



## Research Article

# Occurrence and genesis of zeolites located in Hir in Ardabil province based on the stable isotopes findings

Ali Lotfi Bakhsh\* 

Department of geology, faculty of sciences, University of Mohaghegh Ardabali, Ardabil, Iran

Received: 27 Apr 2024 Accepted: 19 Sep 2024

## Extended Abstract

### Introduction

Zeolites, which form the largest group of silicate minerals, belong to the tectosilicate family, in which the  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  and  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  tetrahedrals are connected to each other in the form of a three-dimensional network so that an empty space is created between them. Channels are created in the structure of zeolites by placing the empty spaces one after the other. Zeolites have unique physical and chemical properties that have led to their widespread use in various fields. Most zeolites are secondary minerals formed in a water-rich environment in the temperature range of 40 to 250 °C. Zeolites can form during the reaction of aqueous fluids with rocks in various geological environments. They are formed during diagenetic processes in sedimentary rocks (including volcanic deposits) that can be grouped into several geological environments or hydrological systems, such as open hydrological systems, closed hydrological systems, soil and surface sediments, and deep marine sediments. Zeolites in volcanic lava cavities are formed during burial metamorphism of lava masses, hydrothermal alteration of continental basalts, or diagenesis in areas with high heat flow caused by active geothermal systems. The purpose of this research is to determine the type of zeolite minerals formed in the volcanic host rock located in the magmatic belt of Alborz-Azerbaijan in the northwest of Iran and their formation based on the data obtained from stable isotopes of oxygen and deuterium.

### Materials and Methods

The studied area is located 25 km southeast of Ardabil and east of Hir, which according to the map of the main tectonic subdivisions of Iran is located in the Tertiary-Quaternary volcanic zone on the western Alborz-Azerbaijan. In this research, X-ray fluorescence analysis (XRF) has been used to determine the type of host rocks. Petrographic studies were done using microscopic thin sections by polarizing microscope. X-ray diffraction (XRD) and electron microprobe (EMP) analysis have also been used to study the mineralogy of the samples and their chemical composition. The analysis of stable isotopes of oxygen and hydrogen has been performed to determine the isotopic composition of zeolite minerals by mass spectrometer (MS) method.

### Results and Discussion

Lithology in the studied area do not have high diversity and young volcanic rocks cover almost the entire area. The analysis of samples taken from the host rock showed that zeolites were formed in the Eocene andesitic volcanic unit with porphyry to megaporphyry texture.

**Citation:** Lotfi Bakhsh, A., 2025. Occurrence and genesis of zeolites located in Hir in Ardabil province, *Res. Earth. Sci.* 16(1), (68-81) DOI: 10.48308/esrj.2024.104876

\* Corresponding author E-mail address: lotfibakhsh@uma.ac.ir



Plagioclases make up the most important phenocrysts of the host rock. Based on the results of XRD analysis and the study of thin sections, the zeolites of Hir region are composed of stilbite, barrerite, stellerite, chabazite, scolecite and mesolite minerals.

The zeolite crystals are milky to pale yellow in color and often with radial, sugar cube, fascicled, intergrown blades and needles in the form of veins, filling the pore space and druses are scattered inside the cavities and fractures of the volcanic host rock. Zeolite mineralization in thin sections occurs as massive, open- space filling and inclusion. The massive types of stilbite often have a mosaic and intergrown texture, and its space filling types often have a radial and fan-like texture. Needle crystals of mesolite are formed in limited form as inclusions inside some stilbite crystals. The results of the microprobe analysis on the Ca+Mg–Na–K+Ba+Sr diagram showed that the studied zeolites including stilbite, scolecite and chabazite have a calcic nature, and stilbite and chabazite contain some amounts of sodium in addition to calcium as the main component. Also, the results of the analysis of oxygen and hydrogen isotopes of three selected zeolites showed that their isotopic values are close to each other and they are located in the  $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta\text{D}$  diagram in the field of meteoric hydrothermal waters and close to the kaolinite line. Being close the kaolinite line indicates their formation under surface conditions. Stilbite, scolecite and chabazite are formed at temperatures below 100 degrees Celsius in the order of stilbite → scolecite → chabazite.


### Conclusion

The presence of evidences such as the formation of large and euhedral zeolite crystals, their limitation to the cracks and fractures of young volcanic rocks, and the absence of metamorphic zeolite facies minerals (such as perhenite) show the hydrothermal origin of zeolites in the Hir area. According to the appearance of zeolite minerals in the Hir area, the presence of suitable host rock and the results obtained from stable isotope studies, it is thought that the meteoric fluids penetrated into the volcanic units and were gradually heated. Then, by decomposition the glass matrix of the rocks and minerals prone to alteration such as plagioclase, they have provided the necessary materials ( $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ) for the formation of zeolites. Zeolite minerals have formed by circulation inside the cavities, fractures and open spaces in the volcanic units in areas near the surface that have lower temperature.

**Keywords:** Andesite, Stable isotope, Zeolite, Hir.



## نگرشی بر کانی شناسی و زایش زئولیت‌ها در محدوده هیر واقع در استان اردبیل بر اساس یافته‌های ایزوتوپ‌های پایدار

علی لطفی بخش\* 

گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

(پژوهشی) دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۰۲/۰۸ پذیرش نهایی مقاله: ۱۴۰۳/۰۶/۲۹

### چکیده گسترده

#### مقدمه

زئولیت‌ها که بزرگ‌ترین گروه کانی‌های سیلیکاتی را تشکیل می‌دهند به خانواده سیلیکات‌های داربستی تعلق دارند که در آنها بنیان‌های چهار وجهی  $[SiO_4]^{4-}$  و  $[AlO_4]^{5-}$  در قالب یک شبکه سه بعدی به گونه‌ای به یکدیگر متصل می‌شوند که در بین آنها فضای خالی ایجاد شده و از قرارگیری فضاهای خالی به دنبال هم کانال‌هایی در ساختار زئولیت‌ها ایجاد می‌شود. زئولیت‌ها خصوصیات فیزیکی و شیمیایی منحصر به فردی دارند که سبب کاربرد گسترده آنها در حوزه‌های مختلف گردیده است. بیشتر زئولیت‌ها کانی‌های ثانویه‌ای هستند که در یک محیط غنی از آب در محدوده دمایی ۴۰ تا ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد تشکیل می‌شوند. زئولیت‌ها در طی واکنش سیالات آبی با سنگ‌ها در محیط‌های مختلف زمین‌شناسی می‌توانند تشکیل شوند. آنها در طی فرآیندهای دیانتیکی در سنگ‌های رسوبی (از جمله نهشته‌های آتشفشانی) که می‌توانند در چندین محیط زمین‌شناسی یا سیستم‌های هیدرولوژیکی، مانند سیستم‌های هیدرولوژیکی باز، سیستم‌های هیدرولوژیکی بسته، خاک و رسوبات سطحی و رسوبات عمیق دریایی گروه‌بندی شوند، تشکیل می‌شوند. زئولیت‌های موجود در حفره‌های گدازه آتشفشانی یا در طی دگرگونی تدفینی توده‌های گدازه، دگرسانی گرمایی بازالت‌های قاره‌ای یا دیاژنز در مناطق با جریان گرمای بالای ناشی از سیستم‌های زمین گرمایی فعال تشکیل می‌شوند. هدف از این پژوهش تعیین نوع کانی‌های زئولیت به وجود آمده در سنگ میزبان آتشفشانی واقع در کمر بند ماگمایی البرز- آذربایجان در شمال غرب ایران و چگونگی زایش آنها بر پایه داده‌های به دست آمده از ایزوتوپ‌های پایدار اکسیژن و دوتریم است.

#### مواد و روش‌ها

محدوده مورد مطالعه در ۲۵ کیلومتری جنوب شرق اردبیل و شرق شهرستان هیر واقع شده است که بر طبق نقشه زیرتقسیمات اصلی تکتونیکی ایران در پهنه آتشفشانی ترشیر-کواترنر بر روی زون البرز غربی - آذربایجان قرار دارد. در این تحقیق برای تعیین نوع سنگ‌های میزبان از آنالیز فلورسانس پرتوی ایکس (XRF) استفاده شده است. مطالعات پتروگرافی با استفاده از مقاطع نازک میکروسکوپی توسط میکروسکوپ پلاریزان صورت گرفته است. همچنین برای مطالعه کانی شناسی نمونه‌ها از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) و تعیین ترکیب شیمیایی آنها از روش میکروپروپ الکترونی (EMP) استفاده شده است. آنالیز ایزوتوپ‌های پایدار اکسیژن و هیدروژن جهت تعیین ترکیب ایزوتوپی کانی‌های زئولیتی به روش طیف سنج جرمی (MS) انجام شده است.

استناد: لطفی بخش، ع.، ۱۴۰۴. نگرشی بر کانی شناسی و زایش زئولیت‌ها در محدوده هیر واقع در استان اردبیل، پژوهشهای دانش زمین:

DOI: 10.48308/esrj.2024.104876، (۶۸-۸۱)، (۱)۱۶

E-mail: lotfibakhsh@uma.ac.ir

\* نویسنده مسئول:



## نتایج و بحث

واحدهای سنگی در محدوده مورد مطالعه از تنوع بالایی برخوردار نبوده و سنگ‌های آتشفشانی جوان تقریباً تمامی منطقه را پوشانده‌اند. تجزیه نمونه‌های برداشت شده از سنگ میزبان نشان داد که ژئولیت‌ها در داخل واحد آتشفشانی آندزیتی ائوسن با بافت پورفیری تا مگاپورفیری تشکیل شده‌اند. پلاژیوکلازها مهم‌ترین درشت‌بلورهای سنگ میزبان را تشکیل می‌دهند. بر اساس نتایج آنالیز XRD و مطالعه مقاطع نازک، ژئولیت‌های منطقه هیر از کانی‌های استیلیت، باریت، استلریت، شابازیت، اسکولسیت و مزولیت تشکیل شده‌اند. بلورهای ژئولیت به رنگ شیری تا زرد کم‌رنگ و اغلب با آرایش‌های شعاعی، حبه قندی، دسته‌ای، تیغه‌ای درهم و سوزنی به صورت رگه‌ای، پرکننده فضای خالی و دروزی به طور پراکنده در داخل حفرات و شکستگی‌های سنگ میزبان آتشفشانی تشکیل شده‌اند. کانی‌سازی ژئولیت در مقاطع نازک به سه صورت توده‌ای، پرکننده حفرات و میهمان دیده می‌شود. انواع توده‌ای استیلیت اغلب بافت موزاییکی و درهم رشد کرده داشته و انواع پرکننده آن، اغلب بافت شعاعی و بادبزی دارند. بلورهای سوزنی مزولیت به صورت محدود و در قالب میهمان در داخل برخی از بلورهای استیلیت تشکیل شده‌اند. نتایج حاصل از آنالیز میکروپروپ بر روی نمودار  $Ca+Mg-Na-K+Ba+Sr$  نشان داد که ژئولیت‌های بررسی شده شامل استیلیت، اسکولسیت و شابازیت سرشت کلسیک داشته و استیلیت و شابازیت در کنار کلسیم به عنوان تشکیل دهنده اصلی حاوی مقادیری سدیم نیز در ترکیب خود هستند. همچنین نتایج بررسی ایزوتوپ‌های اکسیژن و هیدروژن سه نوع ژئولیت انتخابی نشان داد که مقادیر ایزوتوپی آنها نزدیک به هم بوده و در نمودار  $\delta D - \delta^{18}O$  به موازات محدوده آب‌های گرمابی جوی و نزدیک به خط کائولینیت واقع شده‌اند که نزدیک بودن به خط کائولینیت دلالت به تشکیل آنها تحت شرایط سطحی دارد. استیلیت، اسکولسیت و شابازیت در محدوده دمای زیر ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد با ترتیب توالی استیلیت ← اسکولسیت ← شابازیت تشکیل می‌شوند.

## نتیجه‌گیری

وجود شواهدی نظیر تشکیل بلورهای درشت و شکل‌دار ژئولیت، محدود بودن آنها به داخل شکاف‌ها و شکستگی‌ها سنگ‌های آتشفشانی جوان و نبود کانی‌های دگرگونی متعلق به رخساره ژئولیتی (نظیر پرنیت)، منشأ گرمابی بودن ژئولیت‌ها را در منطقه هیر نشان می‌دهند. با توجه به شکل پیدایش کانی‌های ژئولیت در محدوده هیر، وجود سنگ میزبان مناسب و نتایج به دست آمده از مطالعات ایزوتوپ‌های پایدار تصور می‌شود که سیالات جوی با نفوذ به داخل واحدهای آتشفشانی و گرم شدن تدریجی، با تخریب ترکیبات شیشه‌ای خمیره سنگ‌ها و کانی‌های مستعد دگرسانی نظیر پلاژیوکلازها مواد لازم برای تشکیل ژئولیت‌ها ( $CaO, Al_2O_3, SiO_4, Na_2O$ ) را فراهم کرده است. سیالات در ادامه با چرخش در داخل حفرات، شکستگی‌ها و فضاهای باز موجود در واحدهای آتشفشانی در مناطق نزدیک به سطح که دمای پایین‌تری داشته‌اند سبب ترسیب آنها شده‌اند.

## واژگان کلیدی: آندزیت، ایزوتوپ پایدار، ژئولیت، هیر.

## مقدمه

به خانواده تکتوسیلیکات‌ها یا سیلیکات‌های داربستی تعلق دارند که در آنها بنیان‌های چهار وجهی  $[SiO_4]^{4-}$  و  $[AlO_4]^{5-}$  در قالب یک شبکه سه بعدی به گونه‌ای به یکدیگر متصل می‌شوند که همه چهار اتم اکسیژن موجود در گوشه‌های هر چهار وجهی با چهار وجهی‌های مجاورش به اشتراک گذاشته می‌شود. نحوه اتصال بنیان‌های چهار وجهی به یکدیگر به گونه‌ای است که در بین آنها فضای خالی ایجاد شده و از فرارگیری فضاهای خالی به دنبال هم کانال‌هایی در ساختار ژئولیت‌ها ایجاد می‌شود (Scott et

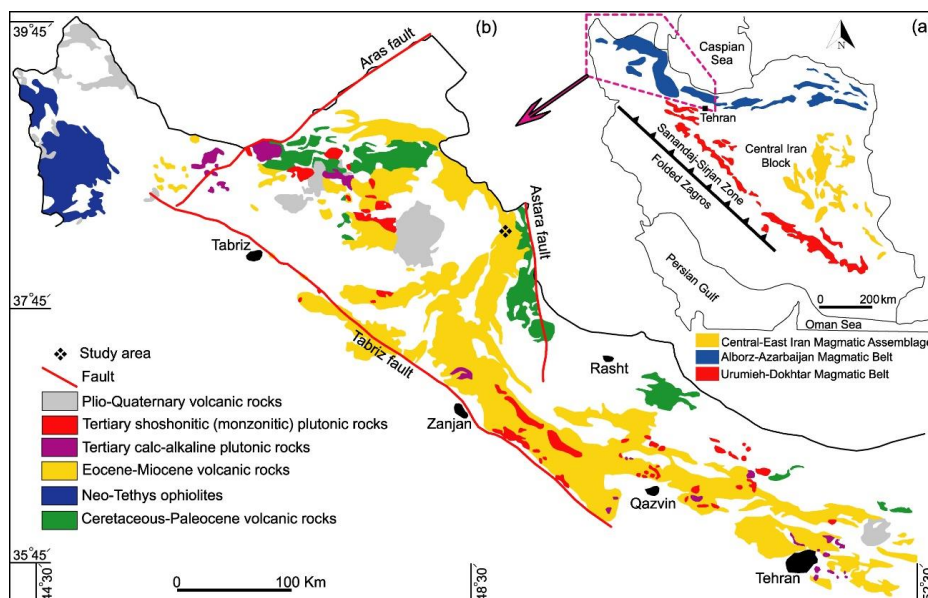
al, 2007). ژئولیت‌ها که بزرگ‌ترین گروه کانی‌های سیلیکاتی را تشکیل می‌دهند به خانواده‌ای از آلومینوسیلیکات‌های آب‌دار با ترکیب شیمیایی عمومی  $M_e2nO \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$  گفته می‌شود که در آن  $M_e$  عناصر قلیایی و قلیایی خاکی،  $n$  بار روی عناصر  $M_e$ ،  $x$  تعداد چهار وجهی  $Si$  که بین ۲ تا ۱۰ متغیر بوده و  $y$  تعداد مولکول‌های آب که بین ۲ تا ۷ متغیر است را تشکیل می‌دهند (Xu et al, 2007). ژئولیت‌ها از نظر شبکه ساختاری

Boles and Coombs, ) (1989 و رسوبات عمیق دریایی (1977 گروه‌بندی شوند، تشکیل می‌شوند. ژئولیت‌های موجود در حفره‌های گدازه آتشفشانی یا در طول دگرگونی تدفینی توده‌های گدازه (Neuhoff et al, 1999)، دگرسانی گرمایی بازالت‌های قاره‌ای (Walker, 1960) یا دیاژنز در مناطقی با جریان گرمای بالا ناشی از سیستم‌های زمین گرمایی فعال تشکیل می‌شوند (Weisenberger and Selbekk, 2009). هدف از این پژوهش تعیین نوع کانی‌های ژئولیت به وجود آمده در سنگ میزبان آتشفشانی و چگونگی زایش آنها بر پایه داده‌های به دست آمده از ایزوتوپ‌های پایدار اکسیژن و دوتریم است.

### منطقه مورد مطالعه

محدوده مورد مطالعه در ۲۵ کیلومتری جنوب شرق اردبیل و شرق شهرستان هیر واقع شده است. این گستره بر اساس تقسیم‌بندی واحدهای ساختمانی ایران (Aghanabati, 2004) در روی پهنه البرز غربی- آذربایجان و همچنین بر طبق نقشه زیر تقسیمات اصلی تکتونیکی ایران (Stocklin, 1977) در پهنه آتشفشانی ترشیر- کواترنر واقع می‌شود (شکل ۱).

ژئولیت‌ها خصوصیات فیزیکی و شیمیایی منحصر به فردی دارند که از جمله می‌توان به درجه بالای هیدراسیون، وزن مخصوص پایین، حجم بالای تخلخل، پایداری شبکه بلور در طی از دست دادن آب، قابلیت تعویض کاتیونی، ویژگی کاتالیزوری و توانایی جذب گاز و بخار اشاره کرد. این ویژگی‌ها سبب کاربرد گسترده ژئولیت‌ها در حوزه‌های مختلف گردیده است. امروزه با توجه به کاربرد گسترده ژئولیت‌ها در حوزه‌های مختلف صنعتی و جواب‌گو نبودن مقدار ژئولیت‌های طبیعی جهت برآورده کردن نیازهای صنعتی، ژئولیت‌ها در بسیاری از کشورهای توسعه یافته به صورت مصنوعی سنتز شده و استفاده از آنها در کنار انواع طبیعی به یک نیاز ضروری تبدیل شده است (Loiola et al, 2012). ژئولیت‌ها در طی واکنش سیالات آبی با سنگ‌ها در محیط‌های مختلف زمین‌شناسی می‌توانند تشکیل شوند (Weisenberger, 2009). بیشتر ژئولیت‌ها در طی فرآیندهای دیاژنتیکی در سنگ‌های رسوبی (از جمله نهشته‌های آتشفشانی) که می‌توانند در چندین محیط زمین‌شناسی یا سیستم‌های هیدرولوژیکی، مانند سیستم‌های هیدرولوژیکی باز (Hay and Sheppard, 2001)، سیستم‌های هیدرولوژیکی بسته (Langella et al, 2001)، خاک و رسوبات سطحی (Ming and Mumpton, 2001)



شکل ۱: a: توزیع مجموعه‌های ماگمایی سنوزوئیک در ایران (Siani et al, 2015)؛ b: نقشه زمین‌شناسی که واحدها و ساختارهای سنگی اصلی کمر بند ماگمایی البرز-آذربایجان و موقعیت منطقه مورد مطالعه در شمال غرب ایران را نشان می‌دهد (Castro et al, 2013).

Fig. 1: a: Distribution of Cenozoic magmatic complexes in Iran (Siani et al, 2015); b: Geological map showing the main rock units and structures of the Alborz-Azerbaijan magmatic belt and the location of the study area in northwestern Iran (Castro et al, 2013).

پوشانده شده است. سنگ‌های این واحد در منطقه عمدتاً به رنگ قهوه‌ای بوده و به مقدار کمی از فرآیندهای دگرسانی متأثر شده‌اند. بلورهای سفید پلاژیوکلاز همراه با برخی از بلورهای تیره در زمینه ریزیلور تا شیشه‌ای سنگ در نمونه دستی قابل مشاهده‌اند. این مجموعه در برگیرنده‌گذاری‌های پورفیری تا مگاپورفیری با درشت بلورهای پلاژیوکلاز است. اندازه درشت بلورهای پلاژیوکلاز گاهاً به بیش از چند سانتی‌متر می‌رسد. در داخل بدنه آنها گدازه‌های ریز بلور، توف و توف برشی نیز دیده می‌شود.

واحدهای سنگی در منطقه از تنوع بالایی برخوردار نیستند. سنگ‌های آتشفشانی جوان تقریباً تمامی منطقه را پوشانده‌اند. در نتیجه مورفولوژی منطقه بسیار خشن بوده، به طوری که امکان نمونه‌برداری در برخی نقاط مشکل و گاه غیرممکن است (شکل ۲). محدوده زئولیتی مورد مطالعه در داخل واحدهای آتشفشانی ائوسن قرار گرفته است. واحد آتشفشانی به طور همشیب بر روی واحدهای زیرین که دربرگیرنده لایه‌های نازکی از ماسه سنگ، شیل، توف و ماسه سنگ توفی زرد رنگ با میان‌لایه‌هایی از آهک است قرار گرفته و به سمت غرب توسط رسوبات دشت اردبیل



شکل ۲: دورنمایی از مورفولوژی واحدهای آتشفشانی میزبان زئولیت‌ها (دید به سمت شمال)  
Fig. 2: Morphology of the volcanic units hosting zeolites (view to the north)

نازک صیقلی قرار داده شدند. آنالیز با پرتو الکترونیکی به قطر  $5-7 \mu\text{m}$ ، پتانسیل شتاب دهنده  $15 \text{ kV}$  و جریان  $10 \text{ nA}$  انجام شد. تعداد ۷ نمونه نیز برای تعیین مقادیر ایزوتوپ‌های پایدار اکسیژن و دوتریم انتخاب و پودر شده و برای مطالعات ایزوتوپی به دانشگاه کوئینز کانادا ارسال شدند. آنالیزهای ایزوتوپ اکسیژن با استفاده از طیف‌سنج جرمی نسبت ایزوتوپی Finnigan MAT 252 و آنالیزهای ایزوتوپ هیدروژن با استفاده از طیف‌سنج جرمی Thermal Finnigan Delta Plus XP با بهره‌گیری از فناوری جریان پیوسته انجام شد. نتایج نمونه‌ها طبق روابط ۱ و ۲ نسبت به استاندارد مرجع SMOW<sup>۱</sup> برای دوتریم و اکسیژن سنجیده شده و بر حسب درهزار (‰) بیان شده‌اند:  
رابطه ۱)

$$\delta D = [(D/H)_{\text{Sample}} / (D/H)_{\text{Standard}}] - 1 \times (1000)$$

## مواد و روش‌ها

در طی پیمایش و بازدید میدانی از منطقه، جهت رده‌بندی شیمیایی و تعیین دقیق نوع سنگ میزبان زئولیت‌ها تعداد ۵ نمونه نسبتاً سالم و غیر هوازده از واحد آتشفشانی انتخاب شد و برای تعیین اکسیدهای اصلی و عناصر فرعی به روش پراش پرتو ایکس (XRF) به آزمایشگاه زرآما ارسال گردید. جهت تعیین نوع کانی‌های زئولیت مخلوطی از چند نمونه خالص برداشت شده و پس از پودر کردن در هاون عقیق برای آنالیز به روش XRD به شرکت معدنی کانساران بینالود ارسال گردید. پس از انتخاب تعدادی از نمونه‌ها جهت تهیه مقطع نازک، تعداد ۶ نمونه از زئولیت‌ها جهت تعیین ترکیب دقیق برای آنالیز به روش میکروپروب الکترونی (EMP) به دانشگاه کوئینز کانادا ارسال گردیدند. بلورهای انتخاب شده در رزین اپوکسی برای تهیه مقاطع

و تعیین نوع سنگ میزبان زئولیت‌ها از نمودار وینچستر و فلوید (۱۹۷۷) استفاده شده است. در این رده‌بندی از نسبت عناصر کمیاب غیر متحرک (Nb/Y) و اکسید تیتانیم (Zr/TiO<sub>2</sub>) استفاده شده است. با توجه به ماهیت غیر متحرک بودن عناصر مورد استفاده، این رده‌بندی از اطمینان بالاتری برای طبقه‌بندی سنگ‌ها برخوردار است. در این نمودار، نمونه‌های متعلق به سنگ میزبان زئولیت‌ها در محدوده آندزیت واقع شده‌اند (شکل ۳).

رابطه ۲)

$$\delta^{18}\text{O} = \left[ \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{Sample}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{Standard}}} - 1 \right] \times (1000)$$

## نتایج

### بررسی میدانی و کانی شناسی زئولیت‌ها

در جدول‌های ۱ و ۲ به ترتیب مقادیر اکسیدهای اصلی و عناصر فرعی مربوط به نمونه‌های ارسالی از سنگ‌های آتشفشانی میزبان زئولیت‌ها ارائه شده است. برای رده‌بندی

جدول ۱: مقادیر عناصر اصلی در سنگ آتشفشانی هیر بر حسب درصد

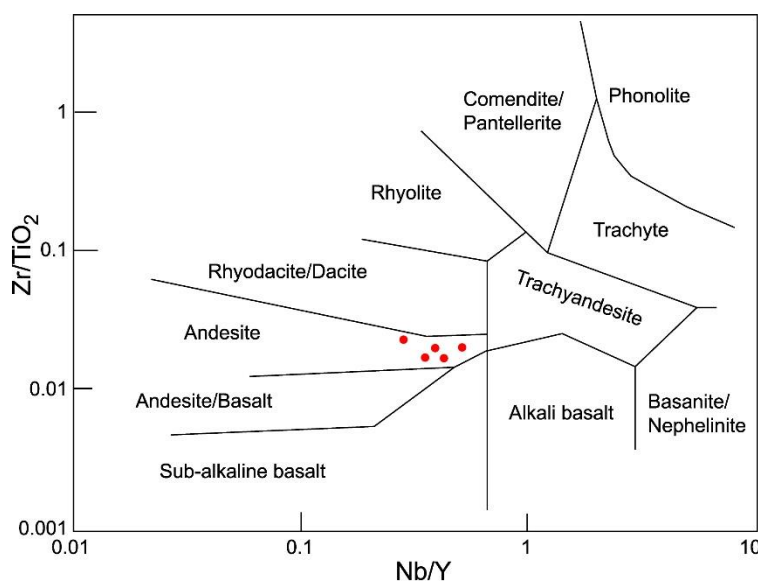
Table 1: Major element concentrations in Hir volcanic rock in percentages

No.	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
H-1	60.47	0.73	16.48	7.11	1.82	1.53	6.18	2.72	1.81	0.19
H-2	56.73	0.80	16.88	6.91	2.11	1.20	7.33	1.51	2.93	0.32
H-3	58.44	0.71	17.58	5.90	1.79	1.48	6.84	3.01	1.99	0.46
H-4	56.79	0.84	17.46	5.89	1.95	1.36	7.84	2.79	2.18	0.53
H-5	59.85	0.83	16.12	6.41	2.11	2.11	7.41	2.89	2.01	0.39

جدول ۲: مقادیر عناصر فرعی در سنگ آتشفشانی هیر بر حسب پی‌پی‌ام

Table 2: Trace element concentrations in Hir volcanic rock in ppm

No.	Sc	Co	Cr	Ni	Ba	Rb	Sr	Nb	Y	Zr
H-1	11	9	27	21	348	111	722	7	15	165
H-2	15	12	10	9	711	98	612	8	19	143
H-3	12	8	14	7	761	94	714	7	21	177
H-4	14	12	12	17	594	107	649	9	16	149
H-5	13	15	11	13	612	91	626	7	21	157

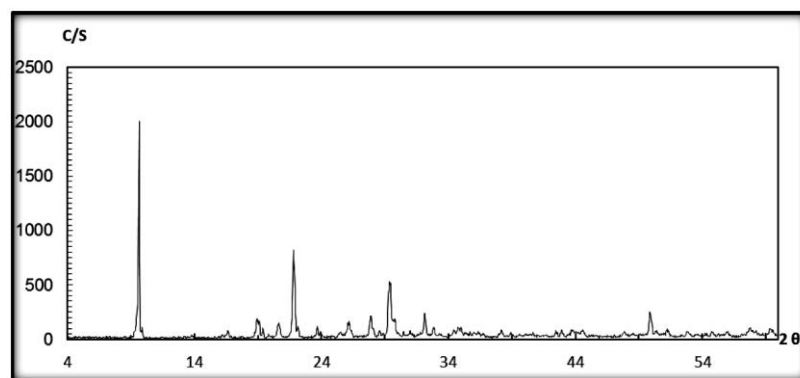


شکل ۳: محدوده قرارگیری نمونه‌های سنگ ولکانیکی هیر بر اساس نمودار وینچستر و فلوید (۱۹۷۷)

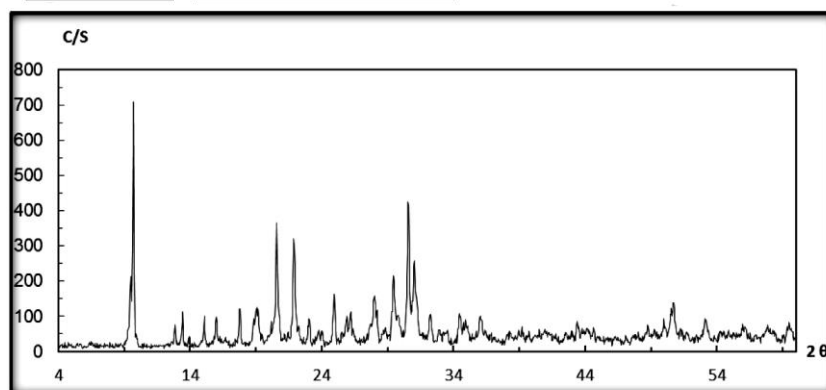
Fig. 3: Log (Nb/Y) versus log (Zr/TiO<sub>2</sub>) diagram (Winchester and Floyd, 1977) for Hir volcanic rocks.

موزاییکی و درهم رشد کرده داشته و انواع پرکننده آن، اغلب بافت شعاعی و بادبزنی دارند. مطالعه مقاطع مربوط به کانی‌سازی زئولیت نشان داد که بلورهای سوزنی مزولیت به عنوان فاز فرعی زئولیت به صورت محدود و در قالب میهمان در داخل برخی از بلورهای استیلبیت تشکیل شده است (شکل ۶). جهت تعیین دقیق ترکیب شیمیایی زئولیت‌های منطقه ۶ نمونه خالص از زئولیت‌های متداول موجود در منطقه شامل ۲ نمونه استیلبیت، ۲ نمونه شابازیت و ۲ نمونه اسکولسیت برای آنالیز به روش میکروپروب الکترونی (EMP) انتخاب شدند. پس از به دست آمدن مقادیر اکسیدها، مقدار عنصری هر اکسید با استفاده از ضریب فاکتوری آن محاسبه گردید (جدول ۳).

نتیجه آنالیز XRD نمونه‌های ارسالی نشان دهنده تشکیل تنوعی از کانی‌های مختلف زئولیت در منطقه است. طبق نتایج آنالیز، کانی‌های استیلبیت، بارریت، استلریت، شابازیت فاز اصلی و اسکولسیت فاز فرعی را تشکیل داده‌اند (شکل ۴). رخنمون زئولیتی در منطقه مورد مطالعه به صورت پراکنده رخ داده است. بلورهای زئولیت به رنگ شیری تا زرد کم‌رنگ و اغلب با آرایش شعاعی، حبه قندی، دسته‌ای، تیغه‌ای درهم و سوزنی به صورت رگه‌ای، پرکننده فضای خالی و دروزی به طور پراکنده در داخل سنگ میزبان آتشفشانی تشکیل شده‌اند (شکل ۵). کانی‌سازی زئولیت در مقاطع نازک به سه صورت توده‌ای، پرکننده حفرات و میهمان دیده می‌شود. انواع توده‌ای استیلبیت اغلب بافت



Sample:	Major Phase(s)	Minor Phase(s)	Trace Phase(s)
R007	Stilbite (44-1479)	--	--
Az: 14131-60700	(Na,K)Ca <sub>2</sub> Al <sub>5</sub> Si <sub>13</sub> O <sub>36</sub> .14H <sub>2</sub> O		
kV = 40	Barrerite (29-1185)		
mA = 30	(Na,K,Ca) <sub>2</sub> (Si,Al) <sub>9</sub> O <sub>18</sub> .7H <sub>2</sub> O		
Ka. = Cu	Stellerite (25-0124)		
Fil. = Ni	Ca <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>14</sub> O <sub>36</sub> .14H <sub>2</sub> O		

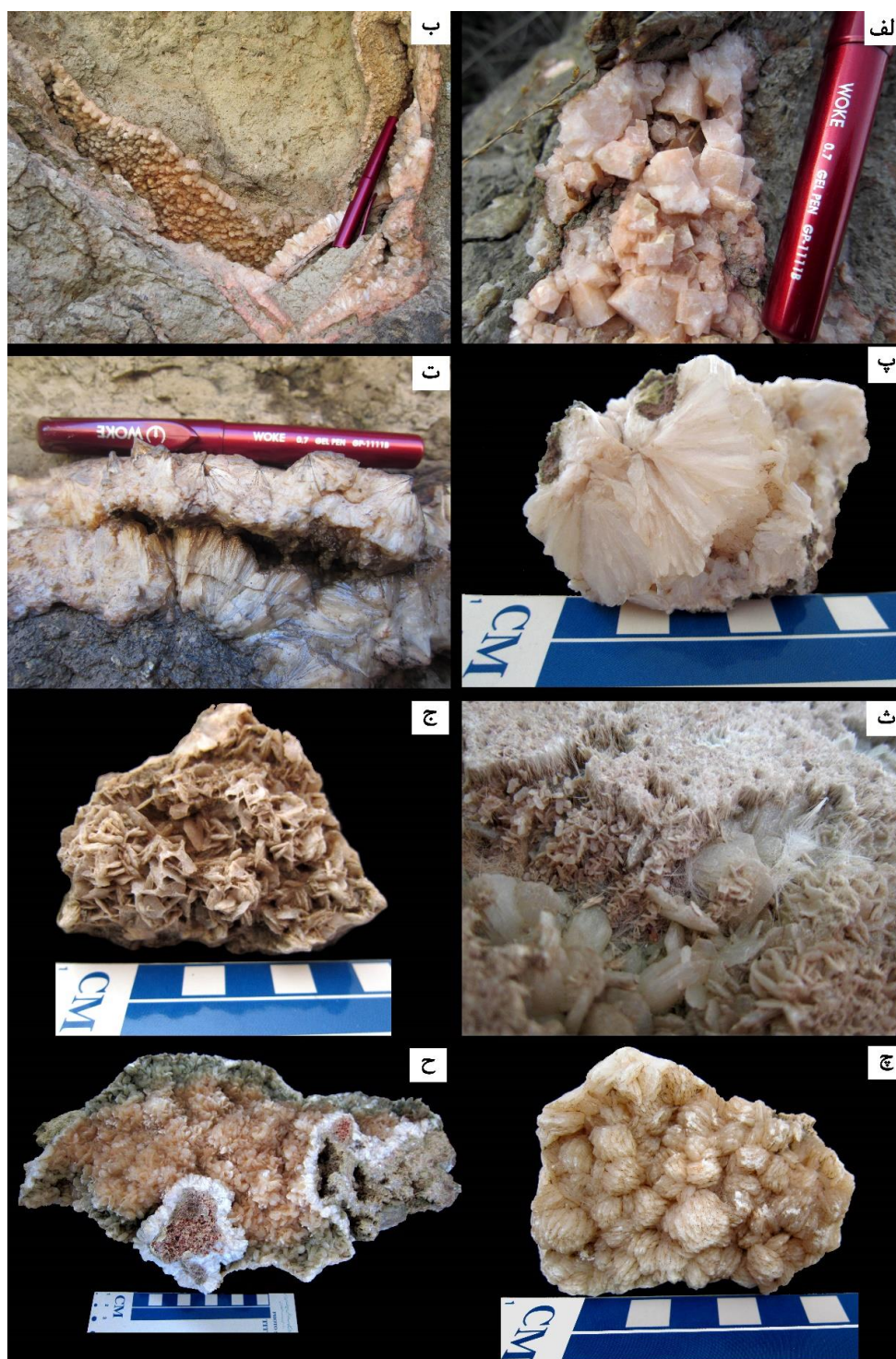


Sample:	Major Phase(s)	Minor Phase(s)	Trace Phase(s)
R008	Stilbite (44-1479)	Scolecite (26-1048)	--
Az: 14345-61404	(Na,K)Ca <sub>2</sub> Al <sub>5</sub> Si <sub>13</sub> O <sub>36</sub> .14H <sub>2</sub> O	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> .3H <sub>2</sub> O	
kV = 40	Chabazite (34-0137)		
mA = 30	Ca <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>24</sub> .12H <sub>2</sub> O		
Ka. = Cu			
Fil. = Ni			

شکل ۴: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های زئولیت هیر و نوع کانی‌های تشکیل دهنده آنها

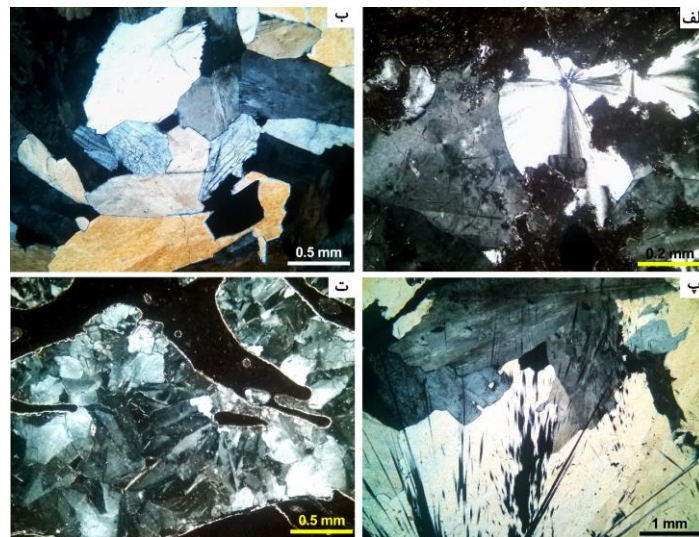
Fig. 4: X-ray diffraction pattern of hair zeolite samples and their mineral constituents.





شکل ۵: الف: بلورهای شابازیت به فرم شبه مکعبی با آرایش حبه قندی؛ ب: نمایی از شکاف پر شده با بلورهای زئولیت؛ پ: بلورهای سفید استلریت با آرایش شعاعی؛ ت: رگه پر شده با بلورهای استیلبیت با آرایش شعاعی؛ ث: بلورهای سوزنی اسکولسیت همراه با بلورهای تخته‌ای استیلبیت (طول تصویر ۵ سانتی‌متر)؛ ج: بلورهای زئولیت با آرایش تیغه‌ای درهم؛ چ: تجمعی از بلورهای تیغه‌ای استیلبیت با آرایش دسته‌ای؛ ح: تجمعی از بلورهای زئولیت بر روی سطح سنگ

Fig. 5: a: Chabazite crystals in a cubic-like form with a sugar cube aggregates; b: A view of a fracture filled with zeolite crystals; c: White stellerite crystals with a radial form; d: Vein filled with stilbite crystals with radial aggregate; e: Needle-like scolecite crystals with tabular stilbite crystals (image length 5 cm); f: bladed intergrown of zeolite crystals; g: An aggregate of bladed stilbite crystals; h: An accumulation of zeolite crystals on the rock surface



شکل ۶: الف: بلورهای شعاعی زئولیت تشکیل شده در حاشیه حفره در سنگ میزبان؛ ب: زمینه متشکل از بلورهای استیلبیت به صورت درهم رشد کرده؛ پ: بلورهای سوزنی مزولیت تشکیل شده در داخل بلورهای استیلبیت؛ ت: حفره پر شده با بلورهای شابازیت در سنگ آتشفشانی میزبان (تمامی مقاطع در نور XPL)

Fig. 6: a: Radial zeolite crystals formed at the edge of a cavity in the host rock; b: Section consisting of intergrown stilbite crystals; c: Needle-like mesolite crystals formed within stilbite crystals; d: Cavity filled with chabazite crystals in the host volcanic rock (all sections in XPL light)

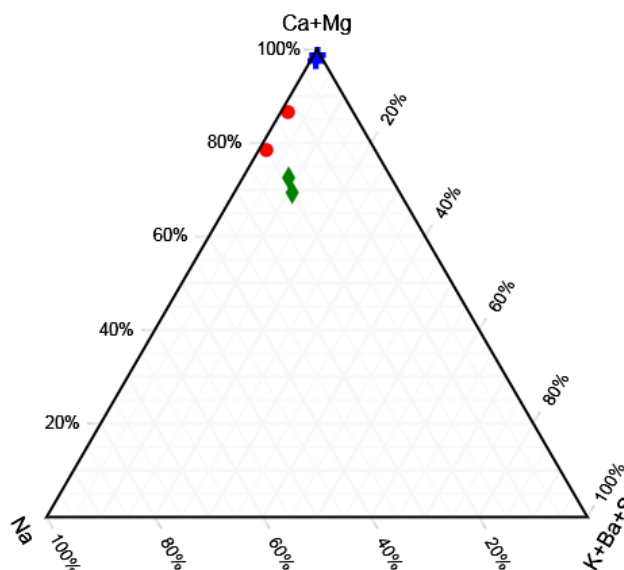
کنار کلسیم به عنوان تشکیل دهنده اصلی حاوی مقادیری سدیم نیز هستند. با توجه به نتیجه اکسیدها در آنالیز میکروپروپ، ترکیب میانگین این سه نوع زئولیت بر اساس محتوای اکسید و وزن مولکولی آن مقدار اکسیژن موجود در ساختار بلورین، برآورد گردید (جدول ۴).

جهت تعیین موقعیت ترکیبی سه نوع زئولیت، نتایج حاصل از آنالیز ارائه شده در جدول ۳ در نمودار مثلثی  $\text{Ca}+\text{Mg}$ - $\text{Na}-\text{K}+\text{Ba}+\text{Sr}$  ترسیم شدند (شکل ۷). با توجه به نمودار ترسیم شده می‌توان دریافت که سه نوع زئولیت بررسی شده سرشت کلسیک دارند. به ویژه نوع اسکولسیت کاملاً در قطب کلسیم‌دار واقع شده و دو نوع استیلبیت و شابازیت در

جدول ۳: نتایج آنالیز EMP زئولیت‌ها در منطقه مورد مطالعه

Table 3: Results of EMP analysis of zeolites in the study area

Sample	Stb-1	Stb-2	Chz-1	Chz-2	Scl-1	Scl-2
			Oxides			
SiO <sub>2</sub>	55.61	57.34	53.09	53.38	45.13	45.95
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.73	16.71	20.28	20.18	25.26	24.68
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	0.03	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00
CaO	7.18	8.33	9.11	8.79	13.81	13.96
Na <sub>2</sub> O	1.78	1.12	2.29	2.10	0.17	0.07
K <sub>2</sub> O	0.06	0.03	1.18	1.08	0.01	0.02
SrO	0.02	0.05	0.03	0.08	0.00	0.06
BaO	0.02	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00
			Cations			
Si	25.99	26.80	24.81	24.95	21.10	21.48
Al	7.79	8.84	10.73	10.68	13.37	13.06
Fe	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca	5.13	5.95	6.51	6.28	8.87	9.98
Na	1.32	0.83	1.70	1.80	0.13	0.05
K	0.05	0.02	0.74	0.90	0.09	0.02
Sr	0.02	0.04	0.02	0.07	0.00	0.05
Ba	0.02	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00



شکل ۷: موقعیت کاتیون‌های موجود در ژئولیت‌های منطقه بر روی نمودار مثلثی Ca+Mg-Na-K+Ba+Sr (آبی: اسکولسیت؛ قرمز: استیلبیت؛ سبز: شابازیت).

Fig. 7: Ca+Mg-Na-K+Ba+Sr triangle diagrams showing the compositions of studied area zeolites (Blue: scolecite; red: stilbite; green: chabazite).

جدول ۴: ترکیب میانگین سه نوع ژئولیت آنالیز شده در محدوده هیر

Table 4: Average composition of three types of zeolite analyzed from Hir area

$(Ca_{3.974}, Na_{0.335})[Al_{8.866}Si_{27.027}O_{72}].28H_2O$	استیلبیت Stilbite
$(Ca_{1.993}, Na_{0.884})[Al_{4.955}Si_{11.065}O_{24}].12H_2O$	شابازیت Chabazite
$Ca_{0.767}[Al_{2.034}Si_{4.197}O_{10}].3H_2O$	اسکولسیت Scolecite

محدوده مورد مطالعه تعداد ۷ نمونه شامل ۳ استیلبیت، ۲ شابازیت و ۲ اسکولسیت برای مطالعات ایزوتوپ‌های اکسیژن و هیدروژن انتخاب شدند. نتایج این مطالعه در جدول ۵ ارائه و موقعیت آنها در شکل ۸ نشان شده است.

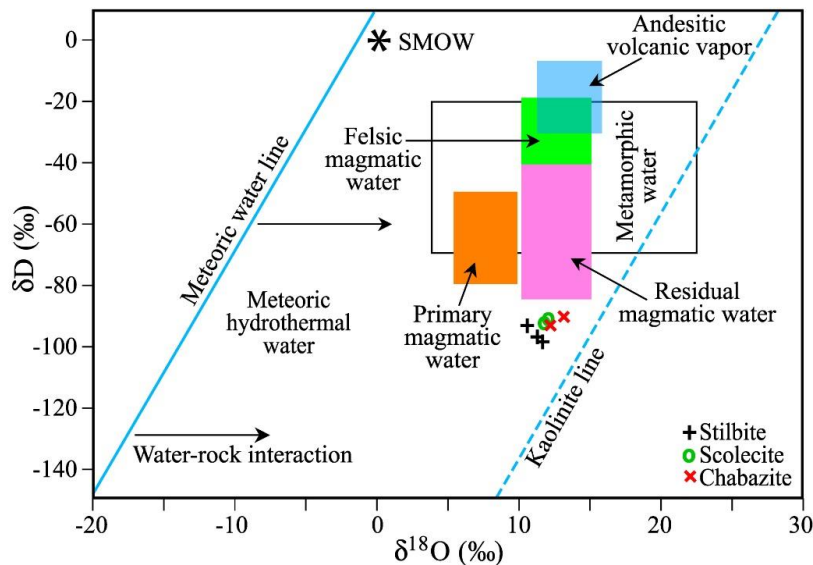
#### مطالعه ایزوتوپ‌های اکسیژن و هیدروژن

آب‌های ماگمایی، دگرگونی، جوی، اقیانوسی، فسیل و بخارات آتشفشانی مهم‌ترین سیالات سازنده کانی‌ها هستند که هر یک ویژگی‌های ایزوتوپی اکسیژن و هیدروژن مختص خود را دارند. به منظور تعیین سیال سازنده ژئولیت‌ها در

جدول ۵: نتایج مقادیر ایزوتوپ‌های پایدار اکسیژن و هیدروژن ژئولیت‌های انتخابی محدوده هیر

Table 5: Results of oxygen and hydrogen stable isotope values of selected zeolites from Hir area

Sample	$\delta^{18}O(v\text{-SMOW})\text{‰}$	$\delta D(v\text{-SMOW})\text{‰}$
Stb-1	+11.3	-97
Stb-2	+11.5	-99
Stb-3	+10.7	-94
Scl-1	+12.0	-93
Scl-2	+11.9	-94
Chz-1	+13.3	-89
Chz-2	+12.4	-92

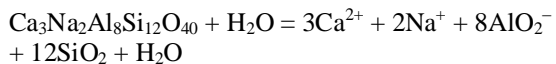


شکل ۸: مقادیر ایزوتوپی  $\delta^{18}\text{O}$  و  $\delta\text{D}$  زئولیت‌های انتخابی محدوده هیر (با تغییرات از Taylor, 1974)

Fig. 8:  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$  isotopic values of selected zeolites from Hair area (modified from Taylor, 1974)

وجود می‌آیند. پس از فوران مواد آتشفشانی، آب‌های جوی به سرعت با آنها واکنش داده و با تسریع فرآیند خنک شدن مکانیسم انحلال را آغاز می‌کنند. مواد لازم برای تشکیل آنها  $(\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, \text{Na}_2\text{O})$  از تخریب شیشه‌های آتشفشانی در مرحله فوران و تخریب پلاژیوکلازها در مرحله بعدی منشأ گرفته و با همراهی  $\text{H}_2\text{O}$  سیال گرمابی سبب تبلور آنها در حفرات و کاواک‌های سنگ میزبان می‌شود. استیلبیت، اسکولسیت و شابازیت در محدوده دمای زیر  $100^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد با ترتیب توالی استیلبیت ← اسکولسیت ← شابازیت تشکیل می‌شوند (Ottens et al., 2022). تجزیه پلاژیوکلازها می‌تواند بخش قابل توجهی از کلسیم و سدیم مورد نیاز برای تشکیل زئولیت‌ها را فراهم کند (واکنش رابطه ۳) (Kousehlar et al., 2012).

رابطه ۳)

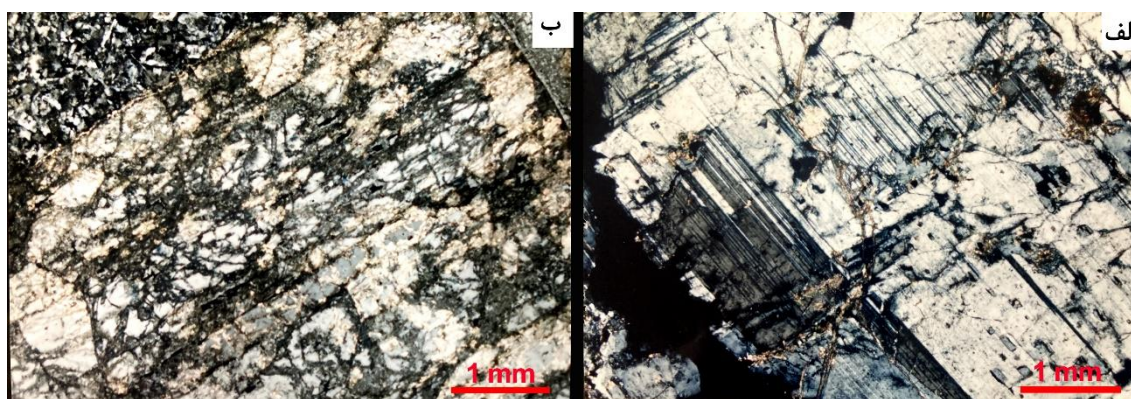


با توجه به شکل پیدایش کانی‌های زئولیت در محدوده هیر، وجود سنگ میزبان مناسب و نتایج به دست آمده از مطالعات ایزوتوپی‌های پایدار تصور می‌شود که سیالات جوی با نفوذ به داخل واحدهای آتشفشانی و گرم شدن تدریجی، با تخریب ترکیبات شیشه‌ای خمیره سنگ‌ها و کانی‌های مستعد دگرسانی نظیر پلاژیوکلازها (شکل ۹) مواد لازم برای تشکیل زئولیت‌ها را فراهم کرده است.

همانطور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود مقادیر ایزوتوپی اکسیژن و هیدروژن سه نوع زئولیت انتخابی نزدیک به هم بوده و به موازات محدوده آب‌های گرمابی جوی و نزدیک به خط کائولینیت واقع شده‌اند. نزدیک بودن به خط کائولینیت به شرایط تشکیل سطحی دلالت دارد (Abdioğlu Yazar, 2012).

### نتیجه‌گیری

زئولیت‌ها به استثنای آنالسیم که می‌تواند منشأ آذرین داشته باشد کانی‌های ثانویه‌ای هستند و به طور کلی در محدوده دمایی  $40^\circ\text{C}$  تا  $250^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد در یک محیط غنی از آب تشکیل می‌شوند (Kristmannsdottir and Tomasson, 1978). وجود شواهدی نظیر تشکیل بلورهای درشت و شکل‌دار زئولیت، محدود بودن آنها به داخل شکاف‌ها و شکستگی‌ها سنگ‌های آتشفشانی جوان و نبود کانی‌های دگرگونی متعلق به رخساره زئولیتی (نظیر پره‌نیت)، منشأ گرمابی بودن زئولیت‌ها را نشان می‌دهند. علاوه بر این شواهد، زئولیت‌های به وجود آمده طی فرآیند دیاژنر عموماً بسیار ریز (حدوداً  $15\ \mu\text{m}$  میکرومتر) هستند (Gottardi, 1989). کانی‌های زئولیت از جمله استیلبیت، اسکولسیت و شابازیت با منشأ گرمابی در سنگ میزبان آتشفشانی در مراحل اولیه بعد از فعالیت آتشفشانی<sup>۲</sup> به



شکل ۹: الف: نمونه‌ای از یک درشت‌بلور پلاژیوکلاز نسبتاً سالم که آثار نفوذ سیال در امتداد شکستگی‌های آن دیده می‌شود؛ ب: درشت‌بلور پلاژیوکلاز که بخش قابل توجهی از آن تجزیه و دگرسان شده است (هر دو مقطع در نور XPL).

Fig. 9: a: A sample of a relatively unaltered plagioclase phenocryst with fluid infiltration traces visible along its fractures; b: A plagioclase phenocryst with a significant portion of it decomposed and altered (both sections in XPL light).

### سپاسگزاری

نویسنده این مقاله از هیچ سازمان یا ارگانی کمک مالی دریافت نکرده است.

سیالات در ادامه با چرخش در داخل حفرات، شکستگی‌ها و فضاهای باز موجود در واحدهای آتشفشانی در مناطق نزدیک به سطح که دمای پایین‌تری داشته‌اند سبب ترسیب آنها شده‌اند.

### پانویس

1-Standard mean Ocean Water (SMOW)

2-Early post-volcanic stage

### References

- Abdioğlu Yazar, E., 2012. Mineralogy and chemistry of zeolites and associated minerals in Tertiary alkaline volcanics from the Eastern Pontides, NE Turkey. *Journal of Mineralogy and Geochemistry*, v. 189(1), p. 35-47.
- Aghanabati, S.A., 2004. *Geology of Iran*. 586 p. (In Persian).
- Boles, J.R. and Coombs, D.S., 1977. Zeolite facies alteration of sandstones in the southland syncline, New Zealand. *American Journal of Science*, v. 277(8), p. 982-1012.
- Castro, A., Aghazadeh, M., Badrzadeh, Z. and Chichorro, M., 2013. Late Eocene–Oligocene post-collisional monzonitic intrusions from the Alborz magmatic belt, NW Iran. An example of monzonite magma generation from a metasomatized mantle source. *Lithos*, v. 180-181, p. 109-127.
- Gottardi, G., 1989. The genesis of zeolites, *European Journal of Mineralogy*, v. 1(4), p. 479-488.
- Hay, R. and Sheppard, R., 2001. Occurrence of zeolites in sedimentary rocks: An overview. In: D.L. Bish and D.W. Ming (eds.), *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications*, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 45, Washington, D.C., p. 217-234.
- Kousehlar, M., Weisenberger, T.B., Tutti, F. and Mirnejad, M., 2012. Fluid control on low-temperature mineral formation in volcanic rocks of Kahrizak, Iran. *Geofluids*, v. 12(4), p. 295-311.
- Kristmannsdottir, H. and Tomasson, J., 1978. Zeolite zones in geothermal areas of Iceland. – In: Sand, L.B., and Mumpton, F.M. (eds.): *Natural zeolite, occurrence, properties and use*. – Pergamon Press, Oxford, UK. p. 277- 284.
- Langella, A., Cappelletti, P. and de' Gennaro, R., 2001. Zeolites in closed hydrologic systems. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 45(1), p. 235-260.
- Loiola, A.R., Andrade, J.C.R.A., Sasaki, J.M. and da Silva, L.R.D., 2012. Structural analysis of zeolite NaA synthesized by a cost-effective hydrothermal method using kaolin and its use as water softener. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 367(1), p. 34-39.
- Ming, D.W. and Mumpton, F.A., 1989. Zeolites in soils. In: J.B. Dixon and S.B. Weed (eds), *Minerals in Soil environments*. Soil Science Society of America, Wisconsin, p. 873-911.
- Neuhoff, P.S., Fridriksson, T. and Arnórsson, S., 1999. Porosity evolution and mineral

- paragenesis during low-grade metamorphism of basaltic lavas at Teigarhorn, Eastern Iceland. *American Journal of Science*, v. 299(6), p. 467-501.
- Ottens, B., Schuster, R. and Benkó, Z., 2022. The Secondary Minerals from the Pillow Basalt of Salsette-Mumbai, Deccan Volcanic Province, India. *Minerals*, v. 12(4), 444 p.
- Scott, M.A., Kathleen, A.C. and Dutta, P.K., 2003. *Handbook of zeolite science and technology*, CRC Press, New York, 1204 p.
- Siani, M., Mehrabi, B., Azizi, H., Wilkinson, C.M. and Ganerod, M., 2015. Geochemistry and geochronology of the volcano-plutonic rocks associated with the Glojeh epithermal gold mineralization, NW Iran. *Open Geosciences*, v. 2015(7), p. 207-222.
- Stocklin, J., 1977. Structural correlation of the Alpine ranges between Iran and central Asia, *Mem. Ser. Society of Geology of France*, v. 8, p. 333-353.
- Taylor, H.P., 1974. The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition. *Economic Geology*, v. 69(6), p. 843-883.
- Walker, G.P.L., 1960. Zeolite zones and dike distribution in relation to the structure of the basalts of eastern Iceland. *The Journal of Geology*, v. 68(5), p. 515-528.
- Weisenberger, T., 2009. Zeolites in fissures of crystalline basement rocks, PhD thesis, Universität Freiburg.
- Weisenberger, T.B and Selbekk, R.S., 2009. Multi-stage zeolite facies mineralization in the Hvalfjörður area, Iceland. *International Journal of Earth Sciences*, v. 98(5), p. 985-999.
- Winchester, J.A. and Floyd, P.A., 1977. Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements. *Chemical Geology*, v. 20, p. 325-343.
- Xu, R., Wenqin, P., Jihong, Y., Qisheng, H. and Jiesheng, C., 2007. *Chemistry of zeolites and related porous materials: Synthesis and Structure*, John Wiley & Sons, 696 p.