

# Mineralogy and trace elements geochemistry of argillic alteration: An example from the Shanin area, Tarom-Hashtjin metallogenic province, Iran

Ali Abedini\*

*Geology Department, Faculty of Sciences, Urmia University, Urmia, Iran*

*\*Corresponding author, Tel: (044)32972134, Fax (044)32776707, E-mail:abedini2020@yahoo.com*

**Abstract:** The argillic alteration zone of the Shanin area (west of Takestan, Gazvin province, Tarom-Hashtjin metallogenic province) is the product of intrusion of granitic igneous bodies of Oligocene age into middle Eocene dacite-rhyodacite rocks. X-ray diffraction (XRD) analyses indicate that Quartz and kaolinite are the two main mineralogical phases of this alteration zone, which are accompanied by accessory mineal phases such as halloysite, smectite, alunite, pyrite, rutile, goethite, illite, plagioclase, and svanbergite. Calculations of mass balance changes of elements show that immobile elements such as Zr, Nb, Th, Ta, and Y have been depleted during the argillic alteration processes. This abnormal behavior is a reason for the low pH of the fluids responsible for alteration, the high ratio of water to rock, and the abundance of complexing ions in the solution. The decrease of the mass of U indicates the oxidizing nature of the fluids responsible for the alteration. Combining the results obtained from mass balance geochemistry and correlation coefficients between elements reveal that absorption by clay minerals and isomorphic substitution by rutile played an important role in the distribution and fixation of Ga, Hf, and V in the studied alteration zone. The significant enrichment of Mo, Sb, and As, the very low Rb/Sr ratio, the mineralogical composition of the alteration zone, and the occurrence of vein-veinlet type ore mineralization (pyrite, chalcopyrite, galena, and goethite) show that the Shanin area has suitable conditions for high-sulfidation epithermal mineralization. Further investigations reveal that the distribution and fractionation of rare earth elements (REE) during the formation and evolution of the argillic alteration zone of Shanin area was controlled by phyllosilicate minerals, alunite and svanbergite.

**Keywords:** Phyllosilicate minerals, argillic alteration, REE fractionation, mass balance, Shanin, Takestan.

# کانی‌شناسی و زمین‌شیمی عناصر جزئی پهنه دگرسانی آرژلیک: مثالی از منطقه شنین، ایالت

## فلززایی طارم- هشتجین، ایران

علی عابدینی\*

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

\*نویسنده مسئول، تلفن: ۳۲۹۷۲۱۳۴ (۰۴۴)، نمابر: ۳۲۷۷۶۷۰۷ (۰۴۴)، پست الکترونیکی: abedini2020@yahoo.com

تاریخ تنظیم مقاله: ۱۴۰۳/۰۹/۲۵

**چکیده:** پهنه دگرسانی آرژلیک منطقه شنین (غرب تاکستان، استان قزوین، ایالت فلززایی طارم- هشتجین) محصول نفوذ توده‌های آذرین گرانیتی به سن الیگوسن به درون سنگ‌های داسیتی- ریوداسیتی ائوسن میانی می‌باشد. آنالیزهای پراش پرتو X (XRD) نشان می‌دهند که کوارتز و کائولینیت دو فاز کانیایی اصلی این پهنه دگرسانی هستند که توسط فازهای کانیایی فرعی نظیر هالوویت، اسمکتیت، آلونیت، پیریت، روتیل، گوتیت، ایلیت، پلاژیوکلاز و سوانبرژیت همراهی می‌شوند. محاسبات تغییرات تعادل جرم عناصر نشان می‌دهند عناصر کم‌حرکتی نظیر Ta, Th, Nb, Zr و Y در طی فرآیندهای دگرسانی آرژلیک متحمل تهی‌شدگی شده‌اند. این رفتار غیر عادی دلیلی بر pH پایین سیالات مسئول دگرسانی، نسبت بالای آب به سنگ و فراوانی یون‌های کمپلکس‌کننده در محلول می‌باشد. کاهش جرم U بر طبیعت اکسیدان سیالات مسئول دگرسانی دلالت دارد. تلفیق نتایج بدست آمده از زمین‌شیمی تعادل جرم و ضرایب همبستگی بین عناصر آشکار می‌کنند که جذب سطحی توسط کانی‌های رسی و جانشینی ایزوموفی توسط روتیل نقش مهمی در توزیع و تثبیت Hf, Ga, V در پهنه دگرسانی مورد مطالعه ایفا نموده است. غنی‌شدگی قابل توجه Mo, Sb و As، نسبت Rb/Sr بسیار پایین، ترکیب کانی‌شناسی پهنه دگرسانی و رخداد کانه‌زایی تیپ رگه - رگچه‌ای (پیریت، کالکوپریت، گالن و گوتیت) نشان می‌دهند که منطقه شنین شرایط بسیار مناسبی برای کانی‌سازی اپی‌ترمال سولفیداسیون بالا دارد. بررسی‌های بیشتر آشکار می‌کنند که توزیع و تفریق عناصر کمیاب خاکی (REE) در طی تشکیل و تکامل پهنه دگرسانی آرژلیک منطقه شنین توسط کانی‌های فیلسیلیکاتی، آلونیت و سوانبرژیت کنترل شده است.

**واژه‌های کلیدی:** کانی‌های فیلسیلیکاتی، دگرسانی آرژلیک، تفریق عناصر کمیاب خاکی، تعادل جرم، شنین، تاکستان.

### مقدمه

ایالت فلززایی طارم- هشتجین یکی از ایالت‌های بسیار مهم و کلیدی از نظر زمین‌شناسی اقتصادی در ایران محسوب می‌شود. بر اساس اطلاعات منتشر شده، این ایالت فلززایی میزبان بسیاری از کنسارهای پورفیری، اپی‌ترمال (به طور عمده) و اکسید آهن- آپاتیت است

[۱]. فرآیند ماگماتیسم در زمان ائوسن - الیگوسن در این ایالت سبب تشکیل و توسعه طیف گسترده‌ای از سنگ‌های آذرین درونی، نیمه عمیق و آتشفشانی - رسوبی شده است. این سنگ‌ها که اغلب ترکیب اسیدی تا حدواسط دارند، دارای ماهیت کالک آلکالن پتاسیم بالا تا شوشونیتی بوده و به سری‌های ماگمایی کالک آلکالن تعلق دارند [۱]. این سنگ‌ها، میزبان پهنه‌های دگرسانی گسترده‌ای هستند که اغلب با کانی‌سازی‌های فراوانی از مس و طلای نوع اپی‌ترمال همراه هستند [۱-۳]. تا به حال، بررسی‌های انجام شده بر روی ویژگی‌های زمین‌شناسی این ایالت فلززایی اغلب از نظر پتروژنز و مکانیسم نهشت کانسنگ‌ها بوده است [۱-۶]. این در حالی است که خصوصیات کانی‌شناسی و زمین‌شیمیایی پهنه‌های دگرسانی گرمایی [۷، ۸] مرتبط با کانه‌زایی کمتر مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است.

منطقه شنین واقع در ۱۵ کیلومتری غرب شهر تاکستان، استان قزوین، ایالت فلززایی طارم- هشتجین، یکی از مناطق شاخص حاوی پهنه‌های دگرسانی گرمایی گسترده به ویژه پهنه دگرسانی آرژیلیک است که تاکنون مطالعه خاصی از منظر زمین‌شناسی اقتصادی بر روی آن انجام نشده است. در این منطقه، پهنه دگرسانی آرژیلیک در سنگ‌های آذرین داسیتی - ریوداسیتی ائوسن میانی تشکیل شده است. در این پژوهش سعی شده است با تکیه بر مطالعات کانی‌شناسی و زمین‌شیمیایی پهنه دگرسانی آرژیلیک این منطقه، فاکتورهای کنترل کننده توزیع، تفریق و تحرک عناصر جزئی (شامل لانتانیدها) مورد بررسی قرار گیرد. افزون بر این، تیپ کانه‌زایی احتمالی منطقه بر اساس توزیع عناصر جزئی در پهنه دگرسانی آرژیلیک ارزیابی شده است.

#### روش مطالعه

این مطالعه، در دو بخش صحرایی و آزمایشگاهی صورت گرفته است. در بخش صحرایی، پیمایش‌هایی در چندین مرحله به منظور شناخت سنگ‌های آذرین محدوده و نحوه توسعه و گسترش سامانه دگرسانی منطقه به ویژه پهنه دگرسانی آرژیلیک انجام گرفت. در این پیمایش‌ها، رگه - رگچه‌های سیلیسی حاضر در درون پهنه دگرسانی آرژیلیک از منظر کانه‌زایی مورد بررسی قرار گرفتند. سپس، با در نظر گرفتن روابط صحرایی، مبادرت به نمونه‌گیری از پهنه دگرسانی یاد شده (۱۰ نمونه)، سنگ‌های آذرین داسیتی - ریوداسیتی (۱۰ نمونه) مرتبط با آنها و رگه - رگچه‌های سیلیسی حاضر در درون پهنه (۸ نمونه) گردید. در بخش آزمایشگاهی از هر ۱۰ نمونه جمع‌آوری شده از داسیت‌ها و ریوداسیت‌های مرتبط با پهنه دگرسانی آرژیلیک و از هر ۸ نمونه جمع‌آوری شده از رگه - رگچه‌های سیلیسی، به ترتیب مقاطع نازک و صیقلی تهیه و با استفاده از میکروسکوپ دو منظوره از منظر کانی‌شناسی بررسی شدند.

برای تعیین فازهای کانیایی نامشخص، هر ۱۰ نمونه برداشت شده از پهنه دگرسانی آرژیلیک، با استفاده از دیفراکتومتر D-5000 مدل زیمنس تحت شرایط تشعشع  $\text{CuK}\alpha$ ، کرماتورهای گرافیتی، ولتاژ ۴۰ کیلو ولت، جریان ۴۰ میلی‌آمپر، سرعت اسکن ۲ درجه در هر دقیقه و بازه اسکن ۵ الی ۷۰ درجه در سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی شمال غرب ایران مورد تجزیه قرار گرفتند. در نهایت، پس از بررسی‌های کانی‌شناسی، هر ۱۰ نمونه برداشت شده از پهنه دگرسانی آرژیلیک و ۲ نمونه انتخابی از سنگ‌های داسیتی

- ریوداسیتی محدوده، با استفاده از دستگاه XRF ساخت شرکت فیلیپس مدل PW 1480 و طیف سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-MS) به ترتیب جهت تعیین مقادیر عناصر اصلی و جزئی (شامل عناصر کمیاب خاکی) در شرکت کانساران بینالود تجزیه شدند. مقادیر LOI نمونه‌های مورد بررسی توسط آزمایشگاه یاد شده بر اساس کاهش وزن یک گرم نمونه بعد از حرارت دادن در ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۹۰ دقیقه اندازه‌گیری شدند.

## نتایج و بحث

### زمین‌شناسی

منطقه شنین، بر اساس تقسیمات پهنه‌های زمین‌ساختی ایران [۹] در پهنه البرز - آذربایجان قرار دارد (شکل ۱). این منطقه، به عنوان بخشی از ایالت فلززایی طارم - هشتجین، از زمین‌شناسی به نسبت ساده‌ای برخوردار بوده و به واحدهای سنگی سنوزوئیک محدوده می‌شود. واحدهای سنگی منطقه به ترتیب قدیم به جدید شامل داسیت‌ها و ریوداسیت‌های ائوسن میانی، گرانیت‌های الیگوسن و رسوبات آبرفتی کواترنر می‌باشند [۱۰] (شکل ۲). بر اساس مشاهدات صحرایی، نفوذ سنگ‌های گرانیتی الیگوسن به درون داسیت‌ها و ریوداسیت‌های ائوسن میانی باعث تشکیل و توسعه سیستم دگرسانی گرمابی بسیار گسترده‌ای در منطقه مورد مطالعه شده است. این دگرسانی‌ها به ترتیب میزان گسترش به سه دسته (۱) آرژیلیک، (۲) پروپیلیتیک، و (۳) سیلیسی قابل تفکیک هستند (شکل ۲). پیمایش‌های صحرایی نشان می‌دهند که سنگ‌های داسیتی و ریوداسیتی علاوه بر دگرسانی شدید، با کانه‌زایی‌های رگه‌ای - رگچه‌ای از مس، سرب، و آهن (کالکوپیریت، پیریت، گالن، گوتیت، مالاکیت و آزوریت) به ویژه در پهنه دگرسانی آرژیلیک همراه شده‌اند. در محدوده، مورد مطالعه تعداد ۵ گسل با روندهای کلی NE-SW و N-S واحدهای سنگی منطقه را قطع نموده‌اند. در این بین، شدت بالای دگرسانی در محل گسل بخش مرکزی منطقه سبب ترد شدن رخنمون‌های سنگی پهنه دگرسانی آرژیلیک با رنگ غالب سفید شده است. در پهنه دگرسانی آرژیلیک، کانی‌های کوارتز عمدتاً به صورت نهان بلور و بعضاً به صورت بلورهای دانه درشت آغشته به کانی‌های آهن (گوتیت) قابل مشاهده هستند. رگه‌ها و رگچه‌های رخنمون یافته در درون پهنه آرژیلیک از نوع سیلیسی هستند. برشی شدن محلی، وجود اشکال دندردیتی منگنز و سیلیسی شدن شدید همراه با کانی‌سازی ژئیس از مهمترین ویژگی‌های زمین‌شناسی پهنه دگرسانی آرژیلیک منطقه شنین به شمار می‌روند.

### سنگ‌نگاری سنگ‌های داسیتی و ریوداسیتی

بررسی‌های سنگ‌نگاری نشان می‌دهند که سنگ‌های داسیتی و ریوداسیتی حاوی بافت پورفیری می‌باشند (شکل ۳ الف). پلاژیوکلاز (شکل ۳ الف)، پیروکسن، آمفیبول و بیوتیت فازهای کانایی اصلی می‌باشند که توسط کوارتز، سانیدین، کانی‌های تیره و زیرکن در مقادیر کمتر همراهی می‌شوند. فنوکریست‌های پلاژیوکلاز به صورت بلورهای درشت تا ریز شکل‌دار تا نیمه شکل‌دار، صفحه‌ای و بعضاً بصورت زونه با طولی متغیر از ۱ الی ۴ میلیمتر در یک زمینه میکروولیتی و یا شیشه‌ای قابل رویت هستند. مقدار این کانی در

سنگ‌های داسیتی در حدود ۴۰ درصد حجمی و در سنگ‌های ریوداسیتی بیش از ۳۰ درصد حجمی می‌باشد. پیروکسن به صورت بلورهای شکل‌دار (هیپرستن) و شکل‌دار تا نیمه‌شکل‌دار (اوژیت) با ماکل کارلسباد مشاهده می‌شود. آمفیبول (هورنبلند) در اندازه‌ای متغیر از ۰/۲ الی ۲ میلی‌متر، به صورت بلورهای شکل‌دار تا نیمه‌شکل‌دار و با ماکل کارلسباد قابل رویت است. بیوتیت به رنگ سبز و قهوه‌ای و در اندازه‌هایی متغیر از ۰/۲ الی ۰/۹ میلی‌متر، با حاشیه سوخته مشاهده می‌شود. کوارتز به صورت بلورهای نیمه‌شکل‌دار تا بی‌شکل در یک زمینه میکروولیتی و یا شیشه‌ای قابل رویت است (شکل ۳ الف). سانیدین در این سنگ‌ها به صورت بلورهای ریزدانه در زمینه میکروولیتی دیده می‌شود که در ریوداسیت‌ها حداکثر به ۲۵ درصد حجمی می‌رسد. رس‌ها به همراه کلسیت محصول دگرسانی پلاژیوکلاز و کلریت محصولات دگرسانی هورنبلاند و بیوتیت هستند که به صورت محدود در برخی از نمونه‌های مورد مطالعه از این سنگ‌ها قابل مشاهده هستند. این کانی‌ها در مجموع کمتر از ۳ درصد حجمی سنگ‌های یاد شده را تشکیل می‌دهند.

### کانه‌نگاری رگه‌ها و رگچه‌های سیلیسی

کانی‌های درونزاد در رگه - رگچه‌های سیلیسی شامل پیریت، کالکوپیریت و گالن و کانی‌های برونزاد مشتمل بر گوتیت، مالاکیت و آزوریت می‌باشند. کالکوپیریت به عنوان فراوان‌ترین کانی سولفیدی درونزاد، اغلب همراه با پیریت دیده می‌شود (شکل ۳ ب). این کانی در بعضی موارد در اثر دگرسانی برونزاد به گوتیت (شکل ۳ پ) تبدیل شده است. گالن از نظر فراوانی بعد از کالکوپیریت و پیریت در رتبه بعدی قرار داشته و اغلب به صورت بلورهای بی‌شکل تا نیمه‌شکل‌دار حاوی حفره‌های فراوان جهت یافته مشاهده می‌شود (شکل ۳ ت). مالاکیت به عنوان کانی برونزاد اغلب از حواشی کالکوپیریت را در برگرفته است. آزوریت با فراوانی کمتر نسبت به مالاکیت، به صورت کریستال‌های دانه ریز به مانند مالاکیت در درزها و شکستگی‌ها توسعه یافته است.

### کانی‌شناسی پهنه دگرسانی آرژلیک

نتایج حاصل از آنالیزهای پراش پرتو X (XRD) نمونه‌های مربوط به پهنه دگرسانی آرژلیک در جدول ۱ و شکل ۴ نمایش داده شده است. بر اساس نتایج به دست آمده، کوارتز و کائولینیت دو فاز کانیاپی اصلی و هالوویت، اسمکتیت، آلونیت، پیریت، روتیل، گوتیت، ایلیت، پلاژیوکلاز و سوانبرژیت فازهای کانیاپی فرعی حاضر در نمونه‌های مورد مطالعه می‌باشند. نکته قابل توجه در خصوص کانی‌شناسی این پهنه دگرسانی، حضور کوارتز و کائولینیت در تمامی نمونه‌های مورد مطالعه می‌باشد. در بین نمونه‌های مورد مطالعه از پهنه دگرسانی، مقدار کائولینیت در نمونه‌های نزدیک به گسل بخش مرکزی منطقه نسبت به نمونه‌های دورتر از آن از فراوانی بیشتری برخوردار است. اسمکتیت، ایلیت، گوتیت و پلاژیوکلاز در نمونه‌های دورتر از گسل بخش مرکزی منطقه و هالوویت، آلونیت و پیریت در نمونه‌های نزدیک به گسل یاد شده شناسایی شده‌اند.

بررسی‌های تکمیلی آشکار می‌کنند که تجمعات کانیاپی در پهنه دگرسانی آرژلیک منطقه شنین به دو دسته قابل تفکیک می‌باشد. تجمع کانیاپی کائولینیت، کوارتز، آلونیت، پیریت و هالوویت مختص نمونه‌های آرژلیک نزدیک به گسل بخش مرکزی منطقه است. این در حالی است که نمونه‌های دورتر از گسل بخش مرکزی منطقه، دارای تجمعات کانیاپی کوارتز، کائولینیت، اسمکتیت، گوتیت و

ایلیت می‌باشند. حضور کانی‌های هالوویت، پیریت، و آلونیت در نمونه‌های نزدیک به گسل بخش مرکزی pH کمتر از ۴ (محیط اسیدی) برای تشکیل و توسعه پهنه دگرسانی مورد مطالعه را نشان می‌دهد [۱۱]. وجود کوارتز، کائولینیت، آلونیت و هالوویت به تجمعات دگرسانی آرژیلیک پیشرفته در دماهای پایین وابسته می‌باشند. تشکیل این تجمع کانیاپی در پهنه دگرسانی مورد بررسی با یک محیط سولفیداسیون بالا و اسیدی (pH بین ۲ الی ۴) در ارتباط است [۱۲-۱۵]. به نظر می‌رسد در پهنه دگرسانی منطقه شنین، کانی‌های آلونیت و کائولینیت تحت شرایط به شدت اسیدی و اکسیدان، در یک محیط سولفیداسیون بالا به وجود آمده باشند [۱۲، ۱۴-۱۶]. تجمع کانیاپی اسمکتیت، گوتیت و ایلیت در نمونه‌های دور از گسل بخش مرکزی در شنین در یک شرایط شبیه به محیط زمین‌گرمایی مدرن با ماهیت pH حدود ۵ الی ۶ توسعه یافته است. وجود این دو نوع تجمع کانیاپی یاد شده پیشنهاد می‌کنند که pH سیالات گرمایی با دور شدن از گسل بخش مرکزی منطقه و واکنش با سنگ‌های درونگیر داسیتی-ریوداسیتی خنثی شده است [۱۴، ۱۷].

#### محاسبات تغییرات تعادل جرم عناصر جزئی در طی آرژیلیکی شدن

نتایج آنالیزهای شیمیایی نمونه‌های پهنه دگرسانی آرژیلیک و سنگ‌های داسیتی-ریوداسیتی در جدول ۲ ارائه شده است. بر اساس این جدول،  $\text{SiO}_2$  (۶۲/۰۶ الی ۶۷/۴۵ درصد وزنی)،  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (۱۸/۳۷ الی ۲۶/۰۱ درصد وزنی) و LOI (۶/۲۹ الی ۷/۲۶ درصد وزنی) بیشترین سهم در ترکیب شیمیایی پهنه دگرسانی آرژیلیک را دارند. در نمونه‌های دگرسانی آرژیلیک،  $\text{K}_2\text{O}$  (۰/۹۹ الی ۱/۵۱ درصد وزنی) و  $\text{Na}_2\text{O}$  (۰/۲۲ الی ۱/۰۶ درصد وزنی) فراوانی بیشتری نسبت به  $\text{CaO}$  (۰/۲۴ الی ۰/۷۶ درصد وزنی) نشان می‌دهند. مقدار S در نمونه‌های یاد شده در بازه‌ای از ۰/۳۷ الی ۰/۴۸ درصد وزنی متغیر است. در بین عناصر جزئی پهنه دگرسانی، بیشترین فراوانی مختص به عناصر Sr (۱۰۲۳ الی ۱۹۲۰ گرم در تن) و As (۳۳۹/۲ الی ۴۶۵/۶ گرم در تن) می‌باشد. افزون بر این، مقادیر REE (La-Lu) در نمونه‌های پهنه دگرسانی آرژیلیک منطقه شنین در بازه‌ای از ۱۴۶/۳۹ الی ۱۶۶/۳۱ گرم در تن متغیر می‌باشد.

برای محاسبات تغییرات تعادل جرم در طی فرایندهای دگرسانی به طور معمول می‌توان از دو نوع تکنیک مختلف، (۱) روش هم حجم [۱۸] و (۲) روش عنصر کم‌تحرك [۱۹-۲۱] استفاده نمود. در این پژوهش، برای محاسبات تغییرات تعادل جرم عناصر جزئی در طی آرژیلیکی شدن سنگ‌های آتشفشانی (داسیت -ریوداسیت) منطقه شنین از روش زمین‌شیمی عنصر کم‌تحرك [۲۰] با فرض Al به عنوان عنصر شاخص کم‌تحرك [۲۲] استفاده گردید. معادله استفاده شده برای محاسبات به قرار زیر است:

$$\% \text{ Change} = [(\text{Element}_{\text{Argillic sample}} / \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ Argillic sample}) / (\text{Element}_{\text{Dacite-rhyodacite}} / \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ Dacite-rhyodacite})] - 1 \times (100)$$

مقادیر منفی و مثبت به دست آمده در این محاسبات به ترتیب نشان دهنده میزان کاهش و افزایش جرم عناصر در طی توسعه پهنه دگرسانی می‌باشد. نتایج حاصله از این محاسبات در جدول ۳ نشان داده شده است. همچنین، متوسط میزان تغییرات تعادل جرم عناصر جزئی به صورت گرافیکی در اشکال ۵، ۶ و ۷ نمایش داده شده است. بر این اساس، عناصری نظیر U، Th، Ba، Co، Cr، Nb، Cs، Rb، Ta، Y، Zr و Ni در طی آرژیلیکی شدن سنگ‌های داسیتی-ریوداسیتی در شنین متحمل شستشو شده و عناصری نظیر

Hf, As, Mo, Sb, V, Ga, Sr, W, Cu, Zn, Sc و Pb با غنی‌شدگی همراه گشته‌اند. افزون بر این، LREE (La-Eu) متحمل افزایش جرم و HREE (Gd-Lu) متحمل کاهش جرم شده‌اند. بررسی‌های بیشتر نشان می‌دهند بیشترین افزایش جرم عناصر جزئی در طی توسعه فرایندهای دگرسانی مربوط به As, Sb, Sr, Cu و Pb و Nd می‌باشد.

### فاکتورهای کنترل کننده تحرک و غنی‌شدگی عناصر جزئی در طی آرژیلیکی شدن

تهی‌شدگی عناصری نظیر Ba, Rb و Cs اشاره ضمنی به دگرسانی فلدسپارها و آزاد شدن بخشی این عناصر به درون محلول‌های دگرسان کننده دارد. تخریب کانی‌های فرومنیزین سنگ‌های داسیتی-ریوداسیتی توسط محلول‌های اسیدی سبب خروج بخشی Cr از سیستم شده است [۲۲، ۲۳]. کبالت و Ni به دلیل داشتن شعاع یونی و الکترونگاتیویته مشابه با  $Fe^{2+}$  به مقدار قابل ملاحظه‌ای در درون شبکه کانی‌های فرومنیزین مانند پیروکسن و آمفیبول جای می‌گیرند [۲۴]. سیالات اسیدی، می‌توانند به مقدار قابل توجهی Co و Ni را در طی دگرسانی متحمل جابجایی کنند [۲۵]. در منطقه شنین، به نظر می‌رسد تاثیر محلول‌های گرمایی با ماهیت pH پایین بر روی کانی‌های فرومنیزین سبب تهی‌شدگی این دو عنصر در طی توسعه پهنه دگرسانی آرژیلیک شده است. عناصری Ta, Th, Nb و Y که به طور در طی فرایندهای دگرسانی به صورت بی‌تحرک عمل می‌کنند [۲۶]، در طی تشکیل و توسعه پهنه آرژیلیک در شنین متحمل شستشو شده‌اند. این رفتار غیر عادی می‌تواند در ارتباط با عواملی نظیر pH پایین سیالات دگرسان کننده، نسبت بالای سیال به سنگ، شدت بالای فرآیند دگرسانی و فعالیت بالای یون‌های کمپلکس‌ساز در سیال باشد [۲۶-۲۸]. از نکات برجسته بدست آمده از این پژوهش می‌توان به کاهش جرم Zr اشاره نمود. تحرک این عنصر در حین فرایندهای دگرسانی گرمایی در تعدادی از پژوهش‌های انجام شده به اثبات رسیده است [۲۹، ۳۰]. به نظر می‌رسد تشکیل کمپلکس‌های پایدار با لیگندهای سولفاتی در درون سیال گرمایی سبب تحرک و خروج نسبی Zr از سیستم شده است. با توجه به وجود آلونیت در نمونه‌های مورد مطالعه رخداد چنین ساز و کاری برای شستشوی Zr دور از انتظار نیست. خروج نسبی U از سیستم می‌تواند با طبیعت اکسیدان سیالات دگرسان کننده در ارتباط باشد.

ضرایب همبستگی مثبت متوسط تا قوی بین  $Al_2O_3$  و  $TiO_2$  با عناصری نظیر Ga (شکل ۸ الف)، Hf (شکل ۸ ب) و  $V$  ( $r > 0.64$ ) (جدول ۴) آشکار می‌کنند که کانی‌های رسی به واسطه فرایند جذب سطحی و روتیل به واسطه فرایند جانشینی ایزومورفی نقش مهمی در تثبیت و غنی‌شدگی عناصر این سه عنصر جزئی در پهنه دگرسانی دگرسانی مورد ایفا نموده‌اند [۳۱-۳۳]. افزون بر این، همبستگی مثبت قوی بین  $Al_2O_3$  با Sc ( $r = 0.94$ ) نقش کنترلی کانی‌های رسی در تمرکز Sc را نمایان می‌سازد. غنی‌شدگی فلزات پایه نظیر Cu, Zn و Pb به طور غالب با فرایندهای کانه‌ساز (تشکیل کالکوپیریت و گالن) مرتبط می‌باشد و در حین یا پس از توسعه و گسترش فرایندهای دگرسانی اتفاق افتاده است. افزون بر این، ضرایب همبستگی مثبت قوی بین MnO با Cu, Pb و Zn ( $r > 0.83$ ) آشکار می‌کنند که توزیع Cu, Pb و Zn در نمونه‌های مورد بررسی علاوه بر فرایندهای کانه‌ساز، به اکسیدهای منگنز وابسته می‌باشد. اکسیدهای منگنز می‌توانند این عناصر جزئی را در سطوح بین لایه‌ای خود تثبیت نمایند [۳۴]. همبستگی‌های مثبت قوی بین



TiO<sub>2</sub>-W ( $r = 0.90$ ) و TiO<sub>2</sub>-Sn ( $r = 0.90$ ) (جدول ۴) نقش کنترلی روتیل در تثبیت این دو عنصر جزئی را پیشنهاد می‌کند [۳۵].

غنی‌شدگی شدید As، Sb و Mo را می‌توان مهمترین ویژگی زمین‌شیمیایی پهنه دگرسانی منطقه شنین در نظر گفت (شکل ۵). آرسنیک در ساختمان بلوری اغلب کانی‌های سولفیدی نظیر پیریت و کالکوپیریت جایگزین گوگرد می‌شود. بر اساس مطالعات انجام شده، رخداد بی‌هنجاری‌های Sb در کانسارهای فلزات پایه و قیمتی به اثبات رسیده است [۳۶-۳۹]. عناصر یاد شده به عنوان ردیاب کانسارهای اپی‌ترمال معرفی شده‌اند [۳۸، ۳۹]. همبستگی مثبت و قوی بین As و S ( $r = 0.95$ ) (شکل ۸ پ) آشکار می‌کنند که غنی‌شدگی As و S در ارتباط با هم بوده و با کانی‌سازی گسترده پیریت و کالکوپیریت در رگه - رگچه‌های سیلیسی قابل توجیه می‌باشد. افزایش جرم شدید Mo و Sb، رخداد کانه‌سازی‌های رگه - رگچه‌ای و همبستگی‌های مثبت و قوی بین S-Mo ( $r = 0.97$ ) (شکل ۸ ت) و S-Sb ( $r = 0.97$ ) می‌توانند شواهد صحرایی و ژئوشیمیایی محکمی مبنی بر رخداد ذخیره نوع اپی‌ترمال مرتبط با یک منبع ماگمایی در محدوده مورد مطالعه باشند [۴۰].

محاسبات تغییرات تعادل جرم عناصر نشان می‌دهند که فرآیند آرژیلیکی شدن سنگ‌های داسیتی- ریوداسیتی در منطقه شنین با غنی‌شدگی La، Ce، Pr، Nd، Sm و Eu و تهی‌شدگی Gd، Tb، Dy، Ho، Er، Tm، Yb و Lu همراه شده است. تحرک HREE در طی تشکیل و توسعه پهنه دگرسانی در شنین می‌تواند در ارتباط با pH پایین سیالات گرمایی، فعالیت بالای یون‌های کمپلکس‌ساز و توانایی آنها در تشکیل کمپلکس‌های پایدار تحت شرایط اسیدی باشد [۲۷، ۴۱، ۴۲]. غنی‌شدگی LREE می‌تواند به دلیل تثبیت آنها توسط کانی‌های ثانویه رخ داده باشد. افزون بر آلونیت، حضور کانی‌های سوانبرژیت در پهنه دگرسانی دلایل محکمی بر تثبیت و غنی‌شدگی لانتانیدهای یاد شده است. سوانبرژیت می‌تواند La، Ce، و Nd را در شبکه خود تثبیت کند [۴۳، ۴۴]. افزون بر این دو کانی، حضور کانی‌هایی نظیر کائولینیت، اسمکتیت، هالوویت، و گوتیت در پهنه دگرسانی می‌تواند دلیلی بر تثبیت LREE در سیستم گرمایی باشد. توانایی جذب LREE توسط این کانی‌های فیلسیلیکاتی در مطالعات آزمایشگاهی به اثبات رسیده است [۴۵، ۴۶].

#### استفاده‌های اکتشافی از زمین‌شیمی عناصر جزئی

تمرکز بسیار بالای Sr (۱۰۲۳ الی ۱۹۲۰ گرم در تن) یکی از ویژگی‌های زمین‌شیمیایی قابل تامل پهنه دگرسانی آرژیلیک منطقه شنین می‌باشد. این تمرکز غیرعادی می‌تواند دلیلی بر تشکیل فازهای کانیایی مستقل Sr در نمونه‌های مورد مطالعه باشد. حضور سوانبرژیت به همراه آلونیت می‌تواند دلیلی بر همبستگی مثبت قوی بین Sr-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $r = 0.94$ ) (شکل ۹) و توزیع مشابه این دو عنصر در پهنه دگرسانی مورد مطالعه باشد. تمرکز بالای Sr از پهنه‌های دگرسانی آرژیلیک پیشرفته مرتبط با کانسارهای مس پورفیری و ذخایر اپی‌ترمال سولفیداسیون بالا گزارش شده است [۴۷-۴۹]. در این پهنه‌ها، کانی‌های آلونیت و سوانبرژیت نیز شناسایی شده است [۵۰-۵۲]. با در نظر گرفتن مقدار بالای Sr و حضور کانی‌های آلونیت و سوانبرژیت در نمونه‌های مورد مطالعه به نظر می‌رسد که منطقه شنین شرایط مناسبی برای تشکیل کانسارهای مس پورفیری و ذخایر اپی‌ترمال سولفیداسیون بالا داشته باشد.



نسبت Rb/Sr در نمونه‌های آرژیلیک مورد مطالعه از منطقه شنین بسیار ویژه بوده و می‌تواند به عنوان یک شاخص زمین‌شیمیایی با ارزش برای اکتشافات معدنی استفاده شود. از این نسبت زمین‌شیمیایی، برای اکتشاف کانه‌زایی‌های جدید در سنگ‌های دگرسان شده آرژیلیک و فیلیک مرتبط با کنسارهای مس پورفیری و ذخایر اپی‌ترمال نظیر رودالگویار اسپانیا، آسارل بلغارستان، لاس برانسس شیلی و دره هایلند کانادا استفاده شده است [۴۷، ۴۹، ۵۳]. پژوهش‌های یاد شده نشان داده است که مقادیر پایین نسبت Rb/Sr خاص دگرسانی‌های آرژیلیک پیشرفته مرتبط با سیستم‌های اپی‌ترمال سولفیداسیون بالا و مقادیر بالای این نسبت خاص دگرسانی‌های فیلیک مرتبط با کنسارهای مس پورفیری یا کانی‌سازی اپی‌ترمال سولفیداسیون پایین می‌باشد. در پهنه دگرسانی آرژیلیک منطقه شنین، نسبت Rb/Sr در نمونه‌های مورد مطالعه در بازه ای از ۰/۰۱ الی ۰/۰۲ متغیر است. این نسبت بسیار پایین به خوبی نشان می‌دهد که منطقه از بین ذخایر مس پورفیری و اپی‌ترمال پتانسیل بسیار خوبی برای تشکیل و توسعه کانی‌سازی اپی‌ترمال سولفیداسیون بالا دارد.

## نتیجه‌گیری

مهمترین نتیجه‌گیری‌های حاصل از بررسی‌های کانی‌شناسی و زمین‌شیمی پهنه دگرسانی آرژیلیک منطقه شنین (ایالت فلرزایی طارم-هشتجین) عبارتند از:

۱- نفوذ سنگ‌های گرانیتی الیگوسن به درون سنگ‌های داسیتی-ریوداسیتی ائوسن میانی با توسعه و تشکیل پهنه دگرسانی آرژیلیک قابل ملاحظه و توسعه کانی‌های کوارتز و کائولینیت به عنوان فازهای کانیایی اصلی همراه بوده است. این فازهای کانیایی اصلی توسط کانی‌های اسمکتیت، آلونیت، پیریت، روتیل، گوتیت، ایلیت، پلاژیوکلاز و سوانبرژیت در مقادیر فرعی همراهی شده‌اند.

۲- تجمعات کانیایی حاضر نشان می‌دهند که پهنه دگرسانی منطقه شنین در یک محیط سولفیداسیون قوی و تحت شرایط اسیدی توسعه یافته است.

۴- تهی‌شدگی غیر عادی عناصر جزئی نظیر Nb، Zr، Th، Ta و Y در طی توسعه پهنه دگرسانی آرژیلیک نشان از pH پایین سیالات گرمایی، نسبت بالای سیال به سنگ و فعالیت بالای یون‌های کمپلکس‌کننده در سیال دارد.

۵- غنی‌شدگی Cu، Zn و Pb علاوه بر مرتبط بودن آنها با فرآیندهای کانه‌ساز منطقه، به تثبیت آنها در سطوح بین لایه‌ای اکسیدهای منگنز وابسته می‌باشد.

۶- تهی‌شدگی U طبیعت اکسیدان سیالات دگرسان‌کننده را نشان می‌دهد. فرآیندهایی نظیر جذب سطحی توسط کانی‌های رسی و جاننشینی ایزومورفی توسط روتیل دو عامل اصلی و تاثیرگذار در غنی‌شدگی عناصری نظیر Ga، Hf و V بوده‌اند.

۷- غنی‌شدگی شدید Mo، Sb و As، همبستگی‌های مثبت قوی این سه عنصر فلزی با S، رخداد کانه‌سازی‌های رگه - رگچه‌ای، نسبت خیلی پایین Rb/Sr در نمونه‌های مورد مطالعه نشان می‌دهند که منطقه شنین پتانسیل بالایی برای تشکیل و توسعه کانی‌سازی اپی‌ترمال نوع سولفیداسیون بالا دارد.

۸- تحرک HREE در طی آرژیلیکی شدن سنگ‌های داسیتی - ریوداسیتی به فعالیت بالای یون‌های کمپلکس‌ساز و توانایی آنها در تشکیل کمپلکس‌های پایدار تحت شرایط اسیدی مرتبط می‌باشد.

۹- غنی‌شدگی LREE و تفریق LREE از HREE در طی توسعه و تکامل پهنه دگرسانی آرژیلیک به حضور کانی‌های آلونیت، سوانبرژیت و فیلوسیلیکات‌ها در نمونه‌های مورد مطالعه وابسته می‌باشد.

#### تشکر و قدردانی

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

#### مراجع

- [1] Ghasemi Siani M., Ebrahimi Fard H., "Geochemistry and petrogenesis of granitoid rocks in the Tarom-Hashtjin metallogenic province, western Alborz", Petrological Journal 53 (2023) 139–194.
- [2] Ghasemi Siani M., Lentz D. R., "Lithogeochemistry of various hydrothermal alteration types associated with precious and base metal epithermal deposits in the Tarom-Hashtjin metallogenic province, NW Iran: Implications for regional exploration", Journal of Geochemical Exploration 232 (2022) 106903.
- [3] Mousavi Motlagh S. H., Ghaderi M., "The Chargar Au-Cu deposit: An example of low-sulfidation epithermal mineralization from the Tarom subzone, NW Iran", Journal of Mineralogy and Geochemistry 196 (2019) 43–66.
- [4] Foudazi M., Karizaki H. S., Qolipour M., "Petrology and geochemistry of granitoid rocks in NW of Takestan", Scientific Quarterly Journal of Geosciences 24 (2015) 21–28.
- [5] Ghasemi Siani M. G., Lentz D. R., Nazarian M., "Geochemistry of igneous rocks associated with mineral deposits in the Tarom-Hashtjin metallogenic province, NW Iran: An analysis of the controls on epithermal and related porphyry-style mineralization", Ore Geology Reviews 126 (2020) 103753.
- [6] Mokhtari M. A. A., Kouhestani H., Saeedi, A., "Investigation on type and origin of copper mineralization at Aliabad Mousavi-Khanchy occurrence, East of Zanjan, using petrological, mineralogical and geochemical data", Scientific Quarterly Journal of Geosciences 25 (2016) 259–270.

- [7] Abedini A., Rezaei Azizi M., Calagari A. A., "The Lanthanide tetrad effect in argillic alteration: An example from the Jizvan district, northern Iran", *Acta Geologica Sinica-English Edition* 92 (2018) 1468–1485
- [8] Abedini A., "Geochemistry of argillic alteration: A case study from the Jizvan area, Tarom-Hashtjin zone", *Scientific Quarterly Journal of Geosciences* 26 (2017) 3–160.
- [9] Nabavi M. H., "An introduction to the geology of Iran", Geological Survey of Iran Publication (1976) 105p.
- [10] Alai Mahabadi S., Fonoudi M., "Geological Map of Takestan Quadrangle, scale: 1:100000", Geological Survey of Iran (1992).
- [11] Ece O. I., Schroeder P. A., Smilley M. J., Wampler J. M., "Acid-sulphate hydrothermal alteration of andesitic tuffs and genesis of halloysite and alunite deposits in the Biga Peninsula, Turkey", *Clay Minerals* 43 (2008) 281–315.
- [12] Hedenquist J. W., Arribas J. A., Gonzales-Urien E., "Exploration for epithermal gold deposits", *Review in Economic Geology* 13 (2000) 245–277.
- [13] Dill H. G., Botz R., Luppold F.W., "Hypogene and supergene alteration of the Late Palaeozoic Ratburi limestone during the Mesozoic and Cenozoic (Thailand, Surat Thani Province): Implications for the concentration of mineral commodities and hydrocarbons", *International Journal of Earth Sciences* 94 (2005) 24–46.
- [14] Ercan H. Ü., Ece Ö. I., Çiftçi E., "Comparison of epithermal kaolin deposits from the Etili area (Çanakkale, Turkey): Mineralogical, geochemical, and isotopic characteristics", *Clays and Clay Minerals* 70 (2020) 753–779.
- [15] Berger B. R., Henley R. W., "Advances in the understanding of epithermal gold-silver deposits, with special reference to the western United States", *Economic Geology, Monograph* 6 (1989).
- [16] Schoen R., White D. E., Hemley J. J., "Argillization by descending acid at Steamboat Springs, Nevada", *Clays and Clay Minerals* 22 (1974) 1–22.
- [17] Reyes A. G., "Petrology of Philippine geothermal systems and the application of alteration mineralogy to their assessment", *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 43 (1990) 279–309.
- [18] Brimhall G. H., Dietrich W. E., "Constitutive mass balance Differential feldspar weathering in granites relations between chemical composition, volume, density, porosity, and strain in metasomatic hydrochemical systems: Results on weathering and pedrogenesis", *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51 (1987) 567–587.
- [19] Nesbitt H. W., Markovics G., "Weathering of granodioritic crust, long-term storage of elements in weathering profiles, and petrogenesis of siliciclastic sediments", *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61 (1997) 1653–1670.
- [20] Nesbitt H. W., "Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite", *Nature* 279 (1979) 206–210.

- [21] Grant J. A., "The isocon diagram; a simple solution to Gresen's equation for metasomatic alteration ", Economic Geology 81 (1986) 1976–1982.
- [22] 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.
- [23] Abedini A., Khosravi M., "Geochemical characteristics of rare earth elements in argillic alteration zone: An example from the Kharvana area, NW Iran", Jordan Journal of Earth and Environmental Sciences 15 (2014) 20–27.
- [24] Mcdougall J., Lovering J. F., "Fractionation of chromium, nickel, cobalt and copper in a differentiated dolerite-granophyre sequence at Red Hill, Tasmania", Journal of Geological Society of Australia 10 (1963) 325–338.
- [25] Jansson N. F., Liu W., "Controls on cobalt and nickel distribution in hydrothermal sulphide deposits in Bergslagen, Sweden-constraints from solubility modeling", Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar 142 (2020) 87–95.
- [26] Jiang S.Y., "Controls on the mobility of high field strength elements (HFSE), U, and Th in an ancient submarine hydrothermal system of the Proterozoic Sullivan Pb-Zn-Ag deposit, British Columbia, Canada", Geochemical Journal 34 (2000) 341–348.
- [27] 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.
- [28] Salvi S., Fontan F., Monchoux P., Williams-Jones A., Eand Moine B., "Hydrothermal mobilization of high field strength elements in alkaline igneous systems: Evidence from the Tamazeght Complex (Morocco)", Economic Geology 95 (2000) 559–576.
- [29] Karakaya M. C., Karakaya N., Küpeli S., Yavuz F., "Mineralogy and geochemical behavior of trace elements of hydrothermal alteration types in the volcanogenic massive sulfide deposits, NE Turkey", Ore Geology Reviews 48 (2012) 197–224.
- [30] Rubin J. N., Henry C. D., Price J. G., "The mobility of zirconium and other "immobile" elements during hydrothermal alteration", Chemical Geology 110 (1993) 29–47.
- [31] Douville E., Bienvenu P., Charlou J. L., "Yttrium and rare earth elements in fluids from various deep-sea hydrothermal systems", Geochimica et Cosmochimica Acta 63 (1999) 627–643.
- [32] Abedini A., Calagari A. A., "Geochemical characteristics of the Abgharm kaolin deposit, NW Iran", Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie-Abhandlungen 278 (2015) 335–350.
- [33] Khashgerel B. E., Kavalieris I., Hayashi, K., "Mineralogy, textures, and whole-rock geochemistry of advanced argillic alteration: Hugo Dummett porphyry Cu–Au deposit, Oyu Tolgoi mineral district, Mongolia", Mineralium Deposita 43 (2008) 913–932.

- [34] Ndjigui P. D., Bilong P., Bitom D., Dia, A., "Mobilization and redistribution of major and trace elements in two weathering profiles developed on serpentinites in the Lomié ultramafic complex, Southeast Cameroon", *Journal of African Earth Sciences* 50 (2008) 305–328.
- [35] Meinhold G., "Rutile and its applications in earth sciences", *Earth-Science Reviews* 102 (2010) 1–28.
- [36] Boyle R. W., Jonasson I. R., "The geochemistry of antimony and its use as an indicator element in geochemical prospecting", *Journal of Geochemical Exploration* 20 (1984) 223–302.
- [37] Hikov A., "Geochemistry of hydrothermally altered rocks from the Asarel porphyry copper deposit, Central Srednogie", *Geologica Balcanica* 42 (2013) 3–28.
- [38] Carlile J. C., Davey G. R., Kadir I., Langmead R. P., Rafferty W. J., "Discovery and exploration of the Gosowong epithermal gold deposit, Halmahera, Indonesia", *Journal of Geochemical Exploration* 60 (1998) 207–227.
- [39] White N. C., Hedenquist J. W., "Epithermal gold deposits: Styles, characteristics and exploration", *SEG Discovery* 23 (1995) 9–13.
- [40] Alfieris D., Voudouris P., Spry P. G., "Shallow submarine epithermal Pb–Zn–Cu–Au–Ag–Te mineralization on western Milos Island, Aegean Volcanic Arc, Greece: Mineralogical, geological and geochemical constraints", *Ore Geology Reviews* 53 (2013) 159–180.
- [41] Michard A., "Rare earth element systematics in hydrothermal fluids", *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53 (1989) 745–750.
- [42] Lottermoser B., "Rare earth elements and hydrothermal ore formation processes", *Ore Geology Reviews* 7 (1992) 25–41.
- [43] Hikov A., "Aluminium phosphate-sulphate minerals in advanced argillic alteration zones in Petelovo and Pesovets deposits, Central Srednogie", *Comptes Rendus de l'Academie bulgare des Sciences* 57 (2004) 61–68.
- [44] Chang Z., Hedenquist J., White N., Cooke D., Roach M., Deyell C., Garcia J., Bruce Gemmell J., McKnight S., Cuisson A., "Exploration tools for linked porphyry and epithermal deposits: Example from the Mankayan intrusion-centered Cu–Au district, Luzon, Philippines", *Economic Geology* 106 (2011) 1365–1398.
- [45] Abdioğlu E., Arslan M., Kadir S., Temozel I., "Alteration mineralogy, lithochemistry and stable isotope geochemistry of the Murgul (Artvin, NE Turkey) volcanic hosted massive sulfide deposit: Implications for the alteration age and ore forming fluids", *Ore Geology Reviews* 66 (2015) 219–242.
- [46] Kikawada Y., Uruga, M., Oi T., Honda T., "Mobility of lanthanides accompanying the formation of alunite group minerals", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 261 (2004) 651–659.
- [47] Arribas A., Cunningham C., Rytuba J., Rye R., Kelly W., Podwysocki M., McKee E., Tosdal R., "Geology, geochronology, fluid inclusion, and isotope geochemistry of the Rodalquilar gold alunite deposit, Spain", *Economic Geology* 90 (1995) 795–822.
- [48] Pirajno F., "Volcanic-hosted epithermal systems in northwest Turkey", *South African Journal of Geology* 98 (1995) 13–24.

- [49] Hikov A., Lerouge, C., Velinova, N., "Geochemistry of alunite group minerals in advanced argillic altered rocks from the Asarel porphyry copper deposit, Central Srednogorie", Review of the Bulgarian Geological Society 71 (2010) 133–148.
- [50] Hedenquist J., Matsuhisa Y., Izawa E., White N., Giggenbach W., Aoki M., "Geology, geochemistry, and origin of high sulphidation Cu-Au mineralization in the Nansatsu District, Japan", Economic Geology 89 (1994) 1–30.
- [51] Deyell C., Rye R., Landis G., Bissig T., "Alunite and the role of magmatic fluids in the Tambo high-sulphidation deposit, El Indio-Pascua belt, Chile", Chemical Geology 215 (2005) 185–218.
- [52] Stoffregen R., Alpers C., "Svanbergite and woodhouseite in hydrothermal ore deposits: Implications for apatite destruction during advanced argillic alteration", Canadian Mineralogist 25 (1987) 201–212.
- [53] Olade M., Fletcher W., "Primary dispersion of rubidium and strontium around porphyry copper deposits, Highland Valley, British Columbia", Economic Geology 70 (1975) 15–21.

جدول ۱ نتایج آنالیزهای پراش پرتو X (XRD) برای نمونه‌های پهنه دگرسانی آرژلیک مطالعه شده از منطقه شنین، غرب تاجیکستان.

| شماره نمونه | فازهای کانیاپی اصلی | فازهای کانیاپی فرعی                      |
|-------------|---------------------|------------------------------------------|
| A-01        | کوارتز، کائولینیت   | اسمکتیت، گوتیت، پلاژیوکلاز، سوانبرژیت    |
| A-02        | کوارتز، کائولینیت   | اسمکتیت، روتیل، گوتیت، ایلیت             |
| A-03        | کوارتز، کائولینیت   | هالوئیت، آلونیت، پیریت، روتیل، سوانبرژیت |
| A-04        | کوارتز، کائولینیت   | هالوئیت، آلونیت، سوانبرژیت               |
| A-05        | کوارتز، کائولینیت   | آلونیت، پیریت، روتیل                     |
| A-06        | کوارتز، کائولینیت   | هالوئیت، آلونیت، پیریت، سوانبرژیت        |
| A-07        | کوارتز، کائولینیت   | اسمکتیت، گوتیت، ایلیت، سوانبرژیت         |
| A-08        | کوارتز، کائولینیت   | اسمکتیت، روتیل، گوتیت، ایلیت             |
| A-09        | کوارتز، کائولینیت   | اسمکتیت، گوتیت، ایلیت، سوانبرژیت         |
| A-10        | کوارتز، کائولینیت   | اسمکتیت، گوتیت، روتیل، ایلیت، پلاژیوکلاز |



جدول ۲ نتایج آنالیزهای شیمیایی XRF و ICP-MS نمونه‌های پهنه دگرسانی آرژیلیک (A-01 الی A-10) و سنگ‌های آذرین داسیتی و ریدواسیتی (D-01 و D-02) منطقه شنین، غرب تاجیکستان.

|                                | D-01  | D-02  | A-01   | A-02   | A-03   | A-04   | A-05   | A-06   | A-07   | A-08   | A-09   | A-10   |
|--------------------------------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| SiO <sub>2</sub> (wt%)         | ۶۷/۳۸ | ۶۸/۸۸ | ۶۸/۲۲  | ۶۶/۳۲  | ۶۳/۸۷  | ۶۶/۰۲  | ۶۲/۲۵  | ۶۲/۰۶  | ۶۳/۷۶  | ۶۴/۷۸  | ۶۵/۳۱  | ۶۷/۴۵  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ۱۵/۸۸ | ۱۶/۳۲ | ۱۸/۳۷  | ۲۰/۷۱  | ۲۳/۵۶  | ۲۵/۶۸  | ۲۶/۰۱  | ۲۵/۲۹  | ۲۴/۴۲  | ۲۲/۲۲  | ۲۲/۱۶  | ۱۹/۵۹  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ۳/۷۴  | ۳/۲۱  | ۰/۸۲   | ۰/۷۶   | ۰/۷۶   | ۰/۷۳   | ۰/۶۲   | ۰/۷۲   | ۰/۷۹   | ۰/۷۳   | ۰/۸۲   | ۰/۸۳   |
| CaO                            | ۳/۰۸  | ۳/۷۱  | ۰/۷۶   | ۰/۷۵   | ۰/۶۶   | ۰/۶۹   | ۰/۷۱   | ۰/۷۴   | ۰/۲۴   | ۰/۶۹   | ۰/۷۳   | ۰/۷۱   |
| Na <sub>2</sub> O              | ۴/۴۲  | ۲/۷۵  | ۱/۰۵   | ۱/۰۶   | ۰/۹۷   | ۰/۹۲   | ۰/۸۳   | ۰/۹۸   | ۰/۲۲   | ۰/۹۸   | ۱/۰۲   | ۱/۰۳   |
| MgO                            | ۰/۴۱  | ۰/۸۳  | ۰/۴۰   | ۰/۳۷   | ۰/۳۸   | ۰/۳۸   | ۰/۳۵   | ۰/۴۰   | ۰/۹۷   | ۰/۳۶   | ۰/۳۸   | ۰/۴۱   |
| K <sub>2</sub> O               | ۳/۳۹  | ۲/۷۱  | ۱/۵۱   | ۱/۴۰   | ۱/۲۶   | ۱/۱۲   | ۱/۱۶   | ۱/۱۵   | ۰/۹۹   | ۱/۳۲   | ۱/۲۹   | ۱/۴۳   |
| TiO <sub>2</sub>               | ۰/۲۶  | ۰/۲۶  | ۰/۶۳   | ۰/۶۴   | ۰/۷۱   | ۰/۷۶   | ۰/۷۱   | ۰/۷۴   | ۰/۷۳   | ۰/۷۸   | ۰/۷۲   | ۰/۶۱   |
| MnO                            | ۰/۶۵  | ۰/۸۱  | ۰/۳۵   | ۰/۳۸   | ۰/۳۷   | ۰/۳۷   | ۰/۴۱   | ۰/۳۸   | ۰/۳۲   | ۰/۳۸   | ۰/۳۵   | ۰/۳۵   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | ۰/۰۹  | ۰/۰۸  | ۰/۲۶   | ۰/۲۴   | ۰/۲۰   | ۰/۱۹   | ۰/۱۹   | ۰/۲۰   | ۰/۱۹   | ۰/۲۳   | ۰/۲۱   | ۰/۲۴   |
| S                              | ۰/۱۳  | ۰/۰۹  | ۰/۳۸   | ۰/۳۷   | ۰/۳۷   | ۰/۳۸   | ۰/۴۱   | ۰/۳۸   | ۰/۴۸   | ۰/۴۵   | ۰/۳۹   | ۰/۴۱   |
| L.O.I                          | ۰/۵۵  | ۰/۳۴  | ۷/۲۶   | ۷/۰۱   | ۶/۸۸   | ۶/۷۱   | ۶/۲۹   | ۶/۹۸   | ۶/۸۴   | ۷/۰۶   | ۶/۵۹   | ۶/۹۳   |
| Sum                            | ۹۹/۹۸ | ۹۹/۹۹ | ۹۹/۹۸  | ۹۹/۹۹  | ۹۹/۹۷  | ۹۹/۹۳  | ۹۹/۹۴  | ۹۹/۹۹  | ۹۹/۹۵  | ۹۹/۹۸  | ۹۹/۹۷  | ۹۹/۹۹  |
| U (ppm)                        | ۶/۲۳  | ۶/۹۸  | ۳/۵۵   | ۳/۴۵   | ۳/۳۳   | ۳/۱۶   | ۳/۲۸   | ۳/۰۲   | ۳/۳۳   | ۳/۶۵   | ۳/۴۴   | ۳/۴۹   |
| Th                             | ۲۲/۶۲ | ۲۱/۲۳ | ۱۵/۶۹  | ۱۵/۳۳  | ۱۴/۸۸  | ۱۴/۵۶  | ۱۴/۳۶  | ۱۴/۵۸  | ۱۴/۹۶  | ۱۵/۲۳  | ۱۵/۳۱  | ۱۵/۵۵  |
| Ba                             | ۶۰۳/۲ | ۸۹۶/۲ | ۵۰۳/۳  | ۴۵۸/۳  | ۴۰۳/۲  | ۳۹۶/۲  | ۳۹۴/۴  | ۴۱۰/۱  | ۴۲۲/۳  | ۴۳۲/۳  | ۴۴۵/۶  | ۴۶۹/۹  |
| Hf                             | ۱/۹۵  | ۱/۹۱  | ۳/۹۹   | ۴/۰۲   | ۴/۲۱   | ۴/۳۳   | ۴/۳۲   | ۴/۱۸   | ۴/۲۳   | ۴/۰۶   | ۴/۱۵   | ۳/۹۵   |
| Co                             | ۹/۸   | ۸/۵   | ۲/۳    | ۲/۶    | ۲/۸    | ۲/۱    | ۲/۹    | ۲/۵    | ۳/۳    | ۲/۳    | ۲/۲    | ۲/۶    |
| Cr                             | ۶۵    | ۷۳    | ۱۹     | ۲۲     | ۲۶     | ۱۸     | ۲۲     | ۱۱     | ۱۷     | ۱۴     | ۱۸     | ۲۳     |
| Nb                             | ۱۲/۶  | ۱۵/۳  | ۱۰/۳   | ۹/۸    | ۹/۳    | ۸/۸    | ۸/۴    | ۹/۲    | ۹/۶    | ۹/۶    | ۸/۹    | ۱۰/۳   |
| Cs                             | ۴/۵   | ۵/۲   | ۰/۶    | ۰/۹    | ۱/۵    | ۱/۸    | ۱/۹    | ۱/۶    | ۱/۴    | ۱/۲    | ۱/۱    | ۰/۸    |
| Rb                             | ۴۰/۶  | ۳۸/۸  | ۱۹/۶   | ۱۸/۸   | ۱۱/۱   | ۲۱/۲   | ۱۶/۶   | ۳۱/۲   | ۲۳/۳   | ۲۵/۱   | ۲۲/۲   | ۱۹/۶   |
| As                             | ۴۰/۳  | ۴۶/۹  | ۳۷۵/۲  | ۳۳۹/۲  | ۳۶۵/۲  | ۳۷۵/۱  | ۳۷۳/۶  | ۳۹۱/۲  | ۴۶۵/۶  | ۴۱۹/۲  | ۳۷۷/۵  | ۴۱۰/۲  |
| Mo                             | ۵/۶   | ۵/۳   | ۱۹/۱   | ۱۸/۸   | ۱۸/۳   | ۱۸/۹   | ۱۹/۴   | ۱۸/۴   | ۲۱/۱   | ۲۰/۶   | ۱۸/۹   | ۱۹/۸   |
| Sb                             | ۵/۷   | ۶/۶   | ۲۷/۸   | ۲۵/۶   | ۲۷/۹   | ۲۹/۱   | ۲۹/۸   | ۲۹/۴   | ۳۸/۹   | ۳۵/۷   | ۲۸/۷   | ۳۱/۹   |
| V                              | ۳۶    | ۳۲    | ۵۹     | ۶۰     | ۶۴     | ۶۷     | ۶۷     | ۷۰     | ۷۴     | ۷۴     | ۶۹     | ۵۹     |
| Ga                             | ۲۴/۲۲ | ۲۶/۶  | ۴۱/۰۳  | ۴۴/۵۶  | ۴۶/۷۸  | ۵۱/۲۱  | ۵۱/۰۶  | ۵۰/۶۶  | ۴۸/۲۱  | ۴۷/۲۶  | ۴۶/۳۳  | ۴۳/۸۷  |
| Ta                             | ۲/۵۶  | ۳/۳۳  | ۰/۸۲   | ۰/۹۱   | ۰/۷۲   | ۰/۹۳   | ۱/۱۱   | ۱/۱۹   | ۱/۳۳   | ۰/۹۷   | ۰/۹۳   | ۰/۸۳   |
| Sn                             | ۱/۴   | ۱/۶   | ۲/۱    | ۲/۳    | ۲/۶    | ۲/۹    | ۲/۹    | ۲/۸    | ۳/۱    | ۳/۳    | ۳/۱    | ۲/۳    |
| Sr                             | ۳۱۰   | ۲۹۵   | ۱۹۱۱   | ۱۷۷۱   | ۱۱۸۰   | ۱۰۲۹   | ۱۰۲۳   | ۱۱۸۲   | ۱۲۳۵   | ۱۴۷۸   | ۱۵۳۰   | ۱۹۲۰   |
| W                              | ۳/۳   | ۳/۵   | ۴/۳    | ۴/۸    | ۵/۳    | ۶/۱    | ۶/۲    | ۵/۵    | ۶/۳    | ۶/۸    | ۶/۱    | ۴/۵    |
| Zn                             | ۲۲/۲  | ۲۶/۳  | ۵۲/۳   | ۵۴/۲   | ۵۶/۸   | ۵۶/۳   | ۵۸/۲   | ۵۶/۳   | ۵۲/۹   | ۵۶/۸   | ۵۲/۹   | ۵۳/۲   |
| Y                              | ۳۲/۶  | ۳۰/۶  | ۱۸/۷   | ۱۸/۲   | ۱۷/۹   | ۱۷/۵   | ۱۶/۹   | ۱۷/۲   | ۱۷/۳   | ۱۷/۹   | ۱۷/۸   | ۱۸/۶   |
| Cu                             | ۳۲/۵  | ۳۰/۹  | ۸۲/۶   | ۱۰۰/۱  | ۹۶/۲   | ۹۲/۹   | ۱۱۴/۲  | ۹۸/۱   | ۷۹/۹   | ۹۹/۲   | ۸۷/۸   | ۹۴/۵   |
| Sc                             | ۱۸    | ۲۲    | ۲۶     | ۲۹     | ۳۳     | ۳۴     | ۳۶     | ۳۲     | ۳۴     | ۳۰     | ۲۹     | ۲۸     |
| Zr                             | ۲۶۰   | ۲۸۸   | ۷۰     | ۷۸     | ۹۱     | ۹۷     | ۸۹     | ۹۶     | ۹۱     | ۸۶     | ۸۴     | ۷۵     |
| Pb                             | ۱۱/۲  | ۱۰/۶  | ۲۹/۶   | ۳۵/۴   | ۳۷/۵   | ۳۵/۴   | ۴۲/۵   | ۳۴/۳   | ۳۱/۲   | ۳۵/۴   | ۳۳/۳   | ۳۱/۹   |
| Ni                             | ۱۰۱   | ۸۹    | ۴۸     | ۴۱     | ۵۱     | ۴۴     | ۴۳     | ۴۰     | ۴۳     | ۴۶     | ۴۰     | ۳۸     |
| La (ppm)                       | ۱۴/۹۸ | ۱۵/۰۴ | ۳۱/۸۳  | ۲۷/۶۶  | ۲۴/۵۱  | ۲۴/۲۲  | ۲۴/۴۱  | ۲۴/۶۲  | ۲۴/۸۶  | ۲۶/۸۴  | ۲۶/۳۷  | ۲۸/۸۴  |
| Ce                             | ۲۳/۸۱ | ۲۴/۰۵ | ۵۱/۹۲  | ۴۶/۰۴  | ۴۲/۴۴  | ۴۱/۶۴  | ۴۱/۶۶  | ۴۲/۰۲  | ۴۲/۱۶  | ۴۶/۲۶  | ۴۴/۱۲  | ۴۷/۶۲  |
| Pr                             | ۳/۴۱  | ۴/۳۸  | ۸/۶۹   | ۷/۸۱   | ۷/۶۶   | ۷/۴۹   | ۷/۴۹   | ۷/۵۲   | ۷/۴۶   | ۷/۸۲   | ۷/۶۳   | ۷/۹۷   |
| Nd                             | ۱۱/۳۲ | ۱۱/۶۲ | ۴۸/۶۲  | ۴۹/۳۲  | ۴۸/۹۲  | ۴۹/۷۸  | ۴۹/۷۵  | ۴۹/۰۲  | ۴۷/۱۲  | ۵۰/۶۵  | ۴۷/۲۳  | ۵۰/۰۶  |
| Sm                             | ۴/۸۹  | ۵/۵۸  | ۱۱/۵۶  | ۱۰/۰۷  | ۹/۲۱   | ۱۱/۳۲  | ۱۱/۳۲  | ۱۲/۲۶  | ۱۲/۱۵  | ۱۰/۱۳  | ۱۲/۰۶  | ۹/۹۸   |
| Eu                             | ۰/۸۹  | ۰/۹۲  | ۱/۵۲   | ۱/۳۲   | ۱/۸۲   | ۱/۶۵   | ۱/۶۷   | ۱/۵۳   | ۱/۶۲   | ۱/۵۱   | ۱/۴۵   | ۱/۲۷   |
| Gd                             | ۴/۰۲  | ۴/۰۵  | ۳/۴۶   | ۳/۸۴   | ۳/۵۶   | ۳/۸۷   | ۳/۸۸   | ۳/۷۵   | ۳/۵۵   | ۳/۸۴   | ۳/۴۶   | ۳/۷۸   |
| Tb                             | ۱/۶۲  | ۱/۵۵  | ۱/۱۳   | ۱/۱۸   | ۱/۱۹   | ۱/۳۹   | ۱/۳۷   | ۱/۳۷   | ۱/۳۲   | ۱/۲۶   | ۱/۲۲   | ۱/۱۵   |
| Dy                             | ۵/۴۴  | ۶/۵۸  | ۲/۹۶   | ۲/۵۲   | ۳/۳۶   | ۳/۲۳   | ۳/۲۳   | ۳/۰۵   | ۲/۸۸   | ۲/۹۳   | ۲/۶۲   | ۲/۴۶   |
| Ho                             | ۱/۱۲  | ۱/۴۳  | ۰/۶۵   | ۰/۵۱   | ۰/۴۹   | ۰/۵۲   | ۰/۵۲   | ۰/۵۲   | ۰/۵۳   | ۰/۵۱   | ۰/۵۱   | ۰/۵۲   |
| Er                             | ۲/۹۳  | ۳/۶۴  | ۱/۸۱   | ۱/۶۹   | ۱/۴۳   | ۱/۵۳   | ۱/۵۱   | ۱/۶۱   | ۱/۷۳   | ۱/۵۹   | ۱/۷۹   | ۱/۶۸   |
| Tm                             | ۰/۳۷  | ۰/۴۵  | ۰/۲۳   | ۰/۲۳   | ۰/۲۱   | ۰/۲۲   | ۰/۲۲   | ۰/۲۲   | ۰/۲۳   | ۰/۲۲   | ۰/۲۲   | ۰/۲۴   |
| Yb                             | ۲/۴۶  | ۲/۹۷  | ۱/۶۸   | ۱/۷۱   | ۱/۳۶   | ۱/۴۶   | ۱/۴۴   | ۱/۴۷   | ۱/۵۶   | ۱/۶۱   | ۱/۶۵   | ۱/۷۴   |
| Lu                             | ۰/۳۶  | ۰/۴۴  | ۰/۲۵   | ۰/۲۶   | ۰/۲۳   | ۰/۲۴   | ۰/۲۲   | ۰/۲۳   | ۰/۲۳   | ۰/۲۶   | ۰/۲۴   | ۰/۲۷   |
| REE (ppm)                      | ۷۷/۶۲ | ۸۲/۷۰ | ۱۶۶/۳۱ | ۱۵۴/۱۶ | ۱۴۶/۳۹ | ۱۴۸/۵۶ | ۱۴۸/۶۹ | ۱۴۹/۱۹ | ۱۴۷/۴۰ | ۱۵۴/۴۳ | ۱۵۰/۵۷ | ۱۵۷/۵۸ |

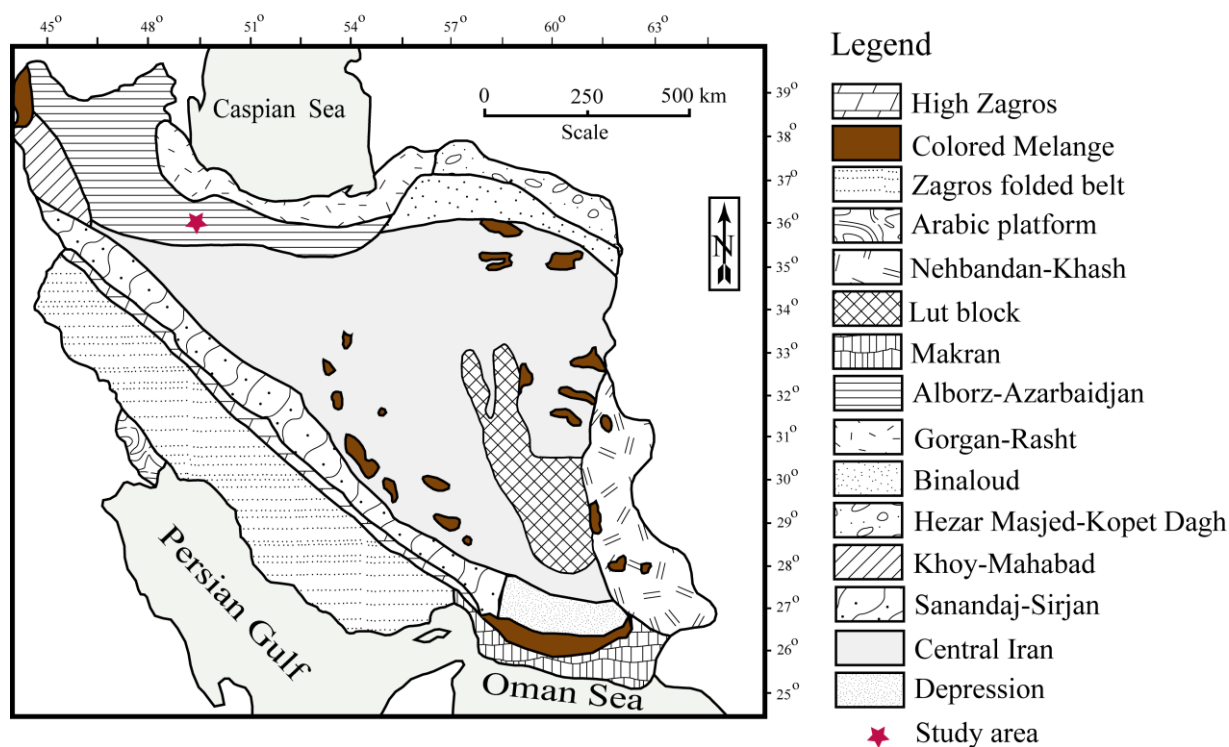


جدول ۳ نتایج محاسبات تغییرات تعادل جرم عناصر جزئی و کمیاب خاکی با فرض Al به عنصر شاخص کم‌تحرک در طی آرژیلیکی شدن سنگ‌های آذرین داسیتی و ریوداسیتی منطقه شنین، غرب تاجیکستان.

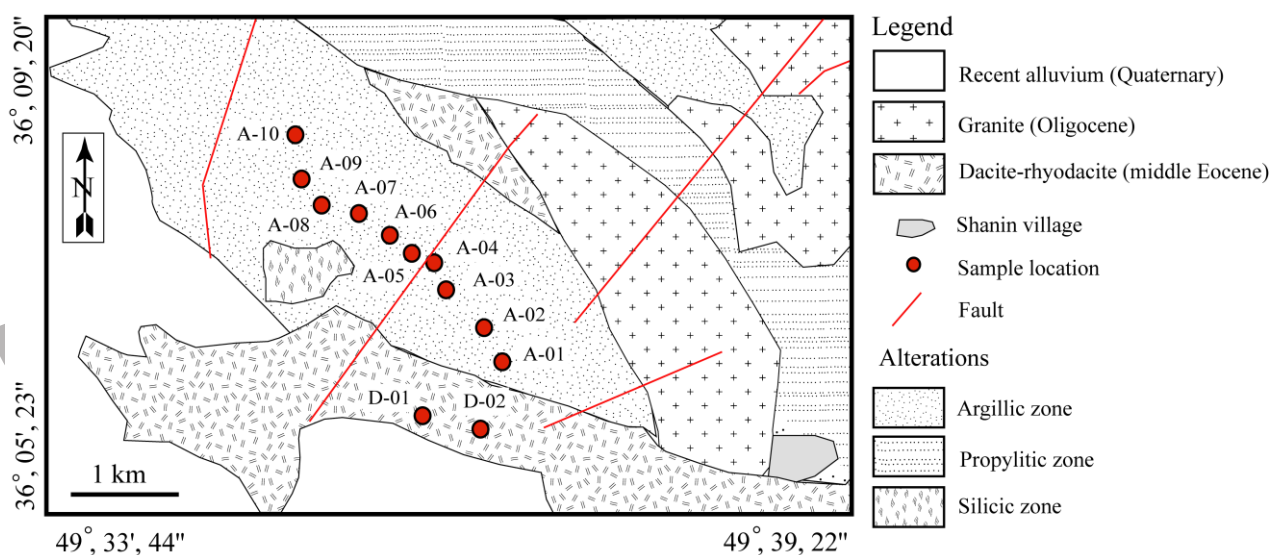
|    | A-01   | A-02   | A-03   | A-04   | A-05   | A-06    | A-07   | A-08   | A-09   | A-10   |
|----|--------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|--------|
| U  | -۵۲/۸۹ | -۵۹/۳۹ | -۶۵/۵۵ | -۷۰/۰۱ | -۶۹/۳۶ | -۷۰/۸۹  | -۶۶/۷۶ | -۵۹/۹۶ | -۶۲/۱۶ | -۵۶/۵۷ |
| Th | -۳۷/۲۸ | -۴۵/۶۴ | -۵۳/۶۲ | -۵۸/۳۷ | -۵۹/۴۶ | -۵۷/۶۷  | -۵۵/۰۱ | -۴۹/۶۷ | -۴۹/۲۷ | -۴۱/۷۱ |
| Ba | -۴۱/۱۶ | -۵۲/۴۸ | -۶۳/۲۵ | -۶۶/۸۷ | -۶۷/۴۴ | -۶۵/۱۸  | -۶۲/۸۶ | -۵۸/۲۲ | -۵۶/۸۲ | -۴۸/۴۹ |
| Hf | ۸۱/۱۹  | ۶۱/۸۳  | ۴۹/۰۶  | ۴۰/۶۶  | ۳۸/۵۵  | ۳۷/۸۸   | ۴۴/۵۰  | ۵۲/۴۲  | ۵۶/۲۲  | ۶۸/۲۰  |
| Co | -۷۷/۹۷ | -۷۷/۹۱ | -۷۹/۰۹ | -۸۵/۶۱ | -۸۰/۳۸ | -۸۲/۶۱  | -۷۶/۲۲ | -۸۱/۷۹ | -۸۲/۵۳ | -۷۶/۶۵ |
| Cr | -۷۵/۸۷ | -۷۵/۲۱ | -۷۴/۳۵ | -۸۳/۶۴ | -۸۰/۲۶ | -۸۹/۸۵  | -۸۳/۷۶ | -۸۵/۳۰ | -۸۱/۰۵ | -۷۲/۶۱ |
| Nb | -۳۵/۲۹ | -۴۵/۳۹ | -۵۴/۴۴ | -۶۰/۴۵ | -۶۲/۷۳ | -۵۸/۰۲  | -۵۴/۶۳ | -۵۰/۱۵ | -۵۳/۶۵ | -۳۹/۳۲ |
| Cs | -۸۹/۱۶ | -۸۵/۵۷ | -۷۸/۸۷ | -۷۶/۷۳ | -۷۵/۷۵ | -۷۹/۰۰  | -۸۰/۹۷ | -۸۲/۰۷ | -۸۳/۵۲ | -۸۶/۴۴ |
| Rb | -۵۶/۷۳ | -۶۳/۱۹ | -۸۰/۸۹ | -۶۶/۵۲ | -۷۴/۱۲ | -۴۹/۹۷  | -۶۱/۳۱ | -۵۴/۱۹ | -۵۹/۳۷ | -۵۹/۴۳ |
| As | ۶۵۴/۲۱ | ۵۰۴/۸۰ | ۴۷۲/۳۹ | ۴۳۹/۳۸ | ۴۳۰/۴۰ | ۴۷۱/۲۰  | ۶۰۴/۰۶ | ۵۹۶/۶۵ | ۵۲۹/۰۵ | ۶۷۳/۳۳ |
| Mo | ۲۰۷/۱۵ | ۱۶۸/۱۷ | ۱۲۹/۴۶ | ۱۱۷/۴۲ | ۱۲۰/۳۴ | ۱۱۴/۹۳  | ۱۵۵/۲۵ | ۱۷۳/۸۸ | ۱۵۱/۹۵ | ۱۹۸/۵۸ |
| Sb | ۳۹۶/۱۷ | ۲۲۳/۶۰ | ۲۱۰/۰۱ | ۱۹۶/۶۵ | ۱۹۹/۹۳ | ۲۰۴/۳۳  | ۳۱۷/۰۲ | ۳۲۰/۶۱ | ۲۳۹/۰۵ | ۳۲۶/۲۹ |
| V  | ۵۲/۰۹  | ۳۷/۱۹  | ۲۸/۶۳  | ۲۳/۵۵  | ۲۱/۹۸  | ۳۱/۰۷   | ۴۳/۴۹  | ۵۷/۷۰  | ۴۷/۴۴  | ۴۲/۶۱  |
| Ga | ۴۱/۵۲  | ۳۶/۳۳  | ۲۵/۸۱  | ۲۶/۳۵  | ۲۴/۳۸  | ۲۶/۹۲   | ۲۵/۰۹  | ۳۴/۷۶  | ۳۲/۴۷  | ۴۱/۸۹  |
| Ta | -۷۵/۶۰ | -۷۵/۹۸ | -۸۳/۲۹ | -۸۰/۲۰ | -۷۶/۶۷ | -۷۴/۲۸  | -۷۲/۴۶ | -۷۶/۱۳ | -۷۷/۰۶ | -۷۶/۸۴ |
| Sn | ۲۲/۷۰  | ۱۹/۲۰  | ۱۸/۴۵  | ۲۱/۲۱  | ۱۹/۶۷  | ۱۸/۸۳   | ۳۶/۲۵  | ۵۹/۴۱  | ۵۰/۱۵  | ۲۶/۰۲  |
| Sr | ۴۵۳/۶۷ | ۳۵۵/۱۳ | ۱۶۶/۵۷ | ۱۱۳/۲۷ | ۱۰۹/۳۳ | ۱۴۸/۷۵  | ۱۶۹/۱۷ | ۲۵۴/۰۲ | ۲۶۸/۴۷ | ۴۲۱/۶۴ |
| W  | ۱۰/۸۴  | ۹/۷۵   | ۶/۵۲   | ۱۲/۴۸  | ۱۲/۸۸  | ۲/۹۸    | ۲۲/۱۶  | ۴۴/۹۱  | ۳۰/۳۵  | ۸/۷۷   |
| Zn | ۸۹/۰۲  | ۷۳/۷۵  | ۶۰/۰۶  | ۴۵/۵۶  | ۴۸/۵۶  | ۴۷/۸۰   | ۴۳/۸۲  | ۶۹/۷۱  | ۵۸/۴۹  | ۸۰/۳۰  |
| Y  | -۳۸/۳۹ | -۵۷/۰۳ | -۵۴/۰۱ | -۵۸/۷۵ | -۶۰/۶۷ | -۵۸/۸۴  | -۵۷/۱۲ | -۵۱/۲۴ | -۵۱/۳۸ | -۴۲/۵۳ |
| Cu | ۱۲۸/۰۱ | ۱۴۵/۱۰ | ۱۰۷/۰۵ | ۸۳/۴۴  | ۱۲۲/۶۴ | ۹۶/۷۰   | ۶۵/۹۱  | ۱۲۶/۳۹ | ۱۰۰/۹۱ | ۱۴۴/۶۱ |
| Sc | ۱۳/۹۴  | ۱۲/۷۲  | ۱۲/۷۵  | ۶/۵۸   | ۱۱/۴۲  | ۱/۸۶    | ۱۲/۰۸  | ۸/۶۹   | ۵/۵۳   | ۱۵/۰۶  |
| Zr | -۷۷/۶۴ | -۷۷/۹۱ | -۷۷/۳۵ | -۷۷/۷۸ | -۷۹/۸۹ | -۷۷/۷۰  | -۷۸/۱۰ | -۷۷/۲۶ | -۷۷/۷۳ | -۷۷/۵۰ |
| Pb | ۱۳۸/۰۰ | ۱۵۲/۴۸ | ۱۳۵/۱۰ | ۱۰۳/۶۱ | ۱۴۱/۲۵ | ۱۰۰/۱۳۳ | ۸۸/۷۲  | ۱۳۵/۳۲ | ۱۲۱/۹۶ | ۱۴۰/۵۲ |
| Ni | -۵۵/۷۲ | -۶۶/۴۵ | -۶۳/۳۱ | -۷۰/۹۶ | -۷۱/۹۸ | -۷۳/۲۰  | -۷۰/۱۶ | -۶۴/۹۲ | -۶۹/۴۱ | -۶۷/۱۳ |
| La | ۸۵/۸۵  | ۴۳/۲۶  | ۱۱/۵۹  | ۱/۱۶   | ۰/۶۶   | ۴/۴۲    | ۹/۱۹   | ۲۹/۵۶  | ۲۷/۶۴  | ۵۷/۹۱  |
| Ce | ۹۰/۱۶  | ۴۹/۵۷  | ۲۱/۱۹  | ۹/۰۹   | ۷/۷۶   | ۱۱/۷۹   | ۱۶/۱۶  | ۳۷/۰۴  | ۳۳/۹۵  | ۶۳/۵۵  |
| Pr | ۹۵/۵۴  | ۵۵/۸۸  | ۳۴/۳۹  | ۲۰/۵۶  | ۱۹/۰۳  | ۲۲/۹۱   | ۲۶/۲۷  | ۴۵/۴۷  | ۴۲/۳۲  | ۶۸/۱۷  |
| Nd | ۲۷۱/۵۱ | ۲۳۴/۸۸ | ۱۹۱/۴۶ | ۱۷۲/۱۰ | ۱۶۸/۴۸ | ۱۷۲/۰۷  | ۱۷۰/۸۵ | ۲۱۹/۹۶ | ۱۹۹/۱۶ | ۲۵۸/۶۹ |
| Sm | ۹۳/۵۳  | ۴۹/۵۴  | ۲۰/۲۲  | ۳۵/۵۷  | ۳۳/۸۵  | ۴۹/۰۹   | ۵۳/۰۲  | ۴۰/۲۱  | ۶۷/۳۷  | ۵۶/۶۸  |
| Eu | ۴۷/۲۰  | ۱۳/۳۹  | ۳۷/۴۳  | ۱۴/۳۱  | ۱۴/۲۲  | ۷/۶۳    | ۱۸/۰۲  | ۲۰/۹۰  | ۱۶/۴۱  | ۱۵/۳۳  |
| Gd | -۲۴/۸۵ | -۲۶/۰۲ | -۳۹/۷۱ | -۳۹/۸۷ | -۴۰/۴۸ | -۴۰/۸۴  | -۴۲/۰۰ | -۳۱/۰۴ | -۳۷/۷۰ | -۲۳/۰۱ |
| Tb | -۳۷/۵۲ | -۴۲/۱۲ | -۴۸/۶۹ | -۴۵/۰۲ | -۴۶/۵۰ | -۴۴/۹۷  | -۴۵/۰۹ | -۴۲/۴۰ | -۴۴/۰۸ | -۴۰/۳۷ |
| Dy | -۵۶/۸۳ | -۶۷/۴۰ | -۶۱/۸۰ | -۶۶/۳۱ | -۶۶/۷۳ | -۶۷/۶۹  | -۶۸/۴۱ | -۶۴/۶۸ | -۶۸/۳۳ | -۶۶/۳۶ |
| Ho | -۵۵/۳۲ | -۶۸/۹۰ | -۷۳/۷۴ | -۷۴/۴۳ | -۷۴/۷۵ | -۷۴/۰۴  | -۷۲/۵۹ | -۷۱/۰۲ | -۷۰/۹۴ | -۶۶/۴۸ |
| Er | -۵۱/۷۱ | -۶۰/۰۱ | -۷۰/۲۵ | -۷۰/۸۰ | -۷۱/۵۵ | -۶۸/۸۰  | -۶۵/۲۸ | -۶۴/۹۳ | -۶۰/۴۱ | -۵۷/۹۷ |
| Tm | -۵۰/۸۳ | -۵۶/۳۹ | -۶۵/۰۰ | -۶۶/۳۶ | -۶۶/۹۹ | -۶۵/۸۴  | -۶۳/۰۲ | -۶۱/۱۲ | -۶۱/۰۲ | -۵۱/۸۹ |
| Yb | -۴۵/۷۷ | -۵۱/۰۴ | -۶۵/۷۷ | -۶۶/۲۹ | -۶۷/۱۷ | -۶۵/۵۳  | -۶۲/۱۲ | -۵۷/۰۳ | -۵۵/۸۵ | -۴۷/۳۳ |
| Lu | -۴۵/۲۲ | -۴۹/۴۷ | -۶۰/۷۱ | -۶۲/۳۸ | -۶۵/۹۶ | -۶۳/۳۹  | -۶۲/۰۹ | -۵۲/۹۰ | -۵۶/۴۱ | -۴۴/۵۳ |

جدول ۴ ضرایب همبستگی پیرسون بین برخی از عناصر اصلی و جزئی نمونه‌های پهنه دگرسانی آرژیلیک منطقه شنین، غرب تاجیکستان.

|    | Al    | Ti   | Mn    | S     | Hf    | As    | Mo    | Sb    | V     | Ga   | Sn   | W    | Zn   | Cu   | Sc   | Pb   |
|----|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|
| Al | ۱/۰۰  |      |       |       |       |       |       |       |       |      |      |      |      |      |      |      |
| Ti | ۰/۷۵  | ۱/۰۰ |       |       |       |       |       |       |       |      |      |      |      |      |      |      |
| Mn | ۰/۳۶  | ۰/۱۹ | ۱/۰۰  |       |       |       |       |       |       |      |      |      |      |      |      |      |
| S  | ۰/۱۵  | ۰/۳۳ | -۰/۳۸ | ۱/۰۰  |       |       |       |       |       |      |      |      |      |      |      |      |
| Hf | ۰/۹۳  | ۰/۶۷ | ۰/۲۶  | ۰/۰۶  | ۱/۰۰  |       |       |       |       |      |      |      |      |      |      |      |
| As | ۰/۱۳  | ۰/۳۰ | -۰/۵۸ | ۰/۹۱  | ۰/۰۳  | ۱/۰۰  |       |       |       |      |      |      |      |      |      |      |
| Mo | -۰/۰۵ | ۰/۱۷ | -۰/۴۱ | ۰/۹۷  | -۰/۱۰ | ۰/۸۵  | ۱/۰۰  |       |       |      |      |      |      |      |      |      |
| Sb | ۰/۱۹  | ۰/۴۰ | -۰/۴۵ | ۰/۹۷  | ۰/۰۹  | ۰/۹۷  | ۰/۹۲  | ۱/۰۰  |       |      |      |      |      |      |      |      |
| V  | ۰/۶۴  | ۰/۸۹ | -۰/۰۵ | ۰/۶۵  | ۰/۵۲  | ۰/۶۱  | ۰/۴۸  | ۰/۶۸  | ۱/۰۰  |      |      |      |      |      |      |      |
| Ga | ۰/۹۸  | ۰/۷۷ | ۰/۴۳  | ۰/۱۵  | ۰/۸۷  | ۰/۱۳  | -۰/۰۳ | ۰/۲۰  | ۰/۶۵  | ۱/۰۰ |      |      |      |      |      |      |
| Sn | ۰/۶۵  | ۰/۹۰ | ۰/۰۵  | ۰/۵۸  | ۰/۵۷  | ۰/۴۸  | ۰/۴۲  | ۰/۵۹  | ۰/۹۵  | ۰/۶۸ | ۱/۰۰ |      |      |      |      |      |
| W  | ۰/۶۹  | ۰/۹۰ | ۰/۱۶  | ۰/۵۶  | ۰/۶۴  | ۰/۴۱  | ۰/۴۳  | ۰/۵۵  | ۰/۹۱  | ۰/۷۲ | ۰/۹۸ | ۱/۰۰ |      |      |      |      |
| Zn | ۰/۶۹  | ۰/۵۷ | ۰/۸۳  | -۰/۱۰ | ۰/۵۸  | -۰/۲۳ | -۰/۲۱ | -۰/۰۸ | ۰/۳۱  | ۰/۷۲ | ۰/۳۸ | ۰/۴۸ | ۱/۰۰ |      |      |      |
| Cu | ۰/۳۸  | ۰/۱۱ | ۰/۹۴  | -۰/۲۱ | ۰/۲۴  | -۰/۴۳ | -۰/۲۵ | -۰/۲۹ | -۰/۰۴ | ۰/۴۵ | ۰/۰۸ | ۰/۱۸ | ۰/۸۱ | ۱/۰۰ |      |      |
| Sc | ۰/۹۴  | ۰/۶۱ | ۰/۳۳  | ۰/۲۴  | ۰/۹۲  | ۰/۱۶  | ۰/۰۷  | ۰/۲۵  | ۰/۵۳  | ۰/۸۹ | ۰/۵۵ | ۰/۶۳ | ۰/۶۹ | ۰/۴۱ | ۱/۰۰ |      |
| Pb | ۰/۶۲  | ۰/۳۳ | ۰/۸۵  | -۰/۱۶ | ۰/۵۸  | -۰/۴۰ | -۰/۲۵ | -۰/۲۳ | ۰/۱۴  | ۰/۶۱ | ۰/۲۹ | ۰/۴۰ | ۰/۸۷ | ۰/۸۹ | ۰/۶۸ | ۱/۰۰ |

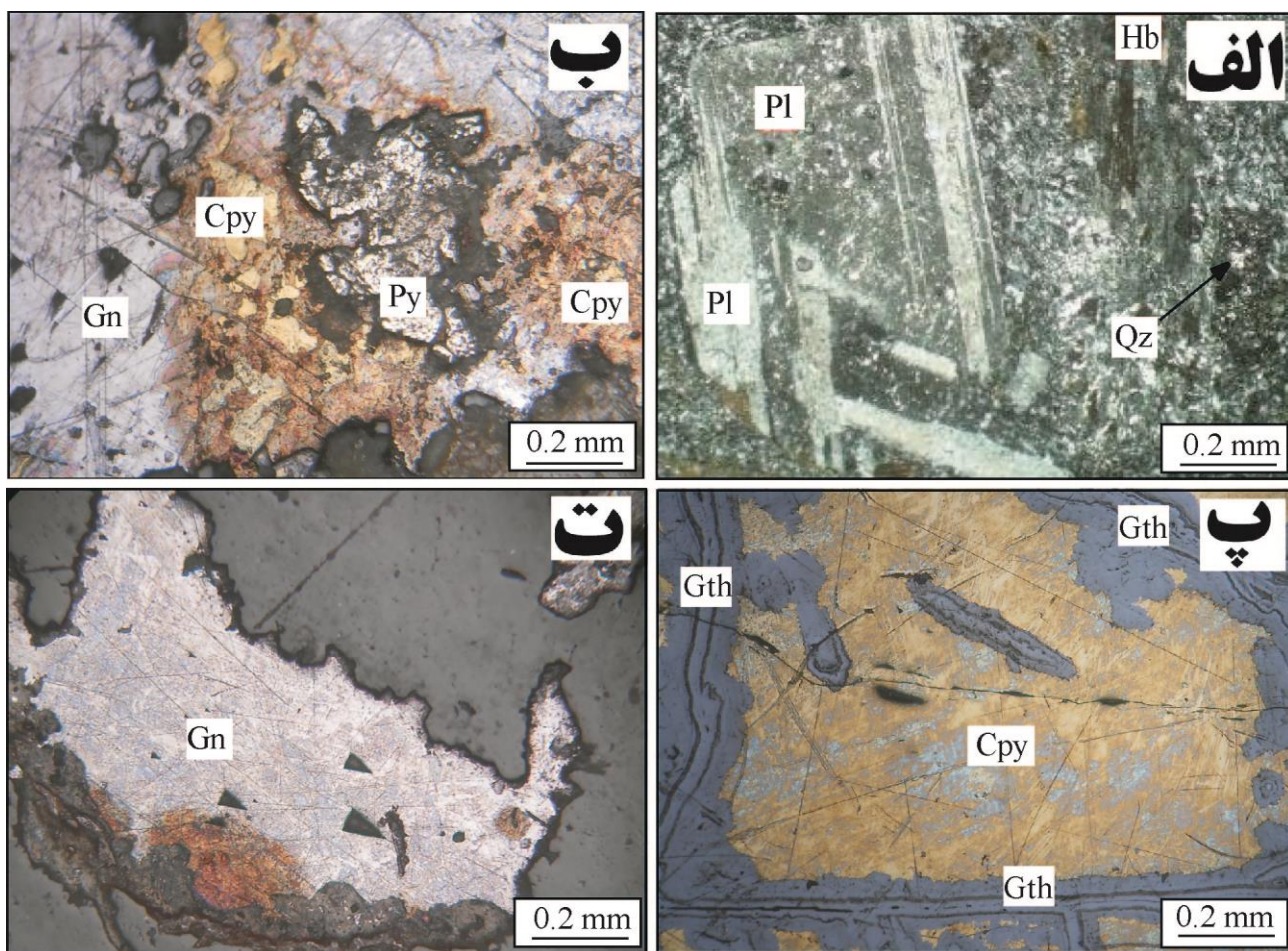


شکل ۱ نقشه پهنه‌های ساختاری ایران [۹] که بر اساس آن، منطقه شنین در پهنه البرز- آذربایجان واقع می‌باشد.

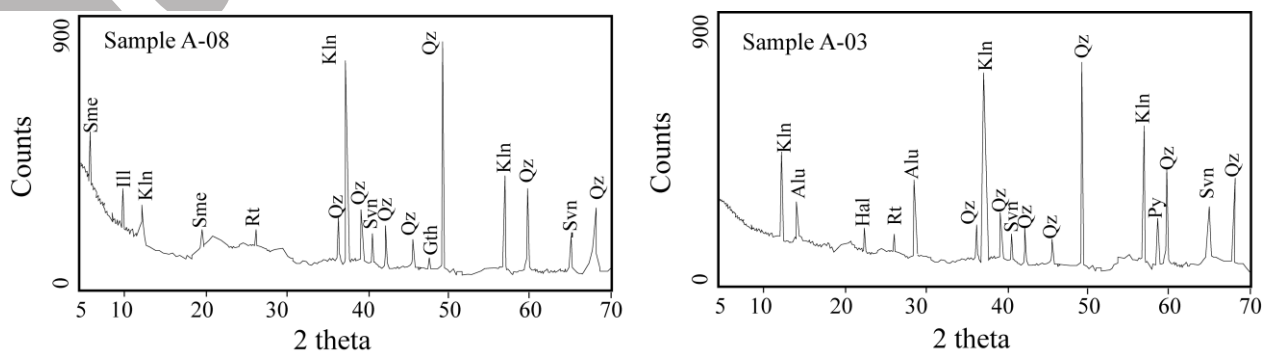


شکل ۲ نقشه زمین‌شناسی منطقه شنین که در آن واحدهای سنگی موجود و موقعیت نمونه‌های برداشت شده با دوائر توپر نمایش داده است. نقشه

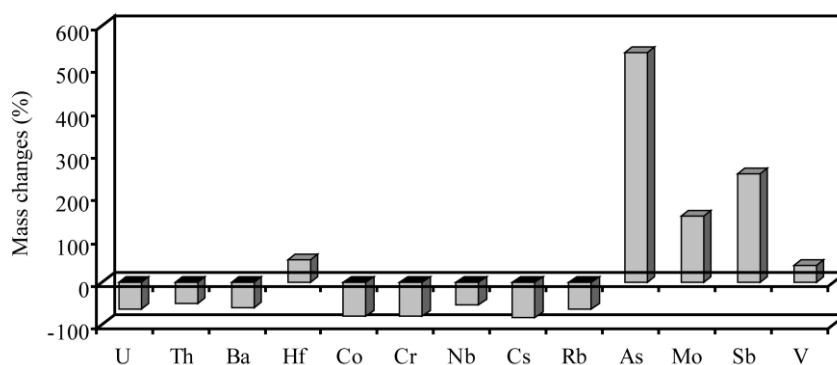
پایه از [۱۰] با اندکی تصحیحات لازم.



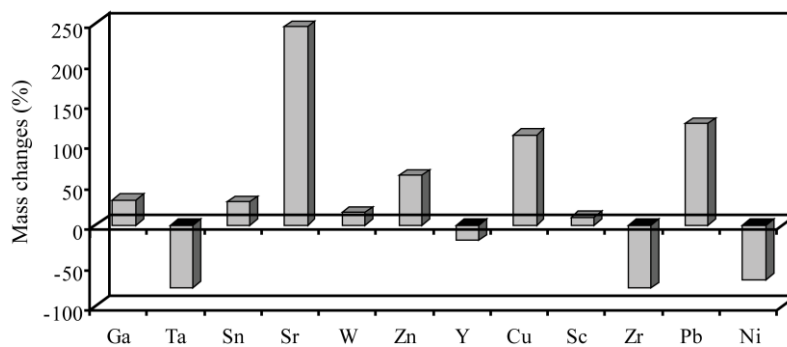
شکل ۳ تصاویر میکروسکوپی از سنگ‌های آتشفشانی ائوسن میانی و کانه‌زایی‌های رخ داده در رگه - رگچه‌های سیلیسی پهنه دگرسانی آرژلیک منطقه شنین، غرب تاجیکستان. (الف) بافت پورفیری در سنگ ریوداسیتی که در آن فنوکریست‌های پلاژیوکلاز (Pl) و هورنبلاند (Hb) در یک زمینه میکرولیتی و شیشه‌ای حاوی کوارتزهای (Qz) ریز بلور قابل تشخیص است. نور انعکاسی و xpl. (ب) کانه‌زایی درون‌زاد به فرم پیریت (Py)، کالکوپیریت (Cpy) و گالن (Gn) در رگه - رگچه‌های سیلیسی. نور انعکاسی. (پ) تبدیل کالکوپیریت (Cpy) از شکستگی‌ها و اطراف به گوتیت (Gth) در رگه - رگچه‌های سیلیسی. نور انعکاسی. (ت) حضور گالن (Gn) حاوی پیت‌های مثلثی شکل جهت یافته در رگه - رگچه‌های سیلیسی. نور انعکاسی.



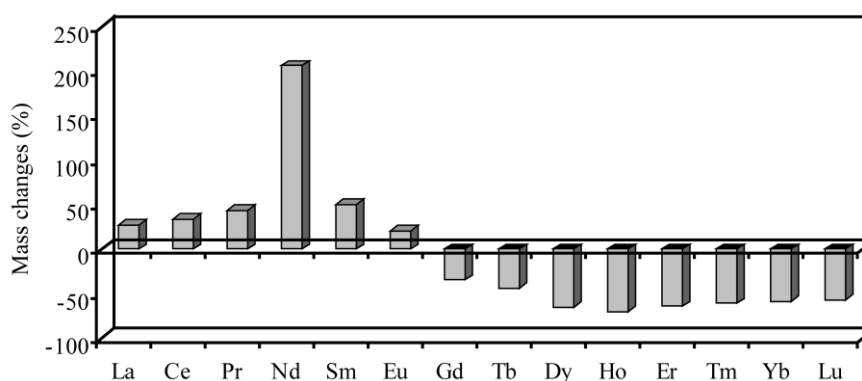
شکل ۴ الگوی XRD برای دو نمونه انتخابی (A-08 و A-03) از پهنه دگرسانی آرژلیک منطقه شنین، غرب تاجیکستان.



شکل ۵ روند تغییرات تعادل جرم عناصر جزئی (U, Th, Ba, Hf, Co, Cr, Nb, Cs, Rb, As, Mo, Sb, V) در طی آرژیلیکی شدن سنگ‌های آذرین داسیتی و ریوداسیتی منطقه شنین، غرب تاجیکستان.

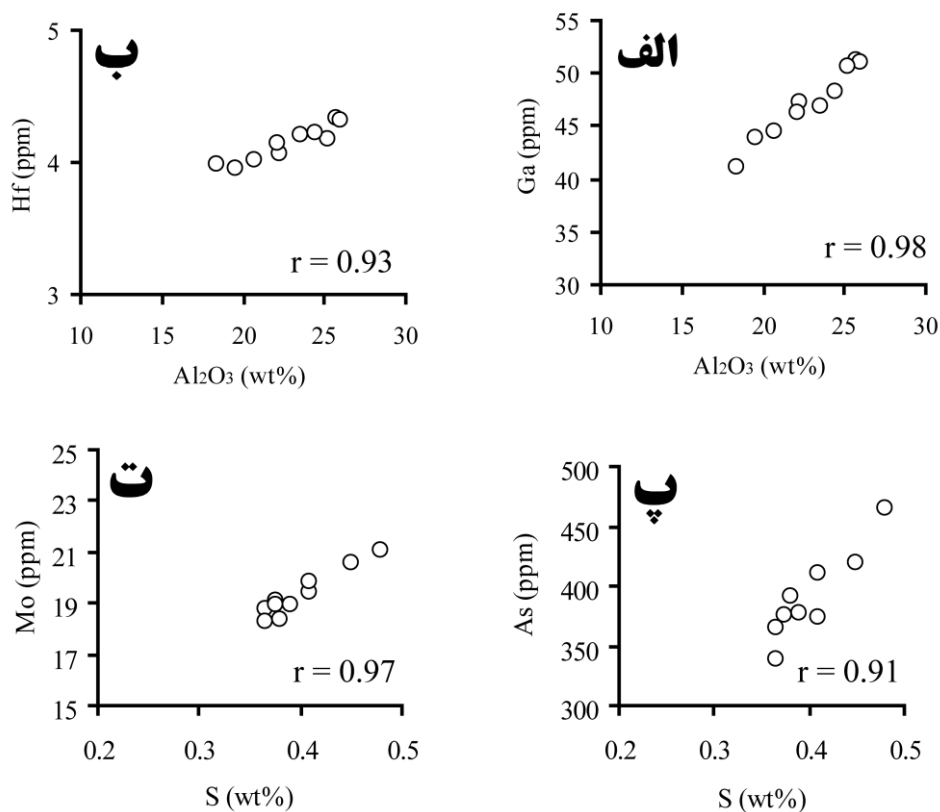


شکل ۶ روند تغییرات تعادل جرم عناصر جزئی (Ni, Pb, Zr, Sc, Cu, Y, Zn, W, Sr, Sn, Ta, Ga) در طی آرژیلیکی شدن سنگ‌های آذرین داسیتی و ریوداسیتی منطقه شنین، غرب تاجیکستان.

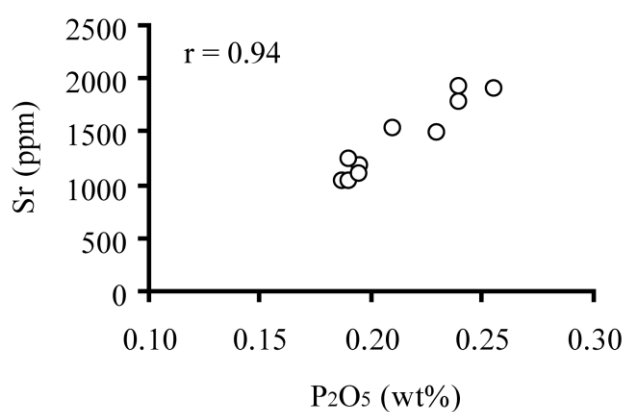


شکل ۷ روند تغییرات تعادل جرم عناصر کمیاب خاکی (REE) در طی آرژیلیکی شدن سنگ‌های آذرین داسیتی و ریوداسیتی منطقه شنین، غرب تاجیکستان.





شکل ۸ نمودار دو متغیره (الف)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ga، (ب)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Hf، (پ) S-As و (ت) S-Mo برای نمونه‌های مطالعه شده از پهنه دگرسانی آرژیلیک منطقه شنین، غرب تاجیکستان.



شکل ۹ نمودار دو متغیره  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Sr برای نمونه‌های مطالعه شده از پهنه دگرسانی آرژیلیک منطقه شنین، غرب تاجیکستان.

## Extended abstract

### Mineralogy and trace elements geochemistry of argillic alteration: An example from the Shanin area, Tarom-Hashtjin metallogenic province, Iran

Ali Abedini\*

*Geology Department, Faculty of Sciences, Urmia University, Urmia, Iran*

*\*Corresponding author, Tel: (044)32972134, Fax (044)32776707, E-mail: abedini2020@yahoo.com*

#### Abstract

The argillic alteration zone of the Shanin area (west of Takestan, Gazvin province, Tarom-Hashtjin metallogenic province) is the product of intrusion of granitic igneous bodies of Oligocene age into middle Eocene dacite-rhyodacite rocks. X-ray diffraction (XRD) analyses indicate that Quartz and kaolinite are the two main mineralogical phases of this alteration zone, which are accompanied by accessory mineal phases such as halloysite, smectite, alunite, pyrite, rutile, goethite, illite, plagioclase, and svanbergite. Calculations of mass balance changes of elements show that immobile elements such as Zr, Nb, Th, Ta, and Y have been depleted during the alteration processes. This abnormal behavior is a reason for the low pH of the fluids responsible for alteration, the high ratio of water to rock, and the abundance of complexing ions in the solution. The decrease of the mass of U indicates the oxidizing nature of the fluids responsible for the alteration. Combining the results obtained from mass balance geochemistry and correlation coefficients between elements reveal that absorption by clay minerals and isomorphic substitution by rutile played an important role in the distribution and fixation of Ga, Hf, and V in the studied alteration zone. The significant enrichment of Mo, Sb, and As, the very low Rb/Sr ratio, the mineralogical composition of the alteration zone, and the occurrence of vein-veinlet type ore mineralization (pyrite, chalcopyrite, galena, and goethite) show that the Shanin area has suitable conditions for high-sulfidation epithermal mineralization. Further investigations reveal that the distribution and fractionation of rare earth elements (REE) during the formation and evolution of the argillic alteration zone of Shanin area was controlled by phyllosilicate minerals, alunite and svanbergite.

**Keywords:** Phyllosilicate minerals, argillic alteration, REE fractionation, mass balance, Shanin, Takestan.

#### Introduction

The Tarom-Hashtjin metallogenic province is one of the most important and key provinces in terms of economic geology in Iran. This province hosts extensive alteration zones that are often associated with abundant epithermal copper and gold mineralization (Ghaemi-Siani and Lentz, 2022). Until now, studies on the geological characteristics of this metallogenic province have mostly focused on petrogenesis and ore deposition mechanisms. However, the mineralogical and geochemical characteristics of alteration zones related to ore mineralization have received less attention from researchers. The Shanin area, located 15 km west of Takestan city, Gazvin province, is one of the key areas containing extensive alteration zones, especially the argillic alteration, which has not been studied from an economic geological perspective. In this area, the argillic alteration zone is formed in the Middle Eocene dacitic-rhydacitic igneous rocks. The aim of this research is to investigate the factors controlling the distribution, fractionation, and mobility of trace elements during development of argillic alteration zone of the Shanin area. In addition, the probable ore mineralization type of the area has been evaluated based on the distribution of trace elements.

#### Materials and methods

This study was conducted in two parts: (1) field and (2) laboratory. In the field, surveys were conducted in several stages to identify the igneous rocks and the development and expansion of the alteration system of the area, especially the argillic alteration zone. In these surveys, the silicic veins/veinlets present within the argillic alteration zone were investigated from the perspective of mineralization. Then, taking into account the field relations, sampling was undertaken from the mentioned alteration zone (10 samples), the dacite-rhyodacite igneous rocks (10 samples) associated with them, and the silicic veins-veinlets present within the zone (8 samples).

In the laboratory stage, thin and polished sections were prepared from every 10 samples collected from dacites and rhyodacites associated with the argillic alteration zone and from every 8 samples collected from silicic veins-veinlets, respectively, and were examined from a mineralogical perspective using a microscope. To determine unknown mineral phases, every 10 samples taken from the argillic alteration zone were analyzed using a Siemens D-5000 diffractometer

at the Geological Survey of Northwestern Iran. Finally, after mineralogical investigations, all 10 samples taken from the argillic alteration zone and 2 selected samples from the dacite-rhyodacite rocks of the area were analyzed by methods of XRF and ICP-MS to determine the contents of major and trace elements (including REE) at Kansaran Binaloud Company, respectively.

## Result

The Shinin area is located in the Alborz-Azariabjan zone. This area has a relatively simple geology and is limited to Cenozoic rock units. The intrusion of Oligocene granitic rocks into Middle Eocene dacites and rhyodacites has led to the formation and development of a very extensive hydrothermal alteration system in this area. These alterations can be divided into three groups: (1) argillic, (2) propylitic, and (3) silicic. Field surveys show that dacitic and rhyodacitic rocks, in addition to being strongly altered, are accompanied by vein-veinlets mineralization of copper, lead, and iron (chalcopyrite, pyrite, galena, goethite, malachite, and azurite), especially in the argillic alteration zone.

Hypogene minerals in the silicic veins-veinlets of the argillic alteration zone include pyrite, chalcopyrite, and galena, and supergene minerals include goethite, malachite, and azurite. X-ray diffraction (XRD) analyses show that quartz and kaolinite are the two major mineral phases and halloysite, smectite, alunite, pyrite, rutile, goethite, illite, plagioclase, and svanbergite are the minor mineral phases of the studied alteration zone. Smectite, illite, goethite, and plagioclase are identified in samples further from the central fault of the area and halloysite, alunite, and pyrite are identified in samples close to the central fault. Chemical analyses reveal that the abundance of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , S, Mo, As, Sb, V, Sr, Sc, Zn, Pb, and Cu is higher in argillic zone samples.

## Discussion

Mineral assemblages in the argillic alteration zone of the Shanin area can be divided into two categories. The mineral assemblage of kaolinite, quartz, alunite, pyrite, and halloysite is specific to the argillic samples close to the central fault. While samples further away from the central fault have mineral assemblages of quartz, kaolinite, smectite, goethite, and illite. The presence of halloysite, pyrite, and alunite minerals in samples close to the central fault indicates a pH of less than 4 (acidic environment) for the formation and development of the studied alteration zone. The formation of this mineral assemblage in the studied samples is associated with a highly sulfidation and acidic environment (pH between 2 and 4). The mineral assemblage of smectite, goethite, and illite in samples away from the central fault at Shanin developed in a condition similar to the modern geothermal environment with a pH of about 5 to 6. The presence of these two types of mineral assemblages suggests that the pH of the hydrothermal fluids was neutralized by moving away from the central fault of the area and reacting with the dacite-rhyodacite host rocks.

In this research, the mass balance geochemistry method was used to calculate the mass changes of trace elements during the argillization of volcanic rocks in the Shanin area, assuming Al as the immobile monitor element. According to the results obtained, elements such as U, Th, Ba, Co, Cr, Nb, Cs, Rb, Ta, Y, Zr, and Ni were leached during the alteration, and elements such as Hf, As, Mo, Sb, V, Ga, Sr, W, Cu, Zn, Sc, and Pb were enriched. In addition, LREE (La-Eu) underwent mass increase and HREE (Gd-Lu) underwent mass decrease. Further studies show that the greatest mass increase of elements during the development of alteration processes is related to As, Sb, Sr, Cu, Pb, and Nd.

The depletion of elements such as Ba, Rb, and Cs implicitly indicates the alteration of feldspars and the partial release of these elements into the alteration solutions. Destruction of ferromagnesian minerals in dacite-rhyodacite rocks by acidic solutions has caused partial removal of Cr from the system. Elements such as Nb, Th, Ta and Y have been subjected to leaching during the formation and development of the argillic zone in the Shanin. This abnormal behavior can be related to factors such as low pH of alteration fluids, high ratio of fluid to rock, high intensity of the alteration process, and high activity of complexing ions in the fluid. It seems that the formation of stable complexes with sulfate ligands within the hydrothermal fluid has caused the leaching of Zr from the system. Considering the presence of alunite in the studied samples, the occurrence of such a mechanism for Zr leaching is not far from expected.

The leaching of U from the system can be related to the oxidant nature of the alteration fluids. The strong enrichment of As, Sb and Mo can be considered the most important geochemical features of the alteration zone of the studied area. Arsenic replaces sulfur in the crystal structure of most sulfide minerals such as pyrite and chalcopyrite. Based on the literature, the occurrence of Sb anomalies in base and precious metal deposits has been proven. The strong positive correlation between As and S ( $r = 0.95$ ) can be explained by the extensive mineralization of pyrite and chalcopyrite in silicic veins-veinlets.

The strong mass increase of Mo and Sb related to the occurrence of epithermal-type deposits with magmatic source in the studied area. The mobility of HREE during the formation and development of the alteration zone can be related to the low pH of hydrothermal fluids, the high activity of complexing ions, and their ability to form stable complexes under acidic conditions. The enrichment of LREE can occur due to their fixation by secondary minerals. In addition to alunite, the presence of svanbergite minerals in the alteration zone is a strong reason for the fixation and enrichment of the mentioned lanthanides. In addition to these two minerals, the presence of minerals such as kaolinite, smectite, halloysite, and goethite in the alteration zone can be a reason for the fixation of LREE in the hydrothermal system.

The very high concentrations of Sr (1023 to 1920 ppm) is one of the remarkable geochemical features of the argillic alteration zone of the Shanin area. This unusual concentration can be a reason for the formation of independent Sr



mineral phases in the studied samples. The presence of svanbergite together with alunite can be a reason for the strong positive correlation between  $P_2O_5$ -Sr and the similar distribution of these two elements. The Rb/Sr ratio in the studied samples varies in the range of 0.01 to 0.02. This very low ratio clearly indicates that the area has very good potential for the formation and development of high-sulfidation epithermal mineralization.

### **Conclusion**

The abnormal depletion of elements such as Nb, Zr, Th, Ta and Y during the development of the argillic alteration zone indicates the low pH of hydrothermal fluids, high ratio of fluid to rock, and high activity of complexing ions in the fluid. The strong enrichment of Mo, Sb and As, strong positive correlations of these three metallic elements with S, the occurrence of vein-veinlet ore mineralizations, very low ratio of Rb/Sr in the studied samples suggest that the Shanin area has a high potential for the formation and development of high-sulfidation epithermal ore mineralization. The enrichment of LREE during the development of the argillic alteration zone is dependent on the presence of alunite, svanbergite, and phyllosilicate minerals in the studied samples.

### **Acknowledgements**

This work was financially fully supported by the Bureau of Deputy of Research and Complementary Education of Urmia University. I would like to states our appreciation to the authorities of this bureau.