



تأثیر هوازدهی بر کانی‌شناسی و ژئوشیمی گرانیتوئیدهای ده نو (شمال شرق الیگودرز)

عاطفه سادات محمدی^{۱*}، محمود خلیلی^۱، مهین منصوری اصفهانی^۲

۱- گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه اصفهان

۲- دانشکده معدن، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۸۸/۴/۳۱، نسخه نهایی: ۸۹/۳/۱۵)

چکیده: گرانیتوئیدهای منطقه ده نو، واقع در حدود ۲۰ کیلومتری شمال شرقی الیگودرز یکی از چهار توده‌ی مجزای پلوتونیک‌های الیگودرز است که در پهنه‌ی سندانج - سیرجان رخمون دارد. این سنگ‌ها که شامل گرانودیوریت و تونالیت است با آرن‌های گرانیتی پوشیده شده‌اند. بیشتر کانی‌های این سنگ‌ها را پلاژیوکلاز، کوارتز، بیوتیت و مسکویت همراه با کانی‌های فرعی اسفن، آپاتیت، اپیدوت، زیرکن، روتیل و کانی‌های تیره تشکیل می‌دهند. با استفاده از معادله $\%change = [(R_w - R_p)/R_p] \times 100$ ، درصد تغییرات عناصر در نمونه‌های تازه و هوازده تعیین و سپس با یکدیگر مقایسه شدند. بر اساس این معادله در سنگ هوازده عناصری همچون Si, Al, Na, Sr, Fe³⁺, Nb, Y, U, K, P, Ba, Rb, Zr, Ta, Ca, Fe²⁺ روند متغیری را نشان می‌دهند. عناصری همچون Hf و سپس Y و Ta در عمق نوسان چندانی از خود نشان نمی‌دهند. در الگوی بهنجار شده عناصر نادر به کندریت شبیهی نزولی وجود دارد و مقادیر LREE's نسبت به HREE's غنی شدگی نشان می‌دهد. غلظت کل این عناصر در فراورده‌های هوازده بیشتر از سنگ بستر است که دلیل آن را می‌توان به فرایند جذب سطحی با کانی‌های رسی نسبت داد. در نمونه‌های منطقه‌ی مورد بررسی Eu تهی‌شدگی و Ce آنومالی مثبت اندکی نشان می‌دهد. تهی‌شدگی در Eu می‌تواند در نتیجه‌ی دگرسانی فلدسپات‌ها ایجاد شود.

واژه‌های کلیدی: نیمرخ هوازدهی، ژئوشیمی، عناصر نادر خاکی، گرانیت ده نو، الیگودرز.

مقدمه

رخمون‌های گرانیتی معمولاً به لحاظ شکنندگی و خرد شدگی حاصل از فرایندهای زمین‌ساختی تحت تأثیر هوازدهی فیزیکی به گراول‌های گرانیتی و یا گرانیت‌های آرنی شده تبدیل می‌شوند. این فراورده‌های هوازده با آب‌های جاری تخریب و حمل شده و ضمن جورشدگی در مسیر این گونه آب‌ها، لایه‌های کوارتزی و کم و بیش فلدسپاتی و نیز لایه‌هایی از رس‌های آبرفتی تشکیل می‌دهند [۱].

افزون بر هوازدهی فیزیکی، فرایندهای شیمیایی نیز سرشت

کانی‌ها را تغییر می‌دهد، که سرعت و ماهیت این هوازدهی با عواملی چون نوع سنگ مادر، توپوگرافی منطقه، آب و هوا و فعالیت‌های زیستی کنترل می‌شود. چگونگی تحرک و توزیع عناصر نادر در جریان فرایند هوازدهی به خوبی شناخته نشده است، زیرا این عناصر تحت تأثیر فرایندهای انحلال کانی‌های اولیه و تشکیل فازهای ثانویه، واکنش‌های اکسایشی - احیا، انتقال مواد و تبادل یونی کانی‌های گوناگون قرار می‌گیرند [۲]. هدف از این پژوهش تأثیر هوازدهی بر کانی‌های متشکله گرانیت‌های منطقه‌ی مورد بررسی و نیز چگونگی رفتار عناصر،

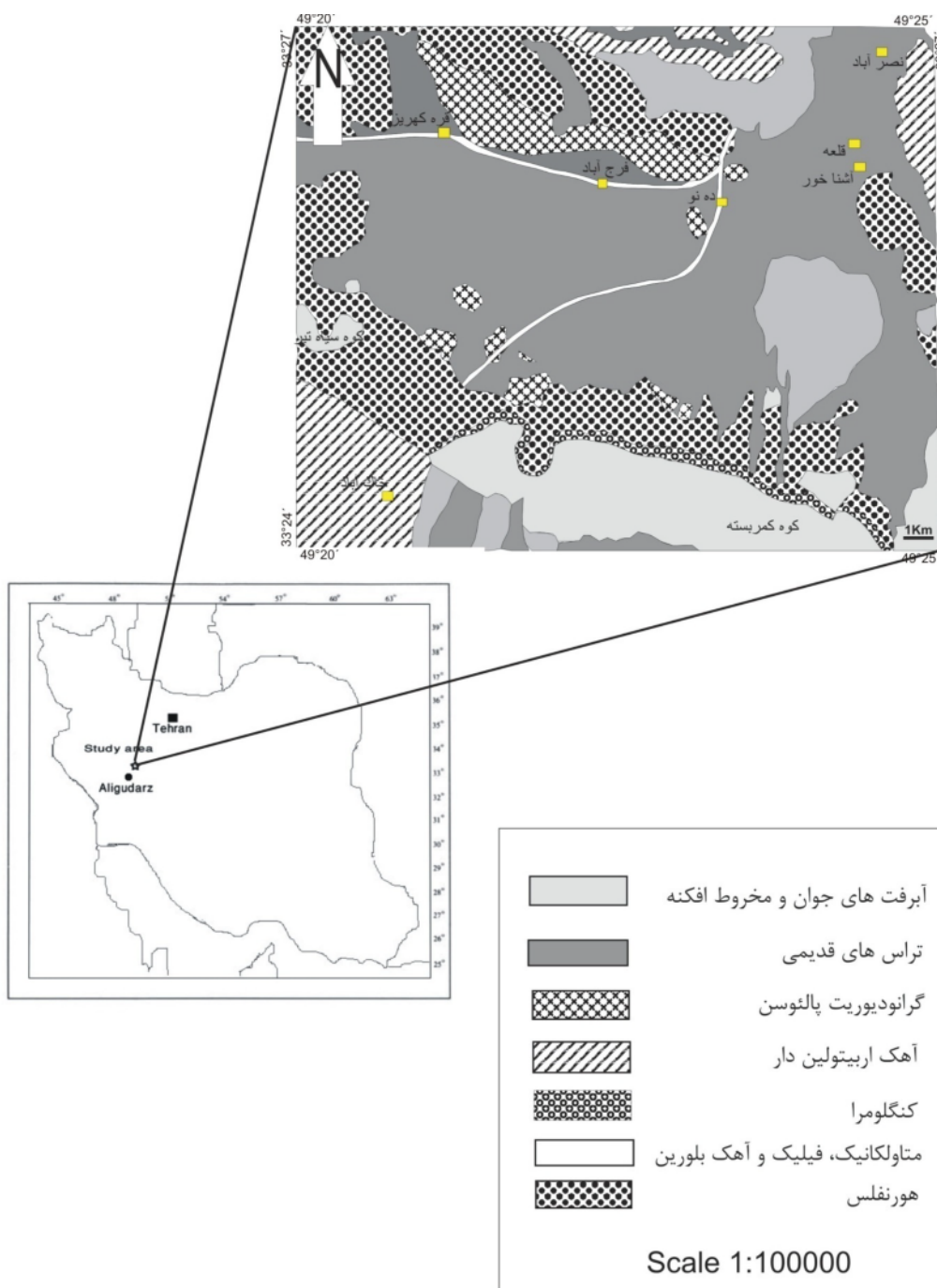
* نویسنده مسئول، تلفن - نمابر: ۴۳۴۱۶۸۶ (۰۳۱۱)، پست الکترونیکی: Mohammady1986@yahoo.com

ناحیه‌ی مورد بررسی از لحاظ تقسیمات زمین‌شناسی ایران جزئی از پهنه‌ی سندرچ- سیرجان و از نظر جغرافیایی بخشی از شهرستان خمین و دهستان آشناخور است (شکل ۱). این منطقه با دو گسل شامل راندگی زاگرس مرتفع و گسل معکوس زاگرس به سه زون متفاوت چینه‌شناسی قابل تقسیم است.

خاصه عناصر نادر در فراورده‌های هوازده این سنگ‌ها نسبت به نمونه‌های تازه است.

موقعیت جغرافیایی و زمین‌شناسی منطقه‌ی مورد بررسی

منطقه‌ی ده نو در گستره‌ی عرض‌های جغرافیایی $33^{\circ} 24'$ تا $33^{\circ} 27'$ و طول‌های $49^{\circ} 20'$ تا $49^{\circ} 25'$ در حدود ۲۰ کیلومتری شمال شرقی شهرستان الیگودرز واقع شده است.



شکل ۱ شمایی از نقشه‌ی زمین‌شناسی منطقه‌ی مورد بررسی از سهیلی و همکاران (۱۳۷۱) [۵].

همچنین روی ۷ نمونه ی منطقه در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه اصفهان آنالیز XRD صورت گرفت. برای تعیین میزان FeO و Fe_2O_3 از نمودار [۵] استفاده شد. نتایج این آنالیزها در جدول ۱ ارائه شده‌اند.

سنگ نگاری

از دیدگاه کلی بخش عمده‌ی سنگ‌های نفوذی منطقه‌ی مورد بررسی از نظر سنگ‌شناسی در گستره‌ی گرانودیوریت تا تونالیت قرار می‌گیرند. این سنگ‌ها در ابعاد درشت دانه تا متوسط‌اند. کانی‌شناسی این سنگ‌ها شامل کوارتز، پلاژیوکلاز، فلدسپات پتاسیم‌دار (بیشتر از نوع میکروکلین)، بیوتیت، مسکویت (شکل ۲- الف)، و نیز کانی‌های فرعی زیرکن (شکل ۲- ب)، روتیل و آپاتیت و کانی‌های ثانویه‌ی اپیدوت، کلریت و کانی‌های کدر هستند. بافت اصلی این سنگ‌ها دانه دانه بوده و نیز بافت‌های پوئی کلیتیک و میرمیکیتی در آن‌ها مشاهده می‌شود. در این سنگ‌ها دگرسانی‌های کلریتی (شکل ۲- پ)، سیریسیتی و سوسوریتی شدن (شکل ۲- ت، ث و ج) روی کانی‌هایی از قبیل پلاژیوکلاز به چشم می‌خورد. در بخش‌هایی از سنگ‌های منطقه بلورهای آندالوزیت به چشم می‌خورد. همچنین رگه‌های کوارتز - تورمالین در حواشی منطقه قابل رویت‌اند.

کانی کلریت حاصل از دگرسانی بیوتیت است که گاهی با تشکیل اسفن همراه بوده و نیز مسکویت حاصل از تجزیه بیوتیت نیز در جوار بیوتیت‌ها مشاهده می‌شود. پلاژیوکلازهایی که به حالت منطقه‌بندی دیده می‌شوند، در راستای مناطق کلسیک دستخوش تجزیه شده‌اند (شکل ۲- ث). فلدسپار قلیایی نیز به صورت تجزیه شده وجود دارد. همچنین کانی‌هایی از قبیل زوئیزیت - کلینوزوئیزیت و کلریت نیز حاصل دگرسانی پلاژیوکلاز کلسیم‌دار طی پدیده‌ی سوسوریتی‌شدن مشخص‌اند. نتایج حاصل از آنالیز شیمیایی به روش XRD علاوه بر نوع کانی‌های اولیه کانی‌های دیگری چون کلینوکلر، کلسیت، هالوسیت و مونت موریلونیت را که حاصل فرایند دگرسانی هستند در تعدادی از نمونه‌ها مشخص کرده است. کانی زیرکن نیز با دو خاستگاه متفاوت به صورت اولیه و شکلدار و نیز به صورت گزنومورف و بی‌شکل دیده می‌شود. در برخی نمونه‌ها سیریسیت‌های حاصل از تجزیه پلاژیوکلاز درشت‌تر شده و مسکویت‌های ثانویه را تشکیل داده‌اند.

پهنه‌ی سندانج - سیرجان کناره‌ی جنوب باختری ایران مرکزی را تشکیل می‌دهد و از شمال خاوری به جنوب باختری به سه زون تقسیم می‌شود:

- زون فرعی مزوزوئیک داخلی، - زون فرعی بلندی‌های دیرین میانی، - زون فرعی حاشیه‌ای مزوزوئیک.

منطقه‌ی مورد بررسی در گستره‌ی زون فرعی مزوزوئیک داخلی واقع است [۳]. در گستره‌ی نقشه‌ی ۱:۱۰۰۰۰۰ الیگودرز [۳]، زون فرعی مزوزوئیک داخلی در سنگ‌های آذرین درونی رخنمون یافته، که این سنگ‌ها امروزه به صورت چهار توده‌ی مجزا هستند، بزرگترین این توده‌ها گرچه امروزه در شمال الیگودرز در نظر گرفته می‌شود، ولی احتمال می‌رود توده‌ای که در شمال شرقی به عنوان ده نو شناخته شده است در اصل بزرگترین توده بوده و سطح گسترده‌ای از برونزد آن با آرن‌های گرانیته‌ی حاصل از دگرسانی خود توده پوشیده شده است. سنگ‌های گرانیته‌ی این منطقه را بیشتر تونالیت و گرانودیوریت دو میکایی تشکیل می‌دهد و به اعتقاد رجاییه (۱۳۸۴) ماگمای مولد این سنگ‌ها از نوع دورگه‌ای (Hs) است [۴].

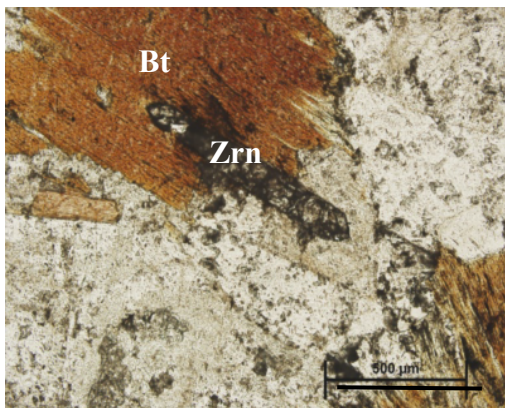
توده‌های نفوذی مورد بحث در شیل‌ها و ماسه سنگ‌های تریاس بالایی - ژوراسیک زیرین نفوذ کرده و پیرامون هر یک متناسب با حجم آن توده‌ی نفوذی هاله‌ی دگرگونی ایجاد شده است. رسوبات کرتاسه زیرین با پی‌سنگ کنگلومرایی، این رسوبات را به صورت ناهم‌ساز می‌پوشاند. این توده‌ها پس از کرتاسه جایگزین شده است و علت عدم قطع شدگی رسوبات کرتاسه با این توده‌های گرانیته‌ی و یا ضمام آن‌ها فقط ضخامت زیاد رسوبات ژوراسیک بوده که توانسته میدان عمل توده‌های یاد شده را کنترل کند.

روش انجام کار

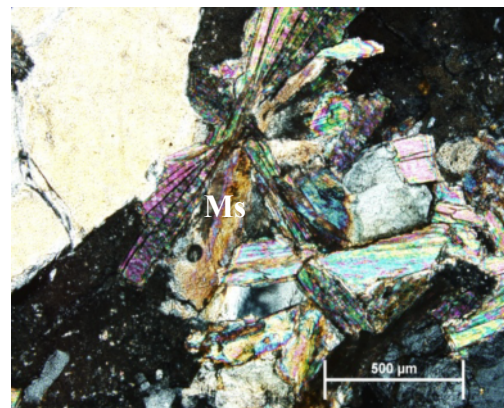
به منظور بررسی تأثیر هوازدگی بر روی ژئوشیمی و کانی‌شناسی گرانیته‌ی ده نو در دو نیم‌رخ نمونه برداری صورت گرفت. این دو نیم‌رخ از بین چاه‌های حفر شده در منطقه که در گذشته از آن‌ها برای تأمین آب شرب استفاده می‌شده، انتخاب شدند. نمونه‌ها از اعماق ۰/۱، ۰/۵، ۱/۵، ۲/۵ متر برداشت شد. حداکثر عمق چاه‌ها تا سنگ بستر ۲/۵ متر بود. ۸ نمونه از نمونه‌های انتخاب شده در آزمایشگاه ALS Chemex کانادا و آزمایشگاه کانپژوه تهران مورد آنالیز ICP-MS قرار گرفتند.

جدول ۱ نتایج آنالیز ICP-MS در نمونه‌های تازه و هوازده وابسته به منطقه ده نو.

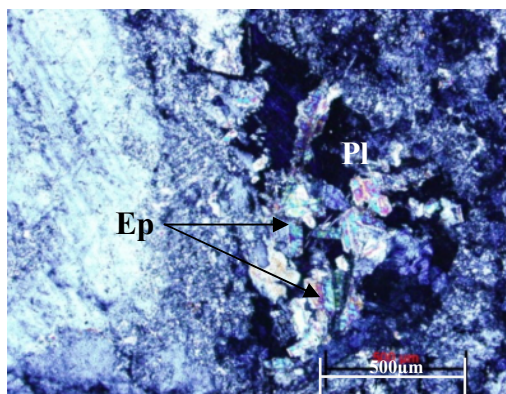
شماره نمونه ها	پروفیل Ha				پروفیل Hb			
	نمونه های هوازده			نمونه تازه	نمونه های هوازده			نمونه تازه
	Ha ₁	Ha ₃	D ₁	P ₁	Hb ₁	Hb ₃	D ₂	P ₂
عمق نمونه برداری (m)	۰.۵	۱.۵	۰.۱	۲.۵	۰.۵	۱.۵	۰.۱	۲.۵
SiO ₂ (%wt)	۴۸.۳	۵۹.۴	۶۳.۹	۶۹.۲	۳۵.۴	۳۵.۷	۶۶.۷	۶۹.۰
TiO ₂	۰.۳۷	۰.۳۹	۰.۵۸	۰.۲۲	۰.۵۲	۰.۲۳	۰.۴۴	۰.۲۳
Al ₂ O ₃	۱۱.۰۵	۱۱.۹۵	۱۵.۴۷	۱۳.۵۵	۱۱.۰۰	۱۰.۸۵	۱۳.۶۲	۱۳.۵۵
FeO	۱.۹	۱.۸۶	۳.۱۶	۱.۱۸	۳.۰۱	۲.۸۵	۲.۳۳	۱.۳۰
Fe ₂ O ₃	۱.۱۷	۱.۴۶	۲.۱۰	۱.۱۰	۱.۶۳	۱.۵۵	۱.۱۵	۱.۲۸
MnO	۰.۰۴	۰.۰۴	۰.۰۹	۰.۰۴	۰.۰۹	۰.۰۷	۰.۰۷	۰.۰۵
MgO	۱.۷۷	۱.۶۷	۲.۰۲	۰.۶۰	۲.۷۸	۲.۷۳	۱.۶۱	۰.۶۳
CaO	۱۵.۰۵	۸.۰۰	۱.۸۷	۲.۳۶	۱۹.۷۰	۱۹.۹۵	۲.۸۶	۲.۱۷
Na ₂ O	۱.۶۴	۱.۸۵	۱.۸۶	۲.۵۵	۰.۵۷	۰.۵۹	۱.۹۷	۲.۵۳
K ₂ O	۲.۲۷	۲.۶۳	۳.۰۷	۳.۶۹	۱.۶۴	۱.۶۶	۲.۹۷	۴.۲۹
P ₂ O ₅	۰.۱۳	۰.۱۲	۰.۱۰	۰.۲۳	۰.۰۸	۰.۰۸	۰.۱۰	۰.۲۸
Ba(ppm)	۲۲۳	۲۶۲	۳۳۲	۱۶۱.۵	۲۸۶	۲۷۶	۲۷۲	۱۶۸.۵
Th	۸.۷۶	۱۰.۰۵	۱۴.۴۱	۷.۱۰	۹.۰۱	۹.۰۷	۸.۵۹	۷.۶۶
Nb	۹.۸	۱۱.۲	۱۳.۴۴	۱۰.۳	۱۱.۰	۱۱.۳	۸.۰۲	۱۲.۰
Y	۱۵.۵	۱۷.۱	۳۱.۵۸	۱۱.۸	۱۸.۰	۱۷.۷	۱۹.۲۱	۱۲.۰
Hf	۳.۲	۳.۷	۴.۸۸	۲.۷	۳.۱	۳.۱	۲.۹۹	۲.۷
Ta	۱.۰	۱.۱	۱.۱۷	۱.۴	۰.۸	۰.۹	۰.۷۴	۱.۷
U	۱.۹۵	۱.۹۳	۱.۸۱	۱.۷۳	۲.۰۶	۲.۰۴	۱.۲۷	۱.۶۴
Pb	۱۵۸	۶۰.۸	۲۷.۳۲	۱۵۶	۲۱۰	۱۲۵	۲۱.۱۲	۶۱۷
Rb	۱۲۶.۵	۱۵۲	۱۵۰	۲۲۹	۸۱.۱	۸.۳۹	۱۳۵.۲	۲۵۵
Cs	۱۲.۹۵	۱۴.۰۵	۲۱.۸۹	۱۶.۹۰	۸.۳۷	۸.۵۵	۱۰.۰۰	۱۷.۶۵
Sr	۳۳۹	۲۱۱	۱۲۰	۹۲.۴	۳۸۲	۳۴۶	۱۲۰	۸۹.۶
Zr	۱۰.۸	۱۲.۸	۱۶.۵	۸.۲	۱۰.۶	۱۰.۹	۱۰.۰	۸.۳
La	۲۲.۵	۲۹.۹	۳۵.۹۹	۱۵.۹	۲۳.۸	۲۳.۴	۲۳.۸	۱۷.۱
Ce	۴۵.۵	۵۲.۳	۷۴.۰۸	۳۳.۵	۴۹.۶	۴۸.۶	۴۸.۱۴	۳۶.۱
Pr	۵.۰۸	۵.۹۲	۸.۳۴	۳.۷۳	۵.۳۷	۵.۳۷	۵.۴۶	۴.۰۲
Nd	۱۷.۹	۲۱.۱	۳۰.۹۶	۱۳.۰	۱۹.۵	۱۹.۲	۲۰.۱۴	۱۴.۳
Sm	۳.۵۳	۴.۲۸	۶.۵۱	۳.۰۵	۳.۸۹	۳.۸۱	۴.۲۲	۳.۲۷
Eu	۰.۷۳	۰.۷۶	۱.۱۲	۰.۵۶	۰.۸۵	۰.۸۶	۰.۸۷	۰.۵۷
Gd	۳.۷۴	۴.۳۰	۵.۸۵	۳.۲۱	۳.۹۹	۳.۹۵	۳.۷۹	۳.۵۸
Tb	۰.۵۴	۰.۶۳	۱.۰۰	۰.۵۰	۰.۶	۰.۵۸	۰.۶۲	۰.۵۵
Dy	۲.۹۹	۳.۲۷	۶.۰۰	۲.۵۶	۳.۴۵	۳.۵۰	۳.۷۰	۲.۷۶
Ho	۰.۵۵	۰.۶	۱.۲۰	۰.۴	۰.۶۸	۰.۶۹	۰.۷۴	۰.۴۱
Er	۱.۶۱	۱.۷۵	۳.۳۴	۱.۰۴	۱.۹۴	۱.۹۹	۱.۹۸	۱.۰۴
Tm	۰.۲۳	۰.۲۶	۰.۴۹	۰.۱۴	۰.۳۰	۰.۳۰	۰.۲۹	۰.۱۴
Yb	۱.۴۷	۱.۶۳	۳.۰۳	۰.۹۶	۱.۹۰	۱.۸۶	۱.۸۱	۰.۸۸
Lu	۰.۲۲	۰.۲۵	۰.۴۷	۰.۱۳	۰.۲۸	۰.۲۹	۰.۲۸	۰.۱۳



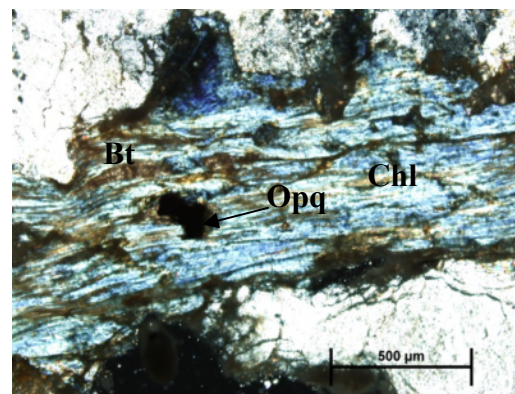
ب) کانی شکلدار زیرکن درون یک بیوتیت در نور PPL



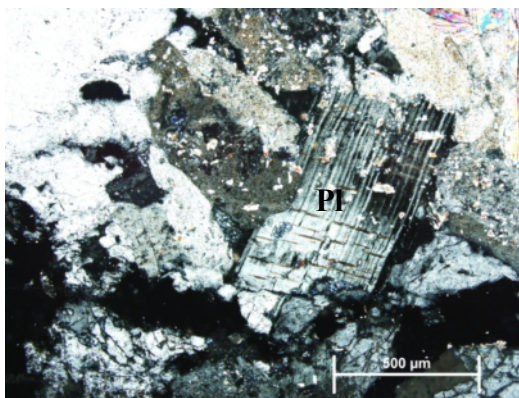
الف) مسکویت‌های اولیه شعاعی شکل در گرانیت ده نو الیگودرز در نور XPL



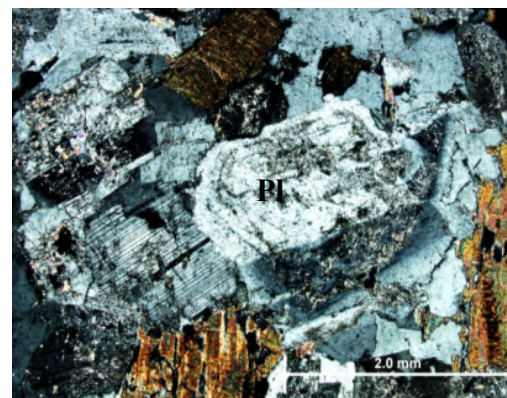
ت) پلاژیوکلاز در حال سوسوریتی شدن در نور XPL



پ) بیوتیت در حال تبدیل به کلریت در نور XPL



ج) سریسیتی شدن پلاژیوکلاز اسیدی در نور XPL



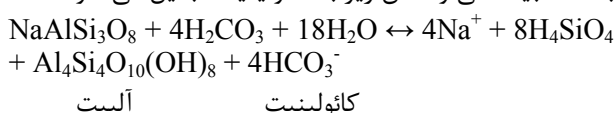
ث) پلاژیوکلازی که در راستای منطقه‌بندی تجزیه شده است در نور XPL

شکل ۲ تصاویر میکروسکوپی تعدادی از کانی‌های موجود در نمونه‌های گرانیتوئیدی نسبتاً سالم منطقه‌ی مورد بررسی.

دست داده و حالت شیری یافته‌اند و به نظر می‌رسد که به ورقه‌های سریسیت و کانی‌های رسی تبدیل شده‌اند. پدیده‌ی کائولینیتی یا سریسیتی شدن فلدسپات‌ها بستگی به ترکیب محلول‌هایی دارد که موجب هوازدگی می‌شوند. برای

بین کانی‌های سنگ‌های گرانیتوئیدی منطقه‌ی ده نو می‌توان به کانی‌های مقاوم کوارتز، زیرکن، اسفن و آپاتیت اشاره کرد. فلدسپات‌ها که بخش عمده‌ی کانی‌های سنگ‌ها را تشکیل می‌دهند در نتیجه‌ی هوازدگی حالت شفافیت بلورین خود را از

مثال آب‌های اسیدی بیشتر سبب کائولینیتی شدن و آب‌های قلیایی غالباً تمایل به تغییر شکل فلدسپات‌ها به سریسیت دارند [۱]. کانی‌های حاصل از تجزیه، بیشتر شامل کانی‌های رسی کائولینیت، مونت موریلونیت، ایلیت، کلریت، همتایت و ... هستند، که طی یک رشته مبادله‌های شیمیایی از فلدسپات‌ها شکل می‌گیرند که سرعت جریان آب نقش بسیار مهمی دارد. به عنوان مثال چنانچه جریان از سرعت متوسطی برخوردار باشد، آلبیت طی واکنش زیر به کائولینیت تبدیل می‌شود:



گاهی در سریسیت‌های یاد شده بجای کائولینیت، گیسیت تشکیل می‌شود، ولی زمانی که سرعت جریان بسیار آهسته باشد، انتقال مواد از محل هوازده نیز آهسته صورت گرفته و منیزیم برای تشکیل مونت موریلونیت در دسترس قرار می‌گیرد [۱].

بر اساس مقایسه ترکیب شیمیایی سنگ‌های اولیه و هوازده می‌توان رفتار عناصر را مورد بررسی قرار داد، در این راستا باید غنی‌شدگی و فقیرشدگی عناصر در سنگ‌های هوازده و یا دگرسان نسبت به سنگ اولیه سنجیده شود.

محاسبات تعادل جرمی

یکی از راه‌های بررسی و تعیین تغییرات شیمیایی حین هوازده‌گی، محاسبه‌ی غلظت عناصر در کانی‌های هوازده نسبت به کانی اولیه است. در این فرایند میزان اجزای مختلف نسبت به یک عنصر پایدار که طی هوازده‌گی غلظت آن تغییری نداشته باشد سنجیده می‌شود. این درصد تغییرات به صورت زیر تعریف شده است [۶]:

$$\% \text{change} = [(R_w - R_p) / R_p] \cdot 100$$

که در آن R_w این نسبت را در نمونه‌ی هوازده و R_p همان نسبت را در نمونه‌ی سالم نشان می‌دهد، و غلظت عنصر نامتحرک و پایدار در مخرج کسر قرار می‌گیرد. به طور معمول عناصری چون Zr, Hf, Ti, Nb به‌عنوان عناصر خنثی در نظر گرفته می‌شوند. از آنجا که در این کار پژوهشی غلظت Ti تغییر زیادی نشان نداده است، لذا بدین منظور از این عنصر استفاده می‌شود.

بررسی تغییرات TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2

اکسیدهای Al و Ti در pH بین ۲ و ۴ فاز نامحلول محسوب می‌شوند [۷]. در گستره‌ی pH ۴ تا ۹، Ti^{4+} و Al^{3+} می‌توانند به

صورت اکسید یا هیدروکسید در ساختار کانی‌های رسی نفوذ کند. چنانکه در نیمرخ هوازده‌گی مورد بررسی دیده می‌شود، این دو اکسید بجز در بخش‌های سطحی نیمرخ که تحرک فازهای غنی از آلومینیوم می‌تواند به صورت انتخابی صورت گیرد در بخش‌های دیگر نسبتاً ثابتند [۸]. با افزایش نرخ هوازده‌گی تحرک Al_2O_3 افزایش می‌یابد و از عمق به سمت بخش‌های سطحی، مقدار آن کاهش می‌یابد، و در نتیجه نسبت به سنگ بستر روندی کاهشی نشان می‌دهد (شکل ۳-الف). SiO_2 در هر دو نیمرخ روند یکسانی را نشان می‌دهد به این صورت که در هر دو نمونه نخست مقادیر آن کاهش یافته و سپس در عمق افزایش می‌یابد، ولی به‌طور کلی مقدار آن در مقایسه با سنگ مادر کاهش نشان می‌دهد، بنابراین شرایط برای تحرک این اکسید فراهم بوده است (شکل ۳-ب).

بررسی تغییرات K_2O , Na_2O

پتاسیم به دلیل شعاع یونی بزرگتر نسبت به سدیم به‌میزان کمتری در نتیجه هوازده‌گی آزاد شده و انتقال می‌یابد. بنابر تئوری ظرفیت انتقال کاتیون [۹] کاتیون‌های بزرگتر به صورت انتخابی روی کانی‌های رسی باقی می‌ماند. نسبت $\text{Na}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ به سمت بالای نیمرخ کاهش می‌یابد که این حالت دلیلی بر تحرک سدیم طی هوازده‌گی است. کاهش در محتوای سدیم و پتاسیم بازتابی از دگرسانی فلدسپات‌هاست. تهی‌شدگی در میزان سدیم و پتاسیم تقریباً مشابه است یعنی سرعت هوازده‌گی فلدسپات سدیم و پتاسیم یکسان بوده است (شکل ۳-پ).

نسبت $\text{K}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ نیز در ساپرولیت^۱ در مقایسه با گرانیت هوازده کاهش یافته است که این می‌تواند بیانگر رفتار مشابه K_2O و Na_2O در طول هوازده‌گی باشد، و از آنجا که پتاسیم و سدیم به‌طور گسترده‌ای در ساختار فلدسپات‌ها وجود دارند، از این نتایج می‌توان به تخریب پلاژیوکلاز سدیک و فلدسپات پتاسیم در اثر هوازده‌گی پی برد (شکل ۳-ت).

بررسی تغییرات P_2O_5 , CaO

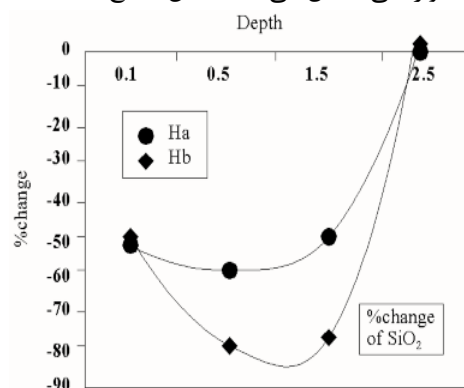
اکسید کلسیم در نمونه‌های گرانیتی هوازده و در ساپرولیت بیشتر در ساختار فسفات‌هایی چون آپاتیت حضور دارد و به صورت جزئی نیز می‌تواند در ساختار پلاژیوکلاز وجود داشته باشد [۸].

۱- سنگ بستر هوازده‌ای که هنوز آثاری از ساخت‌های سنگ اولیه را نشان می‌دهد.

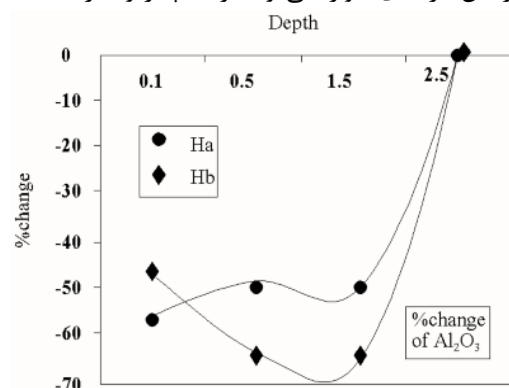
کلسیم آزاد شده و با محلول‌ها انتقال می‌یابد، البته پس از آنالیز XRD مشخص شد که یکی از کانی‌های مهم حاصل از دگرسانی کلسیت است. (شکل ۳-ث).

محتوای P_2O_5 در ساپرولیت نسبت به گرانیت هوازده کاهش یافته است که می‌تواند نشانه‌ی انتقال آن از محیط باشد. بررسی آپاتیت‌های اولیه در یک نیمرخ هوازده نشان داد که حدود ۸۵٪ از فسفر در گرانیت هوازده حضور دارد و در نتیجه هوازدهی انتقال می‌یابد (شکل ۳-ج) [۱۰].

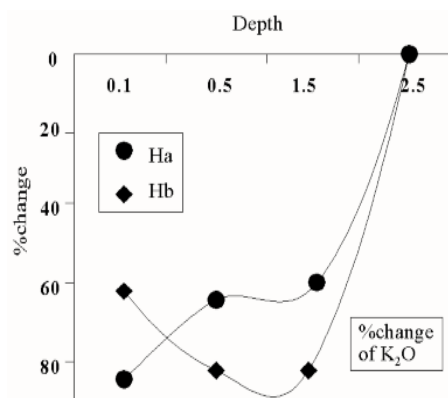
بررسی دو نیمرخ هوازده نشان می‌دهد که CaO/TiO_2 در بخش‌های فوقانی و نزدیک به سطح نسبت به نمونه‌ی هوازده کاهش یافته ولی به سمت عمق افزایش چشمگیری از خود نشان می‌دهد. این افزایش احتمالاً می‌تواند به علت انتقال عناصری چون سدیم و پتاسیم از زون ساپرولیتی باشد، که باعث نفوذ کلسیم به این قسمت بخش از نیمرخ شده است. این عنصر معمولاً باید به سمت بالای نیمرخ کاهش یابد، به عبارت بهتر با افزایش درجه‌ی هوازدهی و تخریب پلاژیوکلاز کلسیک،



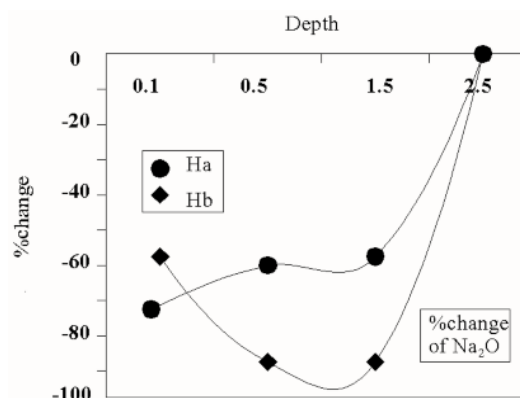
ب



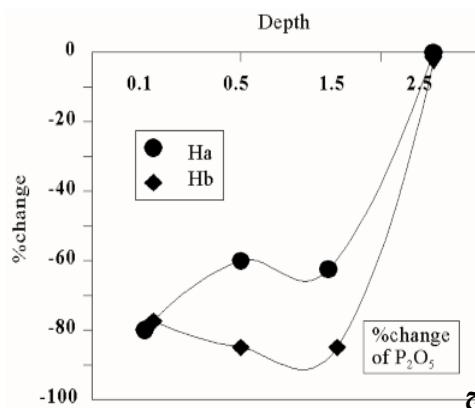
الف



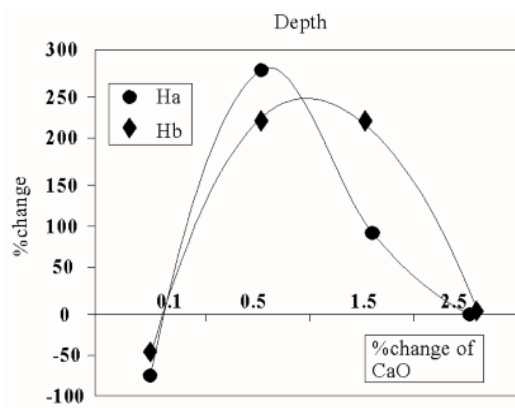
ج



پ



چ



ث

شکل ۳ در صد تغییرات مقادیر Al_2O_3 ، SiO_2 ، Na_2O ، K_2O ، CaO ، P_2O_5 نسبت به TiO_2 در نیمرخ‌های هوازده Ha و Hb در اعماق مختلف در واحد متر.

بررسی تغییرات MgO , Fe_2O_3

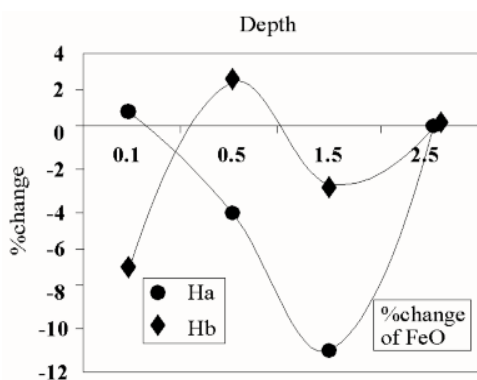
فراوانی آهن به صورت $Fe_2O_3^*$ در نمونه‌های هوازده وابسته به هر دو نیمرخ به مقدار موجود در سنگ بستر بسیار نزدیک است (شکل ۴ الف). این شباهت می‌تواند دلیلی بر تحرک ناچیز این یون طی فرایند هوازدگی باشد، که البته FeO در مقایسه با Fe_2O_3 کاهش بسیار کمتری را نسبت به سنگ مادر از خود نشان می‌دهد (شکل ۴ ب). میزان Fe_2O_3 به‌طور کلی در نمونه‌ها نسبت به سنگ مادر کاهش یافته است ولی در کل لازم به یادآوری است که Fe^{2+} در مقایسه با Fe^{3+} تغییر و تحرک کمتری را نشان می‌دهد (شکل ۴-پ).

نسبت MgO/TiO_2 در بخش‌های میانی مقطع حدود ۶۰-۵۰٪ افزایش ولی به سوی عمق کاهش می‌یابد (شکل ۴-ت). افزایش منیزیم در ساپرولیت در مقایسه با سنگ هوازده بیانگر نقش بیوتیت است [۲].

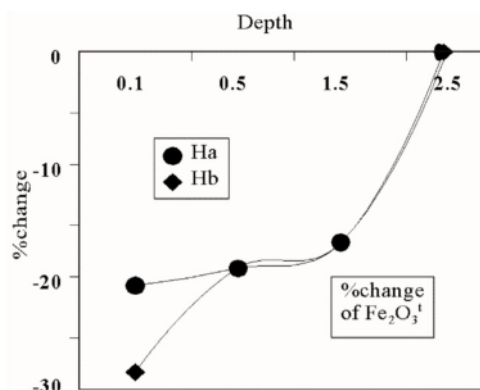
رویدیدیم، باریم و استرانسیم

به علت پتانسیل یونی نسبتاً یکسان Ca^{2+} و Sr^{2+} رفتار این دو

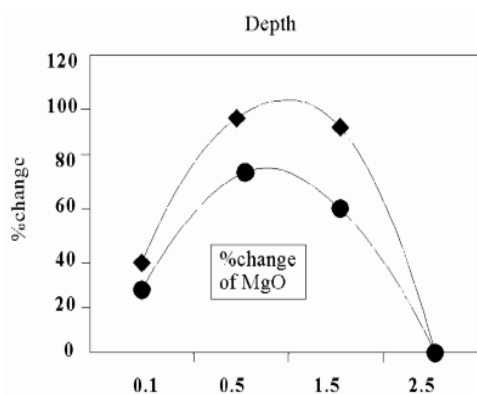
یون نیز همسان است [۸]. بنابراین در نمونه‌های مورد بررسی Sr همراه با Ca افزایش می‌یابد (شکل ۵-الف)، عنصر Sr در نزدیکی سطح زمین همانند یون Ca کمی کاهش نشان می‌دهد. گرانیوئیدهایی که از کلسیم بالایی برخوردارند، بیشتر از نوع گرانیودیوریت‌ها و کوارتزیدیوریت‌هایی هستند که معمولاً دارای باریم زیادی نیز هستند. Ba در طول هوازدگی افزایش و کاهش نشان می‌دهد که این حالت‌ها بستگی به آب و هوا، نوع کانی‌های رسی، مواد آلی و میزان سولفور و سولفات دارد. هوازدگی در شرایط خشک بیابانی اغلب باعث غنی‌شدگی فراورده‌های هوازده از Ba می‌شود [۱۱]. غلظت هر دو عنصر Rb و Ba در نهشته‌های هوازده نسبت به سنگ مادر کاهش نشان می‌دهند (شکل ۵-ب و پ)، زیرا این دو یون به K_2O شباهت داشته و می‌توان گفت از رفتار آن پیروی می‌کنند، همچنین در گروه عناصر لیتوفیل با شدت میدان پایین که طی دگرسانی متحرک‌اند، قرار می‌گیرند. ولی باریم به‌طور کلی تغییر زیادی از خود نشان نمی‌دهد و در گستره‌ی نزدیک به سنگ بستر قرار می‌گیرد.



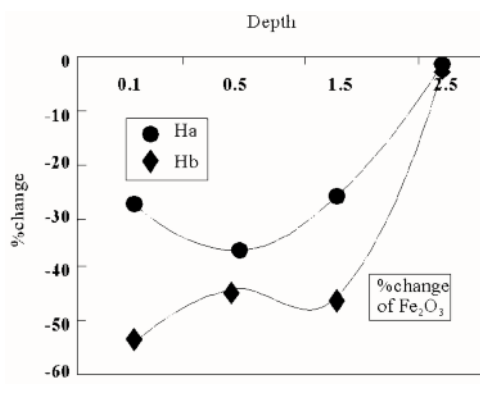
ب



الف

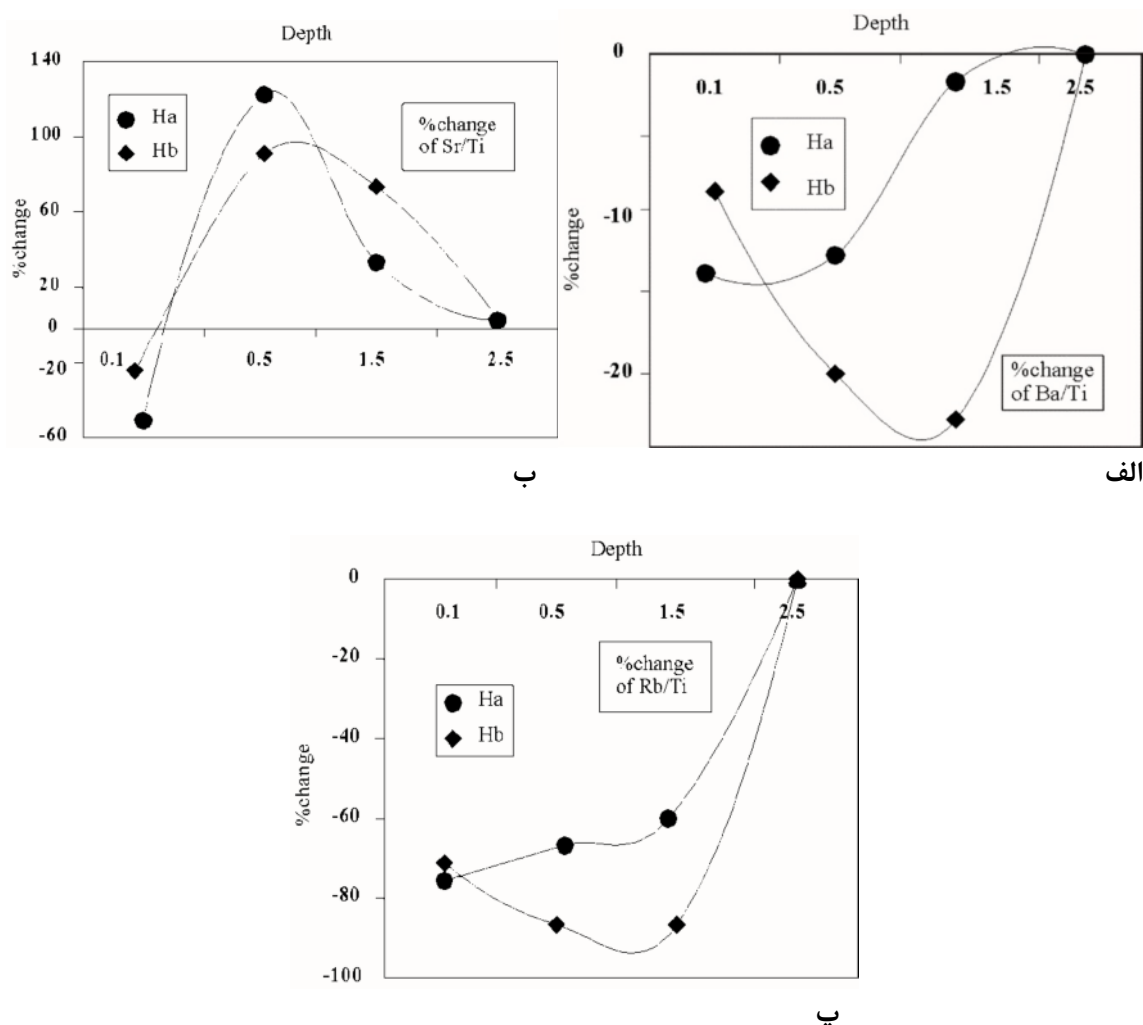


ت



پ

شکل ۴ در صد تغییرات مقادیر FeO , MgO , Fe_2O_3 , $Fe_2O_3^t$ نسبت به TiO_2 در نیمرخ‌های هوازده Hb و Ha در اعماق مختلف در واحد متر.

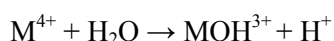


شکل ۵ درصد تغییرات عناصر Ba, Rb, Sr نسبت به Ti در نمونه های هوازدهی Ha و Hb در اعماق مختلف در واحد متر.

Nb/Ti و Ta/Ti در نمونه‌های مورد بررسی نشان داد که این عناصر در طول نیمرخ نسبت به سنگ بستر کاهش یافته‌اند و در اعماق تغییر چندانی از خود بروز نداده‌اند (شکل ۶- الف و ب).

زیرکونیوم و هافنیوم

هیدرولیز کاتیون‌های Hf^{4+} و Zr^{4+} که بیشتر در کانی زیرکن متمرکز می‌شود، در محلول‌های شدیداً اسیدی بنابر معادله‌ی زیر رخ می‌دهد [۸]:



بررسی‌هایی که روی نیمرخ‌های جدید هوازده صورت گرفته نشان می‌دهد که زیرکونیوم و هافنیوم اساساً یون‌های غیر متحرکی هستند [۸]. در نیمرخ‌های هوازده مورد بررسی این دو عنصر در مقایسه با سنگ بستر کاهش داشته‌اند. Hf حدود ۱۰۰٪ کاهش نشان می‌دهد اما به‌طور کلی روند تغییر این

بررسی تغییرات در عناصر با قدرت میدان بالا (HFSE)^۲

این عناصر به علت مقاومت در برابر هوازدگی مورد توجه‌اند [۱۲]. تحرک این یون‌ها احتمالاً به واسطه‌ی وجود محلول‌های شدیداً اسیدی و یا هیدرولیز آن‌ها (MOH^{3+}) صورت می‌گیرد.

تانتالیوم و نئوبیوم

Nb^{5+} و Ta^{5+} به دلیل شعاع یونی نسبتاً یکسان با Ti^{4+} در بسیاری از کانی‌های این عنصر جایگزین می‌شود [۱۳]. بدین سبب کانی‌های تیتان‌دار مرحله‌ی تأخیری ماگمایی مانند روتیل و اسفن در گرانیته‌ها حاوی مقدار زیادی Nb و Ta هستند [۸].

بر اساس تعادل جرمی، تخلخل و چگالی نیمرخ‌های هوازده تصور می‌شود که Nb غیر متحرک است [۱۴]، ولی نسبت‌های

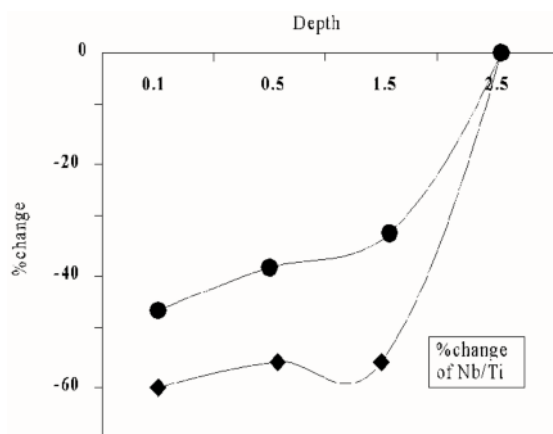
1- High field strength elements

رس نیمرخ هوازده تجمع می‌یابد. در طول هوازدگی گرانودیوریت تورونگو $Y \ 25\%$ در مراحل اولیه از نمونه‌ها شسته شده است، و دوباره در زون‌های رسی همراه با آلومینیوم تمرکز یافته است، ولی ارتباط نزدیک این عنصر با Al نشان می‌دهد که بسیاری از ایتیریم‌ها در محلول‌های هوازده آزاد شده و دوباره روی کانی‌های رسی جذب می‌شوند [۶] (شکل ۶-ث).

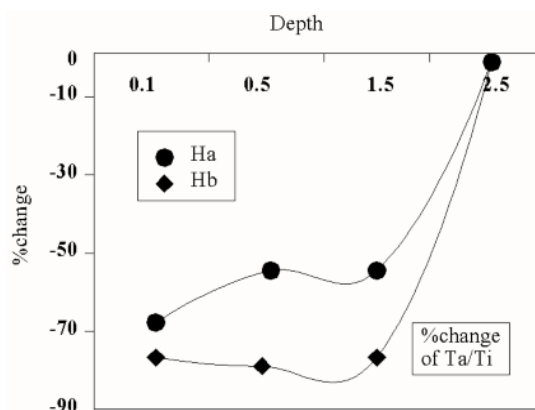
عنصر در دو نیمرخ بر هم منطبق بوده است. Zr نیز حدود 20% کاهش داشت ولی نسبت به Hf نوسان‌های بیشتری را نشان می‌دهد (شکل ۶-پ و ت).

ایتیریم

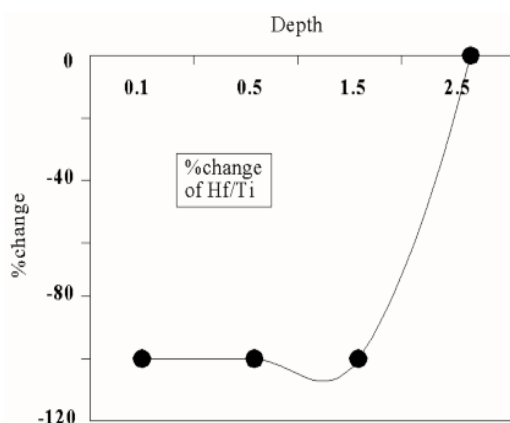
غلظت Y/Ti در فراورده‌های هوازده نسبت به سنگ هوازده کاهش یافته است. به نظر می‌رسد که Y در بخش‌های غنی از



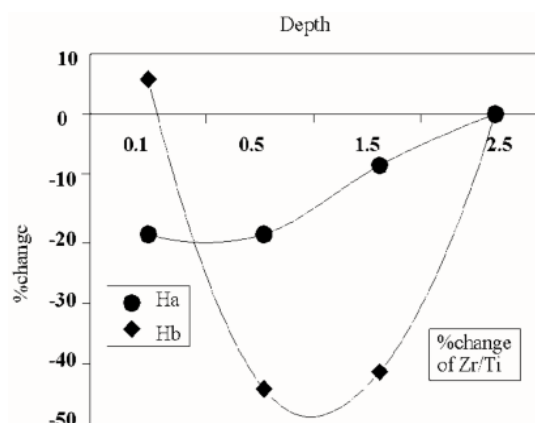
ب



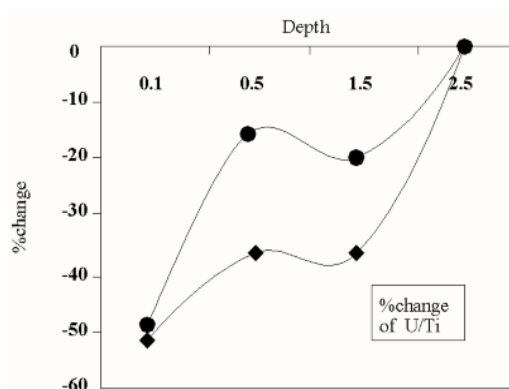
الف



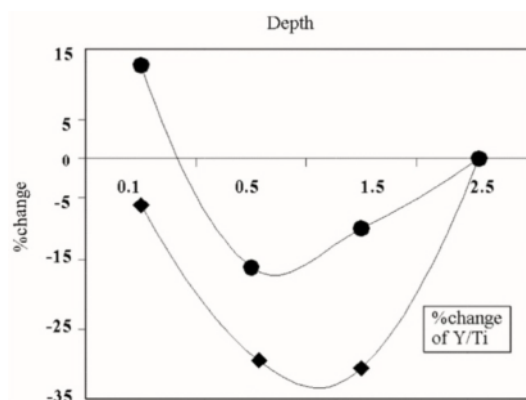
ت



د



ج



ث

شکل ۶ درصد تغییرات مقادیر عناصر Nb, Ta, Zr, Hf, Y, U نسبت به Ti در نمونه‌های هوازده Ha و Hb در اعماق مختلف در واحد متر.

توریوم و اورانیوم

میزان اورانیوم در مقایسه با توریوم نسبت به نمونه‌ی هوازده کاهش می‌یابد. هوازدهی کانی‌های اورانیوم‌دار در شرایط اکسایشی باعث انحلال و انتقال اورانیوم از سیستم و تبدیل U^{4+} به حالت بسیار محلول U^{6+} می‌شود [۸].

در مقطع مورد بررسی اورانیوم از این فرضیه پیروی کرده و در فراورده‌های هوازده نسبت به سنگ مادر مقدار منفی نشان می‌دهد که دلیل بر انتقال اورانیوم به صورت U^{6+} (بدلیل حلالیت بالا) از سیستم است (شکل ۶-ج).

عناصر نادر خاکی

عناصر نادر خاکی سه ظرفیتی به دلیل شعاع یونی نسبتاً بزرگ تمایل دارند که به صورت انتخابی با لیگاندهای الکترونگاتیو مانند اکسیژن و فلورین همبافت‌هایی را تشکیل بدهند.

بررسی‌های سیستماتیکی که روی عناصر نادر خاکی صورت گرفته [۱۳، ۱۵-۱۷] ثابت کرده است که این عناصر در جریان هوازدهی تحرک و جدایی می‌یابند. همچنین مدلی برای توزیع REE's در گرانودیوریت هوازده تورونگو ارائه شده که بر اساس آن این عناصر در نتیجه واکنش با آب‌های اسیدی از کانی‌های اولیه آزاد می‌شوند [۱۷].

جدایش $LREE^3$ از $HREE^4$ به کانی‌شناسی سنگ بستر بستگی دارد. بین عناصر این گروه Eu و Ce رفتار متفاوتی از خود نشان می‌دهند، و سریم و یوروپیم علاوه بر ظرفیت ۳ متناسب با شرایط احیا و اکسایش به ترتیب دارای ظرفیت ۴ و ۲ نیز هستند. پس از محاسبه‌ی نابهنجاری یوروپیم با استفاده از رابطه‌ی $Eu/Eu^* = Eu/\sqrt{(Sm)(Gd)}$ این نتیجه حاصل شد که این عنصر در تمام نمونه‌ها، نابهنجاری منفی با مقادیری بین ۰/۶۷ تا ۰/۵۱ نشان می‌دهد و تغییر زیادی نسبت به سنگ مادر ندارد.

سریم نیز با استفاده از رابطه $Ce/Ce^* = (Ce)_N / (La)_N^{0.666} \cdot (Nd)_N^{0.333}$ نابهنجاری مثبت بسیار کمی نشان داد که با توجه به فرایند هوازدهی امری عادی است و دلالت بر شرایط اکسایش دارد [۶]. نابهنجاری مثبت Ce از بسیاری از

محیط‌های هوازده گزارش شده است. در یکی از بررسی‌های انجام شده روی دلریت‌های جنوب شرق آفریقای جنوبی نشان داد که بر اساس آن نابهنجاری مثبت سریم در بخش‌های شدیداً اکسید شده و هوازده وجود دارد، دلریت‌های با درجه‌ی کمتر هوازدهی، از Ce و REE's دیگر تهی شده‌اند [۱۷].

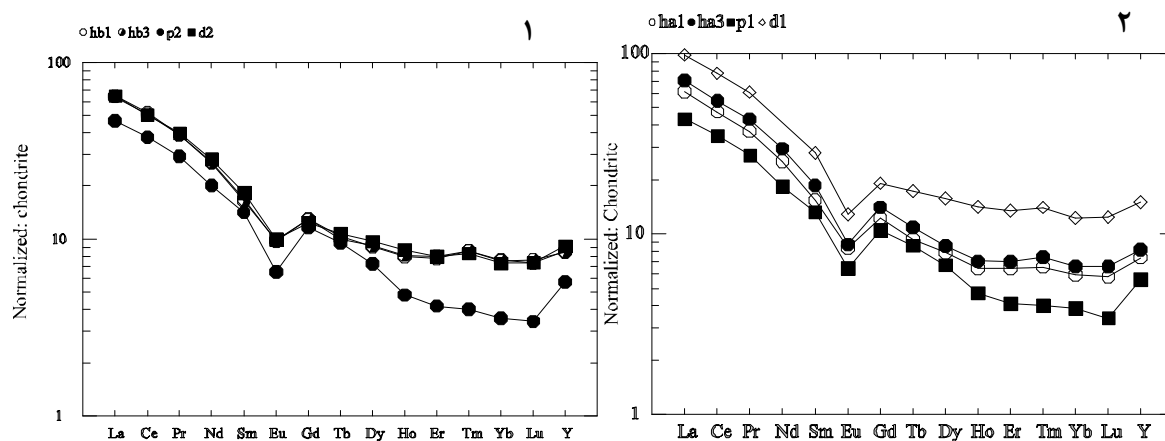
الگوی بهنجار شده عناصر نادر نسبت به کندریت، شیب نزولی از خود نشان می‌دهد (شکل ۷ الف). به عبارت بهتر LREE نسبت به HREE غلظت بالاتری داشته و غلظت کل این عناصر در فراورده‌های هوازده نیز نسبت به سنگ بستر بیشتر است که این امر می‌تواند نتیجه‌ی جذب سطحی این عناصر در کانی‌های رسی و در نتیجه افزایش غلظت آن‌ها باشد. مسئله‌ی دیگری که بر اساس رابطه‌ی بالا می‌توان آن را به اثبات رسانید، تهی‌شدگی آشکار در Eu است. این تهی‌شدگی می‌تواند طی پدیده‌ی سریسیتی شدن پلاژیوکلاز و فلدسپات قیایی ایجاد شود. Eu^{2+} طی هوازدهی آزاد شده و وارد گرماییده شده و غلظت آن کاهش می‌یابد. نابهنجاری منفی این عنصر نیز می‌تواند گواهی بر شرایط احیایی باشد، زیرا در شرایط اکسایشی این عنصر می‌تواند به حالت $+3$ خود اکسید شود [۱۸].

نسبت $(La/Sm)_N$ در نمونه‌های هوازده نسبت به سنگ هوازده افزایش نشان می‌دهد، ولی در فراورده‌های هوازده تغییر زیادی نداشته است. به عبارت دیگر غلظت LREEs بیشتر از MREE's^۵ است و این نسبت در سنگ بستر کمتر از فراورده‌های هوازده است، ولی نسبت $(Gd/Yb)_N$ حالت عکس را نشان می‌دهد یعنی این نسبت در سنگ بستر در قیاس با مواد هوازده بیشتر است، بدین معنی که در سنگ بستر غلظت MREE's بیشتر از HREE's است. البته این نتایج در الگوی بهنجار شده عناصر نادر نسبت به کندریت قابل رؤیت است (شکل ۷ ب). نسبت $(La/Yb)_N$ نیز در سنگ مادر بیشتر از فراورده‌هاست، که نشان دهنده‌ی غنی‌شدگی LREE's نسبت به HREE's در نمونه‌ی هوازده است. به طور کلی الگوی استاندارد این عناصر در نمونه‌های سالم و هوازده از یکدیگر پیروی می‌کنند.

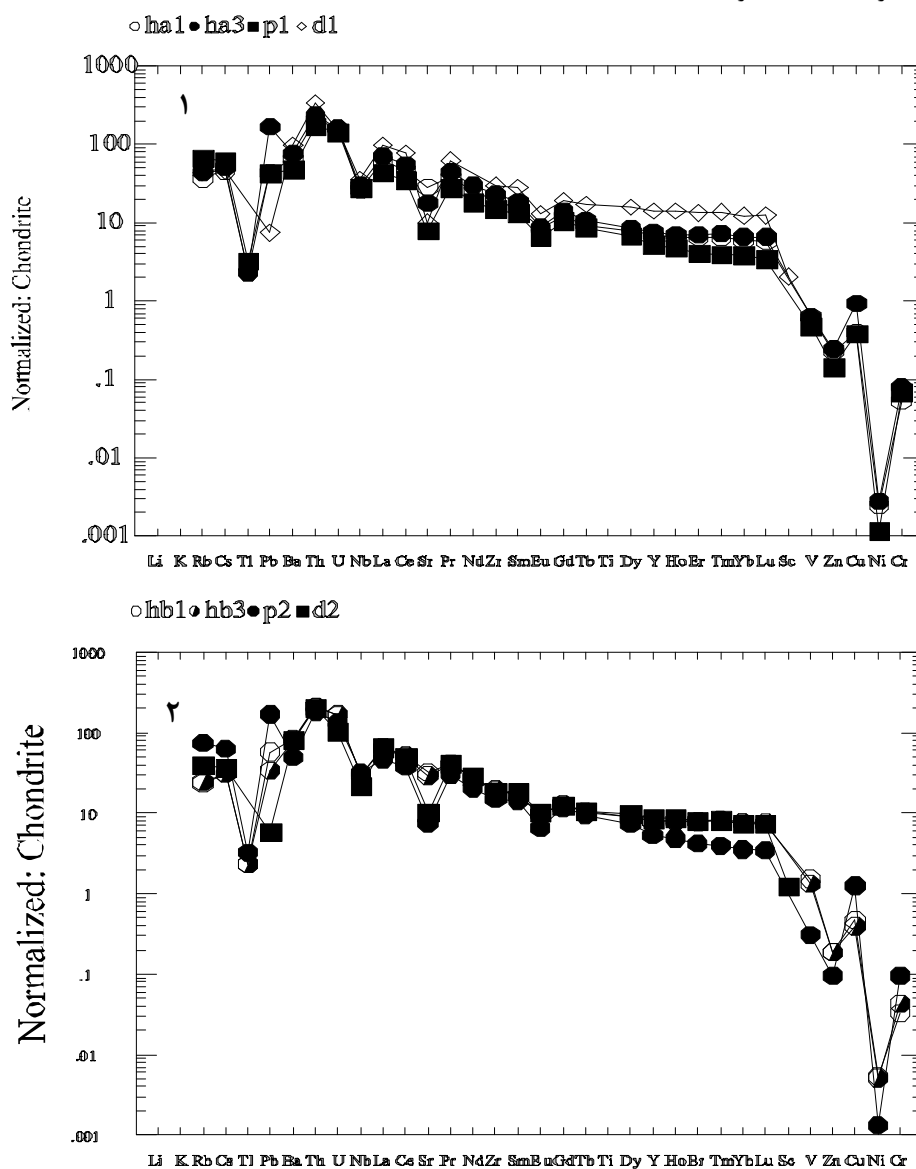
1 - Light rare earth elements

2 - Heavy rare earth elements

1 - Middle rare earth elements



شکل ۷ الف) ۱ و ۲) نمودار عناصر نادر خاکی بهنجار شده نسبت به کندریت در دو نیمرخ مورد بررسی، بیانگر شیب نزولی، تهی شدگی در یوروپیم و کاهش غلظت از LREEs به طرف HREEs.



شکل ۷ ب) ۱ و ۲) نمودار چند عنصری بهنجار شده به کندریت در دو نیمرخ Ha و Hb (تیلور و مک لنان ۱۹۸۵) [۲۰]. نمونه ها مطابق جدول ۱ مشخص شده است.

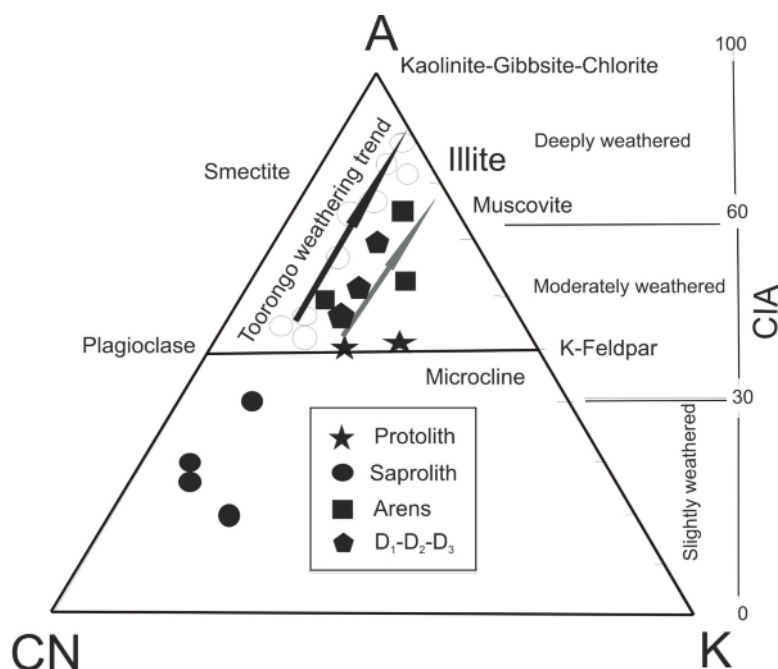
نمودار A-CN-K

بررسی‌های تجربی نشان می‌دهند که کلسیم، سدیم و پتاسیم در نتیجه‌ی انحلال فلدسپات‌ها آزاد می‌شوند [۱۹]. مراحل ابتدایی هوازدگی با تهی‌شدگی نمونه‌های هوازده از Na_2O , CaO , K_2O مشخص می‌شود، در حالی‌که مراحل پیشرفته‌ی هوازدگی با حرکت پتاسیم در اثر تشکیل کائولینیت یا گیبسیت شناسایی می‌شود. هوازدگی سنگ‌های آذرین را می‌توان روی نمودار سه تایی Al_2O_3 -($\text{CaO}^* + \text{Na}_2\text{O}$)- K_2O تصویر کرد. در این نمودار معمولاً پیشرفت هوازدگی در راستای ضلع A-CN قرار می‌گیرد [۶]. ترسیم داده‌های وابسته به دو نیمرخ هوازده‌ی مورد بررسی همراه با نمونه‌های آرن منطقه‌ی مورد بحث روی این نمودار نشان می‌دهد که موقعیت تمام آن‌ها در قطب مخالف K_2O قرار می‌گیرند، به عبارتی در نتیجه‌ی هوازدگی، این اکسید از منطقه خارج شده است. چنانکه اشاره شد روند نمونه‌ها تقریباً در راستای A-CN قرار می‌گیرد، ولی نکته‌ی جالب توجه این است که نمونه‌های وابسته به عمق در زیر خط فلدسپات ترسیم می‌شود، یعنی موقعیت آن‌ها به قطب

CN نزدیک شده است، این بدان معناست که فرآیند هوازدگی به عنوان عاملی در جهت افزایش کلسیم نقش داشته است. این افزایش کلسیم باعث کاهش مقدار شاخص دگرسانی و شاخص هوازدگی می‌شود و نتیجه‌ای معکوس ایجاد می‌کند، زیرا معمولاً با افزایش نرخ هوازدگی CIW (Chemical Index of Weathering) و CIA (Chemical Index of Alteration) می‌باید افزایش یابد ولی نمونه‌های مورد بررسی کاهش نشان می‌دهند (شکل ۸).

برداشت

کانی‌های اولیه‌ی نمونه‌های هوازده بیشتر شامل کوارتز، پلاژیوکلاز (آلبیت تا الیگوکلاز) و فلدسپار قلیایی (میکروکلین)، مسکویت و بیوتیت است. علاوه بر این، کانی‌های دیگری چون کلینوکلر، کلسیت، هالوسیت و مونت موریلونیت، زیرکن، آپاتیت و اسفن وجود دارد. در این منطقه پیشرفت نرخ هوازدگی با غنی‌شدگی در Ca , Sr , Mg و تهی‌شدگی در Al , Fe , Na , K , P , Ba , Rb , Hf , Zr , Ta همراه بوده است.



شکل ۸ نمودار A-CN-K، در این نمودار موقعیت سنگ مادر روی ضلع فلدسپات قرار می‌گیرد. روند هوازدگی در راستای موازی با ضلع A-CN است همانگونه که این روند در گرانودیوریت تورونگو مشخص شده است. موقعیت نمونه‌های آرن و نمونه خاک‌های سطحی منطقه‌ی مورد بررسی در نیمه‌ی بالایی مثلث قرار گرفته در حالی که نمونه‌های وابسته به عمق بیشتر در نیمه‌ی دوم قرار گرفته است. داده‌های وابسته به نیمرخ هوازده گرانودیوریت تورونگو واقع در استرالیا نیز برای مقایسه از نظر روند هوازدگی بر این نمودار تصویر شده است [۶].

Possible evidence for chemical weathering on the early earth. *Precam. Res.*, 80, (1996) 49-76

[8] Panahi A., M. Young Grant, H. Rainbird Robert, "Behavior of major and trace elements (including REE) during Paleoproterozoic pedogenesis and diagenetic alteration of an Archean granite near Ville Marie", Quebec, Canada: Pergamon, v. 64, (1999) 2199-2220

[9] Wilson M. J., "Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods". Chapman and Hall. (1994) 256p.

[10] Banfield J.F., Eggleton, R.A., "Apatite replacement and rare earth mobilization, fractionation, and fixation during weathering, Clays and Clay Minerals", v. 37, (1989) 113-127

[11] Correns C.W., Shaw D.M., Turekian K.K., Zemmann J., "Handbook of geochemistry", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, v. 2, 4, 5

[12] Middelburg J.J., Van der Weijden C.H., Woittiez J.R.W., "Chemical processes affecting mobility of major, minor and trace elements during weathering of granitic rocks", *Chemical Geology* v. 68, (1988) 253-273

[13] Deer W. A., Howie R. A., Zussman J., "An Introduction to the Rock-Forming Minerals". Longman Scientific & Technical, (1966) 528p.

[14] Brimhall G. H., W. E. Dietrich, "Constitutive mass balance relations between chemical composition, volume, density, porosity, and strain in metasomatic hydrochemical systems: Results on weathering and pedogenesis", *Geochim. Cosmochim. Acta.* 51 (1987), 567-587.

[15] Duddy I. T., "Redistribution and fractionation of rare earth and other elements in a weathered profile", *Chem. Geol.* 30, (1980) 363-381.

[16] Nesbitt H.W., "Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite", *Nature* 279, (1979) 206-210

[17] Marsh J. S., "REE fractionation and Ce anomalies in weathered Karoo dolerite", *Chem. Geol.* 90, (1991) 189-194.

[18] Sverjensky D.A., "Europium redox equilibria in aqueous solution", *Earth Planet. Sci. Let.* v. 67 (1984) 70-78

[19] Wollast R., Chou L., "Surface reactions during the early stages of weathering of albite", *Geochim. Cosmochim. Acta.* 56, (1992) 3113-3123.

[20] Taylor S.R., McLennan S.M., "The continental crust: its composition and evolution", (1985) Blackwell, Oxford.

افزایش میزان H_2O (بعلت تشکیل کانی‌های ثانویه آبداری چون کلینوکلر، مسکویت، هالوئیت، مونت موریلونیت) و کاهش در Na نشان دهنده‌ی فرآیندهای اکسایش، آبدار کردن و شستشو (Leaching) طی هوازگی است.

سرعت هوازگی در پلاژیوکلاز سدیم و پتاسیم در این منطقه به یک میزان بوده است، زیرا تهی‌شدگی در Na و K تا حدودی به یک مقدار است. وجود هالوئیت نیز به علت هوازگی فلدسپات پتاسیم است.

افزایش منیزیم در ساپرولیت نسبت به نمونه‌ی هوازده نشان دهنده‌ی نقش بارز بیوتیت است [۲]. در نمونه‌های (هوازده و هوازده) گرانیتوئیدی منطقه‌ی ده نو LREE's به HREE's غنی‌شدگی نشان می‌دهند، غلظت این عناصر در سنگ بستر کمتر از فراورده‌های هوازده است، بر این اساس عناصر نادر طی هوازگی در ساپرولیت تجمع یافته‌اند. تهی‌شدگی آشکار به Eu دلیل دگرسانی فلدسپات است، زیرا یوروپیم طی دگرسانی از فلدسپات‌ها آزاد شده و وارد گرمابی‌ها می‌شود و نابهنجاری منفی در Eu ایجاد می‌کند.

مراجع

[1] Raguin E., "Geology of Granite", Interscience Publishers a Division of John Wiley & Sons, (1965) 314 p.

[2] Islam M.R., Peuraniemi V., Aario R., Rojstaczer S., "Geochemistry and mineralogy of saprolite in Finnish Lapland", *Applied Geochemistry*, v. 17, (2001) 885-902

[۳] سهیلی م.، جعفریان م.، عبدالمی م.، نقشه زمین‌شناسی الیگودرز ۱/۱۰۰۰۰۰، سازمان زمین‌شناسی کشور

[۴] رجاییه م.، "پترولوژی و ژئوشیمی توده‌ی نفوذی ده نو (شمال شرق الیگودرز)"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه اصفهان، (۱۳۸۴) ۱۳۰ ص.

[5] Middlemost E. A. K., "Magmas and Magmatic rocks, An Introduction to Igneous Petrology", Longman ED; (1987) 453 p

[6] Nesbitt H. W., Markovics G. "Weathering of granodioritic crust, long-term storage of elements in weathering profiles, and petrogenesis of siliciclastic sediments". *Geochim. Cosmochim. Acta.* 61 (1997) 1653-1670.

[7] Sugitani K., Horiuchi Y., Adachi M., Sugisaki R., "Anomalously low Al_2O_3/TiO_2 values for Archean cherts Pilbara Block", Western Australia-