است (Karakus et al., 2010; Zarasvandi et al., 2013; Sasmaz et al., 2014; Maghfouri et al., 2017).

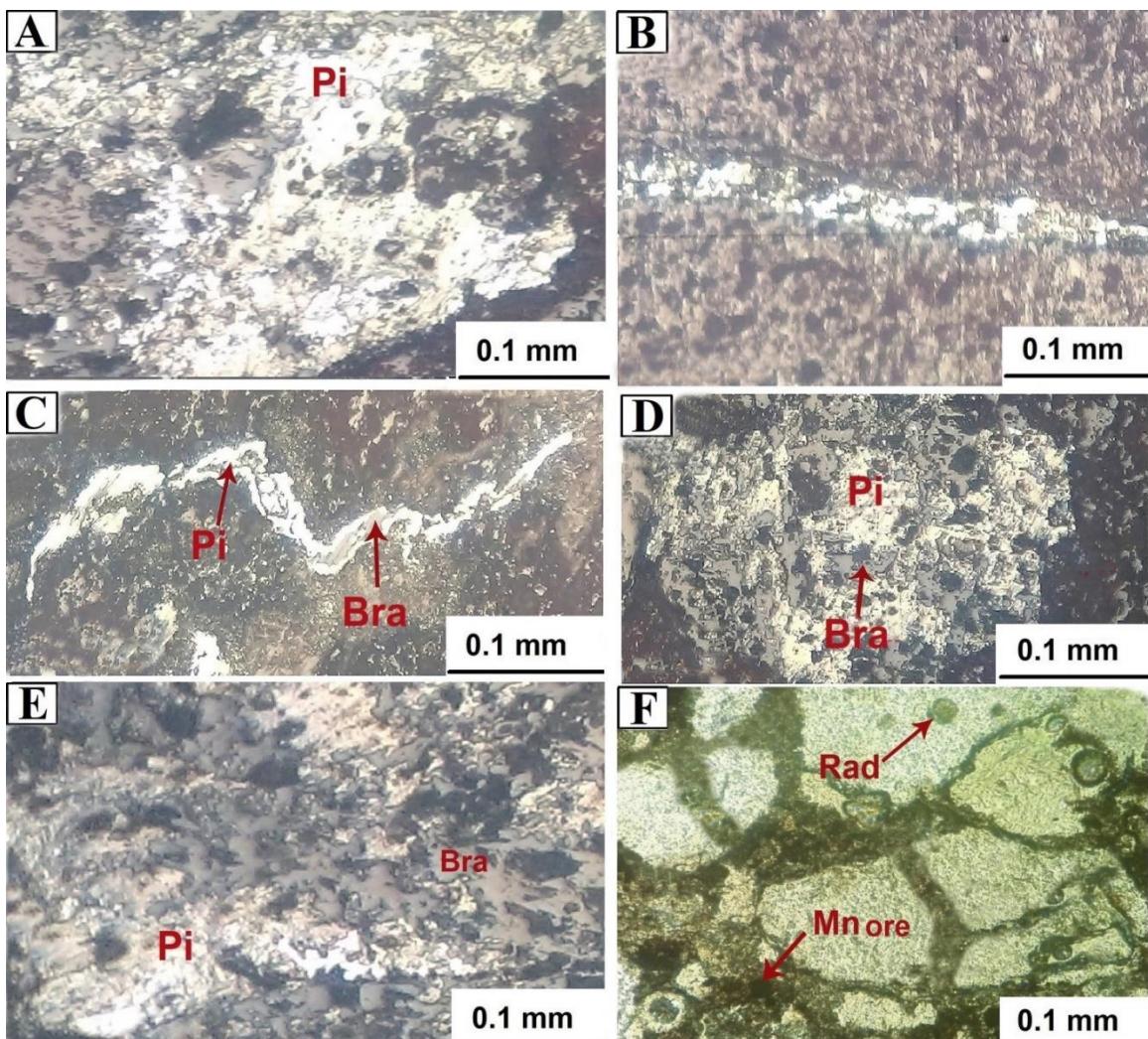


شکل ۵. تصویرهای بافت‌های اصلی در کانسار منگنز کل-بنه. A و B: توده‌ای، C و D: دانه پراکنده، E: نواری و F: لایه‌ای

Fig. 5. Photographs of the main ore mineral textures in the Kal-Baneh Mn deposit. A and B: Massive ore, C and D: Disseminated texture, E: Banded manganese ore, and F: Manganese ore layer

Evensen et al., 1978 نشان‌دهنده مقادیر بهنجار شده با کندریت است (Ce/Ce* و Eu/Eu*). آنومالی‌های Ce و Eu در نمونه‌های کانسنگ کانسار کل-بنه به ترتیب $0.7/0.64$ و $0.35/1$ محاسبه شد (جدول ۲).

$\sum \text{REE}$ در نمونه‌های مورد بررسی ۹۶/۱۳–۲۸/۱ ppm است (جدول ۲). در این پژوهش، برای محاسبه آنومالی‌های Ce/Ce* و Eu/Eu* (Ce/Ce* = $\text{Ce}_n/(\text{La}_n \times \text{Pr}_n)^{1/2}$ و Eu/Eu* = $\text{Eu}_n/(\text{Sm}_n \times \text{Gd}_n)^{1/2}$) در این فرمول استفاده شد (Taylor and McLennan, 1985).



شکل ۶. تصویرهای میکروسکوپی انعکاسی نشان‌دهنده بافت کانه‌ها در کانسار کل-بنه. A: پیرولوزیت با بافت توده‌ای، B: پیرولوزیت رگچه‌ای، C: پیرولوزیت رگچه‌ای همراه با مقادیر فرعی براونیت، D و E: پیرولوزیت همراه با براونیت و F: چرت نواری حاوی میکروفیل‌های رادیولاریت همراه با کانی‌های منگتر علائم اختصاری کانی‌ها از ویتنی و اوونز (Whitney and Evans, 2010) اقتباس شده است (Pi: پیرولوزیت، Bra: براونیت، Mn: منگنز، Rad: رادیولاریت).

Fig. 6. Representative photomicrographs in reflected light showing ore textures of ores in the Kal-Baneh Mn deposit. A: Pyrolusite with massive texture, B: Pyrolusite veinlet, C: Pyrolusite veinlet containing minor amounts of braunite, D and E: Pyrolusite association with braunite, and F: Radiolarian fossil-bearing bedded chert associated with Mn minerals. Abbreviations after Whitney and Evans (2010) (Bra: Braunit, Pi: Pyrolusite, Mn: Manganese, Rad: Radiolarian fossil).

جدول ۱. داده‌های عناصر اصلی (بر پایه درصد وزنی) و فرعی (بر پایه ppm) در نمونه‌های کانسنتگ کانسارت کل-بنه. (S.N: شماره نمونه، O.T: بافت کانسنتگ، B: نواری، D: انتشاری، L: لایه‌ای و M: توده‌ای)

Table 1. Major (in weight percent) and trace elements data in ore samples from the Kal-Baneh deposit. (S.N: Sample number, O.T: Ore texture, B: banded, D: disseminated, L: laminated, and M: massive)

S.N	D-1	K-1	K-5	K-6	K-7	K-8	K-10	K-12	S-16	S-23	S-24	S-25	K-20
Si	18.7	5.3	6.1	8.8	3.8	6.9	25.6	14.6	13.2	20.5	3.9	6.4	19.0
Ti	0.07	0.02	0.01	0.01	0.03	0.09	0.19	0.01	0.05	0.01	0.01	0.03	0.07
Al	2.2	0.7	0.3	0.4	1.2	3.2	4.1	0.3	1.8	0.2	0.3	0.7	2.0
Fe	0.98	0.38	0.66	0.17	0.53	0.83	2.84	2.4	0.72	0.25	0.37	0.44	1
Mn	28.2	47.87	46.58	49.4	50.78	42.86	13.18	32.23	39.03	37.67	47.89	51.8	28.74
Mg	0.63	0.23	0.34	0.12	0.31	0.54	0.25	0.78	0.61	0.05	0.29	0.27	0.66
Ca	4.46	5.31	1.56	1.02	1.96	1.75	1.05	2.55	3.89	0.82	4.53	2.92	3.97
Ba	1000	247	199	110 ₀	4100	202	112	35	793	462	900	800	1000
Ni	63	29	197	40	43	43	35	112	34	49	45	69	65
Co	12.4	3.7	6.9	14.4	30.7	14.1	7	30	10.5	3.1	16.6	7.5	12.7
V	12	12	14	13	13	35	17	26	10	26	11	12	12
Zr	24	11	2.5	6	24	36	41	6	29	2.5	7	21	24
Cu	78	234	189	31	85	12	24	22	238	76	41	91	76
Pb	5	4	21	3	21	1	5	0.5	8	19	0.5	2	5
Zn	54	55	177	92	68	77	28	81	55	32	45	67	55
As	149	319.3	113.9	410	312.6	243.6	82	60.8	253.7	273.3	389.7	223	149.9
Mn / Fe	28.7	125.9	70.57	290	95.81	51.63	4.640	13.42	54.20	150.6	129.4	117	28.74
Si / Al	8.5	7.571	20.33	22	3.166	2.156	6.243	48.66	7.333	102.5	13	9.14	9.5
O. T	D	L	B	M	M	L	D	M	L	L	L	L	D

جدول ۲. نتایج آنالیز عناصر خاکی نادر در معدن منگتر کل-بنه (ppm) (S.N: شماره نمونه، O.T: بافت کانسنگ، B: نواری، D: انتشاری، L: لایه‌ای و M: توده‌ای)

Table 2. Rare earth elements in the Kal-Baneh Mn deposit (ppm) (S.N: Sample number, O.T: Ore texture, B: banded, D: disseminated, L: laminated, and M: massive)

S.N	D-1	K-1	K-5	K-6	K-7	K-8	K-10	K-12	S-16	S-23	S-24	S-25	K-20
La	20	19	11	15	25	14	14	19	23	10	12	15	20
Ce	16	20	4	7	16	7	15	9	18	3	4	15	16
Pr	2.77	3.36	0.83	1.08	3.26	1.4	2.25	2.73	3.24	0.26	0.51	1.77	2.85
Nd	19.9	26.4	12.5	14.1	21.7	15.4	18.9	20	23.2	10.3	11.6	15.6	21.1
Sm	3.84	5.26	1.34	2.26	5.35	2.09	3.1	2.7	3.92	0.75	1.47	3.04	4.2
Eu	1.08	1.37	0.33	0.86	2.1	0.82	0.98	0.93	1	0.35	0.65	1	1.11
Gd	3.25	7.3	1.84	2.57	4.19	2.76	3.24	2.56	4.61	0.95	1.5	3.18	3.49
Tb	0.52	0.9	0.38	0.46	0.67	0.43	0.53	0.4	0.58	0.22	0.31	0.53	0.54
Dy	3.55	5.41	2.41	3.44	5.18	3.11	2.94	2.37	4.04	0.9	1.51	3.8	3.64
Er	1.87	3.21	1.61	2.71	3.32	2.03	1.69	1.38	2.33	0.43	1.01	2.32	1.94
Tm	0.32	0.45	0.28	0.44	0.49	0.35	0.25	0.25	0.37	0.13	0.19	0.36	0.36
Yb	2	3	2	2.7	3.1	1.6	1.5	1.7	2.4	0.6	1.2	2.6	2.1
Lu	0.38	0.47	0.36	0.48	0.55	0.38	0.31	0.33	0.41	0.18	0.25	0.4	0.42
LREE/HREE	13.7	10.38	6.98	6.23	9.56	9.15	14.2	14.6	13.0	18.1	11.2	8.88	13.3 1
ΣREE	75.5	96.13	33.8 8	53.1	90.9 1	51.3 7	64.6 9	63.3 5	87.1	28.1	36.2	64.6	77.7 5
Ce/Ce*	0.52	0.61	0.32	0.42	0.43	0.38	0.65	0.30	0.50	0.45	0.39	0.70	0.51
Eu/Eu*	0.93	0.67	0.64	1.1	1.35	1.04	0.94	1.08	0.71	1.26	1.33	0.98	0.88
O.T	D	L	B	M	M	L	D	M	L	L	L	L	D

استفاده شد. از نسبت Mn/Fe برای تفکیک و تعیین خاستگاه

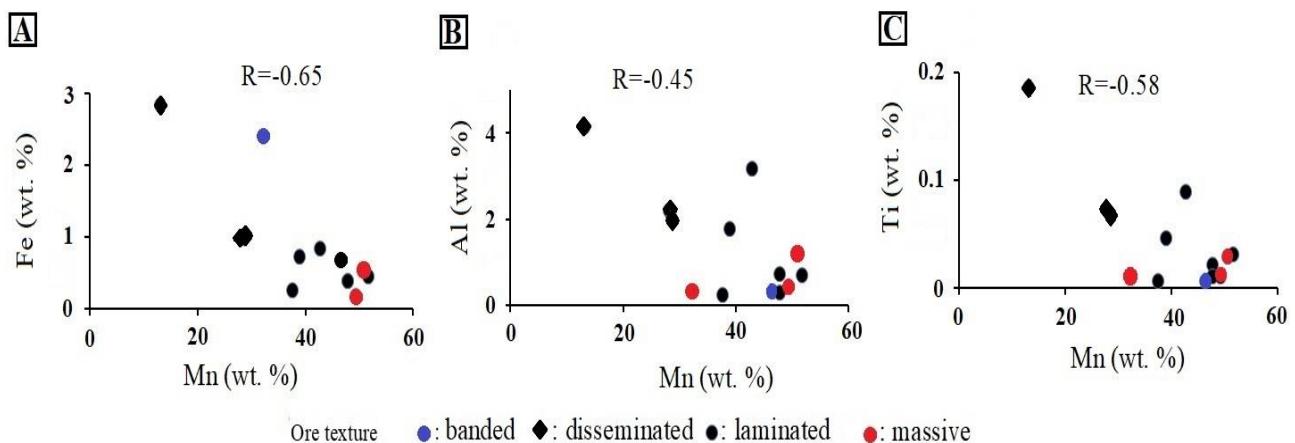
کاسارهای منگتر استفاده می‌شود. این نسبت نشان‌دهنده میزان تفرقی و جدایش منگتر از آهن است. به دلیل حلالیت بیشتر منگتر دو ظرفیتی نسبت به آهن دو ظرفیتی، با تغییر شرایط pH

بحث

از نتایج به دست آمده از تجزیه شیمیایی کانسنگ و نمودارهای زمین شیمیایی پیشنهاد شده توسط پژوهشگران مختلف برای شناسایی نحوه و فرایندهای مؤثر کانه‌زایی در کاسار مورد بررسی

ویژگی های ذخایر منگز با خاستگاه آواری، میانگین پایین نسبت Si/Al است که نشان دهنده ورود مواد آواری، تخریب و تجزیه فلدسپارها در طی حمل و نقل از خشکی به حوضه کانه زایی است (Maynard, 2010). در کانسار منگز کل-بنه، Si در ترکیب کائی کوارتز (باطله) و به میزان کمتر در ترکیب کائی براونیت در کانسنگ یافت می شود. مقادیر پایین Al (میانگین ۱/۳۳ درصد) و Ti (میانگین ۰/۰۴۴ درصد) در نمونه های کانسنگ مورد بررسی نشان می دهد که مواد آواری نقشی در فرایند کانه زایی نداشته است (شکل ۷-B و C). غلظت نسبتاً بالای Si (میانگین ۱۱/۷۶ درصد) در نمونه های مورد بررسی می تواند منشأ سیال گرمابی و یا مقادیر بالای حضور سیلیس بیوژنیک (به صورت رادیولاریت) توجیه شود (Polgari et al., 2012). همراهی چرت های رادیولاریتی با نوارهای منگز در این مجموعه ییانگر رخداد کانه زایی در پوسته اقیانوسی است.

نهشینی آهن نسبت به منگز اولویت دارد؛ لذا آهن و منگز در زمان نهشت از محلول های گرمابی، از یکدیگر تفکیک می یابند. حاصل این جدایش، نسبت بالای Mn/Fe در کانسارهای منگز بروندمی می شود. این نسبت در ذخایر منگز با منشأ بروندمی بیش از ۱، در ذخایر منگز با منشأ رسوبی کمتر از ۱ و در ذخایر Nicholson et al., 1997; Jach آب زاد نزدیک به ۱ است (Nicholson et al., 1997; Jach 2005 and Dudek, 2005) در نمونه های کانسنگ کانسار مورد بررسی ۴/۶۴ تا ۲۹۰/۵۳ (میانگین ۸۹/۳۹) محاسبه شد. مقادیر پایین Fe (شکل ۷-A) و نسبت های بالای Mn/Fe در کانسار یادشده قابل مقایسه با ذخایر منگز حاصل از فرایند بروندمی (شرایط گرمابی زیردریایی) است. از نسبت Si/Al برای شناسایی و تفکیک نهشته های گرمابی، آب زاد و رسوبی استفاده می شود. میانگین بالای این نسبت در نهشته های گرمابی بروندمی بیانگر درصد بالای SiO_2 طی فرایندهای فوران زیردریایی است (Nicholson, 1992; Karakus et al., 2010; Öksüz, 2010).

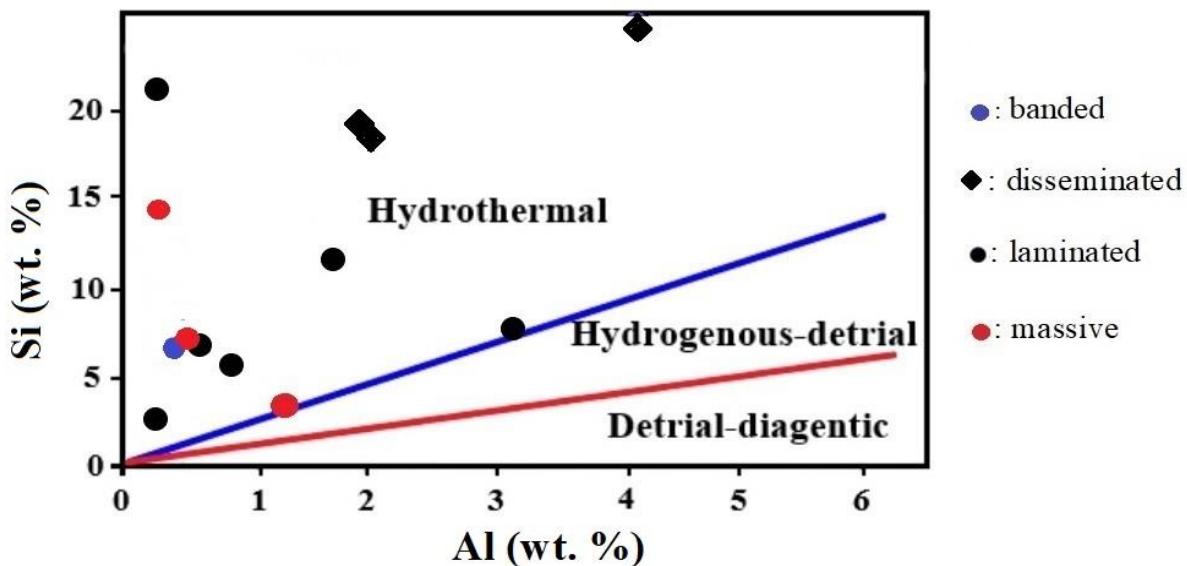


شکل ۷. نمودارهای همبستگی بین منگز با A: آهن، B: آلومینیم و C: تیتانیوم در نمونه های کانسنگ کانسار کل-بنه

Fig. 7. Correlation diagrams between Mn, A: Fe, B: Al, and C: Ti in ore samples from the Kal-Baneh deposit

نمونه های مورد بررسی در گستره نهشته های منگز با خاستگاه گرمابی قرار می گیرند (شکل ۸).

نسبت Si/Al در نمونه های کانسنگ کانسار کل-بنه ۲/۱۵ تا ۱۰۲/۵ (میانگین ۲۰) محاسبه شد. در نمودار Si در مقابل Al،



شکل ۸. نمودار دوتایی سیلیس در برابر آلومینیم (Choi and Hariya, 1992) و موقعیت نمونه های کانسنگ کانسار کل-بنه

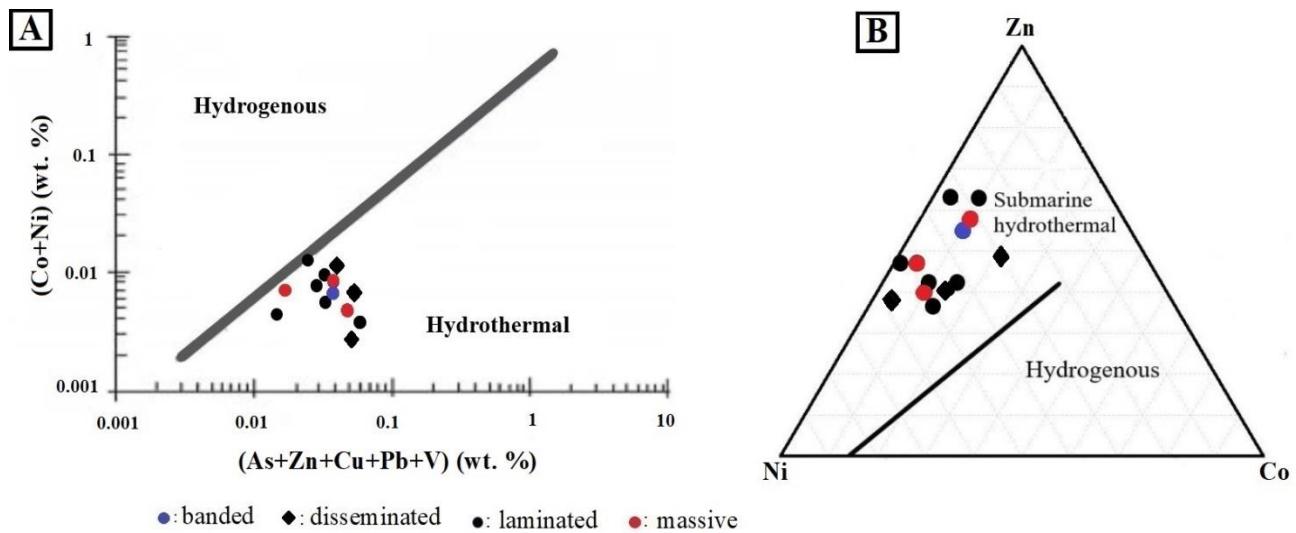
Fig. 8. Bivariate plot of Si versus Al (Choi and Hariya, 1992) and location of ore samples from the Kal-Baneh Mn deposit

Fe-Mn-(Ni + Co + Cu) (Choi and Hariya, 1992) و Hein (شکل ۱۰-A) ارائه شده توسط هاین و همکاران (1994) (Shukla et al., 1994) به طور گسترده برای تعیین و تفکیک ذخایر منگز گرمابی از آب زاد مورد استفاده قرار می گیرد. نمونه های کانسنگ مورد بررسی در نمودارهای یادشده در محدوده ذخایر گرمابی قرار می گیرند (شکل ۹ و شکل ۱۰-A).

در نمودارهای دوتایی Ce-Zr (شکل ۱۰-B) برگرفته از Vereshchagin et al., 2019، Ce-(Ce/Ce*)_n-Nd (شکل ۱۰-C) و Sasmaz et al., 2020 (شکل ۱۰-D) ارائه شده توسط ساسماز و همکاران (2020)، نمونه های مورد بررسی در محدوده ذخایر گرمابی قرار می گیرند.

نحوه توزیع عناصر خاکی نادر، به عنوان یکی دیگر از شاخص های زمین شیمیایی مهم و کاربردی برای تعیین مدل کانه زایی Chen et al., 2006; Xie et al., 2013; Pitzalis et al., 2019 نادر در نمونه های مورد بررسی در جدول ۲ خلاصه شده است.

به دلیل تأثیر فعالیت های آتشفسانی، محلول های گرمابی در مقایسه با آب دریا دارای مقادیر بیشتری از باریم هستند (Öksüz, 2011; Sasmaz et al., 2014). مقادیر نسبتاً بالای باریم در نمونه های کانسنگ کانسار مورد بررسی (میانگین ۸۴۲/۳ ppm) متأثر از فعالیت های گرمابی زیردریایی است. از مقادیر عناصر فرعی نظری Cu و Ni به عنوان یکی از معیارها برای تمایز خاستگاه ذخایر منگز استفاده می شود. نهشته های منگز آب زاد در مقایسه با ذخایر گرمابی مقادیر نسبتاً بالایی از عناصر Co و Ni دارند (Polgari et al., 2012; Fu et al., 2020). این ویژگی نتیجه سرعت رسوب گذاری کم و زمان تماس طولانی مدت نهشته های منگز آب زاد با آب دریا به همراه جذب سطحی کاتیون های عناصر یادشده توسط فازهای کلوئیدی منگز و آهن از آب دریاست. نهشت سریع ذخایر منگز گرمابی، مانع از جذب سطحی Hein et al., 2008; Bazilevskaya, 2009 عناصر ذکرشده می شود (Co+Ni)-(As+Cu+Pb+V+Zn). نمودار دوتایی (A-۹) ارائه شده توسط نیکلسون (Nicholson, 1992) و نمودارهای سه تایی Co-Ni-Zn (B-۹) برگرفته از چویی و



شکل ۹. A: نمودار دوتایی (Co+Ni)-(As+Cu+Pb+V+Zn) (Nicholson, 1992) و B: نمودار سه تایی (Co-Ni-Zn) (Nicholson, 1992) ارائه شده توسط نیکلسون (Nicholson, 1992) بر گرفته از چویی و هاریا (Choi and Hariya, 1992). نمونه های کانسار کل - بنه در موقعیت گرمابی قرار می گیرند.

Fig. 9. Bivariate plots of A: (Co+Ni)-(As+Cu+Pb+V+Zn) (Nicholson, 1992), and B: (Co-Ni-Zn) ternary diagram (Choi and Hariya, 1992). Data points of ore samples from the Kal-Baneh Mn deposit fall within the hydrothermal deposits.

است که نشان دهنده نقش محلول های گرمابی در فرایند کانه زایی Hongo and Nozaki, 2001; Jiancheng et al., 2006; Mazhari et al., 2015 است ().

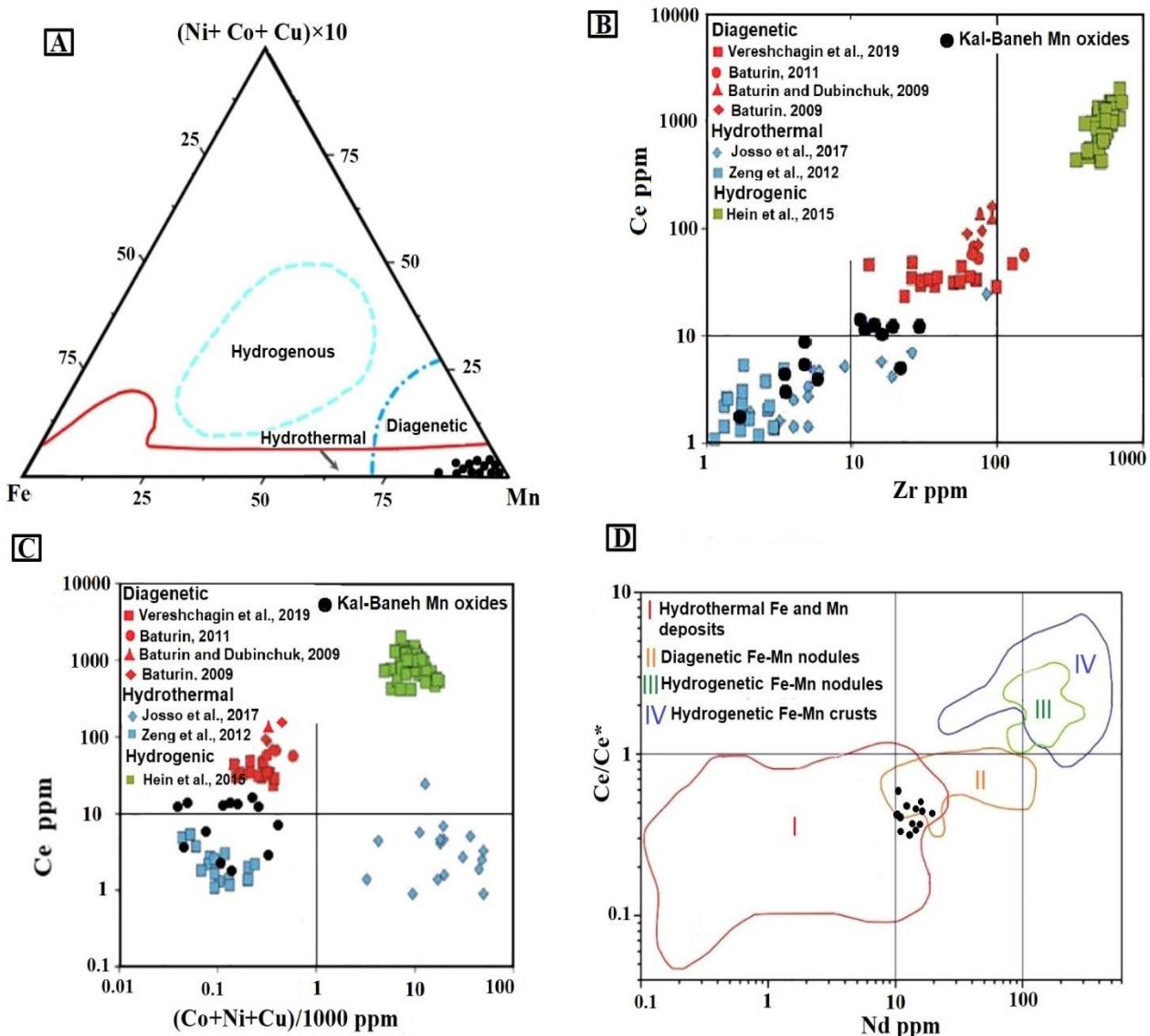
یکی از ویژگی های رایج ذخایر منگنز گرمابی تشکیل شده در پشتله های میان اقیانوسی، ناهنجاری منفی Ce است (Oksüz, 2011). در شرایط اکسیدی Ce³⁺ (محلول) به Ce⁴⁺ (نامحلول) به صورت CeO₂ از مایع جدا و جذب اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و منگنز و یا مواد آلی می شود؛ لذا باعث ایجاد آنومالی منفی Holster, 1997; Chen et al., 2006; Pourret et al., 2008 در آب های اکسیدی می شود (). به دلیل سرعت تهشیینی کم و سطح جذب بالای اکسیدهای منگنز در نهشته های آب زاد؛ جذب بالای Ce توسط اکسیدهای منگنز موجب ناهنجاری مثبت Pattan et al., 2005; Surya Prakash (et al., 2012; Bau et al., 2014 در این ذخایر می شود (). از آنجایی که سنگ های مافیک در پوسته اقیانوسی دارای تهی شدگی شدید Ce هستند؛ ذخایر منگنز متأثر از فعالیت های گرمابی زیردریایی در پوسته

ذخایر منگنز آب زاد در مقایسه با ذخایر منگنز گرمابی دارای مقادیر بیشتری از عناصر خاکی نادر هستند (Xie et al., 2013; Wu et al., 2016). نتایج حاصل از بررسی های گذشته نشان داده است که $\sum \text{REE}$ در نمونه های ذخایر گرمابی $\leq 100 \text{ ppm}$ و در ذخایر آب زاد نزدیک به 1000 ppm است (Maanijou et al., 2015). $\sum \text{REE}$ در نمونه های مورد بررسی $96/13 \text{ ppm}$ است (Jedol ۲). محتوای کم عناصر خاکی نادر در نمونه های مورد بررسی با کانسارهای گرمابی مطابقت دارد (Bau et al., 2014; Tsukamoto et al., 2020). الگوی بهنجار شده عناصر خاکی نادر کانسار کل - بنه، مشابه با الگوی گزارش شده در ذخایر گرمابی است (شکل ۱۱).

مقادیر بالاتر عناصر خاکی نادر سبک نسبت به عناصر خاکی نادر سنگین یکی از ویژگی های بارز کانسارهایی با منشأ گرمابی در Hongo and Nozaki, 2001; Xie et al., 2013; Bau et al., 2014; Maghfouri et al., 2017 در کانسار مورد بررسی بین $6/23$ تا $18/1$ متغیر LREE / HREE

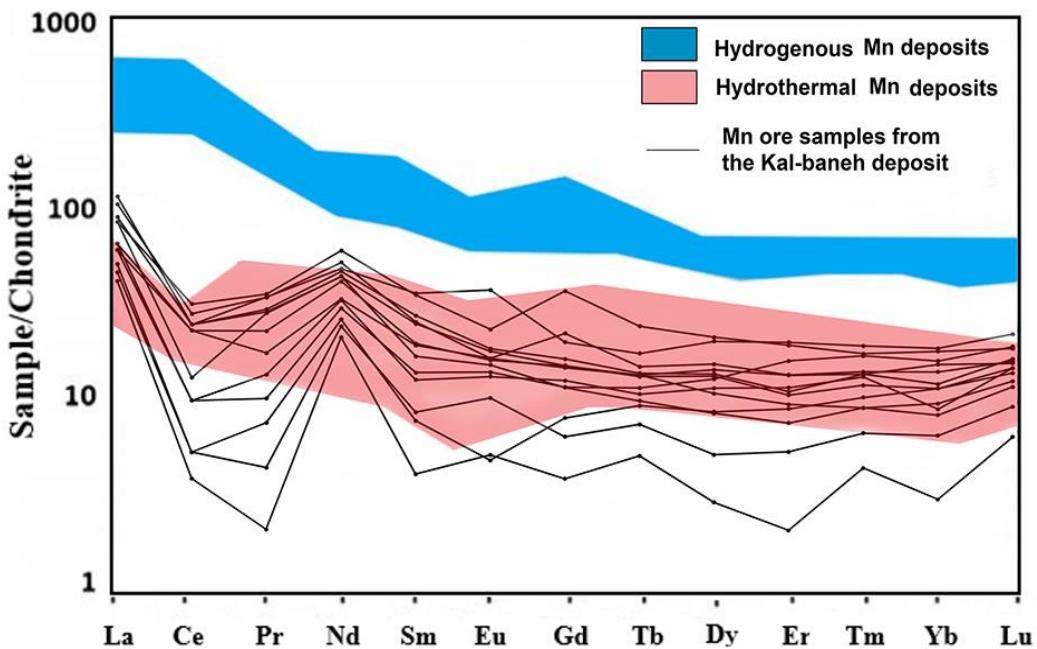
نمونه‌های کانسنگ کل-بنه و تشابه الگوی بهنجار شده عناصر خاکی نادر در نمونه‌های مورد بررسی با سایر ذخایر گرمابی نشان می‌دهد که رخداد کانه‌زایی مرتبط با شرایط گرمابی است.

اقیانوسی دارای آنومالی منفی Ce هستند (Sabatino et al., 2011). ناهنجاری منفی Ce در نمونه‌های مورد بررسی از ۰/۳۰ تا ۰/۷۰٪ متغیر است (جدول ۲). آنومالی منفی Ce مشاهده شده در



شکل ۱۰. انواع ذخایر منگنز A: Ce-Zr (Hein et al., 1994) ارائه شده توسط هاین و همکاران (Ce/Ce*)_n-Nd :B (Vereshchagin et al., 2019) ورشچاگین و همکاران (Ce-(Co + Ni + Cu)/1000 :C (Vereshchagin et al., 2019) ارائه شده توسط ساسماز و همکاران (Sasmaz et al., 2020). نمونه‌های کانسنگ کانسار کل-بنه در موقعیت گرمابی قرار می‌گیرند.

Fig. 10. Different genetic types of Mn deposits in a: Fe-Mn-(Ni + Co + Cu) 10 (Hein et al., 1994), B: Ce-Zr (Vereshchagin et al., 2019), C: Ce-(Co + Ni + Cu)/1000, and D: (Ce/Ce*)_n-Nd (Sasmaz et al., 2020). Data points of ore samples from the Kal-Baneh Mn deposit fall within the hydrothermal deposits.

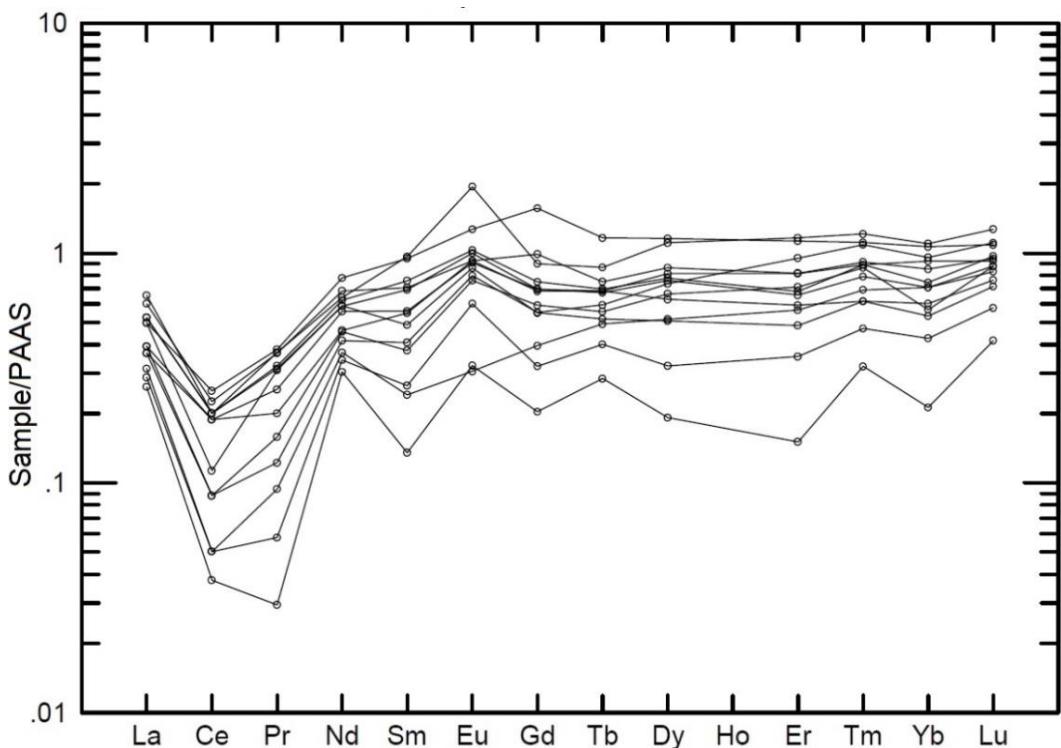


شکل ۱۱. مقایسه الگوی بهنجار شده عناصر خاکی نادر نسبت به گوشته اولیه (Sun and McDonough, 1989) در نمونه های کانسنگ کانسار کل-بنه با ذخایر آب زاد و گرمابی (Öksüz, 2011)

Fig. 11. Comparison of Chondrite-normalized (Sun and McDonough, 1989) REE patterns of the Kal-Baneh ore samples with hydrogenous and hydrothermal Mn deposits (Öksüz, 2011)

رقیق شدگی سیال گرمابی با آب دریا (نقش آفرینی هم زمان مخلوط سیال گرمابی - آب زاد) نسبت داده می شود. همچنین الگوی توزیع بهنجار شده عناصر خاکی نادر در نمونه های کانسنگ کانسار کل - بنه نسبت به میانگین ترکیب شیمیایی **شیل Taylor and McLennan, 1985** متعلق به بعد از آرکن استرالیا^۴ (Sun and McDonough, 1989) نیز نشان دهنده غنی شدگی ضعیف HREE نسبت به LREE است (شکل ۱۲) که با آمیختگی سیال گرمابی با آب دریا (با افزایش فاصله گیری از منشأ سیال گرمابی) قابل تفسیر است (Tostevin et al., 2016). از آنجایی که HREE در نمونه های کانسنگ منگنز اغلب دارای منشأ آب زاد هستند؛ لذا در صورت آمیختگی سیال گرمابی با آب دریا، نمودار های بهنجار شده عناصر خاکی نادر کانسنگ با شیل PAAS، غنی شدگی ضعیف HREE را نسبت به LREE نشان می دهند.

ناهنجاری Eu در سیالات گرمابی متأثر از ترکیب سنگ هایی است که شست و شوی عناصر از آنها رخداده است (Glasby, 1997). به علت وجود پلاژیوکلاز در سنگ های مافیک کف اقیانوس (وجود Ca در آنها)، سنگ های یادشده واجد Eu هستند. آنومالی های مثبت قوی Eu فقط در سامانه های گرمابی دما بالا ($>250^{\circ}\text{C}$) واقع در پشت های میان اقیانوسی و مراکز گسترشی Bau and Dulski, 1996; پشت کمانی مشاهده شده است (Bau and Dulski, 1999). با فاصله گرفتن سیالات گرمابی از منشأ خود (دودکش گرمابی)، از شدت آنومالی های منفی Ce و Sabatino et al., 2011; مثبت Eu کاسته می شود (Mahmoudi et al., 2020). ناهنجاری ضعیف مثبت Eu محاسبه شده در نمونه های مورد بررسی (۶۴/۳۵ تا ۰/۱) (جدول ۲)، به افزایش فاصله محلول گرمابی از دودکش گرمابی منشأ و



(Taylor and McLennan, 1985) PAAS نمودارهای بهنجار شده عناصر خاکی نادر در نمونه‌های کانسنگ کانسار کل-بنه نسبت به

Fig. 12. PAAS-normalized REE element patterns of ores in the Kal-Baneh deposit. The PAAS data are from Taylor and McLennan (1985)

مجموعه افیولیتی اسفندقه رخداده است. ماده معدنی دارای بافت تودهای، دانه پراکنده، نواری و لایه‌ای است. نتایج به دست آمده از بررسی‌های صحرایی (ژئومتری ماده معدنی به صورت لایه‌ای و هم‌روند با چرت‌های رادیولاریتی)، کانی شناسی (عدم رخداد قابل توجه فازهای آهن‌دار) و زمین‌شیمی عناصر اصلی (نسبت بالای Mn/Fe و Si/Al)، فرعی (محتوای پایین عناصری نظیر Ce، Ni و Co) و کمیاب (ناهنجاری منفی Cu) و ناهنجاری ضعیف مثبت Eu (نشان می‌دهد که آمیختگی سیال گرمابی با آب دریا به دور از دودکش گرمابی منشأ در بستر حوضه اقیانوسی، نقش اصلی را در کانه‌زایی ایفا کرده است و فرایند کانه‌سازی در کانسار کل-بنه با ذخایر گرمابی-آب زاد زیردریایی مطابقت دارد. از آنجایی که گستره پایداری منگنز دوظرفیتی در آب‌های سطحی و آب دریاها در مقایسه با آهن دوظرفیتی بیشتر است؛ لذا

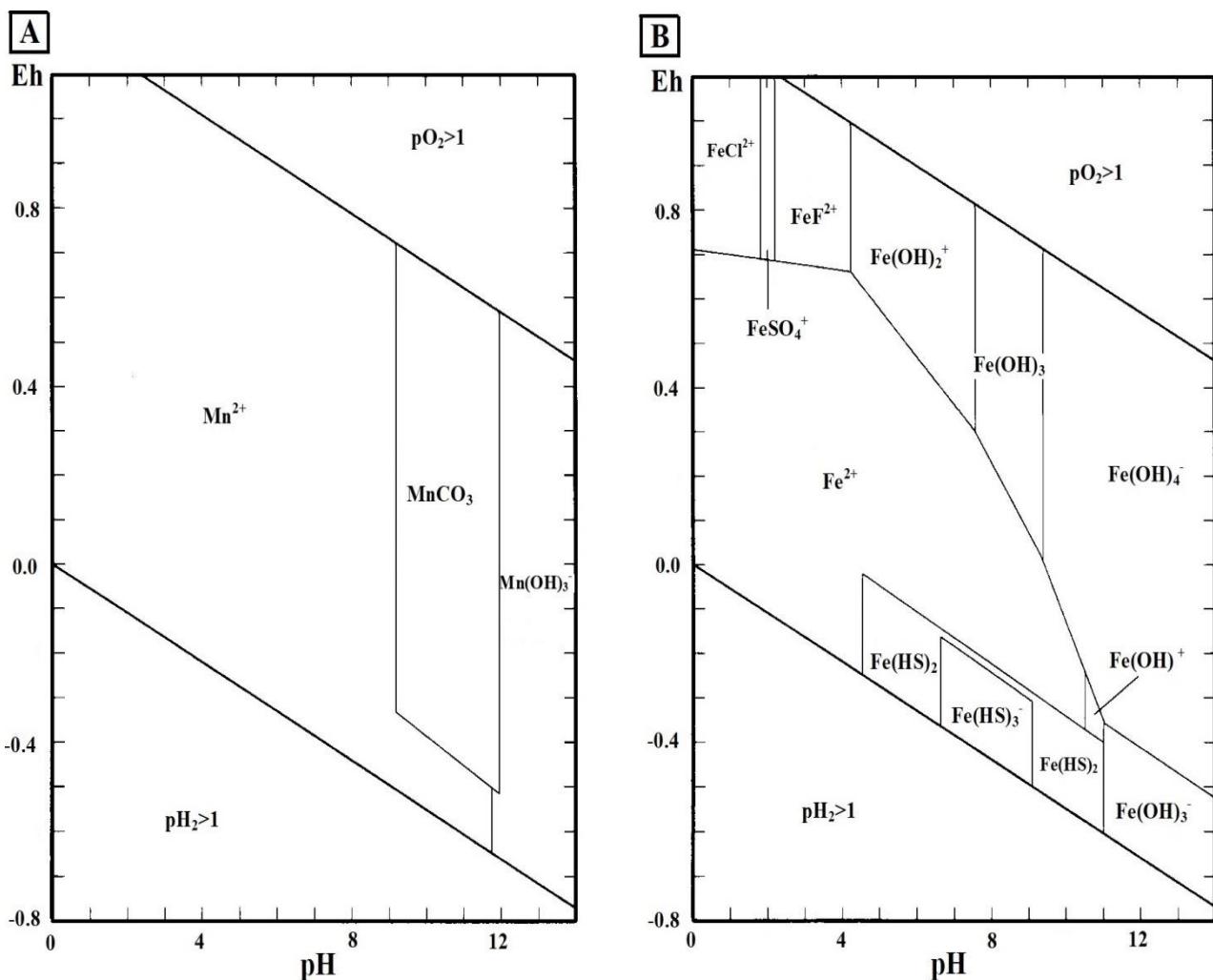
در نمودارهای Eh-pH که محدوده پایداری گونه‌های Mn (شکل A-۱۲) و Fe (شکل B-۱۲) را در محیط آبی نشان می‌دهند، محدوده پایداری Mn^{+2} (فرم محلول منگنز) بسیار گستردگرتر از Fe^{+2} (فرم محلول آهن) است. در نتیجه با فاصله‌گیری سیال گرمابی از منشأ، تفریق و جدایش آهن و منگنز رخ خواهد داد. عدم رخداد قابل توجه فازهای آهن‌دار و نسبت بالای Mn/Fe (میانگین ۸۹/۳۹) در نمونه‌های کانسنگ کانسار منگنز کل-بنه نیز تأییدی بر آمیختگی سیال گرمابی با آب دریا (دور از منشأ سیال گرمابی) است.

نتیجه‌گیری

کانه‌زایی منگنز در کانسار کل-بنه به صورت چینه‌سان به طور ناپیوسته در ابعاد مختلف در چرت‌های رادیولاریتی بخش بالایی

آهن از منگزت در طی فاصله گیری محلول گرمابی از مجرای برون‌دمی است. وجود اندیس کانه‌زایی آهن در فاصله ۳ کیلومتری کانسار منگزت کل-بنه (شکل ۱۴) نشان می‌دهد که با فاصله گیری سیال گرمابی از دودکش گرمابی، تفریق و جدایش آهن و منگزت رخداده است.

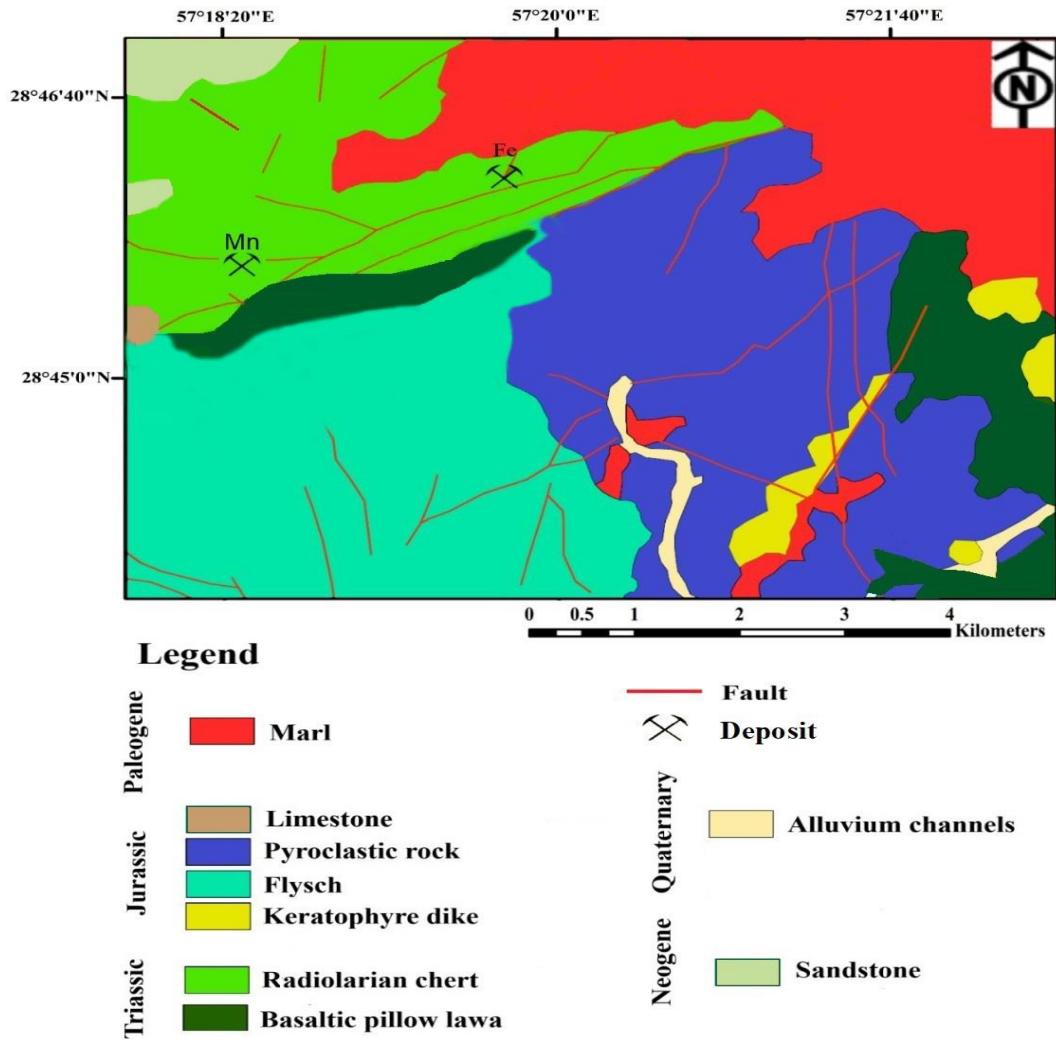
عناصر آهن و منگزت که به صورت محلول وارد آب دریا می‌شوند، ابتدا آهن به فاصله نزدیک به خاستگاه فعالیت گرمابی (دودکش گرمابی) تهشین شده و سپس منگزت در فاصله بیشتر از دودکش گرمابی تهشین می‌شود. نبود فازهای آهن دار در نتایج به دست آمده از بررسی‌های میکروسکوپی و نسبت‌های بالای Mn/Fe در نمونه‌های کانسنسنگ کانسار مورد بررسی بیانگر جدایش کامل



شکل ۱۳. محدوده پایداری گونه‌های A: منگزت و B: آهن در محیط‌های آبی (Brooking, 1988; Force and Cannon, 1988).

در ناحیه معدنی کل-بنه، جدایش بین آهن و منگزت به دلیل حلایت منگزت در محدوده وسیع Eh-pH در طی مهاجرت محلول رخداده است. (1988)

Fig. 13. Eh-pH stability diagrams for aquatic species of A: Mn, and B: Fe (Brooking, 1988; Force and Cannon, 1988). In the Kal-Baneh mining district, the fractionation of Mn and Fe has occurred due to the solubility of Mn in wide Eh-pH ranges during the migration of the solution.



شکل ۱۴. بخشی از نقشه زمین‌شناسی ۱:۱۰۰،۰۰۰ اسفندقه پس از تغییرات از شهرکی (Shahraki, 2003) و موقعیت کانسار منگنز کل-بنه و اندیس کانه‌زایی آهن

Fig. 14. Part of the geological map (1:100,000 scale) of Esfandaqeh (modified after Shahraki, 2003) and the location of Kal-Baneh Mn and Fe deposits.

تعارض منافع

هیچ گونه تعارض منافعی توسط نویسنده‌گان بیان نشده است.

1. rare earth elements (REE)
2. distal source
3. inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)
4. Post-Archean Australian Shale (PAAS)

References

- Alavi, M., 1991. Sedimentary and structural characteristics of the Paleo-Tethys remnants in northeastern Iran. *Geological Society of America Bulletin*, 103(8): 983–992.
[https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1991\)103%3C0983:SASCOT%3E2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1991)103%3C0983:SASCOT%3E2.3.CO;2)
- Aminzadeh, B. and Rahimpour, Y., 2021. Geology, geochemistry and genesis of the Godar Sabz Mn deposit in the Baft region, Iran. *Geochemistry*, 81(4): 125827.
<https://doi.org/10.1016/j.chemer.2021.125827>
- Amiri, A., 1995. Geology, mineralogy and controlling factors of formation and concentration of ore matter in Robat Karim manganese deposit, SW Tehran-Iran. Unpublished M.Sc. thesis, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran, 200 pp. (in Persian with English abstract)
- Badrzadeh, Z., Barrett, T.J., Peter, J.M., Gimeno, D., Sabzehei, M. and Aghazadeh, M., 2011. Geology, mineralogy, and sulfur isotope geochemistry of the Sargaz Cu–Zn volcanogenic massive sulfide deposit, Sanandaj–Sirjan Zone, Iran. *Mineralium Deposita*, 46: 905–923.
<https://doi.org/10.1007/s00126-011-0357-4>
- Bau, M. and Dulski, P., 1996. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambrian Research*, 79(1–2): 37–55.
[https://doi.org/10.1016/0301-9268\(95\)00087-9](https://doi.org/10.1016/0301-9268(95)00087-9)
- Bau, M. and Dulski, P., 1999. Comparing yttrium and rare earths in hydrothermal fluids from the Mid-Atlantic Ridge: implications for Y and REE behaviour during near-vent mixing and for the Y/Ho ratio of Proterozoic seawater. *Chemical Geology*, 155(1–2): 77–90.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(98\)00142-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(98)00142-9)
- Bau, M., Schmidt, K., Koschinsky, A., Hein, J.R. and Usui, A., 2014. Discriminating between different genetic types of marine ferro-manganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium. *Chemical Geology*, 381: 1–9.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.05.004>
- Bazilevskaya, E.S., 2009. Ocean Environment and Developing of Oceanic Iron-Manganese Ores. *Doklady Earth Sciences*, 429: 1417–1419.
<https://doi.org/10.1134/S1028334X09090013>
- Bonyadi, Z. and Moore, F., 2005. Geochemistry and genesis of Narigan ferromanganese deposit, Bafgh, Yazd province. *The Iranian Journal of Earth Sciences*, 15(57): 54–63. (in Persian with English abstract) Retrieved November 9, 2022 from
<https://www.sid.ir/paper/31659/en>
- Brooking, D.G., 1988. Eh-pH diagrams for geochemistry. Springer-Verlag, Berlin, 176 pp. Retrieved October 26, 2022 from
<https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-642-73093-1>
- Chen, D., Qing, H., Yan, X. and Li, H., 2006. Hydrothermal venting and basin evolution (Devonian, South China): constraints from rare earth element geochemistry of chert. *Sedimentary Geology*, 183(3–4): 203–216.
<https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2005.09.020>
- Choi, J.H. and Hariya, Y., 1992. Geochemistry and depositional environment of Mn oxide deposits in the Tokora Belt, northeastern Hokkaido, Japan. *Economic Geology*, 87: 1265–1274.
<https://doi.org/10.2113/GSECONGEO.87.5.1265>
- Doulatkhan, R., Rastad, E. and Emami, M.H., 2005. Garab stratiform manganese deposit in the Oligo miocene volcano-sedimentary sequence, northeast of Taleghan (central Alborz). *The Iranian Journal of Earth Sciences*, 14(56): 40–51. (in Persian with English abstract) Retrieved October 26, 2022 from
<https://www.sid.ir/paper/32632/en>
- Evensen, M.N., Hamilton, P. and O Nions, R.K., 1978. Rare-earth abundances in chondritic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(8): 1199–1212.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(78\)90114-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(78)90114-X)
- Force, E.R. and Cannon, W.F., 1988. Depositional model for shallow-marine manganese deposits around black shale basins. *Economic Geology*, 83(1): 93–117.
<https://doi.org/10.2113/gsecongeo.83.1.93>
- Fu, Y. and Wen, H., 2020. Variabilities and enrichment mechanisms of the dispersed elements in marine Fe-Mn deposits from the Pacific Ocean. *Ore Geology Reviews*, 121: 103470.
<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103470>
- Glasby, G.P., 1997. Fractionation of manganese from iron in Arcean and Proterozoic sedimentary ores. In: K. Nicholson, J.R. Hein and S. Dasgupta

- (Editors), Manganese mineralization: geochemistry and mineralogy of terrestrial and marine deposits. Geological Society of London, Special Publication, London, 29–42 pp. Retrieved November 9, 2022 from https://books.google.com/books/about/Manganese_Mineralization.html?id=gByCNEdt5twC
- Hein, J.R., Koschinsky, A., Halbach, P.E., Manheim, F.T., Bau, M., Kang, J.K. and Lubick, N., 1997. Iron and manganese oxide mineralization in the Pacific. Geological Society Special Publication, 119(1): 123–138.
<https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1997.119.01.09>
- Hein, J.R., Schulz, M.S., Dunham, R.E., Stern, R.J. and Bloomer, S.H., 2008. Diffuse flow hydrothermal manganese mineralization along the active Mariana and southern Izu-Bonin arc system, western Pacific. Journal of Geophysical Research, 113(8): 1–29.
<https://doi.org/10.1029/2007JB005432>
- Hein, J.R., Yeh, H.W., Gunn, S.H., Gibbs, A.E. and Wang, C.H., 1994. Composition and origin of hydrothermal ironstones from central Pacific seamounts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(1): 179–189.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90455-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90455-3)
- Heshmatbehzadi, K. and Shahabpour, J., 2010. Metallogeny of manganese and ferromanganese ores in Baft ophiolitic Mélange, Kerman, Iran. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 4(2): 302–313. Retrieved October 25, 2022 from <http://ajbasweb.com/old/ajbas/2010/302-313.pdf>
- Holster, W.T., 1997. Evaluation of the application of rare-earth elements to paleoceanography. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 132(1–4): 309–323.
[https://doi.org/10.1016/S0031-0182\(97\)00069-2](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(97)00069-2)
- Hongo, Y. and Nozaki, Y., 2001. Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits and Calyptogena shell from the Iheya Ridge vent field, Okinawa Trough. *Geochemical Journal*, 35(5): 347–354.
<https://doi.org/10.2343/geochemj.35.347>
- Ingram, B.L., Hein, J.R. and Farmer, G.L., 1990. Age determinations and growth rates of Pacific ferromanganese deposits using strontium isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(6): 1709–1721.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90402-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90402-7)
- Jach, R. and Dudek, T., 2005. Origin of a Toarcian manganese carbonate/silicate deposit from the Krízna unit, Tatra Mountains, Poland. *Chemical Geology*. 224(1–3): 136–152.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.07.018>
- Jiancheng, X., Xiaoyong, Y., Jianguo, D. and Wei, X., 2006. Geochemical characteristics of sedimentary manganese deposit of Guichi, Anhui Province, China. *Journal of Rare Earths*, 24(3): 374–380.
[https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(06\)60127-0](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(06)60127-0)
- Josso, P., Pelleter, E., Pourret, O., Fouquet, Y., Etoubleaua, J., Cheron, S. and Bollinger, C., 2017. A new discrimination scheme for oceanic ferromanganese deposits using high field strength and rare earth elements. *Ore Geology Reviews*, 87: 3–15.
<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.09.003>
- Karakus, A., Yavuz, B. and Koc, S., 2010. Mineralogy and major trace element geochemistry of the haymana manganese mineralizations, Ankara, Turkey. *Geochemistry International*, 48(10): 1014–1027.
<https://doi.org/10.1134/S001670291010006X>
- Klinkhammer, G.P., Heggie, D.T. and Graham, D.W., 1982. Metal diagenesis in oxic marine sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 61(2): 211–219.
[https://doi.org/10.1016/0012-821X\(82\)90054-1](https://doi.org/10.1016/0012-821X(82)90054-1)
- Maanijou, M., Nasiri, A., Aliani, F., Mostaghimi, M., Gholipoor, M. and Maghsoudi, A., 2015. The study of major, trace and rare earth elements geochemistry in Shahrestanak Mn deposit, south of Qom: Implications for genesis. *Journal of Economic Geology*, 7(1): 1–21. (in Persian with English abstract)
<https://doi.org/10.22067/econg.v7i1.23393>
- Maghfouri, S., Rastad, A., Mousivand, F., Choulet, F. and Lin, Y., 2017. Geological and geochemical constraints on the cheshmeh-frezi volcanogenic stratiform manganese deposit, Southwest Sabzevar basin Iran. *Ore Geology Reviews*, 89: 96–113.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.06.015>
- 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>
- Mahdavi, M., Dabiri, R. and Shah Hosseini, E., 2015. Magmatic evolution and compositional characteristics of tertiary volcanic rocks associated with the Venarch manganese mineralization, SW Qom, central Iran. *Earth Sciences Research Journal*, 19(2): 141–145. <https://doi.org/10.15446/esrj.v19n2.49372>
- Mahmoudi, S., Geravandi, P., Ghasemi Siani, M. and Gholizadeh, K., 2020. Mineralogy, geochemistry, and genesis of Mn mineralization associated with the Noorabad Delfan radiolarites, Northwestern Lorestan. *Journal of Economic Geology*, 11(4): 603–627. (in Persian with English abstract) <https://doi.org/10.22067/econg.v11i4.67074>
- Maynard, J., 2010. The chemistry of manganese ores through time: a signal of increasing diversity of earth-surface environments. *Economic Geology*, 105(3): 535–552. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.105.3.535>
- Mazhari, N., Malekzadeh Shafaroudi, A. and Ghaderi, M., 2015. Geology, mineralogy and geochemistry of Ferezneh ferromanganese anomaly, east of Sangan mines complex, NE Iran. *Journal of Economic Geology*, 7(1): 23–37. (in Persian with English abstract) <https://doi.org/10.22067/econg.v7i1.44694>
- Mohajjal, M. and Fergusson, C.L., 2000. Dextral transpression in Late Cretaceous continental collision, Sanandaj–Sirjan zone, Western Iran. *Journal of Structural Geology*, 22(8): 1125–1139. [https://doi.org/10.1016/S0191-8141\(00\)00023-7](https://doi.org/10.1016/S0191-8141(00)00023-7)
- Mosadegh, M., 2015. Mineralogy, geochemistry and genesis of the Halalan Mn deposit, Moalleman area, south of Damghan. Unpublished M.Sc. thesis, Shahrood University of Technology, Shahroud, Iran, 190 pp. (in Persian with English abstract)
- Nicholson, K., 1992. Genetic types of manganese oxide deposits in Scotland: Indicators of paleo-Ocean-spreading rate and a Devonian geochemical mobility boundary. *Economic Geology*, 87(5): 1301–1309. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.87.5.1301>
- Nicholson, K., Hein, J.R. and Dsgupta, S., 1997. Manganese mineralization: Geochemistry and mineralogy of terrestrial and marine deposits. Geological Society of London, London, 370 pp. Retrieved November 9, 2022 from <https://books.google.com/books/about/Manganese.html?id=gByCNEdt5twC>
- Öksüz, N., 2011. Geochemical characteristics of the Eymir (Sorgun-Yozgat) manganese deposits, Turkey. *Journal of Rare Earths*, 29(3): 287–296. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(10\)60446-2](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(10)60446-2)
- Pattan, J.N., Pearce, N.J.G. and Mislankar, P.G., 2005. Constraints in using Cerium anomaly of bulk sediments as an indicator of paleo bottom water redox environment: a case study from the Central Indian Ocean Basin. *Chemical Geology*, 221(3–4): 260–278. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.06.009>
- Pelleter, E., Fouquet, Y., Etoubleau, J., Cheron, S., Labanieh, S., Josso, P. and Langlade, J., 2017. Ni-Cu-Co-rich hydrothermal manganese mineralization in the Wallis and Futuna back-arc environment (SW Pacific). *Ore Geology Reviews*, 87: 126–146. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.09.014>
- Pitzalis, E., Fulignati, P., Lezzerini, M., Cioni, R., Pinarelli, L., Tamponi, M. and Gioncada, A., 2019. Origin of volcanic-hosted Mn-oxide mineralization from San Pietro Island (SW Sardinia, Italy): An integrated geochemical, mineralogical and isotopic study. *Journal of Geochemical Exploration*, 204: 206–223. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2019.05.010>
- Polgari, M., Hein, J.R., Vigh, T., Szabo-Drubina, M., Forizs, I., Biro, L., Muller, A. and Toth, A.L., 2012. Microbial processes and the origin of the Urkut manganese deposit, Hungary. *Ore Geology Reviews*, 47: 87–109. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2011.10.001>
- Pourret, O., Davranche, M., Gruau, G. and Dia, A., 2008. New insights into cerium anomalies in organic-rich alkaline waters. *Chemical Geology*, 251(1–4): 120–127. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.03.002>
- Rajabi, A., Canet, C., Rastad, E. and Alfonsa, P., 2014. Basin evolution and stratigraphic correlation of sedimentary-exhalative Zn–Pb deposits of the Early Cambrian Zarigan-Chahmir Basin, Central Iran. *Ore Geology Reviews*, 64: 328–353. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.07.013>
- Rajabzadeh, M.A., Haddad, F., Polgari, M., Fintor, K., Walter, H., Molnar, 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>
- 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>
- Sabzehei, M., 1974. Les melanges ophiolitiques de la region d Esfandagheh. These, Universite de Grenoble, Grenoble, France, 303 pp.
- Sabzehei, M. and Youssefi, E.G., 2000. An introduction to the geology and mineral exploration of Sargaz Kuh massive sulfide deposit Southeast Iran. Unpublished Report for Arman-Pajouh-e-Sabzevaran project, 59 pp.
- Sasmaz, A., Turkyilmaz, B., Ozturk, N., Yavuz, F. and Kumral, M., 2014. Geology and geochemistry of Middle Eocene Maden complex ferromanganese deposits from the Elazig-Malatya region, eastern Turkey. *Ore Geology Reviews*, 56: 352–372.
<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2013.06.012>
- Sasmaz, A., Zagnitko, V.M. and Sasmaz, B., 2020. Major, trace and rare earth element (REE) geochemistry of the Oligocene stratiform manganese oxide-hydroxide deposits in the Nikopol, Ukraine. *Ore Geology Reviews*, 126: 103772.
<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103772>
- Shahraki, A., 2003. 1/100000 geological map of Esfandaqeh sheet. Geological Survey of Iran.
- Stöcklin, J., 1968. Structural history and tectonics of Iran: a review. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 52(7): 1229–1258.
<https://doi.org/10.1306/5D25C4A5-16C1-11D7-8645000102C1865D>
- Sun, S.S. and McDonough, W.F., 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. *Geological Society London Special*, 42: 313–345.
<https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1989.042.01.19>
- Surya Prakash, L., Ray, D., Paropkari, A.L., Mudholkar, A.V., Satyanarayanan, M., Sreenivas, B., Chandrasekharam, D., Kota, D., Kamesh Raju, K.A., Kaisary, S., Balaram, V. and Gurav, T., 2012. Distribution of REEs and yttrium among major geochemical phases of marine Fe-Mn-oxides: comparative study between hydrogenous and hydrothermal deposits. *Chemical Geology*, 312–313: 127–137.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.03.024>
- Taylor, S.R. and McLennan, S.M., 1985. *The Continental Crustal: Its Composition and Evolution*. Blackwell, Oxford, 312 pp.
- Tostevin, R., Shields, G.A., Tarbuck, G.M., He, T. and Clarkson, M.O., Wood, R.A., 2016. Effective use of cerium anomalies as a redox proxy in carbonate-dominated marine settings. *Chemical Geology*, 438: 146–162.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.06.027>
- Tsukamoto, Y., Nonaka, K., Ishida, A. and Kakegawa, T., 2020. Geochemical and mineralogical studies of ca.12 Ma hydrothermal manganese-rich rocks in the Hokuroku district in Japan. *Ore Geology Reviews*, 121: 103539.
<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103539>
- Usui, A. and Someya, M., 1997. Distribution and composition of marine hydrogenetic and hydrothermal manganese deposits in the northwest Pacific. *Geological Society Special Publication*, 119(1): 177–198.
<https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1997.119.01.12>
- Vereshchagin, O.S., Perova, E.N., Brusnitsyn, A.I., Ershova, V.B., Khudoley, A.K., Shilovskikh, V.V. and Molchanova, E.V., 2019. Ferromanganese nodules from the Kara Sea: mineralogy, geochemistry and genesis. *Ore Geology Reviews*, 106: 192–204.
<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.01.023>
- Whitney, D.L. and Evans, B.W., 2010. Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist*, 95(1): 185–187.
<https://doi.org/10.2138/am.2010.3371>
- Wu, C., Zhang, Z., Xiao, J., Fu, Y., Shao, S., Zheng, C., Yao, J. and Xiao, Ch., 2016. Nanhuan manganese deposits within restricted basins of the southeastern Yangtze Platform, China: Constraints from geological and geochemical evidence. *Ore Geology Reviews*, 75: 76–99.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2015.12.003>
- Xie, J., Sun, W., Du, J., Xu, W., Wu, L., Yang, X. and Zhou, T., 2013. Geochemical studies on Permian manganese deposits in Guichi, eastern

- China: Implications for their origin and formative environments. *Journal of Asian Earth Sciences*, 74: 155–166.
<https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2013.04.002>
- Yasukawa, K., Kino, S., Azami, K., Tanaka, E., Mimura, K., Ohta, J., Fujinaga, K. and Nakamura, K., Kato, Y., 2020. Geochemical features of Fe-Mn micronodules in deep-sea sediments of the western North Pacific Ocean: Potential for co-product metal extraction from REY-rich mud. *Ore Geology Reviews*, 127: 103805.
<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103805>