



کانی‌شناسی و زمین‌شیمی ذخیره‌ی کائولن هیزه‌جان، شمال باختری ورزقان، استان آذربایجان شرقی، شمال باختر ایران

علی عابدینی

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

(دریافت مقاله: ۹۴/۹/۲۱، نسخه نهایی: ۹۵/۱/۳۱)

چکیده: ذخیره‌ی کائولن هیزه‌جان (شمال باختری ورزقان، استان آذربایجان شرقی) یک نهشته‌ی رسی شاخص با سنگ میزبان آندزیتی به سن ائوسن در شمال باختری ایران است. بر اساس بررسی‌های پراش پرتو X (XRD)، کانی‌های این ذخیره عبارتند از کائولینیت، پیروفیلیت، کوارتز، اسمکتیت، موسکویت-ایلیت، هماتیت، گوتیت، آاناتاز، آلونیت، دیاسپور، فلدسپار، هورنبلاند، و کلسیت. افزایش نسبت $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ از مرکز به حواشی در نیمرخ مورد بررسی، دلالت بر وجود منطقه‌بندی گرمایی در ذخیره دارد. شواهدی نظیر حضور پوش سنگ‌های سیلیسی روی ذخیره، برشی شدن محلی، کانی‌سازی پیروفیلیت، دیاسپور، و آلونیت، غنی‌شدگی LREEs نسبت به HREEs، الگوی تغییرات جرم عناصر Al، Fe، Ti، Sr، و Nb، و همبستگی‌های مثبت در روند تغییرات بین $(\text{La/Lu})_N$ ، P، Sr، و S با LOI پیشنهاد می‌کنند که گسترش ذخیره کائولن هیزه‌جان در ارتباط با عملکرد فرایندهای درونزاد روی سنگ‌های آندزیتی است. بررسی‌های زمین‌شیمیایی نشان می‌دهند که رخداد بی‌هنجاری منفی Eu (۰/۳۹ - ۰/۷۸) در نمونه‌های کائولینیزه در ارتباط با تخریب کانی‌های فلدسپار و هورنبلاند سنگ‌های آندزیتی به وسیله گرماب‌ها و بی‌هنجاری منفی Ce (۰/۶۲ - ۰/۸۱) در نتیجه تخریب زیرکن به‌وسیله‌ی شارهای اسیدی-اکسیدان است.

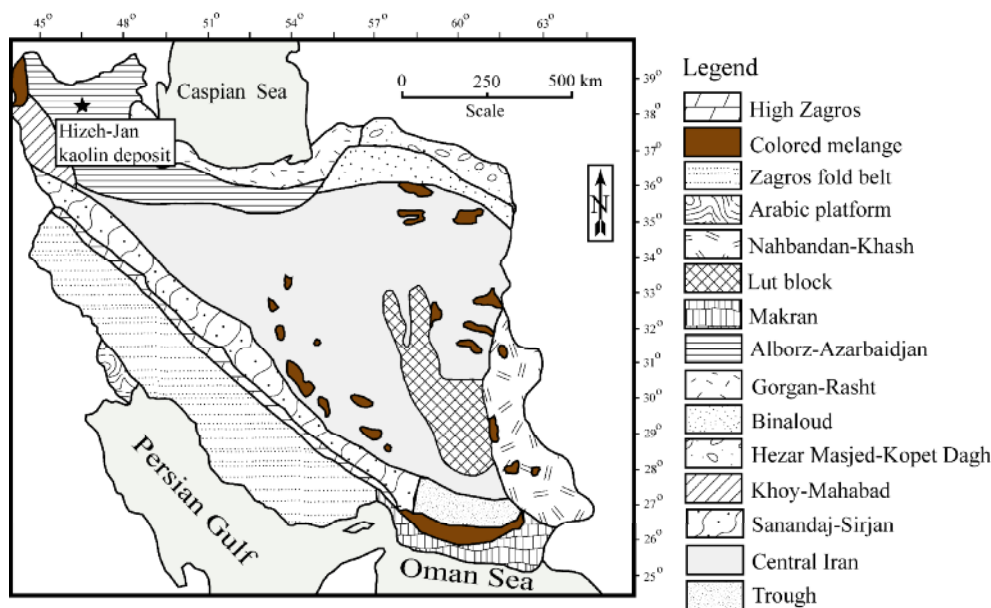
واژه‌های کلیدی: ذخیره‌ی کائولن؛ زمین‌شیمی؛ دگرسانی گرمایی؛ آندزیت؛ هیزه‌جان؛ ایران.

مقدمه

ذخایر کائولن در ایران، به گستره‌ی زمانی پرکامبرین تا میوسن وابسته است و از نظر ژنتیکی، بیشتر در سنگ‌های آذرین (نفوذی و آتشفشانی) و کربناتی گسترش یافته‌اند [۱]. نهشته‌های کائولن وابسته به دگرسانی سنگ‌های آذرین، به ائوسن-الیگومیوسن در ایران نسبت به سایر زمان‌های زمین‌شناسی از فراوانی بیشتری برخوردارند. طی چند دهه اخیر، سیماهای کانی‌شناسی و زمین‌شیمیایی کانسارهای کائولن در نقاط مختلف دنیا توسط پژوهشگران مختلفی [۲-۷] مورد بررسی قرار گرفته است. این پژوهش‌ها نشان داد که از روی ویژگی‌های کانی‌شناسی و بررسی‌های شیمی سنگ کل می‌توان نقش فرایندهای درونزاد و برونزاد را در گسترش ذخایر کائولن مشخص کرد. به موازات این بررسی‌ها، در ایران نیز بررسی‌های

زیادی روی ذخایر کائولن در نقاط مختلف کشور توسط زمین‌شناسان متعددی [۸-۱۴] انجام شده است که بیشتر از دید کانی‌سازی، زمین‌شیمی عناصر اصلی و جزئی، و کاربردهای صنعتی بوده‌اند.

ذخیره‌ی کائولن هیزه‌جان یکی از ذخایر شاخص رسی با سنگ میزبان آندزیتی در شمال باختری ایران است که در فاصله‌ی ۳۰ کیلومتری شمال باختری شهرستان ورزقان، استان آذربایجان شرقی قرار گرفته است. این ذخیره بر اساس تقسیمات پهنه‌های زمین‌ساختاری ایران [۱۵]، بخشی از پهنه‌ی ساختاری البرز-آذربایجان محسوب می‌شود (شکل ۱). وجود دگرسانی‌های گسترده همراه با سنگ‌های آتشفشانی ائوسن در این منطقه، به ترتیب توسط علوی نائینی [۱۶] و مهرپرتو و همکاران [۱۷] طی بررسی و تهیه‌ی نقشه‌های



شکل ۱ نقشه‌ی پهنه‌های ساختمانی ایران [۱۵] که بر اساس آن ذخیره کائولن هیزه‌جان در پهنه‌ی البرز- آذربایجان قرار می‌گیرد.

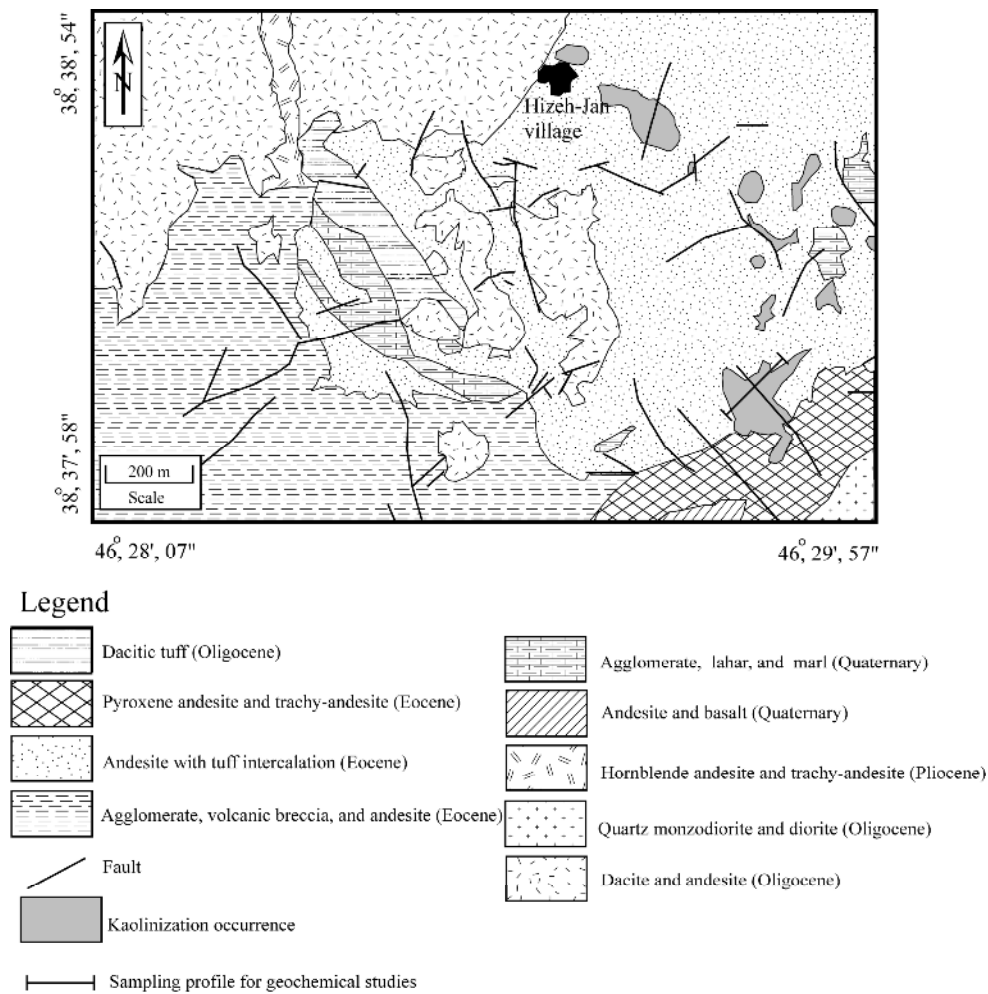
پیمایش‌های صحرایی نشان می‌دهند که گسترش پهنه‌های کائولینیتی در هیزه‌جان بیشتر روی چندین گسل قرار گرفته است. به نظر می‌رسد که آبگون‌های دگرسان کننده در راستای این گسل‌ها به سنگ‌های آندزیتی تزریق شده و موجبات تشکیل ذخیره کائولن را فراهم کرده‌اند (شکل ۲).

از نظر سرشتی‌های فیزیکی، کائولن‌های ذخیره‌ی مورد بررسی را می‌توان به دو دسته کلی تقسیم کرد. دسته‌ی اول، نرم بوده و حالت پودری دارند. رنگ این ذخایر سفید بوده و نزدیک به گسل‌ها گسترش یافته‌اند. دسته‌ی دوم، سخت و بلوکی بوده و به رنگ سفید مایل به سرخ دیده می‌شوند، و دارای سطح شکست صدفی هستند. با توجه به مشاهدات صحرایی، شدت فرایند کائولینیتی شدن به حواشی، با دور شدن از موقعیت گسل‌ها کاهش می‌یابد. این ذخیره، در چندین نقطه دارای عدسی سیلیسی است که به صورت نامنظم و در تناوب با آندزیت‌های میزبان ذخیره قرار دارند. افزون بر این، در چندین موقعیت در بالای ذخیره کائولن، یک پوش سنگ سیلیسی به ضخامت از ۰.۵ تا ۳ متر دیده می‌شود. از دیگر سیماهای زمین‌شناسی مهم این ذخیره می‌توان به وجود رگه‌ها و رگچه‌هایی از اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن، سیلیس‌زایی، کانی‌سازی ژیبس، انیدریت، و باریت در بخش‌هایی از ذخیره، برشی شدن محلی، و پر شدگی شکستگی‌ها به وسیله کلسیت در برخی از بخش‌های ذخیره اشاره کرد. همراهی پهنه‌های دگرسان فیلیک و پروپلیتیک در حواشی این ذخیره از دیگر سرشتی‌های آشکار زمین‌شناسی این ذخیره محسوب می‌شود.

زمین‌شناسی سیه رود و ورزقان (به مقیاس ۱:۱۰۰۰۰۰) گزارش شده است. تا به حال بررسی خاصی روی ویژگی‌های کانی‌شناسی و زمین‌شیمیایی این ذخیره انجام نشده است. در این پژوهش، سعی شده است تا با تکیه بر مشاهدات صحرایی و بررسی‌های آزمایشگاهی مبادرت به بررسی کانی‌شناسی، خاستگاه، عوامل زمین‌شیمیایی دخیل در تحرک، تفریق و توزیع عناصر اصلی، جزئی، و خاکی نادر، و دلایل رخداد بی-هنجاری‌های Ce و Eu طی تکامل و گسترش ذخیره کائولن هیزه‌جان پرداخته شود.

زمین‌شناسی

منطقه‌ی مورد بررسی از زمین‌شناسی نسبتاً ساده‌ای برخوردار بوده و به طور کلی از سنگ‌های آتشفشانی ائوسن تا کواترنری و سنگ‌های آذرین درونی الیگوسن تشکیل شده است. واحدهای سنگی در این منطقه شامل آگلومرا، برش آتشفشانی، توف، تراکی آندزیت، و آندزیت به سن ائوسن، توف داسیتی، داسیت، آندزیت، کوارتز مونوزودیوریت، و دیوریت به سن الیگوسن، هورنبلاند آندزیت و تراکی آندزیت به سن پلیوسن، و آندزیت، بازالت، آگلومرا، لاهار، و مارن کواترنری هستند (شکل ۲). پدیده‌ی دگرسانی به‌طور چشمگیری بر سازندهای ائوسن منطقه به ویژه سنگ‌های آندزیتی اثر کرده و موجبات گسترش ذخیره‌ای از کائولن را فراهم کرده است. با توجه به مشاهدات صحرایی، فرایند کائولینیتی شدن در سنگ‌های آندزیتی را می‌توان در ۱۰ موقعیت جدا از هم مشاهده کرد (شکل ۲).



شکل ۲ نقشه‌ی زمین‌شناسی واحدهای سنگی حاضر در گستره کائولن هیزه‌جان.

روش بررسی

این پژوهش در دو بخش صحرایی و آزمایشگاهی صورت گرفته است. در بخش صحرایی، نخست پیمایش‌هایی به منظور شناخت واحدهای سنگ‌شناسی منطقه، چگونگی گسترش ذخیره، و ارتباط سنگ‌های درونگیر با ماده‌ی معدنی صورت گرفت. سپس، نیم‌رخ‌ی به طول ۱۸۰ متر برای نمونه‌برداری از واحدهای کائولینیزه و سنگ‌های آذرین وابسته به آن‌ها انتخاب شد. از این نیم‌رخ، ۲۴ نمونه (۲۰ نمونه کائولینیزه و ۴ نمونه سنگ آتشفشانی میزبان ذخیره با حداقل درجه‌ی دگرسانی) با فواصلی بین ۸ الی ۱۵ متر بسته به تغییرات در ویژگی‌های فیزیکی، نمونه‌گیری به عمل آمد. در بخش آزمایشگاهی، ترکیب کانی‌شناسی سنگ‌های آتشفشانی میزبان ذخیره با تهیه‌ی ۱۰ مقطع نازک-صیقلی و بررسی آنها با میکروسکوپ شروع شدند. برای تعیین فازهای کانیایی نامشخص در نمونه‌های کائولینیزه، ۵ نمونه به صورت سیستماتیک برداشت و با

استفاده از پراش سنج D-5000 مدل زمین‌سنس در سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور بررسی شدند. پس از بررسی‌های کانی‌شناختی، ۱۰ نمونه از کائولن‌ها و ۲ نمونه از سنگ‌های آذرین درونگیر به صورت یک در میان از نیم‌رخ انتخاب و به روش‌های طیف‌سنجی انتشاری پلاسما جفت شده القایی (ICP-ES) و طیف‌سنجی جرمی پلاسما جفت شده القایی (ICP-MS) برای تعیین مقادیر عناصر اصلی، و عناصر جزئی و خاکی نادر در آزمایشگاه ACME کانادا آنالیز شدند. مقادیر LOI نمونه‌های یاد شده از سوی شرکت یاد شده بر اساس کاهش وزن یک گرم نمونه پس از گرما دادن در ۹۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۹۰ دقیقه محاسبه شدند. نتایج حاصل از آنالیزهای ICP-ES و ICP-MS به همراه مقادیر LOI نمونه‌های کائولن و سنگ‌های درونگیر آن‌ها در جدول ۱ ارائه شدند.

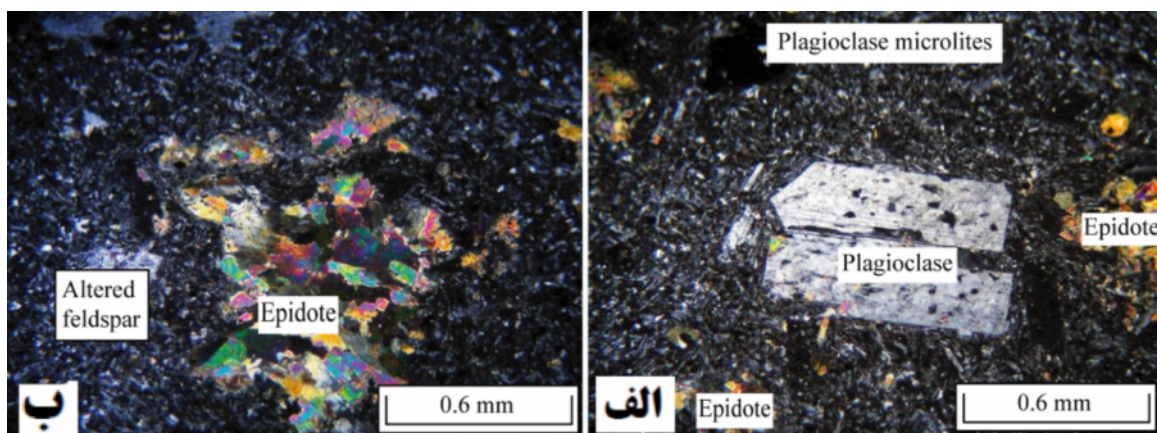
بحث و بررسی

سنگ‌نگاری و کانی‌شناسی

مشاهدات میکروسکوپی نشان می‌دهند که سنگ‌های آندزیتی میزبان ذخیره کائولن، دارای بافت پورفیری بوده و فنوکریست‌ها در آنها در یک خمیره‌ی میکرولیتی حضور دارند. فنوکریست‌ها از جنس پلاژیوکلاز (بیشتر آندزین تا لابرادوریت) (شکل ۳ الف)، پیروکسن، و هورنبلاند بوده و اندازه‌هایی از ۱ الی ۴ میلیمتر دارند. پلاژیوکلاز در مقایسه با پیروکسن و آمفیبول، فراوان‌ترین فنوکریست این سنگ‌ها محسوب می‌شود (حدود ۶۰٪) که دارای ماکل‌های آلبیتی، کارلسباد، و تکراری است. با توجه به سرشت‌های نوری، کانی‌های پلاژیوکلاز دارای منطقه-بندی نوسانی هستند. کانی‌های فلدسپار قلیایی و هورنبلاند در این سنگ‌ها، به ترتیب در اثر عملکرد فرایندهای دگرسانی به-صورت بخشی ریشه‌ای و کدر شده‌اند. کلریت، کلسیت، سریسیت، کائولینیت، و اپیدوت (شکل ۳ ب) مهم‌ترین فراورده-های دگرسان این سنگ‌ها هستند. آپاتیت، اسفن، و زیرکن از کانی‌های فرعی مهم و پیریت، گوتیت، و هماتیت مهمترین

کانی‌های فلزی حاضر در خمیره‌ی این سنگ‌ها محسوب می‌شوند.

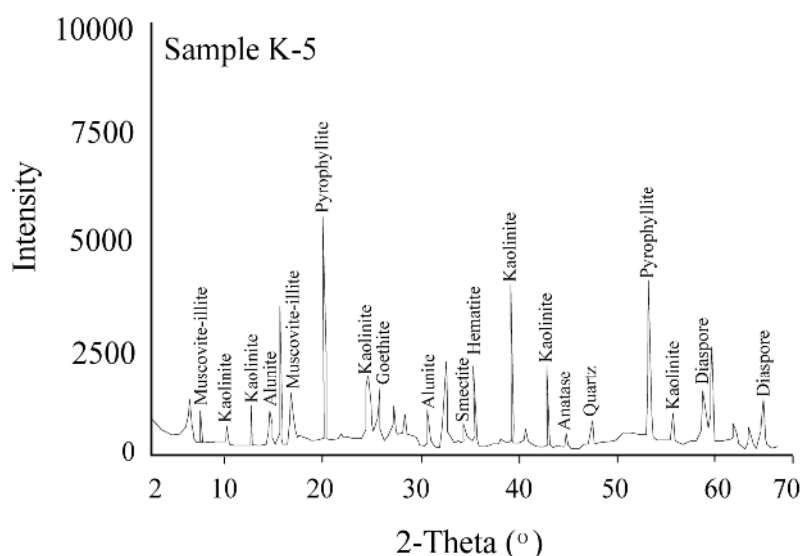
نتایج بررسی‌های پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های کائولینیزه هیزه‌جان در جدول ۲ و شکل ۴ ارائه شده‌اند. بر این اساس، کانی‌های حاضر در این ذخیره در نیمرخ مورد بررسی عبارتند از کائولینیت، پیروفیلیت، کوارتز، اسمکتیت، موسکویت-ایلیت، هماتیت، آاناتاز، آلونیت، دیاسپور، فلدسپار، هورنبلاند، و کلسیت. کائولینیت از بین کانی‌های رسی کانی غالب در ذخیره است که در تمامی نمونه‌ها به عنوان فاز اصلی حضور دارد. پیروفیلیت به عنوان فاز کانیایی اصلی به همراه دیاسپور و آلونیت (فازهای کانیایی فرعی) در نمونه‌های بخش مرکزی نیمرخ شناسایی شده‌اند. کانی‌های فلدسپار و هورنبلاند در نمونه‌های کائولن نزدیک به سنگ‌های میزبان آندزیتی حضور دارند. کوارتز در نمونه‌های وابسته به بخش مرکزی نیمرخ، به عنوان فاز کانیایی فرعی و در نمونه‌های وابسته به حواشی نیمرخ به عنوان فاز کانیایی اصلی حاضر است.



شکل ۳ تصاویر میکروسکوپی از سنگ‌های آندزیتی میزبان ذخیره‌ی کائولن هیزه‌جان. (الف) فنوکریست پلاژیوکلاز در یک زمینه‌ی ریزبلوری از پلاژیوکلاز. نور XPL. (ب) حضور اپیدوت و فلدسپار دگرسان شده در آندزیت. نور XPL.

جدول ۲ نتایج آنالیزهای پراش پرتو ایکس (XRD) برای نمونه‌های کائولینیزه مورد بررسی.

شماره نمونه	فازهای کانیایی اصلی	فازهای کانیایی فرعی
K-1	کائولینیت، کوارتز	موسکویت-ایلیت، هماتیت، فلدسپار، هورنبلاند، اسمکتیت
K-3	کائولینیت، پیروفیلیت، اسمکتیت	دیاسپور، کوارتز، آاناتاز، آلونیت، موسکویت-ایلیت، هماتیت، گوتیت
K-5	کائولینیت، پیروفیلیت	دیاسپور، کوارتز، آاناتاز، آلونیت، موسکویت-ایلیت، هماتیت، گوتیت، اسمکتیت
K-7	کائولینیت، کوارتز	موسکویت-ایلیت، هماتیت، فلدسپار، هورنبلاند، کلسیت
K-9	کائولینیت، کوارتز	هماتیت، گوتیت، فلدسپار، هورنبلاند، آاناتاز



شکل ۴ الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونه K-5.

شاخص بی‌تحرك به كار گرفته شد و ميزان افزايش و يا کاهش عناصر طی کائولینیتی شدن با استفاده از رابطه‌ی زیر [۲۰] برآورد شدند:

$$\% \text{ Change} = \left[\frac{\text{Element}_{\text{altered rock}} / \text{Hf}_{\text{ppm altered rock}}}{\text{Element}_{\text{parent rock}} / \text{Hf}_{\text{ppm parent rock}}} \right] - 1 \times (100)$$

مقادیر منفی و مثبت به دست آمده به ترتیب نشان‌دهنده‌ی میزان کاهش و افزایش جرم طی گسترش فرایند کائولینیتی-شدن هستند. مقادیر صفر نیز نشان‌دهنده‌ی عدم تحرك عناصر طی دگرسانی است. نتایج حاصل به صورت نمودار در شکل‌های ۶، ۷، و ۸ نمایش داده شده‌اند. این شکل‌ها نشان می‌دهند که عناصری نظیر Fe, Ca, Na, Mg, Ti, Ba, Co, Nb, Cs, Rb, Zn, Ta, Cu, Pb, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Tm, و Lu طی فرایندهای کائولینیتی شدن سنگ-های آندزیتی هیزه‌جان شسته شدند و عناصری نظیر Al, Sr, Ce, و Yb دستخوش غنی‌شدگی، و عناصر Si, Mn, Cr, P, S, Ni, U, Th, V, Zr, Ga, La, Dy, Ho, و Er هم شسته شدند و هم تثبیت.

عوامل دخیل در تحرك، توزیع، و غنی‌شدگی عناصر طی کائولینیتی شدن

با توجه به کانی‌شناسی ذخیره‌ی کائولن مورد بررسی، به نظر می‌رسد که کاهش جرم Si در ارتباط با کائولینیتی شدن فلدسپارهای سنگ مادر آندزیتی باشد. افزایش جرم Si در یکی از نمونه‌های کائولینیزه (شکل ۶) دلیلی بر فراوانی کانی کوارتز

از دیگر کانی‌های فرعی شناسایی شده در نیمرخ مورد بررسی می‌توان به موسکویت-ایلیت، هماتیت، گوتیت، کلسیت، و آناتاز اشاره کرد. اسمکتیت جزء معدود کانی‌هایی است که در این ذخیره به صورت هر دو فاز کانیایی اصلی و فرعی حضور دارد. با توجه به حضور پیروفیلیت، آلونیت، و دیاسپور در ذخیره‌ی مورد بررسی، می‌توان استنباط کرد که آندزیت‌ها طی تشکیل ذخیره کائولن، دگرسانی در حد آرژلیک پیشرفته را تجربه کرده‌اند [۱۸].

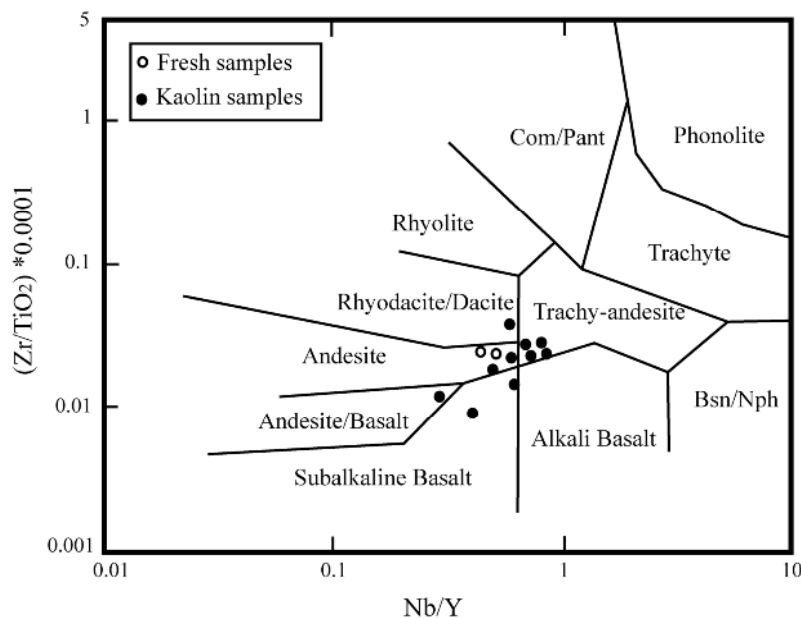
ترکیب شیمیایی ذخیره و محاسبات تغییرات جرم عناصر در طی کائولینیتی شدن

نتایج آنالیزهای شیمیایی سنگ‌های آندزیتی و نمونه‌های کائولینیزه حاصل از دگرسانی آنها در جدول ۱ ارائه شده‌اند. ترسیم نمونه‌ها در نمودار دو متغیره‌ی Zr/TiO_2 در برابر Nb/Y [۱۹] نشان می‌دهد که سنگ‌های آتشفشانی میزبان ذخیره‌ی کائولن هیزجان ترکیبی در حد آندزیت و محصولات دگرسانی آنها در حد داسیت، ریوداسیت، آندزیت، تراکی آندزیت، و بازالت دارند (شکل ۵).

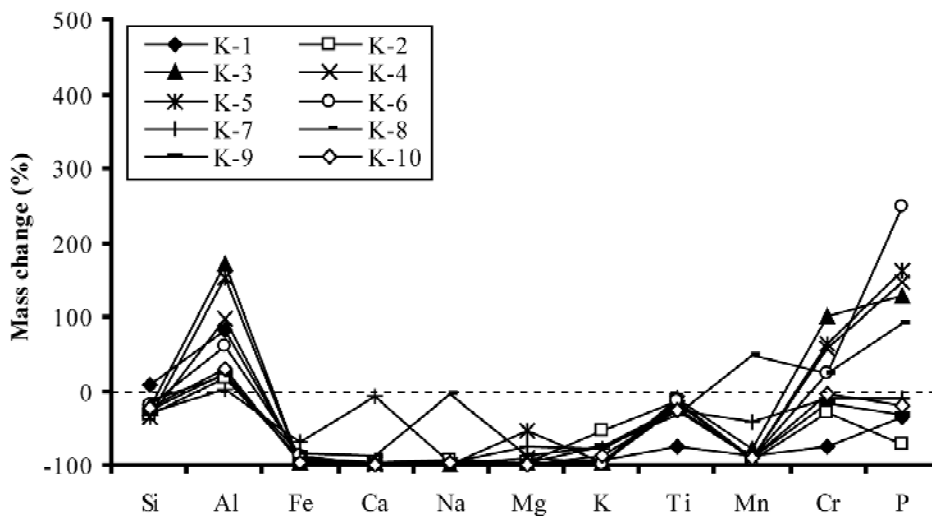
در این پژوهش، برای محاسبات تغییرات جرم عناصر طی شکل‌گیری و گسترش ذخیره‌ی مورد بررسی از روش زمین-شیمی عنصر بی‌تحرك ارائه شده توسط نسبیت و مارکویکس [۲۰] استفاده شد. در این محاسبات، Hf به دلیل دامنه‌ی تغییرات کم نسبت به عناصر بی‌تحرك دیگر، به عنوان عنصر

ترتیب می‌تواند بواسطه‌ی تثبیت این دو عنصر به وسیله آلونیت و کائولینیت رخ داده باشد [۲۲]. در کل به نظر می‌رسد که اختلاف در میزان شستشوی عناصر اصلی و جزئی در ارتباط با تفاوت در میزان پایداری کانی‌های اولیه‌ی حامل آن‌ها در برابر فرایندهای دگرسانی باشد. همچنین وجود اختلاف در میزان کاهش و یا افزایش جرم برای اغلب عناصر اصلی، جزئی، و خاکی نادر دلیلی بر تغییر در شرایط دگرسانی شیمیایی نظیر pH، دمای، Eh و همبافت‌های یونی طی شکل‌گیری ذخیره است [۲۲].

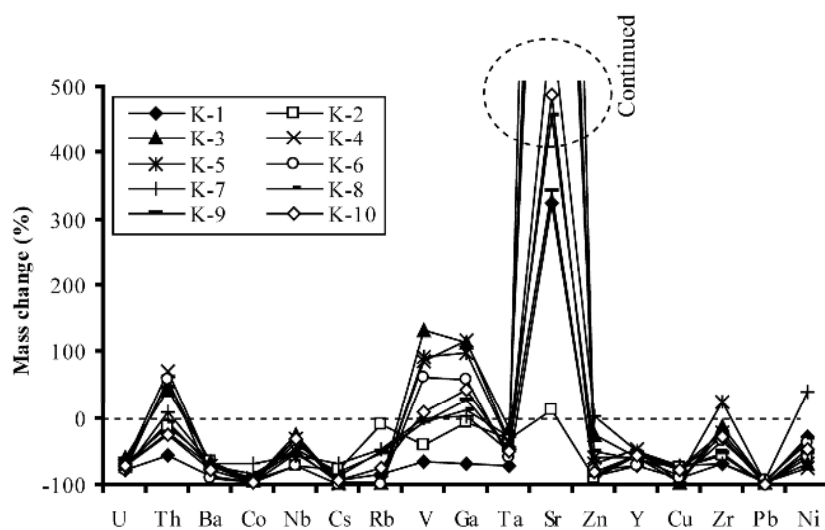
و عدم زهکشی مناسب سیلیس حاصل از دگرسانی فلدسپار از سیستم با دور شدن از محل گسل‌هاست. اکسایش پیریت‌ها و تولید اسید سولفوریک سازوکاری است که در این پژوهش برای خروج Fe از سیستم طی گسترش فرایند دگرسانی آندزیت‌ها پیشنهاد می‌شود. خروج K، Na، Ca، Ba و Rb از سیستم دلالت بر دگرسانی فلدسپارها و آزاد شدن بخشی از عناصر یاد شده به آنگون‌های دگرسان کننده دارد. تخریب و شکسته شدن کانی‌های فرومنیزین موجبات خروج بخشی Mg، Mn، و Co را از سیستم فراهم کرده است [۲۱]. افزایش جرم V و Ga به



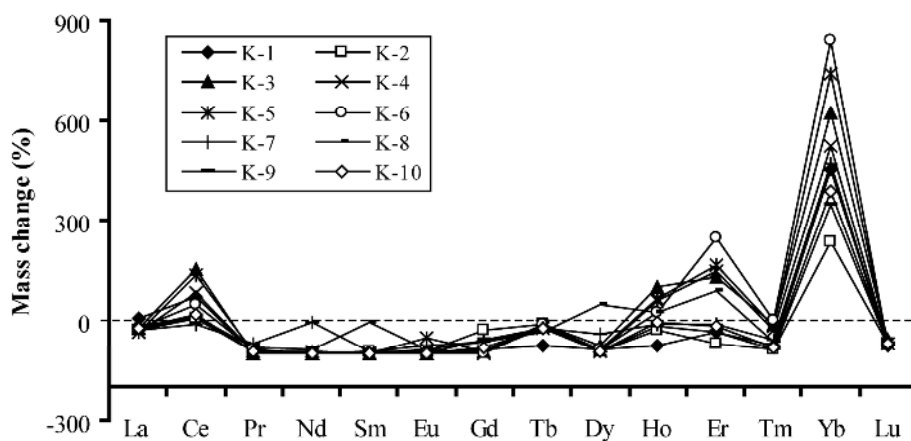
شکل ۵ موقعیت نمونه‌های وابسته به ذخیره‌ی کائولن هیزه‌جان و سنگ‌های آتشفشانی وابسته در نمودار دو متغیره‌ی Nb/Y - Zr/TiO₂ [۱۹].



شکل ۶ روند تغییرات جرم عناصر اصلی طی گسترش ذخیره‌ی کائولن هیزه‌جان.



شکل ۷ روند تغییرات جرم عناصر جزئی طی گسترش ذخیره‌ی کائولن هیزه‌جان.



شکل ۸ روند تغییرات جرم عناصر خاکی نادر در طی توسعه ذخیره کائولن هیزه‌جان.

توزیع، و غنی‌شدگی عناصر اصلی، جزئی، و خاکی نادر در طی توسعه و تکامل ذخیره هیزه‌جان ایفا نموده‌اند [۲۴].

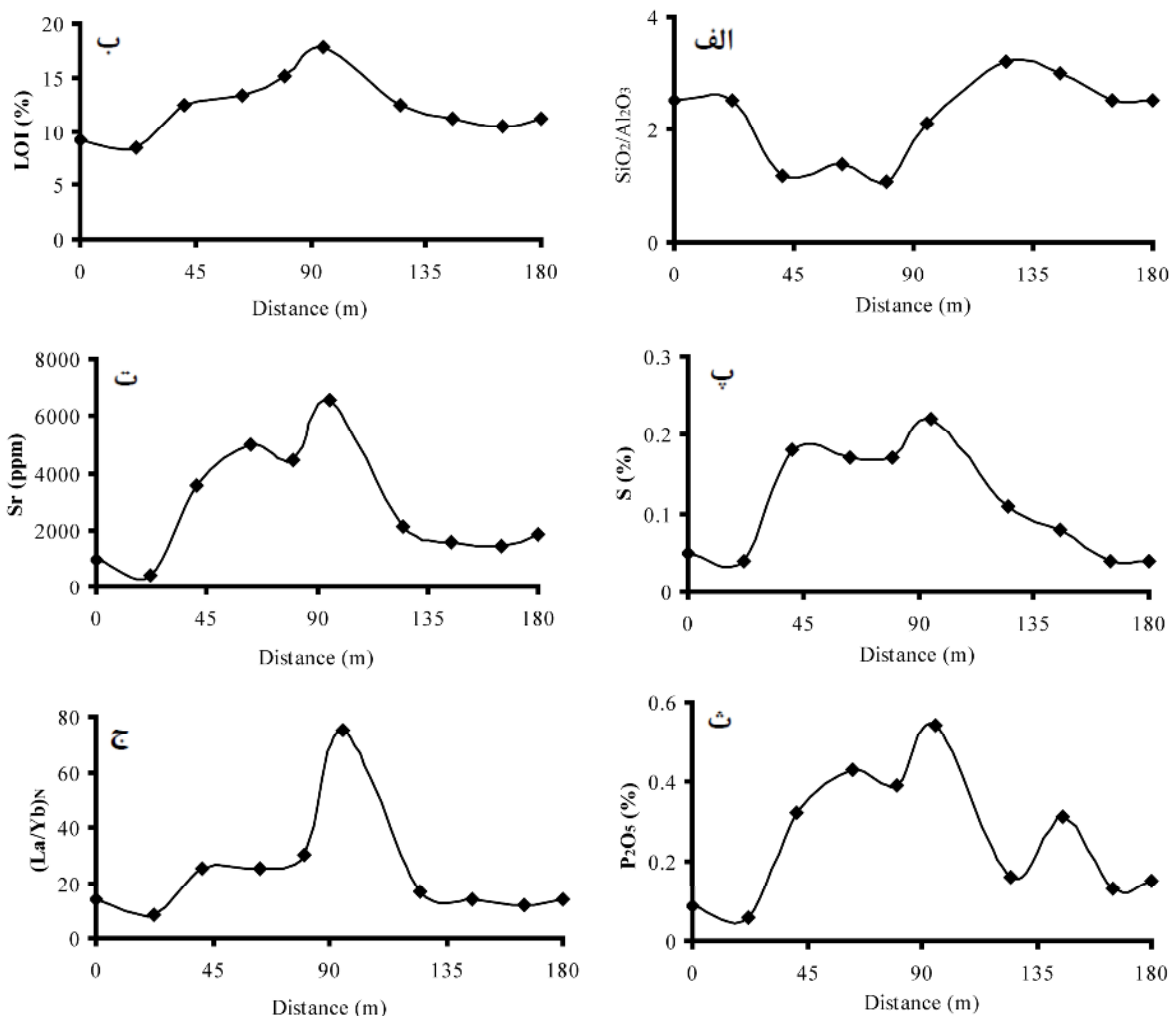
تیپ و جنبه‌های ژنتیکی ذخیره

محاسبات انجام نشان می‌دهد که مقادیر نسبت $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ در نیمرخ مورد بررسی در بازه‌ای از ۱٫۰۷ الی ۳٫۰۰ متغیر می‌باشد. نسبت یاد شده برای فاصله ۴۰ الی ۸۰ متری نیمرخ بسیار نزدیک به نسبت $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ایده‌آل ارائه شده برای کانی کائولینیت (۱٫۰۴ - ۱٫۴۵) [۲۵] می‌باشد (شکل ۹ الف). این نوع تغییرات برای نسبت $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ در نیمرخ می‌تواند دلیل و استدلال محکمی بر وجود یک منطقه‌بندی گرمابی برای ذخیره مورد بررسی باشد.

عناصر با قدرت میدان بالا، نظیر Ga, Zr, Th، و REE که معمولاً طی فرایندهای دگرسانی به صورت بی‌تحرك عمل می‌کنند [۲۳]، طی تشکیل ذخیره‌ی مورد بررسی روندهای متغیر افزایشی و یا کاهش‌ی را نمایش می‌دهند (شکل ۷ و ۸). این رفتارهای غیرعادی را می‌توان به تغییر شرایط محیط تشکیل ذخیره نسبت داد. به نظر می‌رسد عواملی نظیر تغییرات در میزان pH آبگون‌های مسئول کائولینیتی شدن، تغییر در نسبت شاره به سنگ، اختلاف در میزان شدت و درجه‌ی دگرسانی، و تفاوت در میزان دسترسی به یون‌های کمپلکس‌ساز نظیر CO_3^{2-} ، F^- ، Cl^- ، PO_4^{3-} و SO_4^{2-} نقش مهمی در تحرك،

این نوع همبستگی بین $(La/Yb)_N$ و LOI در ذخایر کائولن از سرشتی‌های آشکار محیط‌های درونزاد محسوب می‌شود [۱۸]. افزون بر این، مقادیر بالای Sr و Ba، و تمرکز نسبتاً پایین عناصری نظیر Y، Ce، و La (جدول ۱) می‌تواند تاییدی بر خاستگاه درونزاد ذخیره‌ی هیزه‌جان باشد. از این نظر، ذخیره‌ی کائولن هیزه‌جان شباهت زیادی به کانسارهای کائولن Lohreim ال سالوادر [۲۶] و Karacayir ترکیه [۲۷] دارد. همچنین، خاستگاه درونزاد ذخیره‌ی هیزه‌جان از روی شباهت در برخی از سرشتی‌های ژئوشیمیایی (مقادیر پایین Cr، Nb، و Ti) با کانسارهای کائولن با خاستگاه درونزاد شناخته شده در دنیا نظیر ذخایر کائولن central Andes شمال باختر پرو [۲۸] و Usak ترکیه [۷] قابل استنباط است.

بررسی‌های انجام شده روی ذخایر کائولن در دنیا نشان داد که اجزایی نظیر Sr ، P_2O_5 ، S، و فقط در ذخایر کائولن با خاستگاه درونزاد حاضر بوده و مقدار آنها با پیشرفت درجه‌ی دگرسانی (LOI) افزایش می‌یابد [۱۸]. ترسیم روند تغییرات LOI در نیمرخ مورد بررسی (شکل ۹ ب) و مقایسه‌ی آن با روند تغییرات S (شکل ۹ پ)، Sr (شکل ۹ ت)، و P_2O_5 (شکل ۹ ث) دلیل افزایش تقریباً منظم مقادیر S، Sr، و P_2O_5 با پیشرفت فرایند دگرسان طی شکل‌گیری ذخیره‌ی هیزه‌جان است. همچنین، شباهت نسبتاً زیاد بین روند تغییرات $(La/Yb)_N$ (شکل ۹ ج) با LOI (شکل ۹ ب) دلالت بر این دارد که با افزایش شدت دگرسانی سنگ‌های آندزیتی، درجه‌ی جدایش LREEs از HREEs شدیدتر می‌شود.



شکل ۹ روند تغییرات مقادیر SiO_2/Al_2O_3 (الف)، LOI (ب)، S (پ)، Sr (ت)، P_2O_5 (ث) و $(La/Yb)_N$ در نیمرخ مورد بررسی در هیزه‌جان.

رخداد بی‌هنجاری‌های منفی Eu در نمونه‌های کائولینیزه دارد (شکل ۱۰). به نظر می‌رسد که این تغییرات با افزایش جذب Lu نسبت به La در شرایط اسیدی که در اثر کاهش شعاع یونی کنترل می‌شود، ارتباط داشته باشد [۲۴].

در این پژوهش، برای محاسبه مقادیر بی‌هنجاری‌های Ce و Eu در نمونه‌های کائولینیزه و سنگ‌های مادر آندزیتی به ترتیب از روابط زیر استفاده گردید [۳۰]:

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

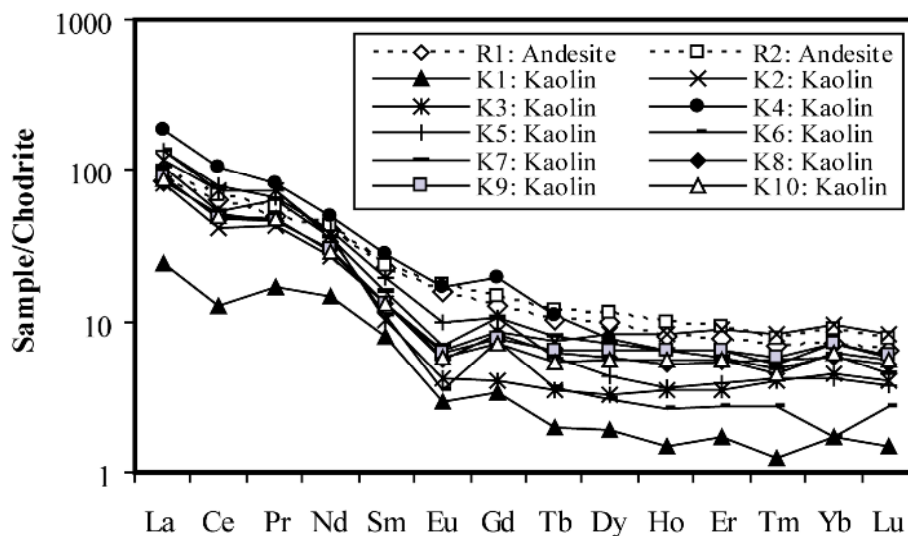
$$Eu/Eu^* = Eu_N / [(Sm_N \times Gd_N)]^{1/2}$$

در این فرمول N بهنجار شده‌ی مقادیر عناصر La, Pr, Sm، و Gd به کندریت [۳۰] را نشان می‌دهد. برپایه‌ی نتایج بدست آمده، مقادیر Ce/Ce^* در سنگ‌های آندزیتی و نمونه‌های کائولینیزه، به ترتیب در بازه‌ی از ۰٫۸۳-۰٫۹۴ و ۰٫۶۲-۰٫۸۱ تغییر می‌کند. مقادیر Eu/Eu^* در سنگ‌های آندزیتی و نمونه‌های کائولینیزه، به ترتیب دارای بازه‌ی ۰٫۹۳-۰٫۹۵ و ۰٫۳۹-۰٫۷۸ است. بررسی‌های زمین‌شیمیایی نشان می‌دهند که همبستگی مثبت و شدید بین تغییرات بی‌هنجاری منفی Ce در نمونه‌های کائولینیزه با مقادیر Zr ($r = ۰٫۹۵$) وجود دارد (شکل ۱۱). با توجه به این رابطه، به نظر می‌رسد که تغییرات بی‌هنجاری Ce طی شکل‌گیری این ذخیره در اثر تخریب کانی زیرکن به‌وسیله‌ی شاره‌هایی با ماهیت اسیدی-اکسایشی کنترل شده است [۲۴]. همخوانی رخداد بی‌هنجاری منفی

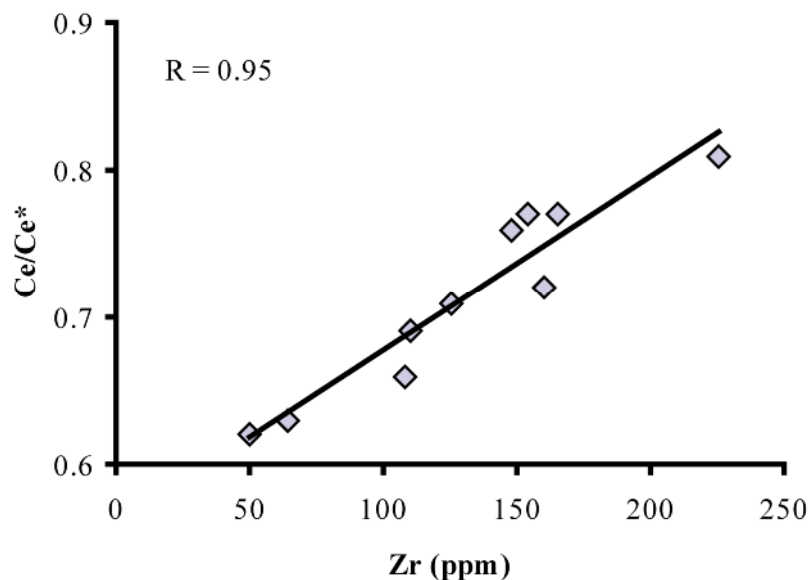
نتایج حاصل از محاسبات تغییرات جرم و نسبت‌های عناصر جزئی نیز می‌توانند در تعیین نوع فرایندهای دخیل در تشکیل ذخیره‌ی هیزه‌جان کمک فراوانی بنمایند. در نیمرخ مورد بررسی در قیاس با تهی‌شدگی K, Sr افزایش جرم بسیار شدیدی را نشان می‌دهد (شکل ۶ و ۷). این افزایش جرم بسیار شدید Sr می‌تواند به احتمال زیاد تاییدی بر نقش‌های فرایندهای درونزاد در شکل‌گیری ذخیره باشد [۶]. تهی‌شدگی عناصری نظیر Nb, Fe, Ti طی کائولینیتی شدن (شکل ۶ و ۷)، همراه با مقادیر بسیار بالای Ba+Sr (۷۵۴ الی ۶۶۳۶ ppm با مقدار متوسط ۳۰۰۴ ppm) و مقادیر نسبتاً پایین Ce+Y+La (۲۹۶ الی ۱۸۹۹ ppm با مقدار متوسط ۱۱۰۴ ppm) نمونه‌های کائولینیزه پیشنهاد می‌کنند که خاستگاه درونزاد ذخیره‌ی هیزه‌جان بسیار محتمل‌تر از خاستگاه برونزاد آن است. این نتیجه‌گیری در اثر غنی‌شدگی بسیار شدید Sr و تهی‌شدگی Ti طی شکل‌گیری و گسترش ذخیره‌ی کائولن هیزه‌جان حمایت می‌شود، جایی که این تغییرات بسیار شبیه به شرایط گرمایی گزارش شده از کانسار کائولن Swat پاکستان است [۲۹].

الگوی توزیع REEها و تفسیر بی‌هنجاری‌های Eu و Ce

الگوی توزیع REEs به هنجار شده به کندریت [۳۰] دلالت بر جدایش و غنی‌شدگی LREEs نسبت به HREEs همراه با



شکل ۱۰ الگوی توزیع REEs به هنجار شده به کندریت [۳۰] در نمونه‌های کائولینیزه هیزه‌جان.



شکل ۱۱ نمودار دو متغیره‌ی Zr در برابر Ce/Ce* در نمونه‌های کائولینیزه هیزه‌جان.

مهمترین شواهد صحرایی هستند که نشان می‌دهند فعالیت-های گرمایی نقش بسیار مهمی در گسترش و تشکیل ذخیره‌ی کائولن هیزه‌جان داشته‌اند.

۲- کانی‌سازی پیروفیلیت، دیاسپور، و آلونیت، همراه با تغییرات در نسبت $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ در نیمرخ مورد بررسی حکایت از آن دارند که آندزیت‌ها طی تشکیل ذخیره‌ی کائولن، دگرسانی در حد آرزلیک پیشرفته را تجربه کرده و ذخیره دارای یک منطقه‌بندی گرمایی است.

۳- افزایش در مقادیر $(\text{La}/\text{Lu})_N$ ، P، Sr و S با پیشرفت فرایند دگرسانی (LOI) بر خاستگاه درونزاد ذخیره دلالت دارد.

۴- شواهد زمین‌شیمیایی نظیر غنی‌شدگی LREEs نسبت به HREEs، تهی‌شدگی Fe، Ti، Nb، و غنی‌شدگی شدید Al و

Sr مبین خاستگاه درونزاد ذخیره هیزه‌جان است.

۵- محاسبات تغییرات جرم نشان می‌دهند که شرایط فیزیکوشیمیایی محیط تشکیل (pH، Eh، و زهکشی)، نسبت شاره به سنگ، و میزان دسترسی به یون‌های همبافت سه فاکتور کلیدی در توزیع، تحرک، و غنی‌شدگی عناصر اصلی، جزئی، و خاکی نادر طی کائولینیتی شدن در هیزه‌جان هستند.

Eu و تهی‌شدگی HREEs نسبت به LREEs (شکل ۱۱) با افزایش جرم عناصر Al و Sr، و کاهش جرم عناصری نظیر Si، Fe، K، Rb، و Ba (شکل ۶ و ۷) نشان می‌دهند که تخریب پلاژیوکلاز، فلدسپار پتاسیم، و هورنبلاند طی فعالیت‌های گرمایی شدیداً اسیدی، فاکتور اصلی پیشرفت فرایند کائولن‌زایی طی شکل‌گیری و گسترش ذخیره هیزه‌جان بوده است.

افزون بر این، بی‌هنجاری‌های منفی‌تر Eu و Ce در نمونه‌های کائولینیزه در مقایسه با سنگ‌های مادر آندزیتی نشان می‌دهند که دگرسانی فلدسپارهای سنگ‌های آندزیتی در دمای بالاتر و با آزاد شدن Eu^{2+} طی دگرسانی گرمایی روی داده است [۳۱].

برداشت

مهمترین نتایج حاصل از مشاهدات صحرایی، بررسی‌های کانی‌شناسی و زمین‌شیمیایی ذخیره کائولن هیزه‌جان (شمال باختر ورزقان) عبارتند از:

۱- تشکیل پوش سنگ‌های سیلیسی روی ذخیره، برشی شدن محلی، گسترش رگه‌ها و رگچه‌هایی از اکسید و هیدروکسید آهن، سیلیس‌زایی، و کانی‌سازی ژیبس، انیدریت، و باریت

Bohemian Massif (Czech Republic, Austria)", Mineralium Deposita 49 (2014) 967-986.

[5] Shao H., Yang S., Wang Q., Guo Y., "Discriminating hydrothermal and terrigenous clays in the Okinawa Trough, East China Sea: Evidences from mineralogy and geochemistry", *Chemical Geology 398 (2015) 85-96.*

[6] Kadir S., Erkoyun H., "Genesis of the hydrothermal Karaçayır kaolinite deposit in Miocene volcanics and Palaeozoic metamorphic rocks of the Upak-Güre Basin, western Turkey", *Turkish Journal of Earth Sciences 22 (2013) 444-468.*

[7] Erkoyun H., Kadir, S., "Mineralogy, micromorphology, geochemistry and genesis of a hydrothermal kaolinite deposit and altered Miocene host volcanites in the Hallaçlar area, Uşak, western Turkey", *Clay Minerals 46 (2011) 421-448.*

[۸] عابدینی ع.، معصومی ر.، کلاگری ع.ا.، "سیماهای ژئوشیمیایی ذخیره کائولن کجل، شمال غرب هشتجین، استان اردبیل"، *مجله زمین‌شناسی اقتصادی*، (۱۳۹۰)، جلد ۳، شماره ۲، ص ۱۶۵-۱۸۱.

[۹] علیپور و.، عابدینی ع.، "رفتار عناصر اصلی، فرعی و جزئی (شامل عناصر خاکی نادر) در طی فرایندهای کائولینیتی شدن در کانسار زنوز، شمال شرق مرند، استان آذربایجان شرقی"، *مجله زمین‌شناسی اقتصادی*، (۱۳۹۰)، جلد ۳، شماره ۲، ص ۲۳۱-۲۴۹.

[۱۰] زیرجانی‌زاده ص.، کریم‌پور م.ح.، ابراهیمی خ.، "بررسی‌های زمین‌شناسی، کانی‌شناسی و ژئوشیمیایی نهشته‌های کانی رسی منطقه‌ی کلاته‌نو (شمال غرب گناباد)"، *مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران*، (۱۳۹۳)، جلد ۲۲، شماره ۱، ص ۱۲۵-۱۳۸.

[۱۱] اعتمادی ب.، قبادی ع.، تقی‌پور ب.، "زمین‌شیمی و خاستگاه کانسار رسی ندوشن (جنوب‌غربی صدوق، استان یزد)"، *مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران*، (۱۳۹۲)، جلد ۲۱، شماره ۱، ص ۴۳-۵۶.

۶- ذخیره‌ی کائولن هیزه‌جان از نظر روند تغییرات عناصر طی فرایند کائولن‌زایی شباهت زیادی به کانسارهای کائولن Lohreim ال سالوادر، Karacayir ترکیه، و Swat پاکستان دارد.

۷- تخریب کانی‌هایی نظیر پلاژیوکلاز، فلدسپار پتاسیم، و هورنبلاند به‌وسیله‌ی گرماب‌های با دمای بالا مهمترین عامل رخداد بی‌هنجاری منفی Eu طی پیشرفت فرایند کائولن‌زایی در هیزه‌جان بوده است.

۸- درجه‌ی تخریب کانی زیرکن به‌وسیله‌ی شاره‌هایی با ماهیت اکسایشی-اسیدی عامل اصلی کنترل‌کننده در رخداد تغییرات بی‌هنجاری منفی Ce در ذخیره‌ی مورد بررسی است.

قدردانی

نگارنده این مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و تحصیلات تکمیلی دانشگاه ارومیه برخوردار بوده است، لذا بدینوسیله نهایت سپاس و قدردانی خود را از مسئولین مربوطه اعلام می‌دارد. نگارنده، همچنین از نظرات و پیشنهادات سازنده داوران محترم مجله سپاسگزاری می‌نماید.

مراجع

[1] Ghorbani M., "The Economic Geology of Iran: Mineral Deposits and Natural Resources", Springer, (2013) 1-569.

[2] Dill H. G., Balaban S., Witt B., Wershofen H., "Capturing digital data of rock magnetic, gamma-ray and IR spectrometry for in-situ quality control and for the study of the physical-chemical regime of residual kaolin deposits, SE Germany", *Ore Geology Reviews 57 (2014) 172-190.*

[3] Kadir S., Kulah T., Eran M., Önagil N., Gurel A., "Minerological and geochemical characteristics and genesis of the Gözelyurt alunite-bearing kaolinite deposit within the late Miocene Gördeles ignimbrite, central Anatolia, Turkey", *Clays and Clay Minerals 62 (2014) 477-499.*

[4] Höhn S., Frimmel H. E., Pašava J., "The rare earth element potential of kaolin deposits in the

- siliciclastic sediments*", *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61 (1997) 1653-1670.
- [21] 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 (2006) 597-617.
- [22] Karakaya N., "REE and HFS element behaviour in the alteration facies of the Erenler Dağı Volcanics (Konya, Turkey) and kaolinite occurrence", *Journal of Geochemical Exploration* 101 (2009) 185-208.
- [23] Jiang N., Sun S., Chu X., Mizuta T., Ishiyama D., "Mobilization and enrichment of high-field strength elements during late- and post-magmatic processes in the Shuiquangou syenitic complex, Northern China", *Chemical Geology* 200 (2003) 117-128.
- [24] Fulignati P., Gioncada A., Sbrana A., "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* 88 (1999) 325-342.
- [25] Giese R. F. J., "Kaolin minerals: Structures and stabilities", pp. 29-66. in: *Hydrous Phyllosilicates (Exclusive of Micas)* (S. W. Bailey, editor). *Reviews in Mineralogy*, 19, Mineralogical Society of America, Washington, D.C. (1988).
- [26] Dill H. G., Bosse H. R., Kassbohm J., "Mineralogical and chemical studies of volcanic-related argillaceous industrial minerals of the Central American Cordillera (Western El Salvador)", *Economic Geology* 95 (2000) 517-538.
- [27] Kadir S., Akbulut A., "Mineralogy, geochemistry and genesis of the Taşoluk kaolinite deposits in pre-Early Cambrian metamorphites and Neogene volcanites of Afyonkarahisar, Turkey", *Clay Minerals* 44 (2011) 89-112.
- [28] Dill H. G., Bosse H. R., Henning K. H., Fricke A., Ahrendt H., "Mineralogical and chemical variations in hypogene and supergene kaolin deposits in a mobile fold belt of the Central
- [۱۲] اعتمادی ب.، ظریف‌نیا م.، "بررسی خواص فیزیکوشیمیایی و کانی‌شناسی کائولن معدن قازاندانگی تاکستان در تولید کاشی و انواع دیگر سرامیک‌های صنعتی"، *مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران*، (۱۳۹۰)، جلد ۱۹، شماره ۳، ص ۳۶۳-۳۷۰.
- [۱۳] ذبیحی ر.، ابراهیمی خ.، زرین‌کوب م.ح.، "بررسی‌های کانی‌شناسی و ژئوشیمیایی نهشته‌ی کانی خاک رس کائولینیتی شده‌ی شیخ‌آباد (جنوب غربی بیرجند) با نگرشی بر کاربردهای صنعتی آن"، *مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران*، (۱۳۹۰)، جلد ۱۹، شماره ۱، ص ۱۰۳-۱۱۲.
- [۱۴] اروجی ح.، کلاگری ع.ا.، فردوسی ر.، سیاه‌چشم ک.، "ویژگی‌های کانی‌شناسی و زمین‌شیمی ذخایر کائولن و آلونیت کوجنق، شمال غرب مشکین شهر، استان اردبیل"، *مجله زمین‌شناسی کاربردی پیشرفته* (۱۳۹۰)، جلد ۱۰، ص ۱۹-۳۲.
- [۱۵] نبوی م.ح.، "دیباچه‌ی بر زمین‌شناسی ایران"، انتشارات سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، (۱۳۵۵) ص ۱۰۹-۱.
- [۱۶] مهرپرتو م.، میرزایی م.، اعلائی م.، امامی م.ه.، "نقشه زمین‌شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ سیهرود"، انتشارات سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور (۱۳۷۶).
- [۱۷] مهرپرتو م.، امینی‌فضل ا.، رادفر ج.، "نقشه زمین‌شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ ورزقان"، انتشارات سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور (۱۳۷۱).
- [18] Grecco L. E., Marfil S. A., Maiza P. J., "Mineralogy and geochemistry of hydrothermal kaolins from the Adelita mine, Patagonia (Argentina); relation to other mineralization in the area", *Clay Minerals* 47 (2012) 131-146.
- [19] Winchester J. A., Floyd P. A., "Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements", *Chemical Geology* 20 (1977) 245-252.
- [20] Nesbitt H. W., Markovics G., "Weathering of granodioritic crust, long-term storage of elements in weathering profiles, and petrogenesis of

[31] Lackschewitz K. S., Singer A., Botz R., Garbe-Schonberg D., Stoffers P., " *Mineralogy and geochemistry of clay minerals near a hydrothermal site in the Escanaba trough, Gorda Ridge, Northeast Pacific Ocean*", in: Zierenberg R. A., Fouquet, Y., Miller, D. J., Normark W. R., (eds). *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results* 169 (2000) 1-24.

Andes of northwestern Peru", *Mineralium Deposita* 32 (1997) 149-163.

[29] Siddiqui M. A., Ahmed Z., " *Geochemistry of the kaolin deposits of Swat (Pakistan)*", *Chemie der Erde* 68 (2008) 207-219.

[30] Taylor Y, McLennan S. M., " *The continental crust: Its composition and evolution*", 1st ed. Oxford, UK: Blackwell.