



## Research Article

# The Zavieh kaolin deposit (northwest of Chalderan, NW Iran): Constraints on mineralogy and whole-rock geochemistry

Vahideh Alipour<sup>1</sup>, Ali Abedini<sup>1\*</sup> , Samad Alipour<sup>1</sup>

1-Department of Geology, Faculty of Sciences, Urmia University, Urmia, Iran

Received: 12 Apr 2020 Accepted: 14 Aug 2020

## Extended Abstract

### Introduction

The Zavieh kaolin deposit is located ~20 km northwest of the Chalderan city, West-Azərbayjan Province, NW Iran. Field observations and laboratory studies indicate that this deposit is a product of alteration of dacite igneous rocks from Pliocene age. In this research, it has been attempted to provide relatively comprehensive information on the mineralogical and geochemical factors controlling the distribution and mobility of major, minor and trace elements (including rare earth elements) and the role of hypogene and/or supergene processes in the development and formation of this deposit.

### Materials and Methods

This study was performed in two field and laboratory sections. In the field, surveys have been conducted to identify different rock units. On the basis of the results of these surveys, 50 samples were collected from kaolins and dacitic igneous rocks were collected. The laboratory stage began by preparing and studying petrography of 4 thin sections of dacitic rocks and performing XRD analysis of 8 kaolin samples at the Geological Survey of Iran and the Binaloud Company. Subsequently, for geochemical studies, 12 samples (10 kaolins and 2 dacitic igneous rocks) were analyzed with ICP-AES and ICP-MS methods, respectively. The values of major, minor, trace and rare earth elements were obtained by the ALS-Chemex Laboratory, Canada. The LOI values of the samples were determined by the company based on the weight difference of the samples before and after heating for one hour at 950 °C.

### Results and Discussion

Alteration processes on igneous rocks of Pliocene age in the Zavieh area, northwest of Chalderan, and the formation and development of a kaolin deposit have been associated with mineralogy of kaolinite, montmorillonite, muscovite-illite albite, quartz, rutile, hematite and goethite. The geochemical parameters such as TiO<sub>2</sub>, Ba+Sr and Ce+Y+La indicate that during the development and evolution of kaolin deposit, the supergene processes overlapped the hypogene processes. Alteration of feldspar mineral and distribution of muscovite-illite and rutile minerals have played an important role in the mobility and fixation of large ion lithophile elements (LILE) in this deposit. Factors such as changes in pH of solutions responsible for kaolinization, changes in the fluid-to-rock ratio, differences in the degree of alteration, and differences in accessibility of complexing ions along with adsorption and fixation in neomorphic mineral phases were the key parameters controlling the distribution of HFS elements in the kaolin deposit. Degree of plagioclase alteration and preferential adsorption by iron oxides and hydroxides are two critical parameters controlling changes in Eu anomaly values in this deposit. Changes in values of the Ce anomaly also indicate the valuable role of hypogene solutions during the formation and evolution of this deposit.

### Conclusion

Scavenging by metal oxides and hydroxides together with pH changes are the most important factors controlling the distribution of the transition trace elements in the kaolin deposit. Changes in the chemistry of alteration solutions are the major contributing factors in the distribution of REEs in the deposit and minerals such as clays, hematite, goethite, rutile, and secondary phosphates have played valuable control role in the distribution of REEs.

**Keywords:** Dacite, Alteration, Zavieh, Kaolin.

**Citation:** Alipour, V. et al, 2020. The Zavieh kaolin deposit (northwest of Chalderan, NW Iran): Constraints on mineralogy and whole-rock geochemistry, *Res. Earth. Sci.* 11(4), (163-180) DOI: 10.52547/esrj.11.4.163

\* Corresponding author E-mail address: [abedini2020@yahoo.com](mailto:abedini2020@yahoo.com)



## ذخیره کائولن زاویه (شمال باختر چالدران، شمال باختر ایران): ملاحظات روی کانی‌شناسی و زمین‌شیمی سنگ کل

وحیده علیپور<sup>۱</sup>، علی عابدینی\*<sup>۱</sup>، صمد علیپور<sup>۱</sup>

۱- گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

پذیرش مقاله: ۱۳۹۹/۱/۲۴

تأیید نهایی مقاله: ۱۳۹۹/۵/۲۴

### چکیده

ذخیره کائولن زاویه، در فاصله ۲۰ کیلومتری شمال‌باختر شهرستان چالدران، استان آذربایجان غربی، شمال‌باختر ایران واقع می‌باشد. مشاهدات صحرایی و مطالعات آزمایشگاهی نشان می‌دهند که این ذخیره محصول دگرسانی سنگ‌های آذرین داسیتی پلیوسن است. کائولینیت، مونت‌موریلونیت، موسکویت- ایلیت، آلبیت، کوارتز، روتیل، هماتیت و گوتیت فازهای کانیایی در این ذخیره هستند. بررسی پارامترهای زمین-شیمیایی نظیر مقادیر  $\text{Ba}+\text{Sr}$ ،  $\text{TiO}_2$  و  $\text{Ce}+\text{Y}+\text{La}$  آشکار می‌کنند که تکوین و توسعه این ذخیره در ارتباط با عملکرد دو فرآیند درونزاد و برونزاد می‌باشد. محاسبات تغییرات جرم با فرض  $\text{Ti}$  به عنوان عنصر شاخص کم-تحرک نشان می‌دهند که عناصری نظیر  $\text{Ca}$ ،  $\text{Mg}$ ،  $\text{Na}$ ،  $\text{P}$ ،  $\text{Rb}$ ،  $\text{Cs}$ ،  $\text{Sr}$  و  $\text{Ce}$  در طی فرآیندهای کائولینیتی شدن شسته شده و عنصر  $\text{U}$  در سیستم تثبیت شده است. این در حالی است که عناصری مانند  $\text{Fe}$ ،  $\text{Al}$ ،  $\text{Si}$ ،  $\text{K}$ ،  $\text{Mn}$ ،  $\text{Ba}$ ،  $\text{Ta}$ ،  $\text{Nb}$ ،  $\text{Hf}$ ،  $\text{Y}$ ،  $\text{Zr}$ ،  $\text{V}$ ،  $\text{Co}$ ،  $\text{Ni}$ ،  $\text{Cu}$  و کلیه REEs (به استثنای  $\text{Ce}$ ) متحمل دو فرآیند شستشو و تثبیت گشته‌اند. تلفیق نتایج به دست آمده از بررسی‌های کانی‌شناسی و زمین‌شیمی تغییرات جرم حکایت از آن دارند که رفتار عناصر در طی توسعه این ذخیره توسط عواملی نظیر تغییرات در شیمی محلول-های مسئول دگرسانی ( $\text{pH}$  و  $\text{Eh}$ )، حضور در فازهای کانیایی مقاوم، تغییر در شدت دگرسانی و نسبت سیال به سنگ، و حضور کانی‌های ثانویه که توانایی میزبانی عناصر در ساختارشان را دارند، کنترل شده است. ملاحظات زمین‌شیمیایی بیشتر آشکار می‌کنند که تمرکز لانتانیدها در این ذخیره توسط کانی‌های رسی، هماتیت، گوتیت، روتیل و فسفات‌های ثانویه صورت گرفته است.

واژه‌های کلیدی: داسیت، دگرسانی، زاویه، کائولن.

## مقدمه

در شمال باختر ایران، به ویژه در استان‌های آذربایجان غربی و شرقی، پتانسیل‌های قابل توجهی از ذخایر کائولن وجود دارد که اغلب دارای ماهیت گرمابی و رسوبی هستند. برخی از ذخایر کائولن گرمابی در این ناحیه از ایران توسط پژوهشگران مختلفی از منظر کانه‌زائی و زمین‌شیمی عناصر اصلی و کمیاب مورد توجه قرار گرفته‌اند (عابدینی، ۱۳۹۶ و ۱۳۹۵، Abedeni and Calagari, 2015, 2016; Abedini et al, 2020). محدوده زاویه واقع در شمال باختر شهرستان چالدران (استان آذربایجان غربی)، به مختصات جغرافیایی  $15^{\circ} 44'$  تا  $30^{\circ} 44'$  طول خاوری و  $00^{\circ} 39'$  تا  $15^{\circ} 39'$  عرض شمالی دربردارنده‌ی یکی از ذخایر تیبیک از کائولن در شمال باختر ایران است. ویژگی‌های زمین‌شناسی ناحیه‌ای این محدوده معدنی توسط علوی و همکاران (Alavi et al, 1975) در قالب تهیه نقشه زمین‌شناسی ۱/۲۵۰۰۰۰ ماکو مورد ارزیابی قرار گرفته است. همچنین، مطالعات زمین‌شیمی و پترولوژی بر روی سنگ‌های آذرین مافیک و تشکیلات اپی-کلاستیت‌های همراه در افیولیت‌های چالدران توسط رهگشای و همکاران (۱۳۸۷) انجام گردیده است. پورمحسن و همکاران (۱۳۸۹) نیز زمین-شیمی و پتروژنز سنگ‌های بازالتی-آندزیتی منطقه چالدران را مورد بررسی قرار داده‌اند. حاجی‌پور (۱۳۹۴) در طی انجام رساله کارشناسی‌ارشد خود، زمین‌شیمی و کانی‌شناسی تکتوسیلیکات‌های شمال چالدران را مطالعه نموده است. علی‌رغم بررسی‌های جامع بر روی تعداد زیادی از ذخایر کائولن در ایران توسط پژوهشگران مختلف، تاکنون هیچ مطالعه‌ای بر روی سیماهای کانی‌شناسی و زمین‌شیمیایی ذخیره کائولن زاویه انجام نشده است. در این پژوهش، سعی شده است

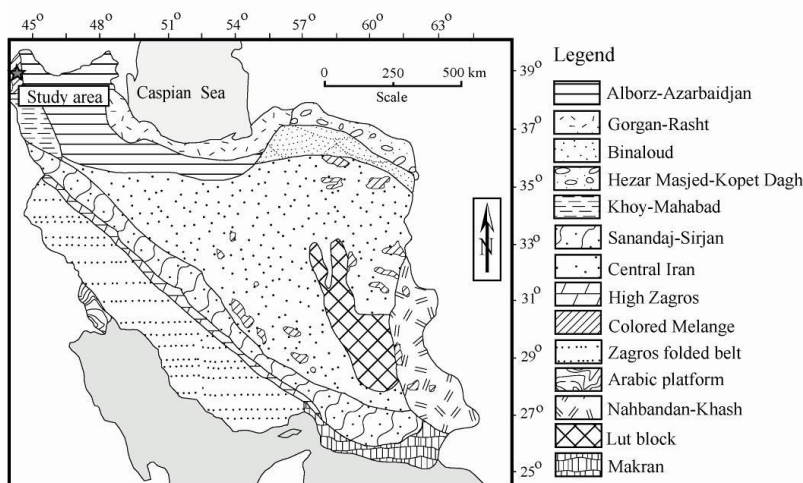
که اطلاعات نسبتاً جامعی از عوامل کنیایی و زمین‌شیمیایی کنترل کننده توزیع و تحرک عناصر اصلی، فرعی و کمیاب (شامل عناصر کمیاب خاکی) و نقش فرآیندهای درونزاد و یا برونزاد در تکوین و شکل‌گیری این ذخیره ارائه شود.

## منطقه مورد مطالعه

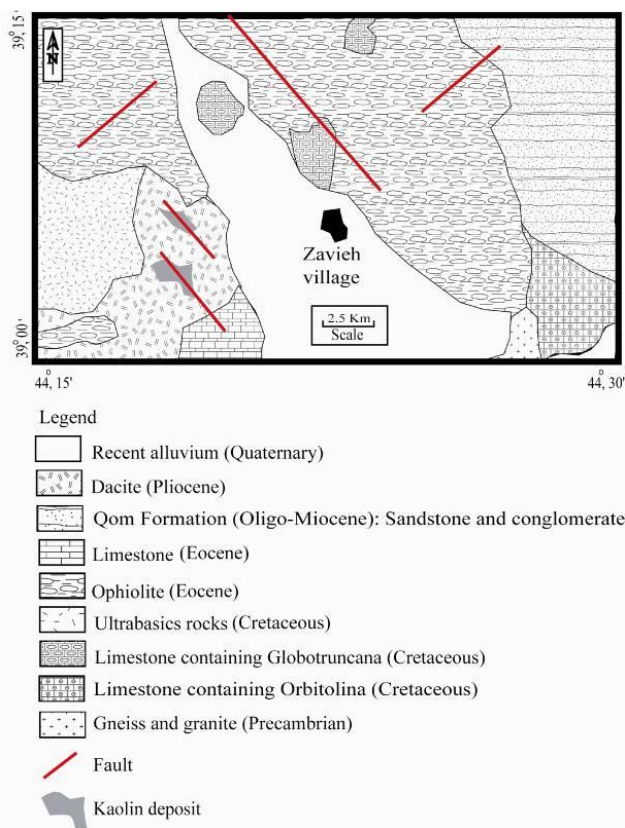
محدوده مورد مطالعه در تقسیم‌بندی پهنه‌های زمین‌ساختی ایران (نبوی، ۱۳۵۵)، بخشی از پهنه زمین‌ساختی البرز-آذربایجان محسوب می‌شود (شکل ۱). این منطقه از زمین‌شناسی نسبتاً ساده-ای برخوردار بوده و شامل گنیس و گرانیت (پرکامبرین)، تشکیلات آهکی و سنگ‌های آذرین الترابازیک (کرتاسه)، تشکیلات افیولیتی (ائوسن)، سنگ‌های آهکی (ائوسن)، ماسه‌سنگ، سنگ آهک و کنگلومرای سازند قم (الیگوسن-میوسن)، سنگ‌های آذرین داسیتی (پلیوسن) و رسوبات عهد حاضر (کواترنری) است (Alavi et al, 1975) (شکل ۲). پیمایش‌های صحرایی نشان می‌دهند که سنگ‌های آذرین داسیتی در جنوب غرب محدوده رخنمون داشته و دارای رنگ سفید تا شیری هستند. کوارتز و فلدسپار از جمله کانی‌های قابل تشخیص در نمونه دستی در این سنگ‌ها محسوب می‌شوند. مشاهدات صحرایی آشکار می‌کنند که سنگ‌های آذرین آتشفشانی داسیتی توسط محلول‌های گرمابی به شدت دگرسان شده و به ذخیره‌ای از کائولن تبدیل شده‌اند (شکل ۳ الف و ب). وجود چندین گسل در این سنگ‌ها و انطباق آنها با محل توسعه و تشکیل ذخیره کائولن این نکته را در ذهن تداعی می‌کند که گسل‌ها به عنوان معبری برای ورود محلول‌های گرمابی عمل نموده و باعث تشدید فرآیندهای دگرسانی و در نهایت تشکیل ذخیره کائولن شده‌اند. با توجه به

همین پدیده می‌باشد. در سطح برخی از نمونه‌های کائولینیتی شده آثاری از اکسیدهای منگنز به صورت اشکال دندریتی مشاهده می‌شود. افزون بر این، در برخی از نمونه‌های دستی از کائولن بقایایی از میکا و فلدسپار قابل رویت است.

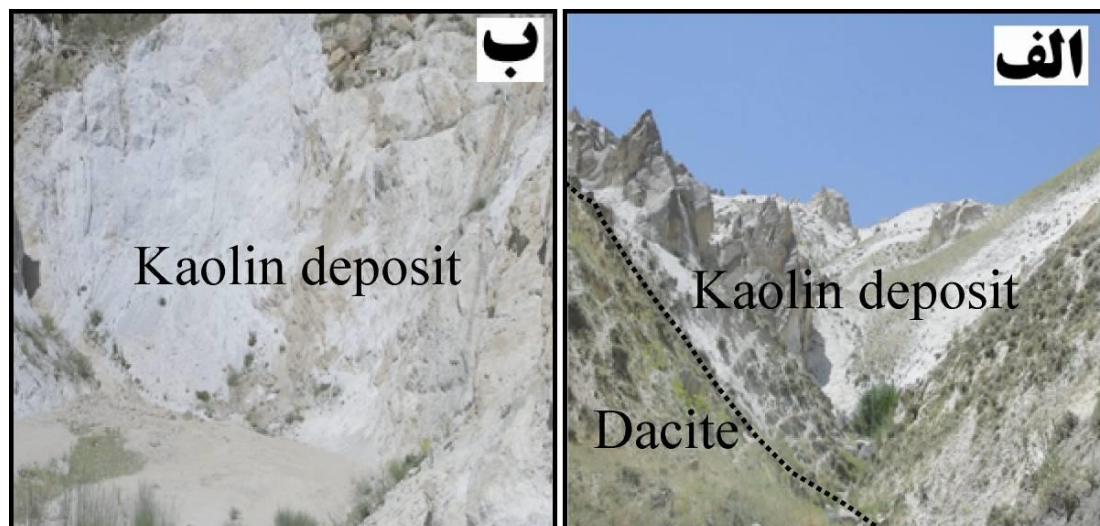
مشاهدات صحرایی، تغییر رنگ محسوسی در نمونه‌های کائولن مشاهده نمی‌شود. آنها اغلب سفید رنگ بوده و بعضاً به دلیل فرآیندهای اکسایش برونزاد لیمونیتی شده‌اند. رنگ زرد کائولن‌ها در برخی از بخش‌ها به دلیل رخداد



شکل ۱: موقعیت منطقه مورد مطالعه (زاویه) در نقشه پهنه‌های زمین‌ساختی ایران (نبوی، ۱۳۵۵).



شکل ۲: نقشه زمین‌شناسی منطقه زاویه. برگرفته از علوی و همکاران (Alavi et al, 1975) با اندکی تصحیحات.



شکل ۳: الف) دورنمایی از ذخیره کائولن زاویه و ارتباط آن با سنگ‌های داسیتی، دید به سمت شمال باختر، ب) توسعه کائولن در منطقه زاویه. دید به سمت شمال.

### مواد و روش‌ها

این پژوهش، در دو بخش صحرایی و آزمایشگاهی صورت گرفته است. در بخش صحرایی، پیمایش‌هایی برای شناسایی واحدهای سنگی مختلف انجام گردیده است. براساس نتایج حاصل از این پیمایش‌ها، تعداد ۵۰ نمونه دستی از کائولن‌ها و سنگ‌های آذرین داسیتی جمع‌آوری شد. بخش آزمایشگاهی، با تهیه و مطالعه سنگ‌نگاری تعداد ۱۰ عدد مقطع نازک از سنگ‌های داسیتی و انجام آنالیز پراش پرتو X (XRD) به تعداد ۸ نمونه از کائولن‌ها با استفاده از دیفراکتومتر D-5000 مدل زیمنس (با تشعشع  $Cu\ \alpha$ ، مونوکروماتورهای گرافیت ثابت شده، ولتاژ ۴۰ کیلوولت، جریان ۴۰ میلی آمپر، سرعت اسکن ۲ درجه در هر دقیقه و بازه اسکن ۲ الی ۷۰ درجه) به ترتیب در سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور و شرکت کانساران بینالود شروع شد. متعاقب آن، جهت مطالعات زمین‌شیمیایی، مبادرت به انجام تجزیه ۱۲ نمونه (۱۰ نمونه کائولن و ۲ نمونه سنگ

آذرین داسیتی)، به روش‌های طیف‌سنجی انتشار اتمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-AES) و طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-MS) به ترتیب برای تعیین مقادیر عناصر اصلی، فرعی، کمیاب و کمیاب خاکی توسط - آزمایشگاه شرکت ALS-Chemex کشور کانادا گردید. محدوده آشکارسازی برای اکسیدها ۰/۱٪ درصد وزنی، برای U، Pr، Eu، Gd، Tb، Dy، Ho، Er، Tm و Lu حدود ۰/۰۵ ppm، برای La، Cs، Ce، Nd، Sm و Yb حدود ۰/۱ ppm، برای Rb حدود ۰/۲ ppm، برای Co و Ta حدود ۰/۵ ppm، برای Hf و Ga حدود ۱ ppm، برای V، Ni و Cu حدود ۵ ppm و برای Sr، Ba، Y، Zr و Nb حدود ۱۰ ppm بوده است. مقادیر LOI نمونه‌ها براساس اختلاف وزن نمونه‌ها قبل و بعد از حرارت دادن به مدت یک ساعت در دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد توسط شرکت یاد شده تعیین شدند. نتایج به دست آمده از تجزیه شیمیایی نمونه‌ها در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱: نتایج تجزیه‌های ICP-AES و ICP-MS و برخی از پارامترهای زمین‌شیمیایی محاسبه شده برای نمونه‌های کائولن (نمونه‌های Z-1 تا Z-10) و سنگ مادر داسیتی (نمونه‌های P-1 و P-2) مورد مطالعه.

	Z-1	Z-2	Z-3	Z-4	Z-5	Z-6	Z-7	Z-8	Z-9	Z-10	P-1	P-2
Kaolin												
SiO <sub>2</sub> (wt%)	۶۱/۶۶	۵۵/۳۴	۶۱/۵۶	۶۵/۱۹	۵۹/۹۶	۶۲/۰۷	۵۸/۷۲	۵۸/۲۲	۵۸/۹۳	۶۶/۷۲	۵۵/۷۴	۵۸/۵۳
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۱۶/۹۲	۱۷/۲۷	۱۷/۱۹	۱۶/۸۷	۱۶/۸۹	۱۷/۳۲	۱۷/۱۹	۱۷/۳۲	۱۷/۵۵	۱۶/۶۸	۱۶/۱۴	۱۶/۶۵
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۵/۱۶	۹/۰۳	۶/۲۳	۴/۱۰	۷/۰۲	۳/۴۲	۹/۰۲	۷/۴۱	۷/۲۳	۳/۲۲	۶/۶۸	۵/۲۱
CaO	-/۱۲	-/۱۵	-/۱۲	-/۱۱	-/۱۲	-/۱۶	-/۱۲	-/۱۲	-/۱۴	-/۰۸	۸/۰۷	۷/۷۰
MgO	-/۲۲	-/۵۲	-/۴۶	-/۱۹	-/۵۵	-/۶۲	-/۵۷	-/۶۲	-/۶۲	-/۷۵	۶/۷۱	۴/۷۴
Na <sub>2</sub> O	-/۲۴	-/۳۰	-/۲۷	-/۲۲	-/۲۳	-/۲۳	-/۲۳	-/۲۸	-/۲۰	-/۱۶	۳/۶۲	۳/۷۶
K <sub>2</sub> O	۱/۲۳	۱/۴۸	۱/۳۵	۱/۱۱	۱/۲۰	۱/۶۸	۱/۱۹	۱/۲۹	۱/۲۸	-/۱۱	۱/۲۳	۱/۲۸
TiO <sub>2</sub>	-/۵۶	-/۸	-/۵۹	-/۵۷	-/۵۵	-/۸۰	-/۶۶	-/۷۰	-/۶۸	-/۵۶	-/۶۷	-/۶۹
MnO	-/۲۳	-/۱۱	-/۱۲	-/۰۷	-/۱۶	-/۱۷	-/۰۸	-/۰۸	-/۰۷	-/۰۳	-/۰۷	-/۰۹
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-/۰۶	-/۲۳	-/۱۹	-/۱۴	-/۱۸	-/۱۸	-/۱۹	-/۱۶	-/۱۲	-/۰۹	-/۲۹	-/۳۰
LOI	۱۲/۵۱	۱۴/۶۳	۱۱/۵۷	۱۱/۳۶	۱۲/۹۹	۱۲/۲۲	۱۱/۹۷	۱۳/۶۱	۱۲/۸۹	۱۰/۸۵	-/۷۱	-/۲۱
Sum	۹۹/۹۱	۹۹/۹۶	۹۹/۹۶	۹۹/۸۳	۹۹/۸۵	۹۹/۹۷	۹۹/۹۵	۹۹/۸۳	۹۹/۹۱	۹۹/۹۳	۹۹/۹۳	۹۹/۹۶
Dacite												
V (ppm)	۱۲۹	۱۷۲	۱۴۰	۱۰۸	۱۱۴	۱۸۵	۱۵۶	۱۵۷	۱۷۶	۱۱۲	۱۳۴	۱۴۵
Co	۱۱/۹۰	۲۶/۶۰	۱۶/۲۰	۵/۹۰	۲۳	۵/۷۰	۴/۶۰	۲۶/۸۰	۲۴	۴/۴	۳۲/۲	۲۱/۲
Ni	۵/۹۰	۳۱/۳۰	۲۰/۵۰	۱/۳۰	۱۲/۲۰	۵/۸۰	۱۴/۵۰	۳۷/۳۰	۴/۱۰	۱/۵۰	۲۰/۷	۲۳/۱
Rb	۱۰/۱۲	۱۲۲/۱	۱۸۱/۸۰	۱۰۴/۷	۱۰۲/۳۰	۱۱۶/۴	۹۳/۵۰	۱۰۲/۲۰	۱۰۵/۲	۸۳/۱	۲۲/۷۸	۲۳۴/۲
Cs	۱۵/۱۰	۲۳/۲۰	۱۸/۹۰	۱۱/۹۰	۱۳/۵۰	۳۰/۵۰	۱۱/۶۰	۱۸/۵۰	۱۸/۲۰	۴/۳۰	۴/۷۱	۴۸/۳
Ba	۵۲۹	۷۷۹	۵۵۵	۴۹۴	۵۰۹	۹۷۳	۵۸۲	۶۳۵	۷۲۲	۳۳۵	۴۸۹	۴۴۴
Sr	۱۱۲/۲	۱۲۳/۵	۱۷۷/۷۰	۶۵/۶۰	۱۴/۰	۲۰۰/۷	۱۱۱/۱	۱۱۷/۴۰	۱۳۵/۸	۲۳/۸	۲۲/۷	۲۳/۴
Ga	۱۵/۴۰	۲۶/۴۰	۱۸/۲۰	۱۷	۱۶/۵۰	۲۱/۷۰	۲۰/۲۰	۲۳	۲۸/۸۰	۱۰/۱	۲۰/۶	۲۰/۳۰
U	۵/۷۰	۹/۵۰	۷/۳۰	۵	۵/۹۰	۱۷/۴۰	۷/۹۰	۹/۳۰	۱۰/۸۰	۲/۵۰	۷/۴۰	۲/۵۰
Cu	۷۹/۳۰	۲۶/۷۰	۳۴/۲۰	۲۶/۷	۵۴/۲۰	۴۱/۵۰	۱۹/۱۰	۱۵/۹۰	۱۲/۴۰	۱۹/۵۰	۹/۱۰	۹/۸/۲
Y	۲۴	۲۲	۴/۷۰	۲۶/۱۰	۲۵/۹۰	۲۶/۳۰	۲۳/۶۰	۴۵/۷۰	۳۷/۴۰	۲۹/۳۰	۲۹/۵۰	۲۷
Zr	۱۴۸/۱	۱۱۷/۹	۱۸۷/۹۰	۱۴۶/۱	۱۵۴/۲۰	۱۵۶/۷	۱۲۹	۱۹۳/۵۰	۱۷۷/۸	۱۵۸/۷	۱۵۰/۳	۱۵۲/۵
Ta	-/۸۰	۲/۴	-/۹۰	-/۸۰	-/۸۰	۲/۵۰	۱/۳۰	۱/۹۰	۱/۳۰	-/۷۰	۱/۳۰	۱/۴۰
Nb	۱۰/۳۰	۱۶/۶۰	۱۰/۷۰	۱۰/۹۰	۱۰/۳۰	۱۵/۹۰	۱۲/۶۰	۱۴/۵۰	۱۲	۱۰	۱۲/۸۰	۱۲/۳۰
Hf	۴/۲۰	۳/۴۰	۸/۳۰	۴/۳۰	۴/۵۰	۵	۳/۷۰	۸/۱۰	۶/۲۰	۵/۲۰	۶	۵/۸۰
Pb	۵۵/۷۰	۲۸/۴۰	۳۳/۴۰	۲۳/۸۰	۴۲/۲۰	۵۰/۵۰	۲۹/۷۰	۲۲/۷۰	۲۳/۷۰	۱۹/۹	۱۲/۶	۱۷/۱
La (ppm)												
La (ppm)	۲۳/۱۰	۲۴/۱۰	۲۲/۵۰	۲۵/۶۰	۲۸/۲۰	۲۷/۴۰	۳۴/۹۰	۳۲/۸۰	۳۶/۳۰	۱۴/۸۰	۲۴/۳	۲۷/۵
Ce	۳۴/۵۰	۵۷/۴۰	۴۵/۶۰	۳۳/۹۰	۴۱/۳۰	۴۷/۵۰	۴۸/۱۰	۵۲/۱۰	۵۱/۹۰	۲۲	۵۰/۸	۵۸/۸
Pr	۴/۹۳	۷/۹۲	۶/۸۴	۴/۷۱	۶/۲۲	۷/۲۳	۸/۱۷	۹/۱۵	۹/۱۵	۳/۴۲	۵/۲۷	۶/۳۰
Nd	۱۵/۷۰	۲۹/۸۰	۲۵	۱۶/۴۰	۲۳/۸۰	۲۷/۸۰	۳۰/۹۰	۳۰/۳۰	۳۳/۲۰	۱۲/۱۰	۲۱/۹۰	۲۴/۷
Sm	۲/۶۴	۵/۲۱	۴/۴۹	۲/۴۰	۴/۳۶	۵/۲۳	۵/۳۹	۵/۵۵	۶/۲۰	۲/۴۹	۳/۹۷	۳/۶۶
Eu	-/۲۲	۱/۳۵	۱/۱۴	-/۶۶	۱/۱۸	۱/۲۴	۱/۳۰	۱/۳۰	-/۷۰	-/۱۰	۱/۵۰	۱/۵۰
Gd	۲/۱۹	۴/۶۶	۴/۰۶	۱/۹۷	۲/۱۰	۴/۷۹	۴/۹۸	۵/۱۶	۵/۶۹	۲/۲۸	۳/۵۴	۳/۴۳
Tb	-/۳۶	-/۷۶	-/۶۶	-/۲۳	-/۷۳	-/۸۱	-/۸۱	-/۸۳	-/۹۳	-/۴۴	-/۵۶	-/۵۴
Dy	۲/۱۲	۴/۲۶	۳/۸۰	۱/۸۲	۴/۲۴	۴/۷۸	۴/۳۵	۴/۸۷	۵/۴۳	۲/۶۶	۳/۹۳	۴/۰۴
Ho	-/۴۵	-/۸۸	-/۷۳	-/۴۰	-/۸۶	-/۱۰۱	-/۹۵	-/۹۹	-/۹۹	-/۵۰	-/۷۶	-/۶۴
Er	۱/۲۹	۲/۵۵	۲/۳۱	۱/۲۷	۲/۵۶	۳/۰۲	۲/۷۳	۲/۷۵	۲/۹۶	۱/۶۶	۱/۹۸	۲/۱۹
Tm	-/۲۲	-/۲۹	-/۲۶	-/۲۲	-/۲۹	-/۴۸	-/۴۴	-/۴۵	-/۴۶	-/۲۱	-/۳۳	-/۳۰
Yb	۱/۵۴	۲/۵۴	۲/۳۴	۱/۴۸	۲/۶۲	۳/۲۴	۲/۶۹	۲/۹۲	۲/۹۲	۱/۸۵	۱/۹۱	۱/۹۹
Lu	-/۲۶	-/۴۲	-/۳۹	-/۲۵	-/۴۴	-/۵۰	-/۴۳	-/۴۶	-/۴۷	-/۳۱	-/۳۴	-/۳۰
(LREE/HREE) <sub>N</sub>												
(LREE/HREE) <sub>N</sub>	۴/۲۱	۴/۴۷	۴/۴۳	۵/۸۲	۲/۷۰	۲/۴۳	۴/۲۴	۵/۵۰	۳/۶۶	۲/۸۳	۴/۴۳	۴/۸۲
(La/Yb) <sub>N</sub>	۱/۱۴	۹/۰۷	۹/۳۸	۱۱/۶۹	۷/۲۴	۵/۷۱	۸/۷۷	۷/۸۲	۸/۴۰	۵/۴۱	۸/۶۰	۹/۳۴
Eu/Eu*	-/۸۹	-/۸۱	-/۷۹	-/۹۰	-/۸۳	-/۶۶	-/۷۷	-/۶۴	-/۷۹	-/۸۷	-/۸۳	-/۸۸
Ce/Ce*	-/۷۴	-/۷۲	-/۶۹	-/۶۹	-/۷۱	-/۷۸	-/۶۶	-/۷۳	-/۶۶	-/۷۱	-/۷۲	-/۷۳

## نتایج

### سنگ‌نگاری و کانی‌شناسی

(شکل ۴ الف). پلاژیوکلازها که به طور معمول با کوارتز و بیوتیت همراه هستند، بعضاً تحت تأثیر محلول‌های گرمابی دگرسان شده و به کانی‌های رسی تبدیل شده‌اند (شکل ۴ ب و ت). بیوتیت-های حاضر در این سنگ‌ها شکل‌دار تا بی‌شکل بوده و به صورت فاز فرعی قابل مشاهده هستند. این کانی با رنگ قهوه‌ای تا عسلی، فاقد ماکل، دارای پلئوکروئیسیم و حاوی رخ‌های یک جهته موازی با هم همراه با خاموشی مستقیم می‌باشند. این کانی در مواردی به دلیل عملکرد فرآیندهای

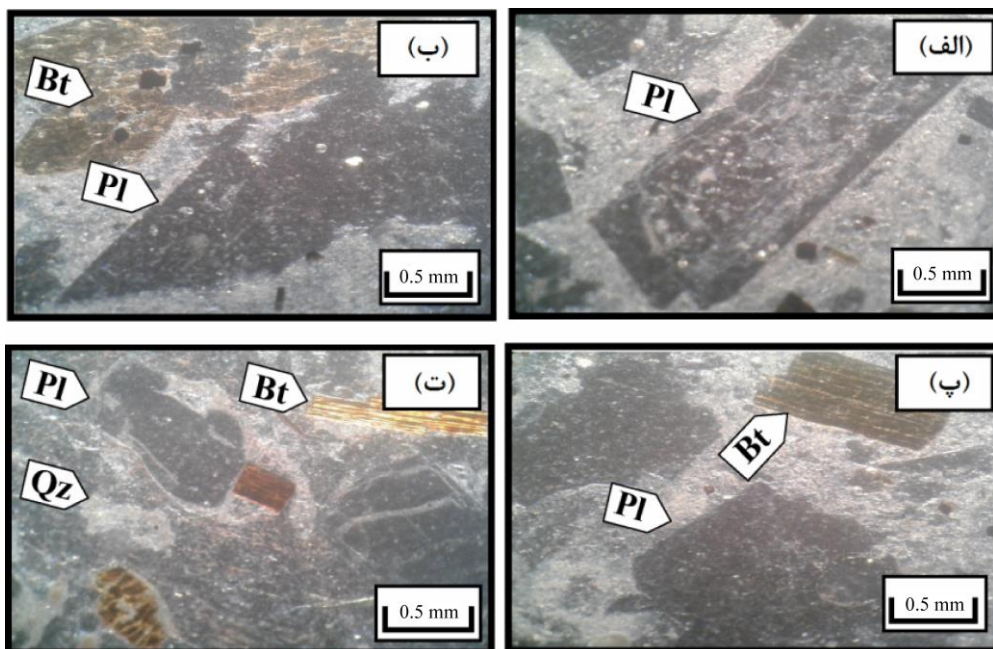
مشاهدات میکروسکوپی نشان می‌دهند که سنگ-های داسیتی با بافت‌های غالب پورفیری و غربالی حاوی کانی‌های اصلی پلاژیوکلاز، بیوتیت و کوارتز هستند. فنوکریست‌ها در این سنگ‌ها شامل کوارتز و پلاژیوکلاز است. پلاژیوکلازها نیمه‌شکل‌دار تا شکل‌دار بوده و دارای ماکل‌های آلبیتی و کارلسباد هستند. در مواردی عملکرد فرآیندهای دگرسانی مانع از رؤیت کامل ماکل در آنها گردیده است

فرعی در این ذخیره معدنی حضور دارند. مونت-موریلونیت همراه با آلپیت به صورت فازهای فرعی و جزئی در ذخیره شناسایی شدند. روتیل تنها فاز کانیایی جزئی در این ذخیره است (جدول ۲).

#### مطالعات زمین‌شیمیایی

نقش فرآیندهای درونزاد و برونزاد در تکوین ذخیره: در این پژوهش، برای تفکیک نقش فرآیندهای درونزاد و یا برونزاد در طی تکوین و تشکیل ذخیره کائولن زاویه از پارامترهای مختلف زمین‌شیمیایی استفاده گردید. استفاده از مقادیر  $TiO_2$  نمونه‌های کائولینیتی شده، اولین پارامتر زمین‌شیمیایی برای تعیین فرآیندهای دخیل در توسعه ذخیره مورد مطالعه بوده است. مقادیر  $TiO_2$  کمتر و بیشتر از ۱ درصد وزنی به ترتیب مربوط به ذخایر کائولن با ماهیت درونزاد و برونزاد می‌باشد (Maiza et al, 2003).

دگرسانی به کانی‌های ثانویه‌ای نظیر موسکویت (سریسیت) تبدیل شده است (شکل ۴ ب و پ). کوارتز در این سنگ‌ها به صورت پراکنده در متن سنگ مشاهده می‌شود. این کانی در نور ساده، به رنگ سفید و در نور پلاریزه، به رنگ سفید تا قهوه‌ای با خاموشی موجی قابل رویت است (شکل ۴). تجزیه‌های پراش پرتو X (XRD) نشان می‌دهند که ذخیره کائولن زاویه از یک ترکیب کانی-شناسی ساده‌ای برخوردار بوده و از کانی‌های کائولینیت، مونت‌موریلونیت، موسکویت-آلپیت، کوارتز، روتیل، هماتیت و گوتیت تشکیل شده است (جدول ۲). در این بین، کائولینیت تنها فاز کانیایی اصلی است که در این ذخیره حضور دارد. کوارتز در این ذخیره به صورت فاز کانیایی اصلی، فرعی و جزئی حاضر است که دلیلی بر توزیع ناموزون این کانی می‌باشد. هماتیت، موسکویت-آلپیت و گوتیت به صورت فاز کانیایی



شکل ۴: تصاویر میکروسکوپی از سنگ‌های آذرین داسیتی منطقه زاویه. الف) پلاژیوکلاز دگرسان شده، ب) وجود پلاژیوکلاز کاملاً دگرسان شده به همراه بیوتیت، پ) پلاژیوکلاز تخریب شده و بیوتیت سریسیتی شده، ت) حضور پلاژیوکلاز همراه با بیوتیت و کوارتز. کلیه تصاویر در نور xpl تهیه شده‌اند. علائم اختصاری به کار رفته برای کانی‌ها (Whitney and Evans, 2010) عبارتند از: Qz = کوارتز، pl = پلاژیوکلاز و Bt = بیوتیت.

جدول ۲: نتایج تجزیه‌های پراش پرتو X (XRD) نمونه‌های کائولن مورد مطالعه منطقه زاویه.

شماره نمونه	فازهای اصلی	فازهای فرعی	فازهای جزئی
Z-2	کائولینیت	آلبیت موسکویت- ایلیت، مونت‌موریلونیت	کوارتز، روتیل
Z-3	کائولینیت، کوارتز	هماتیت، موسکویت- ایلیت، آلبیت	مونت‌موریلونیت
Z-4	کائولینیت	کوارتز، هماتیت، موسکویت- ایلیت، آلبیت	روتیل
Z-5	کائولینیت هماتیت	موسکویت- ایلیت، مونت‌موریلونیت	-
Z-6	کائولینیت، کوارتز	هماتیت، موسکویت- ایلیت	روتیل
Z-7	کائولینیت	گوتیت، موسکویت- ایلیت	مونت‌موریلونیت، روتیل
Z-8	کائولینیت، کوارتز	هماتیت، موسکویت- ایلیت، مونت- موریلونیت	آلبیت
Z-9	کائولینیت	گوتیت، موسکویت- ایلیت، مونت‌موریلونیت	کوارتز

فرآیند درونزاد و برونزاد در تشکیل و تکامل ذخیره کائولن زاویه دارند. با توجه به مطالب مطروحه فوق به نظر می‌رسد که کائولن زاویه یک ذخیره گرمایی با ماهیت درونزاد است که بعداً توسط فرآیندهای برونزاد همپوشی شده است.

#### محاسبات تغییرات جرم عناصر

زمین‌شیمی تغییرات جرم، یکی از روش‌های کاربردی برای تخمین درجه تحرک عناصر در طی فرآیندهای دگرسانی می‌باشد. تاکنون تکنیک‌های متعددی برای محاسبه تغییرات جرم عناصر در سیستم‌های دگرسانی ارائه شده است که از آن جمله می‌توان به روش عامل حجم (Gresens, 1967)، روش ایزوکون (Grant, 1986) و روش عنصر کم‌تحرک (Nesbitt, 1979) اشاره نمود. در روش عنصر کم‌تحرک، برای محاسبه میزان تغییرات جرم عناصر در طی فرآیندهای دگرسانی لازم است عنصری را که تغییرات شیمیایی اندکی دارد را انتخاب و تغییرات عناصر دیگر را نسبت به این عنصر کم‌تحرک محاسبه کرد (Nesbitt and Markovics, 1997). عناصری نظیر Zr, Ti, Nb, Hf و Al در طی عملکرد فرآیندهای دگرسانی به صورت کم‌تحرک عمل می‌نمایند و در مطالعه نیمرخ‌های دگرسانی به عنوان عنصر شاخص کم-

بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که مقادیر  $TiO_2$  نمونه‌های کائولینیتی شده همگی کمتر از ۱ درصد وزنی (۰/۵۵ الی ۰/۸۰ درصد وزنی) (جدول ۱) بوده، لذا چنین استنباط می‌شود که ذخیره زاویه محصول عملکرد فرآیندهای درونزاد بر روی سنگ‌های داسیتی است. دومین پارامتر زمین-شیمیایی که در این پژوهش از آن برای تفکیک نقش فرآیندهای درونزاد و یا برونزاد در تکوین ذخیره بهره گرفته شد، استفاده از مقادیر Ba+Sr و Ce+Y+La در نمونه‌های کائولینیتی شده بوده است. مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که مقادیر Ba+Sr بیشتر و کمتر از ۱۰۰۰ ppm به ترتیب مرتبط با ذخایر کائولن مرتبط با منشأ درونزاد و برونزاد و مقادیر Ce+Y+La بیشتر و کمتر از ۱۰۰ ppm به ترتیب مرتبط با ذخایر کائولن با ماهیت برونزاد و درونزاد است (Dill et al, 2000). مقادیر Ba+Sr و Ce+Y+La در نمونه‌های کائولن ذخیره زاویه به ترتیب بازه تغییراتی از ۳۷۴/۸ تا ۱۱۷۳/۷ و ۶۶/۱ تا ۱۱۸/۸ ppm را دارا هستند (جدول ۱). با توجه به مقادیر این دو پارامتر، نمونه‌های مورد مطالعه در دیاگرام دو متغیره Ce+Y+La در برابر Ba+Sr ترسیم گردیدند (شکل ۵) که حکایت از نقش هر دو



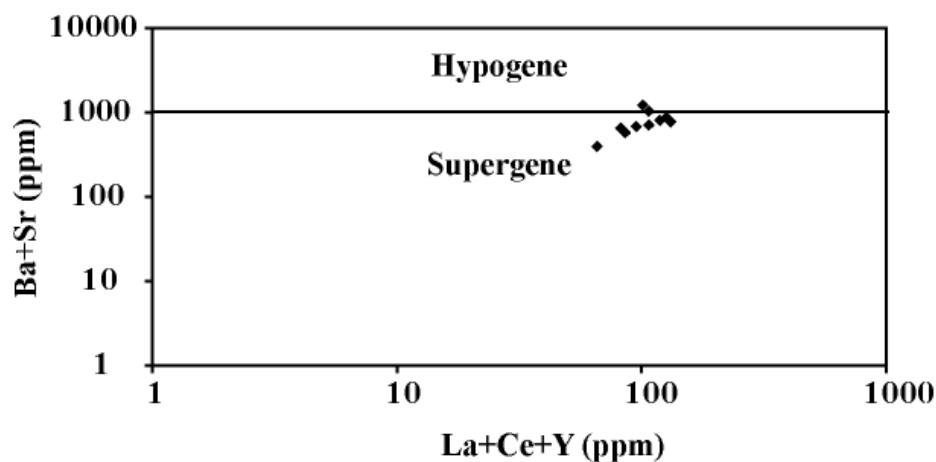
ضرایب همبستگی پیرسون بین عناصر در نمونه-های کائولن گردید. نتایج حاصل از محاسبات تغییرات جرم عناصر در طی کائولینیتی شدن سنگ‌های داسیتی در جدول ۳ و نتایج محاسبات ضرایب همبستگی پیرسون بین عناصر در جدول-های ۴ و ۵ ارائه شده است. محاسبات تغییرات جرم آشکار می‌کنند که عملکرد فرآیندهای کائولینیتی شدن بر روی سنگ‌های آذرین داسیتی در منطقه زاویه با شستشوی عناصری نظیر Ca, Mg, Na, P, Rb, Cs, Sr و Ce، غنی‌شدگی U و شستشو - تثبیت عناصری چون Si, Al, Fe, K, Mn, Ba, Ta, Nb, Hf, Y, Zr, Ga, V, Co، Ni و Cu و کلیه REEها به غیر از Ce همراه شده است.

تحرك مورد استفاده قرار می‌گیرند (معانی جو و همکاران، ۱۳۸۷ب و ۱۳۸۷ب Karakaya, 2009). بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که از بین عناصر نامبرده، Ti کم‌ترین تغییرات را در طی دگرسانی متحمل شده است (جدول ۱). بنابراین، این عنصر به‌عنوان عنصر کم‌تحرك انتخاب و مقادیر تهی‌شدگی و غنی‌شدگی عناصر با استفاده از رابطه ۱ محاسبه گردیدند ( Nesbitt, 1979):

رابطه ۱)

$$\text{Mass change (\%)} = \frac{[(\text{Element}_{\text{Kaolin}} / \text{TiO}_2 \text{ Kaolin}) / (\text{Element}_{\text{dacite}} / \text{TiO}_2 \text{ dacite})] - 1}{1} \times (100)$$

در این پژوهش، برای بررسی فاکتورهای کنترل کننده توزیع و تحرم عناصر مبادرت به محاسبه



شکل ۵: موقعیت نمونه‌های کائولن منطقه زاویه در دیاگرام دو متغیره La+Ce+Y در برابر Ba+Sr (Dill et al, 2000).

جدول ۳: نتایج محاسبات تغییرات جرم عناصر اصلی، فرعی، کمیاب و کمیاب خاکی در طی کائولینیتی شدن سنگ‌های داسیتی منطقه زاویه با فرض Ti به عنوان عنصر شاخص کم‌تحرك.

	Z-1	Z-2	Z-3	Z-4	Z-5	Z-6	Z-7	Z-8	Z-9	Z-10
SiO <sub>2</sub>	۳۰/۹۱	-۱۷/۶۷	۲۴/۱۷	۳۵/۸۹	۱۰/۸۰	-۷/۶۷	۵/۸۹	-۰/۱	۲/۱۳	۴۱/۸۱
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۲۵/۲۷	-۹/۹۸	۲۰/۷۹	۲۲/۷۱	۲۷/۳۲	-۱۰/۲۴	۷/۹۸	۲/۵۸	۷/۰۰	۲۳/۴۹
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۵/۳۱	۲۹/۰۰	۲۲/۶۲	-۱۷/۷۹	۴۵/۸۷	-۵۱/۱۴	۵۶/۱۹	۲۰/۹۸	۲۱/۵۱	-۳۴/۲۹
CaO	-۹۸/۱۵	-۹۸/۲۸	-۹۸/۱۰	-۹۹/۹۸	-۹۹/۹۸	-۹۸/۲۸	-۹۸/۴۳	-۹۸/۴۰	-۹۸/۲۳	-۹۸/۷۷
MgO	-۹۵/۳۴	-۹۲/۲۹	-۹۰/۷۵	-۹۶/۰۵	-۸۸/۱۴	-۹۰/۸۱	-۸۹/۷۶	-۸۹/۴۹	-۸۹/۱۸	-۸۴/۱۱
Na <sub>2</sub> O	-۹۲/۱۱	-۹۳/۰۹	-۹۱/۵۷	-۹۲/۸۹	-۹۲/۳۰	-۹۲/۴۰	-۹۳/۵۸	-۹۲/۶۳	-۹۱/۸۸	-۹۴/۷۴
K <sub>2</sub> O	۱۳/۸۰	-۴/۱۵	۱۸/۵۶	۰/۹۰	۱۳/۰۵	۸/۸۱	-۶/۵۸	-۴/۵۲	۵/۱۵	-۲۵/۰۶

پژوهشهای دانش زمین

<b>MnO</b>	۲۴۲/۲۶	۱۴/۵۸	۶۹/۴۹	۲/۳۴	۱۴۲/۴۲	۷۷/۰۸	۱/۰۱	-۴/۷۶	-۱۴/۲۲	-۵۵/۳۶
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	-۷۵/۶۵	-۳۴/۶۶	-۲۶/۸۱	-۴۴/۱۸	-۲۵/۶۲	-۴۸/۸۶	-۳۴/۵۷	-۴۸/۰۵	-۵۹/۸۹	-۶۳/۴۷
<b>V</b>	۱۲/۲۹	۴/۸۰	۱۵/۶۷	-۷/۶۴	۱/۰۲	۱۲/۷۲	۱۵/۲۲	۹/۳۳	۲۶/۱۶	-۲/۵۱
<b>Co</b>	-۴۶/۸۸	۱۴/۳۸	-۳۱/۳۶	-۷۴/۱۲	۴/۵۵	-۸۲/۱۹	۵۳/۷۹	-۴/۲۹	-۱۱/۷۶	-۸۰/۳۶
<b>Ni</b>	-۶۶/۶۸	۲۳/۷۳	۹/۸۹	-۹۲/۷۹	-۲۹/۸۵	۱۰۴/۷۸	-۳۰/۵۲	۶۸/۵۲	۹۱/۱۵	-۹۱/۵۳
<b>Rb</b>	-۴۷/۸۸	-۵۶/۰۲	-۴۱/۹۸	-۴۷/۰۷	-۴۵/۸۸	-۵۸/۰۸	-۵۹/۱۸	-۵۷/۹۳	-۵۵/۴۲	-۵۷/۲۴
<b>Cs</b>	-۶۱/۳۳	-۵۸/۴۰	-۵۴/۰۵	-۷۰/۰۵	-۶۴/۷۹	-۴۵/۳۱	-۷۴/۷۹	-۶۲/۰۹	-۶۱/۶۱	-۸۹/۲۴
<b>Ba</b>	۳۷/۷۰	۴۱/۹۴	۴۴/۵۳	۲۶/۳۳	۳۴/۹۰	۷۷/۲۹	۲۸/۵۴	۳۲/۲۳	۵۴/۷۷	-۱۲/۸۰
<b>Sr</b>	-۵۳/۰۹	-۳۸/۰۷	-۳۰/۱۱	-۷۳/۳۰	-۴۰/۸۹	-۴۱/۷۹	-۶۰/۹۴	-۶۱/۰۸	-۵۳/۶۶	-۸۳/۵۱
<b>Ga</b>	-۸/۵۵	۹/۷۴	۳/۱۵	-۰/۸۲	-۰/۲۳	-۹/۷۹	۱/۷۸	۹/۲۷	۴۰/۸۵	-۴۰/۰۲
<b>U</b>	۲۵۴/۶۵	۳۱۳/۷۶	۳۳۱/۱۱	۲۰۵/۶۴	۲۷۳/۷۷	۳۹۶/۵۲	۳۱۷/۰۶	۳۶۲/۹۲	۴۵۳/۳۹	۵۵/۵۵
<b>Cu</b>	۱/۷۴	۷/۶۰	-۵۸/۳۵	-۶۶/۳۳	-۲۹/۲۰	-۶۲/۷۳	-۷۹/۳۱	-۸۳/۶۸	-۸۶/۹۰	-۷۴/۹۸
<b>Y</b>	۳/۱۷	-۳۳/۸۰	۶۶/۰۶	۱۰/۲۳	۱۳/۳۶	-۲۰/۸۶	-۱۳/۹۲	۵۷/۱۶	۳۲/۴۰	۲۵/۹۵
<b>Zr</b>	۱۸/۷۸	-۳۳/۸۱	۴۳/۰۴	۱۵/۱۲	۲۵/۹۲	-۱۲/۰۳	-۱۲/۲۱	۲۴/۱۵	۱۷/۴۴	۲۷/۲۸
<b>Ta</b>	-۲۸/۲۱	۵۰/۷۵	-۲۳/۳۵	-۲۹/۴۷	-۲۶/۹۱	۵۷/۰۴	-۱/۰۲	۳۶/۴۰	۲۸/۰۲	-۳۷/۱۹
<b>Nb</b>	-۰/۳۶	۱۲/۴۱	-۱/۷۶	۳/۵۹	۱/۴۵	۷/۶۷	۳/۴۲	۱۲/۲۱	-۴/۴۰	-۲/۲۷
<b>Hf</b>	-۱۳/۵۹	-۵۱/۰۴	۶۲/۰۷	-۱۳/۰۹	-۵/۷۴	-۲۸/۰۰	-۳۵/۴۱	۳۳/۳۱	۵/۰۴	۶/۹۸
<b>La</b>	۸/۳۰	۱۱/۹۱	۴۴/۶۲	۱۷/۹۱	۳۴/۶۱	-۱۰/۰۸	۳۸/۸۳	۲۷/۱۴	۴۰/۱۵	-۳۰/۶۲
<b>Ce</b>	-۲۳/۵۵	-۲۰/۲۸	-۴/۱۰	-۲۶/۲۰	-۶/۸۲	-۲۶/۳۲	-۹/۵۷	-۷/۶۵	-۵/۲۹	-۵۱/۲۵
<b>Pr</b>	۳/۴۵	۱۶/۳۳	۳۶/۲۳	-۲/۹۰	۳۲/۸۹	۷/۶۷	۴۵/۴۶	۳۵/۶۴	۵۹/۸۵	-۲۸/۲۴
<b>Nd</b>	-۱۸/۱۷	۸/۷۳	۲۳/۶۸	-۱۶/۰۲	۲۶/۳۱	۱/۴۳	۳۶/۶۶	۲۶/۳۴	۴۲/۹۴	-۳۶/۹۳
<b>Sm</b>	-۱۶/۱۲	۰/۱۸	۳۵/۴۱	-۲۵/۰۸	۴۱/۰۵	۱۸/۵۵	۴۵/۳۱	۴۱/۰۸	۶۲/۲۴	-۲۰/۸۸
<b>Eu</b>	-۱۶/۵۱	۹/۵۸	۲۵/۴۷	-۲۴/۸۱	۳۹/۳۲	-۹/۰۹	۳۳/۸۱	۲۰/۵۹	۵۱/۸۳	-۱۸/۸۳
<b>Gd</b>	-۲۳/۷۷	۱۳/۵۵	۳۴/۱۴	-۳۲/۶۳	۴۵/۳۱	۱۶/۷۲	۴۷/۰۸	۴۳/۶۹	۶۳/۱۱	-۲۰/۶۳
<b>Tb</b>	-۲۰/۶۳	۱۷/۲۸	۳۸/۱۰	-۲۸/۵۳	۶۳/۸۶	۲۵	۵۱/۵۲	۴۶/۳۸	۶۸/۸۵	-۳/۰۰
<b>Dy</b>	-۳۵/۵۱	-۹/۲۸	۹/۷۲	-۴۵/۶۱	۳۱/۳۳	۱/۷۹	۱۲/۲۸	۱۸/۵۲	۳۶/۰۴	-۱۹/۰۸
<b>Ho</b>	-۲۱/۹۸	۶/۸۰	۲۰/۱۳	-۳۱/۸۷	۵۱/۸۱	۲۲/۵۷	۳۹/۷۵	۳۷/۳۱	۵۵/۶۳	-۱۳/۳۱
<b>Er</b>	-۱۹/۱۵	۳/۸۳	۲۷/۵۳	-۲۷/۴۲	۵۱/۶۱	۲۳/۲۷	۳۴/۷۳	۲۷/۹۷	۴۱/۷۹	-۳/۴۴
<b>Tm</b>	-۱۶/۴۱	۳/۷۲	۲۹/۸۲	-۱۷/۸۸	۵۰/۸۷	۲۷/۶۶	۳۵/۴۰	۳۶/۷۸	۴۷/۰۶	۱۷/۷۸
<b>Yb</b>	-۴/۱۸	۱۰/۶۳	۳۸/۱۹	-۹/۵۳	۶۶/۶۱	۴۱/۱۱	۴۲/۰۱	۴۵/۸۴	۴۹/۶۲	۱۵/۱۱
<b>Lu</b>	-۱/۲۲	۱۱/۷۰	۴۰/۶۴	-۶/۶۸	۷۰/۲۱	۳۲/۹۸	۳۸/۶۲	۴۰/۴۳	۴۷/۰۶	۱۷/۷۸

### فاکتورهای کنترل کننده توزیع و تحرک عناصر

#### در طی کائولینیتی شدن

عناصر اصلی و فرعی: Al معمولاً به دلیل نداشتن والانس متغیر در طی عملکرد فرآیندهای گرمایی به صورت بی تحرک عمل می کند (Jiang et al, 2003). این عنصر در طی تکوین ذخیره کائولن زاویه دو روند متفاوت کاهش و افزایش را به نمایش می گذارد (شکل ۶الف). رفتار غیرعادی کاهش این عنصر را می توان به عواملی نظیر pH پایین محلول های دگرسان کننده نسبت داد (Fulignati et al, 1999). رفتار غیرعادی افزایشی

این عنصر می تواند به واسطه غنی شدگی بازماندی درجای آن در اثر خروج سایر عناصر از سیستم به ویژه عناصر قلیایی و قلیایی خاکی صورت گرفته باشد (Nesbitt and Wilson, 1992). افزایش جرم Si در طی کائولینیتی شدن مبین حضور قابل ملاحظه ای کوارتز در ذخیره می باشد. کاهش جرم Si نیز موسکویت- ایلیتی شدن و یا کائولینیتی شدن فلدسپارهای سنگ های داسیتی و آزاد شدن Si به درون محلول های دگرسان کننده را پیشنهاد می کند. با توجه به کانی شناسی سنگ مادر داسیتی به نظر می رسد که خروج Fe در طی

طی تکوین ذخیره مورد مطالعه می‌تواند در ارتباط با شکسته شدن فلدسپارهای سنگ مادر داسیتی در طی فرآیندهای دگرسانی و آزاد شدن عناصر مذکور به درون سیال دگرسان کننده رخ داده باشد (Plank and Langmuir, 1988). باریم در طی تکوین کائولن دو روند افزایشی و کاهش‌ی را نشان می‌دهد. با توجه به مطالعات کانی‌شناسی، تهی‌شدگی Ba از سیستم به احتمال فراوان به واسطه شکسته شدن فلدسپارها در طی فرآیندهای دگرسانی صورت گرفته است (Plank and Langmuir, 1988). با توجه به همبستگی مثبت قوی بین Ba با  $K$  ( $r = 0.96$ ) می‌توان ادعا نمود که تثبیت Ba در ذخیره توسط موسکویت-کنترل شده است. همبستگی مثبت قوی بین U و Ti ( $r = 0.84$ ) نشان می‌دهد که تثبیت U در ذخیره مورد مطالعه توسط کانی روتیل انجام شده است.

عناصر با قدرت میدان بالا (Zr, Y, Hf, Nb, Ta) و (Ga, Nb, Ta) عناصر با قدرت میدان بالا نظیر Nb, Ta, Zr, Y, Hf که معمولاً در طی فرآیندهای دگرسانی به صورت بی‌تحرک عمل می‌کنند (Jiang et al, 2003)، در طی تشکیل ذخیره کائولن زاویه روندهای متغیر افزایشی و یا کاهش‌ی را نشان می‌دهند (شکل ۶پ). این رفتارهای غیرعادی را می‌تواند به تغییرات فیزیکیوشیمیایی محیط تشکیل ذخیره وابسته باشد. به نظر می‌رسد عواملی نظیر تغییر در میزان pH محلول‌های مسئول کائولینیتی‌شدن، تغییر در نسبت سیال به سنگ، اختلاف در میزان شدت و درجه دگرسانی، و تفاوت در میزان دسترسی به یون‌های کمپلکس-ساز نظیر  $CO_3^{2-}$ ،  $F^-$ ،  $Cl^-$ ،  $PO_3^{4-}$  و  $SO_4^{2-}$  نقش مهمی در تحرک، توزیع، و غنی‌شدگی این عناصر جزئی در طی توسعه و تکامل ذخیره زاویه ایفا نموده باشند (Fulignati et al, 1999).

تکوین ذخیره کائولن به دلیل دگرسانی کانی‌های فرومنیزین و آزاد شدن بخشی Fe به درون محلول‌های دگرسان کننده رخ داده است. تنها دلیل منطقی که می‌توان برای افزایش جرم Fe در طی کائولینیتی‌شدن در نظر گرفت، افزایش پتانسیل اکسیداسیون و تبدیل  $Fe^{2+}$  به  $Fe^{3+}$  و در نتیجه ترسیب Fe در سیستم می‌باشد. کاهش جرم P از سیستم در طی توسعه فرآیندهای دگرسانی به تخریب آپاتیت‌های سنگ مادر داسیتی وابسته است (شکل ۶الف) (Gouveia et al, 1993). کاهش جرم Mn در طی کائولینیتی‌شدن به تخریب کانی‌های فرومنیزین سنگ مادر داسیتی و آزاد شدن Mn به درون سیال گرمایی در سیستم‌های واکنشی آب-سنگ مرتبط است (Koppi et al, 1996). افزایش جرم این عنصر می‌تواند به مانند Fe به افزایش پتانسیل اکسیداسیون محیط تشکیل ذخیره و تبدیل  $Mn^{2+}$  به  $Mn^{4+}$  و به تبع آن ترسیب Mn در سیستم وابسته باشد. تهی‌شدگی Ca و Na اشاره ضمنی به دگرسانی فلدسپارها دارد.

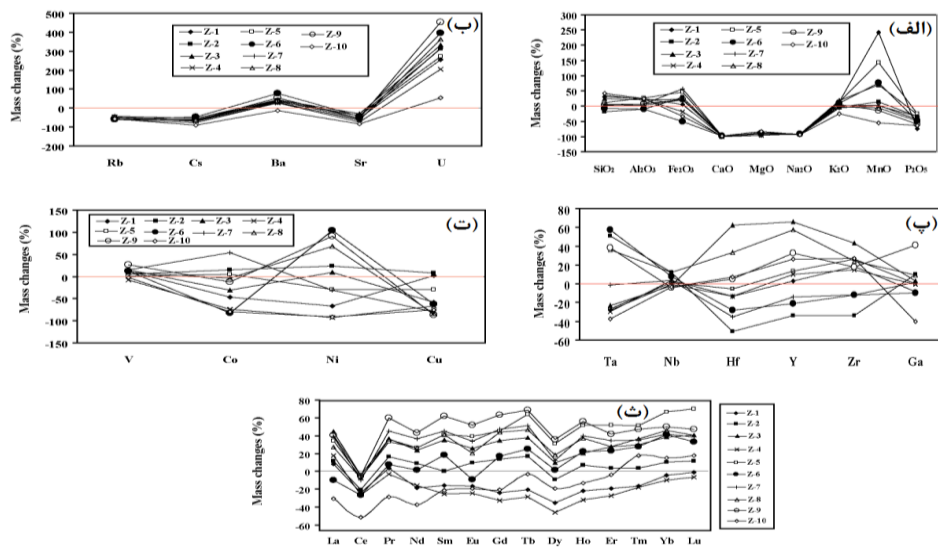
تهی‌شدگی Mg نیز دلیلی بر دگرسانی کانی‌های فرومنیزین سنگ‌های اولیه داسیتی می‌باشد (Arslan et al, 2006).

کاهش جرم از سیستم مورد مطالعه به واسطه دگرسانی فلدسپارها و بیوتیت‌های سنگ مادر داسیتی رخ داده است (Arslan et al, 2006). افزایش جرم K نیز به احتمال فراوان به دلیل عمکرد فرآیندهای جذب سطحی توسط کائولینیت اتفاق افتاده است. کائولینیت به دلیل ظرفیت تبادل کاتیونی بالا می‌تواند کاتیون‌های بزرگی مانند K را جذب کند (Mutakyahwa et al, 2003).

عناصر سنگ دوست درشت یون (Sr, Rb, Ba, Cs) و (U): خروج بخشی Sr, Rb, Cs و (شکل ۶ب) در

(r) آشکار می‌کنند که کانی‌های مقاوم در برابر دگرسانی نظیر زیرکن نقش مهمی در توزیع Hf و Y در این ذخیره داشته‌اند (Jiang et al, 2003; Fernandez-Caliani and Cantano, 2010). همبستگی مثبت قوی بین Ga با Al (r = ۰/۹۶) بیان کننده نقش مؤثر کانی‌های رسی در توزیع Ga در این ذخیره است (Ma et al, 2007).

همبستگی‌های مثبت قوی بین Ta با K (r = ۰/۸۰) و Ti (r = ۰/۹۹) حکایت از نقش کنترلی کانی‌های موسکویت-ایلیت و روتیل در توزیع Ta دارد (جدول ۴). همچنین، همبستگی مثبت قوی بین Nb و Ti (r = ۰/۹۷) نشان می‌دهد که توزیع Nb در ذخیره کائولن توسط کانی روتیل کنترل شده است (Panahi et al, 2000). همبستگی‌های مثبت قوی بین Hf با Zr (r = ۰/۹۵) و Y با Zr (r = ۰/۹۳)



شکل ۶: الگوی تغییرات جرم: الف) عناصر اصلی و فرعی، ب) عناصر سنگ دوست درشت یون، پ) عناصر با قدرت میدان بالا، ت) عناصر جزئی واسطه و ث) عناصر کمیاب خاکی در طی فرآیندهای کائولینیتی شدن سنگ‌های آذرین داسیتی منطقه زاویه.

روتیل کنترل شده است (Schwertmann and Pfab, 1996). همبستگی مثبت قوی بین Co با Fe (r = ۰/۹۸) نشان می‌دهد که کانی‌های هماتیت و گوتیت به واسطه فرآیند روبش نقش مهم و موثری در توزیع Co در طی تکوین ذخیره کائولن مورد مطالعه ایفا نموده‌اند (Laskou and Economou-Eliopoulos, 2007). تهی‌شدگی Cu می‌تواند به واسطه شکسته شدن کانی‌های فرومنیزین رخ داده باشد (Panahi et al, 2000). همبستگی قوی Cu با Mn (r = ۰/۹۲) آشکار می-

عناصر جزئی واسطه (V, Co, Ni و Cu): وجود دو روند تغییرات جرم کاهشی و افزایشی برای Ni، Co و V (شکل ۶ت) می‌تواند در ارتباط با تغییرات pH محلول‌های مسؤل کائولینیتی شدن باشد، چرا که در pHهای پایین این عناصر جزئی واسطه متحمل شستشو می‌شوند و در pHهای بالا با غنی‌شدگی همراه می‌گردند (Aiuppa et al, 2000). همبستگی مثبت قوی بین V با Ti (r = ۰/۹۱) و Ni با Ti (r = ۰/۸۵) نشان می‌دهد که توزیع دو عنصر Ni و Co در ذخیره توسط کانی

کند اکسیدهای منگنز به واسطه فرآیند روبش نقش کنترلی مهمی در توزیع عنصر Cu در این ذخیره داشته‌اند (Ndjigui et al, 2008).

جدول ۴: ضرایب همبستگی پیرسون بین برخی از عناصر اصلی، فرعی و کمیاب در نمونه‌های کائولن مورد مطالعه منطقه زاویه.

	Si	Al	Fe	K	Ti	Mn	P	Ba	Ni	V	Co	Nb	Ta	Ga	U	Cu	Y	Hf	Zr
Si	۱/۰۰																		
Al	-۰/۷۴	۱/۰۰																	
Fe	-۰/۹۰	-۰/۵۵	۱/۰۰																
K	-۰/۵۸	-۰/۷۹	-۰/۳۴	۱/۰۰															
Ti	-۰/۶۰	-۰/۷۸	-۰/۳۰	-۰/۷۸	۱/۰۰														
Mn	-۰/۱۶	-۰/۰۲	-۰/۰۸	-۰/۴۷	-۰/۰۰	۱/۰۰													
P	-۰/۵۹	-۰/۴۷	-۰/۵۶	-۰/۵۳	-۰/۵۷	-۰/۰۸	۱/۰۰												
Ba	-۰/۵۳	-۰/۸۱	-۰/۱۸	-۰/۹۶	-۰/۸۹	-۰/۳۱	-۰/۵۰	۱/۰۰											
Ni	-۰/۵۴	-۰/۸۸	-۰/۲۲	-۰/۸۴	-۰/۸۵	-۰/۰۹	-۰/۴۲	-۰/۹۰	۱/۰۰										
V	-۰/۶۵	-۰/۹۲	-۰/۳۸	-۰/۸۲	-۰/۹۱	-۰/۰۷	-۰/۴۳	-۰/۹۰	-۰/۹۱	۱/۰۰									
Co	-۰/۸۸	-۰/۵۳	-۰/۹۸	-۰/۲۲	-۰/۳۷	-۰/۱۳	-۰/۵۷	-۰/۲۰	-۰/۲۳	-۰/۴۳	۱/۰۰								
Nb	-۰/۶۱	-۰/۶۹	-۰/۳۳	-۰/۷۳	-۰/۹۷	-۰/۰۳	-۰/۶۱	-۰/۸۳	-۰/۷۷	-۰/۸۱	-۰/۳۹	۱/۰۰							
Ta	-۰/۶۱	-۰/۸۱	-۰/۲۹	-۰/۸۰	-۰/۹۹	-۰/۰۳	-۰/۵۱	-۰/۹۱	-۰/۹۰	-۰/۹۱	-۰/۳۵	-۰/۹۶	۱/۰۰						
Ga	-۰/۷۹	-۰/۹۶	-۰/۶۰	-۰/۷۳	-۰/۷۵	-۰/۰۶	-۰/۴۷	-۰/۷۶	-۰/۷۹	-۰/۸۴	-۰/۵۸	-۰/۶۹	-۰/۷۹	۱/۰۰					
U	-۰/۶۹	-۰/۹۵	-۰/۴۱	-۰/۹۰	-۰/۸۴	-۰/۱۶	-۰/۴۹	-۰/۹۳	-۰/۹۴	-۰/۹۴	-۰/۴۲	-۰/۷۷	-۰/۹۶	-۰/۶۹	۱/۰۰				
Cu	-۰/۱۲	-۰/۳۸	-۰/۲۵	-۰/۱۱	-۰/۳۳	-۰/۹۲	-۰/۳۱	-۰/۰۶	-۰/۲۷	-۰/۲۹	-۰/۳۰	-۰/۲۸	-۰/۳۱	-۰/۳۹	-۰/۲۳	۱/۰۰			
Y	-۰/۰۷	-۰/۳۶	-۰/۰۷	-۰/۰۵	-۰/۰۲	-۰/۳۲	-۰/۰۴	-۰/۰۰	-۰/۳۵	-۰/۱۵	-۰/۰۱	-۰/۰۴	-۰/۰۶	-۰/۲۴	-۰/۲۳	-۰/۴۲	۱/۰۰		
Hf	-۰/۰۳	-۰/۲۸	-۰/۰۴	-۰/۰۹	-۰/۰۶	-۰/۲۰	-۰/۰۲	-۰/۰۱	-۰/۳۲	-۰/۱۱	-۰/۱۲	-۰/۰۸	-۰/۰۰	-۰/۱۲	-۰/۱۹	-۰/۲۹	-۰/۹۷	۱/۰۰	
Zr	-۰/۱۶	-۰/۱۸	-۰/۲۰	-۰/۰۲	-۰/۱۸	-۰/۱۳	-۰/۲۳	-۰/۰۴	-۰/۲۹	-۰/۰۲	-۰/۲۹	-۰/۲۲	-۰/۰۹	-۰/۰۴	-۰/۱۳	-۰/۱۸	-۰/۹۳	-۰/۹۵	۱/۰۰

عناصر کمیاب خاکی (REEs): وجود هر دو روند کاهشی و افزایشی برای لانتانیدها به جز Ce (شکل ۶) نشان می‌دهد که رفتار REE در طی توسعه فرآیندهای کائولینیتی شدن در منطقه زاویه به مانند اغلب عناصر جزئی واسطه به تغییرات pH محلول‌های دگرسان کننده وابسته می‌باشد (Patino et al, 2003). شستشوی Ce در طی تکوین ذخیره می‌تواند مبین ماهیت اکسیدان-اسیدی محلول‌های مسئول دگرسانی سنگ‌های داسیتی است (معانی جو و میرزائی، Fulignati et al, 1999; Abedini et al, ۱۳۹۸; 2020). ضرایب همبستگی بین عناصر به خوبی نقش کنترلی کانی‌ها و عوامل زمین‌شیمیایی توزیع لانتانیدها را در ذخیره مورد مطالعه را آشکار می‌سازد. همبستگی‌های مثبت متوسط تا نسبتاً قوی بین Ti با REE ( $r = ۰/۶۰ - ۰/۷۲$ ) و K با REE ( $r = ۰/۶۰ - ۰/۷۸$ ) (جدول ۵) به خوبی نقش موثر کانی‌های روتیل و موسکویت-ایلیت در توزیع و تمرکز لانتانیدها را به نمایش می‌گذارد. همبستگی‌های مثبت قوی بین Al با REE

این نکته را در ذهن تداعی می‌کند که کائولینیت و مونت‌موریلونیت به واسطه عملکرد فرآیند جذب سطحی نقش مهمی در توزیع لانتانیدها در این ذخیره ایفا نموده است (Cravero et al, 2001). افزون بر این، همبستگی منفی متوسط تا قوی بین Si با REE ( $r = -۰/۵۹$ ) الی (-۰/۸۶) حضور کوارتز در ذخیره و نقش آن در رقیق‌شدگی لانتانیدها را در نمونه‌های مورد مطالعه آشکار می‌کند. همبستگی مثبت قوی بین Fe با LREE (La تا Eu) ( $r = ۰/۶۵ - ۰/۸۱$ ) (جدول ۵) نشان می‌دهد که روبش توسط اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن (هماتیت و گوتیت) عامل مهمی در تثبیت LREE و در نتیجه تفریق LREE از HREE در طی کائولینیتی شدن بوده است (Gouveia et al, 1993). همبستگی‌های منفی بین Mn با REE ( $r = -۰/۰۲$  الی  $-۰/۱۱$ ) نشان می‌دهند که اکسیدهای منگنز برخلاف هماتیت و گوتیت نقشی در تمرکز لانتانیدها نداشته‌اند. همبستگی‌های مثبت متوسط بین P با برخی از لانتانیدها نظیر Ce، Nd، Sm، Er و Lu

کانیایی تازه تشکیل شده، روبش توسط اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و جذب سطحی سه پارامتر تاثیرگذار در توزیع و تمرکز REE هستند.

(بیشتر از ۰/۶) دلیلی بر نقش فسفات‌های ثانویه در تمرکز ترجیحی لانتانیدهای نامبرده می‌باشد. در نهایت، با توجه به ضرایب همبستگی یاد شده می‌توان چنین استنباط نمود که تثبیت در فازهای

جدول ۵: ضرایب همبستگی پیرسون بین عناصر کمیاب خاکی با برخی از عناصر اصلی، فرعی و کمیاب در نمونه‌های کائولن منطقه زاویه.

	Si	Al	Fe	K	Ti	Mn	P	Zr	Y
La	-۰/۸۴	-۰/۸۶	-۰/۸۱	-۰/۶۱	-۰/۶۲	-۰/۰۴	-۰/۶۳	-۰/۱۰	-۰/۳۲
Ce	-۰/۸۶	-۰/۹۳	-۰/۷۱	-۰/۷۸	-۰/۷۱	-۰/۰۹	-۰/۶۵	-۰/۱۳	-۰/۳۱
Pr	-۰/۸۳	-۰/۹۵	-۰/۷۲	-۰/۶۹	-۰/۶۸	-۰/۰۴	-۰/۵۶	-۰/۱۳	-۰/۳۲
Nd	-۰/۸۳	-۰/۹۲	-۰/۷۲	-۰/۶۸	-۰/۷۰	-۰/۰۷	-۰/۶۴	-۰/۱۱	-۰/۳۰
Sm	-۰/۷۸	-۰/۹۱	-۰/۶۵	-۰/۶۸	-۰/۷۲	-۰/۰۸	-۰/۶۰	-۰/۱۷	-۰/۳۴
Eu	-۰/۸۲	-۰/۸۶	-۰/۷۶	-۰/۵۶	-۰/۶۰	-۰/۱۴	-۰/۵۷	-۰/۱۴	-۰/۳۲
Gd	-۰/۷۶	-۰/۸۸	-۰/۵۹	-۰/۶۳	-۰/۶۸	-۰/۱۱	-۰/۵۸	-۰/۲۱	-۰/۳۷
Tb	-۰/۷۲	-۰/۸۳	-۰/۵۹	-۰/۶۰	-۰/۶۶	-۰/۱۲	-۰/۵۸	-۰/۲۰	-۰/۳۴
Dy	-۰/۶۸	-۰/۸۲	-۰/۵۴	-۰/۶۰	-۰/۶۵	-۰/۱۰	-۰/۵۳	-۰/۲۷	-۰/۳۹
Ho	-۰/۷۱	-۰/۸۳	-۰/۵۶	-۰/۶۴	-۰/۶۹	-۰/۰۶	-۰/۵۵	-۰/۱۹	-۰/۳۰
Er	-۰/۶۶	-۰/۷۹	-۰/۵۱	-۰/۶۵	-۰/۶۹	-۰/۰۴	-۰/۶۰	-۰/۱۸	-۰/۲۸
Tm	-۰/۵۷	-۰/۷۶	-۰/۴۲	-۰/۶۰	-۰/۶۹	-۰/۱۵	-۰/۵۳	-۰/۲۶	-۰/۳۵
Yb	-۰/۵۹	-۰/۷۶	-۰/۴۰	-۰/۶۶	-۰/۷۱	-۰/۰۲	-۰/۵۷	-۰/۲۳	-۰/۳۱
Lu	-۰/۶۲	-۰/۷۵	-۰/۴۵	-۰/۶۴	-۰/۶۸	-۰/۰۲	-۰/۶۰	-۰/۲۲	-۰/۳۰

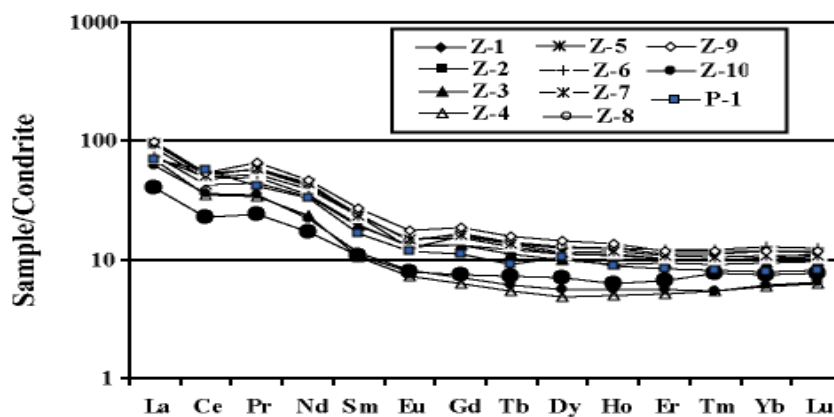
(1998). با استفاده از نسبت غلظت LREEs مثل La به HREEs مثل Yb می‌توان درجه تفریق و جدایش لانتانیدها را تعیین نمود ( Ravisankar et al, 2006). نسبت  $(La/Yb)_N$  جایی که حرف N به هنجار شده به کندریت ( Taylor and McLennan, 1985) است، در نمونه‌های کائولینیتی تغییراتی از ۵/۴۱ تا ۱۱/۶۹ را نشان می‌دهد (جدول ۱). این پارامتر زمین‌شیمیایی در نمونه‌های سنگ مادر داسیتی از ۸/۶۰ تا ۹/۳۴ متغیر است. با مقایسه این نسبت‌ها به‌طور صریح مشخص می‌شود که مقادیر  $(La/Yb)_N$  در نمونه‌های کائولن نسبت به سنگ مادر داسیتی هر دو روند افزایشی و کاهش‌ی را دارا هستند. افزون بر این، مقادیر  $(LREE/HREE)_N$  در نمونه‌های کائولن و سنگ مادر داسیتی به ترتیب بازه تغییراتی از ۲/۹۳ تا ۵/۸۲ و ۴/۴۳ تا ۴/۹۲ را دارا

الگوی توزیع عناصر کمیاب خاکی و تغییرات نسبت‌های لانتانیدی در نمونه‌های کائولن و سنگ مادر داسیتی

الگوی توزیع REEs به هنجار شده به کندریت (Taylor and McLennan, 1985) دلالت بر تفریق و غنی‌شدگی LREEs نسبت به HREEs و رخداد بی‌هنجاری منفی Eu و Ce در نمونه‌های کائولینیتی و سنگ مادر داسیتی دارد (شکل ۷). تنها اختلاف بارزی که بین نمونه‌های کائولینیزه و سنگ مادر داسیتی مشاهده می‌شود، تفاوت در سطح توزیع REEs در نمونه‌های کائولینیتی شده می‌باشد که در برخی از نمونه‌ها نسبت به سنگ مادر داسیتی روند نزولی و در برخی دیگر روند صعودی به خود گرفته است (شکل ۷). غنی‌شدگی LREEs نسبت به HREEs به‌طور معمول در ذخایر رسی قابل مشاهده است ( Christidis, )

ماهیت pH پایین) و روندهای افزایشی برای  $(La/Yb)_N$  و  $(LREE/HREE)_N$  می‌تواند دلیلی بر کاهش دما، افزایش pH سیالات دگرسان کننده و ناپایداری کمپلکس‌های حاوی LREEs باشد (Patino et al, 2003; Abedini and Reaei ) (Azizi, 2019).

می‌باشد. با مقایسه این پارامتر زمین‌شیمیایی روشن می‌شود که مقادیر  $(LREE/HREE)_N$  نیز به مانند نسبت  $(La/Yb)_N$  هر دو روند افزایشی و کاهش‌ی را در طی کائولینیتی شدن سنگ مادر داسیتی تجربه نموده است. روندهای کاهش‌ی برای  $(LREE/HREE)_N$  و  $(La/Yb)_N$  می‌توانند مرتبط با عملکرد سیالات دگرسان کننده درونزاد (با



شکل ۷: الگوی توزیع عناصر کمیاب خاکی به هنجار شده به کندریت (Taylor and McLennan, 1985) در نمونه‌های کائولن مورد مطالعه و سنگ مادر داسیتی.

پیشرفت فرآیند کائولینیتی شدن سنگ‌های داسیتی در منطقه زاویه با دو روند افزایشی و کاهش‌ی برای بی‌هنجاری Eu و روند کاهش‌ی برای بی‌هنجاری Ce همراه شده است. روند کاهش‌ی بی‌هنجاری Eu می‌تواند در ارتباط تخریب کانی-های پلاژیوکلاز سنگ‌های داسیتی رخ داده باشد. به عبارت بهتر، درجه دگرسانی پلاژیوکلاز مهم-ترین عامل کنترل کننده رخداد بی‌هنجاری منفی Eu است، چرا که شعاع یونی  $Eu^{+2}$  ( $1/25A^\circ$ ) نزدیک به شعاع یونی  $Ca^{2+}$  ( $1A^\circ$  تا  $1/13A^\circ$ ) بوده، لذا Eu می‌تواند جانشین Ca در ساختار پلاژیوکلاز شود. این عنصر در طی دگرسانی کانی-های پلاژیوکلاز به‌طور بخشی شسته شده و بی-هنجاری منفی Eu را ایجاد می‌کند. افزون بر این، همبستگی مثبت قوی بین Eu و Fe ( $r = 0/76$ ) حکایت از این نکته دارد که جذب ترجیحی Eu

#### ناهنجاری‌های Eu و Ce

در این پژوهش، برای محاسبه میزان ناهنجاری-های Eu و Ce در سنگ‌های آذرین داسیتی و نمونه‌های کائولن از روابط ۲ و ۳ استفاده گردید (Taylor and McLennan, 1985):

رابطه ۲)

$$Eu/Eu^* = Eu_N / [(Sm_N \times Gd_N)^{0.5}]$$

رابطه ۳)

$$Ce/Ce^* = 2 Ce_N / [(La_N + Pr_N)]$$

در این روابط حرف N مبین به هنجار شدن به کندریت است. محاسبات انجام شده نشان می‌دهد که ناهنجاری Eu در نمونه‌های کائولینیتی شده و سنگ مادر داسیتی زاویه به ترتیب در بازه‌ای از ۰/۶۴ تا ۰/۹۰ و ۰/۸۳ تا ۰/۸۸ و ناهنجاری Ce در آنها به ترتیب در بازه‌ای از ۰/۶۶ تا ۰/۷۸ و ۱/۰۲ تا ۱/۰۳ در تغییر می‌باشد (جدول ۱). مقایسه بازه تغییرات ناهنجاری‌های Eu و Ce نشان می‌دهد که

اکسیداسیون و ظرفیت تبادل کاتیونی بالای کائولینیت از جمله عواملی بوده‌اند که رفتار عناصر اصلی و فرعی را در طی کائولینیتی شدن سنگ‌های داسیتی کنترل نموده‌اند.

۴- دگرسانی کانی فلدسپار و نحوه توزیع کانی‌های موسکویت- ایلیت و روتیل نقش مهمی در تحرک و تثبیت عناصر سنگ دوست درشت یون (Ba, Cs, Rb, Sr و U) در این ذخیره ایفا نموده‌اند.

۵- فاکتورهایی مانند تغییرات در میزان pH محلول‌های مسئول کائولینیتی شدن، تغییر در نسبت سیال به سنگ، اختلاف در میزان شدت و درجه دگرسانی، و تفاوت در میزان دسترسی به یون‌های کمپلکس‌ساز همراه با جذب سطحی و تثبیت در فازهای کانیایی تازه تشکیل شده پارامترهای کلیدی کنترل کننده توزیع عناصر با قدرت میدان بالا (Ta, Nb, Hf, Y, Zr و Ga) در ذخیره کائولن زاویه بوده‌اند.

۶- روبش توسط اکسیدها و هیدروکسیدهای فلزی همراه با تغییرات pH مهم‌ترین عوامل کنترل کننده توزیع عناصر جزئی واسطه (V, Co, Ni و Cu) در ذخیره کائولن زاویه می‌باشند.

۷- تغییرات در شیمی محلول‌های دگرسان کننده مهم‌ترین عامل تاثیرگذار در توزیع REEs در ذخیره بوده و کانی‌هایی نظیر رس‌ها، هماتیت، گوتیت، روتیل، و فسفات‌های ثانویه نقش کنترلی ارزنده‌ای در توزیع این عناصر ایفا نموده‌اند.

۸- درجه دگرسانی پلاژیوکلاز و جذب ترجیحی توسط اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن دو پارامتر حیاتی کنترل کننده تغییرات مقادیر بی‌هنجاری- های Eu در این ذخیره می‌باشند. تغییرات بی-هنجاری Ce نیز نقش ارزنده محلول‌های درونزاد نسبت به محلول‌های برونزاد در طی تشکیل و تکامل این ذخیره را مسجل می‌سازد.

توسط هماتیت و گوتیت عامل اصلی افزایش بی-هنجاری Eu نسبت به سنگ مادر داسیتی در چند نمونه کائولینیتی شده است (Sholkovitz et al, 1994; Abedini et al, 2018). افزون بر این، افزایش رخداد بی‌هنجاری Eu نسبت به سنگ مادر داسیتی در چند نمونه کائولینیتی شده می‌تواند دلیلی بر افزایش pH محلول‌های مسئول دگرسانی با گذر زمان و کاهش درجه حرارت در طی پیشرفت فرآیند واکنشی آب-سنگ باشد. کاهش بی‌هنجاری Ce در کلیه نمونه‌های کائولینیتی مطالعه شده نسبت به سنگ اولیه داسیتی دلالت بر نقش موثر و ارزنده محلول‌های درونزاد نسبت به محلول‌های برونزاد در تشکیل این ذخیره دارد (Cravero et al, 2001).

### نتیجه‌گیری

مهم‌ترین نتایج به دست از مطالعات کانی‌شناسی و زمین‌شیمی سنگ کل ذخیره کائولن زاویه عبارتند از:

۱- عملکرد فرآیندهای دگرسانی بر روی سنگ‌های آذرین داسیتی به سن پلیوسن در منطقه زاویه، شمال‌باختر چالدران، با تشکیل و توسعه ذخیره‌ای از کائولن با ترکیب کانی‌شناسی کائولینیت، مونت-موریلونیت، موسکویت- ایلیت آلپیت، کوارتز، روتیل، هماتیت و گوتیت همراه گردیده است.

۲- تلفیق نتایج حاصل از بررسی مقادیر پارامترهای زمین‌شیمیایی مانند  $TiO_2$ ، Ba+Sr و  $Ce+Y+La$  حکایت از این دارد که در طی توسعه و تکامل ذخیره کائولن زاویه فرآیندهای برونزاد بر روی فرآیندهای درونزاد هم‌پوشی نموده‌اند.

۳- pH پایین محلول‌های دگرسان کننده، غنی‌شدگی بازمانی، موسکویت- ایلیتی شدن و یا کائولینیتی شدن فلدسپارها، تخریب کانی‌های فرومنیزین و آپاتیت، افزایش پتانسیل



## سیاس گزاری

این پژوهش از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و تحصیلات تکمیلی دانشگاه ارومیه برخوردار بوده است، لذا نگارندگان بدین وسیله نهایت سپاس و

## منابع

- نادر در طی گسترش پهنه دگرسانی آرژبلیک: بررسی موردی از شمال خاور خاروانا، شمال باختر ایران، مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران، شماره ۲، ص ۳۵۳-۳۶۶.
- معانی‌جو، م. و میرزائی، آ.، ۱۳۹۸. مطالعه کانسارهای فلوریت رگه‌ای باقرآباد و دره‌بادام بر پایه داده‌های عناصر خاکی کمیاب، جنوب شرق محلات، استان مرکزی، فصلنامه علوم زمین، شماره ۱۱۱، ص ۲۴۷-۲۵۶.
- معانی‌جو، م.، رسا، ا. و آل‌طه، ب.، ۱۳۸۷ الف. مطالعه کانی‌شناسی و ژئوشیمی دگرسانی گرمابی در کانسار مس چهل‌کوره، زاهدان، مجله علوم دانشگاه شهید چمران، شماره ۲۰، ص ۶۵-۸۷.
- معانی‌جو، م.، رسا، ا. و لنتز، د.، ۱۳۸۷ ب. سنگ‌نگاری و دگرسانی کانسار مس چهل‌کوره، شمال باختر زاهدان: موازنه جرم و رفتار عناصر نادر کمیاب، فصلنامه علوم زمین، شماره ۶۷، ص ۸۶-۱۰۱.
- نبوی، م.ح.، ۱۳۵۵. دیباچه‌ای بر زمین‌شناسی ایران، انتشارات سازمان زمین‌شناسی ایران، ۱۰۹ ص.
- پور محسن، م.، رهگشای، م.، آزادی، ع. و شفایی مقدم، ه.، ۱۳۸۹. ژئوشیمی و پتروژنز سری‌های بازالتی- آندزیتی افیولیت‌های چالدران، شمال-باختر خوی، نشریه علوم زمین، شماره ۷۷، ص ۱۳۱-۱۳۶.
- حاجی پور، ا.، ۱۳۹۴. زمین‌شناسی و کانی‌شناسی تکتوسیلیکات‌های سعدل، چالدران، استان آذربایجان غربی، پایان‌نامه کارشناسی‌ارشد، دانشکده علوم، دانشگاه ارومیه، ۱۰۶ ص.
- رهگشای، م.، آزادی، ع.، شفایی مقدم، ه. و پور محسن، م.، ۱۳۸۷. ژئوشیمی و پتروژنز سری‌های مافیک و اپی کلاستیت‌های همراه در افیولیت‌های چالدران، جنوب غرب ماکو، مجله پژوهشی علوم پایه دانشگاه اصفهان، شماره ۳، ص ۱۰۱-۱۱۸.
- عابدینی، ع.، ۱۳۹۵. کانی‌شناسی و زمین‌شناسی ذخیره کائولن هیزه‌جان، شمال باختری ورزقان، استان آذربایجان شرقی، شمال باختر ایران، مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران، شماره ۴، ص ۶۴۷-۶۶۰.
- عابدینی، ع.، ۱۳۹۶. کنترل کانیاپی و زمین-شیمیایی بر توزیع و تحرک عناصر جزئی و خاکی geothermal field, NW Iran: Arabian Journal of Geosciences, v. 9, p. 1-16.
- Abedini, A., Rezaei Azizi, M. and Calagari, A.A., 2018. The lanthanide tetrad effect in argillic alteration: An example from the Jizvan district, northern Iran: Acta Geologica Sinica (English Edition), v. 92, 1468-1485.

- Abedini, A. and Rezaei Azizi, M., 2019. The Hizeh-Jan Kaolin Deposit of NW Iran: the Tetrad Effect in REE Distribution Patterns: *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, v. 93, p. 74-87.
- Abedini, A., Rezaei Azizi, M. and Dill, H.G., 2020. The tetrad effect in REE distribution patterns: A quantitative approach to genetic issues of argillic and propylitic alteration zones of epithermal Cu-Pb-Fe deposits related to andesitic magmatism (Khan Kandi District, NW Iran): *Journal of Geochemical Exploration*, v. 212, p. 1-16.
- Aiuppa, A., Allard, P., D'Alessandro, W., Michel, A., Parello, F., Treuil, M. and Valeza, M., 2000. Mobility and fluxes of major elements, minor and trace metals during basalt weathering and groundwater transport at Mt. Etna volcano (Sicily): *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 64, p. 1827-1841.
- Alavi, M., Bolourchi, M.H. and Navai, I., 1975. Maku 1:250,000 geological quadrangle map.
- Arslan, M., Kadir, S., Abdioglu, E. and Kolayli, H., 2006. Origin and formation of kaolin minerals in saprolite of Tertiary alkaline volcanic rocks, Eastern Pontides, NE Turkey: *Clay Minerals*, v. 41, p. 597-617.
- Christidis, 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: *Clays and Clay Minerals*, v. 46, p. 379-399.
- Cravero, F., Dominguez, E. and Iglesias, C., 2001. Genesis and application of the Cerro Rubio Kaolin deposit, Patagonia (Argentina): *Applied Clay Science*, v. 18, p. 157-172.
- Dill, H.G., Bosse, H.R. and Kassbohm, J., 2000. Mineralogical and chemical studies of volcanic-related argillaceous industrial minerals of the Central America Cordillera (Western Salvador): *Economic Geology*, v. 95, p. 517-538.
- Fernandez-Caliani, J.C. and Cantano, M., 2010. Intensive kaolinization during a lateritic weathering event in southwest Spain: Mineralogical and geochemical inferences from a relict paleosol: *Catena*, v. 80, p. 23-33.
- Fulginiti, P., Gioncada, A. and Sbrana, A., 1999. Rare-earth element (REE) behaviour in the alteration facies of the active magmatic-hydrothermal system of Vulcano (Aeolian Islands, Italy): *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, v. 88, p. 325-342.
- Gouveia, M.A., Prudencio, M.I., Figueiredo, M.O., Pereira, L.C.J., Waerenbrogh, J.C., Morgado, I., Pena, T. and Lopes, A., 1993. Behaviour of REE and other trace and major elements during weathering of granitic rocks, Evora, Portugal: *Chemical Geology*, v. 107, p. 293-298.
- Grant, J.A., 1986. The isocon diagram: A simple solution to Gresen's equation for metasomatic alteration: *Economic Geology*, v. 81, p. 1976-1982.
- Gresens, R.L., 1967. Composition-volume relationships of metasomatism: *Chemical Geology*, v. 2, p. 47-55.
- Jiang, S.Y., Wang, R.C., Xu, X.S. and Zhao, K.D., 2003. Mobility of high field strength elements (HFSE) in magmatic and submarine-hydrothermal systems: *Physics and Chemistry of the Earth*, v. 30, p. 1020-1029.
- Karakaya, N., 2009. REE and HFS element behaviour in the alteration facies of the Erenler Dagi Volcanics (Konya, Turkey) and kaolinite occurrence: *Journal of Geochemical Exploration*, v. 101, p. 185-208.
- Koppi, A.J., Edis, R., Foeld, D.J., Geering, H.R., Klessa, D.A. and Cockayne, D.J.H., 1996. REEs trends and Ce-U-Mn associations in weathered rock from Koongarra, northern territory, Australia: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 60, p. 1695-1707.
- Laskou, M. and Economou-Eliopoulos, M., 2007. The role of microorganisms on

- the mineralogical and geochemical characteristics of the Parnassos-Ghiona bauxite deposits, Greece: *Journal of Geochemical Exploration*, v. 93, p. 67-77.
- Ma, J., Wei, G., Xu, Y., Long, W. and Sun, W., 2007. Mobilization and redistribution of major and trace elements during extreme weathering of basalt in Hainan Island, South China: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 71, p. 3223-3237.
- Maiza, P.J., Pieroni, D. and 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.), 2003, *A Clay Odyssey*. Elsevier, Amsterdam, p. 123-130.
- Mutakyahwa, M.K.D., Ikingura, J.R. and Mruma, A.H., 2003. Geology and geochemistry of bauxite deposits in Lushoto District, Usambara Mountains, Tanzania: *Journal of African Earth Sciences*, v. 36, p. 357-369.
- Ndjigui, P., Bilong, P., Bitom, D. and Dia, A., 2008. Mobilization and redistribution of major and trace elements in two weathering profiles developed on serpentinites in the Lomie ultramafic complex, southeast Cameroon: *Journal of African Earth Sciences*, v. 50, p. 305-328.
- Nesbitt, H.W. and Markovics, G., 1997. Weathering of granodioritic crust, long-term storage of elements in weathering profiles, and petrogenesis of siliciclastic sediments: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 61, p. 1653-1670.
- Nesbitt, H.W. and Wilson, R.E., 1992. Recent chemical weathering of basalts: *American Journal of Science*, v. 292, p. 740-777.
- Nesbitt, H.W., 1979. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite: *Nature*, v. 279, p. 206-210.
- Panahi, A., Young, G.M. and Rainbird, R.H., 2000. Behavior of major and trace elements (including REE) during Paleoproterozoic pedogenesis and diagenetic alteration of an Archean granite near Ville Marie, Quebec, Canada: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 64, p. 2199-2220.
- Patino, L.C., Velbel, M.A., Price, J.R. and Wade, J.A., 2003. Trace element mobility during spheroidal weathering of basalts and andesites in Hawaii and Guatemala: *Chemical Geology*, v. 202, p. 343-364.
- Plank, T. and Langmuir, C.H., 1988. The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle: *Chemical Geology*, v. 145, p. 325-394.
- Ravisankar, R., Manikandan, E., Dheenathayalu, M., Rao, B., Seshadrasan, N.P. and Nair, K.G.M., 2006. Determination of rare earth elements in bench rock samples instrumental neutron activation analysis (INAA): *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, v. 251, p. 496-500.
- Schwertmann, U. and Pfab, G., 1996. Structural V and Cr in lateritic iron oxides: Genetic implications: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 60, p. 4279-4283.
- Sholkovitz, E., Landing, W.M. and Lewis, B.L., 1994. Ocean particle chemistry: The fractionation of the rare earth elements between suspended particles and seawater: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 58, p. 1567-1580.
- Taylor, S.R. and McLennan, S.M., 1985. *The continental crust: Its composition and evolution*: Blackwell, 312 p.
- Whitney, D.L. and Evans, B.W., 2010. Abbreviations for names of rock-forming minerals: *American Mineralogist*, v. 95, p. 185-187.