

Mineralogical, Geochemical and industrial use of bentonites from Ferdows, Kashmar and Ghonabad in comparison with imported activated bentonites

Karimpour, M. H.

Faculty of Sciences, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad

Adabi, M. H.

Faculty of Earth Sciences, University of Shahid Beheshti, Tehran

Keywords: Bentonite, Montmorillonite, Activated, Khorasan.

Abstract: Bentonites from Kashmar, Gonabad and Ferdows were studied and compared with imported types. Bentonites have a very wide range of industrial uses. Chemical and mineralogical composition of montmorillonite within the bentonite control its kind of application. Bentonites from Kashmar have the highest content of CaO and Al_2O_3 and K_2O . High expandibility, good adhesive property and having high content of Na_2O indicate that Ferdows bentonites are Na-type. Gonabad bentonites are Na-Ca-Type. Kashmar, Ferdows and Gonabad bentonites were treated for activation. In term of exchangeable cations, Kashmar bentonite is comparable with imported activated bentonites from China and Turkey. Determination of Ca and Na montmorillonite based on the X-Ray pattern is not very easy. The position of the first peak of montmorillonite were compared with Na_2O content of bentonites. If the first peak of montmorillonite is more than 7.3 degree and the Na_2O content of bentonite is more than 2 percent, therefore montmorillonite is Na-type. If the first peak is less than 7 degree and Na_2O content of bentonite is less than 1.5 percent, the montmorillonite is Ca-type.

بررسی ترکیب کانی شناختی و ژئوشیمی بنتونیت های فردوس، کاشمر، گناباد و مقایسه آنها با بنتونیت های فعال شده وارداتی

محمد حسن کریم پور

دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد

محمد حسین آدابی

دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید بهشتی، تهران

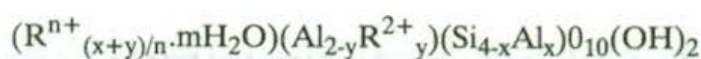
چکیده: بنتونیت های کاشمر، گناباد و فردوس مورد مطالعه قرار گرفتند و با نمونه های وارداتی (ترکیه و چین) مقایسه شدند. بنتونیت فردوس در مقایسه با بنتونیت هایی که در این طرح مطالعه شدند دارای درصد بالایی از Na_2O و SiO_2 و درصد پائینی از CaO ، Al_2O_3 و K_2O است. بنتونیت فردوس به دلیل قابلیت تورم زیاد و بالا بودن درصد Na_2O از نوع بنتونیت های سدیم دار است. در بنتونیت خوشاب (کاشمر) درصد CaO و Al_2O_3 بسیار بالا و اما درصد SiO_2 بسیار پایین است. این بنتونیت به علت بالا بودن درصد CaO و قابلیت جانشینی کاتیونی زیاد به گروه بنتونیت های کلسیم دار تعلق دارد. در بنتونیت های گناباد درصد SiO_2 بسیار بالا و درصد Na_2O و CaO در مقایسه با فردوس و خوشاب در حد متوسط است. قابلیت تورم این بنتونیت و جانشینی کاتیونی آن بسیار پایین است و به گروه بنتونیت های سدیم - کلسیم دار تعلق دارد. از آنجا که تشخیص نوع بنتونیت سدیم دار از کلسیم دار با پراش پرتو ایکس (XRD) میسر نیست، مقایسه میزان Na_2O در این بنتونیت و موقعیت زاویه اولین پراش (Peak XRD) مونته موریلونیت ها این امکان را فراهم می آورد که بتوان به طور نسبی مونته موریلونیت های سدیم دار را از نوع کلسیم دار تشخیص داد. لذا اگر زاویه 2θ اولین پراش مونته موریلونیت ها بیشتر از 7.3° درجه و مقدار Na_2O بیش از ۲ درصد باشد، مونته موریلونیت از نوع سدیم دار ولی اگر زاویه 2θ کمتر از 7° درجه و میزان Na_2O کمتر از ۱.۵ درصد باشد از نوع کلسیم دار است. روی بنتونیت های کاشمر، فردوس و گناباد فعال سازی نیز صورت گرفت. نتیجه این پژوهش نشان داد که فقط بنتونیت خوشاب (کاشمر) قابلیت فعال شدن داشته و در فرایند تصفیه روغن با نمونه های وارداتی از کشور چین و ترکیه قابل مقایسه است.

واژه های کلیدی: بنتونیت، مونته موریلونیت، فعال سازی و خراسان

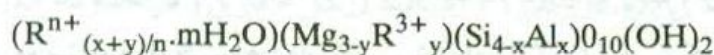
مقدمه

اصطلاح بتونیت اولین بار در سال ۱۸۹۸ از سوی دانشمندی به نام نایت (Knight) در توصیف کانی‌های رسی تشکیل دهنده شیل‌های بتون واقع در ایالت وایومینگ استفاده شد [۱]. در ایران بتونیت را با عناوین خاک رنگبر، گل سرشور، خاک شیر، رس صابونی، خاک پاک کننده و نیز خاک رس مونت موریلونیت دار می‌شناسند. بتونیت‌ها اصولاً به یکی از دو روش زیر تشکیل می‌شوند: (۱) هنگام ته‌نشینی خاکستر آتشفشانی انفجاری در دریاچه‌های قلیایی درون قاره‌ای و محیط‌های دریایی و بر اثر واکنش با آب و (۲) از دگرسانی توف، پرلیت، ابسیدین و سایر سنگهای آذرین.

مهمترین کانی بتونیت‌ها از گروه اسمکتیت است. واژه اسمکتیت از کلمه اسمکتوس به معنی صابون مشتق شده است. کانی‌های گروه اسمکتیت به دو سری دو هشت وجهی و سه هشت وجهی تقسیم می‌شوند [۲]. دسته دو هشت وجهی شامل: مونت موریلونیت، بدلیت، نانترونیت، اسمکتیت وانادیم دار و اسمکتیت کرم دار و سری سه هشت وجهی شامل: ساپونیت، هکتوریت، اسمکتیت کبالت دار، اسمکتیت منگنز دار و اسمکتیت نیکل دار است. فرمول دسته دو هشت وجهی به صورت



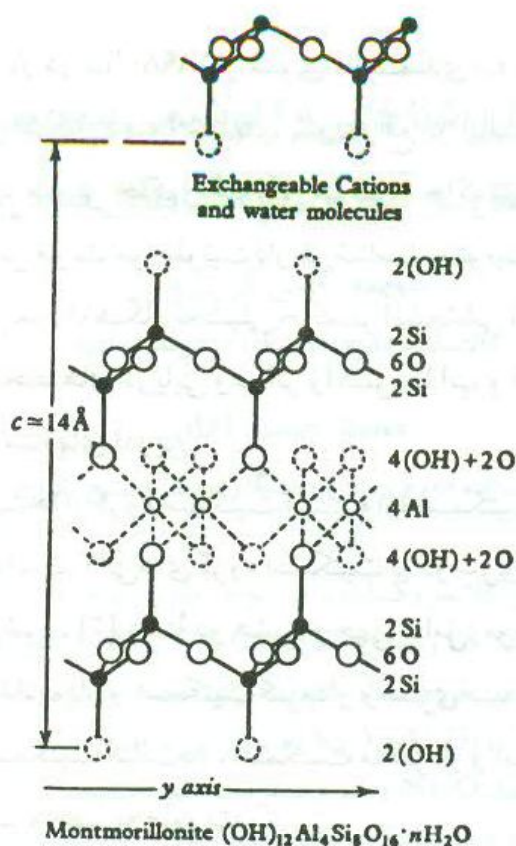
و فرمول سری سه هشت وجهی به صورت



است که در آنها R^+ کاتیون بین لایه‌ای و mH_2O آب بین لایه‌ای است. در موقعیت چهار وجهی Si با Al و گاهی با Fe جانشین می‌شود.

در موقعیت همدارایی هشت وجهی، Fe^{3+} به جای Al و Fe^{2+} به جای Mg و سایر کاتیونها می‌نشینند. در هر واحد شبکه دو صفحه متشکل از چهار وجهی‌ها و یک صفحه متشکل از هشت وجهی‌ها یافت می‌شوند (شکل ۱).

در سری سه هشت وجهی فضای مختصات [همارانی] هشت وجهی را کاتیون‌های سه ظرفیتی اشغال می‌کنند، در صورتی که در گروه دو هشت وجهی تمامی فضای همارانی

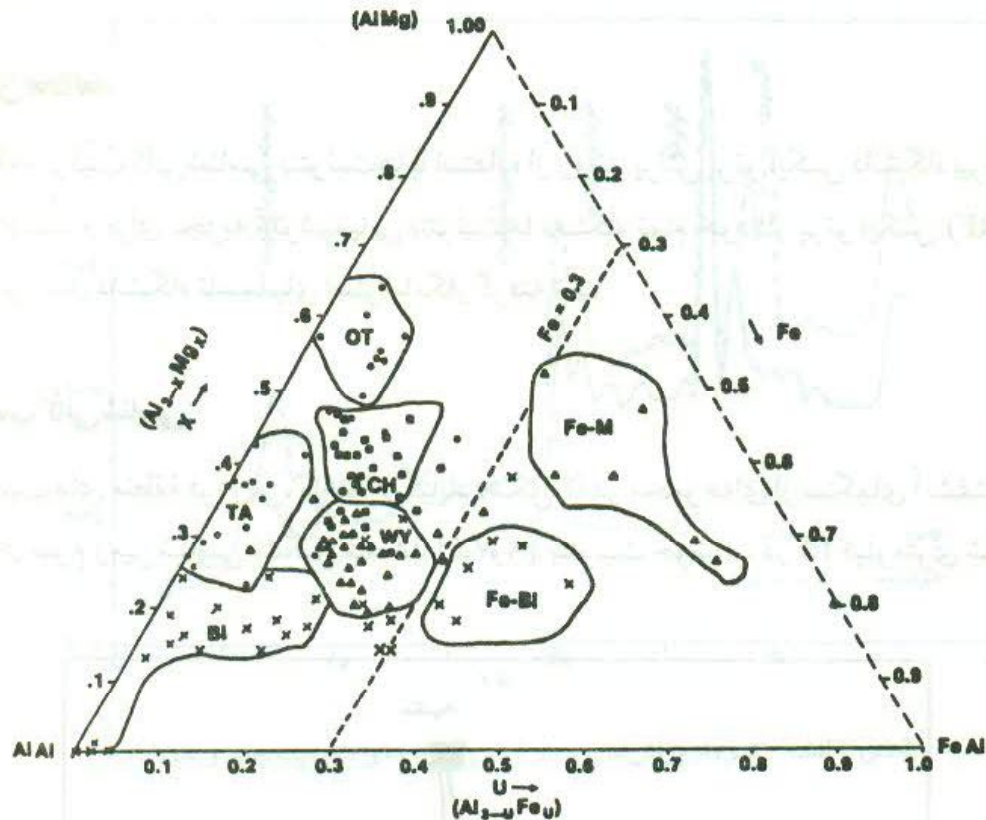


شکل ۱ نمایش ساختار مونت موریلونیت.

هشت وجهی در اشغال کاتیون‌های دو ظرفیتی است. بنتونیت‌ها براساس میزان Al ، Mg و Fe به انواع وایومینگ، تاتاتایلا، چتو، اوتای، بدلیت، بدلیت آهن‌دار و مونت‌موریلونیت آهن‌دار تقسیم شده‌اند [۳ و ۴]. در شکل ۲ چگونگی ترکیب شیمیایی هر یک از آنها ترسیم شده است.

مصارف صنعتی بنتونیت‌ها

بنتونیت‌ها دارای مصارف صنعتی بسیار متنوع و گسترده‌ای هستند. ترکیب شیمیایی و کاتیون‌های بین لایه‌ای مونت موریلونیت‌ها نوع مصرف بنتونیت را تعیین می‌کند. بنتونیت‌های سدیم‌دار دارای قابلیت تورم زیادی هستند و بیشتر آنها در آب به صورت ژله در می‌آیند. مصرف عمده این نوع بنتونیت‌ها در گل حفاری و ریخته‌گری است. از مجموعه



شکل ۲ نمودار ترکیب شیمیایی انواع بنتونیت‌ها، بنتونیت وایومینگ (WY)، بنتونیت چتو (CH)، بنتونیت‌اوتای (OT)، تاتاتایلا (TA)، بدلیت (Bi)، بدلیت آهن‌دار (Fe-Bi)، مونت‌موریلونیت آهن (Fe-M) [۳].

کل بنتونیت تولیدی دنیا، در حدود ۳۷ درصد در گل حفاری و در حدود ۱۱ درصد در صنعتی ریخته‌گری به مصرف می‌رسد. بنتونیتی که در صنعت ریخته‌گری استفاده می‌شود باید دارای خاصیت چسبندگی نسبتاً خوبی باشد. بنتونیت‌های کلسیم‌دار دارای قابلیت تورم کم و در شرایط خاصی قابلیت جانشینی کاتیونی در آنها زیاد است. از این نوع بنتونیت‌ها در تصفیه نفت و رنگبری (در صنایع روغن‌های گیاهی و آب میوه) و غیره استفاده می‌شود. بنابراین، از بنتونیت‌ها در مصارف کشاورزی (عایق‌بندی سدهای خاکی، کانال‌های انتقال آب، ذخیره سازی آب در مناطق خشک، سموم دفع آفات گیاهی و بالاخره خوراک دام)، در صنایع سرامیک، صابون‌سازی، چرم‌سازی، تمیزکننده‌ها، کاغذ‌سازی، صنایع دارویی، تهیه گندوله مواد معدنی، بعنوان کاتالیزور در صنایع شیمیایی، جذب مواد رادیواکتیو، کنترل آتش

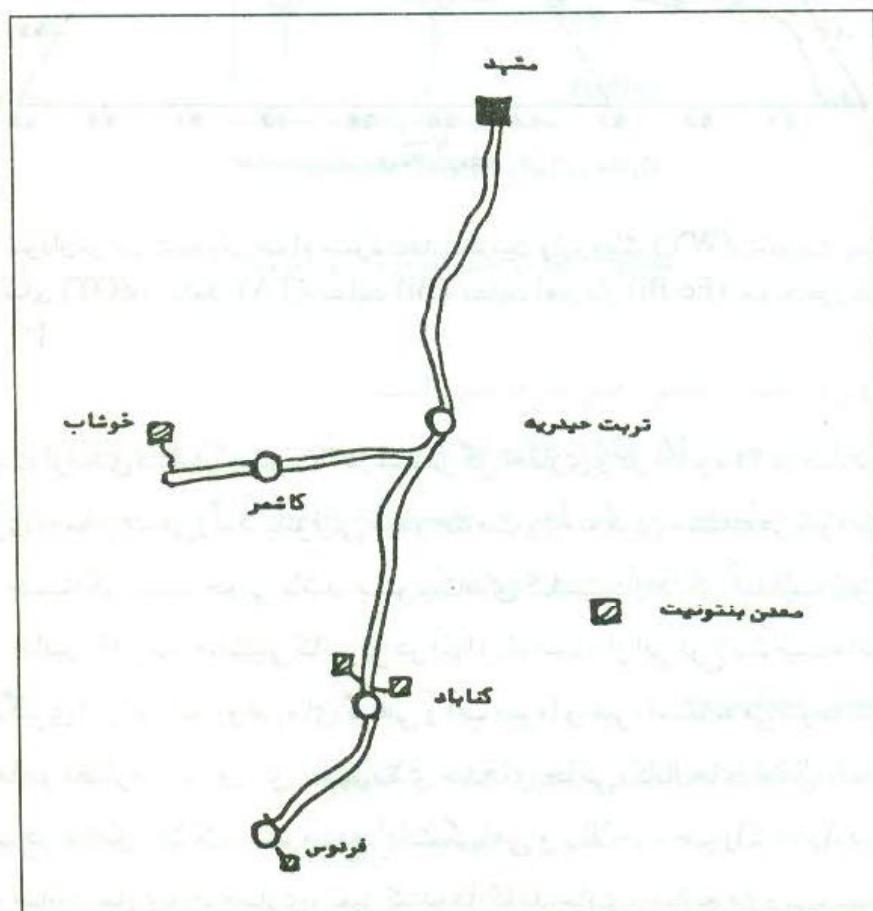
سوزی، و سیمان سفید استفاده می شود.

روش مطالعه

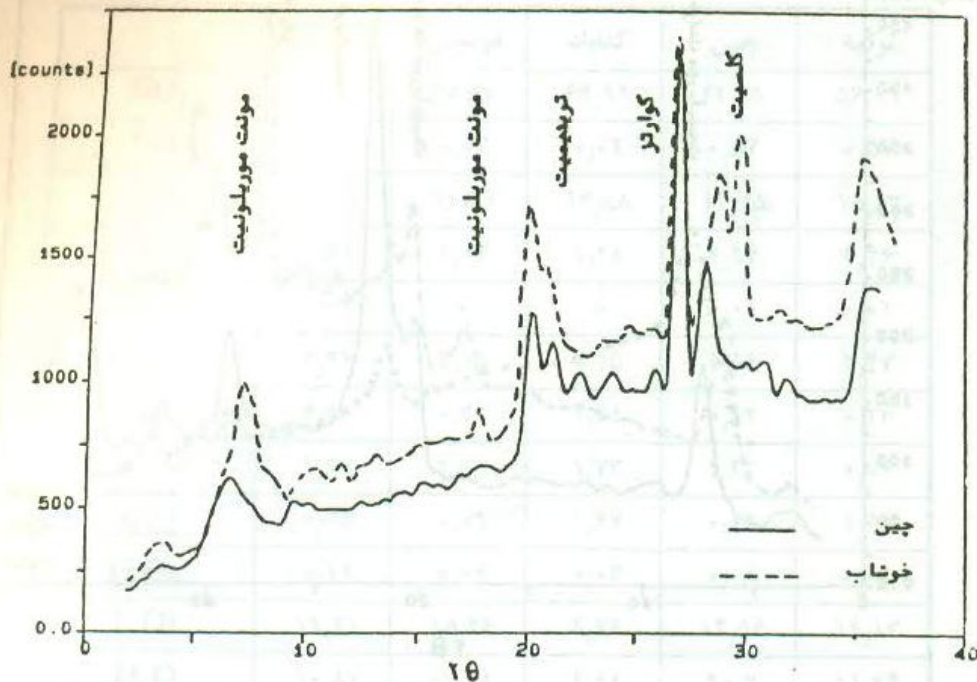
مطالعه ترکیب کانی شناسی بنتونیت ها با استفاده از روش پراش پرتو ایکس دانشگاه بیرجند انجام شد، و برای تجزیه ژئوشیمیایی بنتونیت ها دستگاه تمام خودکار پرتو ایکس (XRF) فلوئورسان دانشگاه تاسمانیای استرالیا بکار گرفته شد.

ترکیب کانی شناسی

بنتونیت های منطقه فردوس، کاشمر و گناباد (شکل ۳) در مجموعه ای از سنگهای آتشفشانی دوران سوم زمین شناسی تشکیل شده اند [۸، ۷، ۶]. بنتونیت خوشاب در ۲۵ کیلومتری شمال



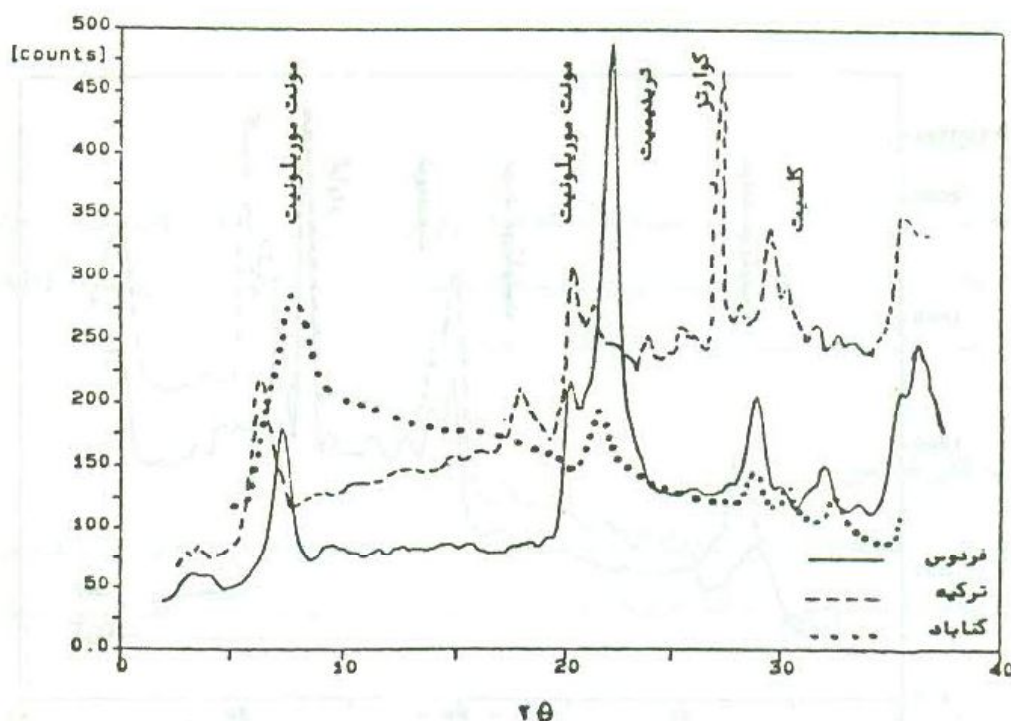
شکل ۳ موقعیت معدن بنتونیت کاشمر، فردوس و گناباد.



شکل ۴ الف نمودار پراش‌های پرتو ایکس نمونه‌های بتونیت چین و خوشاب.

غرب کاشمر واقع شده، بتونیت‌های گناباد در دو منطقه شمال شرق (حاجی آباد) و در شمال غرب (کوه لاخ زرد و چاه سد) یافت می‌شوند، و بتونیت فردوس در ۵۰ کیلومتری جنوب شرق فردوس در منطقه حسامیه قرار دارد.

بتونیت‌های خوشاب کاشمر حاوی مونت موریلونیت، کوارتز و کلسیت‌اند (جدول ۱، شکل ۴-الف). دو پراش مهم این مونت موریلونیت بین $6/5^\circ$ تا $7/13^\circ$ و $19/8^\circ$ درجه قرار می‌گیرند. بتونیت فردوس حاوی مونت موریلونیت و تریدیمیت است و دو پراش مهم آن در زوایای $7/4^\circ$ و $19/8^\circ$ درجه قرار دارند (جدول ۱، شکل ۴-ب). بتونیت‌های گناباد حاوی مونت موریلونیت، تریدیمیت، کریستوبالیت و مقدار اندکی کلسیت است. دو پراش مهم مونت موریلونیت آن در زوایای $6/35^\circ$ و $20/27^\circ$ درجه قرار دارند (جدول ۱، شکل ۴-الف). بتونیت ترکیه حاوی مونت موریلونیت کوارتز و مقدار کمی کلسیت است. دو پراش مهم مونت موریلونیت آن در زوایای $6/01^\circ$ و $17/85^\circ$ درجه واقع شده‌اند (جدول ۱، شکل ۴-ب).



شکل ۴ ب نمودار پراش‌های پرتو ایکس نمونه بنتونیت‌های فردوس، ترکیه و گناباد.

جدول ۱ زاویه 2θ پراش‌های مهم (XRD) بنتونیت‌های جنوب خراسان، ترکیه و چین.

فردوس	کاشمر (خوشاب)	گناباد	ترکیه	چین
۷٫۴	۷٫۱۳	۷٫۲۳	۶٫۰۱	۶٫۳۶
۱۹٫۸۷	۱۹٫۷۵	۱۹٫۷۷	۱۷٫۸	۲۰٫۲۷
۲۱٫۸۴	۲۰٫۱۵	۲۱٫۸۷	۲۰٫۰۴۵	۲۱٫۰۹
۲۲٫۰۷	۲۶٫۶۵	۲۳٫۶۳	۲۶٫۸۷۵	۲۶٫۹
۲۸٫۵۶	۲۸٫۶۸	۲۶٫۸۶	۲۹٫۱۳	۲۸٫۲۳
۳۱٫۷۹	۲۹٫۴۴	۲۷٫۷۳		۳۰٫۶۹
۳۵٫۱۰	۳۴٫۹۵	۲۸٫۳۸		۳۵٫۲
		۳۴٫۹۰		
		۳۶٫۰۹		

ژئوشیمی بنتونیت‌ها

تجزیه شیمیائی عناصر تشکیل دهنده بنتونیت‌های کاشمر، گناباد، فردوس، ترکیه و چین در

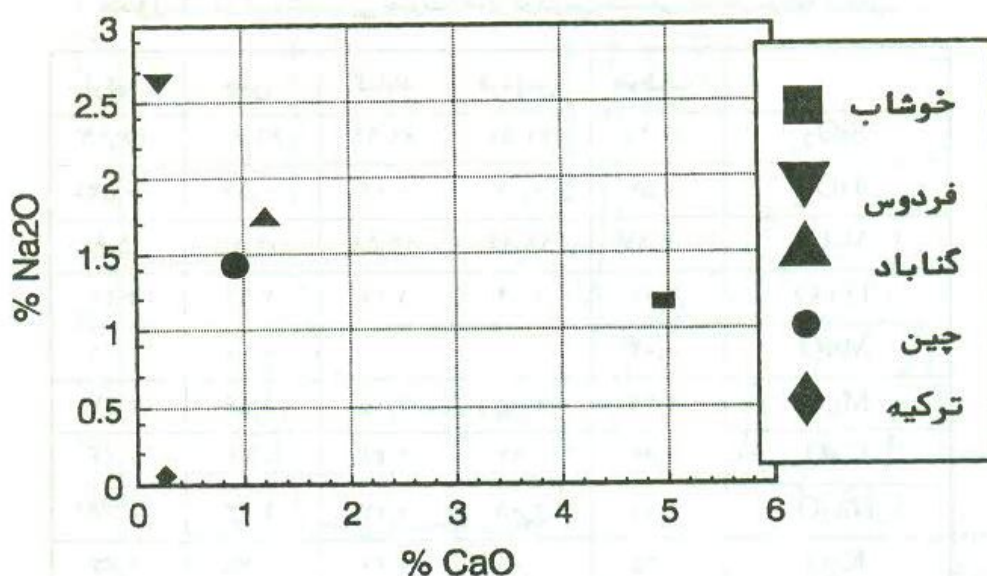
جدول ۲ ترکیب شیمیایی بتونیت‌های فردوس، کاشمر، گناباد، ترکیه و چین.

ترکیه	چین	گناباد	فردوس	خوشاب	
۵۶٫۱۹	۶۲٫۸۱	۶۹٫۹۹	۶۷٫۵۷	۵۲٫۴۷	SiO ₂
۰٫۵۷	۰٫۵۷	۰٫۰۲	۰٫۰۲	۰٫۵۶	TiO ₂
۱۵٫۶۷	۱۴٫۷۵	۱۳٫۵۸	۱۱٫۱۷	۱۴٫۹۷	Al ₂ O ₃
۴٫۴۶	۲٫۹۴	۱٫۲۸	۱٫۰۴	۲٫۷۱	TFeO
۰٫۰۱	۰٫۰۱	۰	۰	۰٫۰۳	MnO
۲٫۴۷	۱٫۵۶	۱٫۱۵	۲٫۰۵	۲٫۴۶	MgO
۰٫۲۶	۰٫۹۲	۱٫۲۱	۰٫۲۳	۴٫۹۶	CaO
۰٫۰۶	۱٫۴۳	۱٫۷۳	۲٫۶۵	۱٫۱۷	Na ₂ O
۱٫۳۴	۰٫۷۶	۱٫۴۷	۰٫۰۹	۰٫۳۵	K ₂ O
۰٫۰۹	۰٫۰۸	۰٫۰۶	۰٫۰۴	۰٫۱۱	P ₂ O ₅
۱۹٫۱۳	۱۴٫۵۶	۹٫۷۶	۱۵٫۲۶	۱۹٫۴۱	L.OI
۱۱٫۲۴	۹۰٫۷	۴٫۹۸	۱۰٫۲۲	۱۰٫۸۷	H ₂ O
۹۹٫۲۵	۱۰۰٫۳۹	۱۰۰٫۲۵	۱۰۰٫۱۲	۱۰۰٫۲	جمع

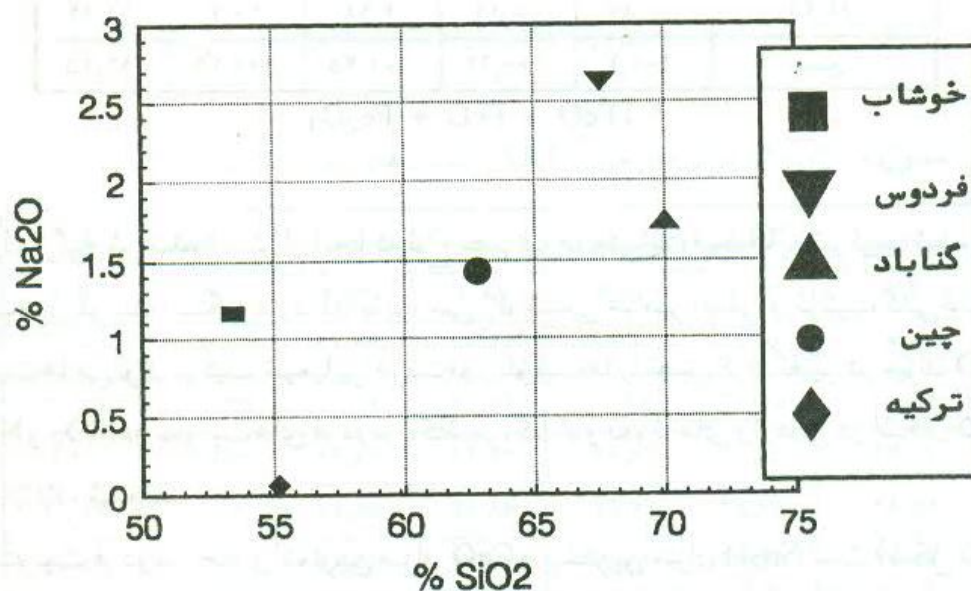
$$* \text{TFeO} = \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$$

جدول ۲ گزارش شده است. از آنجا که نوع مصرف صنعتی بتونیت‌ها به ترکیب شیمیایی مونت‌موریلونیت بستگی دارد. لذا با بررسی ژئوشیمی عناصر اصلی و ترکیب کانی‌شناسی بتونیت‌ها می‌توان ترکیب شیمیایی مونت‌موریلونیت‌ها را تعیین کرد. تغییر در میزان CaO، Na₂O و SiO₂ در بتونیت‌های فردوس، کاشمر، گناباد و نمونه‌های وارداتی در اشکال ۵، ۶ و ۷ نشان داده شده‌اند.

بتونیت فردوس حاوی کمترین میزان CaO و بیشترین میزان Na₂O است (شکل ۵). از آن‌جا که این بتونیت فقط دارای مونت‌موریلونیت و تریدیمت است، لذا مونت‌موریلونیت آن از نوع سدیم‌دار است (شکل ۸). بالا بودن میزان SiO₂ در بتونیت فردوس حاکی از بالا بودن میزان تریدیمت در آن است (شکل ۶). بتونیت خوشاب (کاشمر) در مقایسه با بتونیت فردوس دارای CaO بیشتر و Na₂O کمتری است (شکل ۵). بخشی از CaO موجود در بتونیت خوشاب مربوط به کانی کلسیت است. کانی مونت‌موریلونیت در بتونیت خوشاب به دلیل بالا بودن درصد CaO و نیز حضور کلسیت بعنوان پاراژنز، از نوع کلسیم‌دار

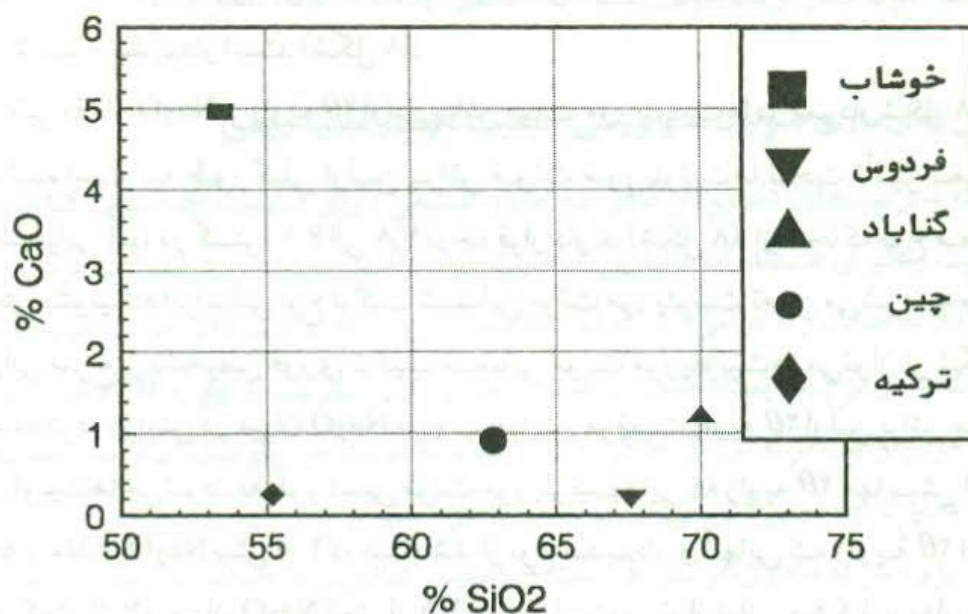


شکل ۵ تغییرات CaO و Na_2O در نمونه بنتونیت‌های جنوب خراسان، ترکیه و چین.



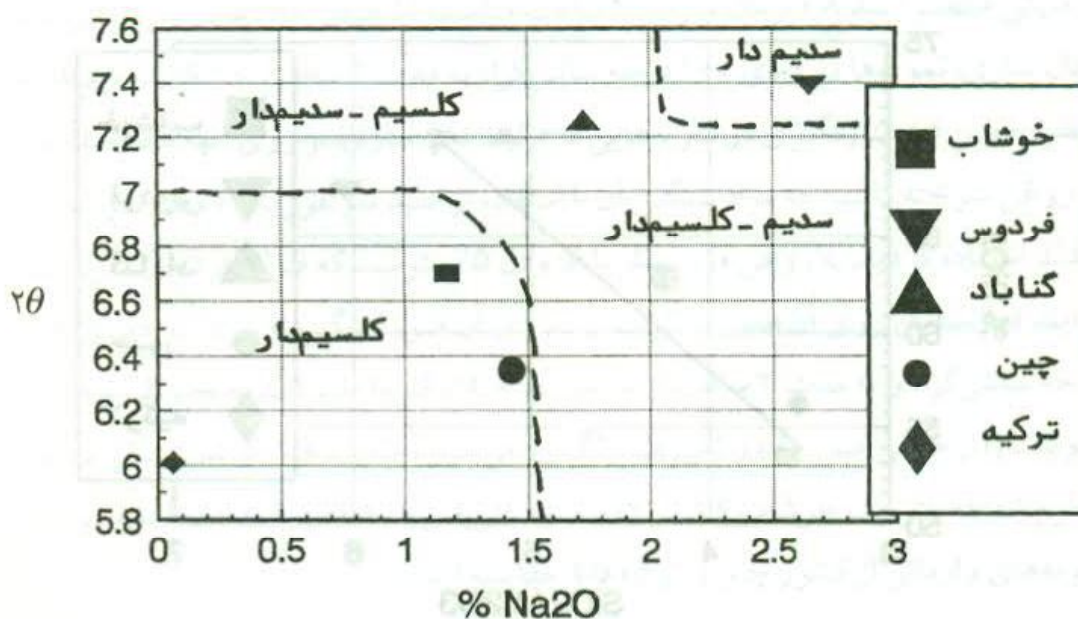
شکل ۶ تغییرات SiO_2 و Na_2O در نمونه بنتونیت‌های جنوب خراسان، ترکیه و چین.

است (شکل ۸). بنتونیت خوشاب کاشمر دارای حداقل SiO_2 است (شکل ۶) زیرا میزان ناخالصی کوارتز در آن بسیار کم است. بنتونیت گناباد در مقایسه با فردوس از درصد Na_2O کمتر و در مقایسه با خوشاب از درصد CaO کمتری برخوردار است (شکل ۵)، اما در



شکل ۷ تغییرات CaO و SiO_2 در نمونه بتونیت‌های جنوب خراسان، ترکیه و چین.

مقایسه با نمونه‌های چین و ترکیه درصد CaO و Na_2O آن بیشتر است (شکل ۵). بیشترین درصد SiO_2 در بتونیت گناباد یافت می‌شود (شکل ۶)، بنابراین کریستوبالیت و تریدیمت به

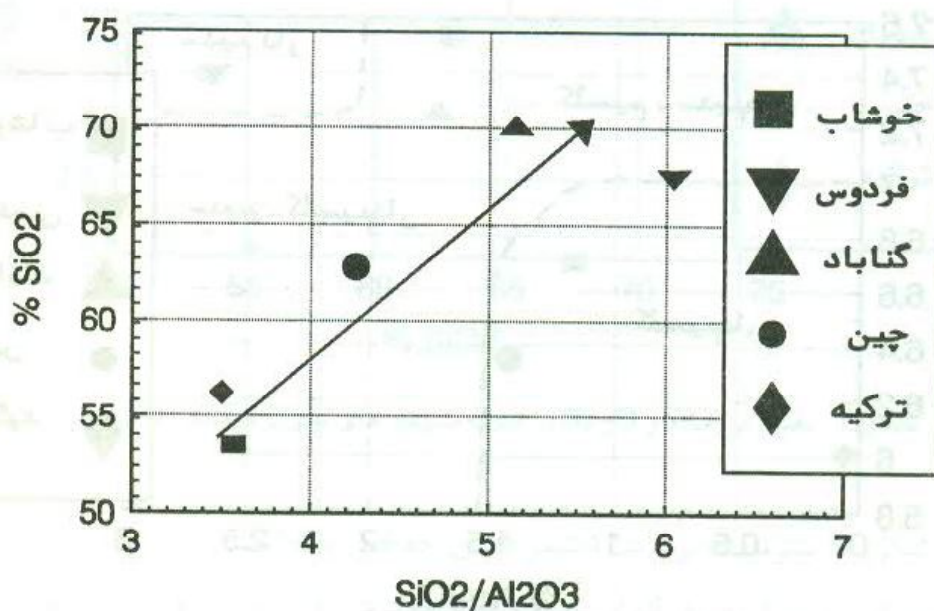


شکل ۸ بررسی رابطه بین زاویه 2θ اولین پراش مونت موریلونیت با درصد Na_2O در نمونه بتونیت‌های جنوب خراسان، ترکیه و چین.

صورت ناخالصی در این بنتونیت فراوان است. کانی مونت موریلونیت در بنتونیت گناباد از نوع کلسیم - سدیم‌دار است. (شکل ۸).

تأثیر مقدار Na_2O بر زاویه 2θ اولین پراش مونت موریلونیت‌ها در نمودار شکل ۸ نشان داده شده است. به طور کلی اولین پراش مونت موریلونیت‌ها تحت تأثیر تغییرات ژئوشیمیایی آنها در گستره 6.1 الی 7.8 درجه قرار دارند (شکل ۸). از آنجا که نوع مصرف صنعتی بنتونیت‌ها براساس نوع ترکیب شیمیایی مونت موریلونیت تعیین می‌شود، به منظور ارزیابی سریع و تشخیص فوری ترکیب شیمیایی مونت موریلونیت‌ها می‌توان از شکل ۸ استفاده کرد. افزایش در میزان Na_2O موجب افزایش موقعیت زاویه 2θ اولین پراش مونت موریلونیت‌ها می‌شود. به طور نسبی مونت موریلونیت‌هایی که زاویه 2θ آنها بیش از 7.3 درجه و مقدار Na_2O بیش از 2 درصد باشد از نوع سدیم‌دار و آنهایی که زاویه 2θ اولین پراش کمتر از 7 و میزان Na_2O کمتر از 1.5 درصد است می‌تواند از نوع کلسیم‌دار باشد (شکل ۸).

به منظور تعیین میزان ناخالصی سیلیس (به صورت کوارتز، تری‌دیمیت و یا کریستوبالیت) در بنتونیت‌های مورد مطالعه از نسبت $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ و درصد SiO_2 استفاده شده است (شکل ۹). بنتونیت فردوس و گناباد دارای بیشترین میزان ناخالصی SiO_2 آزاد و



شکل ۹ تغییرات SiO_2 به نسبت $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ در نمونه بنتونیت‌های جنوب خراسان، ترکیه و چین.

بتونیت خوشاب و ترکیه دارای کمترین ناخالصی SiO_2 آزادند (شکل ۹).

مراحل فعال سازی بتونیت‌ها و بررسی خاصیت آنها در تصفیه روغن

اگر چه بتونیت‌های کلسیم‌دار گاهی به طور طبیعی دارای قابلیت جانشینی کاتیونی و خاصیت رنگبری هستند، اما غالباً این خاصیت باید در آنها تقویت شود. بتونیت فردوس در آب کاملاً به حالت ژله در می‌آید، که این خاصیت مربوط به ترکیب کانی مونت موریلونیت آن است که از نوع سدیم‌دار است. ترکیب شیمیایی کانی بتونیت و زاویه 2θ اولین پراش مونت موریلونیت فردوس نیز حاکی از این است که مونت موریلونیت آن از نوع سدیم‌دار بوده و قابلیت جانشینی کاتیونی در آن بسیار ناچیز است.

در این پژوهش به منظور افزایش قابلیت جانشینی کاتیونی و خاصیت رنگبری مونت موریلونیت از اسیدکلریدریک رقیق استفاده شده است. اسیدکلریدریک موجب جانشینی H^+ به جای Ca^{+2} و حل شدن Al ، Mg و Fe ، افزایش تخلخل، افزایش سطح مفید، و در صورت وجود کلسیت موجب حل شدن و کاهش آن در نمونه می‌شود. برای تعیین غلظت مناسب اسید، زمان، و دمای مناسب، نمونه‌ها در اسیدکلریدریک ۱، ۰/۸، ۰/۶، ۰/۴ و ۰/۲ نرمال و در دمای ۸۰ تا ۹۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۲، ۴ و ۶ ساعت قرار داده شدند. در این آزمایش غلظت اسید ۰/۸ نرمال و زمان ۴ ساعت مناسب تشخیص داده شد. پس از فرایند فعال سازی، نمونه‌ها در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت خشکانیده شدند. به منظور تعیین کیفیت رنگبری در نمونه‌هایی که فرایند فعال سازی، بر روی آنها انجام شده بود از روغن سوخته ماشین که مواد سنگین آن با استفاده از اسید سولفوریک غلیظ رسوب داده شدند استفاده گردید. به روغن مورد نظر با افزودن ۵٪ بتونیت که فرایند فعال سازی که فرایند فعال سازی روی آن صورت گرفته بود، روی آن صورت گرفته بود، در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۲ ساعت و در شرایط خلاء گرما داده شد. مخلوط روغن و بتونیت را از صافی عبور داده و تغییرات رنگ روغن مورد مقایسه قرار گرفت. بدین ترتیب معلوم شد که بتونیت خوشاب کاشمر که با اسید کلریدریک ۰/۸ نرمال فعال شده بود با نمونه‌های وارداتی از کشور چین و ترکیه قابل مقایسه است.

بحث و برداشت

نتیجه پژوهش بر روی بنتونیت‌های فردوس، کاشمر، گناباد نشان داد که بنتونیت خوشاب کاشمر از نوع کلسیم‌دار بوده و قابلیت فعال شدن داشته و با نمونه‌های وارداتی از چین و ترکیه قابل مقایسه است. بنتونیت فردوس از نوع سدیم‌دار و قابلیت تورم و چسبندگی آن زیاد است و در صنعت حفاری و ریخته‌گیری کاربرد دارد. بنتونیت‌های گناباد از نوع سدیم - کلسیم‌دار هستند و قابلیت فعال شدن را ندارند.

مراجع

1. Grim, R. E. (1963) *Clay Mineralogy*, 2nd edition, McGraw Hill Co, New York, 569P.
2. Longstaffe, F. J. (1981) Short course in clays and resource geologist, *Min. Asso. of Canada*, P-60.
3. Guven, N. (1988) Smectite: Reviews in Mineralogy, V. 19, *Min. Soc. of America*, P.497-559.
4. Newman, A. C. D. (1987) *Chemistry of Clay minerals*: Longman Scientific and Technical, 489P.
5. Driscoll, O. Mike, (1988) *Bentonite*, Overcapacity in need of markets, industrial Minerals, P.43-63.
۶. رام، علی، ۱۳۶۹، بنتونیت و کاربرد در صنایع، پایان‌نامه دوره کارشناسی.
۷. خوشدست، مهدی، و بخشی‌زائی، محمد، ۱۳۶۹، پرلیت و بنتونیت ناحیه گناباد، پایان‌نامه دوره کارشناسی.
۸. کریم‌پور، محمدحسن، آدابی، محمدحسین، ۱۳۷۱، طرح پژوهشی ارزشیابی معادن فلزی و غیر فلزی استان خراسان.