

## ویژگی‌های کانی‌شناسی و زمین شیمی ذخایر کائولن و آلونیت کوجنق، شمال غرب مشکین شهر استان اردبیل

حسن اروچی

گروه زمین شناسی، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز

علی اصغر کلاگری

گروه زمین شناسی، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز

رسول فردوسی

گروه زمین شناسی، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز

کمال سیاه چشم

گروه زمین شناسی، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز

تاریخ پذیرش: ۹۳/۱/۱۶

تاریخ دریافت: ۹۲/۷/۹

Rasoul.Ferdowsi@Yahoo.com

## چکیده

نهشته‌های کائولن و آلونیت کوجنق در ۱۸ کیلومتری شمال غرب مشکین شهر، استان اردبیل واقع می‌باشد. مطالعات صحرایی و میکروسکوپی نشان می‌دهند که این ذخیره محصول دگرسانی سنگ‌های آتشفشانی ائوسن با ترکیب آندزیت و تراکی-آندزیت است. این نهشته‌ها در روی محور دگرسانی اهر - جلفا (ارسباران) قرار دارند. زون‌های دگرسانی در کوجنق عمدتاً آرژیلیکی (کائولینیت)، آرژیلیکی پیشرفته (آلونیت + کائولینیت) و سیلیسی (کوارتز + کریستوبالیت) بوده که دارای تظاهر سطحی عدسی مانند هستند. با توجه به یافته‌های کانی‌شناسی، کانی‌های سنگ‌ساز اصلی این ذخیره شامل کائولینیت، آلونیت، کوارتز، و کریستوبالیت بوده که توسط مقادیر کمتری از هماتیت، مونت موریلونیت، آناز، روتیل همراهی می‌شوند. بر اساس شاخص‌های زمین شیمی نظیر (Ti+Fe), (Cr+Nb), (Ba+Sr), (Ce+Y+La) همراه با درجه تحرک REE ها در سنگهای دگرسان شده نسبت به سنگ‌های اولیه آندزیتی و تراکی-آندزیتی، به نظر می‌رسد که محلول‌های گرمایی درون‌زاد نقش مؤثری در تشکیل این ذخایر ایفا نموده‌اند. یافته‌های زمین شیمی بدست آمده نشان می‌دهند که درجه تحرک و توزیع عناصر اصلی، فرعی، جزئی و نادر خاکی در طی فرآیندهای کائولینیتی و آلونیتی شدن تابعی از عواملی چون تغییرات دما و pH محلول‌های دگرسان کننده، جذب سطحی، رویش و تمرکز توسط اکسیدهای فلزی، و حضور در فازهای کانیایی مقاوم بوده است. عناصر اصلی به جز Si و Al از سمت سنگ منشاء به سمت دگرسانی سیلیسی تهی شدگی نشان می‌دهند. حضور K و Na در ساختمان آلونیت باعث افزایش آنها در زون آلونیتی شده است. عناصر لیتوفیل درشت یون در طی فرآیند دگرسانی تهی شدگی نشان می‌دهند. LREE نسبت به HREE غنی شدگی نشان می‌دهند. شواهد صحرایی و کانی‌شناسی نظیر حضور گوگرد طبیعی و آلونیت در نمونه‌های مورد مطالعه آشکار می‌کند که محلول‌های اسید سولفاتی اپی ترمال عامل اصلی پیشرفت فرایند کائولینیتی و آلونیتی شدن در طی تشکیل ذخایر کوجنق بوده‌اند. مقایسه‌ای که بین ذخیره کائولن کوجنق با دیگر انواع مشابه در ایران انجام گرفته، نشان می‌دهد که کانسار کائولن کوجنق از نظر خصوصیات زمین‌شناسی بهترین مطابقت را با ذخایر کائولن زون و قلندر در آذربایجان شرقی دارد. از آنجائیکه چنین محیط‌های اپی‌ترمالی با کانی‌زایی فلزات قیمتی مثل طلا همراه مطالعات بیشتر در این منطقه را توجیه پذیر می‌نماید.

**کلمات کلیدی:** کوجنق، مشکین شهر، کائولینیتی شدن، آلونیتی شدن، محلول‌های اسید سولفات

## مقدمه

دگرسانی سنگ‌های آتشفشانی تراکیتی تا تراکی آندزیتی به سن ائوسن می‌باشند. مطالعات زمین‌شناسی اولیه انجام شده بر روی ذخیره کائولن کوجنق و واحدهای سنگی همراه آنها در قالب تهیه نقشه‌های ۱:۱۰۰۰۰۰ لاهرود توسط باباخانی و خان ناظر (۱۳۷۰) و ۱:۲۵۰۰۰۰ اهر توسط مهدوی و امینی فضل (۱۳۶۷) می‌باشند. مطالعات جامعی در مورد دگرسانی‌های گرمایی، زمین شیمی و ژنز ذخیره کائولن و آلونیت کوجنق تا سال ۱۳۹۰ صورت نگرفته بود. اروچی (۱۳۹۱) مطالعاتی در خصوص پدیده‌های زمین‌شناسی از جمله پتروگرافی، دگرسانی، زمین شیمی و زایش این ذخیره انجام داده است.

محور دگرسانی اهر - جلفا یکی از فعال‌ترین و پویاترین مناطق ماگمایی ایران در دوران ترشیری محسوب می‌شود. در امتداد این محور فعالیت‌های ماگمایی (هر چند ناپیوسته) از کرتاسه پسین آغاز شده و تا کواترنر ادامه داشته است (قربانی، ۱۳۹۰). زون‌های دگرسانی مشاهده شده در این محور در حالت کلی با اندکی تفاوت در پاره‌های دیگر از مناطق شمال غرب ایران از جمله در منطقه هشتجین، منطقه طارم و شمال تاکستان نیز قابل مشاهده هستند. به طوری که می‌توان همه آنها را تحت عنوان زون دگرسانی محور تاکستان - جلفا یاد کرد (Kowsari, 1996). ذخیره کائولن کوجنق به مختصات جغرافیایی ۳۸°۳۰'۱۴" تا ۴۷°۳۰'۴۹" طول شرقی و ۳۸°۳۱'۰۱" تا ۳۸°۳۱'۰۱" عرض شمالی در فاصله ۱۸ کیلومتری شمال غرب شهرستان مشکین شهر، استان اردبیل واقع می‌باشد. این ذخیره یکی از ذخایر تیپیک کائولن محور دگرسانی اهر-جلفا بوده و محصول

## روش مطالعه

این پژوهش در دو بخش صحرایی و آزمایشگاهی صورت گرفته است. مطالعات صحرایی شامل تهیه نقشه‌های زمین شناسی از محدوده مورد مطالعه به مقیاس ۱:۱۰۰۰۰ همراه با نمونه‌برداری به دو روش تصادفی و سیستماتیک بوده است. در روش اول، نمونه‌ها از واحدهای لیتولوژیک مختلف به صورت نامنظم و در روش دوم نمونه‌برداری‌ها در امتداد یک نیمرخ به صورت عمود بر زون‌های دگرسانی مختلف انجام گرفت. مطالعات آزمایشگاهی با تهیه و مطالعه تعداد ۲۵ مقطع نازک از نمونه‌های آندزیتی و تراکی آندزیتی، ایگنمبریتی، کائولنی و پرلیتی انجام گردید.

در نهایت برای انجام مطالعات زمین شیمی تعداد ۶ نمونه انتخابی از برداشت سیستماتیک به روش‌های XRF و ICP - OES در سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور به ترتیب برای اندازه‌گیری مقادیر عناصر اصلی و فرعی، جزئی و نادر خاکی تحت آنالیز شیمیایی قرار گرفتند. متعاقب آن جهت شناسایی کانی‌های دانه ریز ۴ نمونه در آزمایشگاه سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور و شرکت کانساران بینالود مورد آنالیز پراش پرتو X (XRD) قرار گرفتند. شایان ذکر است مقادیر LOI نمونه‌ها بواسطه اختلاف در وزن نمونه‌ها در مراحل قبل و بعد از حرارت دادن به مدت یک ساعت تعیین شدند.

## بحث

## زمین‌شناسی منطقه

اصلی‌ترین واحدهای لیتولوژیکی در محدوده مورد مطالعه شامل واحدهای ایگنمبریتی، گدازه‌های آندزیتی تا تراکی- آندزیتی و پرلیت به سن ائوسن (باباخانی و خان ناظر، ۱۳۷۰) می‌باشند (شکل ۱). سنگ‌های آندزیتی و تراکی- آندزیتی که در کنتاکت با این کانسار هستند به رنگ خاکستری روشن بوده و حاوی بافت پورفیری در یک زمینه آفانیتیک و درشت بلورهای سفید فلدسپار، آمفیبول‌های تیره رنگ، میکا و کلریت در نمونه‌های دستی می‌باشند. لکه‌هایی از سنگ‌های نسبتاً سالم آندزیتی تا تراکی- آندزیتی در داخل نهشته‌های کائولن و آلونیت به طور پراکنده به جا مانده است که می‌توان این سنگ‌ها را به عنوان سنگ مادر این نهشته‌ها به حساب آورد (شکل ۲، الف). مشاهدات صحرایی نشان می‌دهند که نهشته‌های کائولن (شکل ۲، ب) و آلونیت (شکل ۲، ج) در میان واحدهای آندزیتی و تراکی- آندزیتی به فرم عدسی مانند قرار داشته و سیمای رنگین (رنگ‌های سفید، زرد و قرمز) به سطح برونزدها داده‌اند.

عدم حضور واحدهای رسوبی در منطقه نشان از منشأ غیر دریایی برای این واحدها می‌باشد. گسله‌های اصلی موجود در منطقه عمدتاً دارای روند شمال شرق - جنوب غرب بوده و در شکل‌گیری این نهشته نقش مهمی دارند. این گسل‌ها احتمالاً به عنوان معبری مناسب برای رسیدن محلول‌های گرمابی به داخل سنگ‌های منطقه بوده که به نوبه خود سبب توسعه زون‌های دگرسانی گسترده در منطقه شده است. در داخل عدسی مذکور سنگ‌های دگرسان شده زون بندی آشکاری را نشان می‌دهند، به طوری که زون سیلیسی در امتداد محور طویل تر عدسی گسترش داشته و به طرف جوانب زون‌های آلونیتی و کائولنی توسعه یافته‌اند.

پرلیت‌های محدوده مورد مطالعه به رنگ خاکستری تیره و خاکستری متمایل به سبز با جلای شیشه‌ای و صمغی بوده و در شمال شرق محدوده به صورت افقی و در سطوح فوقانی و در مرز عدسی با سنگ‌های درونگیر قرار دارند (شکل ۲، ت). در داخل عدسی سنگ‌ها کلاً در اثر تداوم فعالیت گسل شدیداً حالت برشی دارند (شکل ۲، ث).

## پتروگرافی

## واحدهای سنگی با حداقل دگرسانی

این واحدها تنوع چندانی نداشته و شامل انواع زیر می‌باشند:

## واحد لاهای آندزیتی و تراکی - آندزیتی

این سنگ‌ها در نمونه دستی به رنگ خاکستری تیره بوده و واجد فلدسپار- های فراوان بوده که با چشم غیر مسلح قابل مشاهده‌اند. در زیر میکروسکوپ این سنگ‌ها عمدتاً بافت میکروولیتیک پورفیری را نشان می‌دهند و حاوی پلاژیوکلاز و آمفیبول به عنوان کانی‌های اصلی می‌باشند. پلاژیوکلاز (%۷۰-۴۰) در مقاطع میکروسکوپی هم به صورت فنوکریست‌های منفرد با ماکل پلی- سنتتیک و هم در زمینه میکروولیتی دیده می‌شود و غالباً از نوع الیگوکلاز- آندزین می‌باشد.

برخی از فنوکریست‌ها به صورت بخشی سرسیتی شده و برخی دیگر نیز حالت زونه از خود نشان می‌دهند (شکل ۳، الف). آمفیبول‌ها (%۳۰-۱۰) به صورت بلورهای ریز تا متوسط خودشکل و نیمه شکل‌دار با حواشی سوخته در متن سنگ پراکنده هستند (شکل ۳، ب). از کانی‌های فرعی می‌توان به اوژیت، کوارتز، بیوتیت و کانی‌های اوپاک اشاره کرد.

## ایگنمبریت ریولیتی

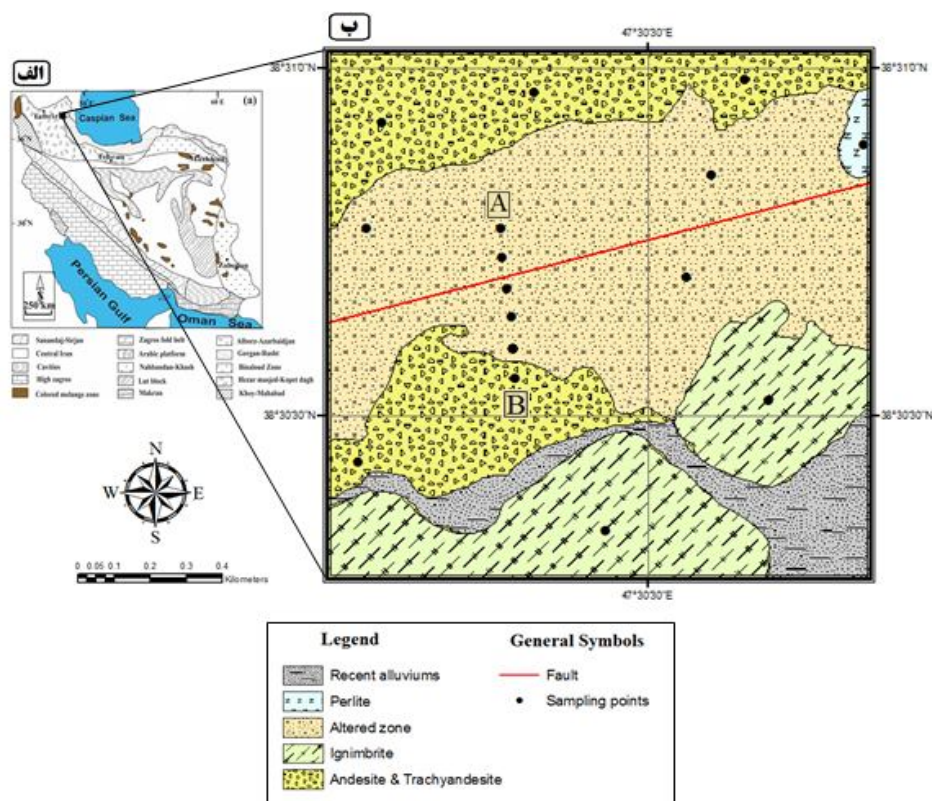
این واحد در نمونه دستی به رنگ خاکستری روشن با باندهای ظریف جریانی می‌باشند. در زیر میکروسکوپ بافت‌های یوتاکسیتیک (Eutaxitic)، جریانی و هیالوپورفیریک نشان داده و حاوی فنوکریست‌های شکل دار و نیمه شکل دار سانیدین و کوارتز می‌باشند که در زمینه شیشه‌ای و میکروولیتی قرار گرفته‌اند. کانی‌های فرعی شامل بیوتیت، پلاژیوکلاز، بلورهای ریز آمفیبول و کانی‌های اوپاک می‌باشند. دی ویتریفیکاسیون شیشه نیز در این سنگ‌ها قابل مشاهده است. همچنین برخی از فنوکریست‌های فلدسپار به صورت جزئی به سرسیت و کانی‌های رسی آلتزه شده‌اند (شکل ۳، ت).

## واحد پرلیتی

این واحد رنگ خاکستری تیره و بعضاً متمایل به سبز داشته که با جلای صمغی خود از دیگر واحدها تمایز می‌یابد. این سنگ‌ها در زیر میکروسکوپ عمدتاً بافت هولوهیالین (Holohyaline) با ساخت پرلیتی (ترک‌های متحدالمرکز) می‌باشند و بعضاً بافت هیالوپورفیریک نیز نشان می‌دهند. عمده- ترین فنوکریست‌های مشاهده شده شامل آلکالی فلدسپار ها (با ماکل کارلسباد) و کوارتز می‌باشند. در برخی از موارد در اثر شیشه زدائی زمینه شیشه‌ای به بلورهای ریز کوارتز- فلدسپاتیک تبدیل شده است. کانی‌های فرعی شامل پلاژیوکلاز، بیوتیت و اوپاک می‌باشند. کلسیت و سرسیت حاصل از آلتراسیون فلدسپارها به عنوان کانی‌های ثانویه در پرلیت‌ها حضور دارند (شکل ۳، ث و ج).

## پتروگرافی واحدهای دگرسانی گرمابی

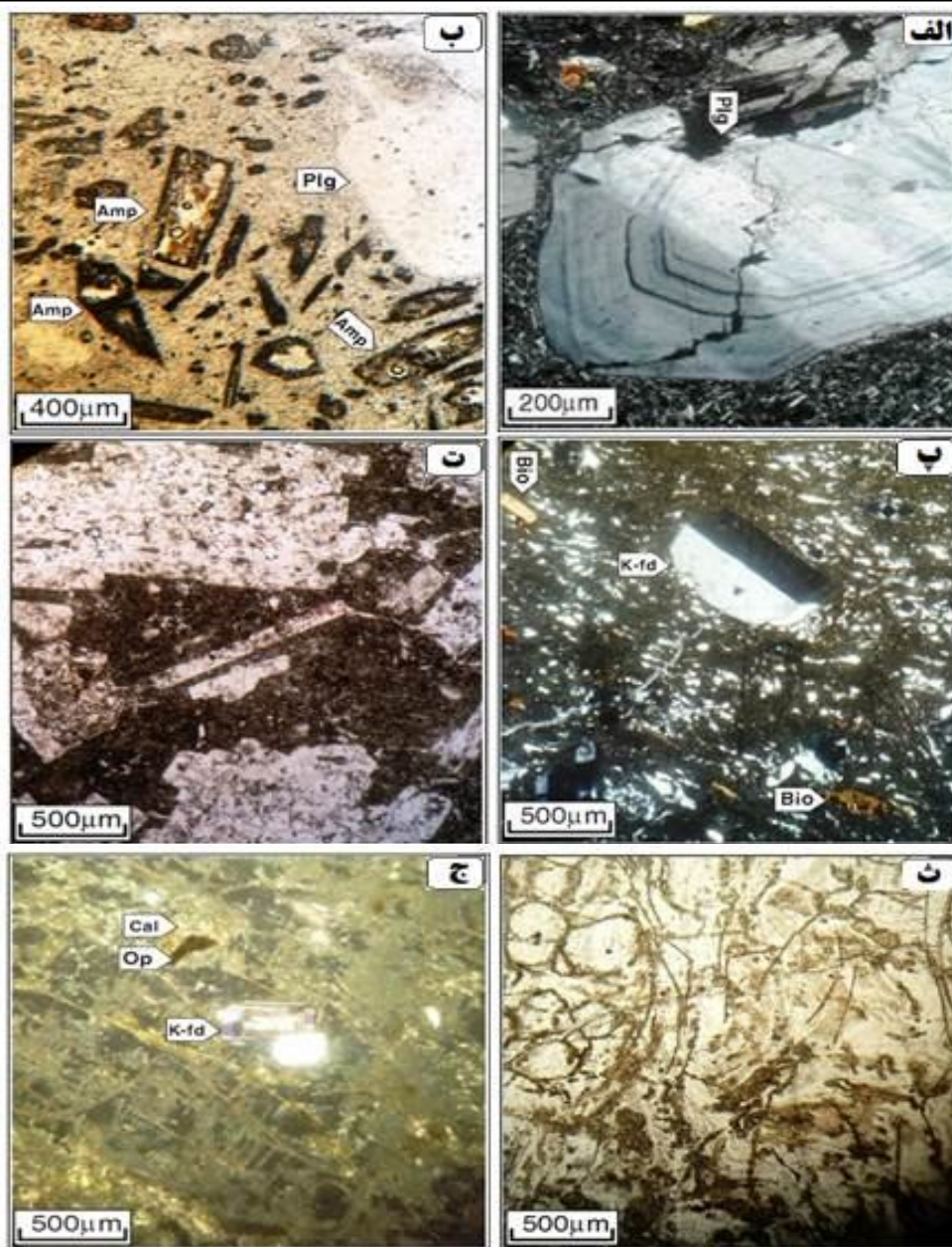
زون‌های دگرسانی به صورت یک عدسی نسبتاً وسیع در قسمت مرکزی منطقه مورد مطالعه و در امتداد یک خط گسلی توسعه یافته‌اند. بر اساس مطالعات کانی‌شناسی و بررسی‌های صحرایی، این دگرسانی‌ها از حاشیه عدسی به طرف مرکز شامل انواع آرژیلیک، آرژیلیک پیشرفته و سیلیسی می‌باشند (جدول ۱). زون آرژیلیک: سنگ‌های این زون در محدوده مورد مطالعه بسته به درجه خلوص آنها، به رنگ‌های سفید تا زرد متمایل به قهوه‌ای (در اثر آغستگی هماتیت) دیده می‌شوند.



شکل ۱. نقشه زمین شناسی محدوده مورد مطالعه، الف) نقشه زون های ساختاری ایران (با تغییرات از نبوی، ۱۳۵۵) و ب) نقشه زمین شناسی محدوده مورد مطالعه در کوچنق.



شکل ۲. تصاویر صحرایی از برونزد نهشته‌های کائولن و آلونیت در منطقه کوچنق، (الف) بقایای سنگ‌های آندزیتی و تراکی-آندزیتی داخل نهشته‌های کائولن و آلونیت. (ب) برونزدی از کائولن‌های محدوده مورد مطالعه همراه با آثار شکستگی و گسلش، (پ) کوگرد خالص در زون سیلیسی، (ت) پرلیت‌های منطقه با رنگ‌های خاکستری و خاکستری متمایل به سبز.



شکل ۳. تصاویر میکروسکوپی از واحدهای زمین شناسی منطقه کوجنق، الف) درشت بلورهای پلاژیوکلاز زونینگ دار در زمینه میکروولیتی از جنس پلاژیوکلاز در تراکی، آندزیت ها (نور پلاریزه). ب) درشت بلورهای آمفیبول با حاشیه سوخته همراه با پلاژیوکلاز (نور طبیعی). پ) درشت بلور ساندین همراه با بیوتیت و کانی های اوپاک در ایگنمبریت ها (نور پلاریزه). ت) تبدیل فنوکریست های سنگ به کانولینیت، زمینه میکروولیتی هنوز به طور کامل به کانولینیت تبدیل نشده است (نور طبیعی). ث) بافت مرواریدی در پرلیت های منطقه مورد مطالعه (نور طبیعی). ج) درشت بلور آلکالی فلدسپار همراه با کانی ثانویه کلسیت در پرلیت های کوجنق (نور پلاریزه). Cal = کلسیت؛ Plg = پلاژیوکلاز؛ Amp = آمفیبول؛ Bio = بیوتیت؛ K-fd = آلکالی فلدسپار Op = اوپاک).

جدول ۱. انواع دگرسانی های محدوده کوجنق همراه با کانی های اصلی و فرعی آنها که توسط آنالیز XRD شناسایی شده اند.

| نوع دگرسانی | کانی های فرعی   | کانی های اصلی               | شماره نمونه    |
|-------------|-----------------|-----------------------------|----------------|
| سیلیسی      | روتیل           | کریستوبالیت - کوارتز        | K <sub>6</sub> |
| آلونیتی     | ----            | آلونیت - کوارتز             | K <sub>5</sub> |
| کانولینیتی  | آنتاز           | کانولینیت - آلونیت - کوارتز | K <sub>3</sub> |
| کانولینیتی  | هماتیت - کوارتز | کانولینیت                   | K <sub>2</sub> |

اناتاز و روتیل و کاهش دمای محلول‌های مسئول دگرسانی می‌باشد (Zielinski, 2003; Chiristidis, 1998). کلسیم به سمت مرکز دگرسانی تهی شدگی شدیدی را نشان می‌دهد (شکل ۵، ب) که حاکی از خروج آن از داخل سیستم دگرسانی توسط محلول‌های گرمایی اسیدی می‌باشد. روند تغییرات  $\text{Na}_2\text{O}$  و  $\text{K}_2\text{O}$  (شکل ۵، ب) مشابه هم بوده و به جز نمونه‌های آلونیت دار (زون دگرسانی آرژیلیک پیشرفته) در بقیه زونهای آلتزه تهی شدگی شدید نشان می‌دهند. تهی شدگی کمتر  $\text{K}$  و  $\text{Na}$  در نمونه‌های آلونیت دار می‌تواند بدلیل حضور این دو عنصر در ساختمان آلونیت باشد. در واقع تهی شدگی  $\text{Na}$  بواسطه دگرسانی پلاژیوکلازها و تهی شدگی  $\text{K}$  بدلیل دگرسانی پتاسیم فلدسپارها و بیوتیت‌ها رخ داده است (Arsalan et al., 2007; Meyer and Hemley, 1967). الگوی توزیع  $\text{MgO}$  در زون‌های دگرسانی مشابه  $\text{CaO}$  می‌باشد (شکل ۵، ب). تهی شدگی  $\text{Mg}$  به واسطه تخریب کانی‌های فرومنیزین در سیستم دگرسانی می‌باشد.  $\text{P}_2\text{O}_5$  در زون دگرسانی سیلیسی تا حدودی تهی شدگی و در نمونه‌های کائولنی غنی شدگی نشان می‌دهد که منطبق به حالتی است که نمونه‌ها دارای بیشترین مقدار  $\text{LOI}$  بوده و فسفر به صورت کانی‌های ثانویه فسفاتی نهشته شده است (شکل ۵، پ). میزان  $\text{SO}_3$  روند خاصی را نشان نمی‌دهد ولی در نمونه‌های آلونیت دار به شدت غنی شدگی نشان می‌دهد که با حضور  $\text{SO}_3$  در ساختمان آلونیت و حضور گوگرد طبیعی در این زون قابل توجیه است (شکل ۵، پ). حضور  $\text{SO}_3$  همچنین حاکی از طبیعت سولفات محلول‌های گرمایی و نقش آن در توسعه و پیدایش زون‌های دگرسانی می‌باشد.  $\text{LOI}$  هر چند در زون دگرسانی سیلیسی تهی شدگی نشان می‌دهد ولی در زون آرژیلیکی شاهد غنی شدگی آن هستیم که آن هم بواسطه حضور عامل  $\text{OH}^-$  در کانی‌های رسی می‌باشد.  $\text{SrO}$  به غیر از نمونه‌های آلونیت دار در بقیه زون‌های آلتزه تهی شدگی جزئی نشان می‌دهد (شکل ۵، پ) که این تهی شدگی جزئی می‌تواند در ارتباط با دگرسانی فلدسپارهای موجود در سنگ مادر باشد (Plank and Langmuir, 1988). ظاهراً غنی شدگی نسبی این عنصر در زون آرژیلیک پیشرفته می‌تواند بواسطه حضور آن در ساختمان آلونیت باشد (Hemely and Meyer, 1967).

#### عناصر لیتوفیل درشت یون (LILE)

عناصر  $\text{Ba}$ ،  $\text{Th}$  و  $\text{Rb}$  در طی فرایند دگرسانی تهی شدگی نشان می‌دهند (شکل ۵، ت). اورانیوم نیز در زون‌های دگرسانی تهی شدگی ناگهانی نشان می‌دهد و سپس روند تقریباً خطی را طی می‌کند که نشان دهنده خروج آن از سیستم دگرسانی است. این تهی شدگی شدید اورانیوم می‌تواند در ارتباط با تخریب کانی‌های اورانیوم دار اولیه سنگ مادر باشد. تهی شدگی  $\text{Ba}$ ،  $\text{Rb}$  و  $\text{Cs}$  در طی فرایند دگرسانی احتمالاً به دلیل شکسته شدن فلدسپارهای سنگ مادر رخ داده است (Heald et al., 1987). تهی شدگی  $\text{Th}$  با میزان اسیدیته محلول‌های گرمایی درون‌زاد در ارتباط است بطوریکه در زون دگرسانی سیلیسی تهی شدگی شدت یافته که می‌تواند بواسطه شرایط اسیدی سیال گرمایی در مرکز سیستم دگرسانی باشد (Kataba and Pendias, 1992; Taboada et al., 2006).

#### عناصر با قدرت میدان بالا (HFSE)

بررسی الگوهای توزیع عناصر با قدرت میدان بالا (شکل ۵، ث)، در زون‌های دگرسانی مختلف حاکی از رفتار متضاد ایتیم با نیوبیم می‌باشد به طوری که در زون‌های دگرسانی  $\text{Y}$  تهی شدگی و  $\text{Nb}$  غنی شدگی نشان می‌دهد. این مسئله احتمالاً بواسطه تثبیت  $\text{Nb}$  توسط کانی‌های رسی در طی فرایند جذب سطحی می‌باشد (Panahi et al., 2000). عنصر ایتیم معمولاً در طی دگرسانی دما بالا بواسطه عملکرد محلول‌های هیپوژن از سیستم دگرسانی خارج می‌شود (Salvi et al., 1996). زیرکونیم در زون دگرسانی سیلیسی آرژیلیک به دلیل غنی شدگی درجازا و کاهش حجم سیستم در طی توسعه دگرسانی

زون دگرسانی آرژیلیک به صورت لفافه‌ای دیگر زون‌های دگرسانی درونی‌تر را احاطه کرده و به سمت خارج عدسی به سنگ‌های غیر دگرسان تبدیل می‌شود (شکل ۴). کائولینیت فراوانترین کانی رسی در این زون بوده که توسط مقدار کمی مونت موریلونیت و همتایت همراهی می‌شود (شکل ۳، پ). در داخل این زون بعضاً بقایایی از قطعات سنگی آندزیتی و تراکی آندزیتی مشاهده می‌شود که قطعاً می‌توان آنها را به عنوان سنگ مادر این نهشته‌ها در نظر گرفت. زون آرژیلیک پیشرفته: این زون بعد از زون آرژیلیک به سمت مرکز عدسی توسعه یافته و زون سیلیسی را در بر می‌گیرد (شکل ۴). کانی‌های عمده این زون کائولینیت، آلونیت و کوارتز بوده که توسط مقادیر کمی آناتاز و گوگرد طبیعی همراهی می‌شوند (جدول ۱). زون سیلیسی: این زون عمدتاً در بخش‌های مرکزی عدسی توسعه یافته و عمدتاً حاوی کریستوبالیت و کوارتز بوده که توسط مقادیر کمی روتیل و آناتاز و گوگرد طبیعی همراهی می‌شود. در این زون سیلیس به صورت کوارتز بازماندی و حفره‌دار (Vuggy)، رگج‌های و قطعات برش سیلیسی شده (کلسدونی) دیده می‌شود.

#### عوامل کنترل کننده توزیع عناصر

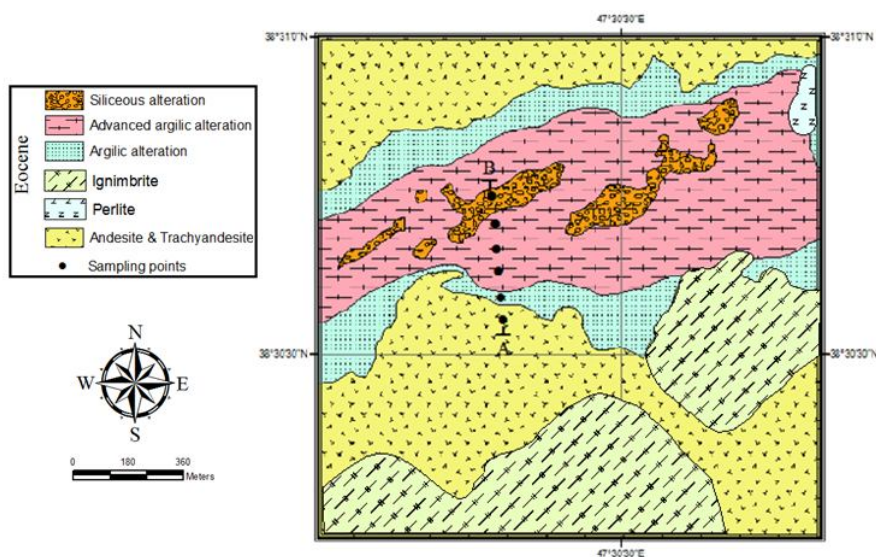
طبق Maclean et al., 1997 نمونه‌های مربوط به سنگ مادری با ترکیب یکسان که دگرسانی‌های مختلفی با درجاتی از تهی شدگی و غنی شدگی متحمل شده‌اند را می‌توان در طول یک پروفیل از زون‌های دگرسان تا سنگ منشأ نمایش داد (Zarasvandi et al., 2010). در این مطالعه برای بررسی رفتار اکسیدها و عناصر مختلف در طی فرایند دگرسانی (از سمت سنگ منشأ آندزیتی تا تراکی آندزیتی به سمت دگرسانی سیلیسی) (پروفایل A-B، شکل ۵) با توجه به داده‌های (جدول ۲) به محاسبه عامل غنی شدگی عناصر مطابق فرمول زیر اقدام گردید (Malpas et al., 2001):

$$\text{Enrichment factor (E.F.)} = \left[ \frac{\text{Element (نمونه های دگرسان)}}{\text{Element (نمونه آندزیتی)}} - 1 \right] \times 100$$

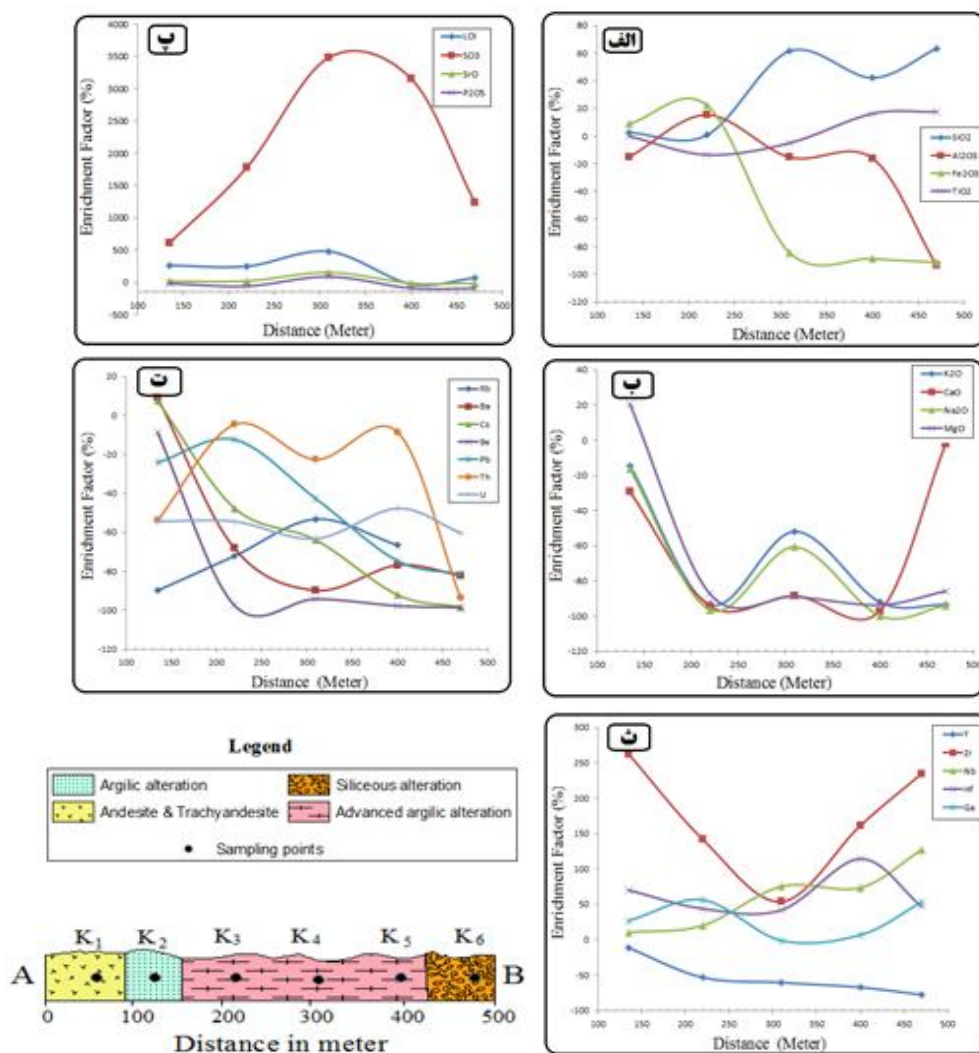
نتایج حاصله برای نمونه‌های مورد مطالعه در (جدول ۳) آمده‌اند. در این بخش سعی گردید رفتارهای زمین شیمی عناصر در طی فرایندهای دگرسانی مورد بررسی قرار گیرند. جهت نیل به این منظور عناصر به پنج گروه شامل (۱) اکسیدهای اصلی و فرعی (۲) عناصر لیتوفیل درشت یون (۳) عناصر جزئی واسطه (۴) عناصر با قدرت میدان بالا (۵) عناصر نادر خاکی تقسیم شدند.

#### عناصر اصلی و فرعی

با توجه به نتایج حاصل از محاسبات عامل غنی شدگی عناصر (جدول ۳)،  $\text{SiO}_2$  (شکل ۵، الف) در حالت کلی طی فرایند دگرسانی از سمت سنگ منشأ به سمت مرکز دگرسانی (زون دگرسانی سیلیسی) غنی شدگی نشان می‌دهد و تنها در نمونه‌های آلونیت دار (زون آرژیلیک پیشرفته) تهی شدگی نشان می‌دهد. آلومینیم در محیط دگرسانی نسبت به سایر عناصر تحرک کمتری دارد (Mason and Moore, 1982). آلومینیم در نمونه‌های کائولنی بیشترین میزان غنی شدگی ولی در زون سیلیسی تهی شدگی شدید نشان می‌دهد (شکل ۵، الف). خروج  $\text{Al}$  از زون سیلیسی به واسطه ماهیت اسیدی شدید ( $\text{pH} < 2$ ) محلول‌های دگرسان کننده هیپوژن صورت می‌گیرد (Mason and Moore, 1982; Van der Weijden and Van der Weijden, 1995; Arsalan et al., 2007).  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  به طور کلی با پیشرفت دگرسانی به سمت مرکز تهی شدگی نشان می‌دهد (شکل ۵، الف) که می‌تواند به دلیل دگرسانی کانیهای فرومنیزین (هورنبلند و بیوتیت) و آزاد شدن  $\text{Fe}$  به محلول‌های دگرسان کننده و خروج از محیط عمل باشد (Arsalan et al., 2007). مقدار  $\text{TiO}_2$  در زون‌های دگرسانی آرژیلیک و آرژیلیک پیشرفته تهی شدگی و در زون دگرسانی سیلیسی غنی شدگی نشان می‌دهد (شکل ۵، الف). تهی شدگی  $\text{TiO}_2$  به دلیل تخریب کانی‌های فرومنیزین توسط محلول‌های هیپوژن و غنی شدگی آن در زون سیلیسی به واسطه حضور آن در ساختمان



شکل ۴. نقشه عدسی دگرسانی هیدروترمال در منطقه کوچنق که در آن زون‌های مختلف دگرسانی مشخص شده‌اند.



شکل ۵. نمودارهای توزیع عناصر در زون‌های دگرسانی از سمت سنگ‌های دیواره به سوی مرکز عدسی. (الف)، (ب) و (پ) اکسیدهای اصلی و فرعی. (ت) عناصر LILE. (ث) عناصر HFSE.

جدول ۲. نتایج آنالیزهای XRF و ICP-OES نمونه‌های مورد مطالعه در محدوده ذخیره کائولن و آلونیت کوچنق.

| Sample No                      | K1<br>Andesite | K2<br>Semi Alt.<br>Andesite | K3<br>Argilic | K4<br>Advanced<br>argilic | K5<br>Advanced<br>argilic | K6<br>Silicic zone |
|--------------------------------|----------------|-----------------------------|---------------|---------------------------|---------------------------|--------------------|
| SiO <sub>2</sub> (Wt%)         | ۵۷/۲۲          | ۵۸/۶۴                       | ۵۷/۶۷         | ۴۷/۸۳                     | ۸۱/۳۱                     | ۹۳/۴۵              |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ۲۰/۶۹          | ۱۷/۵                        | ۲۳/۷۹         | ۱۷/۴۸                     | ۹/۹۲                      | ۰/۹                |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ۵/۴۶           | ۵/۹۵                        | ۶/۷۵          | ۰/۸۶                      | ۰/۶۲                      | ۰/۴۸               |
| CaO                            | ۴/۶۲           | ۳/۲۷                        | ۰/۲۶          | ۰/۴۹                      | ۰/۱۳                      | ۰/۲۱               |
| Na <sub>2</sub> O              | ۲/۸            | ۲/۳۴                        | ۰/۱           | ۱/۱                       | ۰/۰۶                      | ۰/۱۷               |
| MgO                            | ۰/۶۳           | ۰/۷۶                        | ۰/۰۸          | ۰/۰۷                      | ۰/۰۴                      | ۰/۰۹               |
| K <sub>2</sub> O               | ۵/۶۱           | ۴/۸                         | ۰/۳۲          | ۲/۷                       | ۰/۲۳                      | ۰/۲                |
| TiO <sub>2</sub>               | ۰/۸            | ۰/۸                         | ۰/۶۹          | ۰/۷۶                      | ۰/۹                       | ۰/۹                |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | ۰/۷۹           | ۰/۶۶                        | ۰/۳۴          | ۱/۵                       | ۰/۱                       | ۰/۰۷               |
| SrO                            | ۰/۰۹           | ۰/۱۱                        | ۰/۱۱          | ۰/۲۳                      | ۰/۰۸                      | ۰/۰۸               |
| SO <sub>3</sub>                | ۰/۰۵           | ۰/۳۷                        | ۰/۹۴          | ۱۷/۴۷                     | ۱/۶۸                      | ۰/۶۷               |
| L.O.I                          | ۱/۶۳           | ۳۴/۴                        | ۷/۳۵          | ۹/۴۸                      | ۱                         | ۲/۸                |
| Sum                            | ۱۰۰/۳۳         | ۹۹/۵۴                       | ۹۸/۴          | ۹۹/۹۷                     | ۹۹/۴۸                     | ۱۰۰/۰۸             |
| U (ppm)                        | ۶/۸            | ۳/۱                         | ۳/۱           | ۲/۵                       | ۲/۴                       | ۲/۷                |
| Th                             | ۱۰/۶           | ۱۶/۳                        | ۱۰/۱          | ۸/۲                       | ۹/۷                       | ۶/۸                |
| Ba                             | ۱۱۰/۴          | ۱۲۱۰                        | ۳۵۲           | ۱۳۳                       | ۲۵۶                       | ۱۹۷                |
| Hf                             | ۵/۷            | ۹/۷                         | ۸/۲           | ۸/۱                       | ۱۲/۲                      | ۸/۴                |
| Cu                             | ۶۲             | ۹۳/۸                        | ۲۸/۲          | ۱۶/۵                      | ۲۶/۷                      | ۸/۹                |
| Ta                             | ۱/۹            | ۰/۸                         | ۱/۴           | ۱/۵                       | ۱/۵                       | ۱/۲                |
| Co                             | ۱۵/۸           | ۱۵/۳                        | ۴/۶           | ۲/۳                       | ۰/۱۵                      | ۱/۱                |
| Cr                             | ۳۰             | ۶۳/۶                        | ۳۱۴           | ۳۳۰                       | ۱۳۴/۵                     | ۳۱/۵               |
| Ga                             | ۳۲/۶           | ۴۱/۱                        | ۵۰/۹          | ۳۲/۲                      | ۳۴/۸                      | ۴۹/۶               |
| Zn                             | ۴۶/۵           | ۵۶/۱                        | ۱۷/۹          | ۱۰                        | ۶/۹                       | ۱/۷                |
| Nb                             | ۱۶/۶           | ۱۸/۴                        | ۲۱/۶          | ۲۹/۱                      | ۲۸/۸                      | ۳۷/۷               |
| Cs                             | ۶۴/۸           | ۶۹/۶                        | ۳۴            | ۲۳/۴                      | ۵/۲                       | ۱/۱                |
| Rb                             | ۱۷۴            | ۲۵                          | ۱۳/۱          | ۱۱/۱                      | ۹/۲                       | ۶/۳                |
| V                              | ۱۳۱/۸          | ۱۳۲/۴                       | ۱۰۲/۷         | ۱۳۳/۹                     | ۱۷/۴                      | ۱۳/۱               |
| Y                              | ۲۸/۱           | ۲۵                          | ۱۳/۱          | ۱۱/۱                      | ۹/۲                       | ۶/۳                |
| Pb                             | ۱۶/۱           | ۱۲/۲                        | ۱۴/۱          | ۸/۴                       | ۴/۱                       | ۳                  |
| Zr                             | ۲/۹            | ۷۶۱                         | ۵۰۶           | ۳۲۱                       | ۵۴۷                       | ۶۹۶                |
| Ni                             | ۱۲/۸           | ۲۰/۹                        | ۱۱/۲          | ۲/۴                       | ۴/۹                       | ۱/۸                |
| Be                             | ۳/۴            | ۳/۱                         | ۰/۰۹          | ۰/۲                       | ۰/۰۸                      | ۰/۰۵               |
| Mo                             | ۲/۹            | ۷/۵                         | ۲۴            | ۱۸/۵                      | ۱۱/۱                      | ۵/۲                |
| Mn                             | ۴۱۸/۸          | ۲۳۸/۷                       | ۴۸            | ۱۳/۸                      | ۳۵/۱                      | ۲۱/۸               |
| La (ppm)                       | ۴۶/۱           | ۷۳/۳                        | ۹۶/۶          | ۷۸/۸                      | ۱۱/۶                      | ۱۱/۴               |
| Ce                             | ۹۱/۸           | ۱۸۴                         | ۳۲۸/۲         | ۲۱۵/۶                     | ۲۸                        | ۲۴/۶               |
| Pr                             | ۱۵/۴           | ۹/۷                         | ۱۶/۱          | ۰/۸                       | ۱/۱                       | ۰/۸                |
| Nd                             | ۱۵/۶           | ۶۸/۲                        | ۹۴/۳          | ۶۳/۶                      | ۲۲/۶                      | ۴۱/۲               |
| Sm                             | ۶/۱            | ۶/۲                         | ۷/۹           | ۸/۷                       | ۰/۰۹                      | ۰/۶                |
| Eu                             | ۲/۷            | ۱/۲                         | ۰/۹           | ۰/۲                       | ۰/۳                       | ۰/۲                |
| Gd                             | ۱۰/۸           | ۴/۸                         | ۲/۳           | ۰/۸                       | ۰/۹                       | ۰/۹                |
| Tb                             | ۰/۶            | ۰/۵                         | ۱             | ۱/۲                       | ۰/۸                       | ۰/۲                |
| Dy                             | ۵/۷            | ۵/۸                         | ۴/۶           | ۵/۴                       | ۳/۹                       | ۳/۵                |
| Ho                             | ۱/۷            | ۱/۹                         | ۱/۸           | ۱/۴                       | ۲                         | ۲                  |
| Er                             | ۸/۹            | ۵/۸                         | ۱/۷           | ۰/۴                       | ۰/۴                       | ۰/۵                |
| Tm                             | ۰/۸            | ۰/۳                         | ۰/۱           | ۰/۱                       | ۰/۱                       | ۰/۱                |
| Yb                             | ۳/۱            | ۲/۷                         | ۱/۲           | ۱                         | ۰/۷                       | ۰/۷                |
| Lu                             | ۰/۸            | ۰/۳                         | ۰/۲           | ۰/۱                       | ۰/۱                       | ۰/۱                |

جدول ۳. نتایج فاکتور غنی شدگی عناصر در زون های دگرسانی.

|                                | K <sub>2</sub> | K <sub>3</sub> | K <sub>4</sub> | K <sub>5</sub> | K <sub>6</sub> |    | K <sub>2</sub> | K <sub>3</sub> | K <sub>4</sub> | K <sub>5</sub> | K <sub>6</sub> |
|--------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| SiO <sub>2</sub>               | ۲/۴۸           | ۰/۷۸           | ۶۱/۴۱          | ۴۲/۱           | ۶۳/۳۱          | V  | ۰/۴۵           | -۲۲/۷۰         | ۱/۵۹           | -۸۶/۷۹         | -۹۰/۶۰         |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -۱۵/۱۷         | ۱۵/۳۱          | -۱۵/۲۶         | -۵۱/۹۱         | -۹۳/۵۴         | Cr | ۱۱۲            | ۹۴۶/۲۱         | ۱۰۰۳           | ۳۴۸/۳۳         | ۵              |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ۸/۹۷           | ۲۳/۶۲          | -۸۴/۲۴         | -۸۸/۶۴         | -۹۱/۲          | Co | -۲/۱۶          | -۷۰/۸۸         | -۸۵/۴۴         | -۹۹/۵۰         | -۹۳/۵۰         |
| TiO <sub>2</sub>               | ۰              | -۱۳/۷۵         | -۵             | ۱۶/۲۵          | ۱۷/۵           | Ni | ۶۳/۲۸          | -۱۲/۵          | -۸۱/۲۵         | -۶۱/۷۱         | -۸۵/۹۱         |
| K <sub>2</sub> O               | -۱۴/۴۲         | -۹۳/۲۹         | -۵۱/۸۷         | -۹۱/۹          | -۹۳/۴۳         | Cu | ۵۱/۳۹          | -۵۴/۵۱         | -۷۴/۶۲         | -۵۶/۹۳         | -۸۵/۶۴         |
| CaO                            | -۲۹/۲۲         | -۹۴/۳۷         | -۸۸/۴۹         | -۹۷/۱۸         | -۹۵/۴۵         | Zn | ۲۴/۹۴          | -۶۱/۵          | -۷۸/۴۹         | -۸۶/۴۶         | -۷۴/۷۹         |
| Na <sub>2</sub> O              | -۱۶/۴۲         | -۹۶/۴۲         | -۶۰/۷۱         | -۹۹/۷۸         | -۹۳/۹۲         | Mn | -۴۲            | -۸۸/۵۳         | -۹۶/۷          | -۹۱/۶۱         | -۹۴/۷۹         |
| MgO                            | ۲۰/۶۳          | ۸۷/۳           | -۸۸/۸۸         | -۹۳/۶۵         | -۸۵/۷۱         | Ta | -۵۸/۷۹         | -۲۶/۳۱         | -۲۱/۵۰         | -۲۱/۰۵         | -۳۶/۴۸         |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | -۱۶/۴۵         | -۵۶/۹۶         | ۸۹/۸۷          | -۸۷/۳۴         | -۹۱/۱۳         | La | ۵۹             | ۱۰۹/۵۴         | ۷۰/۹۳          | -۷۴/۸۲         | -۷۵/۵۳         |
| SrO                            | ۲۲/۲۲          | ۲۲/۲۲          | ۱۵۵/۵۵         | -۱۱/۱۱         | -۱۱/۱۱         | Ce | ۱۰۰/۴۶         | ۲۵۷/۵۱         | ۱۳۴/۸۵         | -۶۹/۴۹         | -۷۳/۲          |
| SO <sub>3</sub>                | ۶۱۰            | ۱۷۸۰           | ۳۴۸۴           | ۳۱۶۰           | ۱۲۴۰           | Pr | -۳۷/۰۱         | ۴/۵۴           | -۹۴/۸          | -۹۲/۸۵         | -۹۴/۸          |
| L.O.I                          | ۲۶۶/۲۵         | ۳۵۰/۹۲         | ۴۸۱/۵۹         | -۳۴/۶۵         | -۷۱/۷۷         | Nd | ۳۲/۱۷          | ۸۲/۷۵          | ۲۳/۲۵          | -۵۶/۲          | -۲۰/۱۵         |
| Rb                             | -۸۹/۷۹         | -۷۲/۱          | -۵۳/۲۱         | -۶۶/۵۳         | -۵۷/۴          | Sm | ۱/۶۳           | ۲۹/۵           | ۴۲/۶۲          | -۹۷/۵۲         | -۹۰/۱۶         |
| Ba                             | ۹              | -۸۶/۱۱         | -۸۹/۷۱         | -۸۶/۷۹         | -۸۲/۱۵         | Eu | -۵۵/۵۵         | -۶۶/۶۶         | -۹۲/۵۹         | -۸۸/۸۸         | -۹۲/۵۹         |
| Cs                             | ۷/۴            | -۴۷/۵۲         | -۶۳/۸۸         | -۹۱/۹۷         | -۹۸/۲۸         | Gd | -۵۵/۵۵         | -۷۸/۷          | -۹۲/۵۹         | -۹۱/۶۶         | -۹۱/۶۶         |
| Be                             | -۸/۸۲          | -۹۷/۳۵         | -۹۴/۱۱         | -۹۷/۶۴         | -۹۸/۵۲         | Tb | -۱۶/۶۶         | ۶۶/۶۶          | ۱۰۰            | -۳۳/۳۳         | -۶۶/۶۶         |
| Pb                             | -۲۴/۲۲         | -۱۲/۴۲         | -۴۲/۷۳         | -۷۴/۵۳         | -۸۱/۲۶         | Dy | ۱/۷۵           | -۱۹/۲۹         | -۵/۲۶          | -۳۱/۵۷         | -۳۸/۵۹         |
| Th                             | -۵۲/۷۷         | -۴/۷۱          | -۲۲/۶۴         | -۸/۴۹          | -۹۳/۵۸         | Ho | ۱۱/۷۶          | ۵/۸۵           | -۱۷/۶۴         | ۱۷/۶۴          | ۱۷/۶۴          |
| U                              | -۵۴/۴۱         | -۵۴/۴۱         | -۶۳/۲۳         | -۶۴/۷          | -۶۰/۲۹         | Er | -۳۴/۸۲         | -۸۰/۸۹         | -۹۵/۳۴         | -۹۵/۳۴         | -۹۳/۴۵         |
| Y                              | -۱۱/۳۰         | -۵۳/۳۸         | -۶۰/۴۹         | -۶۷/۲۵         | -۷۷/۵۸         | Tm | -۶۲/۵          | -۸۷/۵          | -۸۷/۵          | -۸۷/۵          | -۸۷/۵          |
| Zr                             | ۲۶۳/۴۱         | ۱۴۱/۷۸         | ۵۳/۶۲          | ۱۶۱/۲۶         | ۲۳۴/۴۳         | Yb | -۱۲/۹          | -۶۱/۲۹         | -۶۷/۷۴         | -۷۷/۴۱         | -۷۷/۴۱         |
| Nb                             | ۱۰/۸۴          | ۳۰/۱۲          | ۷۵/۳           | ۷۳/۴۹          | ۱۲۷/۱          | Lu | -۶۲/۵          | -۷۵            | -۸۷/۵          | -۸۷/۵          | -۸۷/۵          |
| Hf                             | ۷۰/۱۷          | ۴۳/۸۵          | ۴۲/۱           | ۱۱۴/۳۰         | ۴۷/۳۶          |    |                |                |                |                |                |
| Ga                             | ۲۶/۷۰          | ۵۶/۱۳          | -۱/۲۲          | ۶/۷۴           | ۵۳/۱۴          |    |                |                |                |                |                |

### عناصر نادر خاکی (REE)

در سیستم های دگرسانی عناصر نادر خاکی در شرایط pH بالا نهشته و در pH های پایین شسته می شوند. با توجه به اینکه ذخیره کاتولن کوجنق توسط عملکرد محلول های درون زاد بر روی سنگ های تراکی آندزیتی تشکیل شده است، این انتظار می رود که pH پائین محلول های دگرسان کننده باعث تفریق و غنی شدگی ضعیف LREE از HREE ها شود. الگوی توزیع عناصر نادر خاکی در طول زون های دگرسانی (شکل ۶ ب) نشان می دهد که در کل عناصر LREE (La, Ce, Pr, Nd, Sm, MREE (Eu, Gd, Dy) و HREE (Tm, Yb, Er, Lu) به طور جداگانه رفتار مشابهی نشان می دهند. غنی شدگی LREE ها در ابتدای پروفایل می تواند، تثبیت این عناصر توسط کاتولینیت و کانی های رسی و همچنین اکسیدهای آهن باشد. ولی HREE ها همراه با Eu طی فرآیند دگرسانی تهی شدگی نشان می دهند این تهی شدگی مبین این است که کاتولینیت و اکسیدهای آهن به طور ترجیحی توانایی تثبیت LREE ها را در طی فرایندهای دگرسانی دارا هستند. در زون دگرسانی سیلیسی به دلیل حاکم بودن شرایط اسیدی قوی و عدم حضور کانی های تثبیت کننده عناصر نادر خاکی تمام REE ها به غیر از Ho تهی شدگی نشان می دهند. با توجه به دیاگرام عنکبوتی (شکل ۷) مشخص می شود که تفریق خوبی بین LREE از MREE ها و HREE ها رخ داده است. تنها دلیل منطقی برای این رخداد این است که جذب کننده ها و روبندهایی نظیر کاتولینیت و هماتیت و اکسیدهای منگنز بواسطه جذب ترجیحی LREE باعث تمرکز و در نتیجه تفریق آنها از بقیه عناصر نادر خاکی شده اند. هماتیت و کاتولینیت در pH های پایین نیز توانایی تمرکز و جذب REE ها را دارند (Ohta and Kawabe, 2001; Walter et al., 1995).

افزایش مقدار Hf و Ga در طی فرآیند دگرسانی از سمت سنگ منشأ به سمت دگرسانی سیلیسی می تواند مرتبط با پایداری این عناصر در شرایط اسیدی محلول های دگرسان کننده و همچنین به دلیل غنی شدگی بازماندی بواسطه کاهش حجم سیستم در طی کاتولینیتی شدن باشد. (Pokrovesky et al., 2006). روند مشابه Hf با Zr و Ti در زون دگرسانی سیلیسی نشان می دهد که کانی های مقاوم در برابر دگرسانی مثل زیرکن و آنتاز موجب حفظ و غنی شدگی Hf را در زون های دگرسانی فراهم آورده اند. (Fernandez and Catiani, 2010).

### عناصر جزئی واسطه (TTE)

Cr و V در زون های دگرسانی آرژلیک و آرژلیک پیشرفته مقداری غنی شدگی نشان می دهند (شکل ۶، الف) غنی شدگی Cr به واسطه تثبیت و تمرکز آن توسط اکسیدهای آهن بواسطه عملکرد فرایندهای روبش (Scavenging) و تمرکز بوده و تثبیت V می تواند توسط فازهای مقاومی مانند روتیل و آنتاز صورت گرفته باشد. تهی شدگی Cu در طی فرآیند دگرسانی به دلیل شکسته شدن کانی های فرومنیزین سنگ مادر در طی سیستم های واکنشی آب-سنگ می باشد (Fung and Shaw, 1978). نیکل از لحاظ بار و شعاع یونی شبیه Mg و Fe بوده و در سنگ میزبان در ساختمان کانی های مافیک حضور دارد. با توجه به تهی شدگی Ni در طی فرآیند دگرسانی می توان شستشوی اسیدی و تخریب کانی های مافیک را عامل این تهی شدگی در نظر گرفت. تهی شدگی منگنز و روی در رابطه با شکستن کانی های فرومنگنزین در طی فرآیند دگرسانی در ارتباط با ماهیت pH پایین محلول های دگرسان کننده بوده است (Aiuppa et al., 2000). کبالت نیز رفتاری شبیه به نیکل نشان می دهد.

## ناهنجاری‌های عناصر نادر خاکی نسبت به کندریت

با توجه به الگوی توزیع عناصر نادر خاکی نرمالیزه شده نسبت به کندریت‌ها (شکل ۷) در حالت کلی شاهد تپی شدگی عناصر نادر خاکی طی فرآیند دگرسانی هستیم. هر چند در نمونه کائولنی (K3) غنی شدگی عناصر LREE نسبت به سنگ منشأ تراکی آندزیتی (K1) مشهود است ولی در نهایت در نمونه سیلیسی (K6) این عناصر تپی شدگی نشان می‌دهند. عناصر نادر خاکی به طور مستقیم یا غیر مستقیم توسط pH و شرایط اکسایش و کاهش کنترل می‌شوند - (Goldstein and Jacobsen, 1988). با توجه به این که عناصر نادر خاکی طی فرآیند دگرسانی تحرک کمتری داشته و تغییرات جرم اندکی نسبت به سایر عناصر از خود نشان می‌دهند از این رو تپی شدگی این عناصر مستلزم pH اسیدی شدید می‌باشد. عناصر LREE نسبت به عناصر HREE تحرک کمتری داشته (Christidis, 1998) و تا حدی از HREE ناسازگارتر می‌باشند (حکمی و همکاران، ۱۳۹۱)، و این خود باعث غنی شدگی آنها، به ویژه در زون‌های آرژیلیکی می‌شود. به نظر می‌رسد که این پدیده همراه با جذب ترجیحی عناصر LREE توسط رس‌ها و اکسیدهای آهن موجبات تفریق آنها را نسبت به عناصر HREE فراهم نموده است. درجه تفکیک و جدایش REE ها در سنگ یا کانی را می‌توان به وسیله نسبت غلظت عناصر نادر خاکی سبک مانند La به عناصر نادر خاکی سنگین مثل Yb تعیین کرد (Ohta and Kawabe, 2001). نسبت (La/Yb)<sub>n</sub> (جدول ۴) در نمونه‌های مورد مطالعه از ۸ تا ۷۵ در تغییر است. این بازه حاکی از تپی شدگی عناصر HREE و تفکیک عناصر LREE از HREE می‌باشد.

## تعیین منشأ محلول‌های دگرسان کننده در منطقه کوجنق

در کل چهار روش زمین شیمی جهت تعیین منشأ محلول‌های دگرسان کننده معمول می‌باشد. اولین روش استفاده از مقادیر TiO<sub>2</sub> بوده که اگر مقادیر آن کمتر از ۱ باشد مربوط به محلول‌های دگرسان کننده با ماهیت درونزاد و اگر این مقادیر بیش از ۱ باشد در ارتباط با محلول‌هایی با ماهیت برونزاد است (Maiza et al., 2003). از آنجائیکه مقدار TiO<sub>2</sub> در نمونه‌های آنالیز شده کمتر از ۱ بوده است (جدول ۲)، از این رو می‌توان چنین نتیجه گرفت که محلول‌های دگرسان کننده در منطقه کوجنق منشأ درونزاد داشته‌اند. دومین روش، استفاده از مقادیر (Ti+Fe) و (Cr+Nb) نمونه‌ها برای تشخیص ماهیت محلول‌های عامل در تشکیل این نهشته‌ها می‌باشد. محتوای (Ti+Fe) بالا در زون‌های دگرسان با ماهیت درونزاد (Dill et al., 1997; Wagman et al., 1982; Koester, 1974) و محتوای (Cr+Nb) بالا با ماهیت برونزاد سازگاری دارد (Wagman et al., 1982). با رسم نمودارهای دو متغیره (Cr+Nb) در برابر (Ti+Fe) می‌توان نتیجه‌گیری کرد که محلول‌های درونزاد مهمترین تأثیر را در شکل‌گیری زون‌های دگرسان کوجنق داشته‌اند (Dill et al., 1997)، (شکل ۸). سومین طریقه برای تشخیص محلول‌های دخیل در تشکیل زون‌های دگرسان استفاده از مقادیر Ba+Sr و Ce+Y+La نمونه‌ها می‌باشد (Dill et al., 1997). مقادیر (Ba+Sr) بالا مرتبط با محلول‌های درونزاد و مقادیر (Ce+Y+La) بالا مرتبط با زون‌های دگرسان برونزاد می‌باشد. ترسیم نمودارهای دو متغیره (Ce+Y+La) در برابر (Ba+Sr) نشان می‌دهد که فرآیندهای گرمایی درونزاد اصلی‌ترین عامل در تشکیل زون‌های آلتره منطقه مورد مطالعه بوده است (شکل ۹). چهارمین شیوه استفاده از نمودار سه متغیره (Ce+Y+La) - (Ba+Sr) - Pb می‌باشد (شکل ۱۰). با توجه به این نمودار نزدیکی نقاط مربوط به نمونه‌ها به قطب (Ba+Sr) نیز دلالت بر منشأ هیپوزن محلول‌های گرمایی دارد (Dill et al., 1997; Stoffregen and Alpers, 1978; Storr et al., 1993).

## مقایسه ویژگی‌های زمین‌شناسی کائولن کوجنق با برخی از ذخایر مشابه در منطقه و کشور

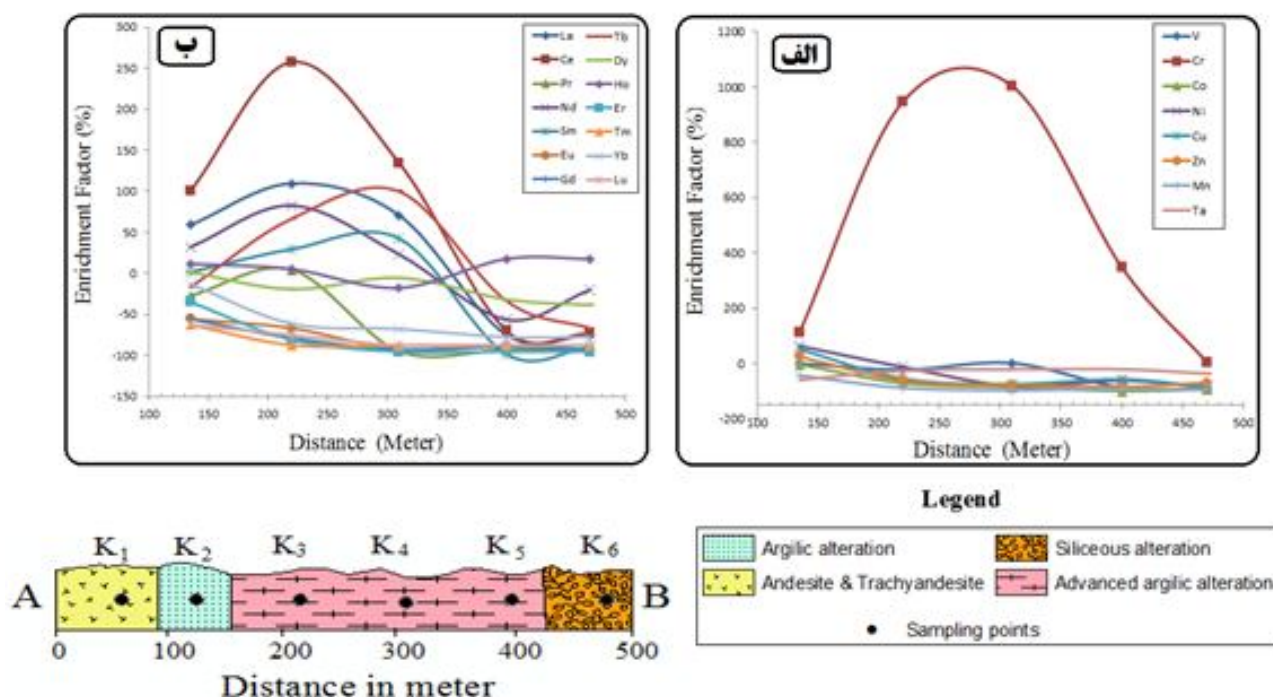
به منظور مقایسه شباهت‌ها و تفاوت‌های مابین ذخیره کائولن کوجنق با برخی از ذخایر مشابه موجود در کشور ویژگی‌های زمین‌شناسی چندین ذخیره از جمله خصوصیات مربوط به سنگ میزبان، نوع آلتراسیون و منشأ سیالات و غیره جمع آوری و در (جدول ۵) لیست شده است. در حالت کلی می‌توان گفت شباهت‌های کلی از نظر ژنتیکی و دگرسانی بین ذخیره کائولن کوجنق و سایر ذخایر مشابه از این نوع در منطقه وجود دارد اگرچه الگوهای REE ذخایر مقایسه شده دارای تفاوت‌های جزئی هستند اما روند کلی مشابهی را به نمایش می‌گذارند که در حالت کلی مقایسه الگوی توزیع عناصر کمیاب خاکی (REE) در این ذخایر نشان دهنده تپی شدگی عناصر REE در فرآیند دگرسانی می‌باشد. غنی شدگی نسبی LREE نسبت به HREE مبین پایداری کمپلکس‌های HREE در pH های بالا می‌باشد (شکل ۱۱). نشان دهنده همبستگی زایشی آنها می‌باشد. ذخیره کائولن کوجنق از نظر سنگ میزبان، نوع آلتراسیون و منشأ سیالات شباهت زیادی با ذخایر کائولینیت موجود در منطقه شمال غرب ایران (کجل، زوز و قلندر) داشته ولی از نظر دارا بودن ذخایری چون پرلیت و آلونیت متمایز است.

## بحث و نتیجه‌گیری

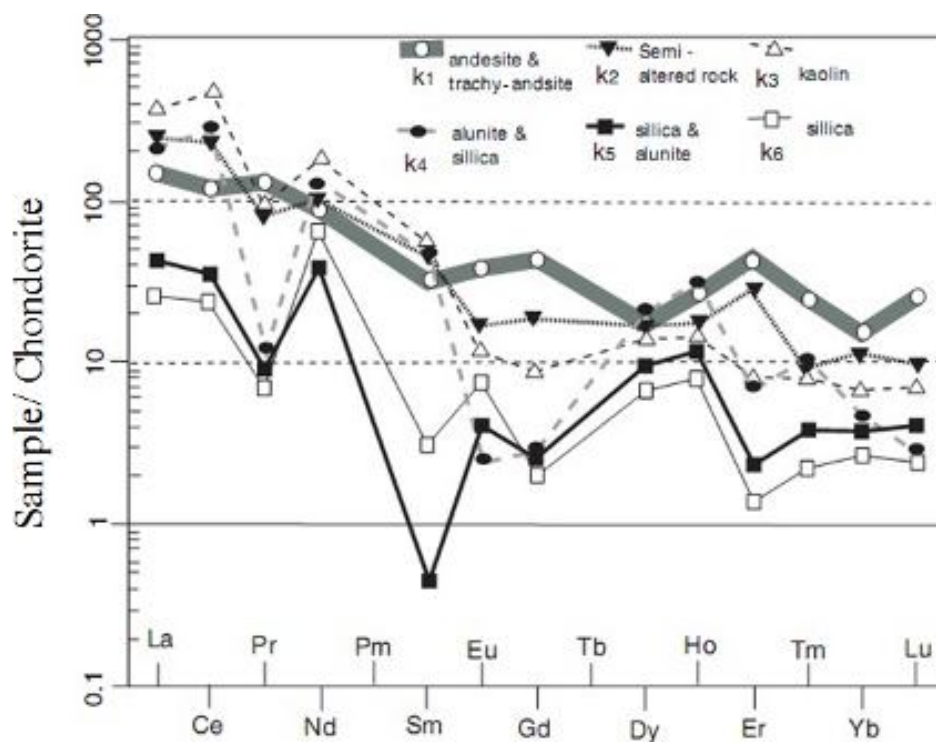
بر اساس شواهد صحرایی تشکیل نهشته‌های کائولن و آلونیت کوجنق در نتیجه فعالیت‌های گرمایی بوده است. وجود بقایایی از سنگ‌های آندزیتی و تراکی-آندزیتی در داخل زونهای دگرسانی آرژیلیک و آرژیلیک پیشرفته حاکی از آن است که این واحدها همان سنگ مادر نهشته‌های کائولن و آلونیت در کوجنق بوده‌اند که در امتداد یک زون گسله فعال و شدیداً برشه توسط محلول‌های اپی‌ترمائی درونزاد دگرسان شده‌اند. بر اساس شواهد صحرایی این زون برشی تظاهر سطحی بیضوی شکل داشته که به فرم استوانه‌ای به سمت پائین ادامه دارد و بنظر می‌رسد که در اثر حرکت گسل نرمال با مؤلفه امتداد لغز حاصل شده باشد. این کنترل ساختاری معبری مناسب برای صعود بخارات اسیدی مثل HCl, SO<sub>2</sub> (احتمالاً ناشی از یک توده نفوذی ساب‌ولکانیک) فراهم نموده است. این سیالات شدیداً اسیدی در طی مسیر صعود خود از داخل زونهای برشی سبب شستشوی شیمیایی سنگهای میزبان و تشکیل زون دگرسانی سیلیسی در مرکز و هاله‌های دگرسانی آرژیلیک پیشرفته و آرژیلیک در فواصل دورتر از مرکز (به سمت سنگهای دیواره) زون بیضوی برشه گردیده است. طبق Hedenquist et al., 2000 اسیدیته لازم (pH < 2) جهت تشکیل زون سیلیسی می‌تواند در اثر جذب بخارات داغ اسیدی (HCl, SO<sub>2</sub>) توسط آبهای زیرزمینی و تبدیل SO<sub>2</sub> به اسید سولفوریک حاصل شود. چنین محلول‌های اسیدی قادرند تقریباً خیلی از عناصر را شسته و از محیط عمل خارج نمایند. کاهش میزان اسیدیته (pH > 3) در فواصل دورتر از مرکز سیستم دگرسانی به سمت سنگهای دیواره سبب تشکیل هاله‌های دگرسانی آرژیلیک پیشرفته و آرژیلیک گردیده است. آبکافت شدید سیلیکات‌های Al دار (مثل فلدسپارها) تحت شرایط اسیدی طی واکنش زیر می‌تواند موجب تشکیل کانی‌های رسی شود (Montoya and Hemely, 1975):

$$3\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 3\text{H}^+ + 3/2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3/2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 3\text{K}^+ + 6\text{SiO}_2$$
 این دگرسانی به طور شاخص در دمای کمتر از ۲۵۰ درجه سانتیگراد توسط متاسوماتیسم H<sup>+</sup> صورت می‌گیرد (Robb, 2005).

بطور کلی کانی‌های تشکیل شده در زونهای دگرسانی به شدت دگرسانی، شدت آبکافت، دمای محلول‌های گرمایی و ترکیب کانی‌شناسی سنگ مادر بستگی دارند (Hedenquist et al., 1998). در کوجنق آلونیت فراوانترین کانی شاخص زون دگرسانی آرژیلیک پیشرفته بوده که محصول دگرسانی سنگ‌های غنی از Al و K توسط محلول‌های گرمایی اسیدی با اکتیویته بالای سولفات در شرایط اکسیدان و حرارت کمتر از ۳۰۰°C تشکیل شده است.



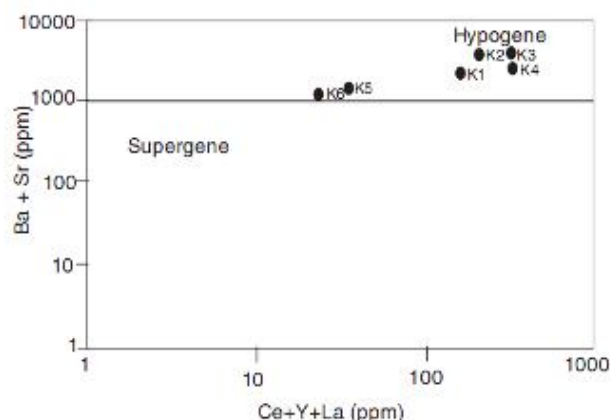
شکل ۶. نمودارهای توزیع عناصر در زون‌های دگرسانی از سمت سنگ‌های دیواره به سوی مرکز عدسی. (الف) عناصر جزئی واسطه. (ب) عناصر نادر خاکی.



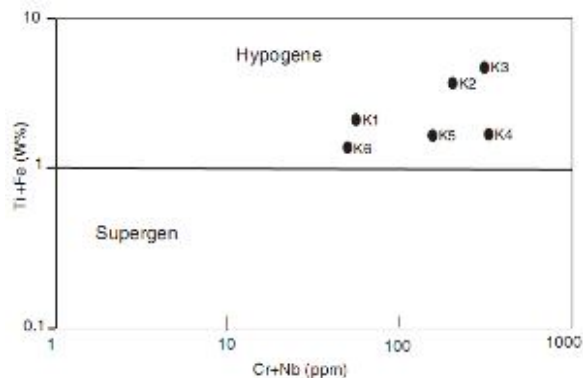
شکل ۷. الگوی توزیع عناصر نادر خاکی به هنگام شده به کندریت (RaviSankar et al., 2006) در امتداد پروفیل دگرسانی در کوچنگ.

جدول ۴. نسبت  $La/Yb$  نرمالیزه شده به کندریت ها در نمونه های زون های آتزه کوچنگ. در این روابط  $n$  به معنای نرمالیزه شده به کندریت می باشد.

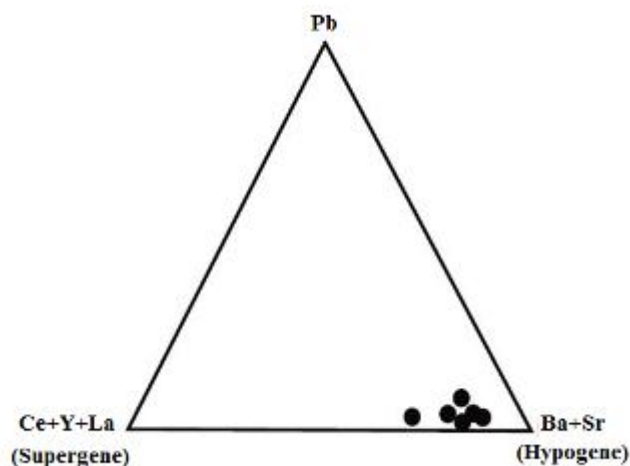
| Sample               | K <sub>1</sub> | K <sub>2</sub> | K <sub>3</sub> | K <sub>4</sub> | K <sub>5</sub> | K <sub>6</sub> |
|----------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| (La/Yb) <sup>n</sup> | ۸              | ۳۱/۲۵          | ۶۶             | ۷۵             | ۱۴/۵           | ۱۶             |



شکل ۹. موقعیت یافته‌های مربوط به نمونه‌های کوجنق در دیاگرام تفکیکی سوپرژن - هیپوژن (Ce+Y+La) در برابر (Ba+Sr). (Dill et al., 2000)



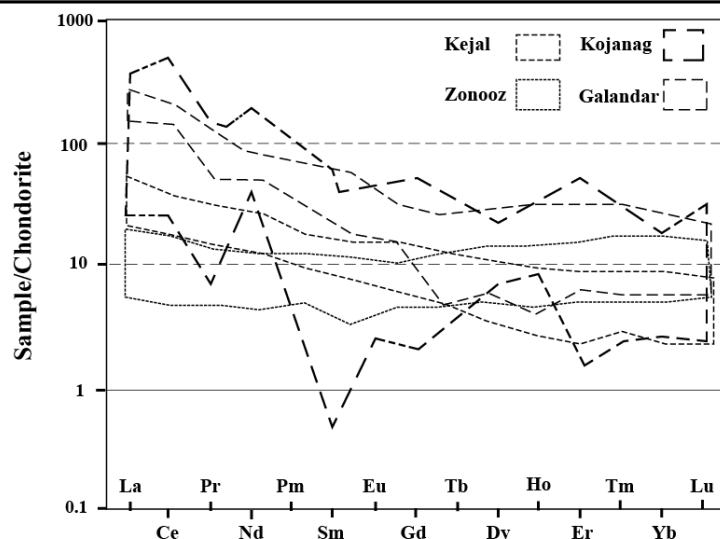
شکل ۸. موقعیت یافته‌های مربوط به نمونه‌های کوجنق در دیاگرام تفکیکی سوپرژن - هیپوژن (Cr+Nb) در برابر (Fe+Ti) (Dill et al., 1997).



شکل ۱۰. موقعیت یافته‌های مربوط به نمونه‌های کوجنق در دیاگرام مثلثی Pb - (Ba+Sr) - (Ce-Y-La). (Dill et al., 2000)

جدول ۵. مقایسه ویژگی‌های زمین شناسی ذخیره کانولن و آلونیت کوجنق با ذخایر مشابه.

| نام ذخیره                | سنگ میزبان                         | آلتراسیون                | منشأ سیالات     | کانی‌های اصلی                            | ذخایر همراه                                 | پژوهشگر               |
|--------------------------|------------------------------------|--------------------------|-----------------|------------------------------------------|---------------------------------------------|-----------------------|
| کانولن زنوز (مرد)        | تراکی آندزیت و پیروکلاستیک (ائوسن) | آرژیلیک                  | هیپوژن و سوپرژن | کانولینیت، مونت موریلونیت و پالی گورسکیت | -                                           | علیپور و عابدینی ۱۳۹۰ |
| کانولن کجل (اردبیل)      | ایگنمبریت و تراکی- آندزیت (ائوسن)  | آرژیلیک متوسط تا پیشرفته | هیپوژن          | کانولینیت، مونت موریلونیت و پیروفیلیت    | -                                           | معصومی ۱۳۸۹           |
| کانولن پیرکوه (گیلان)    | توف ریولیتی و مواد پیروکلاستیک     | آرژیلیک                  | هیپوژن و سوپرژن | کانولینیت، مونت موریلونیت و کوارتز       | بنتونیت                                     | اسدی و ابراری ۱۳۸۸    |
| کانولن قلندر (اهر)       | آندزیت و تراکی آندزیت (ائوسن)      | آرژیلیک متوسط تا پیشرفته | هیپوژن          | کانولینیت، کوارتز و آلونیت               | -                                           | حسین پور ۱۳۹۱         |
| کانولن کوجنق (مشکین شهر) | آندزیت و تراکی آندزیت (ائوسن)      | آرژیلیک پیشرفته          | هیپوژن          | کانولینیت، کوارتز و آلونیت               | آلونیت، پرلیت و اندیس احتمالی طلایابی ترمال | اروجی ۱۳۹۱            |



شکل ۱۱. مقایسه روند توزیع عناصر نادر خاکی REE کانسار کوچنق با کانسارهای کجل، زنوز و قلندر.

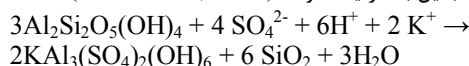
تهی شدگی Cu و Ni در طی فرآیند دگرسانی به دلیل شکسته شدن کانی‌های فرومنیزین سنگ مادر در طی سیستم‌های واکنشی آب-سنگ می‌باشد. تفریق بین LREE از MREE ها و HREE ها به واسطه عمل جذب کننده‌ها و روبنده‌هایی نظیر کانولینیت و همتایت و اکسیدهای منگنز می‌باشد. نمودارهای غنی شدگی - تهی شدگی عناصر LREE در عرض پروفیل مورد مطالعه، غنی شدگی این عناصر در نمونه های کائولنی را تصدیق می‌کند. همچنین با توجه به الگوی توزیع عناصر نادر خاکی نرمالیزه شده نسبت به کندریت LREE در نمونه های کائولنی و آلونیتی غنی شدگی نشان می‌دهند. از این رو می‌توان کانولینیت و آلونیت به عنوان فازهای اصلی تمرکز دهنده عناصر LREE در نظر گرفت.

نتایج حاصل از بررسی مقادیر TiO<sub>2</sub> و نمودارهای زمین شیمی نظیر مقادیر (Ce+Y+La) - (Ba+Sr) و (Ce+Y+La) - Pb - (Ba+Sr) نشان می‌دهند که سیالات هیدروترمالی درونزاد نقش بسیار مهمی در تشکیل ذخیره داشته در حالیکه نقش محلولهای برونزاد ناچیز بوده است. حضور مجموعه کانی‌های کانولینیت، آلونیت، کوارتز حفره‌ای و گوگرد طبیعی و همچنین نبود کانی‌هایی مثل آدولاریا و کلسیت می‌تواند حاکی از ماهیت محلولهای هیدروترمالی نوع اسید - سولفات ویژه کانسارهای اپی‌ترمال باشد. ذخیره کائولن کوچنق از نظر سنگ میزبان، نوع آلتراسیون، منشأ سیالات و الگوی توزیع REE شباهت زیادی با ذخایر کانولینیت موجود در منطقه شمال غرب ایران (کجل، زنوز و قلندر) داشته ولی از نظر دارا بودن ذخایری چون پرلیت و آلونیت تقریباً در این منطقه، کانساری منحصر به فرد می‌باشد. این ذخیره که یک زون سیلیسی (حاوی کوارتزهای حفره - دار) را احاطه نموده‌اند به لحاظ زمین شناسی اقتصادی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشند. زیرا در چنین محیط‌های زمین شناسی معمولاً علاوه بر کانسارهای غیر فلزی مثل کائولن و آلونیت کانی‌سازی فلزات قیمتی به ویژه طلا رخ می‌دهد که اهمیت و نیاز به مطالعات بیشتر در منطقه را چند برابر می‌کند.

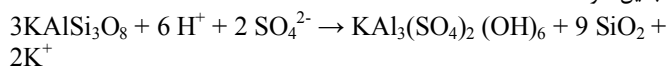
### تشکر و قدردانی

نگارندگان از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و تحصیلات تکمیلی دانشگاه تبریز برخوردار بوده‌اند، لذا شایسته است نهایت سپاس و قدردانی خود را ابراز دارند. نگارندگان همچنین از جناب آقای علی بیرامی جهت مساعدت لجستیکی و از نظرات و پیشنهادات سازنده داوران محترم مجله زمین شناسی کاربردی پیشرفته سپاسگزاری می‌نمایند.

شیشه‌های آتشفشانی ممکن است ابتدا کانولینیتی شده و سپس در اثر واکنش‌های بعدی با اسید سولفوریک تبدیل به آلونیت شوند (Heald et al., 1987):



تحت شرایط اسیدی فلدسپار پتاسیم طبق رابطه زیر می‌تواند مستقیماً به آلونیت تبدیل شود:



اگر شرایط فیزیکوشیمیایی، به ویژه اسیدیته ( $\text{pH} < 3$ ) محلول دگرسان کننده به گونه‌ای باشد که علاوه بر کاتیون قلیایی خاکی، Al نیز متحرک شود و از محیط عمل خارج گردد، دگرسانی سیلیسی رخ خواهد داد (Storr et al., 1991). تظاهر دگرسانی سیلیسی در کوچنق عمدتاً به صورت سنگهای سیلیسی توده‌ای، کوارتز حفره‌ای (Vuggy quartz) و رگچه‌هایی از جنس کوارتز و کلسدونی می‌باشد.

بررسی‌های ژئوشیمیایی حاکی از آن است که عناصر اصلی نظیر K, Ca, Fe, Na و Mg در عرض نیمرخ مورد مطالعه از حاشیه به سمت مرکز دگرسانی بطور فزاینده متحمل تهی شدگی شده‌اند که می‌تواند در ارتباط با واکنش کانی‌های سیلیکاته سنگ مادر (فلدسپارها و فرومنیزین‌ها) با محلول‌های اسیدی گرمابی باشد. حضور K و Na در ساختمان آلونیت در زون دگرسانی آرژلیکی پیشرفته سبب تهی شدگی کمتر این عناصر در این زون شده است. مقدار عناصر اصلی کم تحرک مانند Si و Al طی فرایند دگرسانی از حاشیه به سمت مرکز (زون سیلیسی) افزایش می‌یابد، ولی در زون دگرسانی سیلیسی به علت اسیدیته بالا ( $\text{pH} < 2$ ) Al نیز شسته و از محیط خارج می‌گردد و این امر منجر به غنی شدگی سیلیسیم خواهد شد.

تهی شدگی اورانیوم و برخی عناصر لیتوفیل درشت یون مانند Rb, Ba و Cs، در طی فرایند دگرسانی احتمالاً به دلیل تخریب کانی‌های اورانیوم دار اولیه در سنگ مادر و شکسته شدن فلدسپارها رخ داده است. افزایش مقدار Hf و Ga در طی فرایند دگرسانی از سمت سنگ منشأ به سمت دگرسانی سیلیسی می‌تواند مرتبط با پایداری این عناصر در شرایط اسیدی محلول‌های دگرسان کننده و همچنین به دلیل غنی شدگی بازماندی بواسطه کاهش حجم سیستم در طی کانولینیتی شدن باشد. غنی شدگی Cr به واسطه تثبیت و تمرکز آن توسط اکسیدهای آهن بواسطه عملکرد فرایندهای روبش (Scavenging) و تمرکز بوده و تثبیت V می‌تواند توسط فازهای مقاومی مانند روتیل و آتاتاز صورت گرفته باشد.

## منابع

- اروجی، ح.، ۱۳۹۱. بررسی کانی شناسی و ژئوشیمی نهشته‌های کائولن و پرلیت در منطقه کوجنق، شمالغرب مشکین شهر، استان اردبیل. پایان نامه کارشناسی ارشد. گروه زمین شناسی دانشگاه تبریز، ۱۱۸ صفحه.
- اسدی، ف.، ابراری، م.، ۱۳۸۸. بررسی شرایط تشکیل کانسار کائولن پیرکوه جلیسه گیلان و تعیین خصوصیات کاربردی آن در جهت مصرف در صنایع پرسیلان. فصلنامه علمی پژوهشی زمین و منابع واحد لاهیجان، سال دوم، شماره اول.
- باباخانی، ع.، خان ناظر، ح.، ۱۳۷۰. نقشه زمین شناسی لاهرود به مقیاس ۱:۱۰۰۰۰۰ ل. سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور.
- حسین پور، ح.، ۱۳۹۱. بررسی کانی شناسی و ژئوشیمی نهشته‌های کائولن در منطقه قلندر اهر، استان آذربایجان شرقی. پایان نامه کارشناسی ارشد. گروه زمین شناسی دانشگاه تبریز، ۱۱۰ صفحه.
- حکمی، ح.، سپاهی، ع. ا.، برزویی، ک.، ۱۳۹۱. پتروگرافی و زمین شیمی سنگ‌های مافیک و حد واسط جنوب مجموعه نفوذی الوند، منطقه آرتیمان (شمال تویسرکان). مجله زمین شناسی کاربردی پیشرفته. تابستان ۹۱، شماره ۴، جلد ۱، صفحه ۳۰ تا ۴۶.
- قربانی، م.، ۱۳۹۰. ماگماتیسیم، دگرسانی و ارتباط آن‌ها با کانی سازی در محور اهر - جلفا (ارسباران)، مجله علوم پایه دانشگاه آزاد اسلامی (JSIAU)، شماره ۸۱.
- نبوی، م.، ح.، ۱۳۵۵. دیباچه‌ای بر زمین شناسی ایران، سازمان زمین شناسی کشور، ۱۰۹ صفحه.
- مهدوی، ا.، امینی فضل، ع.، ۱۳۶۷. نقشه زمین شناسی اهر به مقیاس ۱:۲۵۰۰۰۰. سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور.
- علیپور، و.، عابدینی، ع.، ۱۳۹۰. رفتار عناصر اصلی، فرعی و جزئی شامل عناصر نادر خاکی در طی فرایندهای کائولینیتی شدن در کانسار زنوز، شمالشرق مرند، استان آذربایجان شرقی. مجله زمین شناسی اقتصادی، شماره ۲، جلد ۳، صفحه ۲۳۱ تا ۲۴۹.
- معصومی، ر.، ۱۳۸۹. بررسی کانی شناسی و ژئوشیمی ذخیره کائولن کجل، شمالغرب هشتجین، استان اردبیل. پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تبریز، ۱۰۰ صفحه.
- Arslan, M., Kadir, S., Abdioglu, E., Kolayli, H., 2007. Origin and formation of Kaolin Minerals in saprolite of Tertiary alkaline volcanic rocks. Eastern pontides, NE Turkey. Clay Minerals 41, 597-617.
- Aiuoppa, A., Allard, P., Alessandro, W., Michel, A., Parello, F., Treuil, M., Valeza, M., 2000. Mobility and fluxes of major elements, minor and trace metals during basalt weathering and groundwater transport at Mt. Etna volcano (Sicily). Geochimical et cosmochimica Acta 64, 1827-1841.
- Boynton, W. V., 1984. Geochemistry of rare earth elements: Meteorite studies In: Henderson. P., (ed) ., Rare Earth Elements Geochemistry. Elsevier, 63-114.
- Chiristidis, G. E., 1998. Comparative study of the mobility of major and trace elements during alteration of an andesite and a rhyolite to bentonite, in the islands of Milos and Kimolos, Aegean, Greece. Clay Minerals 46, 379-399.
- Dill, H. G., Boss, H. R., Henning, K., Fricke, A., Ahrendt, H., 1997. Mineralogical and chemical variations in hypogene and supergene kaolin deposits in a mobile fold belt the Central Andes of northwestern Peru., Mineralium Deposita 32, 149-163.
- Dill, H. G., Bosse, H. R., Kassbohm, J., 2000. Mineralogical and chemical studies of volcanic related argillaceous industrial minerals of the Central America Cordillera (Western Salvador)., Economic Geology 95, 517-538.
- Fernandez-Caliani, J. C., Cantano, M., 2010. Intensive kaolinization during a lateritic weathering event in southwest Spain: Mineralogical and Geochemical inferences from a relict paleosol., Catena 80, 23-33.
- Fung, P. C., Shaw, D. M., 1978. Rb and Tl distributions between Phlogopite and sanidine by direct synthesis in a common vapour phase., GeochimicalActa 56, 899-909.
- Goldstein, S. J., Jacobsen, S. B., 1988. Rare earth elements in river waters. Earth and planetary Science 89, 35-47.
- Heald, P., Foley, N. K., Hayba, D. O., 1987. Comparative anatomy of volcanic - hosted epithermal deposits: acid - sulfate and adularia - sericite type. Economic Geology 82, 1-26.
- Hedenquist, J. W., Arribas, A., Reynolds, J. R., 1998. Evolution of an intrusion - centered hydrothermal system: Far southeast - Iepanto porphyry and Epithermal Cu - Au Deposit, Philippines. Economic Geology 91. 373-404.
- Hedenquist, J.W, Arribas, A., and Gonzalez- Urien, E., 2000. Exploration for epithermal gold deposits . Society of Economic Geology 13, 245-277.
- Kataba, A., Pendias, H., 1992. Trace element in soils and plants, Boca Raton, Florida: CRC Press.
- Koester, H., 1974. Ein Beitrag zur Geochemie und Entstehung der oberpfalzischen kaolin-Feldspat-Lagerstaetten., Geological Rund 63, 665-689.
- Kowsari, A., 1996. Evaluation of Geochemical Anomalies north of Astamal (northwest of East Azerbaijan), Geological and Mineral Exploration Survey of Iran, Tehran.
- MacLean, W.H., Bonavia, F.F., Sanna, G., 1997. Argillite debris converted to bauxite during karst weathering: evidence from immobile element geochemistry at the Olmedo Deposit, Sardinia. Mineralium Deposita 32, 607-616.
- Malpas, J., Dozgoren-Aydin, N.D., Aydin, A., 2001. Behaviour of chemical elements during weathering of pyroclastic rocks. Hong Kong. Environment International 26, 359-368.
- Maiza, P. J., Pieroni, D., Marfil, S. A., 2003. Geochemistry of hydrothermal Kaolins in the SE area of Los Menucos, Province of Rio Negro, Argentina, In: Dominguez, E. A., Mas, G. R., Cravero, F(Eds)., 2001. A Clay Odyssey Elsevier, Amsterdam, 123-130.
- Mason, B., Moore, C.B., 1982. Principle of geochemistry, John Wiley, New York, 344 p.
- Meyer, C., Hemley, J. J., 1967. Wall rock alteration in Barnes, H. L., Geochemistry of hydrothermal ore deposits, New York, Holt, Rinehart and Winston, 166-235.
- Montoya, J. W., Homely, J. J., 1975. Activity relations and stables in alkali feldspar and mica alteration reactions. Economic Geology 70, 577-594.

- Ohta, A., Kawabe, I., 2001. REE (III) adsorption onto Mn dioxide ( $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ ) and Fe oxyhydroxide: Ce (III) oxidation by  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ , *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 695-703.
- Panahi, A., Young, G. M., Rainbird, R. H., 2000. Behavior of major and trace elements (including REE) during Paleoproterozoic pedogenesis and diagenetic alteration of an Archean granite near Vill Marie, Quebec, Canada, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 2199-2220.
- Plank, T., Langmuir, C. H., 1988. The chemical composition of subducting sediment and its consequence for the crust and mantle., *Chemical Geology* 145, 325-394.
- Pokrovsky, O.S., Schott, J., Duper, B., 2006. Trace element fractionation and transport in boreal rivers and soil porewater of permafrost dominated basaltic terrain in Central Siberia., *Geochimica et cosmochimica Acta* 70, 3239-3260.
- Raviasankar, R., Manikandan, E., Dheenathayalu, M., Rao, B., Seshadresan, N. P., Nair, K. G. M., 2006. Determination of rare earth elements in bench rock samples instrumental neutronactivation analysis (INAA). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* 251, 496-500.
- Robb, L., 2005. Introduction to ore forming process. Black well publishing company, Malden, MA., 375p.
- Salvi, S., Williams-Jones, A. E., 1996. The role of hydrothermal processes in concentrating high field strength elements in the Strange Lake peralkaline complex, northeastern Canada., *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 1917-1932.
- Stoffregen, R. E., Alpers, C. N., 1987. Woodhouseite and vanbergite in hydrothermal ore deposits products of apatite destruction during advanced argillic alteration., *The Canadian Mineralogist* 25, 201p.
- Storr, M., Koster, H. M., Kromer, H., Hilz, M., 1991. Minerale der Crandallit-Reihe im Kaolin von Hirschau-Schnaittenbach, Oberpfalz. *Z Geol Wiss* 19, 677-683.
- Taboada, T., Cortiza, A., Garcia, C., Garcia-rodeja, E., 2006. U and Th in weathering and pedogenetic profiles developed on granitic rocks from NW Spain. *Science of the Total Environment* 356, 192-206.
- Tittey, S. R., Beane, R. E., 1981. Porphyry copper deposits, Geologic settings, petrology and tectonogenesis. *Economic geology, Anniversary Volume*, 214-235.
- Van der Weijden, C. H., van der Weijden, R. D., 1995. Mobility of major some redox – sensitive trace element and rare earth elements during weathering of four granitoids in central Portugal. *Chemical Geology* 125, 149-167.
- Walter, A. V., Nahon, D., Filcoteaux, R., Girard, J. P., Melfi, A., 1995. Behaviour of major and trace element and fractionation of REE under tropical weathering of typical weathering of typical apatite-rich carbonatite from Brazil. *Earth and planetary Science Letters* 303., 591-601.
- Wagman, D. D., Evans, W. H., Parker, V. B., Schumm, R. H., Halow, I., 1982. The NBS tables of chemical thermodynamic properties: Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substance in SI units., *J Phys Chem Ref Data* 11, 2-392.
- Zarasvandi, A., Zamanian H., Hejazi E., 2010. Immobile elements and mass changes geochemistry at Sar-Faryab bauxite deposit, Zagros Mountains, Iran. *Journal of Geochemical Exploration*. 107, 77–85.
- Zielinski, R.A., 2003. The mobility of uranium and other elements during alteration of rhyolite ash to montmorillonite: A case study in the Troublesome Formation, Colorado, U.S.A, *Chemical Geology* 35, 185-200.