



بررسی شیمی آپاتیت در مجموعه آذرین لار، شمال زاهدان

راحله مرادی، محمد بومری*، ساسان باقری

گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

(دریافت مقاله: ۹۷/۱/۲۰، نسخه نهایی: ۹۷/۶/۳)

چکیده: مجموعه آذرین لار در پهنه جوش خورده سیستان واقع است. سنگ‌های آذرین به شکل استوک، دایک، گدازه و آذرآواری هستند. کانی‌زایی مس-مولیبدن به وسیله سیال‌های گرمایی در استوک‌ها تشکیل شده است. آپاتیت فراوان‌ترین کانی فرعی در سنگ‌های آذرین مورد بررسی است که به شکل‌های منشوری و برشی قابل مشاهده است. بر پایه نتایج ریزکوالکترونی، آپاتیت‌های مورد بررسی از نوع فلوئور آپاتیت و با مقدار کمی کلر هستند که نشان دهنده تعادل آن با یک مذاب/سیال نسبتاً آبدار و اکسایشی است. این مذاب/سیال در گستره سامانه‌های کانی‌زایی شده دنیا قرار می‌گیرد. حضور آپاتیت‌های کلر پایین و سنگ‌های میزبان پتاسیم بالا (شوشونیتی) می‌تواند نشان دهنده جدایش کلر - پتاسیم ماگمای اولیه باشد که نیازمند آبرزدایی رسوبات فرورانده شده در گوشته سنگ کره‌ای عمیق و همچنین رخداد تبلور جدایشی در سنگ‌های لار است.

واژه‌های کلیدی: شیمی آپاتیت؛ سنگ‌های آذرین شوشونیتی؛ مجموعه آذرین لار؛ پهنه جوش خورده سیستان.

مقدمه

امر امکان برآورد گریزندگی هالوژن‌های موجود در مذاب یا فاز بگین در تعادل با آپاتیت را فراهم می‌سازد. به طور کلی هالوژن‌ها در ۱) کشف منابع، انتقال بسیاری از عناصر ارزشمند کانسار ساز چون طلا، مس، اورانیوم و خاکی نادر در سیال‌های گرمایی، چگونگی تکامل سیال‌های گرمایی و تعیین راستای جریان سیال [۱، ۹]، ۲) بازسازی محیط‌های دیرینه (ترکیب دریا‌های کهن، [۱۰]، ۳) ارائه محدودیت‌های سنگ‌زایی محیط‌های دگرگونی، رسوبی و ماگمایی [۱، ۱۱-۱۴]، ۴) تأثیر زیست محیطی در طول گاززدایی در فوران آتشفشان‌ها [۱۳]، ۱۴]، ۵) خاستگاه و تکامل زمین و سایر سیارات [۱] نقش مهمی دارند.

در این پژوهش، آپاتیت‌های مجموعه آذرین لار بررسی شده‌اند. این مجموعه در استان سیستان و بلوچستان و ۲۰ کیلومتری شمال شرق زاهدان قرار گرفته است (شکل ۱). پژوهش‌های انجام شده در این منطقه بیشتر پیرامون

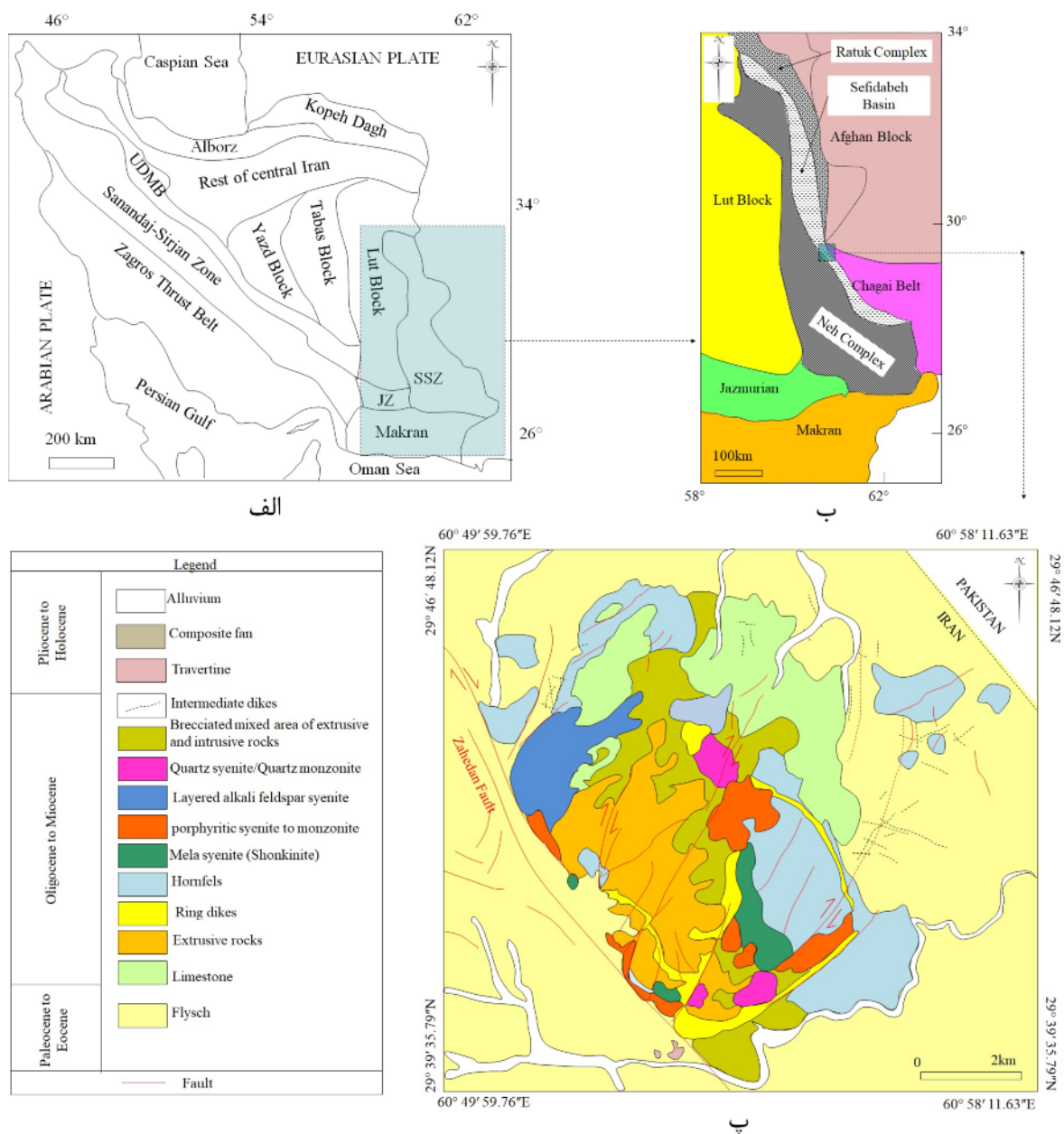
آپاتیت از کانی‌های فرعی رایج در بیشتر محیط‌های زمین‌شناسی چون آذرین، دگرگونی، رسوبی، گرمایی، توده‌های زیستی، خاک‌ها و حتی مواد فرازمینی است [۱] که غنی از هالوژن‌های فلوئور و کلر است. سایر هالوژن‌ها همانند بور و ید نیز در این کانی موجودند اما از فراوانی کمتری برخوردارند [۲]. این کانی از سه گونه فلوئور آپاتیت، کلر آپاتیت و هیدروکسیل آپاتیت تشکیل شده است و به عنوان شاخصی از گریزندگی مواد فرار در سامانه‌های ماگمایی، دگرگونی و گرمایی محسوب می‌شود [۳، ۴]. گفتنی است که کانی‌هایی چون اسکاپولیت، سودالیت، تیتانیت، بیوتیت و آمفیبول نیز از کانی‌های هالوژن دار به شمار می‌آیند [۵، ۶] اما در مقام مقایسه، آپاتیت‌های آذرین اهمیت بسزایی دارند زیرا قادر به حفظ ویژگی‌های ترکیبی خود به ویژه مقدار هالوژن‌ها طی فرآیندهای دگرگونی درجه پایین، دگرسانی گرمایی و هوازدگی هستند [۷، ۸]. این

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۵۱۴۱۲۲۳۹، پست الکترونیکی: boomeri@science.usb.ac.ir

روش بررسی

نخست بازدیدهای صحرایی به همراه نمونه برداری با تأکید بر تفکیک سنگ‌های منطقه و تعیین ارتباط سنی آنها انجام شد. پس از بررسی نمونه‌ها با میکروسکوپ قطبشی عبوری، تعداد ۶ مقطع نازک- صیقلی از سنگ‌های آذرین درونی کانی‌زایی شده با بافت پورفیری، سنگ‌های درونی کانی‌زایی نشده با بافت دانه-ای و سنگ‌های بیرونی سالم که دارای نسل‌های مختلف آپاتیت بودند برای انجام تجزیه انتخاب شد. مقاطع برگزیده با استفاده از یک ریزکاو الکترونی که ابزاری کارآمد و با دقت بالا برای بررسی هالوژن‌هاست، برای تعیین کلر و فلوئور تجزیه شدند.

ویژگی‌های سنگ‌شناسی و زمین‌شیمیایی سنگ‌های آذرین بوده [۱۵-۱۸] و شیمی کانی‌ها بندرت بررسی شده است [۱۹، ۲۰]. با وجود فراوانی آپاتیت در سنگ‌های آذرین منطقه، داشتن نسل‌های مختلف و اندازه‌های متنوع، پژوهشی پیرامون آن انجام نشده است. در این پژوهش، ویژگی‌های کانی‌شناسی و زمین‌شیمیایی آپاتیت بررسی می‌شود تا بتوان با توجه به نتایج به دست آمده به شرایط فیزیکوشیمیایی تشکیل نسل‌های مختلف این کانی و ویژگی‌های مذاب/ سیال در ارتباط با آن پی برد. در آخر نیز با استفاده از ترکیب آپاتیت، پتانسیل کانی‌زایی این منطقه با سایر مناطق دنیا مقایسه می‌شود.



زمین‌شناسی

مجموعه آذرین لار از نظر زمین‌شناسی در پهنه جوش خورده سیستان قرار دارد (شکل ۱ الف). این پهنه شامل دو گوه افزاینده با عنوان "رتوک" و "نه" و یک مجموعه رسوبی سیلیسی آواری (فلیش) به نام "سفیدآبه" است (شکل ۱ ب). این مجموعه با ریخت‌شناسی خشن، به شکل یک بیضی و با سن الیگوسن [۲۲] در واحدهای سیلیسی آواری پالئوسن و ائوسن نفوذ کرده و سبب تشکیل هورنفلس در اطراف خود شده است. پیکره اصلی مجموعه آذرین لار شامل سنگ‌های آذرین بیرونی و پهنه‌های مخلوط به رنگ خاکستری تا خاکستری تیره است که از اطراف خود و گاه در بخش‌های مرکزی مورد هجوم سنگ‌های آذرین درونی و نیمه‌عمیق واقع شده است (شکل ۱ پ).

سنگ‌های آذرین درونی و نیمه عمیق بیشتر دارای بافت‌های پورفیری و گاهی دانه‌ای، تنش آواری، میلونیتی و آپلیتی بوده و شامل ملاسینیت، سینیت، مونزونیت، فلدسپات سینیت قلیایی، کوارتز فلدسپات سینیت قلیایی، کوارتزسینیت، کوارتزمونزونیت، لوکوسینیت، میکروسینیت، میکرولوکوسینیت، گرانیات و آپلیت هستند. برخی از سنگ‌های سینیتی تا مونزونیتی پورفیری که به طور معمول شامل فلدسپار پتاسیم، پلاژیوکلاز، کلینوپیروکسن، آمفیبول، بیوتیت و آپاتیت هستند، در اثر عوامل زمین ساختی خرد شده، بر اثر سیال‌های گرمایی و سطحی دگرسان و هوازده شده‌اند و کانی‌زایی‌هایی از مس و مولیبدن نوع پورفیری و رگه‌ای را به نمایش می‌گذارند [۱۹]. بر اساس پژوهش‌های پیشین پیرامون مجموعه آذرین لار، ماگمای سازنده این سنگ‌های آذرین از نوع قلیایی، آهکی-قلیایی، پتاسیمی و فراپتاسیمی است [۱۸-۱۵، ۲۲] در حالی که باقری و بخشی [۱۶] و مرادی [۱۹] بر ماهیت شوشونیتی این سنگ‌ها معتقد هستند.

ویژگی‌های میکروسکوپی آپاتیت‌ها

آپاتیت در سنگ‌های بیرونی مجموعه آذرین لار هم به صورت درشت بلورهای منشوری و با اندازه‌های متغیر و هم به صورت ریز در زمینه دیده می‌شوند. در مقام مقایسه، فراوانی آپاتیت در سنگ‌های درونی و نیمه عمیق لار بیشتر است. آپاتیت‌ها از نظر رخداد به صورت منشورهای سالم و گاهی برشی در اندازه‌های

متغیر ۰/۴-۰/۸ میلیمتر، میانبرهای منشوری تا نیمه منشوری با اندازه‌های متنوع در کانی‌هایی چون فلدسپار، بیوتیت، آمفیبول و پیروکسن و همچنین به صورت همزیست با بیوتیت قابل مشاهده هستند (شکل ۲).

بحث و بررسی

تمایز زمین‌شیمیایی نسل‌های مختلف آپاتیت

آپاتیت‌های مجموعه آذرین لار علاوه بر جدایش بر اساس ویژگی‌های میکروسکوپی، با توجه به ویژگی‌های زمین‌شیمیایی نیز قابل تمایز هستند. آپاتیت‌های سنگ‌های سالم دانه‌ای که به صورت میانبار در سایر کانی‌ها دیده می‌شوند دارای آهن و منگنز بیشتری نسبت به آپاتیت‌های سنگ‌های پورفیری دگرسان شده هستند (جدول ۱). در مقابل، آپاتیت‌های سنگ‌های پورفیری دگرسان شده به ویژه انواع منشوری دارای مقداری کلر، گوگرد و سدیم کمتری هستند (جدول ۱).

زمین‌شیمی عناصر اصلی و فرعی

کلسیم و فسفر عناصر اصلی در آپاتیت هستند. مقدار متوسط P_2O_5 آپاتیت‌های سنگ‌های درونی پورفیری، دانه‌ای و بیرونی لار به ترتیب ۴۲/۰۵، ۴۱/۲۵ و ۴۰/۶۰ درصد وزنی بوده (جدول ۱ و شکل ۳ الف) و مقدار متوسط CaO نیز به ترتیب ۵۲/۲۳، ۵۱/۲۷ و ۵۲/۲۳ درصد وزنی است (جدول ۱ و شکل ۳ الف). آپاتیت‌های برشی فسفر و کلسیم بالاتری نسبت به سایر آپاتیت‌ها دارند (جدول ۱ و شکل ۳ الف).

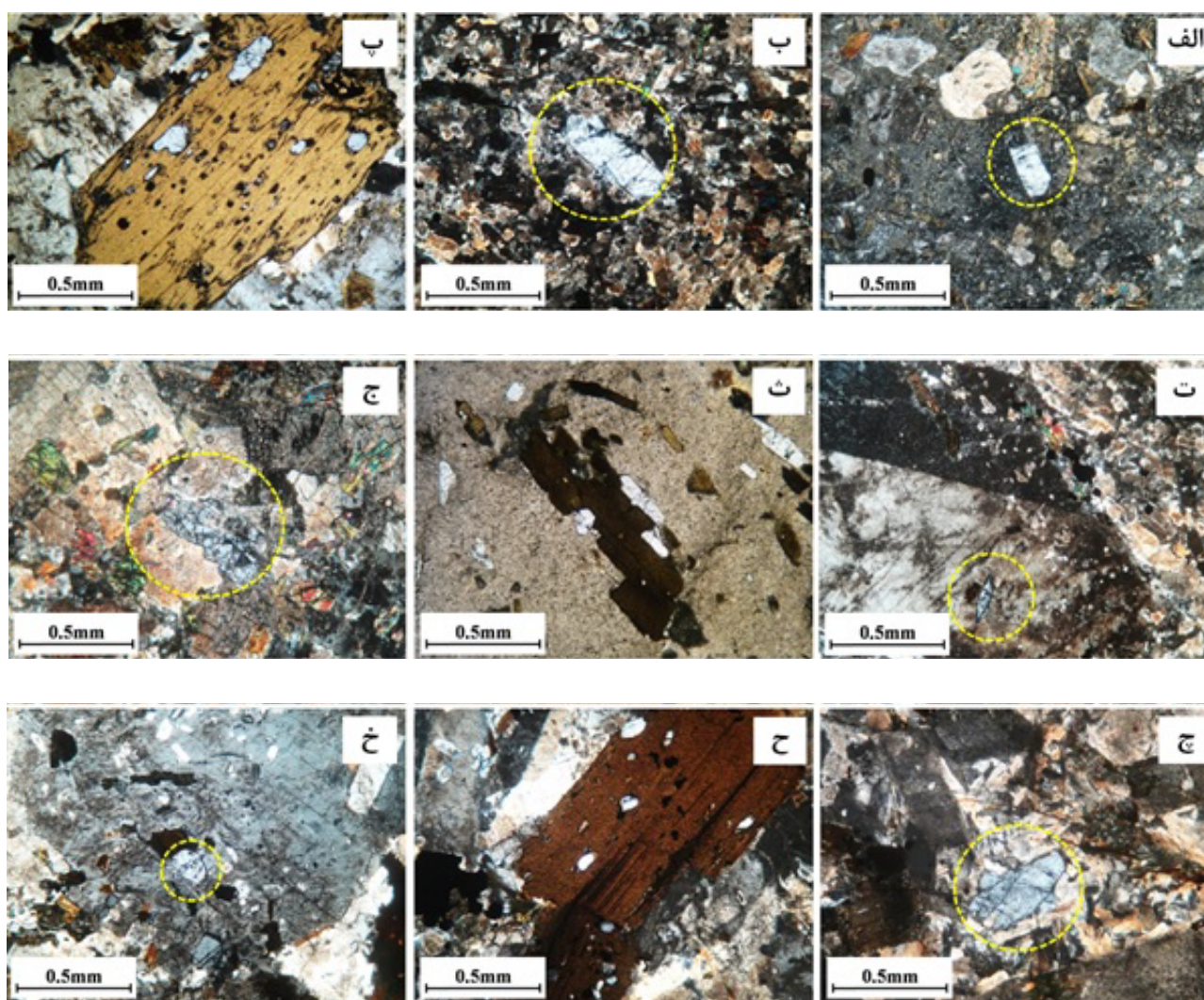
مقدار متوسط FeO و MnO در آپاتیت‌های سنگ‌های درونی پورفیری، دانه‌ای و بیرونی لار به ترتیب ۰/۹۲، ۰/۶۰ و ۰/۰۵، ۰/۰۷ و ۰/۰۷ درصد وزنی است (جدول ۱ و شکل ۳ ب) که مشابه گرانیته‌های نوع I هستند [۲۳]. به طور کلی، مقدار سدیم در آپاتیت‌های معمولی ۰/۰۳-۰/۰۱ درصد وزنی گزارش شده [۱۲] در حالی که مقدار متوسط Na_2O در آپاتیت‌های سنگ‌های درونی پورفیری، دانه‌ای و بیرونی لار به ترتیب ۰/۳۶، ۰/۹۲ و ۰/۶۰ درصد وزنی است (جدول ۱ و شکل ۳ پ). چنان که دیده می‌شود، مقدار Na_2O در آپاتیت‌های لار نسبتاً بالاست. بالا بودن مقدار Na_2O نمی‌تواند در ارتباط با مقدار سدیم سنگ میزبان و منبع آن باشد [۱۱]. به عقیده شا

و چاپل [۱۱] بالا بودن مقدار سدیم به وسیله جایگزینی کاتیونی کلسیم با سدیم قابل توجیه است.

در آپاتیت گوگرد به صورت سولفات گنجانده شده است و جانشین فسفات می‌شود [۲] و بیشتر آپاتیت‌های طبیعی مقداری کمتر از ۰/۵ درصد وزنی گوگرد دارند [۲۴]؛ البته مقادیر بالاتر از ۲ درصد وزنی نیز گزارش شده است [۲۵، ۲۶]. مقدار متوسط SO_3 در آپاتیت‌های سنگ‌های درونی پورفیری، دانه‌ای و بیرونی لار به ترتیب ۰/۳۱، ۰/۴۳ و ۰/۶۰ درصد وزنی

است (جدول ۱ و شکل ۳ پ) که دارای رابطه منفی با P_2O_5 است.

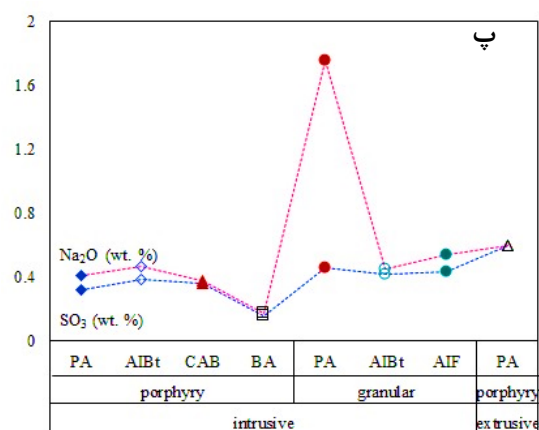
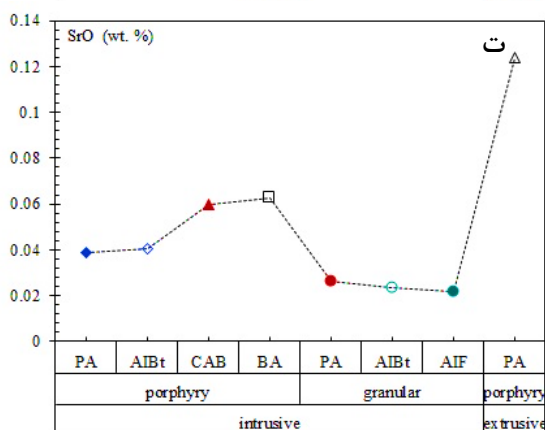
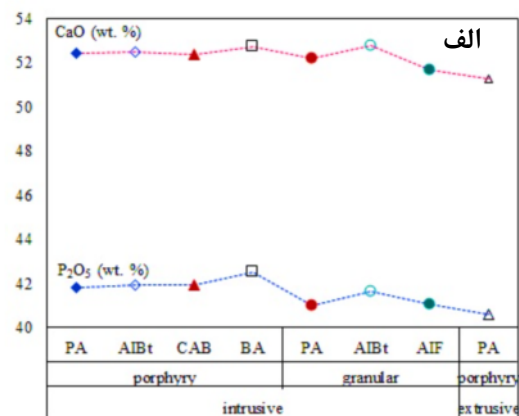
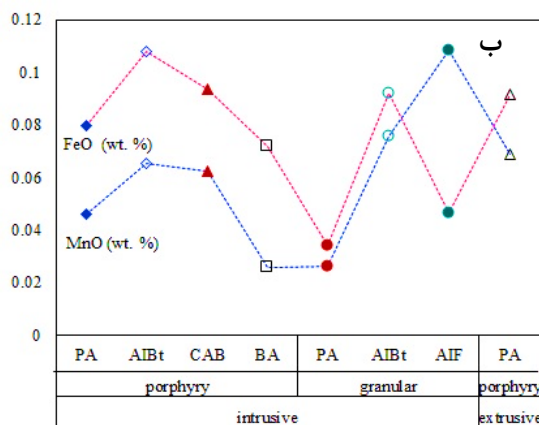
با توجه به شکل‌های ۳ ب و پ آپاتیت‌های برشی شده عناصر منگنز، سدیم و گوگرد مقدار پایین‌تری در مقایسه با سایر آپاتیت‌ها دارند که به عقیده بوذری و همکاران [۲۷] چنین ویژگی‌هایی در صورتی پدید می‌آید که سنگ تا حدی دچار دگرسانی فلیک با pH پایین مربوط به نهشته‌های پورفیری قرار گرفته باشد.



شکل ۲ تصاویر میکروسکوپی الف) آپاتیت منشوری در سنگ بیرونی (XPL)، ب) آپاتیت منشوری در سنگ درونی پورفیری (XPL)، پ: میانبرهای آپاتیت در بیوتیت سنگ درونی پورفیری (XPL)، ت: میانبر آپاتیت در فلدسپار سنگ درونی پورفیری (XPL)، ث: آپاتیت‌های همزیست با بیوتیت در سنگ درونی پورفیری (PPL)، ج: آپاتیت برشی در سنگ درونی پورفیری (XPL)، چ: آپاتیت منشوری در سنگ درونی دانه‌ای (XPL)، ح: میانبرهای آپاتیت در بیوتیت سنگ درونی دانه‌ای (XPL)، خ: میانبر آپاتیت در فلدسپار سنگ درونی دانه‌ای (XPL).

جدول ۱ نتایج تجزیه آپاتیت‌های مجموعه آذرین لار توسط ریزکاو الکترونی.

نوع سنگ	درونی							بیرونی
بافت	پورفیری				دانه ای			پورفیری
مقدار دگرسانی	دگرسان شده				با کمترین دگرسانی سالم			سالم
نسل‌های آپاتیت	آپاتیت‌های منشوری منفرد	میانبرهای آپاتیت در بیوتیت	آپاتیت‌های همزیست با بیوتیت	آپاتیت‌های برشی	آپاتیت‌های منشوری منفرد	میانبرهای آپاتیت در بیوتیت	میانبرهای آپاتیت در فلدسپار	آپاتیت‌های منشوری منفرد
	میانگین	میانگین	میانگین	میانگین	میانگین	میانگین	میانگین	میانگین
P ₂ O ₅ (wt. %)	۴۱٫۸۱	۴۱٫۹۵	۴۱٫۹۱	۴۲٫۵۳	۴۱٫۰۰	۴۱٫۶۶	۴۱٫۰۸	۴۰٫۶۰
Na ₂ O	۰٫۴۱	۰٫۴۷	۰٫۳۷	۰٫۱۷	۱٫۷۶	۰٫۴۵	۰٫۵۴	۰٫۶۰
FeO	۰٫۰۸	۰٫۱۱	۰٫۰۹	۰٫۰۷	۰٫۰۳	۰٫۰۹	۰٫۰۵	۰٫۰۹
SiO ₂	۰٫۲۴	۰٫۲۵	۰٫۲۶	۰٫۲۰	۰٫۳۵	۰٫۴۲	۰٫۳۰	۰٫۳۹
CaO	۵۲٫۴۶	۵۲٫۴۷	۵۲٫۲۶	۵۲٫۷۶	۵۲٫۲۱	۵۲٫۸۰	۵۱٫۶۹	۵۱٫۲۷
MnO	۰٫۰۵	۰٫۰۷	۰٫۰۶	۰٫۰۳	۰٫۰۳	۰٫۰۸	۰٫۱۱	۰٫۰۷
SO ₃	۰٫۳۲	۰٫۳۹	۰٫۳۶	۰٫۱۵	۰٫۴۶	۰٫۴۱	۰٫۴۳	۰٫۶۰
SrO	۰٫۰۴	۰٫۰۴	۰٫۰۶	۰٫۰۶	۰٫۰۳	۰٫۰۲	۰٫۰۲	۰٫۱۲
La ₂ O ₃	۰٫۱۱	۰٫۱۰	۰٫۱۲	۰٫۱۱	۰٫۱۵	۰٫۱۵	۰٫۰۶	۰٫۰۵
Ce ₂ O ₃	۰٫۲۹	۰٫۲۶	۰٫۲۵	۰٫۲۴	۰٫۳۰	۰٫۳۳	۰٫۲۸	۰٫۲۴
F*	۲٫۲۴	۲٫۱۶	۱٫۹۹	۲٫۳۵	۲٫۲۹	۲٫۰۵	۱٫۹۸	۱٫۹۲
Cl	۰٫۴۲	۰٫۴۳	۰٫۵۹	۰٫۳۰	۰٫۶۴	۰٫۵۰	۰٫۶۷	۰٫۳۷
مجموع	۹۸٫۴۷	۹۸٫۷۰	۹۸٫۴۲	۹۸٫۹۷	۹۹٫۲۵	۹۸٫۹۶	۹۷٫۲۱	۹۶٫۳۲
تعداد کاتیون ها بر پایه O, F, Cl, OH ۵۲								
F	۲٫۴۶	۲٫۳۷	۲٫۱۹	۲٫۵۵	۲٫۵۲	۲٫۲۵	۲٫۲۱	۲٫۱۶
Cl	۰٫۲۵	۰٫۲۵	۰٫۳۵	۰٫۱۷	۰٫۳۸	۰٫۲۹	۰٫۴۰	۰٫۲۲
OH	۱٫۲۹	۱٫۳۸	۱٫۴۷	۱٫۲۷	۱٫۱۱	۱٫۴۶	۱٫۳۹	۱٫۶۱
مجموع	۴	۴	۴	۴	۴	۴	۴	۴

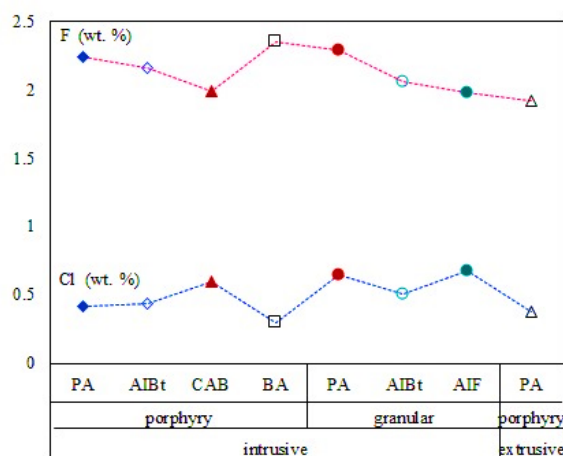


شکل ۳ تغییرات مقادیر عناصر اصلی و فرعی آپاتیت‌های مجموعه آذرین لار. علائم استفاده شده برای معرفی گروه‌های سنگی و آپاتیت‌های بررسی شده در همه نمودارها همانند این شکل است.

میزان جدایش زیاد می‌شود [۲۹]. فلئور نسبت به کلر مقادیر بیشتری دارد که به عقیده وانگ و همکاران [۳۰] این می‌تواند به سبب قابلیت زیاد فلئور برای تفکیک شدید طی فرآیندهای ماگمایی و به عبارتی رخداد تبلور جدایشی باشد. از سوی دیگر، کمتر بودن مقدار کلر نسبت به فلئور می‌تواند به سبب گریزندگی بیشتر کلر طی فرآیندهای ماگمایی یا پسا ماگمایی باشد [۳۱]. فلئور در آپاتیت‌های همزیست با بیوتیت و آپاتیت‌های سنگ‌های بیرونی کمترین مقدار و در آپاتیت‌های برشی بیشترین مقدار را دارد (شکل ۵). کلر در آپاتیت‌های برشی کمترین مقدار را دارد (شکل ۵) که این به گریزندگی بیشتر آن طی فرآیندهای برشی مربوط است.

تعیین دما

روش‌های متعددی برای محاسبه دمای آپاتیت وجود دارد از جمله روش پیکولی و کاندلا [۳۲] برای سنگ‌های سیلیکاته، روش واتسون [۳۳] برای سنگ‌های فوق قلیایی و روش هامودا و همکاران [۳۴] برای کربناتیت‌ها که این روش‌ها بیشتر برای تعیین دمای اشباع آپاتیت به کار می‌روند. در مقایسه با روش‌های نام برده، روش‌های زمین دماسنجی برپایه زوج کانی آپاتیت-بیوتیت مانند روش لودینگتون [۳۵]، روش ژو و سرژنسکی [۳] و روش سالت [۳۶] از اهمیت بالاتری برخوردارند و بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرند. در اینجا نیز از دو روش لودینگتون و ژو و سرژنسکی برای زمین دماسنجی استفاده شده است که در ادامه توضیح داده می‌شوند.

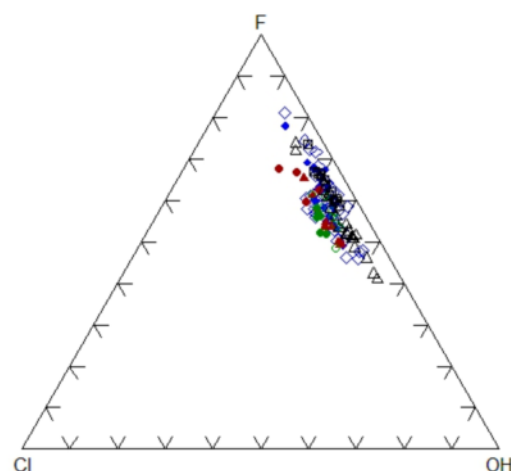


شکل ۵ مقدار فلئور و کلر در سنگ‌های مجموعه آذرین لار.

عنصر استرانسیوم از عناصر فرعی مهم در آپاتیت‌ها به شمار می‌آید که در آپاتیت‌های لرزولیتی گوشته بالاترین مقدار را دارد و در برخی موارد به مرتبه درصد نیز می‌رسد [۷]؛ در حالی که سنگ‌های گرانیتوئیدی و گرانیت پگماتیتهای کمترین مقدار را نشان می‌دهند (کمتر از ۱۰۰ ppm) که در ارتباط با تبلور جدایشی شدید در این نوع از سنگ‌هاست [۲۸]. در مورد لار می‌توان گفت که مقدار متوسط SrO آپاتیت‌های سنگ‌های درونی پورفیری، دانه‌ای و بیرونی به ترتیب ۰/۰۵، ۰/۰۲ و ۰/۱۲ درصد وزنی بوده (جدول ۱ و شکل ۳ ت) که با سنگ‌های گرانیتوئیدی جدایشی همخوانی دارد. افزون بر این، مقدار استرانسیوم سنگ‌های بیرونی بیشتر از سنگ‌های درونی است که با کاهش مقدار کلسیم همخوانی دارد زیرا این دو عنصر دارای شعاع یونی و ویژگی‌های زمین‌شیمیایی مشابهی هستند؛ بنابراین استرانسیوم به راحتی جایگزین کلسیم می‌شود.

زمین‌شیمی هالوژن‌ها

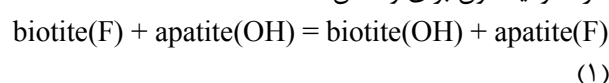
باتوجه به نمودار تقسیم‌بندی انواع آپاتیت براساس عضوهای نهایی فلئور، کلر و هیدروکسیل، آپاتیت‌های مورد بررسی در ضلع فلئور-هیدروکسیل و با رویکردی به سمت قطب فلئور قرار دارند (شکل ۴). مقدار متوسط فلئور در آپاتیت‌های سنگ‌های درونی پورفیری، دانه‌ای و بیرونی لار به ترتیب ۲/۱۹ و ۲/۱۱ درصد وزنی بوده در حالی که مقدار کلر به ترتیب ۰/۴۴، ۰/۶۰ و ۰/۳۷ درصد وزنی است (جدول ۱ و شکل ۵). مقدار فلئور در آپاتیت‌های لار با مقدار فلئور آپاتیت‌های آذرین (۱/۹-۳/۲ wt.%) [۲۹] همخوانی دارد که با افزایش



شکل ۴ نمودار سه تایی فلئور-کلر-هیدروکسیل برای تقسیم بندی آپاتیت‌ها به همراه جایگاه آپاتیت‌های لار.

روش پیشنهادی لودینگتون

یکی از مهم‌ترین زمین دماسنج‌ها، زمین دماسنج پیشنهادی استورمر و کارمایکل [۳۷] بوده که بر اساس تبادل فلئور-هیدروکسیل بین آپاتیت و بیوتیت همزیست است. لودینگتون [۳۵] این زمین دماسنج را با در نظر گرفتن اثر جایگزینی کاتیون هشت‌وجهی در بیوتیت اصلاح کرد، این اثر توسط مونز و لودینگتون [۳۸] بررسی شد و مشاهده شد که به شدت بر ضریب توزیع فلئور-هیدروکسیل در بیوتیت و آپاتیت تأثیر دارد. لودینگتون برای واکنش



رابطه زمین دماسنجی زیر را پیشنهاد کرده است:

$$T (^{\circ}\text{K}) = 1100 / \log K, \log K = \log [X_F / X_{OH}]_{\text{apatite}} + \log [X_{OH} / X_F]_{\text{biotite}} - 1.107 (X_{\text{annite}}) - 1.444 (X_{\text{siderophyllite}}) \quad (2)$$

در رابطه بالا کسر مولی آنیت و سیدروفیلیت با فرض زیر محاسبه شده‌اند:

$$[\text{Mg}^{\text{VI}} / \Sigma \text{oct}], [\text{Fe}^{\text{VI}} - 5\text{Al}^{\text{VI}}] / \Sigma \text{oct}], \text{ and } [6\text{Al}^{\text{VI}} / \Sigma \text{oct}] \quad (3)$$

گفتنی است که این زمین دماسنج به دقت تجزیه حساس است. دمای محاسبه شده آپاتیت‌های لار با استفاده از این معادله و با به کارگیری داده‌های بیوتیت‌های همزیست با آپاتیت [۱۹]، در گستره ۶۳۰ تا ۷۵۴ درجه سانتی‌گراد بوده که

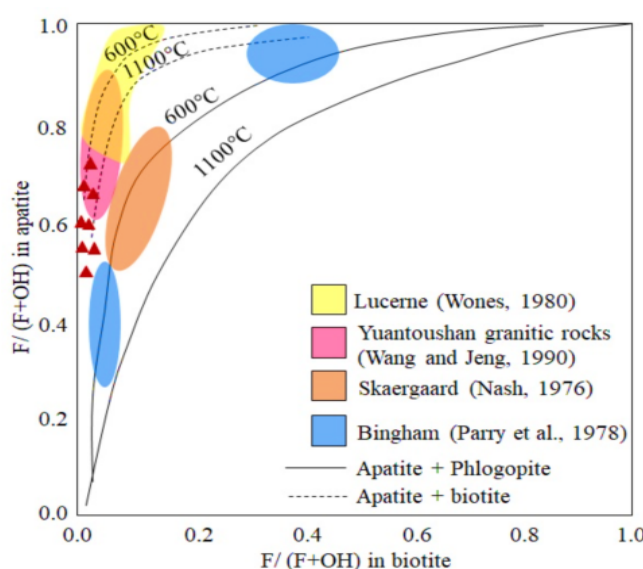
با دماهای محاسبه شده توسط ایزوتوپ‌های گوگرد زوج کانی‌های سولفیدی همخوانی دارد [۱۹]. از سوی دیگر، باتوجه به نمودار شکل ۶، دمای آپاتیت‌ها بین همدمای ۶۰۰ تا ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و با رویکردی به سمت همدمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار می‌گیرد (شکل ۶) که در با سنگ‌های گرانیتی همخوانی دارد (شکل ۶).

روش پیشنهادی ژو و سرژنسکی

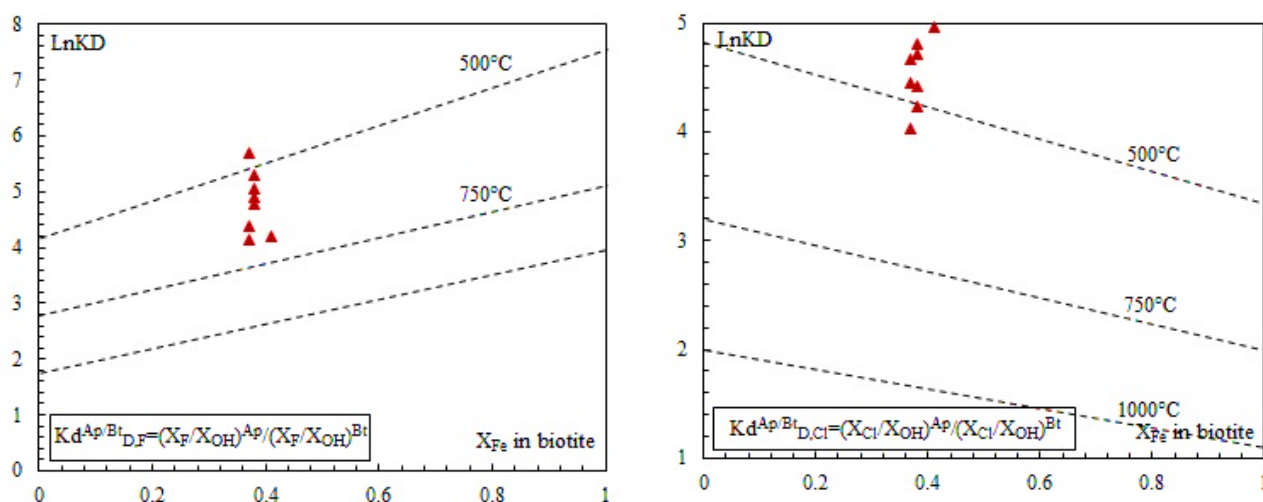
روش پیشنهادی ژو و سرژنسکی [۳] از دیگر روش‌های زمین دماسنجی بر اساس زوج کانی آپاتیت-بیوتیت است که به صورت زیر ارائه شده است:

$$K_d^{\text{Ap/Bt}}_{\text{D,F}} = (X_F / X_{OH})^{\text{Ap}} / (X_F / X_{OH})^{\text{Bt}}, K_d^{\text{Ap/Bt}}_{\text{D,Cl}} = (X_{Cl} / X_{OH})^{\text{Ap}} / (X_{Cl} / X_{OH})^{\text{Bt}}$$

در این روش تقسیم‌بندی فلئور و کلر بین آپاتیت‌ها و بیوتیت‌های همزیست به عنوان تابعی از مقدار آهن بیوتیت در نظر گرفته شده است. در بیوتیت‌های غنی از آهن، بیشترین مقدار فلئور در درون آپاتیت و بیشترین مقدار کلر در بیوتیت انباشته می‌شود. این امر به دلیل تأثیر شیمی بلوری و تقسیم بندی فلئور-هیدروکسیل بین دو فاز جامد است که به ترکیب سیال به تعادل رسیده بستگی دارد [۳]. نمونه‌های مجموعه آذرین لار به صورت هم‌راستا با هم و دارای شبیه متفاوت از همدمای قرار گرفته‌اند و در گستره تقریبی ۷۰۰-۵۰۰ درجه سانتی‌گراد واقع می‌شوند (شکل ۷).



شکل ۶ نمودار زمین دماسنجی بر اساس مقدار فلئور-هیدروکسیل آپاتیت-بیوتیت [۳۵] و جایگاه آپاتیت‌های لار.



شکل ۷ دماهای تعادل بیوتیت- آپاتیت محاسبه شده بر اساس زمین‌دماسنج‌های پیشنهادی ژو و سرژنسکی [۳] و جایگاه نمونه‌های مجموعه آذرین لار. الف) تقسیم بندی فلوئور- هیدروکسیل بین آپاتیت و بیوتیت و ب) تقسیم بندی کلر- هیدروکسیل بین آپاتیت و بیوتیت.

تعیین گریزندگی اکسیژن

گریزندگی اکسیژن و حالت اکسایش ماگما اطلاعات ارزشمندی پیرامون انتشار و گونه‌زایی عناصر فرار طی فوران‌های آتشفشانی، تغییرات آب و هوایی، تعیین ویژگی‌های فلززایی توده‌های آذرین، ترکیب سنگ منبع، فرایندهای ماگمایی سیستم باز، صعود و تکامل ماگما و جایگاه زمین‌ساختی در اختیار زمین‌شناس‌ها قرار می‌دهد [۳۹، ۴۰]. بازسازی کمی شرایط اکسیداسیون و احیا با محاسبه گریزندگی اکسیژن که یک اندازه‌گیری از قابلیت دسترسی و ظرفیت اکسیژن برای شرکت در واکنش‌های کانی- سیال است، امکان‌پذیر است. برای این منظور، مایلز و همکاران [۴۰] از منگنز به عنوان فشارسنج اکسیژن برای برآورد گریزندگی اکسیژن از روی کانی آپاتیت در سنگ‌های گرانیتوئیدی استفاده کرده‌اند. بر این اساس رابطه اندازه‌گیری گریزندگی اکسیژن در آپاتیت به صورت زیر است:

$\log f_{O_2} = -0.0022(\pm 0.0003) \text{ Mn(ppm)} - 9.75(\pm 0.46)$
بر اساس رابطه بالا، گریزندگی اکسیژن در آپاتیت‌های لار دارای گستره تغییرات $-11/60$ تا $-10/19$ بوده که بیانگر حالت اکسایشی ماگمای سازنده است. از سوی دیگر، مقدار منگنز و آهن آپاتیت‌های مورد بررسی پایین بوده که به عقیده شا و چاپل [۱۱] بیانگر گریزندگی بالای اکسیژن است. افزون بر این، مقدار گوگرد نیز می‌تواند برای تعیین گریزندگی اکسیژن به کار رود. به طور کلی، مقدار گوگرد در آپاتیت‌های لار به ویژه در

سنگ‌های بیرونی بالا است که می‌تواند بیانگر بالا بودن مقدار گوگرد در ماگمای سازنده و تبلور در شرایط اکسایشی باشد [۲۵، ۴۱]. در شرایط اکسایشی، گوگرد بیشتر به صورت SO_4^{2-} وجود دارد که به راحتی جایگزین PO_4^{3-} در آپاتیت می‌شود [۴۲] که این را می‌توان از تطابق معکوس بین فسفر و گوگرد نتیجه گرفت (شکل‌های ۳ الف و پ). از سوی دیگر با کمتر شدن اکسایش، گوگرد به صورت S^{2-} در مذاب رخ می‌دهد و به صورت سولفید تبلور می‌یابد [۱۱]. این امر با فراوان بودن کانی‌زایی سولفیدی مس و مولیدن در سنگ‌های درونی پورفیری و کمبود و نبود آن در سنگ‌های درونی دانه‌ای و بیرونی لار همخوانی دارد. مسأله مطرح شده درباره گریزندگی اکسیژن در آپاتیت‌ها این است که گریزندگی به دست آمده بیانگر گریزندگی ماگما بوده و یا گریزندگی ثانویه است؟ به عبارتی حالت اکسایش به دست آمده مربوط به ماگما بوده و یا به سبب فرآیند گاززدایی و خروج کلر از مذاب و ورود آن به فاز سیال، به صورت اکسایش ثانویه نمود یافته است [۴۳]؟ به طور معمول، طی فرآیند گاززدایی کلر وارد سیال شده و بنابراین آپاتیت‌هایی که از چنین سیالی تشکیل می‌شوند از نوع کلر بالا هستند ولی در منطقه لار آپاتیت‌ها کلر پایین بوده بنابراین گریزندگی به دست آمده از این روش، گریزندگی اولیه بوده و

بیانگر حالت اکسایش ماگماست که با نتایج برآمده از شیمی سنگ کل نیز همخوانی دارد [۱۹].

تعیین ویژگی‌های منبع

چنان که گفته شد، آپاتیت‌های لار دارای کلر پایینی هستند که با ماهیت پتاسیم بالای (شوشونیتی) سنگ‌های میزبان آن [۱۶، ۱۹] همخوانی چندانی ندارد؛ بنابراین وجود یک منبع با نسبت کلر به پتاسیم پایین برای چنین آپاتیت‌هایی مورد نیاز است. برای فراهم آوردن چنین منبعی چندین احتمال وجود دارد که عبارتند از: ۱) رخداد فرآیند گاززدایی طی تبلور [۵]، ۲) دخالت پوسته قاره‌ای پایینی در منبع گوشته‌ای [۴۴]، ۳) رخداد هوازدگی [۱۴]، ۴) فرآیند آبدایی [۴۵] و ۵) جدایش و افزایش مقدار سیلیس [۱۳]. در ادامه موارد بالا در مورد آپاتیت‌های لار بررسی می‌شوند.

گاززدایی: گاززدایی هالوژن‌ها در ماگماهایی که بسیار به سطح زمین نزدیک هستند رخ می‌دهد (کمتر از ۲۰۰ MPa، [۴۶]). با از دست رفتن گاز، نسبت‌های فلوئور و کلر تغییر می‌کند که به رفتار این دو هالوژن طی گاززدایی وابسته است [۵]. با ادامه روند، سیالی که از چنین مذابی خارج می‌شود کلر بالایی خواهد داشت که با ماهیت کلر پایین آپاتیت‌های لار همخوانی ندارد.

دخالته پوسته قاره‌ای پایینی در منبع گوشته‌ای: دخالت پوسته قاره‌ای پایینی در منبع گوشته‌ای به صورتی که زی و همکاران [۴۴] پیشنهاد کرده‌اند، قادر به تولید چنین ماگمایی نیست، زیرا نسبت کلر به پتاسیم در پوسته قاره‌ای پایینی حدود ۰/۰۵ [۴۷] است و در گستره‌ی متغیر بازالت پشته‌های میان اقیانوسی (MORB) آلوده نشده قرار می‌گیرد (۰/۰۷-۰/۰۱ [۴۸]). بنابراین آلودگی توسط پوسته قاره‌ای بالایی یا میانی قادر به کاهش نسبت کلر به پتاسیم ماگماست [۴۹]. آلودگی پوسته‌ای عظیم در مورد نمونه‌های لار ممکن نیست زیرا با شیمی سنگ کل لار در تضاد است [۱۹].

هوازدگی و آبدایی: کلر طی فرآیند هوازدگی خارج می‌شود. در مقابل پتاسیم و فلوئور به علت نرخ مهاجرت نسبتاً پایین‌تری که دارند، بیشتر حفظ می‌شوند. این امر موجب نسبت‌های پایین‌تری از کلر به پتاسیم شده و به عبارتی کلر را در پوسته قاره‌ای بالایی تهی می‌کند، زیرا کلر به اقیانوس منتقل شده و

در آب انباشته می‌شود [۱۴]. اگرچه کلر می‌تواند طی فرورانش توسط رسوبات آواری منتقل شود، اما فرآیند آبدایی بعدی طی مرحله اول فرورانش می‌تواند به طور کامل کلر را خارج کند [۴۵]. اگرچه هوازدگی و آبدایی هر دو قادر به خارج کردن کلر هستند، اما دومی فرآیندی محتمل‌تر است. فلوئور طی فرورانش حساسیت کمتری نسبت به کلر دارد. با توجه به این توضیحات، به نظر می‌رسد که رخداد آبدایی طی فرورانش می‌تواند عاملی محتمل برای مقدار پایین کلر در نمونه‌های مورد بررسی باشد.

جدایش و افزایش مقدار سیلیس: حلالیت کلر در مایعات سیلیکاته به طور گسترده تابعی از ترکیب ماگماست به طوری که با افزایش مقدار سیلیس کاهش می‌یابد [۱۳]. ماهیت سنگ‌های لار نشان می‌دهد که جدایش یافته هستند [۱۹]؛ بنابراین رخداد جدایش و افزایش سیلیس نیز می‌تواند در کاهش کلر در نمونه‌های لار نقش داشته باشد. اگرچه با افزایش جدایش، مقدار سیلیس در سنگ‌های لار افزایش می‌یابد اما مقدار آن چندان زیاد نیست که به تنهایی مسؤول کلر پایین در آپاتیت‌های مورد بررسی باشد؛ بنابراین آبدایی و سپس جدایش عوامل مهم در کاهش کلر هستند.

شیمی آپاتیت در مورد شرایط تبلور نیز می‌تواند اطلاعاتی را فراهم آورد. در آپاتیت‌های لار مقدار عناصر اصلی، فرعی، نادر و هالوژن‌ها در هسته و لبه با هم فرق دارند که در انواع مختلف سنگی متفاوت است. این مطلب نشان می‌دهد که شرایط تبلور از جمله ترکیب مذاب، دما و فشار پایدار نبوده است [۵۰]. افزون بر این، بیان شد که دسته‌ای از آپاتیت‌ها به صورت میانبار در داخل فلدسپات‌ها هستند و پیش از فلدسپات متبلور شده‌اند. این مطلب نیز می‌تواند بیانگر وجود اتاق ماگمایی با شرایط ناپایدار دما-فشار برای تشکیل این دسته از آپاتیت‌ها باشد [۴۳].

مقایسه آپاتیت‌های لار با سایر سنگ‌های کانی‌زایی شده و

سنگ‌های عقیم

آپاتیت از جمله مهم‌ترین کانی‌های فرعی است که برای تمایز توده‌های دارا و فاقد کانی‌زایی و همچنین تمایز انواع مختلف کانسارها به کار می‌رود. اگرچه عناصر فرعی و به ویژه عناصر کمیاب حساسیت بالاتری برای جدایش‌های نام برده داشته اما

عناصر اصلی و هالوژن‌ها نیز کاربرد بسیاری در این امر دارند. در ادامه فراوانی عناصر اصلی، فرعی و هالوژن‌ها در انواع سنگ‌ها به صورت کمی بیان شده و با آپاتیت‌های لار مقایسه می‌شود.

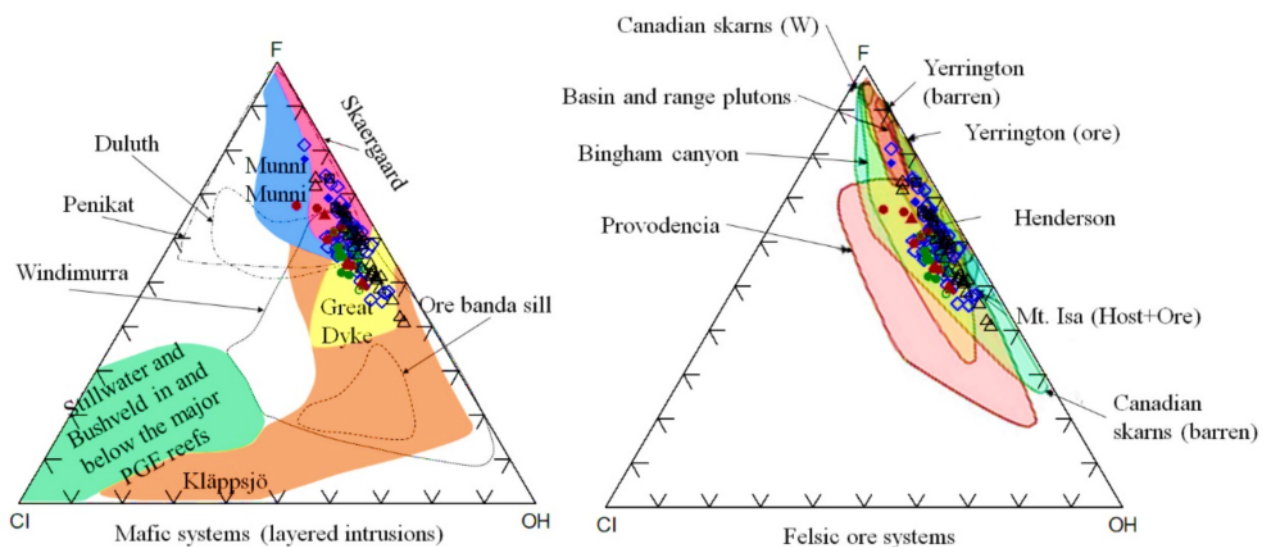
کلسیم: در بیشتر آپاتیت‌ها، مقدار کلسیم بین ۴۰/۶-۳۶/۷ درصد وزنی است [۵۱]. آپاتیت‌های سنگ‌های فاقد کانی‌زایی به غیر از نمونه‌های مربوط به شکاف میان اقیانوسی، به طور معمول کلسیم کمتری از آپاتیت‌های سنگ‌های کانی‌زایی شده دارند (جز کانسارهای نوع کوروکو که کلسیم فلئوئور آپاتیت آن‌ها به ۳۹/۷ درصد وزنی می‌رسد) [۵۱]. آپاتیت‌های برش‌های مس-طلا وابسته به پورفیری، اسکارن طلا-کبالت و اسکارن تنگستن بیشترین مقدار کلسیم را دارند [۵۱]. متوسط مقدار CaO در آپاتیت‌های سنگ‌های درونی پورفیری، دانه‌ای و بیرونی لار به ترتیب ۵۲/۵۱، ۵۲/۲۳ و ۵۱/۲۷ درصد وزنی است که در آپاتیت‌های سنگ‌های درونی پورفیری مقدار بالاتری را نشان می‌دهد.

منگنز: مقدار منگنز در آپاتیت‌های کانسارهای مختلف منحصر به فرد است. به عنوان مثال در اسکارن طلا-کبالت، کانسارهای نوع کائونا، مس-نیکل کوهزایی، کانسارهای برشی مس-طلا وابسته به پورفیری، کربناتیت‌ها و سنگ‌های فاقد کانی‌زایی شامل کلینوپیروکسنیت، کوارتز مونزونیت و سنگ‌های سینیتی کمرند آبتیتی سپر کانادا نسبتاً پایین است (۴۰-۶۲۰ ppm) اما برخی از کانسارهای مس-مولیبدن پورفیری، مس-طلا پورفیری، مس±مولیبدن±طلا پورفیری، اکسید آهن-مس-طلا (IOCG) و سنگ‌های فلدسپات قلیایی دگرگون شده بریتیش کلمبیا منگنز بالاتری دارند (۱۰۹۳۴-۳۳۴ ppm) [۲۷]. این تنوع به دلیل این است که منگنز عنصری حساس به شرایط اکسیداسیون و احیا بوده [۴۰] و بیانگر تشکیل آپاتیت در جایگاه‌های زمین‌شناسی مختلف است. از سوی دیگر، مقدار بالای منگنز ممکن است در ارتباط با سیال غنی از منگنز مسئول دگرسانی فلیک باشد [۵۱]. متوسط مقدار MnO در آپاتیت‌های سنگ‌های درونی پورفیری، دانه‌ای و بیرونی لار به ترتیب ۰/۰۵، ۰/۰۷ و ۰/۰۷ درصد وزنی است.

گوگرد: مقدار گوگرد در آپاتیت‌های کانسارهای مس-طلا پورفیری قلیایی کمتر از ۰/۰۸ تا ۰/۵۴ درصد وزنی [۵۱] بوده و

در کانسارهای نوع کائونا کمتر از ۰/۰۸ تا ۰/۴۹ درصد وزنی [۲۷] است. متوسط مقدار SO_3 در آپاتیت‌های سنگ‌های درونی پورفیری، دانه‌ای و بیرونی لار به ترتیب ۰/۳۱، ۰/۴۳ و ۰/۶۰ درصد وزنی بوده که در گستره کانسارهای پورفیری است. **استرانسیوم:** استرانسیوم در انواع کانسارها تغییرات گسترده‌ای دارد به طوری که در کانسارهای مولیبدن پورفیری و اسکارن طلا-کبالت کمترین مقدار استرانسیوم (۳۸-۵۵۹ ppm) وجود دارد. در کربناتیت‌ها و سنگ‌های فاقد کانی‌زایی مانند کلینوپیروکسنیت‌ها و سینیت‌های آبتیتی بیشترین مقدار استرانسیوم دیده می‌شود (۱۷۴۴-۲۶۰۳۷ ppm) [۲۷]. آپاتیت‌های طلای کوهزایی، طلا-نقره فراگرما و مس-طلا پورفیری قلیایی گستره وسیعی را نمایان می‌سازند (۱۱۸-۵۱۰۶ ppm) [۲۷]. مانند منگنز تغییرات گسترده استرانسیوم نیز ابزاری مفید برای تمایز انواع گروه‌های سنگی است [۵۱]. متوسط مقدار SrO در آپاتیت‌های لار در سنگ‌های درونی پورفیری، دانه‌ای و بیرونی به ترتیب ۰/۰۵، ۰/۰۲ و ۰/۱۲ درصد وزنی است.

هالوژن‌ها: آپاتیت‌های نمونه‌های شکاف میان اقیانوسی که به طور گرمایی دگرسان شده‌اند و متعلق به شکاف اقیانوسی اطلس هستند، بیشتر از نوع هیدروکسیل آپاتیت (۸۱ mol% -OH = ۵۵) و با بیشترین مقدار کلر هستند (۳۶-۱۱ mol% Cl) [۲۷]. آپاتیت‌های کانسارهای نوع کائونا و کانسارهای مس-طلا پورفیری قلیایی و دیوریت‌های عقیم نیز کلر بالاتری (بیش از ۲/۰۴ wt.% نسبت به آپاتیت‌های اسکارن-های طلا-کبالت، مس±مولیبدن±طلا پورفیری، طلا کوهزایی، کانسارهای نیکل-مس کوهزایی و بعضی از برش‌های IOCG دارند [۲۷]. مقدار کلر آپاتیت‌های کانسارهای مولیبدن پورفیری و اسکارن تنگستن، کربناتیت‌ها و سنگ‌های عقیم کمی بیش از حد تشخیص است (۰/۰۷ wt.%) [۵۱]. بر اساس شکل ۸ [۵۳، ۵۲]، آپاتیت‌های مورد بررسی در ضلع فلئوئور-هیدروکسیل و منطبق بر آپاتیت‌های سامانه‌های کانی‌زایی فلسیک است. افزون بر این، به عقیده‌ی نداجی [۵۴] آپاتیت‌های گرانیتوئیدهای وابسته به کانی‌زایی نیز چنین ویژگی دارند.



شکل ۸ مقایسه هالوژن‌های فلوئور، کلر و هیدروکسیل آپاتیت‌های لار با تعدادی از سامانه‌های کانیزایی فلسیک و مافیک جهان (بر اساس داده‌های مراجع [۵۲، ۵۳]).

برداشت

این پژوهش پیرامون آپاتیت‌های مجموعه آذرین لار نشان می‌دهد که:

۱- بر اساس بررسی‌های میکروسکوپی و زمین‌شیمیایی، آپاتیت‌های سنگ‌های آذرین درونی پورفیری، دانه‌ای و بیرونی لار از نوع فلوئور آپاتیت هستند و نسل‌های مختلفی دارند: (۱) آپاتیت‌های منشوری تا نیمه منشوری که به صورت میانبار در سایر کانیزها رخ داده‌اند و دارای مقدار آهن، منیزیم و کلر بیشتری هستند، (۲) آپاتیت‌های منشوری منفرد که دارای مقدار کلر، گوگرد و سدیم کمتر هستند، (۳) آپاتیت‌های منشوری برشی که دارای فلوئور بالاتر و منگنز، سدیم و گوگرد پایین‌تر هستند و به نظر می‌رسد که بیشتر از سایر آپاتیت‌ها دستخوش دگرسانی فلیک شده‌اند و (۴) آپاتیت‌های منشوری تا نیمه منشوری همزیست با بیوتیت.

۲- مذاب/ سیال در ارتباط با آپاتیت‌های لار نسبتاً آبدار و اکسایشی بوده است.

۳- آپاتیت‌های همزیست با بیوتیت در گستره دمایی ۶۳۰ تا ۷۵۴ درجه سانتی‌گراد قرار دارند که با دماهای محاسبه شده توسط ایزوتوپ‌های گوگرد زوج کانیزهای سولفیدی همخوانی دارد.

۴- مقدار پایین کلر در آپاتیت‌های لار در مقابل مقدار بالای پتاسیم سنگ‌های میزبان نشان دهنده جدایش کلر- پتاسیم ماگمای اولیه به سبب آبدایی رسوبات فرورانده شده در گوشته سنگ کره‌ای عمیق و رخداد تبلور جدایشی در سنگ‌های لار است.

۵- آپاتیت‌های لار به ویژه آپاتیت‌های توده‌های درونی پورفیری، بیشترین همپوشی را در عناصر اصلی، فرعی و هالوژن‌ها با سایر سامانه‌های کانیزایی شده دارند؛ بنابراین توده‌های نام برده، توده‌های مولد کانیزایی مس و مولیبدن در لار هستند.

مراجع

- [1] Dong P., "Halogen-element (F, Cl, and Br) behavior in apatites, scapolite, and sodalite: an experimental investigation with field applications", Ph.D. Thesis, University of Saskatchewan (2005).
- [2] Pan Y., Fleet M. E., "Compositions of the apatite group minerals; substitution mechanisms and controlling factors", In: Kohn M. J., Rakovan J., Hughes J. M., (Eds) "Phosphates; geochemical, geobiological, and materials importance", Reviews in Mineralogy and Geochemistry 48 (2002) 13-49.
- [3] Zhu C., Sverjensky D. A., "F-Cl-OH partitioning between biotite and apatite",

- [13] Aiuppa A., Baker D. R., Webster J. D., "Halogens in volcanic systems", *Chemical Geology* 263 (2009) 1–18.
- [14] Pyle D. M., Mather T. A., "Halogens in igneous processes and their fluxes to the atmosphere and oceans from volcanic activity: A review", *Chemical Geology* 263 (2009) 110–121.
- [15] Chance P., "Petrogenesis of a low-Ti, potassic suite: Kuh-e Lar caldera subsidence complex, eastern Iran", M.Sc. Thesis, University of Western Ontario (1981).
- [16] Bagheri S., Bakhshi M.R., "Investigation of north Zahedan magmatism and its relation to ore genesis", Published Research Report, University of Sistan and Baluchestan (2001).
- [17] Ghafari-Bijar S., "Geochemistry of potassic mafic rocks in the Lar complex, north of Zahedan, east of Iran", M.Sc. Thesis, University of Sistan and Baluchestan (2009).
- [18] Farokh-Nezhad M., "Geochemical characterization of potassic mafic rocks, monzonites and syenites from Lar complex, eastern Iran", M.Sc. Thesis, University of Sistan and Baluchestan (2011).
- [19] Moradi R., "Geochemistry of the Lar Cu and Mo deposit, north of Zahedan", Ph.D. Thesis, University of Sistan and Baluchestan (2016).
- [20] Moradi R., Boomeri M., Bagheri S., Nakashima K., "Mineral chemistry of igneous rocks in the Lar Cu-Mo prospect, southeastern part of Iran: implications for P, T, and fO_2 ", *Turkish Journal of Earth Science* 25 (2016) 1-16.
- [21] Stöcklin J., "Structural history and tectonics of Iran, a review", *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 52 (1968) 1229-1258.
- [22] Camp V. E., Griffis R. J., "Character, genesis and tectonic setting of igneous rocks in the Sistan Suture Zone, eastern Iran", *Lithos* 15 (1982) 221-239.
- [23] Chu M. F., Wang K. L., Griffin W. L., Chuang S. L., O'Reilly S. Y., Pearson N. J., Iizuka Y., "Apatite composition: Tracing petrogenetic processes in Transhimalayan granitoids", *Journal of Petrology* 50 (2009) 1829–1855.
- [24] Broderick C. A., Streck M. J., Halter W. E., "Sulfur-rich apatites in silicic, calc-alkaline magmas: inherited or not?" American Geophysical Union, Fall Meeting (2007) V11B-0592.
- Geochimica et Cosmochimica Acta 56 (1992) 3435-3467.
- [4] Pan Y., "Scapolite in skarn deposits: Petrogenetic and geochemical significance", In: Lentz D. R., (Eds), "Mineralized Intrusion-Related Skarn Systems", Mineralogical Association of Canada Short Course Series 26 (1998) 69-109.
- [5] Mathez E. A., Webster J. D., "Partitioning behavior of chlorine and fluorine in the system apatite-silicate melt-fluid", *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (2005) 1275-1286.
- [6] Teiber H., Marks M. A., Wenzel T., Siebel W., Altherr R., Markl G., "The distribution of halogens (F, Cl, Br) in granitoid rocks", *Chemical Geology* 374 (2014) 92-109.
- [7] O'Reilly S. Y., Griffin W. L., "Apatite in the mantle: implications for metasomatic processes and high heat production in Phanerozoic mantle", *Lithos* 53 (2000) 217-232.
- [8] Doherty A. J., Webster J. D., Goldoff B. A., Piccoli P. M., "Partitioning behavior of chlorine and fluorine in felsic melt-fluid(s)-apatite systems at 50 MPa and 850-950 °C", *Chemical Geology* 384 (2014) 94-109.
- [9] Cao M., Li G., Qin K., Seitmuratova E. Y., Liu Y., "Major and trace element characteristics of apatite in granitoids from central Kazakhstan: Implications for petrogenesis and mineralization", *Resource Geology* 62 (2012) 63–83.
- [10] Channer D. M. De R., de Ronde C. E. J., Spooner E. T. C., "The Cl-Br-I composition of -3.23 Ga modified seawater; implications for the geological evolution of ocean halide chemistry", *Earth and Planetary Science Letters* 150 (1997) 325-335.
- [11] Sha L. K., Chappell B. W., "Apatite chemical composition, determined by electron microprobe and laser-ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, as a probe into granite petrogenesis", *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63 (1999) 3861–3881.
- [12] Belousova E. A., Griffin W. L., O'Reilly S. Y., Fisher N. I., "Apatite as an indicator mineral for mineral exploration: Trace-element compositions and their relationship to host rock type", *Journal of Geochemical Exploration* 76 (2002) 45–69.

- [35] Ludington S., "The biotite-apatite geothermometer revisited", *American Mineralogist* 63 (1978) 551-553.
- [36] Sallet R., "Fluorine as a tool in the petrogenesis of quartz-bearing magmatic associations: applications of an improved F-OH biotite-apatite thermometer grid", *Lithos* 50 (2000) 241-253.
- [37] Stormer J. C., Carmichael I. S. E., "Fluoride-Hydroxyl exchange in apatite and biotite: a potential igneous geothermometer", *Contributions to Mineralogy and Petrology* 31 (1971) 121-131.
- [38] Munoz J. L., Ludington S. D., "Fluoride-Hydroxyl exchange in biotite", *American Journal of Science* 274 (1974) 396-413.
- [39] Belvin P. L., "Redox and compositional parameters for interpreting the granitoid 726 metallogeny of Eastern Australia: Implications for gold-rich ore systems", *Resource Geology* 54 (2004) 727 241-252.
- [40] Miles A. J., Graham C. M., Hawkesworth C. J., Gillespie M. R., Hinton R. W., Bromiley G. D., EMMAC., "Apatite: A new redox 1 proxy for silicic magmas?", *Geochimica et Cosmochimica Acta* (2014) 1-54.
- [41] Peng G., Luhr, J. F., McGee J. J., "Factors controlling sulfur concentrations in volcanic apatite", *American Mineralogist* 82 (1997) 1210-1224.
- [42] McArthur J. M., "Systematic variations in the contents of Na, Sr, CO₃, and SO₄ in marine carbonate-fluorapatite and their relation to weathering", *Chemical Geology* 21 (1978) 89-112.
- [43] McCubbin F. M., Elardo S. M., Shearer, C. K., Smirnov A., Hauri E. H., Draper D. S., "A petrogenetic model for the comagmatic origin of chassignites and nakhlites: Inferences from chlorine-rich minerals, petrology, and geochemistry", *Meteoritics and Planetary Science* 48 (2013) 819-853.
- [44] Xie Z., Li Q. Z., Chen J. F., Gao T. S., "The geochemical characteristics of the early-Cretaceous volcanics in Luzong Region and Their Source Significances", *Geological Journal of China Universities* 13 (2007) 235-245.
- [45] Straub S. M., Layne G. D., "The systematics of chlorine, fluorine, and water in Izu arc front volcanic rocks: Implications for volatile recycling
- [25] Imai A., Listanco E. L., Fujii T., "Petrologic and sulfur isotopic significance of highly oxidized and sulfur-rich magma of Mt. Pinatubo, Philippines", *Geology* 21 (1993) 699-702.
- [26] Parat F., Holtz F., Streck M. J., "Sulfur-bearing magmatic accessory minerals", *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 73 (2011) 285-314.
- [27] Bouzari F., Hart C. J. R., Bissig T., Barker S., "Hydrothermal Alteration Revealed by Apatite Luminescence and Chemistry: A Potential Indicator Mineral for Exploring Covered Porphyry Copper Deposits", *Economic Geology* 111 (2016) 1397-1410.
- [28] Chappell B. W., White A. J. R., "I- and S-type granites in the Lachlan Fold Belt", *Journal of Earth Science* 83 (1992) 1-26.
- [29] Nash W. P., "Phosphate minerals in terrestrial igneous and metamorphic rocks", In: Nriagu J. O., Moore P. B., (Eds), "Phosphate minerals", Springer-Verlag (1984) 215-241.
- [30] Wang L. X., Marks M. A. W., Keller J., Markl G., "Halogen variations in alkaline rocks from the Upper Rhine Graben (SW Germany): Insights into F, Cl and Br behavior during magmatic processes", *Chemical Geology* 380 (2014) 133-144.
- [31] Webster J. D., "Partitioning of F between H₂O and CO₂ fluids and topaz rhyolite melt: Implications for mineralizing hydrothermal fluids in F-rich granitic systems", *Contributions to mineralogy and petrology* 104 (1990) 424-438.
- [32] Piccoli P., Candela P., "Apatite in felsic rocks: a model for the estimation of initial halogen concentrations in the Bishop Tuff (Long Valley) and Tuolumne intrusive suite (Sierra Nevada Batholith) magmas", *American Journal of Sciences* 294 (1994) 929-135.
- [33] Watson E. B., "Apatite saturation in basic to intermediate magmas", *Geophysical Research Letters* 6 (1979) 937-940.
- [34] Hammouda T., Chantel J., Devidal, J. L., "Apatite solubility in carbonatitic liquids and trace element partitioning between apatite and carbonatite at high pressure", *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74 (2010) 7220-7235.

- geochemistry and Hf–Nd isotopic decoupling*", *Gondwana Research* 21 (2012) 266–280.
- [51] Mao M., Rukhlov A. S., Rowins S. M., Spence S. J., Coogan L.A., "*Apatite Trace Element Compositions: A Robust New Tool for Mineral Exploration*", *Economic Geology* 111 (2016) 1187–1222.
- [52] Willmore C. C., Boudreau A. E., Kruger F. J., "*The halogen geochemistry of the Bushveld complex, republic of South Africa: implications for chalcophile element distribution in the lower and critical zone*", *Journal of petrology* 41 (2000) 1517–1539.
- [53] Webster J. D., Piccoli P. M., "*Magmatic Apatite: A Powerful, Yet Deceptive, Mineral*", *Elements* 11 (2015) 177–182.
- [54] Nedachi M., "*Chlorine and fluorine contents of rock-forming minerals of the Neogene granitic rocks in Kyushu, Japan*", *Mining Geology* 8 (1980) 39–48.
- in subduction zones*", *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67 (2003) 4179–4203.
- [46] Stelling J., Botcharnikov R. E., Beermann O., Nowak M., "*Solubility of H₂O- and Chlorine-bearing fluids in basaltic melt of Mount Etna at T=1050–1250 °C and P=200 MPa*", *Chemical Geology* 256 (2008) 101–109.
- [47] Rudnick R. L., Gao S., "*Composition of the continental crust*", *Treatise on geochemistry* 3 (2004) 1–64.
- [48] Michael P. J., Cornell W. C., "*Influence of spreading rate and magma supply on crystallization and assimilation beneath mid-ocean ridges: Evidence from chlorine and major element chemistry of mid-ocean ridge basalts*", *Journal of Geophysical Research* 103 (1998) 18325–18356.
- [49] Rowe M. C., Lassiter J. C., "*Chlorine enrichment in central Rio Grande Rift basaltic melt inclusions: Evidence for subduction modification of the lithospheric mantle*", *Geology* 37 (2009) 439–442.
- [50] Tang M., Wang X-L., Xu X. S., Zhu C., Cheng T., Yu Y., "*Neoproterozoic subducted materials in the generation of Mesozoic Luzong volcanic rocks: Evidence from apatite*