

## هیدروژئوشیمی عناصر نادر خاکی در چشمه های گرمابی و سرد آتشفشان تفتان

عطا شاکری

عضو هیئت علمی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه خوارزمی

سید کاظم قریشی نیا

کارشناسی ارشد زمین شناسی اقتصادی، دانشگاه خوارزمی

بهزاد مهرابی

عضو هیئت علمی، دانشکده علوم، دانشگاه خوارزمی

تاریخ پذیرش: ۹۳/۸/۱۹

تاریخ دریافت: ۹۲/۱۲/۲۲

Shakeri1353@gmail.com

### چکیده

از کاربردهای مهم مطالعه عناصر نادر خاکی (REE) در سیستم های زمین گرمایی، بررسی فرآیند واکنش آب-سنگ و اکتشاف منابع زمین گرمایی است. بدین منظور، غلظت عناصر نادر خاکی در چشمه ها و سنگ های آتشفشان تفتان اندازه گیری و بر اساس کندریت و توده سنگ نرمالایز شدند. نتایج حاصل از هیدروژئوشیمی نشان داد که نابالغ بودن آب و واکنش آب-سنگ از مهمترین عوامل مؤثر بر شیمی آب چشمه ها هستند. روند کندریت-نرمالایز و بررسی کمپلکس های انتقال دهنده REE ها در چشمه های گرمابی، نشان دهنده تأثیر بالای یون سولفات در سیستم زمین گرمایی آتشفشان تفتان است. بررسی خصوصیات و نسبت های REE ها در چشمه ها و سنگ های آتشفشانی نشان دادند که منشأ اصلی عناصر نادر خاکی در چشمه ها، سنگ های داسیتی-آندزیتی منطقه است. نتایج نمودار سنگ-نرمالایز REE ها و مطالعه مقاطع نازک نشان داد که دگرسانی حاشیه کانی ها، فازهای ثانویه و زمینه سنگ های آتشفشانی، که دارای غلظت بالای عناصر نادر خاکی به جزء یوروپیم هستند باعث افزایش غلظت این عناصر در چشمه ها شده است.

**کلمات کلیدی:** عناصر نادر خاکی، هیدروژئوشیمی، آتشفشان تفتان، چشمه های گرمابی، واکنش آب-سنگ

### مقدمه

در دهه های گذشته، توزیع عناصر نادر خاکی (REE) در مناطق مختلف از جمله در سیالات خارج شده از دودکش های سیاه کف اقیانوس ها (Klinkhamer et al., 1994; Mills and Elderfield, 1995) مناطق گسترش بستر اقیانوس ها (Bau and Dulski, 1999; Schmidt et al., 2007) دودخوان ها (Lewis et al., 1998; Moller et al., 2003) آب های زیرزمینی (Cheung et al., 2009; Biddau et al., 2009) و چشمه های گرمابی (Moller, 2000; Wood, 2006; Sanada et al., 2006) مطالعه شده است. در تمام مناطق نامبرده، فرآیند واکنش آب-سنگ تحت شرایط محدوده دمایی مختلف، فشار کل و فشار بخشی گازهای مختلف رخ داده است (Moller et al., 2004). مطالعه ژئوشیمی عناصر نادر خاکی در چشمه های زمین گرمایی اسید-سولفات و سنگ میزبان آتشفشانی، نتایج مهمی از فرآیند واکنش آب-سنگ و کانی سازی احتمالی در سیستم های زمین گرمایی فراهم می کند (Kikawada et al., 2001).

از این رو یکی از استفاده های مهم عناصر نادر خاکی در سیستم های زمین گرمایی، مطالعه فرآیند واکنش سیالات گرمابی با سنگ میزبان آن ها است (Bau et al., 1998). تفاوت های جزئی در ژئوشیمی و تفکیک عناصر نادر خاکی نیز برای تفسیر فرآیندهای زمین شناختی و ژئوشیمی سیالات زمین گرمایی استفاده می شود (Gammons et al., 2005). بنابراین مناطق زمین گرمایی به دلیل ویژگی های منحصر بفرد از قبیل وجود مخزن حرارتی، سنگ میزبان مناسب و چشمه های گرم با شوری بالا بستر مناسبی برای مطالعه ژئوشیمی عناصر نادر خاکی هستند (Serrano et al., 2000; Shannon et al., 2001; Wood, 2006).

در این پژوهش به منظور تأثیر واحدهای سنگی آتشفشان تفتان بر ترکیب آب چشمه ها (فرآیند واکنش آب-سنگ) از خصوصیات عناصر نادر خاکی استفاده شده است. آتشفشان تفتان به دلیل داشتن چشمه های سرد معدنی و

گرمابی با pH کمتر از ۲ تا ۷، هدایت الکتریکی ۴۳۰ تا ۳۳۴۸۵  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ، دمای سطحی حداکثر تا ۵۶ درجه سانتیگراد و سنگ بستر داسیتی-آندزیتی برای مطالعه عناصر نادر خاکی حائز اهمیت است.

هدف از مطالعه عناصر نادر خاکی در این پژوهش تعیین منشأ این عناصر در چشمه های گرمابی و معمولی، بررسی فرآیندهای تفکیک عناصر نادر خاکی به منظور ارزیابی فرآیند واکنش آب-سنگ و بررسی فرآیند انتقال و کمپلکسی شدن عناصر نادر خاکی در چشمه های گرمابی و سرد آتشفشان تفتان است.

### مواد و روش ها

در این پژوهش نمونه برداری از ۵ چشمه (شامل ۲ چشمه گرمابی تفتان (TTS) و سنگان (STS) و ۳ چشمه سرد اسیدی پایلک (APS)، معمولی تفتان (FTS) و معمولی پایلک (PF)) و ۱۲ نمونه سنگی از دامنه آتشفشان تفتان انجام گرفت. پارامترهای pH، Eh، TDS، EC با استفاده از دستگاه مولتی پارامتر HACK در محل نمونه برداری از چشمه ها اندازه گیری شدند. نمونه های آب درون بطری های پلی اتیلن ۱۰۰ میلی لیتری ذخیره و نگهداری شدند. به منظور آنالیز کاتیون ها، عناصر اصلی و عناصر نادر خاکی (REE)، نمونه ها آماده سازی و با اسید نیتریک یکصدم مولار ( $\text{HNO}_3$ ) 0.01M اسیدی شدند. سپس نمونه های آب همراه با نمونه های پودر سنگ آماده سازی شده، برای انجام آنالیز به روش ICP-OES و ICP-MS به آزمایشگاه LabWest استرالیا و Acme کانادا ارسال شدند.

### زمین شناسی

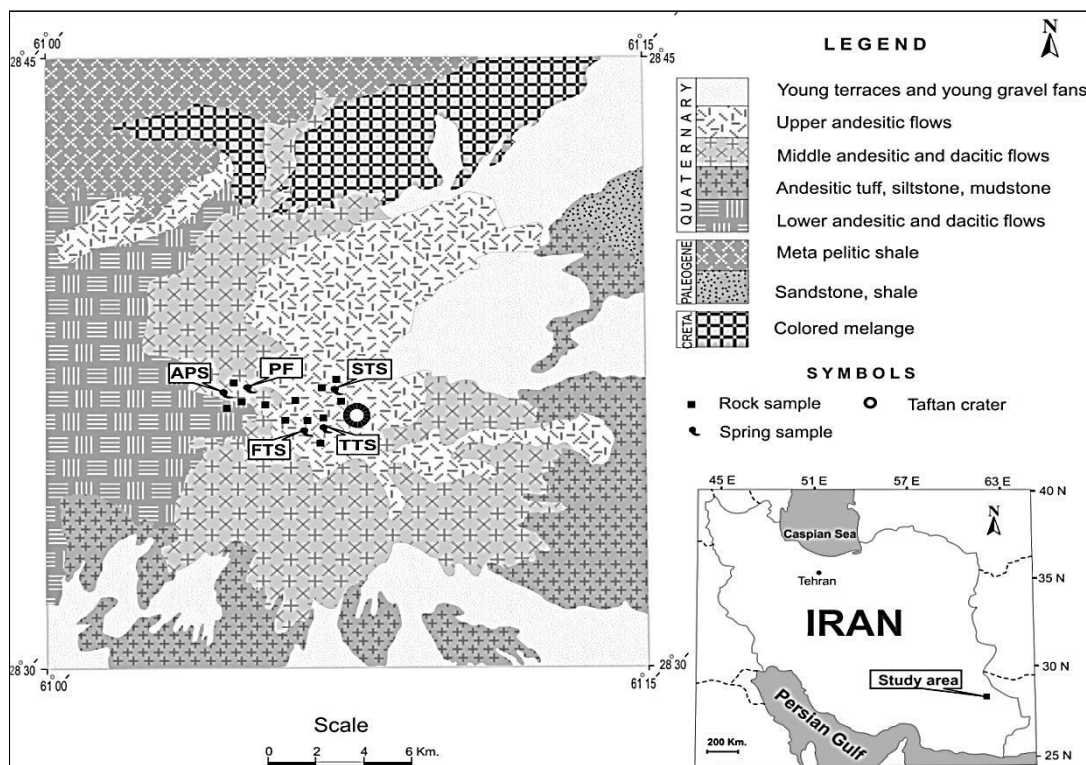
کوه آتشفشان تفتان در ۴۵ کیلومتری شمال-شمال غرب شهر خاش و در زون ساختاری نهبندان-خاش باعرض جغرافیایی ۲۸ درجه و ۳۲ دقیقه تا ۲۸ درجه و ۳۱ دقیقه و طول جغرافیایی ۶۱ درجه و ۵ دقیقه تا ۶۱ درجه و ۱۳ دقیقه قرار دارد. ارتفاع آن از سطح دریا ۴۰۵۰ متر و نسبت به زمینهای

## نتایج و بحث

## هیدروشیمی و هیدروژئوشیمی چشمه‌ها

نتایج تجزیه یون‌های اصلی، سزیم، روبیدیم، لیتیم و آلومینیم نمونه‌های آب چشمه‌های گرمابی و سرد محدوده آتشفشان تفتان در جدول ۱ ارائه شده است. با توجه به (جدول ۱)، چشمه گرمابی سنگان دارای بیشترین دما ( $T = 57^{\circ}\text{C}$ ) و چشمه سرد اسیدی پایلک دارای کمترین دمای اندازه‌گیری شده ( $T = 12^{\circ}\text{C}$ ) هستند. محدوده pH چشمه‌ها نیز از ۱/۲ تا ۶/۹ متغیر است، بطوری که چشمه‌های گرمابی تفتان و سنگان خیلی اسیدی (۱/۲ تا ۱/۱ pH) و چشمه‌های سرد اسیدی پایلک، معمولی پایلک و معمولی تفتان، اسیدی (= تا کمی اسیدی (۳/۸ تا ۶/۹ pH) هستند. بیشترین و کمترین مقدار کل جامدات محلول (TDS) چشمه‌ها به ترتیب ۲۲۰۷۴ و ۳۳۰ میلی گرم بر لیتر مربوط به چشمه‌های گرمابی سنگان و سرد پایلک است.

اطراف ۲۰۰۰ متر است (شکل ۱). کمان آتشفشانی کلسیمی-قلیایی بزمان، تفتان و سلطان بوسیله فرورانش پوسته اقیانوسی عمان به زیر بلوک لوت و هلمند در طول حاشیه جنوبی زون مکران تشکیل شده است. بدنه اصلی این آتشفشان را ذرات پیروکلاستیک و جریان‌های داسیتی و آندزیتی شدیداً دگرسان‌شده تشکیل داده‌اند که بر روی واحدهای آهکی، فلیش و سنگ‌های آذرین به سن کرتاسه و ائوسن قرار گرفته‌اند (Ghazban, 2004). از نظر کانی‌شناسی، کانی‌های تشکیل دهنده اصلی شامل پلاژیوکلاز، هورنبلند، بیوتیت، کوارتز و پیروکسن است (بومری و همکاران، ۱۳۸۳). بومری و همکاران در سال ۱۳۸۳ به این نتیجه رسیدند که سنگ‌های آتشفشانی تفتان نسبت به کندریت‌ها و گوشته اولیه بشدت از عناصر REE و K, Rb, Th, Sr ها غنی شده‌اند. و بیان کردند که این آتشفشان احتمالاً در یک ساختار تکتونیک فعال حاشیه قاره‌ای از گوشته غنی شده و با مشارکت مواد پوسته‌ای تکامل یافته است.

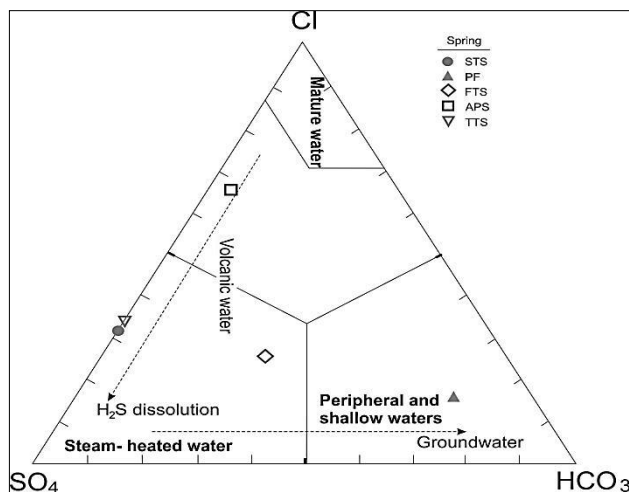


شکل ۱. نقشه زمین شناسی آتشفشان تفتان و موقعیت نمونه‌های آب چشمه‌ها و سنگ‌ها

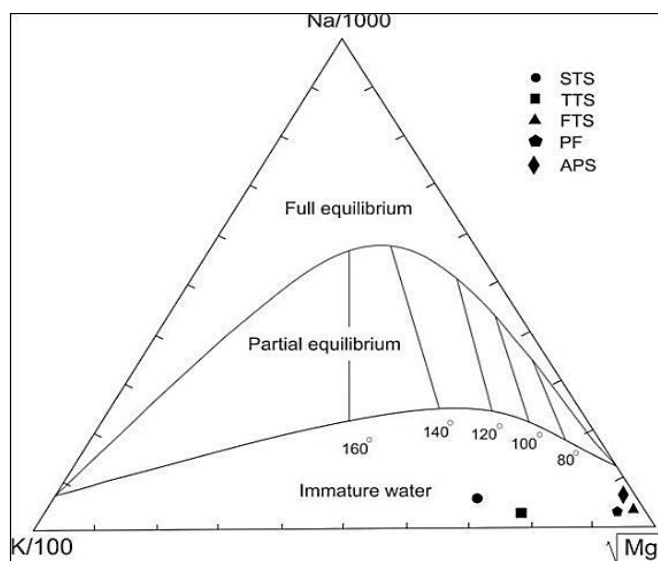
جدول ۱. نتایج تجزیه عناصر اصلی و جزئی انتخابی چشمه‌های دامنه آتشفشان تفتان

	PH	T °C	EC μs/cm	TDS mg/l	K mg/l	Na mg/l	Mg mg/l	Ca mg/l	SO <sub>4</sub> mg/l	F mg/l	Cl mg/l	HCO <sub>3</sub> mg/l	Al mg/l	Li μg/L	Rb μg/L	Cs μg/L	Li/Cs	Rb/Cs
STS	۱/۲	۵۶/۰	۳۳۴۸۵/۰	۲۷۸۹۵	۴۷۷/۳۱	۸۸۲/۰۵	۱۵۱/۸	۷۵۲	۱۳۳۲۰/۰	۱۶/۷۰	۶۱۳۳/۷۵	۰/۰	۲۴۱۵/۰۰	۴۷۵/۵	۱۴۵۲/۵۰	۴۸/۷۵	۹/۸۰	۲۹/۸۱
TTS	۱/۳	۴۴/۰	۲۵۱۶۵/۰	۱۶۴۵۴	۴۵/۱۴۵	۵۱۶/۳۵	۳۰۱/۸	۱۰۰۲	۱۲۱۲۰/۰	۱۵/۷۵	۶۱۵۱/۰۰	۰/۰	۲۱۵۵/۰۰	۴۱۷/۵	۱۰۵۲/۴۰	۴۸/۰۰	۸/۷۰	۲۱/۹۰
APS	۳/۹	۱۱/۰	۲۰۹۳/۰	۱۳۶۵	۹/۷۵	۳۰۴/۷۵	۲۴/۶	۱۰۴	۲۴۲/۴	۷/۱۰	۵۱۲/۷۵	۳۶/۶	۷۸/۷۰	۱۰۶/۵	۱۴۰/۵۰	۱۱/۷۰	۹/۱۰	۱۲/۰۱
Pf	۶/۴	۱۲/۵	۴۳۰/۵	۲۸۰	۵/۸۵	۵۴/۰۵	۴/۲	۲۸	۳/۱۲	۰/۲۳	۲۶/۲۵	۱۴۶/۴	۰/۶۴	۱۹/۰	۱۲/۷۵	۰/۸۷	۲۱/۸۴	۱۴/۶۵
FTS	۷/۰	۱۵/۰	۹۱۰/۰	۵۹۳	۵/۸۵	۱۲۳/۰۵	۱/۸۶	۴۲	۱۸۰/۰	۰/۱۹	۱۰۳/۲۵	۱۲۲/۰	nd	۶۸/۶	۴۷/۰۰	۱/۵۰	۴۵/۷۳	۳۱/۳۳

nd: not detect

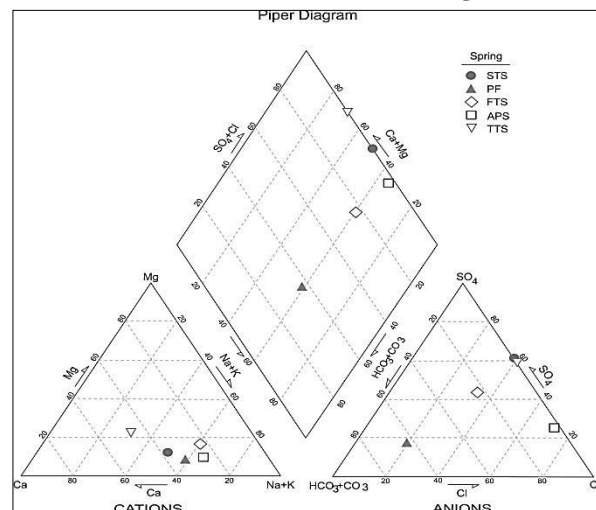

 شکل ۱. نمودار مثلثی Cl-SO<sub>4</sub>-HCO<sub>3</sub> مربوط به چشمه های دامنه آتشفشان تفتان

به طوریکه نمونه های آب چشمه های سرد نزدیک به گوشه منیزیم و تیپ آب چشمه ها احتمالاً تابع شرایط زمین گرمایی و زون های دگرسانی آتشفشان تفتان است. برای درک بهتر این موضوع به تفسیر نمودار Cl-SO<sub>4</sub>-HCO<sub>3</sub> (Giggenbach, 1991) که در (شکل ۳) ارائه شده است، پرداخته شد. با توجه به این نمودار چشمه های گرمابی سنگان و تفتان به دلیل انحلال گاز H<sub>2</sub>S حاصل از بخارات زمین گرمایی در آب های سطحی و کم عمق و تشکیل H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>، غلظت سولفات آن ها افزایش یافته و در گروه آب های مناطق آتشفشانی قرار گرفته اند. چشمه های گرمابی با فاصله از گوشه منیزیم قرار دارند. این نمودار نشان می دهد که چشمه های منطقه مورد مطالعه با سنگ میزبان در تعادل نیستند و به دلیل فرآیند واکنش آب-سنگ در رده آب های نابالغ قرار دارند. بنابراین با توجه به غلظت بالای SO<sub>4</sub> نسبت به کلر و دمای تقریباً متوسط، محتمل ترین فرآیند برای موقعیت چشمه های گرمابی در دیگرام Na-K-Mg، اختلاط آب های گرم با آب های جوی کم عمق و گذر از زون های دگرسانی (فرآیند واکنش آب-سنگ) آتشفشان تفتان است.



شکل ۴. نمودار مثلثی Na-K-Mg (Giggenbach, 1988) مربوط به چشمه های دامنه آتشفشان تفتان

در این مطالعه برای تعیین تیپ و رخساره آب چشمه ها از نمودار پایپر (Piper, 1944) استفاده شده است (شکل ۲). بر اساس نمودار پایپر، تیپ تمام نمونه ها به جزء چشمه سرد پایلک که بیکربناته است، بقیه از نوع سولفات-کلروره هستند؛ و رخساره چشمه ها نیز به جزء چشمه گرمابی تفتان که کلسیک است، بقیه از نوع سدیک هستند. از این رو با توجه به شباهت زمین شناسی و سنگ شناختی چشمه های آتشفشان تفتان، احتمالاً فرآیند تبادل یونی سبب تفاوت رخساره چشمه گرمابی تفتان با بقیه نمونه ها شده است.



شکل ۲. نمودار پایپر چشمه های دامنه آتشفشان تفتان

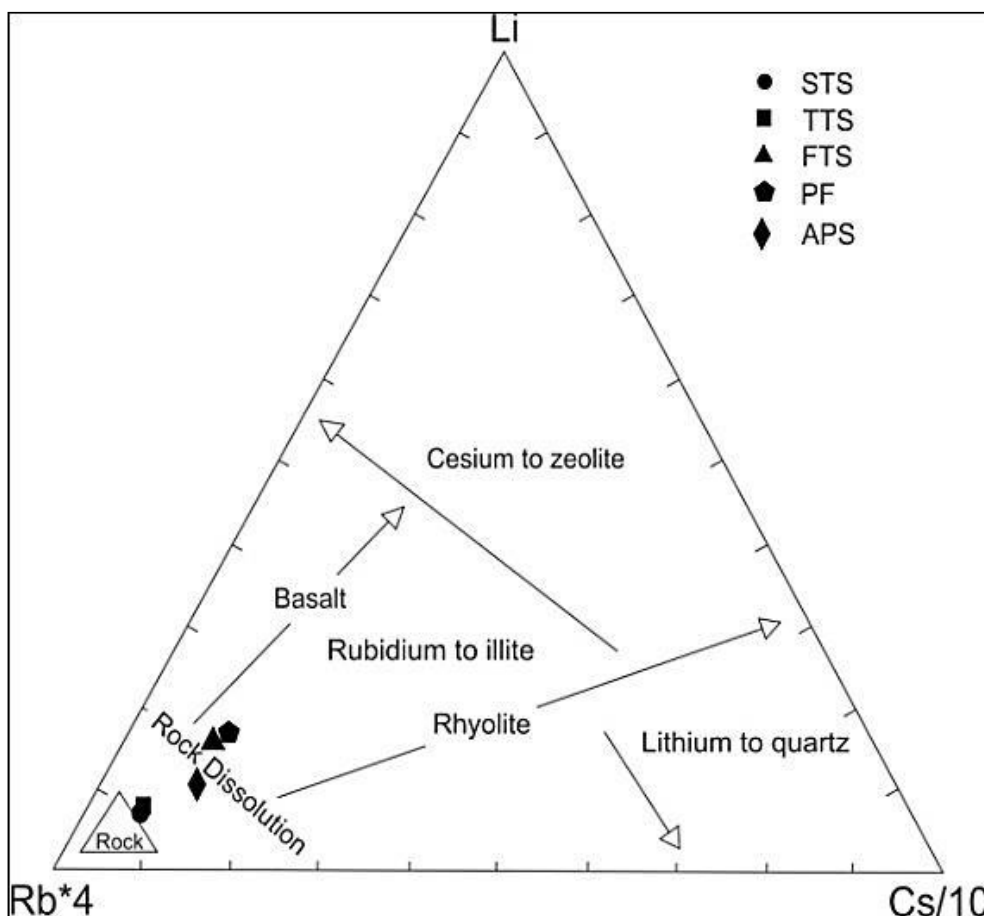
چشمه سرد اسیدی پایلک به دلیل غلظت بالای کلر و سولفات، دارای منشأ آتشفشانی است و در گروه آب های آتشفشانی قرار گرفته است. با این حال احتمال می رود این چشمه در اثر اختلاط آب های اسیدی-گرمابی با آب های سرد سطحی و گذر از زون های دگرسانی آتشفشان تفتان، دمای آن کاهش یافته باشد. چشمه سرد پایلک در گروه آب های سطحی و کم عمق قرار دارد (شکل ۳). چشمه سرد تفتان نیز جزء آب های سطحی محسوب می شود اما به دلیل عبور از زون های دگرسانی و فرآیند انحلال، غلظت سولفات آن افزایش یافته و در مرز گروه آب های آتشفشانی قرار گرفته است (Shakeri et al., 2008). در این مطالعه به منظور بررسی تعادل نمونه های آب چشمه ها با سنگ میزبان از دیگرام Na-K-Mg (Giggenbach, 1988) استفاده شده است (شکل ۴). این نمودار از سه بخش تعادل کامل، تعادل بخشی و آب های نابالغ تشکیل شده است. با توجه به (شکل ۴)، تمام نمونه های آب در محدوده آب های نابالغ قرار گرفتند بقیه از نوع سولفات-کلروره هستند؛ و رخساره چشمه ها نیز به جزء چشمه گرمابی تفتان که کلسیک است، بقیه از نوع سدیک هستند. از این رو با توجه به شباهت زمین شناسی و سنگ شناختی چشمه های آتشفشان تفتان، احتمالاً فرآیند تبادل یونی سبب تفاوت تیپ آب چشمه ها احتمالاً تابع شرایط زمین گرمایی و زون های دگرسانی آتشفشان تفتان است. برای درک بهتر این موضوع به تفسیر نمودار Cl-SO<sub>4</sub>-HCO<sub>3</sub> (Giggenbach, 1991) که در (شکل ۳) ارائه شده است، پرداخته شد. با توجه به این نمودار چشمه های گرمابی سنگان و تفتان به دلیل انحلال گاز H<sub>2</sub>S حاصل از بخارات زمین گرمایی در آب های سطحی و کم عمق و تشکیل H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>، غلظت سولفات آن ها افزایش یافته و در گروه آب های مناطق آتشفشانی قرار گرفته اند.

(بازالت تا ریولیت) است که نشان دهنده انحلال لیتیم و سزیم در آب چشمه‌ها در نتیجه واکنش آب-سنگ است (Giggenbach and Glover, 1992). سیالات حاصل از دگرسانی می‌توانند حاوی مقادیر متفاوتی از نسبت  $Rb/Cs$  نیز باشند (جدول ۱)، بطوریکه نسبت  $Rb/Cs \leq 2$  نشان دهنده تعادل آب با کانی‌های رسی، و نسبت  $Rb/Cs > 5$  نشان دهنده واکنش آب با کانی‌های رسی است (Gob et al., 2013). این نسبت در چشمه‌های گرمابی و سرد آتشفشان تفتان در محدوده بین ۱۲ تا ۳۱/۳ است که نشان دهنده واکنش آب با کانی‌های رسی است. در (شکل ۵) چشمه‌های گرمابی تفتان و سنگان در محدوده انحلال سنگ (Rock dissolution) قرار دارند. این موضوع نشان می‌دهد که علاوه بر فرآیند انحلال گازهای ماگمایی مانند  $SO_2$  و  $H_2S$  در آب‌های زیرزمینی عمیق، فرآیند انحلال ایزوشیمیایی سنگ‌ها نیز در اسیدی شدن این چشمه‌های گرمابی تأثیر گذار بوده است (Shakeri et al., 2008).

### عناصر نادر خاکی

در این پژوهش به منظور تأثیر واحدهای سنگی آتشفشان تفتان بر نمونه‌های آب چشمه‌ها (فرآیند واکنش آب-سنگ) از خصوصیات عناصر نادر خاکی استفاده شده است. غلظت و نسبت‌های مربوط به عناصر نادر خاکی چشمه‌ها و سنگ‌های آتشفشان تفتان در (جدول ۲) ارائه شده است.

از آنجایی که عناصر پایستار (Conservative element) کمتر تحت تأثیر فرآیندهای سطحی مانند رقیق شدگی یا جوشش قرار می‌گیرند، استفاده از نسبت این عناصر به منظور بررسی فرآیند واکنش آب-سنگ، اطلاعات مفیدی ارائه می‌دهد (Phuong et al., 2012). (شکل ۵) نمودار سه تایی  $Li-Rb-Cs$  (Giggenbach and Goguel, 1989) را برای چشمه‌های گرمابی و سرد نشان می‌دهد. نمونه‌های آب این چشمه‌ها در نزدیک گوشه روبیدیم قرار گرفته‌اند که نشان دهنده محدوده ترکیب بازالت تا ریولیت است. روند کانی‌سازی و مسیرهای ترکیب آب نیز در این شکل رسم شده که توسط گیگنباخ و گوگل (۱۹۸۹) مورد بحث قرار گرفته است. لیتیم به عنوان عنصری قلیایی که کمتر تحت تأثیر فرآیندهای جذب ثانویه قرار می‌گیرد و ماندگاری طولانی تری در محلول دارد (Mainza, 2006)، درون کوارتز و کلریت ثانویه موجود است. به طور کلی لیتیم موجود در محلول ممکن است مستقیماً از انحلال کوارتز و کلریت ثانویه بدست آمده باشد. روبیدیم که رفتاری مشابه با پتاسیم دارد، در دماهای بالا (بیشتر از  $300^\circ C$ )، از رس ثانویه و دیگر محصولات دگرسانی مانند ایلیت بدست آمده، در حالی که سزیم درون زئولیت در دمای کمتر از  $250^\circ C$  وارد محلول می‌شود. میانگین نسبت  $Li/Cs$  در چشمه‌های گرمابی سنگان و تفتان و سرد اسیدی پایک برابر با ۹ است (جدول ۱). این نسبت نزدیک به سنگ‌های حدواسط



شکل ۵. غلظت نسبی عناصر  $Li$ ،  $Rb$  و  $Cs$  (Giggenbach and Gogule, 1989) در نمونه‌های آب چشمه‌های دامنه آتشفشان تفتان

جدول ۲. غلظت (ppm) و نسبت‌های عناصر نادر خاکی مربوط به چشمه‌ها و سنگ‌های دامنه آتشفشان تفتان

	Spring					Rock													
	APS	PF	FTS	TTS	STS	TA01	TA02	TA03	TA04	TA05	TA06	TA07	TA08	TA09	TA10	TA11	TA12		
La	-۰.۹۴۲	-۰.۰۰۰۲۶	-۰.۰۰۰۵۸	-۰.۰۶۵۹	-۰.۱۶۲۹	۲۹/۷	۳۰/۴	۳۱/۲	۳۰/۸	۲۶/۹	۳۰/۸	۳۰/۳	۲۹/۲	۲۹/۸	۳۶/۷	۲۷/۸	۳۳		
Ce	-۰.۲۶۱	-۰.۰۰۰۶۹	-۰.۰۰۱۳۵	۱/۳۱	۱/۳۴	۵۹/۹	۶۱/۷	۶۵/۸	۶۲	۵۶/۴	۵۹/۹	۶۲/۵	۶۰/۵	۶۱/۲	۷۳/۶	۵۰	۶۵/۱		
Pr	-۰.۰۳۴۸	-۰.۰۰۰۱	-۰.۰۰۰۱	-۰.۱۴۲	-۰.۱۵۷	۶/۲۹	۶/۱۱	۶/۹	۶/۲۳	۶/۱۴	۶/۳۷	۶/۵۱	۶/۱۸	۶/۳۵	۷/۶۷	۵/۰۱	۶/۵۸		
Nd	-۰.۱۴۸	-۰.۰۰۰۳۹	-۰.۰۰۰۵۵	-۰.۰۵۰۳	-۰.۱۶۱	۲۲/۳	۲۲/۴	۲۹/۵	۲۱/۸	۲۱	۲۱/۶	۲۲/۴	۲۱/۵	۲۳	۲۵/۳	۱۵/۹	۲۲/۹		
Sm	-۰.۰۲۶۳	-۰.۰۰۰۰۶	-۰.۰۰۰۰۸	-۰.۰۷۷۴	-۰.۱۰۶	۴/۲	۴/۰۱	۵/۵۸	۳/۹	۴/۱۲	۴/۱۴	۴/۴۶	۴/۲۸	۴/۴۲	۴/۹۲	۳/۰۸	۳/۹۹		
Eu	-۰.۰۰۴۵۳	-۰.۰۰۰۰۱	-۰.۰۰۰۰۶	-۰.۰۱۸۶	-۰.۰۲۸۸	۰/۹۹	۱/۰۵	۱/۳۹	۱/۰۴	۱/۱۱	۱/۰۱	۱/۰۸	۱/۰۲	۱/۰۲	۱/۲۴	-۰/۷۸	-۰/۸۹		
Gd	-۰.۰۳۰۳	-۰.۰۰۰۰۷	-۰.۰۰۰۰۶	-۰/۱۱۸	-۰/۱۴۵	۳/۵۱	۳/۷۱	۴/۷۷	۳/۲۴	۳/۵۴	۳/۶۵	۳/۶۶	۳/۵	۳/۶۷	۳/۹۸	۲/۲۴	۲/۸۳		
Tb	-۰.۰۰۲۳۸	-۰.۰۰۰۰۱	-۰.۰۰۰۰۱	-۰.۰۰۸۴۲	-۰/۰۱۲	-۰/۵۶	-۰/۵۴	۰/۷۹	-۰/۵۴	-۰/۵۵	-۰/۵۵	-۰/۵۹	-۰/۵۸	-۰/۵۶	-۰/۵۷	-۰/۳۷	-۰/۴۲		
Dy	-۰.۱۸۷	-۰.۰۰۰۰۷	-۰.۰۰۰۰۶	-۰.۰۰۴۶۲	-۰.۰۵۹۹	۲/۹۴	۳/۲۸	۳/۹۸	۲/۸۶	۲/۹۷	۳/۱۲	۳/۳۲	۳/۵۲	۲/۹۱	۲/۹۲	۲/۰۷	۲/۳۶		
Ho	-۰.۰۰۲۴۶	-۰.۰۰۰۰۶	-۰.۰۰۰۰۱	-۰.۰۰۸۴۱	-۰/۰۱۳	-۰/۶۴	-۰/۶۶	-۰/۸۳	-۰/۵۶	-۰/۶۱	-۰/۶۳	-۰/۶۹	-۰/۶	-۰/۶۲	-۰/۶	-۰/۴۴	-۰/۴		
Er	-۰.۰۰۹۷۵	-۰.۰۰۰۰۲	-۰.۰۰۰۰۹	-۰.۰۰۲۴۸	-۰.۰۲۷۵	۱/۷۸	۱/۴۴	۲/۳۷	۱/۷۱	۱/۷۵	۱/۶۶	۱/۶۸	۱/۶۴	۱/۵۱	۱/۶۶	۱/۲	۱/۲۵		
Tm	-۰.۰۰۱۲۳	-۰.۰۰۰۰۲	-۰.۰۰۰۰۱	-۰.۰۰۳۴۹	-۰.۰۰۳۷۳	-۰/۲۵	-۰/۲۱	-۰/۳۳	-۰/۲۴	-۰/۲۳	-۰/۲۴	-۰/۲۵	-۰/۲۴	-۰/۲۶	-۰/۲۲	-۰/۱۸	-۰/۱۸		
Yb	-۰.۰۰۸۳۸	-۰.۰۰۰۰۸	-۰.۰۰۰۰۸	-۰.۰۲۳۵	-۰.۰۲۴۶	۱/۴۹	۱/۵۸	۲/۲۶	۱/۷۹	۱/۶۵	۱/۶۲	۱/۷۴	۱/۵۲	۱/۵۷	۱/۴	۱/۰۵	۱/۲		
Lu	-۰.۰۰۱۳۱	-۰.۰۰۰۰۳	-۰.۰۰۰۰۲	-۰.۰۰۳۷۹	-۰.۰۳۸۸	-۰/۲۸	-۰/۲۵	-۰/۳۴	-۰/۲۴	-۰/۲۷	-۰/۲۲	-۰/۲۸	-۰/۲۵	-۰/۲۶	-۰/۲۴	-۰/۱۷	-۰/۱۶		
$\Sigma$ REE	-۰/۶۴	-۰/۰۱۷	-۰/۰۲۸	۲/۹۴	۳/۱۵	۱۳/۴۸	۱۳/۱۳	۱۵/۶	۱۳/۷۱	۱۳/۷۲	۱۳/۵۵	۱۳/۹۵	۱۳/۴۵	۱۳/۷۲	۱/۶۱	۱۱/۰۳	۱۴/۱۳		
LREE(La-Sm)	-۰/۵۶۴	-۰/۰۰۱۵	-۰/۰۰۲۶	۲/۹۹	۲/۸۴	۱۲/۲۴	۱۲/۴/۶	۱۳/۹۱	۱۲/۴/۷	۱۱/۴/۶	۱۲/۲۸	۱۲/۲	۱۲/۱/۷	۱۲/۴/۸	۱/۴۸/۲	۱۰/۱/۸	۱۳/۱/۶		
HREE(Gd-Lu)	-۰/۰۷۶	-۰/۰۰۰۱۹	-۰/۰۰۰۱۸	-۰/۲۳۶	-۰/۲۸	۱۱/۴۵	۱۱/۶۷	۱۵/۵۷	۱۱/۳/۶	۱۱/۵۷	۱۱/۶۹	۱۲/۲۱	۱۱/۸۵	۱۱/۳/۶	۱۱/۵۹	۷/۷۲	۸/۸		
LREE/HREE	۷/۴۲	۷/۸۹	۱۴/۴	۱۱/۴۱	۱۰/۱۴	۱۰/۶۸	۱۰/۶۷	۸/۹۳	۱۰/۷۹	۹/۹	۱۰/۵	۱۰/۳۳	۱۰/۲۷	۱۰/۹۹	۱۲/۱۷۹	۱۳/۱۸۷	۱۴/۹۵۵		
(La/Yb) <sub>CN</sub>	۸/۰۶	۳۳/۱۹	۵۱/۹	۱۸۳۳	۲۰/۱۴	۱۴/۳۱	۱۳/۸	۹/۹	۱۲/۳	۱۱/۶	۱۳/۶	۱۲/۵	۱۳/۷	۱۳/۶۱۴	۱۸/۰	۱۸/۹۹۲	۱۹/۲۳۶		
(La/Sm) <sub>CN</sub>	۲/۳۱	۲/۷۸	۴/۶۶	۳/۸۳	۵/۴۹	۴/۵	۴/۹	۳/۶	۵/۱	۴/۲	۴/۸	۴/۴	۴/۳	۴/۱۵۵	۵/۸۱۶۲	۵/۳۳۹۳			
(Eu/Eu*) <sub>CN</sub>	-۰/۴۹	-۰/۴۷	-۰/۲۶	-۰/۷۱	-۰/۶	-۰/۷۸	-۰/۸۳	-۰/۸۲	-۰/۸۷	-۰/۸۸	-۰/۷۹	-۰/۸۱	-۰/۸	-۰/۷۷	-۰/۸۵	-۰/۹	-۰/۸۱		
(Ce/Ce*) <sub>CN</sub>	۱/۱۲	۱/۲۲	۱/۳۷	۱/۰۴	۱/۰۵	۱/۰۷	۱/۱۱	۱/۰۹	۱/۰۹	۱/۰۷	۱/۰۵	۱/۰۹	۱/۱	۱/۰۹	۱/۰۷	۱/۰۷	۱/۰۸		

Whole-rock Normalie	
(LREE/HREE) <sub>HR</sub>	۰/۶۴ -۰/۷۵ -۰/۶۶ ۱ -۰/۹۸
(Eu/Eu*) <sub>HR</sub>	-۰/۵۹ -۰/۵۷ -۰/۳۲ -۰/۷۱ -۰/۸۵
(Gd/Gd*) <sub>HR</sub>	۱/۵ ۱/۲۷ ۱ ۲/۲ ۱/۹۲

در محدوده بین ۸/۹۳ تا ۱۴/۹۵ است (جدول ۲). غنی‌شدگی عناصر نادر خاکی سبک در سنگ‌های آتشفشانی تفتان از ویژگی‌های سری‌های ماگمایی کالک آلکال و سنگ‌های آتشفشانی فلیسیک است (Condie, 1980; Robertson and Condie, 1989). نسبت LREE/HREE چشمه‌های گرمایی و سرد تفتان نیز در محدوده بین ۷/۴۲ تا ۱۴/۴ است که بسیار مشابه با سنگ‌های آتشفشانی تفتان است (جدول ۲). آنومالی عنصر یوروپیم  $(Eu/Eu^*)_{CN}$  مربوط به چشمه‌ها و سنگ‌های آتشفشانی در (جدول ۲) ارائه شده است (زیرنویس CN نشان‌دهنده مقادیر کندریت-نرمالیز نمونه‌ها است). آنومالی عنصر یوروپیم با استفاده از رابطه

$$Eu/Eu^* = Eu_{CN} / \sqrt{(Sm_{CN} \times Gd_{CN})}$$

محاسبه شده است. تمام نمونه‌های سنگ دارای آنومالی منفی یوروپیم در محدوده ۰/۷۷ تا ۰/۹۰ هستند، و نمونه‌های آب چشمه‌ها نیز آنومالی منفی یوروپیم را در محدوده ۰/۲۶ تا ۰/۷۱ نشان می‌دهند که با نمونه‌های سنگ شباهت زیادی دارند. آنومالی عنصر سریم  $(Ce/Ce^*)_{CN}$  مربوط به چشمه‌ها و سنگ‌های آتشفشان تفتان نیز بر اساس رابطه

$$Ce/Ce^* = Ce_{CN} / \sqrt{(La_{CN} \times Pr_{CN})}$$

محاسبه و در (جدول ۲) ارائه شده است. سریم در چشمه‌ها و نمونه‌های سنگ آنومالی مثبت نشان می‌دهد بطوری که محدوده آنومالی سریم در چشمه‌ها

در (شکل ۶ و ۷) نیز روند REE آب چشمه‌ها و سنگ‌ها که بر اساس کندریت (Sun and Mcdonough, 1989) نرمالیز شده‌اند، رسم شده است. غلظت عناصر نادر خاکی در چشمه‌های تفتان در محدوده  $10^{-4}$  تا ۳ برابر کندریت و در سنگ میزبان چشمه‌ها در محدوده ۸ تا ۱۳۰ برابر کندریت است. همان طور که قبلاً بحث شد، چشمه‌های گرمایی و معمولی آتشفشان تفتان جزء آب‌های نابالغ هستند که با سنگ میزبان خود در تعادل نیستند بطوریکه واکنش آب-سنگ مهمترین فرآیند در چشمه‌ها است. بر این اساس و با توجه به اینکه غلظت REE با اسیدیته، غلظت سولفات و TDS همبستگی بالایی دارند، از این رو به نظر می‌رسد که pH و واکنش آب-سنگ، مهمترین فرآیندهای کنترل‌کننده غلظت عناصر نادر خاکی در چشمه‌های آتشفشان تفتان باشند. چنانکه مقدار پایین pH باعث افزایش واکنش آب-سنگ و انحلال کانی‌ها (Michard, 1989; Lewis et al., 1997) و کاهش جذب سطحی عناصر نادر خاکی و در نتیجه بالا رفتن غلظت REE در محلول می‌شود (Wood, 2006).

**منشأ عناصر نادر خاکی در آب چشمه‌ها**

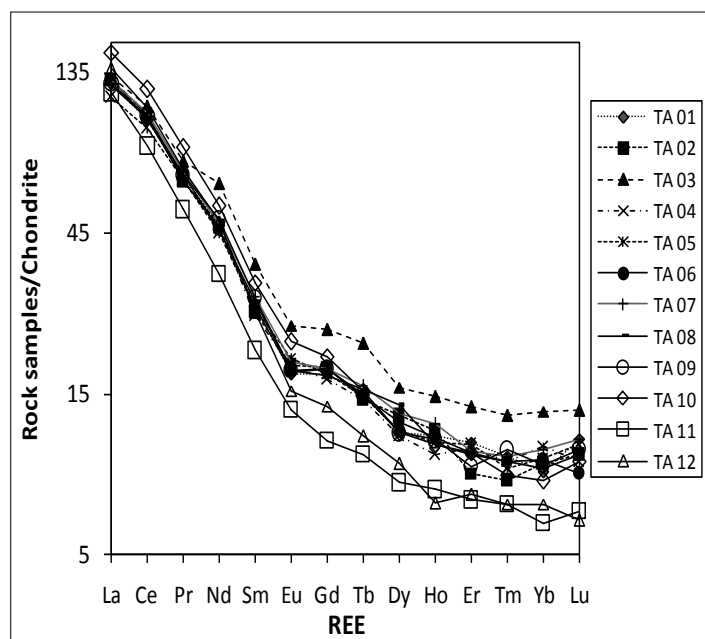
الگوی نرمال شده عناصر نادر خاکی (کندریت-نرمالیز)، به طور گسترده‌ای برای تفسیر فرآیندهای ژئوشیمی REE‌ها استفاده می‌شود. یکی از این کاربردها، تعیین منشأ عناصر نادر خاکی در محیط آبگین است. الگوی کندریت-نرمالیز عناصر نادر خاکی چشمه‌ها (شکل ۶) و سنگ میزبان آتشفشانی (شکل ۷) روند تقریباً مشابهی با یکدیگر نشان می‌دهند. نسبت LREE/HREE نمونه‌های سنگ

در محلول‌های قلیایی تا خنثی (Lee and Byrne, 1993; Johannesson et al., 1994) با عناصر نادر خاکی تشکیل کمپلکس می‌دهند. یون  $Cl^-$  در محلول‌هایی با شوری بالا تمایل به تشکیل کمپلکس با REEها دارد (Esmaceli-vardanjani et al., 2013). در آب‌های اسیدی غلظت کل فسفات محلول برای واکنش با REEها در رقابت با گونه‌های دیگر مانند  $Cl^-$ ،  $SO_4^{2-}$  و  $F^-$ ، بسیار پایین است (Wood, 1990). در چشمه‌های گرمایی و سرد اسیدی دامنه تفتان غلظت یون‌های کربنات و بی‌کربنات در حد صفر و بسیار ناچیز است (۰ تا ۰/۳۶ mg/l، جدول ۱). از این رو کمپلکس  $Ln(CO_3)^+$  نمی‌تواند حمل‌کننده REEها باشد (شکل ۸). این چشمه‌ها به دلیل دارا بودن غلظت بسیار بالای  $Al^{3+}$  (۲۱۵۵ mg/l تا ۲۴۱۵) و واکنش‌پذیری زیادی که این یون با  $F^-$  دارد (Serrano et al., 2000) مانع از ایجاد واکنش  $F^-$  با عناصر نادر خاکی می‌شود. علاوه بر این، شرایطی که کمپلکس  $LnF^{2+}$  (معرف گروه لانتانیدها است) می‌تواند غالب باشد، شامل: ۱- غلظت بالای  $F^-$  در محلول، ۲- پایین بودن غلظت سولفات و ۳- pH بین ۲ تا ۵ است (Wood, 1990). در نتیجه در چشمه‌های گرمایی تفتان و سنگان به دلیل pH کمتر از ۲، غلظت بسیار بالای آلومینیم و سولفات (۱۲۱۲۰ تا ۱۳۳۲۰ mg/l)، احتمالاً یون سولفات به صورت  $LnSO_4^{4+}$  کمپلکس اصلی حمل‌کننده عناصر نادر خاکی در این چشمه‌ها است و  $LnF^{2+}$  از اهمیت کمتری برخوردار می‌باشد.

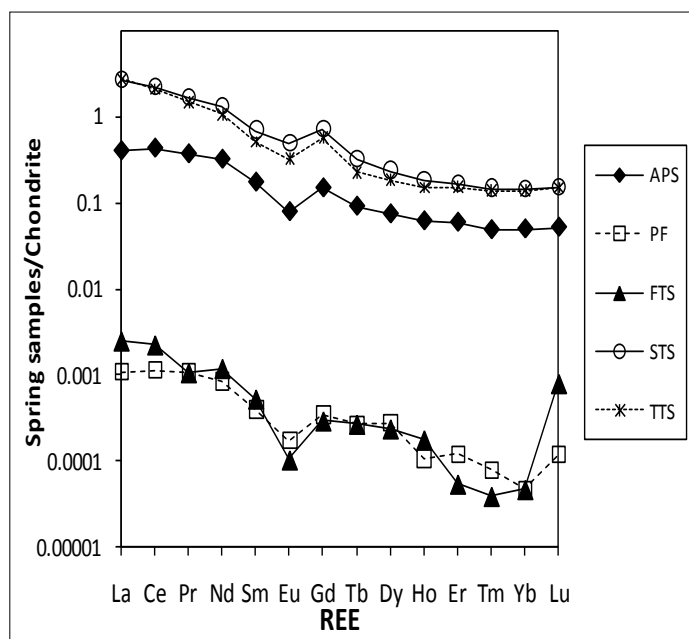
از ۱/۰۵ تا ۱/۱۱ و در سنگ‌ها از ۱/۰۴ تا ۱/۳۷ متغیر است (جدول ۲ و شکل ۶ و ۷). با این حال آنومالی سریم در آب چشمه‌ها و سنگ میزبان آنها بسیار مشابه یکدیگر است. علاوه بر این، نسبت‌های  $(La/Sm)_{CN}$  و  $(La/Yb)_{CN}$  که توسط مونگلی (۱۹۹۷) پیشنهاد شده نیز برای چشمه‌ها و سنگ‌ها مقادیر مشابهی نشان می‌دهند (جدول ۲). با توجه به توضیحات فوق، تمام نسبت‌ها، رابطه‌ها و روندهای عناصر نادر خاکی در چشمه‌ها و سنگ‌ها بسیار نزدیک به یکدیگر هستند. بنابراین غنی‌شدگی عناصر نادر خاکی سبک نسبت به عناصر نادر خاکی سنگین، آنومالی منفی یوروپیم، آنومالی مثبت سریم، نسبت‌های مشابه  $(La/Sm)_{CN}$  و  $(La/Yb)_{CN}$  همراه با روند تقریباً مشابه الگوی کندریت-نرمالایز چشمه‌ها و سنگ‌ها نشان می‌دهند که منشأ عناصر نادر خاکی چشمه‌ها، سنگ‌های داسیتی-اندزیتی کوه تفتان است که در اثر فرآیند واکنش آب-سنگ از سنگ‌ها شسته شده و وارد آب شده‌اند.

### انتقال عناصر نادر خاکی در چشمه‌های گرمایی

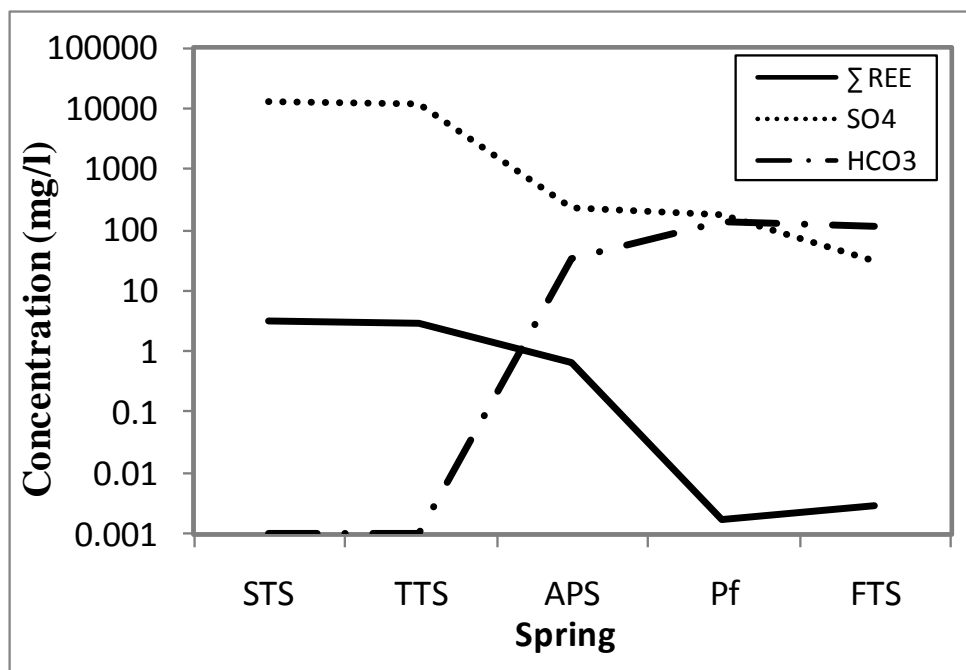
بررسی‌ها نشان می‌دهند که یون‌های مختلف مانند  $OH^-$ ،  $F^-$ ،  $SO_4^{2-}$ ،  $CO_3^{2-}$ ،  $Cl^-$ ،  $PO_4^{3-}$  و  $HCO_3^{3-}$  می‌توانند با عناصر نادر خاکی تشکیل کمپلکس دهند (Serrano et al., 2000; Steinmann and Still, 1998; Herong et al., 2011). یون‌های  $F^-$  و  $SO_4^{2-}$  در محلول‌های اسیدی (Johannesson et al., 2000; Lyons and Serrano et al., 2000) و یون‌های  $CO_3^{2-}$  و  $HCO_3^-$



شکل ۷. روند تغییرات غلظت REE نمونه‌های سنگ دامنه آتشفشان تفتان نسبت به کندریت (کندریت-نرمالایز)



شکل ۶. روند تغییرات غلظت REE نمونه‌های آب چشمه‌های دامنه آتشفشان تفتان نسبت به کندریت (کندریت-نرمالایز)



شکل ۸. تغییرات غلظت یون های سولفات و بیکربنات همراه با تغییرات مجموع غلظت REEها در چشمه های دامنه آتشفشان تفتان

نشان دهنده الگوی سنگ- نرمالایز عناصر نادر خاکی مربوط به چشمه های APS، PF و FTS غنی شدگی عناصر نادر خاکی سنگین را نشان می دهد بطوری که نسبت  $(LREE/HREE)_{HR} < 1$  است. از آنجا که در سنگ میزبان چشمه ها عناصر نادر خاکی سبک غنی شدگی نشان می دهند، لذا غنی شدگی غیر عادی عناصر نادر خاکی سنگین چشمه های سرد می تواند توسط فرآیندهای زیر تفسیر شود:

۱- عناصر نادر خاکی سبک ترجیحا جذب سطح ذرات می شوند در حالی که عناصر نادر خاکی سنگین در محلول باقی می ماند و جذب سطحی نمی شوند (Byrne and Sholkovitz, 1996; Yan et al., 2001; Chen and yang, 2010).

۲- عناصر نادر خاکی سنگین کمپلکس های قویتری نسبت به عناصر نادر خاکی سبک تشکیل می دهند (Guoquan et al., 2007; Pourret et al., 2010). ثابت پایداری بیشتر کمپلکس های عناصر نادر خاکی با افزایش عدد اتمی REEها افزایش می یابد، که منجر به افزایش پایداری کمپلکس های HREEها نسبت به LREEها در محلول می شود (Johannesson et al., 2000; Tweed et al., 2006; Sanada et al., 2006).

۳- احتمالا کمپلکس غالب عناصر نادر خاکی در چشمه های سرد، کمپلکس فلوراید است. زیرا همان طور که ذکر شد یون فلوراید تمایل بیشتری دارد تا با عناصر نادر خاکی سنگین تشکیل کمپلکس دهد (Lewis et al., 1997).

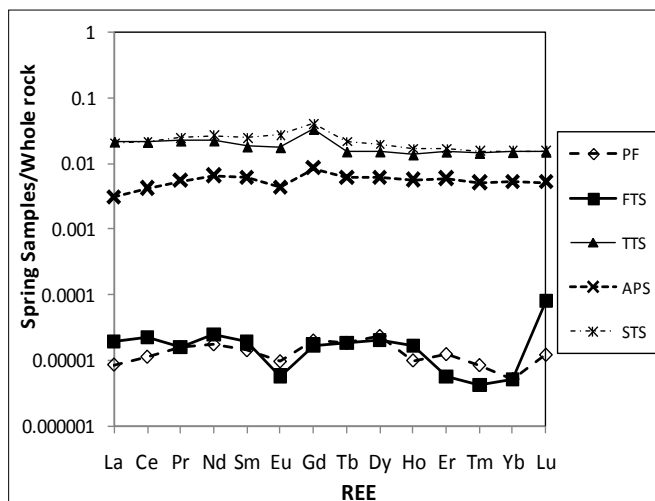
۴- مطالعه مقاطع نازک (شکل ۱۰) نشان می دهد که دگرسانی شدیدتر کانی های بازیک مانند بیوتیت و آمفیبول ها نسبت به کانی های فلسیک مانند فلدسپارها نیز می تواند باعث افزایش نسبی غلظت عناصر نادر خاکی سنگین در تمام چشمه های گرمابی و معمولی نسبت به سنگ میزبان شده باشد.

### فرآیند واکنش آب- سنگ با استفاده از عناصر نادر خاکی

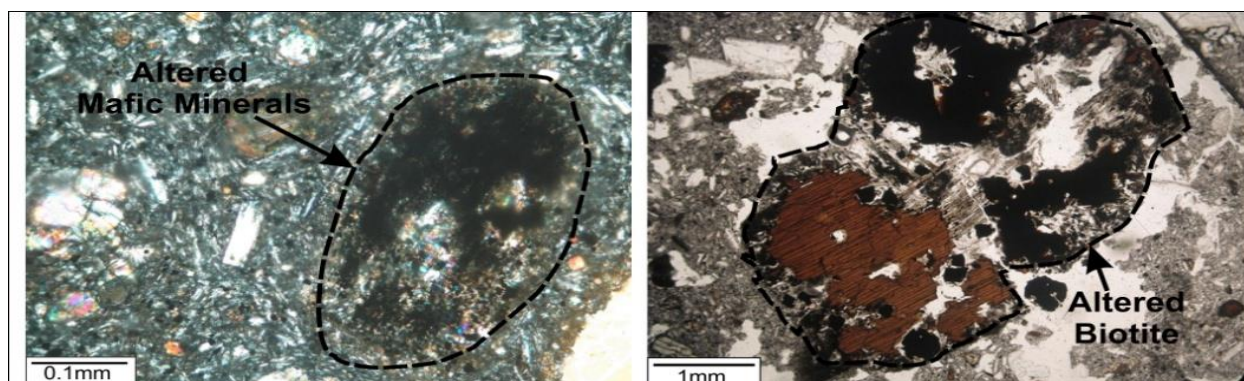
به منظور بررسی فرآیند واکنش آب- سنگ بین چشمه های گرمابی و سرد و سنگ میزبان آتشفشانی، مقادیر عناصر نادر خاکی این چشمه ها بر حسب میانگین غلظت REE سنگ های آتشفشان تفتان نرمالایز شدند (شکل ۹). الگوی نرمال شده عناصر نادر خاکی بر حسب میانگین غلظت REEهای سنگ میزبان (سنگ- نرمالایز)، علاوه بر واکنش آب- سنگ، می تواند نشان دهنده نوع کمپلکس های انتقال دهنده عناصر نادر خاکی در چشمه ها باشد (Gammons et al., 2005). الگوی سنگ- نرمالایز عناصر نادر خاکی مربوط به دو چشمه گرمابی سنگان و تفتان، تقریبا یکنواخت و صاف است (شکل ۹) به طوری که نسبت  $(LREE/HREE)_{HR}$  این چشمه ها تقریبا برابر با یک است (با صرف نظر از آنومالی یورپیم و گادولینیم) (جدول ۲). لازم به ذکر است که زیرنویس HR نشان دهنده نرمالایز بر حسب توده سنگ است.

(Lrwis et al., 1997) پیشنهاد دادند که الگوی یکنواخت عناصر نادر خاکی برای آب های زمین گرمایی اسیدی می تواند نشان دهنده غالب بودن کمپلکس های سولفات در محلول باشد، زیرا با توجه به ثابت پایداری  $LnSO_4^+$  یون سولفات به طور همگن و برابری با عناصر نادر خاکی سبک و سنگین تشکیل کمپلکس می دهد. بنابراین الگوی صاف و یکنواخت عناصر نادر خاکی در چشمه های گرمابی تفتان و سنگان نیز تأیید می کند که کمپلکس سولفات مهم ترین کمپلکس انتقال دهنده REEها در این چشمه ها است.

بر اساس بررسی های صورت گرفته توسط لوییس و همکاران، غنی شدگی عناصر نادر خاکی سبک در الگوی سنگ- نرمالایز آب، می تواند نشان دهنده غالب بودن کمپلکس کلروره باشد، زیرا عناصر نادر خاکی سبک نسبت به عناصر نادر خاکی سنگین کمپلکس های پایدارتری با یون کلر تشکیل می دهند. همچنین غنی شدگی عناصر نادر خاکی سنگین در الگوی سنگ- نرمالایز، احتمالا



شکل ۹. روند مقادیر REE نمونه های آب چشمه های دامنه آتشفشان تفتان نسبت به میانگین غلظت REE سنگ میزبان (سنگ- نرمالیز)



شکل ۱۰. دگرسانی شدید کانی های مافیک و تشکیل کانی های اوپک در نمونه های سنگ آتشفشان تفتان

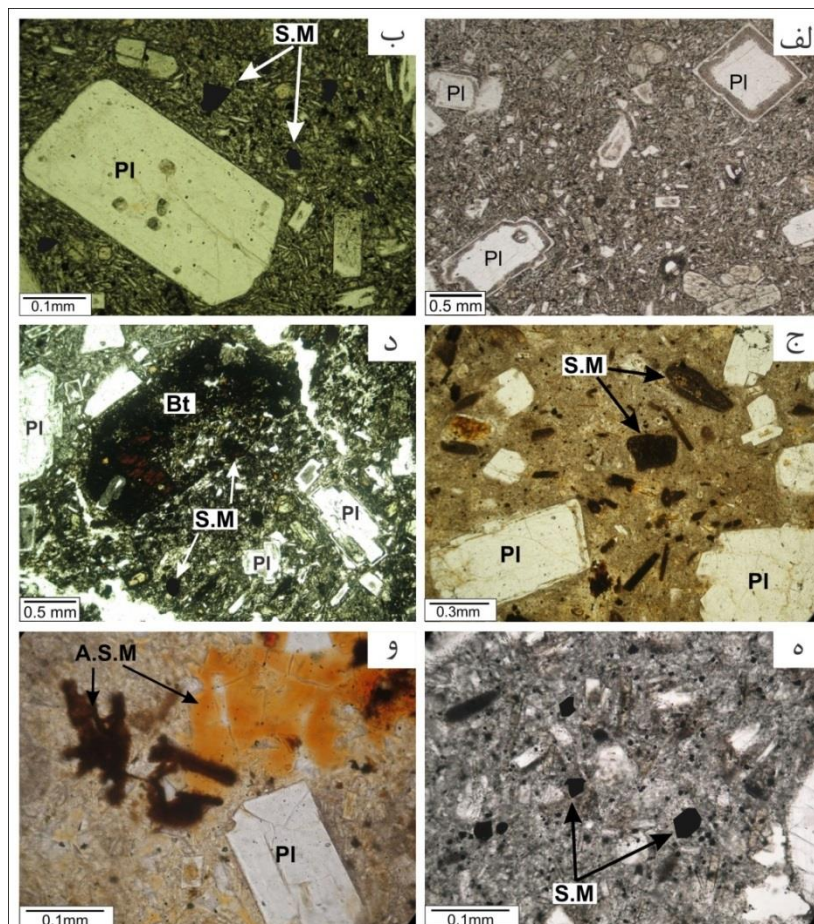
کانی های اصلی تشکیل دهنده سنگ است، بطوری که در زمینه شیشه ای (Price et al., 1991)، فازهای ثانویه به آسانی شسته شده (Verma, 1992) و مواد درون شبکه ها (Bach and Irber, 1998) دارای غلظت بالای عناصر نادر خاکی به جز یوروپیم هستند. همچنین بر اساس اصول پایه ای ژئوشیمی، در هنگام دگرسانی سنگ های آتشفشانی آندزیتی، شیشه های آتشفشانی و مواد زمینه ای که دانه ریزتر هستند، زودتر از فنوکریست ها و کانی های درشت تر دگرسان و شسته می شوند (Kikawada et al., 2001).

مطالعه مقاطع نازک سنگ های منطقه تفتان نیز تأیید کننده روند سنگ- نرمالیز عناصر نادر خاکی و توضیحات داده شده است؛ بطوریکه پلاژیوکلازهای فنوکریست که منبع اصلی Eu هستند به صورت خودشکل باقی مانده اند و نسبت به مرز کانی ها، زمینه سنگ ها و فازهای ثانویه کمتر دگرسان شده اند (شکل ۱۱). در نتیجه در سنگ های محدوده آتشفشان تفتان شیشه های آتشفشانی، مواد زمینه، حاشیه کانی ها و فازهای ثانویه که می توانند منبع اصلی عناصر نادر خاکی به جز Eu در نظر گرفته شوند، به آسانی تجزیه و دگرسان شده اند که این فرآیند باعث افزایش غلظت این عناصر در چشمه ها و تهی شدگی Eu شده است (شکل ۱۱).

از آنجا که عناصر نادر خاکی سنگین در کانی های بازیک بیشتر از کانی های فلسیک متمرکز می شوند و نسبت HREE/LREE بیشتر از ۱۰ است (Sano and Kimura, 2007)، لذا دگرسانی این کانی ها باعث افزایش غلظت عناصر نادر خاکی سنگین در محلول می شود. تمام موارد فوق می توانند برای تفسیر غنی شدگی عناصر نادر خاکی سنگین نسبت به عناصر نادر خاکی سبک در چشمه های سرد تفتان در نظر گرفته شوند.

به منظور بررسی فرآیند واکنش آب-سنگ، آنومالی عنصر یوروپیم  $(Eu/Eu^*)_{HR}$  بر اساس مقادیر سنگ- نرمالیز چشمه ها محاسبه شد و در (جدول ۲) ارائه شده است. مقادیر آنومالی Eu در محدوده بین ۰/۳۲ تا ۰/۸۵، نشان دهنده تهی شدگی بیشتر یوروپیم در نمونه های آب نسبت به سنگ میزبان است. در فلدسپات های سنگ های آتشفشانی، ثابت توزیع یوروپیم بسیار بالاتر از زمینه است و غلظت عنصر Eu در فلدسپات ها (مخصوصاً پلاژیوکلازها) نسبت به کانی های دیگر یا زمینه بیشتر است (Schnetzler and Philpotts, 1970; Paster and Schauwecker, 1974). عناصر نادر خاکی به جز یوروپیم در مرز و حاشیه کانی ها دارای غلظت بیشتری هستند. علاوه بر این غلظت عناصر نادر خاکی به جز یوروپیم، در زمینه سنگ های آتشفشانی بیشتر از فنوکریست ها و





شکل ۱۱. زمینه دگرسان شده در بافت پورفیری سنگ های آتشفشان تفتان و پلاژیوکلازهای خودشکل با دگرسانی کمتر نسبت به زمینه الف: دگرسانی حاشیه و مرز پلاژیوکلازهای خود شکل و درشت بلور ب و ج: دگرسانی زمینه نسبت به پلاژیوکلازها و وجود کانی های ثانویه فلزی (S.M) در متن زمینه در اثر دگرسانی د: دگرسانی زمینه، دگرسانی کانی بیوتیت (Bt) به کانی های فلزی ثانویه و پراکندگی کانی های فلزی ثانویه (S.M) در زمینه ه: زمینه دگرسان شده بدون فتوکریست و: دگرسانی شدید فازهای ثانویه (A.S.M) و زمینه سنگ نسبت به پلاژیوکلاز خودشکل.

از سنگ میزبان شسته شده و وارد آب شده است بطوریکه pH پایین چشمه ها باعث انحلال کانی ها و بالا رفتن غلظت REE ها در آب چشمه ها شده است. غلظت بالای سولفات و آلومینیم در چشمه های گرمایی و همچنین غلظت برابر HREE ها با LREE ها در الگوی سنگ نرمالایز نشان دهنده نقش مهم کمپلکس های سولفات در حمل عناصر نادر خاکی است. الگوی نرمال شده عناصر نادر خاکی بر اساس میانگین REE سنگ میزبان نشان داد که بالا بودن نسبت HREE/LREE آب چشمه های سرد در مقایسه با سنگ به دلیل تفاوت رفتار ژئوشیمیایی HREE ها با LREE ها، نقش بیشتر کمپلکس فلوراید و دگرسانی شدید کانی های فرومنیزین است. زمینه سنگ ها، حاشیه پلاژیوکلازها و فازهای ثانویه احتمالا منشأ اصلی عناصر نادر خاکی به جزء یوروپیم هستند که در اثر دگرسانی باعث افزایش غلظت این عناصر در آب شده اند. تهی شدگی عنصر یوروپیم در الگوی سنگ- نرمالایز نشان داد که این عنصر کمتر انحلال یافته و در نتیجه منشأ آن کمتر دگرسان شده است.

### نتیجه گیری

مطالعه ژئوشیمی عناصر نادر خاکی در چشمه های زمین گرمایی با سنگ میزبان آتشفشانی، نتایج مهمی از فرآیند واکنش آب-سنگ، اکتشاف منابع زمین گرمایی و کانی سازی احتمالی در سیستم های زمین گرمایی فراهم می کند. در این پژوهش با استفاده از هیدروژئوشیمی و خصوصیات عناصر نادر خاکی در سیستم زمین گرمایی تفتان، فرآیند واکنش آب-سنگ و انتقال عناصر نادر خاکی مورد مطالعه قرار گرفته است. بررسی هیدروژئوشیمی نمونه های آب نشان داد که چشمه های گرمایی و معمولی آتشفشان تفتان بیشتر تحت تأثیر غلظت بالای یون های سولفات و کلر قرار گرفته اند، بطوری که تیپ آب ها بیشتر سولفات-کلروره است. علاوه بر این تحلیل نمودارهای یون های اصلی و عناصر پایستار نشان داد که چشمه های گرمایی و سرد اسیدی تفتان ویژگی آب های آتشفشانی را دارند و اسیدی شدن این چشمه ها به دلیل انحلال گاز  $\text{H}_2\text{S}$  و  $\text{SO}_2$  سیستم زمین گرمایی تفتان در آب های سطحی و کم عمق و همچنین در اثر واکنش آب-سنگ ایجاد شده است. نابالغ بودن آب چشمه ها و انحلال کانی های رسی نیز مؤید وجود فرآیند واکنش آب-سنگ در چشمه های گرمایی و سرد اسیدی است. بررسی ژئوشیمی عناصر نادر خاکی چشمه ها و سنگ میزبان داسیتی-اندزیتی آتشفشان تفتان نشان داد که REE چشمه ها در اثر واکنش آب-سنگ

- بومری. م.، خطیب. م.م.، گرگیج. م.، بیابانگرد. ح.، ۱۳۸۳، ژئوشیمی، پتروگرافی و نحوه تشکیل آتشفشان تفتان- جنوب شرق ایران، طرح تحقیقات بین دانشگاهی (سیستان و بلوچستان و بیرجند)، ص ۲۲۰.
- Bach. W., Irber. W., 1998, Rare earth element mobility in the oceanic lower sheeted dyke complex: evidence from geochemical data and leaching experiments, *Chem. Geol.*, Vol: 151, p: 309-326.
- Bau. M., Dulski. P., 1999, Comparing yttrium and rare earths in hydrothermal fluids from the Mid-Atlantic Ridge: implications for Y and REE behavior during near-vent mixing and for the YrHo ratio of Proterozoic seawater, *Chemical Geology*, Vol: 155, p: 77-90
- Bau. M., Usui. A., Pracejus. B., Mita. N., Kanai. Y., Irber. W., Dulski. P., 1998, Geochemistry of low-temperature water-rock interaction: evidence from natural waters, andesite, and iron oxyhydroxide precipitates at Nishiki-numa iron-spring, Hokkaido, Japan, *Chem. Geol.*, Vol: 151, p: 293-307
- Biddau. R., Bensimon. M., Cidu. R., Parriaux. A., 2009, Rare earth elements in groundwater from different Alpine aquifers, *Chemie der Erde*, Vol: 69, p: 327-339
- Byrne. R.H., Sholkovitz. E.R., 1996, In: Gschneidner, K.A. Jr., Eyring, L. Eds., *Marine Chemistry and Geochemistry of the Lanthanides*, Elsevier, Amsterdam, Vol: 23, p: 497-593
- Chen. J., Yang. R., 2010, Analysis on REE geochemical characteristics of three types of REE-rich soil in Guizhou Province, China. *Journal of Rare Earths*, Vol: 28, p: 517.
- Cheung. K., Sanei. H., Klassen. P., Mayer. B., Goodarzi. F., 2009, Produced fluids and shallow groundwater in coalbed methane (CBM) producing regions of Alberta, Canada: Trace element and rare earth element geochemistry, *International Journal of Coal Geology*, Vol: 77, p: 338-349
- Condie. K.C., 1980, The Tijeras greenstone: evidence for depleted upper mantle beneath New Mexico during the proterozoic, *J. Geol.*, Vpl: 88, p: 603-609
- Esmaili-Vardaniani. M. , Shamsipour-Dehkordi. R., Eslami. A., Moosaei. F., Pazand. K., 2013, A study of differentiation pattern and rare earth elements migration in geochemical and hydrogeochemical environments of Airekan and Cheshmeh Shotori areas (Central Iran), *Environ Earth Sci.*, Vol: 68, p:719-732
- Gammons. C.H., Wood. S.A., Pedrozo. F., Varekamp. J.C., Nelson. B.J., Shope. C.L., Baffico. G., 2005, Hydrogeochemistry and rare earth element behavior in a volcanically acidified watershed in Patagonia, Argentina, *Chem. Geol.*, Vol: 222, p: 249-267
- Ghazban. F., 2004, Alteration and Geochemistry of Mount Taftan Geothermal prospect Southeastern Iran, *Iranian Int. J. Sci.*, Vol: 5, No: 1, p: 43-62
- Giggenbach. W., Glover. R.B., 1992, Tectonic regime and major processes governing the chemistry of water and gas discharges from the Rotorua geothermal field, New Zealand, *Geothermics*, Vol: 21, p: 121-140
- Giggenbach. W., 1988, Geothermal solute equilibria, Derivation of Na-K-Mg-Ca geoindicators, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, Vol: 52, p: 2749-2756
- Giggenbach. W., 1991, Chemical techniques in geothermal exploration, Application of Geochemistry in Geothermal Reservoir Development (Co-ordinator D'Amore, F), UNITAR/UNDP Centre on Small Energy Resources, Rome, p: 119-144
- Giggenbach. W.F., Goguel. R.L., 1989, Collection and Analysis of Geothermal and Volcanic Water and Gas Discharges, Report No, CD 2401, Chemistry Division, DSIR, Petone, New Zealand.
- Gob. S., Loges. A., Nolde. N., Bau. M., Jacob. D.E., 2013, Gregor Markl. Major and trace element compositions (including REE) of mineral, thermal, mine and surface waters in SW Germany and implications for water-rock interaction, *Applied Geochemistry*.
- Guoquan. Z., Ruizhong. H., Xianwu. B., Haisheng. F., Pengqiang. S., Jianji. T., 2007, REE geochemical characteristics of the No. 302 uranium deposit in northern Guangdong, South China *Chin J Geochem*, Vol: 26, p: 425-433
- Herong.G., Linhua.S., Luwang.C., Song.C., 2011, Rare earth element geochemistry of groundwater from a deep seated sandstone aquifer, northern Anhui province, China, *Mining Science and Technology (China)*, Vol: 21, p: 477-482
- Johannesson. K.H., Lyons. W.B., 1995, Rare earth element geochemistry of Colour Lake, an acidic freshwater lake on Axel Heiberg Island, Northwest Territories, Canada, *Chemical Geology*, Vol: 119, p: 209-223
- Johannesson. K.H., Xiaoping. Z., Caixia. G., Klaus. J.S., Vernon. F.H., 2000, Origin of rare earth element signatures in groundwaters of circumneutral pH from southern Nevada and eastern California, USA. *Chem. Geol.*, Vol: 164, p: 239-257
- Kikawada. Y., Ossaka. T., Oi. T., Honda. T., 2001, Experimental studies on the mobility of lanthanides accompanying alteration of andesite by acidic hot spring water, *Chemical Geology*, Vol: 176, p: 137-149
- Klinkhammer. G.P., Elderfield. H., Edmond. J.M., Mitra. A., 1994, Geochemical implications of rare earth element patterns in hydrothermal fluids from mid-ocean ridges, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol: 58, p: 5105- 5113
- Lee. J.H., Byrne. R.H., 1993, Complexation of the trivalent rare earth elements (Ce, Eu, Gd, Tb, Yb) by carbonate ions, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol: 57, p: 295-302
- Lewis. A.J., Komninou. A., Yardley. B.W.D., Palmer. M.R., 1998, Rare earth speciation in geothermal fluids from Yellowstone National Park, Wyoming, USA, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol: 62, p: 657- 663
- Lewis. A.J., Palmer. M.A., Sturchio. N.C., Kemp. A.J., 1997, The rare earth element geochemistry of acid-sulphate and acid-sulphate-chloride geothermal systems from Yellowstone National Park, Wyoming, USA, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol: 61, p: 695-706
- Mainza. D., 2006, The chemistry of geothermal waters of SW-Uganda. Report of Geothermal Training Programme, Iceland, p:

- 219-244
- Michard. A., 1989, Rare earth element systematics in hydrothermal fluids, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol: 53, p: 745-750
- Mills. R.A., Elderfield. H., 1995, Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAG Mound, 26°N Mid-Atlantic Ridge, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol: 59, No: 17, p: 3511-3524
- Möller. P., 2000, Rare earth elements and yttrium as geochemical indicators of the source of mineral and thermal waters. In: Stober, I., Bucher, K. (Eds.), *Hydrogeology of Crystalline Rocks*, Kluwer Academic Publishing, Dodrecht, Netherlands, p: 227-246
- Möller. P., Dulski. Y., Savascin. M., 2004, Rare earth elements, yttrium and Pb isotope ratios in thermal spring and well waters of West Anatolia, Turkey: a hydrochemical study of their origin, *Chemical Geology*, Vol: 206, p: 97- 118
- Möller. P., Morteani. G., Dulski. P., 2003, Anomalous Gadolinium, cerium, and yttrium contents in the Adige and Isarco river waters and in the water of their tributaries (Provinces Trento and Bolzano/ Bozen, NE Italy), *Acta Hydrochim, Hydrobiol*, Vol: 31, p: 225-239
- Mongelli. G., 1997, Ce-anomalies in the textural components of Upper Cretaceous karst bauxites from the Apulian carbonate platform (Southern Italy). *Chem Geol.*, Vol: 140, p: 69-79
- Paster. T.P., Schauwecker. D.S., 1974, The behavior of some trace elements during solidification of the Skaergaard layered series. *Geochim, Cosmochim. Acta*, Vol: 38, p: 1549-1577
- Phuong. N, K., Harijoko. A., Itoi. R., Unok. Y., 2012, Water geochemistry and soil gas survey at Ungaran geothermal field, central Java, Indonesia, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, Vol: 229-230, p: 23-33
- Piper. A.M., 1944, A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses, *Trans - Am Geophys Union*, Vol: 25, p: 914-928
- Pourret. O., Gruau. G., Dia. A., Davranche. M., Molenat. J., 2010, Colloidal control on the distribution of rare earth elements in shallow groundwaters, *Aquat Geochem*, Vol: 16, p: 31-59
- Price. R.C., Gray. C.M., Wilson. R.E., Frey. F.A., Taylor. S.R., 1991, The effects of weathering on rare-earth elements, Y and Ba abundances in tertiary basalts from southeastern Australia, *Chem. Geol.* Vol: 93, p: 245-265
- Robertson. J.M. Condie. K.C., 1989, Geology and geochemistry of early Proterozoic volcanic and subvolcanic rocks of the Pecos greenstone belt, Sangre de Cristo Mountains, New Mexico, *Geol. Soc. Amer. Special Paper*, Vol: 25, p: 119-146
- Robertson. J.M. Condie. K.C., 1989, Geology and geochemistry of early Proterozoic volcanic and subvolcanic rocks of the Pecos greenstone belt, Sangre de Cristo Mountains, New Mexico, *Geol. Soc. Amer. Special Paper*, Vol: 25, p: 119-146
- Sanada. T., Takamatsu. N., Yoshiike. Y., 2006, Geochemical interpretation of long-term variations in rare earth element concentrations in acidic hot spring waters from the Tamagawa geothermal area, Japan, *Geothermics*, Vol: 35, p: 141-155
- Sano. S., Kimura. A.I., 2007, Clinopyroxene REE Geochemistry of the Red Hills Peridotite, New Zealand: Interpretation of Magmatic Processes in the Upper Mantle and in the MohoTransition Zone, *Journal of petrology*, Vol: 48, No: 1. P: 113-139
- Schmidt. K., Koschinsky. A., Garbe-Schönberg.D., Leandro.M.C., Richard.S., 2007, Geochemistry of hydrothermal fluids from the ultramafic-hosted Logatchev hydrothermal field, 15°N on the Mid-Atlantic Ridge: Temporal and spatial investigation, *Chemical Geology*, V: 242, p: 1-21
- Schnetzler. C.C., Philpotts. J.A., 1970, Partition coefficients of rare-earth elements between igneous matrix material and rock-forming mineral phenocrysts II, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol: 34, p: 331-340
- Serrano. M.G., Sanz. L.A., Nordstrom. D.K. 2000, REE speciation in low-temperature acidic waters and the competitive effects of aluminum, *Chemical Geology*, Vol: 165, p: 167-180
- Serrano. M.G., Sanz. L.A., Nordstrom. D.K., 2000, REE speciation in low-temperature acidic waters and the competitive effects of aluminum, *Chemical Geology*, Vol. 165, p: 167-180
- Shakeri. A., Moore. F., Kompani-zare. M., 2008, Geochemistry of the thermal springs of Mount Taftan, southeastern Iran, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, V: 178, p: 829-836
- Shannon. W.M., Wood. S.A., Brown. K., Arehart. G., 2001, in: R. Cidu (Ed.), *Water-Rock Interaction: Proceedings of the Tenth International Symposium on Water-Rock Interaction WRI 10, Villasimus, Italy, 10-15 July 2001*, A.A. Balkema, Lisse, the Netherlands, p: 1001-1004
- Steinmann. M., Stille. P., 1998, Strongly fractionated REE patterns in salts and their implication for REE migration in chloride-rich brines at elevated temperatures and pressures, *CR Acad Sci Paris IIA*, Vol: 327, p: 173-180
- Sun. S.S., McDonough. W.F., 1989, Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts implications for mantle composition and processes, *Geological Society, London, Special Publications*, Vol: 42, p: 313-345
- Tweed. S.O., Weaver. T.R., Cartwright. I., Schaefer. B., 2006, Behavior of rare earth elements in groundwater during flow and mixing in fractured rock aquifers: An example from the Dandenong Ranges, southeast Australia, *Chemical Geology*, Vol: 234, p: 291-307
- Tweed. S.O., Weaver. T.R., Cartwright. I., Schaefer. B., 2006, Behavior of rare earth elements in groundwater during flow and mixing in fractured rock aquifers: An example from the Dandenong Ranges, southeast Australia, *Chemical Geology*, Vol: 234, p: 291-307
- Verma. S.P., 1992: Seawater alteration effects on REE, K, Rb, Cs, Sr, U, Th, Pb and Sr-Nd-Pb isotope systematics of mid-ocean ridge basalt, *Geochem. J.*, Vol: 26, p: 159-177
- Wood. S. A., 2006, Rare earth element systematics of acidic geothermal waters from the Taupo Volcanic Zone, New Zealand, *Journal of Geochemical Exploration*, Vol: 89, p: 424-427
- Wood. S.A., 1990, The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium: 1. Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters, *Chemical Geology*, Vol: 82, p: 159-186



Yan. X., Kerrich. R., Hendry. M.J., 2001, Distribution of the rare earth elements in porewaters from a clay-rich aquitard sequence, Saskatchewan, Canada, Chemical Geology, Vol: 176, p: 151-172