

بررسی زمین‌شیمی عناصر اصلی، کمیاب و خاکی نادر در پهنه‌های دگرسانی و کانه‌زایی گرمابی منطقه تازه‌کند، شمال شرق زنجان

زهرا جبارزاده*، کمال سیاه‌چشم، علی‌اصغر کلاگری

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

(دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۱۱/۱۵، نسخه نهایی: ۱۴۰۳/۳/۱۶)

چکیده: گستره معدنی تازه‌کند به عنوان بخشی از کمربند فلززایی طارم- هشتجین در ۴۵ کیلومتری شمال شرق شهرستان زنجان، شمال غرب ایران واقع است. بر پایه بررسی‌های صحرایی، سنگ‌نگاری و زمین‌شیمی، ترکیب سنگ‌شناسی توده‌های نفوذی آن از کوارتزمونزونیت، مونزونیت، مونزودیوریت تا گابرودیوریت متغیر است و ترکیب واحدهای آتشفشانی آن در گستره تراکی آندزیت، آندزیت تا آندزیت بازالتی قرار دارد. رسم نمودارهای شاخص دگرسانی ایشیکاوا (AI)، شاخص کلریت-کربنات-پیریت (CCPI) به نام نمودار جعبه‌ای دگرسانی و شاخص دگرسانی شیمیایی (CIA)، انواع اصلی دگرسانی‌ها و شدت آنها را در این منطقه نشان داده است. بررسی تهی‌شدگی و غنی‌شدگی عناصر با توجه به عامل غنی‌شدگی در پهنه‌های دگرسانی و کانه‌زایی نشان دهنده نقش دمای بالا و pH پایین محلول‌های دگرسان کننده بوده که عامل مهمی در تجزیه کانی‌هایی چون پلاژیوکلاز، فلدسپار قلیایی و کانی‌های فرومینزین و خروج اکسیدهای CaO و Na_2O ، K_2O است. الگوی کلی توزیع عناصر خاکی نادر (REE) به هنجار شده نسبت به کندریت و گوشته اولیه در توده‌های نفوذی و واحدهای آتشفشانی دگرسان شده و به نسبت سالم (به عنوان سنگ‌های میزبان) یک شیب منفی مشخص و غنی‌شدگی از عناصر خاکی نادر سبک (LREE) و عناصر سنگ دوست درشت یون (LILE) و تهی‌شدگی از عناصر خاکی نادر سنگین (HREE) و عناصر با شدت میدان بالا (HFSE) طی فرآیند دگرسانی را نشان می‌دهد. بی‌هنجاری‌های Ce ، Eu و $(\text{Pr}/\text{Pr}^*$ و Ce/Ce^* ، $\text{Eu}/\text{Eu}^*)$ در کانسنگ‌ها به همراه سنگ میزبان سالم و دگرسان شده بررسی شده‌اند. از بررسی تغییرات عناصر خاکی نادر و الگوی توزیع بهنجار شده آن‌ها می‌توان گفت که هر نوع دگرسانی شرایط فیزیکوشیمیایی ویژه خود را داشته که ناشی از عملکرد تزریق چند باره سیال گرمابی طی هر دو فرآیند درونزاد و برونزاد است. فرآیندهای درونزاد نسبت به فرآیندهای برونزاد نقش بسیار مهم و برجسته‌ای در گسترش و تکامل پهنه‌های دگرسانی گستره معدنی تازه‌کند داشته‌اند.

واژه‌های کلیدی: زمین‌شیمی؛ عناصر خاکی نادر؛ عامل غنی‌شدگی؛ شاخص دگرسانی گرمابی؛ بی‌هنجاری Ce و Eu ؛ تازه‌کند؛ زنجان.

مقدمه

کانیایی و زمین‌شیمیایی است [۲]. شناسایی رابطه بین کانی‌شناسی، زمین‌شیمی و شدت دگرسانی در سامانه‌های دگرسانی دارای منطقه‌بندی به عنوان ابزاری سودمند برای پی‌جویی این کانسارها به کار می‌رود [۳]. از آنجا که این دگرسانی‌ها با تغییرات کانی‌شناسی، شیمیایی و بافتی سنگ دیواره مشخص می‌شوند، کانی‌های گرمابی متنوع در این پهنه‌های دگرسانی

کانسارهای گرمابی از مهم‌ترین انواع کانسارها هستند که درصد بسیار بالا از فلزهایی چون سرب، روی، مولیبدن، نقره، مس، طلا و اورانیوم مورد نیاز جهان را تأمین می‌کنند [۱]. یکی از موضوع‌های جالب توجه در این کانسارها، دگرسانی گرمابی در ارتباط با کانی‌سازی بوده، که به طور معمول دارای منطقه‌بندی

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۴۹۳۱۹۱۱۷، پست الکترونیکی: Zohreh.Jabarzadeh@gmail.com

Copyright © 2025 The author(s). This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0

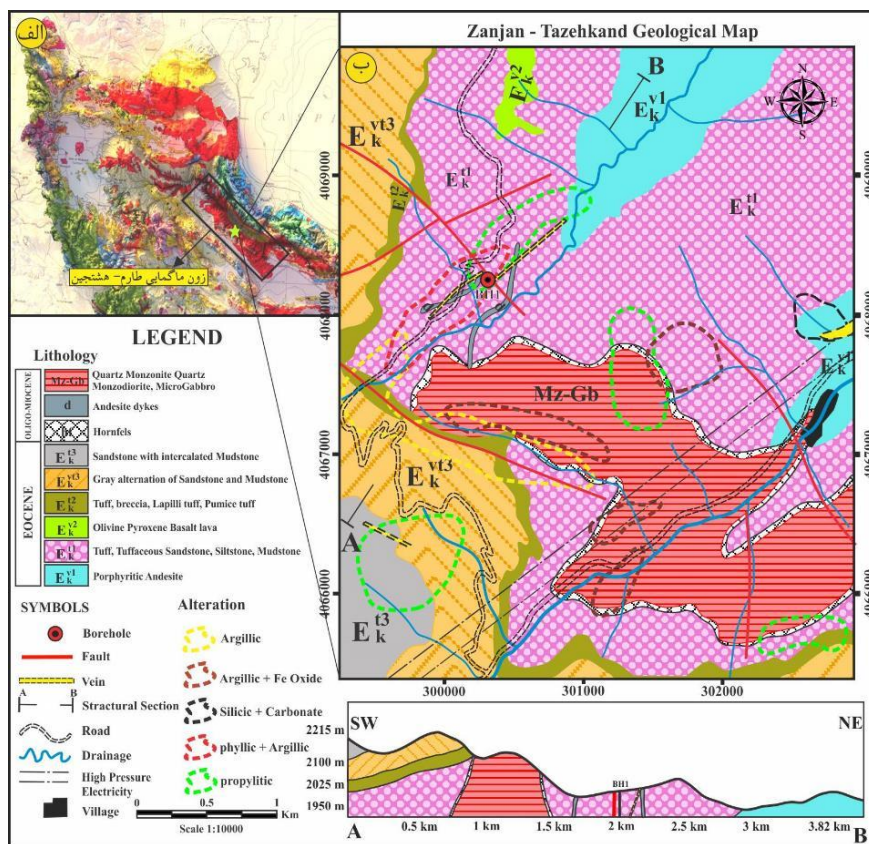


International License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>) Non-commercial uses of the work are permitted, provided the original work is properly cited

آباد [۱۰]، چودرچای [۱۱]، مس آق‌کند [۱۲] و طلای گلوچه [۱۳] اشاره کرد. گفتنی است که اطلاعات جامع و دقیقی درباره ویژگی‌های زمین‌شیمیایی توده‌های نفوذی گستره تازه-کند بر پایه یافته‌های زیر سطحی وجود ندارد و همچنین تاکنون اثر دگرسانی‌ها بر رفتار و چگونگی توزیع عناصر خاکی نادر بررسی نشده است. از اینرو در این پژوهش، بر پایه بازدیدهای صحرایی و بررسی‌های آزمایشگاهی (سنگ‌نگاری، کانه‌نگاری، محاسبه تغییرات جرم عناصر و ضریب همبستگی پیروسون)، زمین‌شیمی اکسیدهای اصلی، عناصر فرعی، کمیاب و خاکی نادر در پهنه‌های دگرسانی در مقایسه با سنگ‌های به نسبت سالم و شرایط فیزیکوشیمیایی سیال مسئول دگرسانی و کانی‌سازی، شدت دگرسانی و نوع فرآیندهای درونزاد و برونزاد در گسترش سامانه گرمابی دگرسان کننده بررسی شده‌اند. همچنین نقش کانی‌ها و عوامل مختلف زمین‌شیمیایی در تحرک، توزیع و تمرکز عناصر خاکی نادر و دلایل رخداد بی-هنجاری‌های Eu و Ce طی فرآیند دگرسانی گستره معدنی تازه‌کند بررسی شده است.

که اغلب به تغییرات دما و pH حساس هستند [۴] می‌توانند اطلاعات مفیدی درباره ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی سیال گرمابی فراهم نمایند [۵]. برای درک بهتر دگرسانی گرمابی و شدت آن می‌توان افزودن بر بررسی‌های کانی‌شناسی از یافته‌های زمین‌شیمیایی نمونه‌های دگرسان شده سنگ میزبان و نمودار جعبه‌ای دگرسانی استفاده کرد [۶].

کمربند فلززائی طارم-هشتجین از گستره‌های مهم فعالیت ماگمایی-فلززایی در ایران بوده و گستره معدنی تازه‌کند به عنوان بخشی از کمربند فلززائی طارم-هشتجین با مختصات جغرافیایی ۵۸°۴۵′ طول شرقی و ۲۹°۴۴′ عرض شمالی در ۴۵ کیلومتری شمال‌شرق شهرستان زنجان واقع است (شکل ۱ الف). پهنه ماگمایی طارم-هشتجین میزبان بسیاری از کانسارهای فراگرمایی چندفلزی و Au-Ag در ارتباط با توده‌های نفوذی الیگوسن و واحدهای آتشفشانی-رسوبی ائوسن (معادل سازند کرج) [۷، ۸] است. از کانسارها و رخدادهای مهم موجود در این پهنه می‌توان به کانسار آهن-آپاتیت‌دار مروارید [۷]، مس-طلای رشت‌آباد [۹]، مس‌علی-



شکل ۱ الف) نقشه پهنه‌های ساختاری شمال‌غرب ایران و جایگاه کمربند ماگمایی طارم-هشتجین [۷، ۸]، ب) نقشه زمین‌شناسی تهیه شده با مقیاس ۱:۱۰۰۰۰ برای منطقه تازه‌کند به همراه برونزاد پهنه‌های دگرسانی برگرفته از مرجع [۱۴].

روش پژوهش

به منظور بررسی ماهیت زمین‌شیمیایی دگرسانی‌ها و اکسیدهای اصلی، عناصر فرعی، کمیاب و خاکی نادر توده‌های نفوذی و واحدهای آتشفشانی، بررسی‌ها در دو بخش صحرایی و آزمایشگاهی انجام شد. در بخش صحرایی، زمین‌شناسی منطقه، دگرسانی‌های گرمایی و کانه‌زایی بررسی گردید و نمونه‌برداری اصولی از رگه‌های دربردارنده کانه‌زایی، پهنه‌های دگرسانی و سنگ دیواره سالم و کمتر دگرسان شده سطحی و مغزه‌های حفاری برآمده از یک حلقه گمانه به عمق ۴۷۱ متر انجام شد. در بخش آزمایشگاهی، ویژگی‌های بافتی و کانی‌شناسی به روش مرسوم میکروسکوپی بر روی ۱۳ مقطع صیقلی، ۲۲ مقطع نازک و ۳۲ مقطع نازک صیقلی بررسی شد. برای تعیین فازهای کانیایی غیر قابل تشخیص در پهنه‌های دگرسانی، تعداد ۶ نمونه سطحی و ۵ نمونه زیرسطحی به روش پراش پرتو ایکس (XRD) در مرکز تحقیقات و فرآوری مواد معدنی ایران بررسی شدند. به منظور پی‌جویی‌های زمین‌شیمیایی و بررسی تغییرات اکسیدهای اصلی، عناصر فرعی، جزئی و خاکی نادر، تعداد ۹ نمونه سطحی و ۸۱ نمونه زیرسطحی به روش طیف-سنجی فلورسانس پرتو ایکس (XRF) و طیف سنجی نثری پلاسما جفت شده القایی (ICP-ES) در آزمایشگاه زرآما و مرکز تحقیقات و فرآوری مواد معدنی ایران تجزیه شیمیایی شدند (جدول ۱). نمودارهای مختلف زمین‌شیمیایی با نرم-افزارهای GCDCkit، کورل و اکسل ترسیم و تحلیل شدند.

بحث و بررسی

زمین‌شناسی گستره تازه کند

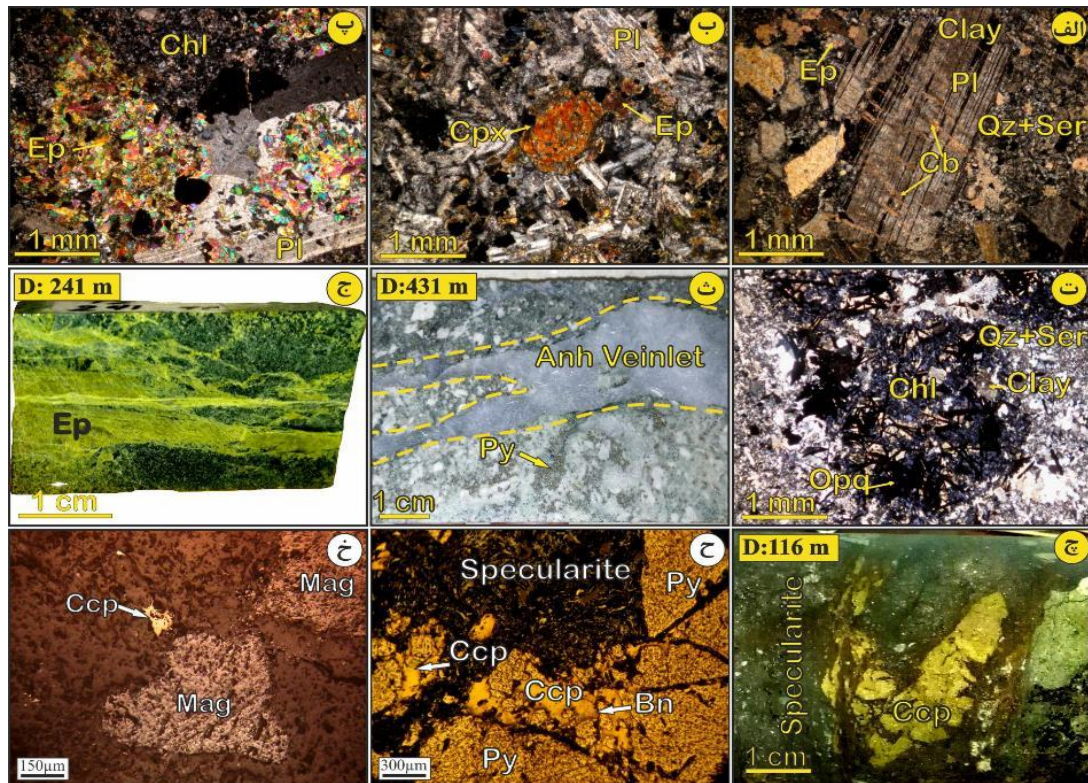
توده‌های نفوذی در مرکز تا جنوب شرق گستره معدنی تازه‌کند رخنمون دارند [۱۴]. فعالیت‌های ماگمایی در این گستره به طور عمده شامل مجموعه‌ای از توده‌های نفوذی با ترکیب سنگ‌شناسی کوارتز مونزونیت، مونزونیت، مونزودیوریت تا گابرویدیوریت به سن الیگومیوسن هستند که بر واحدهای آتشفشانی- رسوبی ائوسن اثر گذاشته و آن‌ها را قطع کرده‌اند. پنج واحد سنگی آتشفشانی و آذرآواری ائوسن به ترتیب کاهش سن شامل واحد E_k^{v1} (گدازه‌های آندزیتی با بافت پورفیری)، واحد E_k^{t1} (توف بلوری، توف سنگی بلوری و خاکستر توف)، واحد E_k^{t2} (شامل توف برشی، توف پامیسی و توف جوش خورده در بخش زیرین و توف سنگی، توف بلوری و خاکستر توف در بخش بالا)، واحد E_k^{v13} (تناوب گدازه‌های آندزیتی و آندزیت بازالتی با بافت پورفیری و توف‌های حدواسط با میان لایه‌هایی از ماسه‌سنگ، لای‌سنگ و گل‌سنگ) و واحد E_k^{t3}

(ماسه سنگ، لای‌سنگ، ماسه سنگ توفی) هستند [۱۰] (شکل ۱ ب).

بر اساس بررسی‌های سنگ‌شناسی، پلاژیوکلاز، فلدسپار قلیایی و کوارتز از کانی‌های اصلی ریزکوارتز مونزونیت هستند که با کانی‌های فرعی چون بیوتیت، هورنبلند و کانی‌های کدر همراهی می‌شوند. همچنین پلاژیوکلاز و فلدسپار قلیایی از کانی‌های اصلی مونزودیوریت و گابرویدیوریت هستند که با کانی‌های فرعی چون الیون، پیروکسن، هورنبلند، کوارتز و کانی‌های کدر همراهی می‌شوند. پلاژیوکلاز، کوارتز، فلدسپار قلیایی و کانی‌های فرومنیزین (کاملاً دگرسان) در خمیره شیشه‌ای از کانی‌های اصلی لاتیت آندزیت، تراکی آندزیت و آندزیت حضور دارند. بافت‌های پورفیری، دانه‌ای، ریز بین‌دانه ای، شعاعی، جانشین، برونرستی، انتشاری، رگه-رگچه‌ای، داربستی و برشی از جمله بافت‌های همراه با توده‌های نفوذی و واحدهای آتشفشانی گستره معدنی تازه‌کند هستند (شکل‌های ۲ الف و ب). سیال‌های ماگمایی-گرمایی برآمده از توده‌های نفوذی در گستره تازه‌کند مسئول کانه‌زایی و دگرسانی‌های گرمایی در این منطقه هستند. دگرسانی در این منطقه گسترش سطحی متوسط و عمقی به نسبت بالایی دارند و غالب واحدهای سنگی منطقه را دچار کرده و تغییرات شیمیایی و کانی‌شناسی گسترده‌ای در آن‌ها ایجاد کرده است. بررسی‌های بافتی و کانی‌شناسی در این منطقه نشان دهنده دگرسانی گرمایی به دو صورت جانشین درون کانی‌های پیشین (شکل ۲ پ) و نهشت مستقیم در فضاهای خالی و شکستگی‌هاست. کانی‌های کوارتز، سریسیت، اپیدوت، کلریت، کلسیت، آلونیت، دیکیت، مونتموریلونیت، ایلیت، انیدریت، سنگ گچ، کریستوبالیت و اکسیدها و هیدرواکسیدهای آهن و منگنز از مهم‌ترین کانی‌های ثانویه شناسایی شده در مجموعه‌های دگرسانی هستند (جدول ۲) که به صورت دگرسانی‌های درونزاد کلریت-سریسیت (شکل ۲ ت)، فیلک (شکل ۲ ث)، پروپلیتیک (شکل ۲ ج)، کربناتی، آرژیلیک پیشرفته و متوسط، سیلیسی و برونزاد اکسید و هیدرواکسیدهای آهن در منطقه تظاهر یافته‌اند. کانه‌های تشکیل دهنده کانسنگ‌ها در گستره معدنی تازه‌کند در ۳ دسته شامل کانی‌های سولفیدی (پیریت، کالکوپیریت، گالن، بورنیت، کالکوسیت و کولیت، شکل‌های ۲ چ و ح)، کربنات‌ها (مالاکیت و آزوریت) و اکسیدها و هیدرواکسیدهای آهن (مگنتیت، هماتیت، اسپیکولاریت، شکل ۲ خ، گوتیت و لیمونیت) قرار می‌گیرند.

جدول ۲ نتایج تجزیه نمونه‌های سطحی و زیر سطحی گستره معدنی تازه‌کند به روش XRD

ردیف	نوع	شماره نمونه	نوع دگرسانی	کانی‌ها
۱	سطحی	S-T2-3	به نسبت سالم-کلریتی	کوارتز، اندزین، ارتوکلاز، کلینوکلر، مگنز یوهورنبلند
۲		S-5-1	به نسبت سالم-سرسیتی	آلبیت، ارتوکلاز، دیوپسید، ساندین، سریسیت
۳		S-TZK-4	فیلیک-آرژیلی	آلبیت، پیریت، کوارتز، سریسیت، ورمیکولیت، ایلیت
۴		S-TZK-5	کلریتی	کوارتز، آلبیت، کلینوکلر، مالاکیت، کاماسیت
۵		S-TZK-9	آرژیلی پیشرفته	کوارتز، آلونیت، دیکیت، کلسیت، انیدریت
۶		S-2-3	آرژیلی بیرونزاد	کوارتز، سریسیت، آلبیت، مونتموریلونیت، جاروسیت
۷	زیر سطحی	BH1-241	پروپیلیتی	کوارتز، اپیدوت، کلینوکلر، کلسیت
۸		BH1-343	پروپیلیتی-فیلیک	انیدریت، کوارتز، آلبیت، پیریت، سریسیت، سنگ گچ، کلسیت
۹		BH1-344	فیلیک	سنگ گچ، کوارتز، کلسیت، انیدریت
۱۰		BH1-431	فیلیک	کلسیت، سنگ گچ، کوارتز، انیدریت، سریسیت، کریستوبالیت
۱۱		BH1-445	فیلیک	آلبیت، پیریت، سنگ گچ، ایلیت، سریسیت، کوارتز



شکل ۲ تصاویر ماکروسکوپی و میکروسکوپی از دگرسانی‌های گرمایی و کانه‌زایی در گستره معدنی تازه‌کند، (الف) توده نفوذی ریز کوارتز مونزونیتی با بافت پورفیری دربردارنده درشت بلورهای شکل‌دار پلاژ کلاز رسی شده، که با رگچه‌های کربناتی قطع شده و متن سنگ را ریز بلورهای سریسیت و کوارتز شکل داده‌اند (در نور قطبیده متقاطع، XPL)، (ب) توده نفوذی مونزودیوریت به نسبت سالم دربردارنده بلورهای پلاژیوکلاز و پیروکسن همراه با اپیدوت‌های ریز بلور که در فضای بین پلاژیوکلازها جایگیری کرده‌اند (XPL)، (پ) اپیدوت‌های ریز بلور که درون کانی‌های پلاژیوکلاز طی دگرسانی پروپیلیتی شکل گرفته‌اند (XPL)، (ت) کانی کلریت که جانشین کانی‌های فرومنیزین شده و در سطح آن کانی کدر طی دگرسانی کلریتی - سریسیتی تشکیل شده است (XPL)، (ث) رگچه‌های دربردارنده انیدریت و سنگ گچ با ضخامت متغیر ۱ تا ۲٫۵ سانتی‌متر به رنگ سفید به همراه کوارتز، سریسیت و پیریت‌های ریز بلور پراکنده در متن سنگ توده نفوذی مونزونیتی که طی دگرسانی فیلیک تشکیل شده‌اند، (ج) رگه - رگچه‌های اپیدوتی با ضخامت ۱ سانتی‌متر که در توده نفوذی دیوریتی طی دگرسانی پروپیلیتی شکل گرفته‌اند، (چ) بافت برشی دارای سیمان کالکوپیریت و اسپیکولاریت، (ح) بلورهای بی‌شکل کالکوپیریت که از لبه به بونیت تبدیل شده و شکستگی‌های بلورهای نیمه شکل‌دار پیریت را پر کرده‌اند (XPL)، (خ) کانه‌زایی زیرسطحی پراکنده مگنتیت به همراه کالکوپیریت در دگرسانی فراگیر پروپیلیتی (XPL)، (نشانه‌های اختصاری کانی - ها برگرفته از مرجع [۱۵] هستند.

بررسی شاخص‌های دگرسانی گرمایی

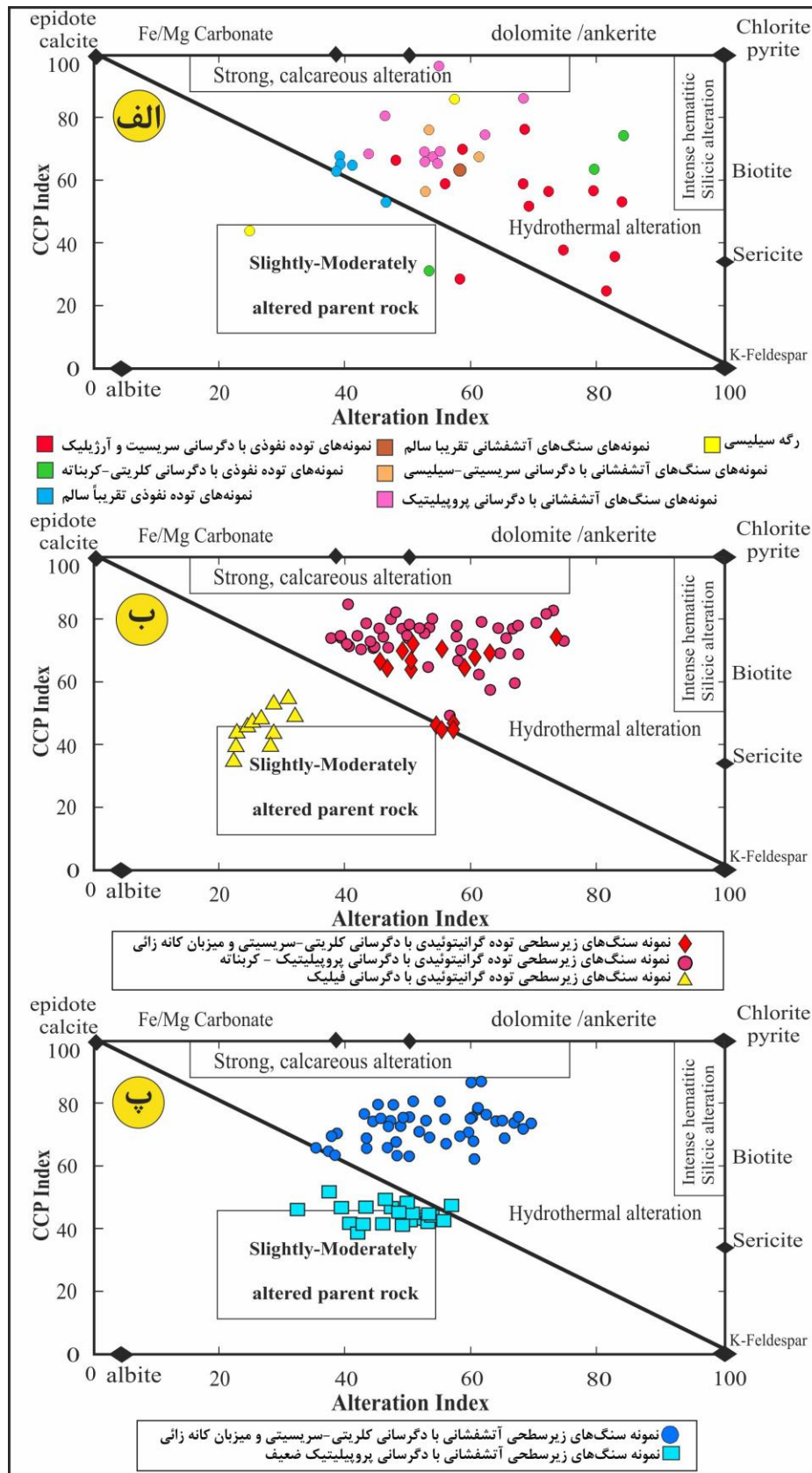
برای درک بهتر دگرسانی گرمایی و تغییرات زمین‌شیمیایی ایجاد شده در گستره معدنی تازه‌کند از یافته‌های زمین‌شیمیایی سنگ دیواره و نمودار جعبه‌ای دگرسانی که دگرسانی را با استفاده از شاخص‌های ایشیکاوا (AI) و کلریت-کربنات-پیریت (CCPI) نمایش می‌دهد استفاده شد [۶]. شاخص AI نخستین بار، برای کانسارهای سولفید توده‌ای مطرح شد [۱۶] و سپس همراه با شاخص CCPI [۳] برای کانسارهای گرمایی استفاده گردید. همچنین شاخص دگرسانی شیمیایی (CIA) برای نمونه‌های سطحی و زیرسطحی محاسبه و بررسی شد.

شاخص دگرسانی ایشیکاوا: این شاخص بر اساس رابطه $AI=100(MgO+K_2O)/(CaO+Na_2O+MgO+K_2O)$ به بیان کمی شدت دگرسانی‌های سریسیتی و کلریتی با استفاده از نسبت عناصر سنگ‌ساز افزوده شده به مجموع عناصر طی دگرسانی‌ها می‌پردازد [۳]; این شاخص ۲۰ تا ۶۰ در سنگ‌های دگرسان نشده، ۵۰ تا ۹۹ برای سنگ‌های دگرسان شده و ۱۰۰ در سنگ‌های کامل دگرسان شده است [۶].

شاخص دگرسانی کلریت-کربنات-پیریت: از آنجا که شاخص AI در محاسبه دگرسانی کربناتی و تفکیک دگرسانی‌های کلریتی و سریسیتی از هم ناتوان است، از شاخص CCPI بر اساس رابطه $CCPI=100(MgO+FeO)/(MgO+FeO+K_2O+Na_2O)$ برای تعیین شدت دگرسانی‌های کلریتی، کربناتی و پیریتی استفاده می‌شود [۳]. این شاخص قادر به تعیین MgO و FeO افزوده شده به سنگ طی جانمایی کلریت به جای آلبیت، فلدسپار پتاسیم و سریسیت است.

شاخص‌های دگرسانی براساس نتایج تجزیه به روش‌های طیف‌سنجی جرمی و نشر نوری پلاسما جفت شده القایی (ICP-MS و ICP-OES) ۳۷ نمونه سطحی، ۴۴ نمونه واحد آتشفشانی زیرسطحی و ۷۲ نمونه از توده نفوذی زیرسطحی دگرسان شده محاسبه و به تفکیک بر نمودار جعبه‌ای دگرسانی پیاده گردیدند. مقادیر شاخص دگرسانی در نمونه‌های سطحی توده نفوذی با دگرسانی آرژیلیکی - سریسیتی برابر با ۸۳/۶۲ - ۴۷/۹۷ AI و ۲۴/۸۴ - ۷۶/۱۰ CCPI، با دگرسانی کلریتی - کربناتی برابر با ۴۳/۶۸ - ۶۴/۳۹ AI و ۳۰/۲۵ - ۸۵/۰۱ CCPI و در سنگ‌های آندزیتی با دگرسانی پروپیلیتی برابر با ۷۴ - ۶۰/۷۲ AI و ۶۶/۲۲ - ۹۵/۷۳ CCPI و با دگرسانی سریسیتی - سیلیسی ۵۰/۵۹ - ۵۲/۶۰ AI و ۶۰/۴۰ - ۷۱ CCPI هستند.

همچنین مقادیر شاخص دگرسانی در نمونه‌های توده نفوذی به نسبت سالم برابر با $AI=۳۸/۵۱-۴۶/۳۳$ و $۷۰/۰۴-CCPI=۵۳/۲۲$ بوده که روی خط مرز واقع هستند (شکل ۳ الف). با توجه به موقعیت کانی‌های آلبیت، سریسیت، فلدسپار پتاسیم، کلریت، پیریت، کربنات‌های Fe و Mg دار، کلسیت و اپیدوت بر نمودار جعبه‌ای دگرسانی [۳]، نمونه‌های مورد بررسی در قلمرو دگرسانی گرمایی قرار دارند و با افزایش پیشرونده دگرسانی گرمایی به سمت دگرسانی‌های سریسیتی، کلریتی و کربناتی متمایل شده‌اند و دارای پلاژیوکلازهایی با بیشترین شدت دگرسانی هستند؛ این با شواهد سنگ‌نگاری بیانگر ظهور و فراوانی کانی‌های گرمایی سریسیت، کلریت، ایلیت و کربنات‌ها همخوانی دارد. مقادیر شاخص دگرسانی در نمونه‌های زیرسطحی توده نفوذی با دگرسانی کلریتی - سریسیتی برابر با $AI=۴۵/۲۱-۷۲/۹۱$ و $CCPI=۴۳/۸۶-۷۳/۴۳$ و با دگرسانی پروپیلیتیکی برابر با $AI=۳۸/۷۲-۳۵/۹۱$ و $CCPI=۵۰/۸۳-۲۱/۵۹$ هستند، که نشان دهنده قرارگیری نمونه‌ها در قلمرو دگرسانی گرمایی است و روند اصلی دگرسانی کلریتی-اپیدوتی - کربناتی را نشان می‌دهد؛ این با شواهد سنگ‌نگاری گویای ظهور و فراوانی کانی‌های گرمایی اپیدوت، کلریت، سریسیت و کربنات‌ها همخوانی دارد. همچنین مقادیر شاخص دگرسانی در نمونه‌های توده مونزونیتی با دگرسانی فیلک برابر با $AI=۲۲/۹۲-۳۱/۸۲$ و $CCPI=۳۹/۲۰-۵۵/۰۵$ بوده که در گستره سنگ مادر با دگرسانی کم تا متوسط واقع هستند (شکل ۳ ب). مقادیر شاخص دگرسانی در نمونه‌های زیرسطحی سنگ‌های آندزیتی با دگرسانی کلریتی - سریسیتی در بردارنده کانه‌زایی سولفیدی - اکسیدی برابر با ۶۸/۹۲ - ۳۵/۱۲ AI و ۶۳/۶۶ - ۸۶/۲۴ CCPI بوده، که نشان دهنده قرارگیری نمونه‌ها در قلمرو دگرسانی گرمایی هستند و روند اصلی دگرسانی کلریتی - کربناتی را نشان می‌دهد. در نمونه‌های آندزیتی با دگرسانی پروپیلیتی - کربناتی، مقادیر این شاخص‌ها برابر با ۲۷/۳۱ - ۳۲/۶۰ AI و ۳۸/۹۴ - ۶۲/۵۱ CCPI بوده که در گستره سنگ مادر با دگرسانی کم واقع هستند (شکل ۳ پ). شاخص ایشیکاوا هر دو واحد آندزیتی در گستره مشابهی قرار دارند، اما بر اساس شاخص دگرسانی کلریت - کربنات - پیریت به دلیل کاهش شدت دگرسانی پروپیلیتی و کانی‌های اپیدوت - کلریت - کربنات از هم تفکیک شده‌اند که با نتایج کانی‌شناسی همخوانی دارد.

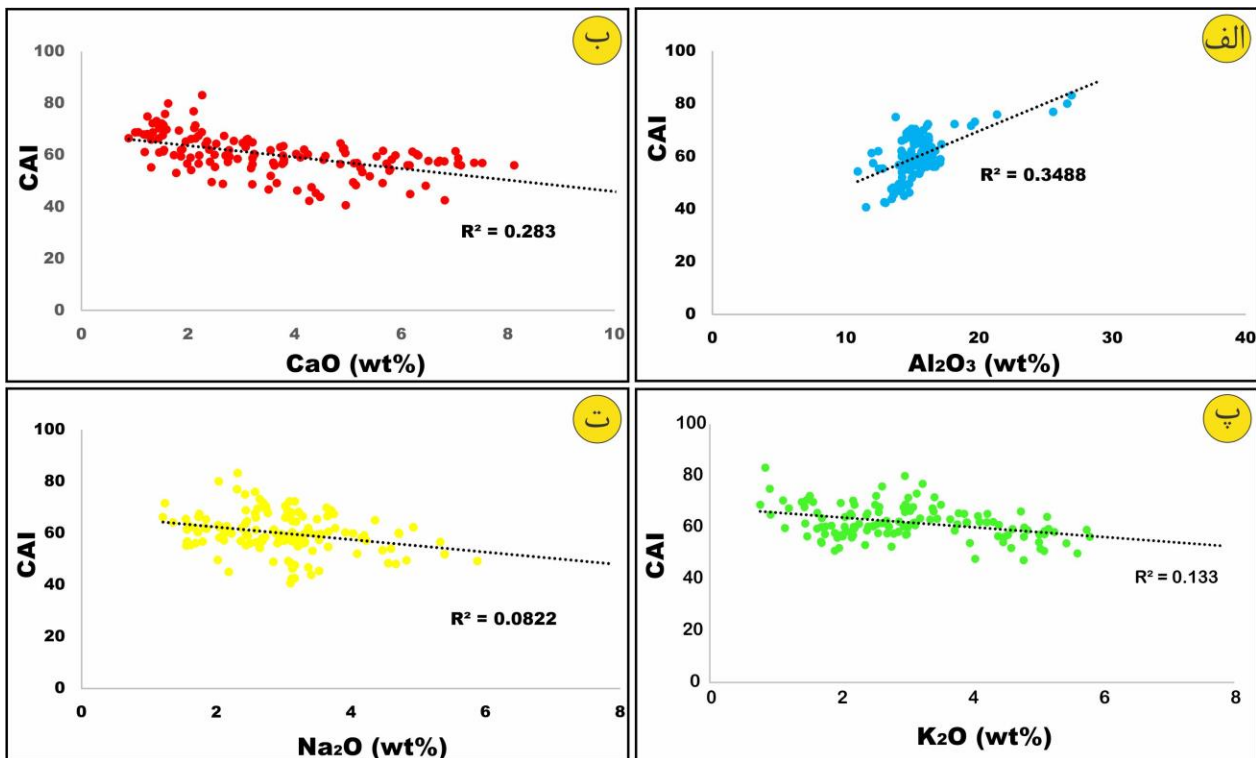


شکل ۳ نمودار جعبه‌ای دگرسانی AI نسبت به CCPI برای یافته‌های تجزیه شیمیایی نمونه‌های (الف) سطحی، (ب) توده نفوذی زیرسطحی، (پ) واحدهای آتشفشانی زیرسطحی گستره معدنی تازه‌کند.

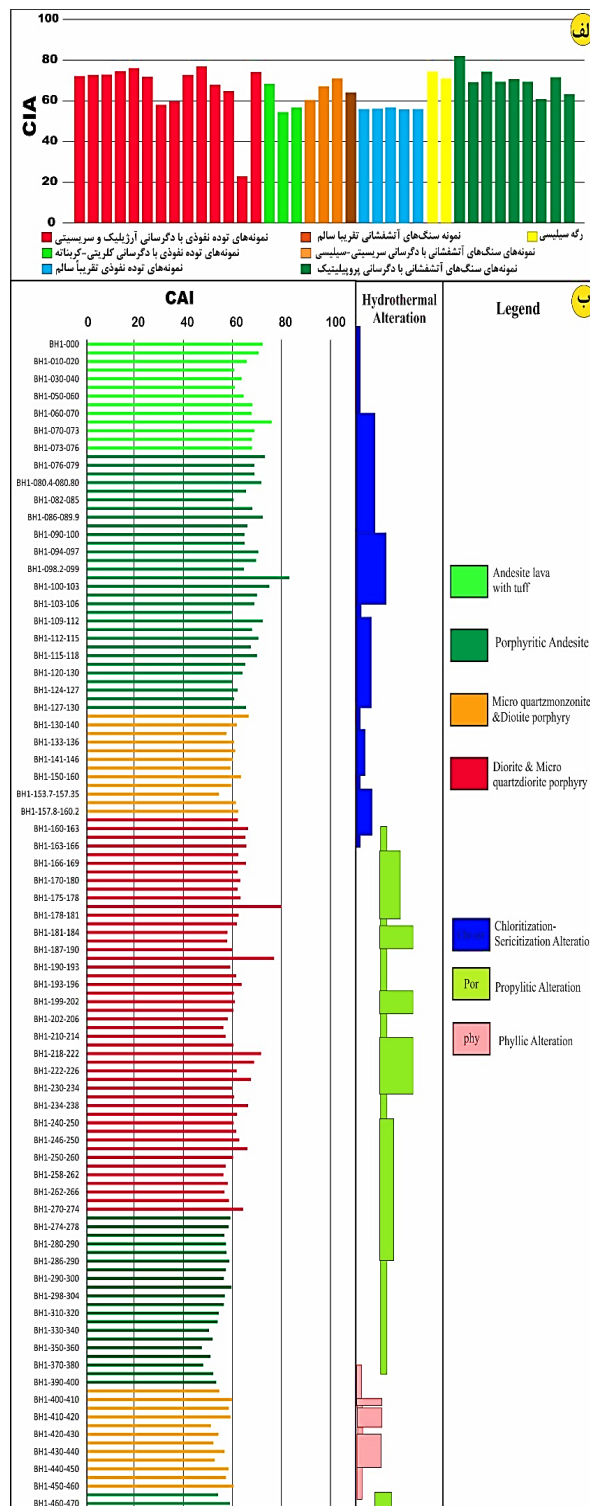
های توده نفوذی با دگرسانی آرژیلی و سرسیتی حدود ۶۶/۹۶، توده نفوذی با دگرسانی کلریتی-کربناتی حدود ۶۷/۲۷، توده نفوذی تقریباً سالم حدود ۵۶/۱۴، سنگ آندزیتی تقریباً سالم ۶۴/۲۳، سنگ آندزیتی با دگرسانی سرسیتی-سیلیسی حدود ۶۶/۱۶، سنگ آندزیتی با دگرسانی پروپیلیتی حدود ۷۰/۱۴ و برای رگه سیلیسی ۷۲/۷۴ هستند (شکل ۵ الف). همچنین توجه به نتایج تجزیه شیمیایی نمونه‌های زیرسطحی، مقدار CAI برای واحدهای آندزیتی همراه با دگرسانی کلریتی-سرسیتی در گستره ۸۳/۲۱-۵۹/۶۳ (به طور میانگین ۶۶/۶۴)، در توده نفوذی با دگرسانی کلریتی-سرسیتی در گستره ۶۶/۴۳-۵۴/۲۷ (به طور میانگین ۶۰/۶۵)، توده نفوذی با دگرسانی پروپیلیتی در بازه ۸۰/۰۱-۵۶/۰۶ (به طور میانگین ۶۲/۲۶)، در سنگ آندزیت پورفیری با دگرسانی ضعیف پروپیلیتی در گستره ۵۹/۴۱-۴۷/۲۸ (به طور میانگین ۵۴/۵۴) و در توده نفوذی با دگرسانی فیلیک در گستره ۵۹/۸۱-۵۱/۰۰ (به طور میانگین ۵۵/۲۵) هستند. نمودار تغییرات CAI با افزایش عمق در پهنه‌های دگرسانی گستره معدنی تازه‌کند در شکل ۵ ب ارائه شده است.

شاخص شیمیایی دگرسانی: این شاخص بر اساس رابطه $CAI=100 \times Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O)$ شدت دگرسانی را اندازه‌گیری می‌نماید. مقدار CAI برای کانی‌های اولیه و غیر دگرسان اغلب ۵۰ و کمتر از آن است. با پیشروی هوازدگی سنگ، کانی‌های اولیه از بین رفته و کانی‌های ثانویه تولید می‌شوند، در نتیجه مقدار CAI افزایش می‌یابد [۱۷].

مقدار CAI تابعی از مقادیر اکسیدهای CaO ، Al_2O_3 ، Na_2O و K_2O است و مقادیر Al_2O_3 و CaO نقش مهمی در کانی‌شناسی نمونه‌های این منطقه دارند. بررسی تغییرات جرم اکسیدهای نام برده نسبت به CAI (شکل ۴) نشان می‌دهد که با افزایش جرم Al_2O_3 ، CAI نیز با شیب آرام و مثبت افزایش یافته است که با حضور کانی‌های آلومینوسیلیکاتی چون ایلیت و مونت‌موریلونیت در پهنه‌های دگرسانی همخوانی دارد. تغییر جرم CaO و K_2O نسبت به CAI روند خطی بسیار خوب و منطقی با شیب منفی نشان می‌دهد که به دلیل خروج Ca و K طی پیشرفت فرآیند دگرسانی است. تغییر Na_2O نسبت به CAI روند خطی با شیب بسیار کم و منفی را نشان می‌دهد که بیانگر اثر بسیار کم Na بر CAI است. با توجه به نتایج تجزیه شیمیایی نمونه‌های سطحی، مقادیر میانگین CAI برای نمونه -



شکل ۴ نمودار دو متغیره تغییرات اکسیدهای الف (Al_2O_3 ، ب) CaO ، پ) K_2O و ت) Na_2O نسبت به CAI .



شکل ۵ الف) میانگین CIA در پهنه‌های دگرسانی نمونه‌های سطحی، ب) روند تغییرات CIA با افزایش عمق در پهنه‌های دگرسانی زیر سطحی گستره معدنی تازه‌کند.

عناصر نمونه سنگ سالم/عناصر نمونه‌های سنگ $E.F. = [1 - I] \times 100$ (دگرسان) (۱)

برای محاسبه عامل غنی‌شدگی از نتایج تجزیه ۵۷ نمونه‌ی توده نفوذی سطحی و زیرسطحی با دگرسانی کلریت-سرسیت،

بررسی زمین‌شیمیایی و محاسبه عامل غنی‌شدگی در پهنه‌های دگرسانی برای بررسی رفتار عناصر و اکسیدها طی فرآیند دگرسانی، عامل غنی‌شدگی (E.F.) بر پایه رابطه زیر برای نمونه‌های گستره تازه‌کند محاسبه شد [۱۸]:

است. همچنین تهی‌شدگی Fe_2O_3 در پهنه دگرسانی فیلیک می‌تواند در ارتباط با اکسایش پیریت‌های توده نفوذی و تولید اسید سولفوریک و سولفات فروی محلول باشد که سبب خروج Fe_2O_3 از سامانه شده است [۲۳]. تهی‌شدگی TiO_2 نیز می‌تواند دلیلی بر ماهیت درون‌زاد سیال‌های دگرسان کننده باشد [۲۴]. Fe_2O_3 در پهنه دگرسانی کلریتی-سرسیستی و پروپیلیتی به دلیل حضور کانی‌های اسپکیولاریت، هماتیت و مگنتیت غنی‌شدگی نشان می‌دهد. افزایش جرم MnO در دگرسانی پروپیلیتی و کلریتی-سرسیستی می‌تواند دلیلی بر تبدیل Mn^{2+} به Mn^{4+} و تثبیت این عنصر به صورت اکسید و هیدرواکسیدهای غیرقابل حل در این سامانه باشد [۲۵]. افزون بر آن، تخریب کانی‌های فرومنیزین طی دگرسانی‌های آرژیلیک و سیلیسی شدن شرایط لازم برای خروج بخشی Mn از سامانه را فراهم نموده است [۲۳، ۲۶]. خروج Na_2O ، K_2O و CaO از سامانه نشانگر دگرسانی فلدسپارها به ویژه پلاژیوکلاز و آزاد شدن بخشی از این عناصر به درون محلول‌های دگرسان کننده است. نهشته شدن کانی‌های کربناتی و کلسیت به صورت رگچه‌ای در برخی از نمونه‌های دگرسانی کلریتی-سرسیستی-کربناتی و پروپیلیتی با سنگ میزبان آندزیتی می‌تواند دلیلی بر افزایش جرم CaO باشد. Na_2O در پهنه دگرسانی‌های پروپیلیتی و فیلیک غنی‌شدگی نشان می‌دهد که دلیل آن شستشوی به نسبت کم سدیم و وارد شدن آن در کانی‌های سدیم‌دار چون آلپیت و تا حدی مونتموریلونیت است [۲۷]. K_2O در دگرسانی‌های آرژیلیک و کلریتی-سرسیستی با سنگ میزبان توده نفوذی غنی‌شدگی نشان می‌دهد و به نظر می‌رسد که پتاسیم ناشی از هوازدگی فلدسپارهای پتاسیم درون کانی-هایی چون ایلپیت، مونتموریلونیت و سرسیست تثبیت شده است. K_2O در دگرسانی‌های سیلیسی و کلریتی-سرسیستی با سنگ میزبان آندزیتی تهی‌شدگی نشان می‌دهد که می‌تواند به دلیل دگرسانی فلدسپارهای پتاسیم باشد. غنی‌شدگی MgO در دگرسانی‌های کلریتی-سرسیستی و پروپیلیتی می‌تواند به دلیل تثبیت منیزیم در کانی کلریت و کلینوکلر باشد (شکل ۶). SO_3 در همه پهنه‌های دگرسانی نمونه‌های توده نفوذی به ویژه دگرسانی فیلیک غنی‌شدگی نشان می‌دهد که به دلیل حضور کانی‌های گوگرددار چون سولفیدها (پیریت) و سولفات‌ها (سنگ گچ و انیدریت) است.

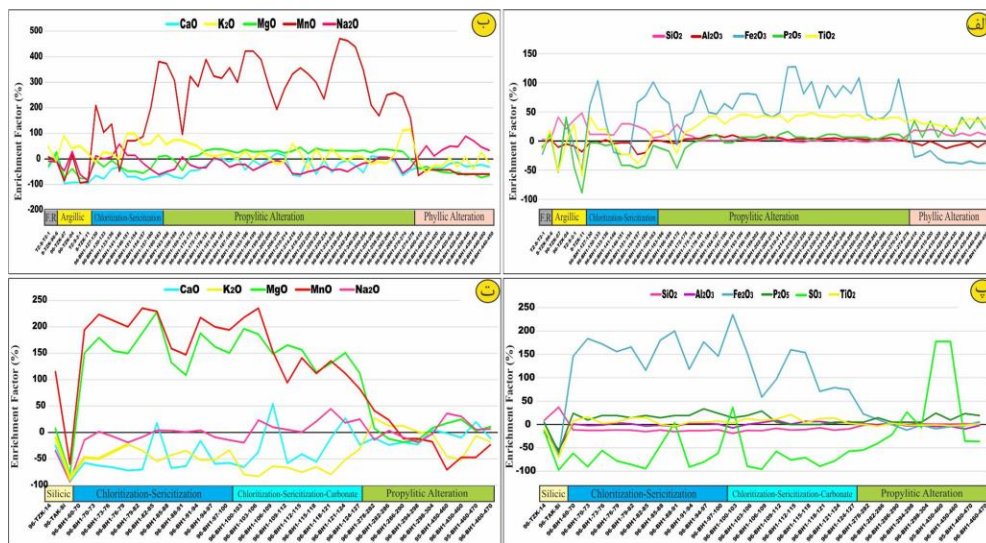
بررسی تغییرات عناصر سنگ دوست درشت یون: Sr به دلیل تخریب پلاژیوکلازها و آزاد شدن آن به سیال گرمابی در همه پهنه‌های دگرسانی تهی‌شدگی نشان می‌دهد [۲۸]. کاهش جرم

پروپیلیتی، فیلیک و آرژیلی و دو نمونه به نسبت سالم (با نشانه اختصاری F.R) و ۳۱ نمونه از سنگ‌های آندزیتی سطحی و زیرسطحی با دگرسانی کلریت-سرسیست، کربناتی، پروپیلیتی و سیلیسی استفاده شد. سپس عامل غنی‌شدگی برای آنها بر اساس یک نمونه سنگ مادر دیوریتی و یک نمونه سنگ آندزیتی تقریباً سالم انتخاب شده بر پایه بررسی‌های سنگ-نگاری و شاخص‌های دگرسانی، محاسبه شد. نتایج به دست آمده اطلاعات با ارزشی از شرایط فیزیکوشیمیایی و تغییرات کانیایی طی گسترش رخداد دگرسانی در گستره معدنی تازه-کند ارائه می‌دهد.

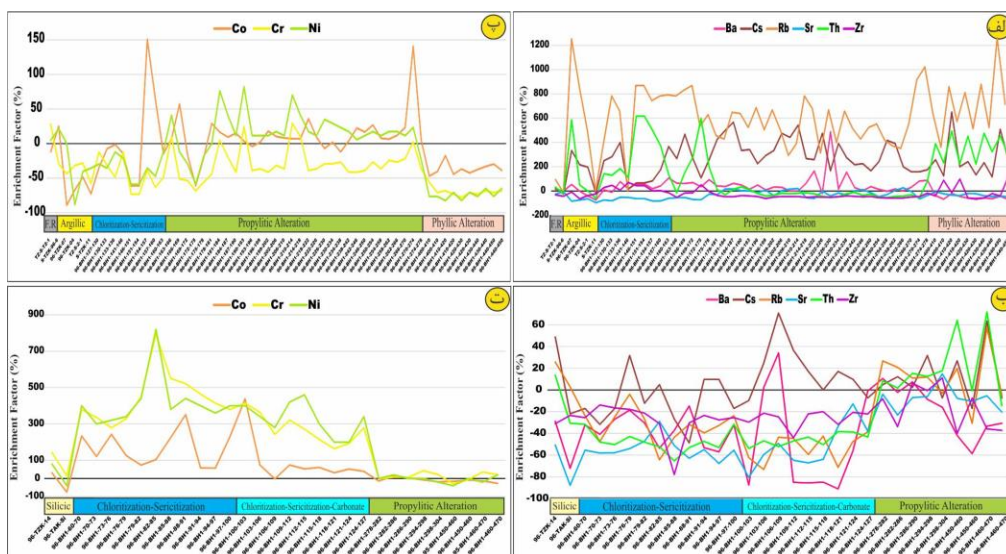
عناصر اصلی و فرعی: بیشترین مقادیر غنی‌شدگی در بین اکسید عناصر اصلی به ترتیب مربوط به MgO ، MnO ، Fe_2O_3 و SO_3 است (شکل ۶). SiO_2 در پهنه دگرسانی سیلیسی با سنگ میزبان آندزیتی و دگرسانی آرژیلیک، کلریتی-سرسیستی و فیلیک با سنگ میزبان توده نفوذی غنی‌شدگی نشان می‌دهد و در پهنه‌های دگرسانی کلریتی-سرسیستی و پروپیلیتی با سنگ میزبان آندزیتی و دگرسانی پروپیلیتی با سنگ میزبان توده نفوذی تهی‌شده است. در واقع، میزان غنی‌شدگی از پهنه سیلیسی به سمت پهنه پروپیلیتی کاهش می‌یابد. کاهش جرم SiO_2 گویای کائولینیتی شدن فلدسپارهای سنگ‌های آندزیتی و توده نفوذی و آزاد شدن بخشی از سیلیس به درون محلول-های دگرسان کننده است. طی فرآیند دگرسانی، Al_2O_3 و P_2O_5 رفتار دوگانه افزایشی و کاهش‌ی نشان می‌دهند، که می‌تواند با عواملی چون pH پایین سیال‌های دگرسان کننده، نسبت بالای سیال به سنگ، تغییر در شدت دگرسانی و فعالیت بالای یون‌های کمپلکس‌ساز در سیال در ارتباط باشد [۱۹-۲۱]. Al_2O_3 در پهنه سیلیسی بیشترین و در پهنه آرژیلیک کمی تهی‌شدگی نشان می‌دهد که می‌تواند به دلیل ماهیت اسیدی شدید ($pH < 2$) سیال گرمابی در پهنه سیلیسی باشد [۲۲، ۲۳]. P_2O_5 در پهنه دگرسانی کلریتی-سرسیستی و پروپیلیتی غنی‌شدگی و در سایر پهنه‌های دگرسانی تهی‌شدگی نشان می‌دهد. تهی‌شدگی P_2O_5 به دلیل تخریب کانی‌های فسفاتی (چون آپاتیت) و غنی‌شدگی آن به دلیل وجود کانی-های ثانویه فسفاتی در این پهنه‌هاست. TiO_2 تقریباً از روند Fe_2O_3 پیروی می‌کند، اما مقدار غنی‌شدگی آن نسبت به آهن کمتر بوده و Fe_2O_3 در پهنه دگرسانی‌های فیلیک، آرژیلیک و سیلیسی و TiO_2 در پهنه آرژیلیک و سیلیسی تهی شده است که نشانگر دگرسانی کانی‌های فرومنیزین چون بیوتیت و هورنبلند و آزاد شدن آهن و تیتان و خروج آنها از محیط

حال این عنصر نیز دچار تهی‌شدگی و غنی‌شدگی شده است که می‌تواند ناشی از اسیدیته بالای سیال‌های مسئول دگرسانی، نسبت بالای سیال به سنگ و فعالیت بالای یون‌های کمپلکس ساز در سیال باشد. دمای بالا و شرایط اسیدی باعث تحرک Zr و دمای پایین و شرایط قلیایی سبب تثبیت آن می‌شود [۳۲، ۳۳]. در نمونه‌های مورد بررسی، روند Zr در همه پهنه - های دگرسانی تهی‌شدگی نشان می‌دهد که می‌تواند به دلیل دمای بالا و شرایط اسیدی سیال دگرسان کننده باشد (شکل - های ۷ الف و ب).

Sr نشانگر همپوشی محلول‌های دگرسان کننده درونزاد با محلول‌های برونزاد است. Ba، Rb و Cs در پهنه‌های دگرسانی با سنگ میزبان توده نفوذی به دلیل تثبیت و تمرکز در کانی - های رسی غنی‌شدگی [۲۷، ۲۹] و در پهنه دگرسانی‌های کلریتی - سرپستی و سیلیسی با سنگ میزبان آندزیتی به دلیل تخریب فلدسپارها تهی‌شدگی نشان می‌دهد. تهی‌شدگی Rb به دلیل تخریب فلدسپارها به ویژه شکستن فلدسپارهای پتاسیم - دار سنگ مادر طی دگرسانی است [۳۰]. اغلب Th طی گسترش فرآیندهای دگرسانی بی‌تحرک می‌ماند [۳۱]، با این



شکل ۶ روند تغییرات عامل غنی‌شدگی (E.F)، تهی‌شدگی و غنی‌شدگی اکسید عناصر اصلی نمونه‌های زیرسطحی و سطحی الف و ب) توده نفوذی (سنگ سالم = F.R) و پ و ت) سنگ‌های آندزیتی در پهنه‌های دگرسانی مختلف.



شکل ۷ روند تغییرات عامل غنی‌شدگی (E.F)، تهی‌شدگی و غنی‌شدگی عناصر سنگ دوست درشت یون در نمونه‌های زیرسطحی و سطحی الف) توده نفوذی (سنگ سالم = F.R) و ب) سنگ‌های آندزیتی و عناصر واسط با شدت میدان بالا در نمونه‌های زیرسطحی و سطحی پ) توده نفوذی و ت) سنگ‌های آندزیتی در پهنه‌های دگرسانی مختلف.

دگرسان کننده است [۲۴]. غنی‌شدگی Nb و Ta می‌تواند به دلیل تثبیت آن‌ها توسط کانی‌های رسی باشد [۳۸]. V، Ta و Y اغلب طی گسترش فرآیندهای دگرسانی بی‌تحرك هستند [۳۱]، در حالیکه در سنگ میزبان آندزیتی با دگرسانی کلریتی-سرسیستی-کربناتی، Ta و Y تهی‌شدگی و V غنی-شدگی، در دگرسانی پروپیلیتی Ta غنی‌شدگی و V و Y روند بدون تغییر و در دگرسانی سیلیسی، هر سه عنصر تهی‌شدگی نشان می‌دهند. در سنگ میزبان توده نفوذی، Y در همه دگرسانی‌ها غنی‌شدگی نشان می‌دهد و در دگرسانی‌های آرژلیک، کلریتی-سرسیستی و فیلیک، V تهی‌شدگی و Ta غنی‌شدگی، در دگرسانی پروپیلیتی V غنی‌شدگی و Ta تهی-شدگی نشان می‌دهد. به نظر می‌رسد که این رفتارهای غیرعادی دوگانه افزایش و کاهش ناشی از اسیدیتته بالای سیال‌های مسئول دگرسانی، نسبت بالای سیال به سنگ و فعالیت بالای یون‌های کمپلکس‌ساز در سیال باشد [۲۱]. غنی‌شدگی V به دلیل تمرکز و تثبیت آن در کانی‌های چون آاناتاز صورت می‌گیرد [۳۹] (شکل‌های ۸ پ و ت).

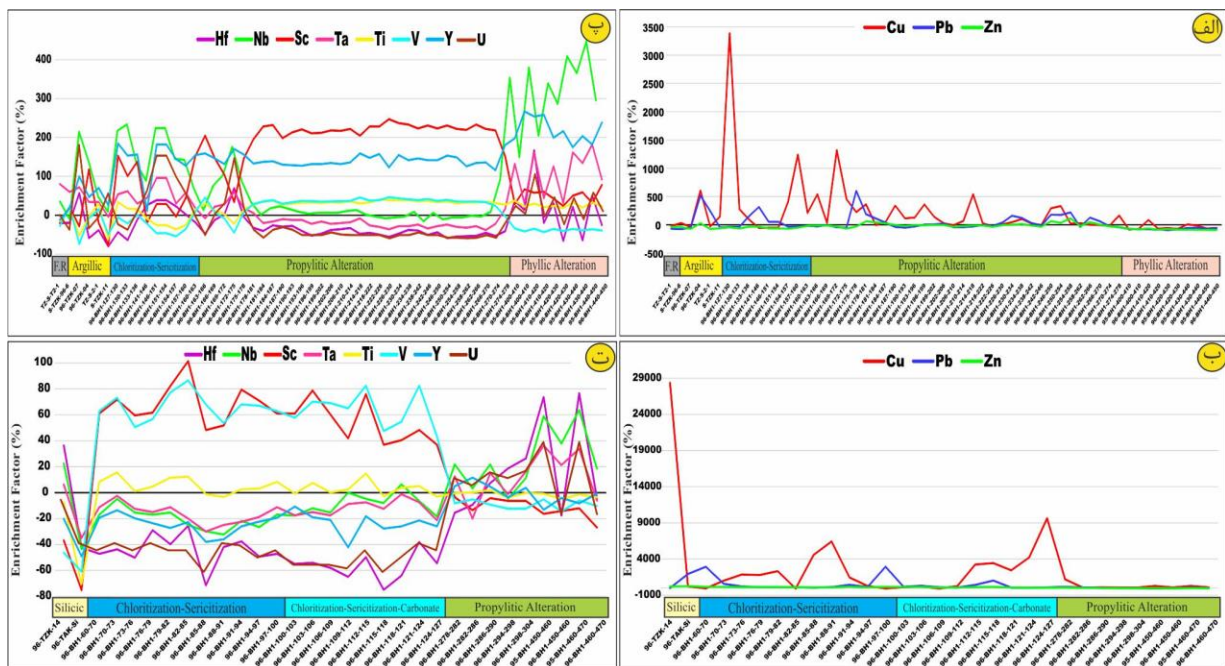
U از عناصر با شدت میدان پایین محسوب می‌شود [۱۹] و خروج نسبی آن از سامانه دگرسانی، طبیعت اکسایشی سیال‌های دگرسان کننده را نشان می‌دهد که با حضور اسپیکولاریت در پهنه کلریتی-سرسیستی-کربناتی در گستره معدنی تازه‌کند همخوانی دارد (شکل‌های ۸ پ و ت).

بررسی تغییرات عناصر خاکی نادر: در پهنه‌های دگرسانی، این عناصر رفتار متفاوت دارند و بود و نبود آنها با pH، پتانسیل اکسایش-کاهش (Eh) و غلظت کمپلکس‌های در دسترس و نسبت آب به سنگ (W/R) کنترل می‌شود، به طوری که در شرایط اسیدی و نسبت بالای آب به سنگ و در حضور لیگاندهای کمپلکس‌ساز چون SO_4^{2-} ، PO_4^{3-} ، CO_3^{2-} و Cl^- به حرکت در می‌آیند [۴۰، ۴۱]. بررسی عناصر خاکی نادر در گستره تازه‌کند نشان می‌دهد که LREEها با سنگ میزبان توده نفوذی در همه دگرسانی‌ها غنی‌شده‌اند در حالیکه با دگرسانی پروپیلیتی غنی‌شدگی کمتری دارند. از بین LREEها Eu کمترین غنی‌شدگی را دارد و در پهنه دگرسانی‌های آرژلیک و کلریتی-سرسیستی با تهی‌شدگی همراه است. LREEها با سنگ میزبان آندزیتی در دگرسانی‌های سیلیسی و پروپیلیتی غنی‌شدگی و در پهنه کانه‌زایی کلریتی-سرسیستی-کربناتی تهی‌شدگی نشان می‌دهند (شکل‌های ۹ الف و ب).

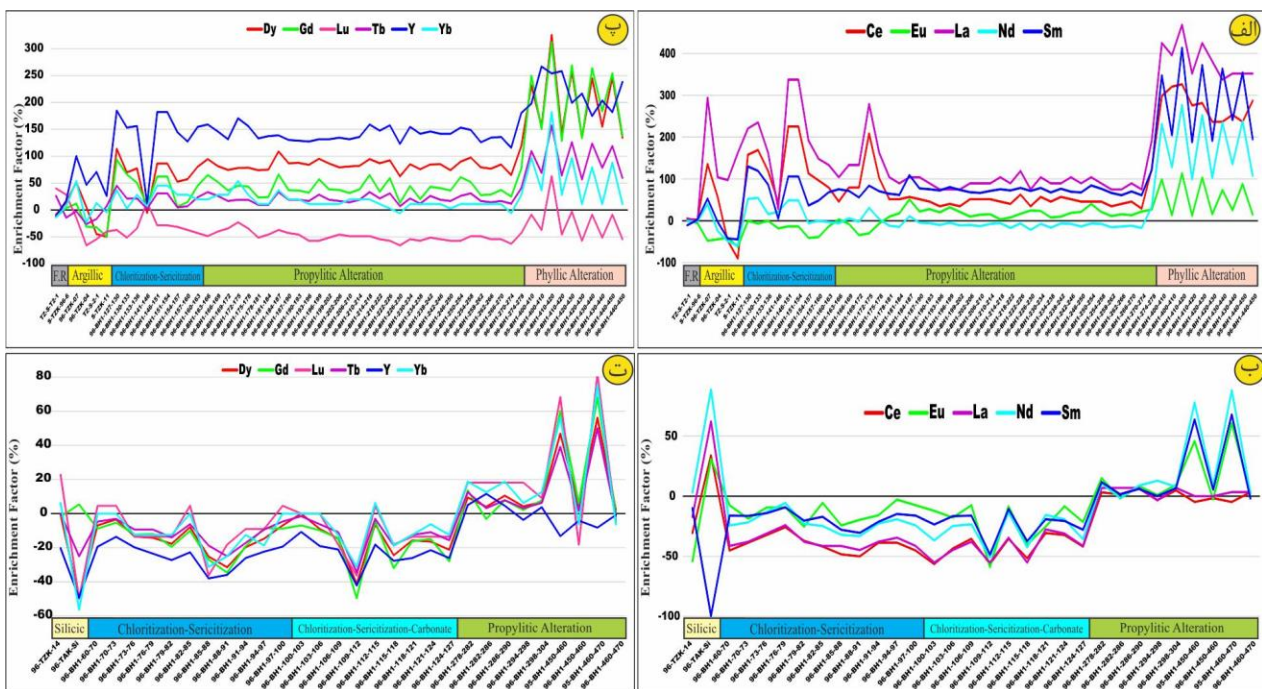
بررسی تغییرات عناصر واسط با شدت میدان بالا: حضور عناصر Cr، Ni و Co در سنگ‌های دگرسان شده به شدت به pH محیط وابسته است. pH پایین [۳۴] سبب تخریب کانی‌های فرومنیزین طی گسترش فرآیند دگرسانی شده و شرایط لازم برای شستشوی بخشی و تهی‌شدگی این عناصر را فراهم می‌نماید [۲۳]. همچنین افزایش جرم این عناصر با ورود سیال‌های دگرسان کننده به سامانه رخ می‌دهد. Cr، Co و Ni در همه پهنه‌های دگرسانی با سنگ میزبان توده نفوذی و پهنه سیلیسی تهی‌شدگی، Co در پهنه پروپیلیتی غنی‌شدگی و Cr، Co و Ni در پهنه کلریتی-سرسیستی-کربناتی با سنگ میزبان آندزیتی همراه با کانه‌زایی غنی‌شدگی نشان می‌دهند (شکل-های ۷ پ و ت). عناصری چون Co و Ni در سولفیدها جانشین می‌شوند و نسبت Co/Ni شرایط تشکیل کانی‌ها را بیان می‌کند. مقدار Co و Ni و نسبت Co/Ni آن‌ها نیز در نمونه‌های دگرسان شده برای تعیین چگونگی تشکیل کانسارها می‌تواند استفاده شود [۳۵، ۳۶]. از نظر زایشی، نسبت Co/Ni در کانسارهای با خاستگاه آتشفشانی، رسوبی و گرمایی به ترتیب بیش از ۱۰-۵، کمتر از یک و کمتر از ۵ است [۳۵]. این نسبت به طور میانگین برای نمونه‌های سطحی، نمونه‌های سنگ آندزیتی زیرسطحی و نمونه‌های توده نفوذی زیرسطحی مورد بررسی به ترتیب برابر با ۱،۲۸، ۲،۲۴ و ۲،۰۶ ppm بوده که نشانگر خاستگاه گرمایی گستره معدنی تازه‌کند است.

افزایش جرم عناصر کانی‌ساز Cu، Pb و Zn در سامانه دگرسانی مورد بررسی به نظر می‌رسد که این افزایش جرم به دلیل ورود آن‌ها توسط سیال‌های دگرسان کننده به سامانه رخ داده باشد که می‌تواند برآمده از محلولی با خاستگاه ماگمایی و یا فروشست از سنگ‌های پیرامون باشد. غنی‌شدگی بسیار بالای مس، گاهی سرب و به‌ندرت روی به دلیل حضور کانی‌های سولفیدی (کالکوپیریت، کوولیت، کالکوسیت، بورنیت و گالن) و کانی‌های اکسیدی (مالاکیت و آزوریت) است. غنی‌شدگی روی نیز می‌تواند به دلیل نقش کانی‌های رسی در تثبیت و تمرکز آن باشد [۳۷] (شکل‌های ۸ الف و ب).

بررسی تغییرات عناصر با شدت میدان بالا: روند Hf در همه پهنه‌های دگرسانی تهی‌شدگی نشان می‌دهد. Nb در دگرسانی‌های کلریتی-سرسیستی و فیلیک با سنگ میزبان توده نفوذی غنی-شدگی و در سایر دگرسانی‌ها تهی‌شدگی نشان می‌دهد. شستشوی Nb نیز به نوعی بیانگر اسیدیتته بالای سیال‌های



شکل ۸ روند تغییرات عامل غنی‌شدگی (E.F)، تهی‌شدگی و غنی‌شدگی عناصر کانی‌ساز Cu, Pb و Zn در نمونه‌های زیرسطحی و سطحی (الف) توده نفوذی (سنگ سالم=F.R) و (ب) سنگ‌های آندزیتی و عناصر با شدت میدان بالا به همراه U در نمونه‌های زیرسطحی و سطحی (پ) توده نفوذی و (ت) سنگ‌های آندزیتی در پهنه‌های دگرسانی مختلف.



شکل ۹ روند تغییرات عامل غنی‌شدگی (E.F)، تهی‌شدگی و غنی‌شدگی LREEها در نمونه‌های زیرسطحی و سطحی (الف) توده نفوذی (سنگ سالم=F.R) و (ب) سنگ‌های آندزیتی و HREEها در نمونه‌های زیرسطحی و سطحی (پ) توده نفوذی و (ت) سنگ‌های آندزیتی در پهنه‌های دگرسانی مختلف.

به ترتیب برابر با $۰/۲۳$ ، $۰/۱۳$ ، $۰/۰۷$ ، $۰/۰۶۵$ و $۰/۰۲۸$ بوده، که نشانگر مقادیر پایین عناصر خاکی نادر در توده نفوذی هستند. Ce و Eu در این نمونه‌ها بی‌هنجاری مثبت نشان داده‌اند. توزیع عناصر خاکی نادر در سنگ آندزیتی سالم نیز دارای شیب منفی کم از LREE به سمت HREE است (شکل ۱۰ الف). به طور میانگین، مجموع LREE ها، HREE ها و نسبت - های Hf/Sm ، Nb/La و Th/La به ترتیب برابر با $۰/۳۷$ ، $۰/۵۳$ ، $۰/۴۳$ و $۰/۲۱$ هستند که نسبت به توده نفوذی مقدار عناصر خاکی نادر بالایی دارند. Ce بی‌هنجاری مثبت و Eu بی‌هنجاری منفی نشان می‌دهد. در نمودار عنکبوتی عناصر کمیاب بهنجار شده نسبت به گوشته اولیه [۴۵]، الگوی جدایش یافته‌ای وجود دارد، به طوری که LREE ها و LILE ها نسبت به HREE ها غنی‌شدگی مشخصی را نشان می‌دهند و در کل از Cs تا Lu یک روند کاهشی دیده می‌شود. براساس این نمودار، در نمونه‌های مربوط به توده نفوذی عناصر Sr، Pb، U و Ba بی‌هنجاری مثبت و Rb، Nb، Y و Th بی‌هنجاری منفی نشان می‌دهند. غنی‌شدگی Sr می‌تواند در ارتباط با پلاژیوکلازهای سالم و بدون دگرسانی باشد. این در حالی است که در سنگ آندزیتی U، Pb، Ta و Rb بی‌هنجاری مثبت و Th، Ti و Nb بی‌هنجاری منفی نشان می‌دهند (شکل‌های ۱۰ الف و ب).

توزیع عناصر خاکی نادر در دگرسانی آرژیلیک

الگوی کلی توزیع REE ها بهنجار شده نسبت به کندریت [۴۴] در سنگ میزبان توده نفوذی با دگرسانی آرژیلیک یک شیب منفی مشخص از LREE ها به سمت HREE ها را نشان می‌دهد که نشانگر جدایش و غنی‌شدگی LREE ها نسبت به HREE ها طی فرآیند دگرسانی آرژیلی است. به طور میانگین، مجموع LREE ها، HREE ها و نسبت‌های Hf/Sm ، Nb/La و Th/La به ترتیب برابر با $۰/۵۱$ ، $۰/۱۱$ ، $۰/۸۷$ ، $۰/۴۷$ و $۰/۲۲$ هستند. تهی‌شدگی بیشتر REE ها به ویژه در ۳ نمونه از دگرسانی آرژیلیک نسبت به سنگ اولیه دیده می‌شود. براساس نتایج تجزیه کانی‌شناسی (XRD)، این نمونه‌ها دارای کانی‌های آلونیت، دیکیت، مونتموریلونیت، آلبیت، کوارتز و مسکویت بوده که فازهای کانیاپی رایج در دگرسانی آرژیلیک پیشرفته هستند که در اثر واکنش سیال‌های به شدت اسیدی، شستشوی کامل عناصر قلیایی و تخریب کامل فلدسپارها و فازهای سیلیکاتی مافیک تشکیل می‌شوند [۲].

HREE ها روندی مانند LREE ها دارند و در توده نفوذی در همه دگرسانی‌ها غنی‌شدگی نشان می‌دهند، به جز Lu که با کاهش جرم همراه است. HREE ها در سنگ میزبان آندزیتی با دگرسانی‌های سیلیسی و پروپیلیتی غنی‌شدگی دارند و در پهنه کلریتی-سریسیتی-کربناتی با تهی‌شدگی همراه هستند (شکل - های ۹ پ و ت). تهی‌شدگی و خروج LREE ها و HREE ها نشانگر نقش مهم سیال‌های درونزاد در گسترش و تکامل دگرسانی‌ها و نقش فعالیت بالای یون‌های کمپلکس‌ساز در سیال‌های دگرسان کننده است، که شرایط مناسب برای جذب و رویش لانتانیدها فراهم نشده است [۲۱]. غنی‌شدگی آن‌ها نیز بیانگر حضور کانی‌هایی چون کائولینیت، مونت‌موریلونیت و ایلیت برای جذب و رویش لانتانیدها بوده که نقش آن‌ها در تثبیت لانتانیدها به ویژه LREE ها به اثبات رسیده است [۴۲].

بررسی عناصر خاکی نادر در گستره معدنی تازه‌کند

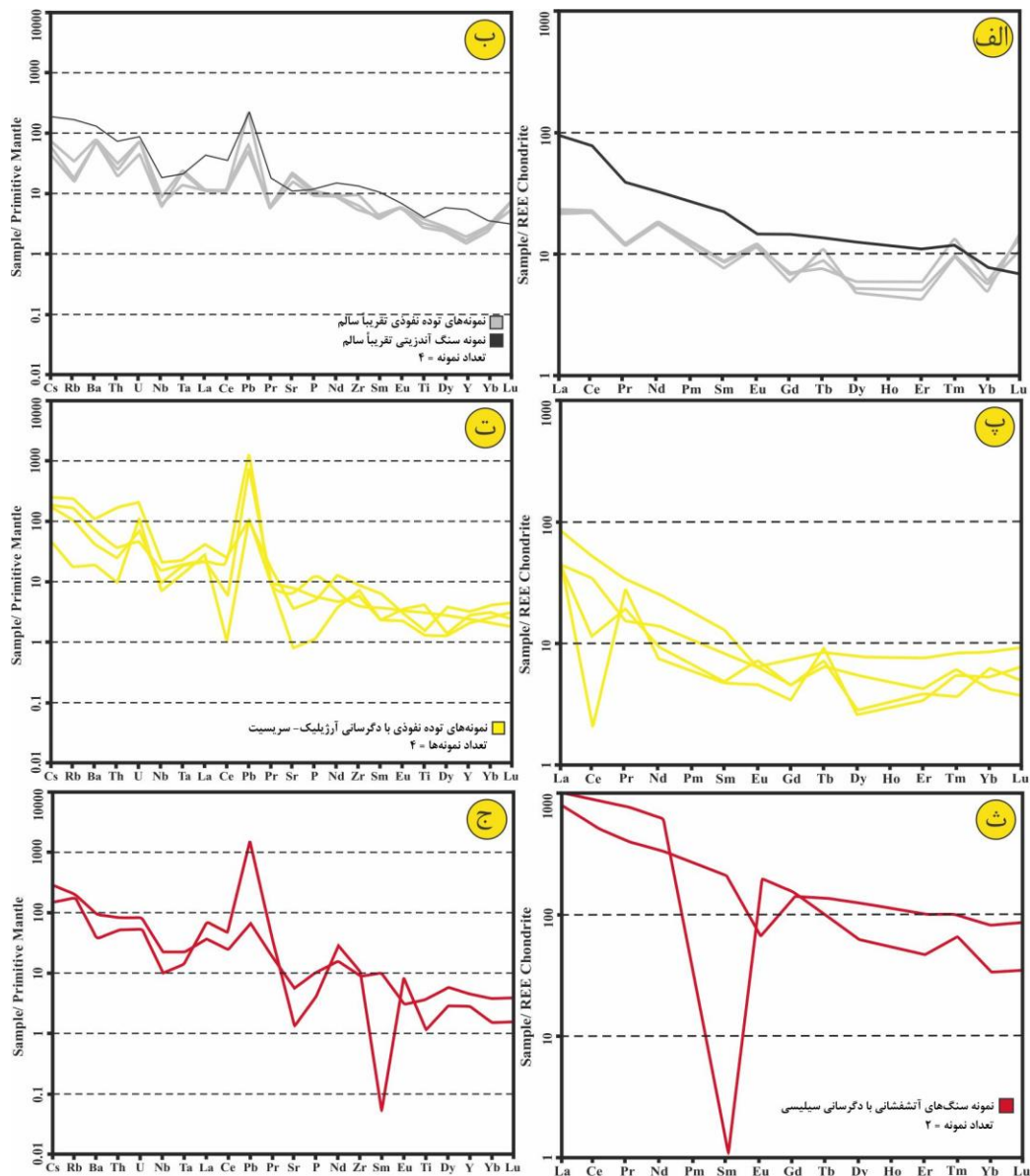
بررسی تمرکز و چگونگی توزیع REE ها در ۹۰ نمونه سنگ میزبان آندزیتی، توده نفوذی و رگه‌های دربردارنده کانه‌سازی سولفیدی \pm اکسیدی در گستره معدنی تازه‌کند (جدول ۳) نشان می‌دهد که تمرکز عناصر خاکی نادر ($\sum REE$) در همه نمونه‌ها به نسبت بالا بوده و مقادیر آن‌ها از $۲۲۶/۷۸$ تا $۴۲/۲۳$ ppm در تغییر است. تغییرات LREE ها طی دگرسانی روند افزایشی نشان می‌دهند و مقادیر آن‌ها در گستره ppm - ۱۷۷-۲۹ در تغییر است و مقادیر HREE نشان می‌دهد که این عناصر به طور کلی طی فرآیند دگرسانی در منطقه، نسبت به LREE ها کاهش یافته است و مقادیر آن‌ها در گستره ppm - ۱۲/۵ - ۴۸/۸ قرار دارد. نسبت LREE ها به HREE ها حدود ppm - ۱/۷۵ - ۸/۵۲ است، که بیانگر غنی‌شدگی LREE ها است. سیال‌های گرمابی غنی از Cl دارای ویژگی‌هایی چون غنی - شدگی از LREE ها و مقادیر کمتر از یک برای Hf/Sm ، Nb/La و Th/La هستند. سیال‌های غنی از F نیز از LREE ها و HFSE ها غنی بوده و نسبت‌های Hf/Sm ، Nb/La و Th/La آن‌ها بیشتر از یک هستند [۴۳].

توزیع عناصر خاکی نادر در نمونه‌های توده نفوذی و آندزیت به نسبت سالم

الگوی توزیع عناصر خاکی نادر بهنجار شده نسبت به کندریت [۴۴] در توده نفوذی به نسبت سالم دارای شیب منفی کم از LREE ها به سمت HREE ها است. به طور میانگین، مجموع LREE ها، HREE ها و نسبت‌های Hf/Sm ، Nb/La و Th/La

جدول ۳ نتایج محاسبات انجام شده برای عناصر خاکی نادر و کمیاب بر اساس داده‌های تجزیه شیمیایی توده‌های نفوذی و واحدهای آتشفشانی گستره معدنی تازه کند به روش ICP-MS بر حسب ppm، که ۹ نمونه اول سطحی و ۸۱ نمونه زیر سطحی همراه با عمق مشخص شده‌اند.

Table with 17 columns: نمونه, LREE, HREE, LREE, ΣREE, Eu/Eu*, Ce/Ce*, Pr/Pr*, (La/Sm)n, Sm/Yb, La/Sm, (La/Yb)n, (Gd/Yb)n, Th/La, Nb/La, Hf/Sm, Co/Ni. It lists concentrations for various elements across 100 different sample locations (e.g., S-TZ-12-1, S-TZK-06, etc.).



شکل ۱۰ الف) الگوی توزیع عناصر خاکی نادر نمونه‌های سطحی تقریباً سالم توده نفوذی و سنگ آندزیتی بهنجار شده نسبت به کندریت [۴۴]، ب) عناصر کمیاب بهنجار شده نسبت به گوشته اولیه [۴۵]، پ) عناصر خاکی نادر نمونه‌های سطحی در پهنه دگرسانی آرژلیک، بهنجار شده نسبت به کندریت [۴۴]، ت) عناصر کمیاب بهنجار شده نسبت به گوشته اولیه [۴۵]، ث) عناصر خاکی نادر نمونه‌های سطحی در پهنه دگرسانی و کانه‌زایی سیلیسی بهنجار شده نسبت به کندریت [۴۴] و ج) عناصر کمیاب بهنجار شده نسبت به گوشته اولیه [۴۵].

می‌دهند و در کل از Cs تا Lu یک روند کاهشی دیده می‌شود. براساس این نمودار، عناصر Pb، Rb، Ba، Zr و U دارای بی‌هنجاری مثبت هستند و افزایش Rb در ارتباط با تشکیل کانی‌های رسی و سریسیت است. Sr، Y، Ce، Ti، Ta و Nb دارای بی‌هنجاری منفی هستند، که تپه‌شدگی شدید Sr در ارتباط با دگرسانی و تخریب پلاژیوکلازهاست (شکل ۱۰ پ و ت).

در واقع، بیشترین تپه‌شدگی عناصر خاکی نادر در پهنه دگرسانی آرژلیک پیشرفته دیده می‌شود که می‌تواند به علت حضور همبافت‌های کلریدی، شرایط اسیدی و نسبت بالای آب به سنگ باشد [۲۰]. عناصر Ce و Eu در این پهنه هر دو روند بی‌هنجاری منفی و مثبت را نشان می‌دهند. در نمودار عنکبوتی عناصر کمیاب بهنجار شده نسبت به گوشته اولیه [۴۵]، الگوی جدایش یافته‌ای دیده می‌شود، به طوری که LREEها و HILE نسبت به HREEها غنی‌شدگی مشخصی را نشان

توزیع عناصر خاکی نادر در دگرسانی سیلیسی

الگوی کلی توزیع REE ها به‌هنگار شده نسبت به کندریت [۴۴] در سنگ میزبان آندزیتی دگرسان شده سیلیسی در بردارنده کانی‌سازی یک شیب منفی مشخص از LREE ها به سمت HREE ها را نشان می‌دهد که نشانگر جدایش و غنی‌شدگی LREE ها نسبت به HREE ها طی فرآیند دگرسانی است. به طور میانگین، مجموع LREE ها، HREE ها و نسبت های Hf/Sm، Nb/La و Th/La به ترتیب برابر با ۱۳۶/۵۶، ۲۶/۴۴، ۳۳/۶۵، ۰/۳۹ و ۰/۱۹ هستند. در نمودار عنکبوتی مربوط به نمونه‌های دگرسانی سیلیسی، تغییرات عناصر خاکی نادر از روند مربوط به ترکیب سنگ اولیه توده نفوذی پیروی نمی‌کند بلکه تابع روند سنگ‌های آندزیتی منطقه است و غنی‌شدگی بیشتر REE ها (بجز Sm) دیده می‌شود. در این پهنه، عنصر Ce بی‌هنجاری ندارد و عنصر Eu بی‌هنجاری منفی نشان می‌دهد. در نمودار عنکبوتی عناصر کمیاب به‌هنگار شده نسبت به گوشته اولیه [۴۵]، الگوی جدایش یافته‌ای دیده می‌شود که یک روند کاهشی از Cs تا Lu را نشان می‌دهد. براساس این نمودار، عناصر U، Rb، Pb، Dy و La دارای بی‌هنجاری مثبت هستند که افزایش Pb در ارتباط با کانه‌سازی گالن و افزایش Rb در ارتباط با تشکیل کانی‌های رسی و سرسپت است. نسبت به، عناصر Sr، Sm، Zr، Nb، Ta و Ti بی‌هنجاری منفی نشان می‌دهند (شکل‌های ۱۰ ا و ج).

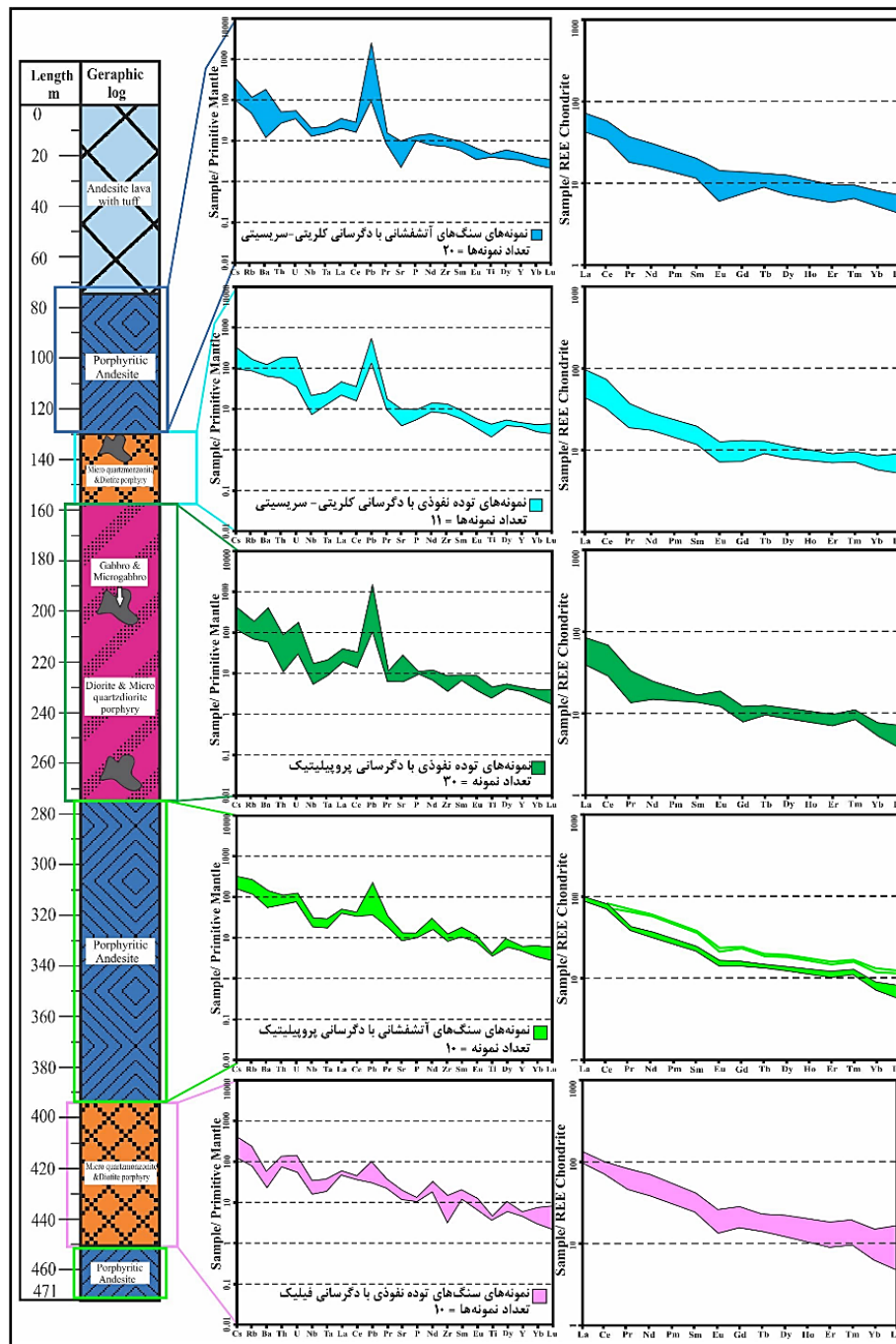
توزیع عناصر خاکی نادر در دگرسانی کلریتی - سرسپتی

الگوی کلی توزیع REE به‌هنگار شده نسبت به کندریت [۴۴] در سنگ میزبان آندزیتی و توده نفوذی دگرسان شده کلریتی - سرسپتی در بردارنده کانی‌سازی سولفیدی - اکسیدی نیز یک شیب تند منفی از LREE ها به سمت HREE ها را نشان می‌دهد که نشانگر جدایش و غنی‌شدگی LREE ها نسبت به HREE ها طی فرآیند دگرسانی است و الگوی توزیع عناصر خاکی نادر در هر دو سنگ میزبان با هم همخوانی دارند. به طور میانگین، مجموع LREE ها، HREE ها و نسبت‌های Hf/Sm، Nb/La و Th/La به ترتیب در سنگ میزبان آندزیتی برابر با ۷۵/۹۶، ۲۸/۹۲، ۰/۳۴، ۰/۶۲ و ۰/۱۸ و در سنگ میزبان توده نفوذی برابر با ۸۴/۷۶، ۲۸/۱۰، ۰/۶۵، ۰/۵۰ و ۰/۳۶ هستند. رخداد بی‌هنجاری مثبت Ce و منفی Eu در دگرسانی کلریتی - سرسپتی در هر دو سنگ میزبان برجسته است. نمودار عنکبوتی مربوط به نمونه‌های دگرسانی کلریتی -

سرسپتی از روند تغییرات سنگ آندزیتی سالم پیروی می‌کند و تهی‌شدگی کم REE ها دیده می‌شود. میزان تهی‌شدگی REE ها در این دگرسانی‌ها و فراگیر بودن دگرسانی کلریتی - سرسپتی می‌تواند بیانگر نسبت بالای آب به سنگ سیال‌های مسئول دگرسانی باشد [۲۰]. نمودار عنکبوتی عناصر کمیاب به‌هنگار شده نسبت به گوشته اولیه [۴۵]، مانند سایر نمونه‌های دگرسانی‌ها، یک الگوی جدایش یافته را نشان می‌دهد و گویای روند کاهشی از Cs تا Lu است. براساس این نمودار، عناصر Rb، Ba، Pb، U و P نسبت به سنگ اولیه دارای بی‌هنجاری مثبت و عناصر Nb، Ta، Zr، Sr و Ti دارای بی‌هنجاری منفی هستند (شکل ۱۱).

توزیع عناصر خاکی نادر در دگرسانی پروپیلیتی

الگوی کلی توزیع REE های به‌هنگار شده نسبت به کندریت [۴۴] در سنگ میزبان آندزیتی و توده نفوذی همراه با دگرسانی پروپیلیتی نیز مانند سایر دگرسانی‌ها دارای یک شیب منفی مشخص از LREE ها به سمت عناصر HREE ها بوده که نشانگر جدایش و غنی‌شدگی LREE ها نسبت به HREE ها طی فرآیند دگرسانی است. به طور میانگین، مجموع LREE ها، HREE ها و نسبت‌های Hf/Sm، Nb/La و Th/La به ترتیب در سنگ میزبان آندزیتی برابر با ۱۲۷/۵۷، ۳۸/۸۴، ۰/۵۳، ۰/۵۱ و ۰/۲۴ و در سنگ میزبان توده نفوذی برابر با ۵۸/۶۸، ۲۶/۴۰، ۰/۴۴، ۰/۳۵ و ۰/۱۴ هستند. رخداد بی‌هنجاری‌های مثبت Ce و منفی Eu با سنگ میزبان آندزیتی و بی‌هنجاری مثبت Ce و Eu با سنگ میزبان توده نفوذی دیده می‌شود. در نمودار عنکبوتی مربوط به نمونه‌های دگرسانی پروپیلیتی با سنگ میزبان آندزیتی و توده نفوذی، تغییرات عناصر تقریباً از روند مربوط به سنگ اولیه سالم خود پیروی می‌کند و غنی‌شدگی جزئی بیشتر REE ها دیده می‌شود، که می‌تواند به دلیل جذب سطحی توسط کانی‌هایی چون کلریت، اپیدوت و کانی‌های رسی باشد [۲۰]. در نمودار عنکبوتی عناصر کمیاب به‌هنگار شده نسبت به گوشته اولیه [۴۵]، الگوی جدایش یافته‌ای از LREE ها و LILE ها نسبت به HREE ها همراه با یک روند کاهشی از Cs تا Lu دیده می‌شود و براساس این نمودار، عناصر Rb، Ba، U، Th، Sr، Pb و La دارای بی‌هنجاری مثبت هستند و Nb، Ta، Ti و Zr بی‌هنجاری منفی نشان می‌دهند (شکل ۱۱).



شکل ۱۱ روند تغییرات عمقی الگوی توزیع عناصر خاکی نادر بهنجار شده نسبت به کندریت [۴۴] و عناصر کمیاب بهنجار شده نسبت به گوشته اولیه [۴۵] در پهنه‌های دگرسانی کلریتی-سریسیتی، پروپیلیتی و فیلیک در توده نفوذی و واحد آندزیت پورفیری.

توزیع عناصر خاکی نادر در دگرسانی فیلیک

الگوی کلی توزیع REE‌های بهنجار شده نسبت به کندریت [۴۴] در سنگ میزبان توده نفوذی همراه با دگرسانی فیلیک یک شیب منفی مشخص از LREE‌ها به سمت HREE‌ها را نشان می‌دهد که نشانگر جدایش و غنی‌شدگی LREE‌ها نسبت به HREE‌ها طی فرآیند دگرسانی است. به طور

میانگین، مجموع LREE‌ها، HREE‌ها و نسبت‌های Hf/Sm، Nb/La و Th/La به ترتیب ۱۴۷/۰۷، ۳۸/۷۷، ۰/۳۴، ۰/۵۳ و ۰/۲۶ هستند. همچنین رخداد بی‌هنجاری‌های مثبت Ce و منفی Eu در این دگرسانی دیده می‌شود. غنی‌شدگی بیشتر REE‌ها قابل مشاهده است که می‌تواند به علت جذب سطحی توسط کانی‌های رسی و آلبیت باشد که ضریب همبستگی

های آندزیتی با دگرسانی سیلیسی ۰٫۷۴۶، ۰٫۹۰ و ۰٫۹۸، در سنگ‌های کلریتی-سرسیستی ۰٫۷۹، ۱٫۰۷ و ۰٫۸۷ و در سنگ‌های پروپلیتی ۰٫۷۶، ۱٫۰۸ و ۰٫۸۷ بدست آمدند. همچنین میانگین بی‌هنجاری Eu/Eu^* ، Ce/Ce^* و Pr/Pr^* به ترتیب در توده نفوذی سالم ۱٫۵۶، ۱٫۳۰ و ۰٫۶۰، در توده نفوذی با دگرسانی آرزیلی ۱٫۰۵، ۰٫۶۰ و ۰٫۲۷۶، با دگرسانی کلریتی-سرسیستی ۰٫۷۹، ۱٫۰۸ و ۰٫۸۵، با دگرسانی پروپلیتی ۱٫۱۳، ۱٫۰۹ و ۰٫۷۴ و با دگرسانی فیلیک ۰٫۶۸، ۰٫۹۸ و ۰٫۹۷ هستند. فرآیندهای موثر در ته‌نشست عناصر خاکی نادر توسط محلول‌های گرمایی به عوامل مختلفی بستگی دارند. شرایط فیزیکوشیمیایی سیال گرمایی طی روند تکاملی آن‌ها دائم تغییر می‌کند. تغییر از جمله در pH ، Eh و غلظت یون‌های کربناتی، فسفاتی و فلورایدی محلول، عامل اصلی ته‌نشست کانی‌های REE در سیال‌های گرمایی محسوب می‌شوند. بر پایه نتایج زمین‌شیمی، نمونه توده نفوذی تقریباً سالم، مقدار Eu/Eu^* و Ce/Ce^* بیش از یک و بی‌هنجاری مثبت Ce و Eu را نشان می‌دهد. بی‌هنجاری مثبت Ce نشانگر محیط تشکیل با فعالیت بالای اکسیژن در زمان تبلور این توده است [۲۰]. به علت تشابه یونی Eu^{2+} با Ca^{2+} ، Eu می‌تواند بجای Ca وارد ساختار پلاژیوکلازها شده و باعث بی‌هنجاری مثبت Eu شود. از سوی دیگر، Eu در شرایط اکسیدی بی‌تحرك است و با جذب سطحی توسط اکسیدها متمرکز می‌شود [۵۱، ۵۲]. گستره تغییرات کمتر از ۱ برای نسبت Eu/Eu^* و بی‌هنجاری‌های منفی Eu و مثبت Ce برای دگرسانی‌های کلریتی-سرسیستی و پروپلیتی میزبان کانه‌زایی رگه-رگچه‌های سولفیدی-اکسیدی نشان‌دهنده محیط گرمایی اسیدی، دمای بالای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد و فعالیت بالای اکسیژن طی گسترش این دگرسانی‌ها هستند [۱۹، ۵۳] که با تشکیل کانی‌های هماتیت، اسپیکولاریت و مگنتیت با بافت مارتیتی همخوانی دارد. همچنین بی‌هنجاری منفی Eu می‌تواند در ارتباط با تخریب پلاژیوکلازها طی دگرسانی و خروج Ca و Eu از محیط باشد [۱۹]. برای کنترل این نتایج از نمودار دومتغیره Ce/Ce^* نسبت به Pr/Pr^* [۴۹] استفاده شد (شکل ۱۲). نمونه‌های دگرسانی فیلیک و دو نمونه آرزیلی در گستره بی‌هنجاری منفی Ce قرار دارند که بیانگر تهی‌شدگی Ce و بی‌هنجاری مثبت Eu و گویای شرایط احیایی و خنثی محلول‌های گرمایی هستند که با حضور سولفیدهای گرمایی، به ویژه پیریت همخوانی دارد.

مثبت و بالا با اکسیدهای SiO_2 و Na_2O نشان می‌دهند. در نمودار عنکبوتی عناصر کمیاب بهنجار شده نسبت به گوشته اولیه [۴۵]، یک الگوی جدایش یافته‌ای دیده می‌شود، که یک روند کاهشی از Cs تا Lu نشان می‌دهند. طبق این نمودار عناصر Th ، U ، Dy و Pb دارای بی‌هنجاری مثبت بود و عناصر Ba ، Ta ، Nb ، P ، Ti و Zr بی‌هنجاری منفی نشان می‌دهند (شکل ۱۱).

بر پایه یافته‌های زمین‌شیمی عناصر خاکی نادر نمونه سنگ‌های آتشفشانی و توده نفوذی گستره معدنی تازه‌کند و تحلیل نمودارهای عنکبوتی بهنجار شده نسبت به کندریت و گوشته اولیه، غنی‌شدگی عناصر سنگ دوست درشت یون (Pb)، شدت میدان بلوری بالا (Ti ، Y ، Zr ، Nb ، Dy) و $HREE$ ها وجود دارد که شاخص فعالیت ماگمایی محیط‌های فرورانشی است [۴۶]. با توجه به الگوی مشابه و هم‌روند نمودارهای عنکبوتی در سنگ‌های آذرین تازه‌کند می‌توان این امر را نشانگر نزدیکی زایشی انواع سنگ‌ها و خاستگاه مشابه آنها دانست، همچنین می‌توان محیط زمین‌ساختی و به احتمال بسیار منبع مشابه را برای آن‌ها در نظر گرفت [۴۷].

تفسیر بی‌هنجاری‌های Eu و Ce

عناصر Eu و Ce در سامانه‌های زمین‌شناسی بیش از یک حالت اکسایشی (Ce^{3+} ، Ce^{4+} ، Eu^{3+} ، Eu^{2+}) در طبیعت دارند و در الگوی بهنجار شده REEها به صورت غنی‌شدگی یا تهی‌شدگی نمایان می‌شوند [۴۸]. بنابراین تحلیل رفتار این دو عنصر نسبت به سایر REEها راهنمای خوبی برای درک تغییرات اکسایش-کاهش و pH محیط محسوب می‌شود. در این پژوهش برای اندازه‌گیری مقادیر بی‌هنجاری‌های Eu ، Ce و Pr در مناطق دربردارنده کانی‌سازی و سنگ میزبان دگرسان شده آن‌ها به ترتیب از روابط زیر استفاده شد [۴۹] که نتایج آن در جدول ۳ ارائه شده است.

$$Eu/Eu^* = Eu_N / [(Sm)_N \times (Gd)_N]^{1/2} \quad (2)$$

$$Ce/Ce^* = 2Ce_N / (La_N + Pr_N) \quad (3)$$

$$Pr/Pr^* = Pr_N / [(Ce)_N \times (Nd)_N]^{1/2} \quad (4)$$

در روابط بالا، حرف N بهنجار شدن عناصر نسبت به کندریت [۵۰] را نشان می‌دهد. بر پایه محاسبات انجام شده، میانگین بی‌هنجاری Eu/Eu^* ، Ce/Ce^* و Pr/Pr^* به ترتیب در سنگ‌های آندزیتی به نسبت سالم ۰٫۷۸، ۱٫۱۵ و ۰٫۸۰، در سنگ-

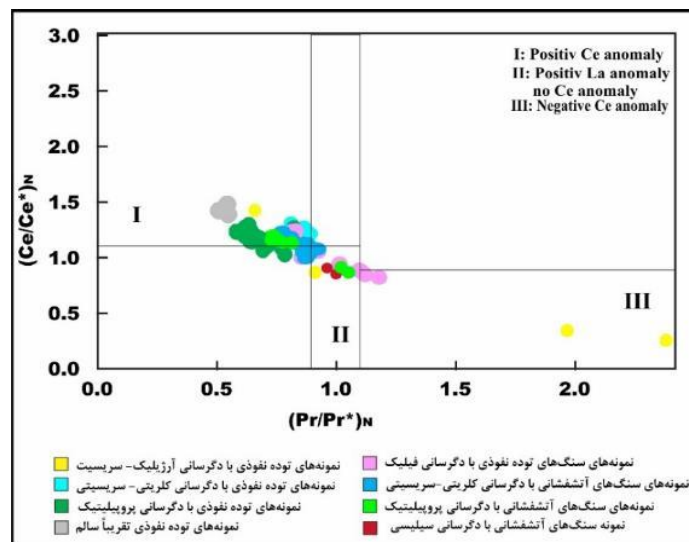
احتمال وجود دارد که افزون بر فازهای کانیایی شناسایی شده در بررسی‌های سنگ‌نگاری، کانی‌های دیگری نیز میزبان REEها در این سنگ‌ها باشند که با بررسی‌های میکروسکوپی شناسایی نشده‌اند. همبستگی مثبت و خوب بین عنصر Y و REEها ($r=0.65$) بیانگر نقش مؤثر کانی زئوتایم در توزیع REEها در سنگ میزبان دگرسان شده است.

نوع محلول‌های مسئول دگرسانی گرمایی

یکی از روش‌های زمین‌شیمیایی برای تعیین خاستگاه محلول دگرسان کننده، استفاده از مقادیر TiO_2 نمونه‌هاست. برخی بر این باورند که مقدار TiO_2 کمتر از یک مربوط به ماهیت درونزاد و بیشتر از یک مربوط به ماهیت برونزاد است [۵۴]. مقادیر TiO_2 برای نمونه‌های زیرسطحی در گستره ۰.۳۹ تا ۰.۹۸ و در نمونه‌های سطحی از حدود ۰.۱۵ در دگرسانی سیلیسی تا ۱.۰۷ در دگرسانی آرژیلی متغیر است. استفاده از نمودار Ba+Sr نسبت به Ce+Y+La و مقادیر Zr نسبت به TiO_2 از دیگر روش‌های تشخیص نوع محلول‌های دگرسان کننده و عامل کانی‌سازی در منطقه می‌باشد [۲۴]. با جایابی نمونه‌های مورد بررسی در این نمودارها، هر دو فرآیند درونزاد با نقش بسیار مهم و برجسته و برونزاد در گسترش و تکامل پهنه‌های دگرسانی گستره معدنی تازه‌کند سهیم بوده‌اند (شکل ۱۳).

کنترل کانی‌شناسی سنگ بر توزیع عناصر خاکی نادر

چند دسته کانی به عنوان میزبان REEها در پهنه‌های دگرسانی گزارش شده‌اند که از آن جمله می‌توان به کانی‌های رسی، کانی‌های فسفات‌دار، اکسیدها و هیدرواکسیدهای منگنز و آهن، کانی‌های تیتانیوم‌دار، فسفات‌های ثانویه و زیرکن اشاره کرد [۲۶]. در این پژوهش به منظور مشخص نمودن کانی‌های میزبان REEها، از ضریب همبستگی رتبه‌ای پیرسون [۱۹] استفاده شد (جدول ۴). همبستگی مثبت و بالا بین SiO_2 و Pr، Ce، La، Nd و Tm ($r=0.53$)، CaO و Tm ($r=0.38$)، K_2O و Lu ($r=0.23$) و Na_2O و REEها ($r=0.45$) وجود دارد. که نشانگر نقش اصلی کانی‌های آلبیت، موسکویت، ایلیت و مونتموریلونیت در تمرکز و تثبیت REEها به جز در پهنه دگرسانی آرژیلی است. بین REEها و اکسیدهای Fe_2O_3 و MnO ضرایب همبستگی منفی و بالا وجود دارند (به ترتیب برابر با $r=0.44$ و $r=0.42$) که نشان دهنده عدم تمرکز REEها توسط کانی‌های آهن و منگنزدار است. از سویی، وجود ضرایب همبستگی مثبت و بالا بین P_2O_5 و REEها، به جز Pr، Ce، La، Lu و TiO_2 ($r=0.45$)، Er، Dy، Eu، Sm و TiO_2 ($r=0.41$) نشان می‌دهد که کانی‌های فسفات‌های ثانویه، تیتانیوم‌دار و زیرکن می‌توانند در کنترل و تثبیت عناصر خاکی نادر مؤثر باشند. این



شکل ۱۲ نمودار $(Ce/Ce^*)_n$ نسبت به $(Pr/Pr^*)_n$ که بر اساس آن، بیشتر نمونه‌های مورد بررسی در گستره I قرار دارند و بی‌هنجاری مثبت Ce را نشان می‌دهند [۵۰].

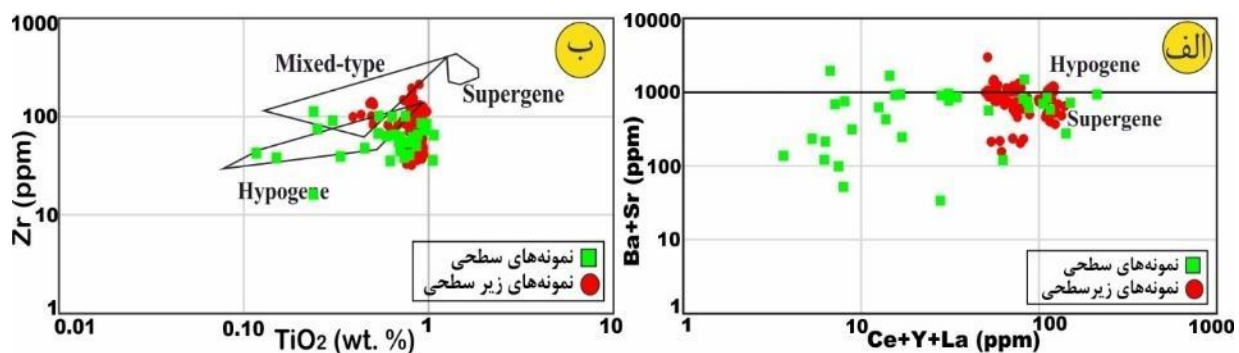
جدول ۴ بررسی ماتریس ضریب همبستگی رتبه‌ای پیروسون بین عناصر خاکی نادر و اکسیدهای اصلی در نمونه‌های سطحی و زیر سطحی گستره مورد بررسی (× همبستگی متوسط، ×× همبستگی قوی).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	Zr	Y
La	۰.۶۶**	-۰.۵۵**	-۰.۲۲*	-۰.۶۶**	۰.۰۷۹	-۰.۷۷**	-۰.۶۵**	۰.۳۷**	۰.۰۱۲	-۰.۲۷**	۰.۴۹**	۰.۶۵**
Ce	۰.۵۱**	-۰.۴۲**	-۰.۱۳	-۰.۵۸**	-۰.۰۳۴	-۰.۶۶**	-۰.۵۷**	۰.۴۹**	۰.۱۷	-۰.۱۲	۰.۵۸**	۰.۷۴**
Pr	۰.۵۵**	-۰.۵۳**	۰.۱۴	-۰.۶۱**	-۰.۰۳۷	-۰.۷۰**	-۰.۶۵**	۰.۴۶**	۰.۱۹	-۰.۱۶	۰.۳۴**	۰.۵۵**
Nd	۰.۴۲**	-۰.۴۵**	-۰.۰۱	-۰.۵۷**	-۰.۰۹	-۰.۶۱**	-۰.۶۰**	۰.۵۰**	۰.۳۳**	-۰.۰۵	۰.۲۶*	۰.۵۳**
Sm	۰.۰۵	-۰.۰۲	۰.۱۴	-۰.۳۵**	-۰.۲۶*	-۰.۳۶**	-۰.۳۸**	۰.۶۲**	۰.۵۵**	۰.۲۹**	۰.۱۷	۰.۷**
Eu	-۰.۱۲	-۰.۰۲	۰.۴۴**	-۰.۲۵*	-۰.۲۹**	-۰.۰۷	-۰.۱۷	۰.۲۸**	۰.۵۳**	۰.۳۶**	-۰.۱۷	۰.۴**
Gd	۰.۲۱*	-۰.۲۶*	۰.۰۷	-۰.۴۱**	-۰.۲۷*	-۰.۴۴**	-۰.۴۲**	۰.۵۴**	۰.۴۹**	۰.۱۹	۰.۲۲*	۰.۶۸**
Tb	۰.۱۶	-۰.۱۹	۰.۰۹	-۰.۴۰**	-۰.۲۳*	-۰.۴۲**	-۰.۴۱**	۰.۵۲**	۰.۴۷**	۰.۲	۰.۱۹	۰.۶۸**
Dy	۰.۰۴	-۰.۰۵	-۰.۱۶	-۰.۲۸**	-۰.۰۳۰**	-۰.۲۷**	-۰.۲۶*	۰.۵۲**	۰.۵۶**	۰.۳۳**	۰.۱۵	۰.۷۶**
Er	۰.۰۸	-۰.۰۱	۰.۱۸	-۰.۳۳**	-۰.۲۰*	-۰.۲۸**	-۰.۲۶*	۰.۴۳**	۰.۴۸**	۰.۲۸**	۰.۱۶	۰.۷۵**
Tm	۰.۰۳	۰.۰۲	۰.۳۸**	-۰.۴۴**	-۰.۱۰	-۰.۲۷*	-۰.۳۸**	۰.۴۰**	۰.۴۴**	۰.۱۹	۰.۰۳	۰.۵۲**
Yb	۰.۲۴*	-۰.۰۸	۰.۰۴	-۰.۳۸**	-۰.۰۰۲	-۰.۳۸**	-۰.۳۶**	۰.۳۶**	۰.۲۴*	۰.۴۰	۰.۱۸	۰.۵۷**
Lu	۰.۲۰	-۰.۱۵	۰.۰۹	-۰.۴۴**	۰.۲۳*	-۰.۳۶**	-۰.۴۷**	۰.۲۷*	۰.۰۷	-۰.۲۴*	۰.۱۲	۰.۰۷

** Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

* Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).

N = 90



شکل ۱۳ الف) نمودار (Ce+Y+La) نسبت به (Ba+Sr) [۲۴] و ب) نمودار TiO₂ نسبت به Zr، برای تعیین خاستگاه محلول‌های دگرسان کننده [۲۴].

برداشت

شواهد سنگ‌نگاری برای ظهور و فراوانی کانی‌های گرمایی سریسیت، کلریت، اپیدوت، ایلیت و کربنات‌ها همخوانی دارند و تنها نمونه‌های دگرسانی فیلیک با سنگ میزبان توده نفوذی و نمونه‌های دگرسانی پروپیلیتی با سنگ میزبان آندزیتی در گستره دگرسانی ضعیف و سنگ مادر سالم قرار می‌گیرند. همچنین براساس بررسی‌های CIA، بیشترین شدت دگرسانی مربوط به رگه‌های سیلیسی و ضعیف‌ترین آن مربوط به دگرسانی فیلیک با سنگ میزبان نفوذی و پروپیلیتی با سنگ میزبان آندزیتی است. محاسبه عامل غنی‌شدگی در پهنه‌های دگرسان این منطقه نشان می‌دهد که دما و pH محلول‌های دگرسان کننده و ترکیب کانی‌شناسی پهنه‌های دگرسان نقش مهمی در تهی‌شدگی و غنی‌شدگی عناصر مختلف در این منطقه داشته‌اند. همچنین، pH پایین محلول‌های دگرسان کننده، عامل مهمی در تجزیه کانی‌هایی چون پلاژیوکلاز،

براساس یافته‌های زمین‌شیمیایی، ترکیب اصلی توده‌های نفوذی منطقه معدنی تازه‌کند در گستره کوارتزموزنویت، مونزونیت، مونزودیوریت تا گابرویدیوریت متغیر است، همچنین واحدهای آتشفشانی در گستره تراکی آندزیت، آندزیت و آندزیت بازالتی واقع هستند. سیال‌های گرمایی برآمده از توده‌های نفوذی مسئول دگرسانی‌های گرمایی درونزاد کلریت-سریسیت، فیلیک، پروپیلیتی، کربناتی، آرژیلی پیشرفته و متوسط، سیلیسی و برونزاد اکسید و هیدرواکسیدهای آهن همراه با کانه‌زایی سولفیدی-اکسیدی هستند. نمودار AI نسبت به CCPI، به نام نمودار جعبه‌ای دگرسانی، نشان دهنده قرارگیری بیشتر نمونه‌های سطحی و زیر سطحی دگرسان شده در قلمرو دگرسانی گرمایی است که روند اصلی دگرسانی کلریتی- اپیدوتی- کربناتی را نشان می‌دهد. این یافته‌ها با

- [3] Large R.R., Gemmell J.B., Paulick H., Huston D., "The alteration boxplot: a simple approach to understanding the relationship between alteration mineralogy and litho geochemistry associated with VHMS deposit", *Economic Geology*, 96 (2001) 957-972.
- [4] White N.C., Hedenquist J.W., "Epithermal gold deposits: styles, characteristics and Exploration", *Society of Economic Geologists, Newsletter*, 23 (1995) 9-13.
- [5] Warren I., Simmons S.F., and Mauk J.L., "Whole-rock geochemical techniques for evaluating hydrothermal alteration, mass changes, and compositional with epithermal Au-Ag mineralization", *Economic Geology*, 102 (2007) 923-948.
- [6] Gemmell J.B., "Hydrothermal alteration associated with the Gosong epithermal Au-Ag deposit Halmahera, Indonesia; Mineralogy, geochemistry, and exploration implications", *Economic Geology*, 102 (2007) 893-922.
- [7] Nabatian G., Ghaderi M., Corfu F., Neubauer F., Bernroider M., Prokofiev V., Honarmand M., "Geology, alteration, age and origin of iron oxide-apatite deposits in Upper Eocene quartz monzonite, Zanjan district, NW Iran", *Mineralium Deposita*, 49 (2014) 217-234.
- [8] Aghazadeh M., Castro A., Rashidnejad Omran N., Emami M.H., Moinvaziri H., Badrzadeh Z., "The gabbro (shoshonitic)-monzonite-granodiorite association of Khankandi pluton, Alborz Mountains, NW Iran", *J. Asian Earth Sci*, 38 (2010) 199-219.
- [9] Ajali N., Torkian A., Tale Fazel E., "Rasht abad Copper-Gold intermediate sulfidation epithermal deposit (north of Zanjan): Evidence of mineralization, Fluid inclusion and stable isotope C-O (in Persian)", *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy*, 29 (2021) 207-220.
- [10] Kouhestani H., Mokhtari M.A.A., Kezhang Q., Junxing Z., "Fluid inclusion and stable isotope constraints on ore genesis of the Zajkanepithermal base metal deposit, Tarom-Hashhtjinmetallogenic belt, NW Iran", *Ore Geology Reviews*, Vol:109 (2019) p:564-584.
- [11] Yasami N., Ghaderi M., Madanipour S., Taghilou B., "Structural control on overprinting high-sulfidation epithermal on porphyry mineralization in the Chodarchay deposit, northwestern Iran", *Ore Geology Reviews*, 86 (2017) 212-224.

فلدسپار قلیایی و کانی‌های فرومنیزین و خروج Na_2O , K_2O و CaO است. الگوی کلی توزیع REE‌های بهنجار شده نسبت به کندریت و گوشته اولیه در سنگ میزبان توده نفوذی و واحدهای آتشفشانی دگرسان شده و به نسبت سالم یک شیب منفی مشخص و غنی‌شدگی LREEها و LILEها و تهی‌شدگی HREEها و HFSEها در طی فرآیند دگرسانی را نشان می‌دهد که شاخص فعالیت ماگمایی محیط‌های فرورانشی است. الگوی مشابه و هم‌روند نمودارهای عنکبوتی سنگ‌های آذرین تازه‌کند، نشانگر نزدیکی زایشی انواع سنگ‌ها و خاستگاه مشابه آنهاست، که می‌توان محیط زمین‌ساختی و به احتمال بسیار منع مشابه را برای آنها در نظر گرفت. تحلیل نتایج زمین-شیمیایی نقش اصلی کانی‌های آلبیت، موسکویت، کلریت، اپیدوت، ایلیت و مونتموریلونیت و کانی‌های فسفات‌های ثانویه، تیتانیوم‌دار و زیرکن در تمرکز و تثبیت REEها و عدم تمرکز آنها را توسط کانی‌های آهن و منگنزدار نشان می‌دهد. همبستگی مثبت و خوب بین عنصر Y و REEها بیانگر نقش مؤثر کانی زون‌تایم در توزیع REEها در سنگ میزبان دگرسان شده است. بی‌هنجاری‌های Ce/Ce^* , Eu/Eu^* , Pr و Ce ، Eu و Pr/Pr^* در کانسنگ‌ها به‌مراه سنگ میزبان سالم و دگرسان شده بررسی شده‌اند. با بررسی تغییرات رفتار عناصر اصلی، فرعی، کمیاب و خاکی نادر می‌توان گفت که هر نوع دگرسانی شرایط فیزیکی‌شیمیایی ویژه به خود را داشته که ناشی از عملکرد تزریق چند باره سیال گرمایی طی دو فرآیند درون‌زاد و برون‌زاد است، به طوری‌که فرآیندهای درون‌زاد نسبت به فرآیند برون‌زاد نقش بسیار مهم و برجسته‌ای در گسترش و تکامل پهنه‌های دگرسانی گسترده معدنی تازه‌کند داشته‌اند.

قدردانی

نگارندگان از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و تحصیلات تکمیلی دانشگاه تبریز برخوردار بوده‌اند. نگارندگان همچنین از حمایت‌های مالی شرکت صنعت بنا ماشین بهره گرفته‌اند، که به این وسیله از مسئولین این شرکت تشکر می‌نمایند. نگارندگان از نظرات و پیشنهادات سازنده داوران محترم مجله نیز سپاسگزاری می‌نمایند.

مراجع

- [1] Arndt N., Ganino C., "Metals and Society: an Introduction to Economic Geology", Springer, (2012) 160p.
- [2] Pirajno F., "Hydrothermal Processes and Mineral Systems", Springer, (2009) 1250p.

- [23] Arslan M., Kadir S., Abdioglu E., Kolayli H., "Origin and formation of Kaolin Minerals in Saprolite of Tertiary Alkaline volcanic rocks. Eastern pontides, NE Turkey", Clay Minerals, 41 (2007) 597-617.
- [24] Dill H. G., Bosse H. R., Kassbohm J., "Mineralogical and chemical studies of volcanic-related argillaceous industrial minerals of the Central America Cordillera (Western Salvador)", Economic Geology, 95 (2000) 517-538.
- [25] Koppi A. J., Edis R., Foeld D. J., Geering H. R., Klessa D. A., Cockayne D. J. H., "REE trends and Ce-U- Mn associations in weathered rock from Koongarra, northern territory, Australia", Geochimica et Cosmochimica Acta, 60 (1996) 1695-1707.
- [26] Abedini A., Calagari A. A., "Geochemical characteristics of the Arabshah kaolin deposit, Takab geothermal field, NW Iran", Arabian Journal of Geosciences, 9 (2016) 1-16.
- [27] Simmons S.F., White N.C., John D., "Geological characteristics of epithermal precious and base metal deposits", Economic Geology 100TH ANNIVERSARY VOLUME, (2005) 485N522.
- [28] Plank T., Langmuir C. H., "The chemical composition of subducting sediment and its consequence for the crust and mantle", Chemical Geology, 145 (1988) 325-394.
- [29] White N.C., Leake M.J., McCaughey S.N., Parris B.W., "Epithermal gold deposits of the southwest Pacific", Journal of Geochemical Exploration 54 (1995) 87-136.
- [30] Heald P., Foley N. K., Hayba D. O., "Comparative anatomy of volcanic - hosted epithermal deposits: acid - sulfate and adularia - sericite type", Economic Geology, 82 (1987) 1-26.
- [31] Jiang, S.Y., Yang, J.H., Ling, H.F., Feng, H.Z., Chen, Y.Q., Chen, J., "Re-Os isotopes and PGE geochemistry of black shales and intercalated Ni-Mo polymetallic sulfide bed from the Lower Cambrian Niutitang Formation, South China". Progress in Natural Science (Special issue), (2004) 18-24
- [32] Salvi S., Williams-Jones A. E., "The role of hydrothermal processes in concentrating high field strength elements in the Strange Lake peralkaline complex, northeastern Canada", Geochimica et Cosmochimica Acta, 60 (1996) 1917-1932.
- [12] Kouhestani H., Azimzadeh A.M., Mokhtari, M.A.A., Ebrahimi M., "Mineralization and fluid evolution of epithermal base metal veins from the Aqkand deposit, NW Iran. Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen", Journal of Mineralogy and Geochemistry, 194 (2017) 139-155.
- [13] Mehrabi B., Ghasemi Siani M., Goldfarb R., Azizi H., Ganerod M., Marsh E.E., "Mineral assemblages, fluid evolution and genesis of polymetallic epithermal veins, Gulloje district, NW Iran", Ore Geology Reviews 78 (2016) 41-57.
- [14] Amini B., "Geological map of IRAN 1:100000 Tarom (in Persian)", Geological Survey of Iran (2000).
- [15] Whitney, D.L. and Evans, B.W., "Abbreviations for names of rock-forming minerals", American Mineralogist, 95 (2010) 185-187.
- [16] Ishikawa Y., Sawaguchi T., Iwaya S., Horiuchi M., "Delineation of prospecting targets for Kuroko deposits based on modes of volcanism of underlying dacite and alteration halos", Mining Geology, 26 (1976) 105-117.
- [17] Fedo C.M., Nesbitt P., Young G.M., "Unraveling the effect of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance", Geology 23(1995) 363-381.
- [18] Malpas J., Duzgoren-Aydin N.D., Aydin A., "Behaviour of chemical elements during weathering of pyroclastic rocks. Hong Kong", Environment International 26 (2001) 359-368.
- [19] Rollinson H.R., "Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation", Longman Scientific and Technical, New York (1993) 352.
- [20] Fulignati P., Gincada A., Sbrana A., "Rare earth element (REE) behavior in the alteration facies of the active hydrothermal system of volcano (Aeolian magmatic islands, Italy)", Journal of Volcanology and Geothermal Research, 88 (1999) 325-342.
- [21] Karakaya N., "REE and HFS element behaviour in the alteration facies of the Erenler Da56 Volcanics (Konya, Turkey) and kaolinite occurrence", Journal of Geochemical Exploration, 101 (2009) 185-208.
- [22] Mason B., Moore C.B., "Principle of geochemistry", John Wiley, New York (1984) 344 p.

- [43] Bi X.W., Hu, R.Z., Peng, J.T., Wu K.X., "REE and HFSE geochemical characteristics of pyrites in Yaó a gold deposit: tracing ore forming fluid signatures. *Bulletin of Mineralogy*", Petrology and Geochemistry, 23 (2004) 1-4 (in Chinese with English abstract).
- [44] Boynton W.V., "Cosmochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. In: Henderson, P. (Ed.), *Rare Earth Element Geochemistry*", Elsevier, Amsterdam, (1984) 63-114.
- [45] McDonough W. F., S. S. Sun., "The composition of the Earth", *Chem. Geol.*, 120 (1995) 223-253.
- [46] Wilson M., "Igneous petrogenesis: A global tectonic approach", Unwin Hymen, London, (1989) 466.
- [47] Chen W., Shu L., Santosh M., "Late Paleozoic post-collisional magmatism in the Eastern Tianshan Belt, Northwest China: New insights from geochemistry, geochronology and petrology of bimodal volcanic rocks", *Lithos*, 127 (2011) 581-598.
- [48] McLennan S.M., "Rare earth elements in Sedimentary rocks. Influence of provenance and sedimentary processes. In: Lipin, B.R., McKay, G.A. (Eds.)", *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements*. Reviews in Mineralogy, 21 (1989) 169-200.
- [49] Taylor Y, McLennan S. M., "The continental crust: Its composition and evolution", 1st ed. Oxford, UK: Blackwell (1985).
- [50] Bau, M., Dulski, P., "Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa". *Precambrian Res*, 79 (1996).37-55.
- [51] Giese U., Bau M., Dulski P., "Trace element availability during experimental leaching of midocean ridge basalt at 70°C", *Terra Nova*, 5 (1993) 54.
- [52] Giese U., Bau M., "Trace element accessibility in mid-ocean ridge and ocean island basalt: an experimental approach", *Mineralogical Magazin*, 58A (1994) 329-330.
- [53] Sverjensky D. A., "Europium redox equilibria in aqueous solution", *Earth Planet Sci Lett*, 67 (1984) 70-78.
- [54] Maiza P. J., Pieroni D., Marfil S. A., "Geochemistry of hydrothermal Kaolins in the SE area of Los Menucos, Province of Rio Negro, Argentina", *Clay Odyssey Elsevier*, Amsterdam (2001) 123-130.
- [33] Nesbitt H. W., Wilson R. E., "Recent chemical weathering of basalts", *American Journal of Science*, 292 (1992) 740-777.
- [34] Marques J.J., Schulze D., Curi N., Mertzman S., "Major element geochemistry and geomorphic relationships in Brazilian Cerrado soils", *Geoderma*, 119 (2004) 179 - 195
- [35] Price B.J., "Minor element in pyrites from the Smithers Map Area, British Columbia and Exploration Applications of Minor element Studies (doctoral dissertation)". Vancouver: Columbia University, (1972).
- [36] Zhou Jiaxi, Huang Zhilong, Zhou Guofu, Li Xiaobiao, Ding Wei, Bao Guangping, "Trace elements and rare earth elements of Sulfide minerals in the Tianqiao Pb-Zn ore deposit, Guizhou province, China". *Acta Geologica Sinica*, 85(2011) 189-199.
- [37] Muchangos A., "The mobility of rare-earth and other elements in the process of alteration of rhyolitic rocks to bentonite (Lebombo Volcanic Mountainous Chain, Mozambique)", *Journal of Geochemical exploration*, 88 (2006) 300-303.
- [38] Panahi A., Young G. M., Rainbird R. H., "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 (2000) 2199-2220.
- [39] Barnett M.O., Jardine P.M., Brooks S.C., Selim H.M., "Adsorption and transport of uranium (VI) in subsurface media", *Soil Science Society of America Journal*, 64 (2000) 908-917.
- [40] Wood S. A., "The aqueous geochemistry of the rare earth elements and yttrium: 2. Theoretical prediction of speciation in hydrothermal solutions to 350°C at saturation water vapor pressure", *Chemical Geology*, 88 (1990) 99-125.
- [41] Haas J. R., Shock E. L., Sassani D. C., "Rare earth elements in hydrothermal systems: estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures", *Geochimica Cosmochimica Acta*, 59 (1995) 4329-4350.
- [42] Abdioğlu E., Arslan M., Kadir S., Temizel İ., "Alteration mineralogy, lithochemistry and stable isotope geochemistry of the Murgul (Artvin, NE Turkey) volcanic hosted massive sulfide deposit: implications for the alteration age and ore forming fluids", *Ore Geology Reviews*, 66 (2015) 219-242.