



ژئوشیمی دگرسانی زئولیتی در سنگ‌های آتشفشانی منطقه کجل (شمال غرب هشجین - استان اردبیل)

قادر حسین‌زاده^{*}، محسن مؤید، اسلام مقدمی

گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز

(دریافت مقاله: ۹۰/۹/۱۹، نسخه نهایی: ۹۰/۱۱/۳۰)

چکیده: منطقه‌ی مورد بررسی در ۲۰ کیلومتری شمال‌غربی هشجین، جنوب‌غربی استان اردبیل واقع شده و جزئی از زون دگرسانی کجل- شمس‌آباد در کمربند آتشفشانی طارم - هشتجین است. زئولیت و کانی‌های همراه آن مانند کوارتز و کلسیت در درز و شکستگی‌های سنگ میزبان تراکی‌آندزیتی تشکیل شده‌اند. در زون‌های دگرسان زئولیتی مورد بررسی، استیلبیت کانی اصلی بوده و کانی‌های ایلیت، سانیدین، کلریت، کلسیت و کوارتز به عنوان کانی فرعی حضور دارند. بر اساس مشاهدات سنگ نگاری، کانی‌های اصلی سنگ‌های میزبان شامل پلاژیوکلاز، فلدسپار پتاسیم و اوژیت همراه با شیشه‌های آتشفشانی بوده و بافت پورفیری نشان می‌دهند. بررسی‌های ژئوشیمیایی و محاسبات تغییرات جرم عناصر اصلی و فرعی نشان می‌دهد که عناصری مانند Na, K, Ca, Mg, Fe و Mn در سنگ‌های دگرسان شده نسبت به سنگ اولیه تراکی‌آندزیتی تهی شده و Al و Si غنی شده‌اند، عناصر نادر خاکی بجز Eu و عناصر با میدان پایداری بالا (HFSE) دارای رفتار نسبتاً مشابهی بوده و با افزایش شدت دگرسانی غنی شده‌اند در حالیکه عناصر لیتوفیل درشت یون (LILE) الگوی توزیع متفاوتی در سنگ‌های دگرسان و نادگرسان نشان می‌دهند. خاستگاه گرمابی زئولیت‌ها با شواهدی نظیر بلورهای خودشکل، بافت پرکننده‌ی فضای خالی و بادامکی و نبود کانی‌های شاخص دگرگونی تدفینی پشتیبانی می‌شود. گستره-ی پایداری زئولیت در اثر فعالیت سیلیس محلول و دما کنترل می‌شود. استیلبیت در لگاریتم فعالیت سیلیس محلول ۴/۱- پایدار بوده و در دمای زیر ۱۰۰ °C و pH حدود ۸ تا ۹ تشکیل می‌شود.

واژه‌های کلیدی: هشجین؛ کجل؛ شمس‌آباد؛ ژئوشیمی؛ دگرسانی زئولیتی؛ زئولیت؛ استیلبیت.

مقدمه

منطقه‌ی زئولیتی دگرسان کجل که در ۲۰ کیلومتری شمال- غربی هشجین از توابع استان اردبیل قرار دارد، از جمله مناطقی است با پتانسیل پی جویی، استخراج و فرآوری زئولیت که کانی ارزشمندی است همراه با ذخایر غیرفلزی دیگر از جمله کانی- های رسی، که زمینه‌ی فعالیت‌های آینده‌ی معدنی را در این منطقه فراهم آورده است. به‌طور کلی بررسی‌های اندکی روی زمین‌شناسی ذخایر زئولیت صورت گرفته است، از جمله توسط مقدمی [۱] که بررسی‌هایی در زمینه‌ی شکل‌گیری زئولیت‌ها و

زون‌های دگرسان به‌عمل آورده است. ضمناً بررسی‌هایی در خصوص شیمی و ژئوشیمی کانی‌های زئولیتی توسط پژوهشگران مختلف انجام شده است [۲، ۳]. در این کار پژوهشی، سنگ‌نگاری، شرایط فیزیکیوشیمیایی و ژئوشیمی دگرسانی زئولیتی تشریح می‌گردد.

روش بررسی

در این پژوهش، پس از عملیات صحرائی و تهیه‌ی نقشه زمین- شناسی، نمونه‌برداری به‌صورت سیستماتیک (در طول نیمرخ عمود بر همبری سنگ میزبان سالم و زون دگرسان، B₁ تا B₆)

* نویسنده مسئول، تلفن: ۳۳۹۲۷۱۶ (۰۴۱۱)، نامبر: ۳۳۵۶۰۲۷ (۰۴۱۱)، پست الکترونیکی: G-hosseinzadeh@tabrizu.ac.ir

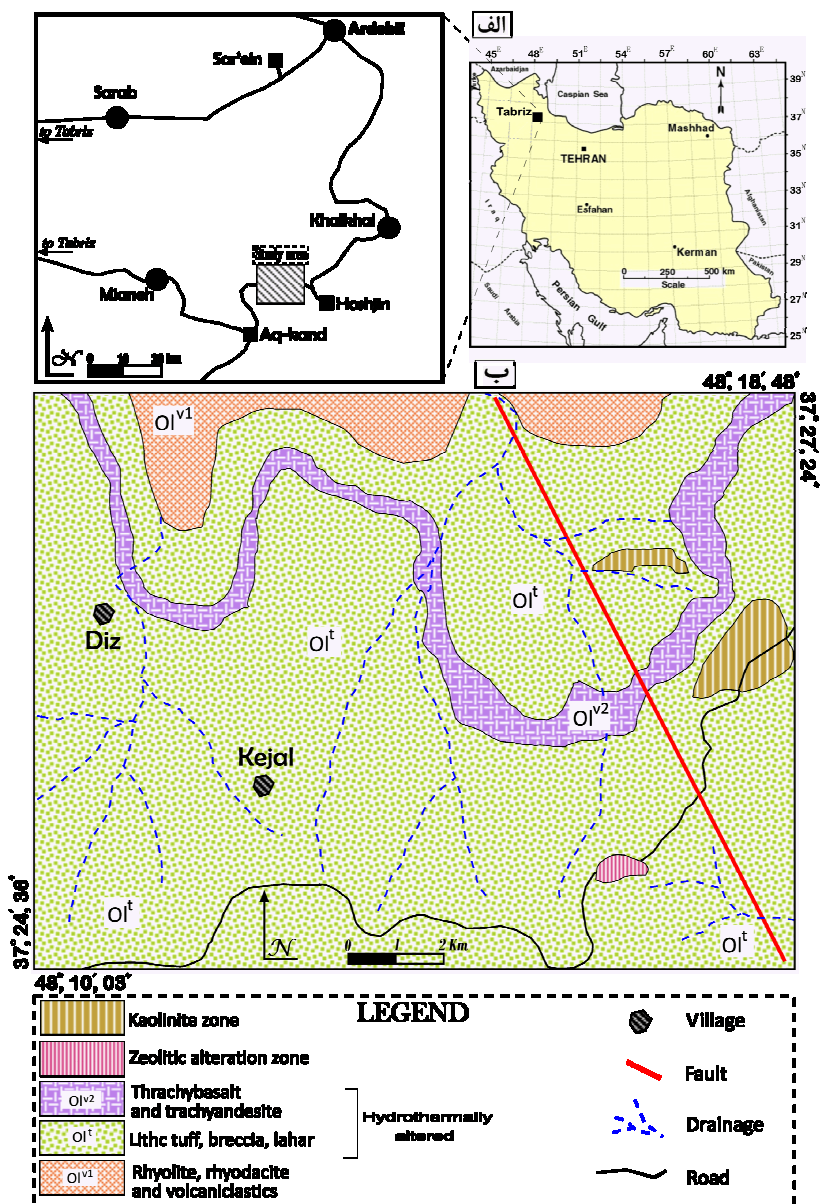
– کواترنری محسوب می‌شوند [۵،۴]. از ویژگی‌های چشمگیر زمین‌شناسی حاشیه رودخانه قزل‌اوزن، رخنمون سنگ‌های آتشفشانی و آذرآواری ائوسن و الیگوسن است که بر اثر روراندگی‌های ملایم رو به جنوب‌غربی و برپائی (Uplift) سریع، دره‌ی تنگ و ژرف قزل‌اوزن پدید آمده که زمین‌لغزهای بزرگ امروزه نیز در آن رخ می‌دهند. از نظر چینه‌ای، پی‌سنگ این منطقه به هرسی‌نین وابسته است (رخنمون سازند مبارک در پنجره‌ی زمین‌ساختی)، ولی مهم‌ترین رخنمون شامل طیف گستره‌ای از سنگ‌های آتشفشانی – آذرآواری ائوسن تا الیگوسن و توده‌های نفوذی وابسته به فاز پیرنه است (شکل ۲).

و گستره‌ای از زون‌های دگرسان انجام شد و سپس ۳۰ مقطع نازک تهیه، و مورد بررسی سنگ‌نگاری قرار گرفتند. ضمناً در بررسی‌های ژئوشیمیایی تعداد ۷ نمونه برای آنالیز به روش طیف‌سنج جرمی پلاسمای جفت شده‌ی القایی (ICP-MS) به آزمایشگاه ALS-Chemex کانادا ارسال و ۳ نمونه نیز در آزمایشگاه کانساران بینالود به روش XRD تجزیه شدند.

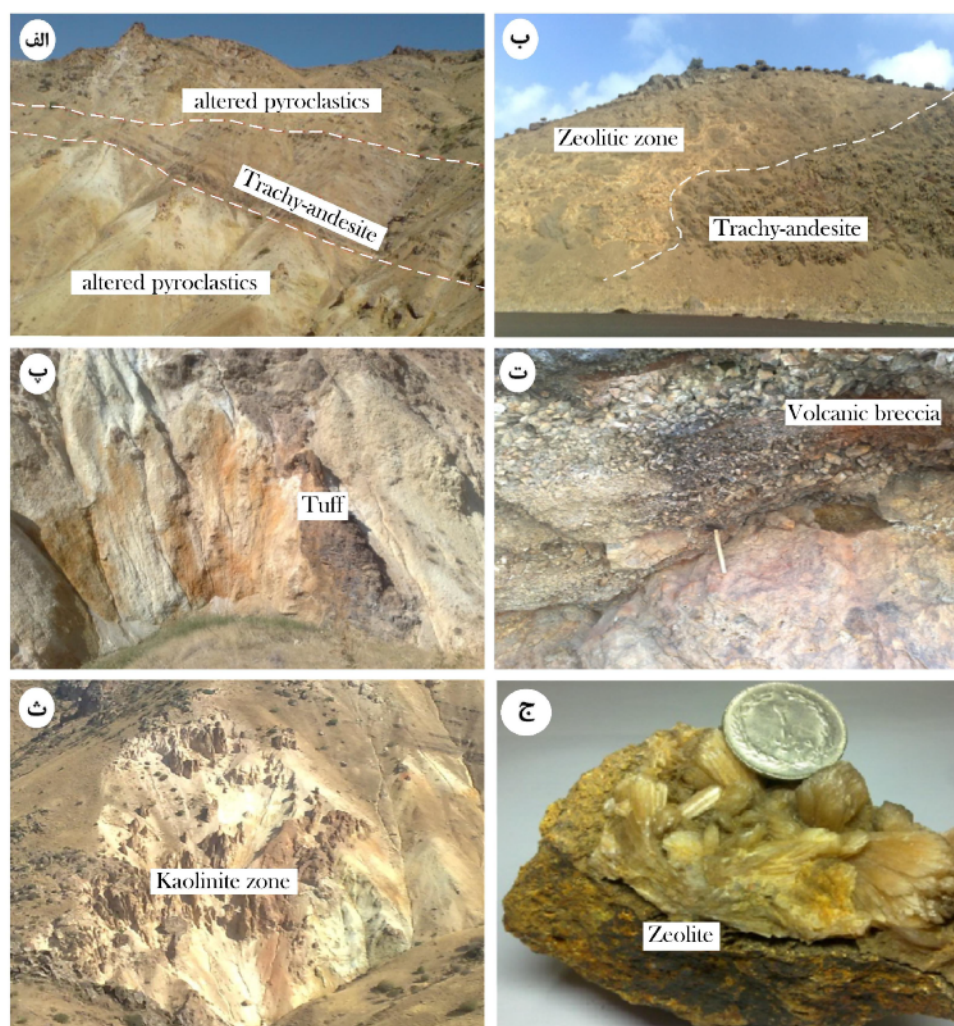
بحث

زمین‌شناسی منطقه

منطقه‌ی مورد بررسی در حاشیه‌ی شمال‌غربی ارتفاعات هاشجین واقع شده است (شکل ۱ الف). این ارتفاعات جزئی از سلسله جبال البرز غربی – آذربایجان و زون آتشفشانی ترشیری



شکل ۱ موقعیت و راه‌های دسترسی به منطقه‌ی مورد بررسی در شمال‌غرب ایران (الف) و نقشه‌ی ساده‌ی زمین‌شناسی گستره‌ی (ب).



شکل ۲ تصاویری از واحدهای سنگی و دگرسانی‌های منطقه‌ی کجل، الف- دنباله‌ی واحد تراکی آندزیت با آذرآواری‌های دگرسان شده (دید به جنوب‌شرق)، ب- همبری نسبتاً مشخص دگرسانی زئولیتی با واحد تراکی آندزیت (دید به شمال)، پ- واحد توفی با دگرسانی آرژلیک نسبتاً شدید (دید به جنوب‌غرب)، ت- برش آتشفشانی در میان واحدهای آذرآواری از نمای نزدیک، دگرسانی کائولینیتی شدید در واحد آذرآواری (دید به شمال)، نمونه‌ی دستی از زئولیت‌های متبلور در زون‌های زئولیتی دگرسان.

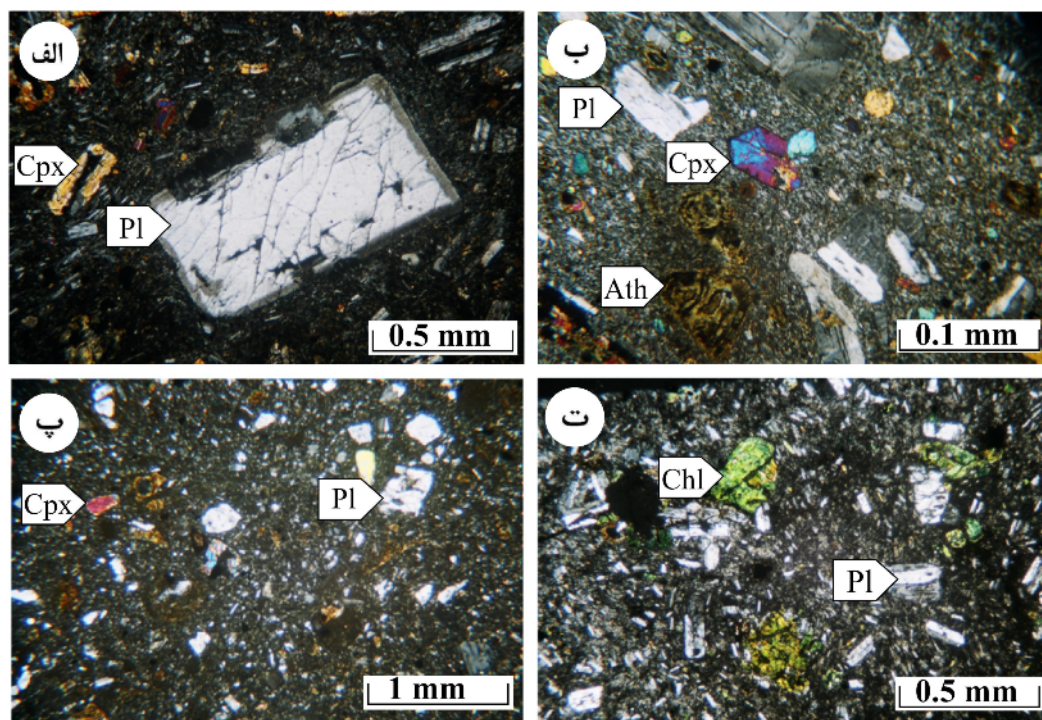
پدیده‌ی دگرسانی گرمابی باعث گسترش زون‌های زئولیتی و کائولینیتی در واحدهای (Ol^I) و (Ol^{V2}) شده است (شکل‌های ۲ ب، پ، ث، ج). ذخیره‌ی کائولن منطقه‌ی کجل در واحد (Ol^I) و ذخیره‌ی زئولیت در هر دو واحد (Ol^{V2}) و (Ol^I) تشکیل شده است (شکل ۱ ب). به احتمال زیاد، این دگرسانی‌ها به جایگیری استوک‌های پورفیری در این منطقه وابسته‌اند. در برخی از مناطق اطراف از جمله گاو-کمر، نمهیل، جیزوان و مندجین، این توده‌های غنی از پیریت در سطح رخنمون یافته‌اند ولی در منطقه‌ی کجل فقط می‌توان آثار بسیار جزئی از زائده‌های آن‌ها را در درون واحدهای الیگوسن مشاهده کرد.

رخنمون‌های اصلی گستره‌ی مورد بررسی که در آن دگرسانی‌های شدید زئولیتی و کائولینیتی دیده می‌شوند، مشتمل بر سنگ‌های آتشفشانی و آذرآواری به سن الیگوسن هستند (شکل ۱ ب و ۲). این نهشته‌ها با یک قاعده توف سفیدرنگ و با دگرشیبی زاویه‌دار حدود ۲۵ درجه روی نهشته‌های مشابه به سن ائوسن قرار گرفته‌اند. واحدهای آتشفشانی شامل گدازه‌های ریولیتی تا ریوداسیتی (Ol^{V1}) ، گدازه‌های تراکی آندزیتی تا تراکی آندزیت بازالتی (Ol^{V2}) ، و سنگ‌های آذرآواری شامل واحدهای لیتیک توف و توف برشی همراه با برش آتشفشانی، توف قطعه‌دار و لاهار (Ol^I) هستند (شکل‌های ۲ الف تا ث).

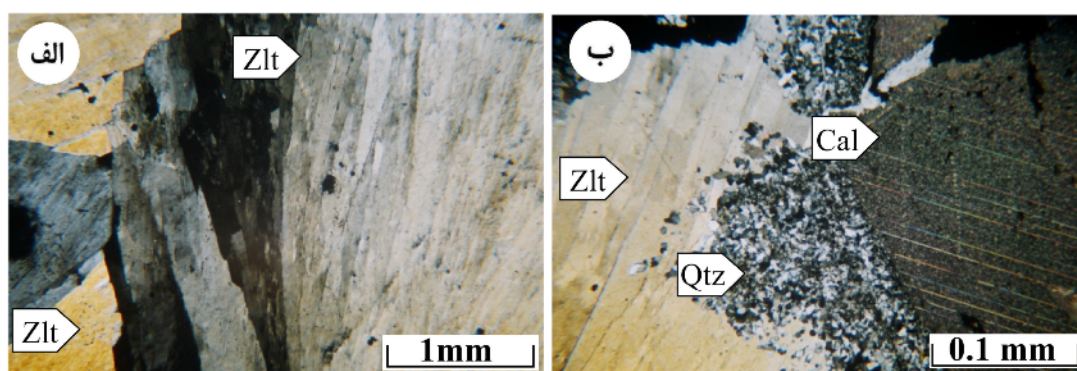
سنگ نگاری

واحد تراکی آندزیتی: بافت این سنگ میکرولیتیک پورفیری بوده و بررسی‌های میکروسکوپی نشان‌دهنده‌ی حضور پلاژیوکلاز (۴۰٪-۳۰٪) به شکل بلورهای خودشکل ریز و درشت با بافت پلی‌سنتتیک و غربالی است (شکل ۳ الف و ب). همچنین فلدسپار قلیایی (۲۰٪-۱۰٪) به صورت درشت بلورهای بی‌شکل از نوع سانیدین با ماکل کارلسباد و با دگرسانی به کانی‌های رسی حضور دارند. پیروکسن و الیوین، کانی‌های فرعی و آنتوفیلیت و کلریت، کانی‌های ثانوی این سنگ‌اند. پیروکسن از نوع اوژیت (۵٪-۱٪) بوده (شکل ۳ الف و ب) و انباشت‌های آن باعث ایجاد بافت‌های هیالومیکرولیتی پورفیریک و گلومروپورفیریک شده است. الیوین (۵٪-۱٪) به صورت بلورهای شکل‌دار قابل مشاهده بوده و به کانی ثانویه آنتوفیلیت تجزیه شده است (شکل ۳ ب). کلریت (کمتر از ۳٪) به صورت کاملاً بی‌شکل حاصل از دگرسانی فرومنیزین‌ها حضور دارد. واحد آذرآواری: این سنگ دارای بافت ریز بلوری بوده، فلدسپات‌ها کانی‌های اصلی آن بوده و کلریت و کانی‌های رسی به صورت ثانویه در آن حضور دارند. در این واحد، پلاژیوکلاز (۳۰٪-۲۰٪) به صورت ریز بلور حضور داشته (شکل ۳ پ و ت) و

فلدسپار قلیایی (۲۰٪-۱۰٪) با تبدیل شدن به کانی‌های رسی دیده می‌شود. میزان دگرسانی پلاژیوکلازها و فلدسپارهای قلیایی شدید است به حدی که در برخی موارد فلدسپارها کلاً به کانی‌های ثانویه تبدیل شده‌اند. کلریتی شدن (شکل ۳ ت) و سیلیسی شدن از تغییرات شاخص در این سنگ‌ها هستند. دگرسانی ژئولیتی: واحد ژئولیتی موجود در این منطقه به عنوان کانسنگ ژئولیتی مطرح بوده و بخش کوچکی از گستره‌ی مورد بررسی را به خود اختصاص داده است. کانی‌های ژئولیتی در نمونه‌ی دستی به رنگ صورتی و زرد مایل به قرمز و در سطح تازه شکسته به رنگ صورتی کمرنگ دیده می‌شود (شکل ۲ ج). در این واحد، کانی‌های درشت ژئولیت (نوع استیلبیت) با بافت موزائیکی و اسفرولیتی، به همراه کانی‌های ثانویه کوارتز و کلسیت دیده می‌شوند (شکل‌های ۴ الف و ب). بر اساس بررسی‌های میکروسکوپی به نظر می‌رسد ترتیب شکل‌گیری کانی‌ها به این صورت است که نخست کانی استیلبیت تشکیل شده و سپس گرماب غنی از کلسیم، باعث تشکیل کانی کلسیت شده و در نهایت هر دو کانی به وسیله‌ی کوارتز قطع شده‌اند.



شکل ۳ تصاویر میکروسکوپی از واحدهای سنگی مورد بررسی. الف- فنوکریست پلاژیوکلاز به همراه اوژیت در زمینه‌ی ریز بلوری تراکی آندزیت (XPL)، بافت ریز بلوری پورفیری در تراکی آندزیت با حضور پلاژیوکلاز و اوژیت و دگرسانی اولیوین به آنتوفیلیت (XPL)، پ - پلاژیوکلاز و کلینوپیروکسن در زمینه‌ی ریزدانه واحد توفی (XPL)، تبدیل‌شدگی فرومنیزین‌ها به کلریت در واحد توفی با بافت ریز بلوری (XPL).



شکل ۴ تصاویر میکروسکوپی از زون دگرسانی زئولیتی، الف- بلورهای درشت زئولیت با بافت اسفرولیتی در زون دگرسانی (XPL)، ب- زئولیت موزالیکی به همراه بلورهای متبلور کلسیت و کوارتز تأخیری (XPL).

کانی‌شناسی

دگرسانی کاملاً دستخوش تغییر شده‌اند.

بررسی ترکیب شیمیائی زئولیت خالص کجل نشانگر تشابه بسیار زیاد این کانی با نمونه‌های شناخته شده در ایران و جهان از جمله کوه آراده، جنوب کهریزک [۶]، Oregon آمریکا [۷] و Modern Area در کانادا [۸] (جدول ۲) است. ترکیب اکسیدهای اصلی این کانی در کجل به شرح زیرند:

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI
۵۷٫۸	۱۶٫۸	۰٫۱۴	۱٫۰	۰٫۰۴	۸٫۱۳	۰٫۰۲	۰٫۰۱	۰٫۰۱	۰٫۰۱	۱۸٫۴

چنانکه مشاهده می‌شود میزان CaO در این کانی بسیار بالا بوده و مقدار ناچیزی Na مشاهده می‌شود. فرمول شیمیائی استیلبیت به صورت $(Ca, Na_2, K_2)[Al_2Si_7O_{18}].7H_2O$ است که با نتایج آنالیز شیمیائی فوق می‌توان با قاطعیت در مورد ترکیب کانی بعنوان "استیلبیت کلسیم‌دار" اظهار نظر کرد.

نتایج آنالیز XRD نشان می‌دهد که سانیدین، کلریت، زئولیت نوع استیلبیت، کوارتز و کانی‌های رسی (ایلیت) کانی‌های غالب موجود در نمونه‌های مورد بررسی بوده‌اند (جدول ۱ و پیوست ۱ و ۲). در نمونه‌های زئولیتی خالص، استیلبیت کانی اصلی بوده و کوارتز آن را همراهی می‌کند. در نمونه‌های نسبتاً سالم و وابسته به سنگ خاستگاه تراکی‌آندزیتی، سانیدین کانی اصلی بوده و کلریت، کوارتز و ایلیت نیز در آن‌ها دیده می‌شوند.

چنانکه در بخش مربوط به سنگ‌نگاری واحدهای سنگی موجود در منطقه‌ی مورد بررسی گفته شد، پلاژیوکلازها و فلدسپار پتاسیم مهم‌ترین کانی‌های موجود در سنگ میزبان ذخیره‌ی زئولیت منطقه به شمار می‌آیند. با توجه به مقاومت اندک این کانی‌ها نسبت به دگرسانی گرمایی، طی فرآیند

جدول ۱ نتایج آنالیز XRD از نمونه‌های ذخیره‌ی زئولیت کجل.

نوع نمونه	کانی‌های اصلی	کانی‌های فرعی	شماره نمونه
سنگ خاستگاه تراکی‌آندزیت	سانیدین، کوارتز، کلریت	ایلیت	DZAA
زئولیت خالص	استیلبیت، کوارتز	-----	پیوست شماره ۲۱ TZJA
زئولیت خالص	استیلبیت	-----	پیوست شماره ۲۲ DZKJ

جدول ۲ مقایسه مقادیر اکسیدهای اصلی زئولیت کجل با ذخایر شناخته شده‌ی دیگر.

	کجل	کوه آراده	Oregon	Modern Area	
SiO ₂	۵۷٫۸	۵۶٫۷۳	۵۷٫۸۹	۵۷٫۲۱	۵۸٫۴۱
Al ₂ O ₃	۱۶٫۸	۱۷	۱۵٫۵۶	۱۶٫۲	۱۵٫۸۶
Fe ₂ O ₃	۰٫۱۴	۰٫۰۷	۰٫۰۸	n.d.	n.d.
MgO	۰٫۰۲	۰٫۲۵	۰٫۰۰	n.d.	n.d.
CaO	۸٫۱۳	۸٫۰۳	۷٫۷۶	۸٫۲۰	۷٫۷۵
Na ₂ O	۱٫۰	۰٫۷۱	۰٫۸۶	۰٫۵۹	۱٫۱۲
K ₂ O	۰٫۰۴	۰٫۰۷	۰٫۰۲	n.d.	n.d.
LOI	۱۸٫۴	۱۸٫۲۵	۱۸٫۴۳	-	-

ژئوشیمی

برای بررسی‌های ژئوشیمیایی از نتایج آنالیز ICP-MS استفاده شد (جدول ۳). در این بررسی‌های ترکیب شیمیایی سنگ میزبان، سری ماگمایی، تغییرات جرم (Mass-Change) طی کانی‌سازی و تکامل مراحل مختلف دگرسانی، میزان غنی‌شدگی و تهی‌شدگی عناصر طی دگرسانی، مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.

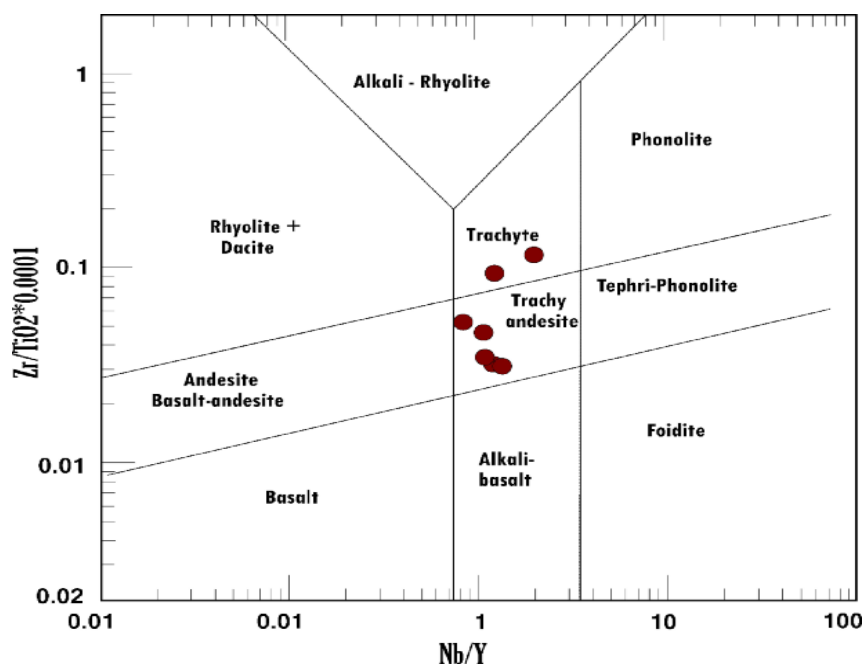
در نمودار وینچستر و فلوید [۹] که بر اساس عناصر نامتحرک بنا شده است، بیشتر نمونه‌های مورد بررسی در گستره‌ی تراکی آندزیت و ۲ نمونه در گستره‌ی تراکیت قرار گرفته‌اند (شکل ۵).

به‌منظور بررسی تغییرات جرم عناصر در طول نیمرخ نمونه-برداری، یکی از نمونه‌های تراکی آندزیتی نادگرسان به‌عنوان سنگ مبنای مقایسه و عنصر Ti به‌عنوان عنصر نامتحرک انتخاب شدند. برای محاسبه‌ی کمی میزان تغییر جرم عناصر اصلی و فرعی از روش محاسبه‌ی تغییر جرم عناصر مک‌لین [۱۰] استفاده شد که بر مبنای عنصر ناظر بی‌تحرک، فاکتور غنی‌شدگی (Enrichment Factor) و ترکیب بازسازی‌شده‌ی (Reconstructed Composition) است. در نهایت تغییر جرم عناصر (Mass Change) محاسبه و نتایج حاصل در قالب

نمودارهای افزایش - کاهش ترسیم شدند. برای این منظور به ترتیب از روابط زیر استفاده شد [۱۰]:

فراوانی عنصر Ti در نمونه‌ی دگرسان شده / فراوانی عنصر Ti در نمونه‌ی نادگرسان = (E.F.) فاکتور غنی‌شدگی
 $(E.F.) \times$ فراوانی ترکیب اکسیدی عنصر در نمونه‌ی نادگرسان = (R.C.) ترکیب بازسازی شده
 فراوانی عنصر در نمونه نادگرسان - (R.C.) = (M.C.) تغییر جرم

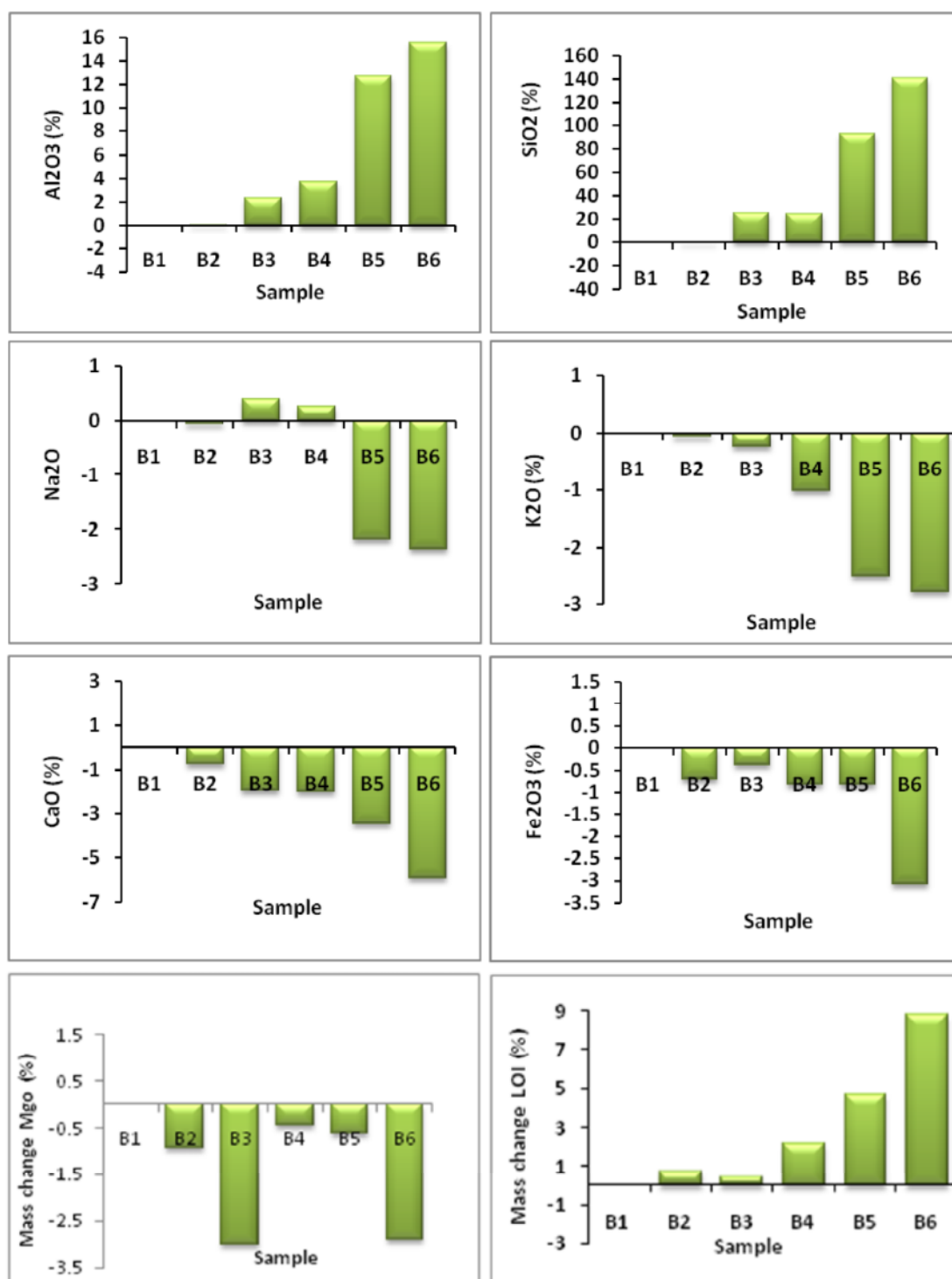
بر این اساس، در نیمرخ مورد بررسی بیشترین تغییر در عناصر Na, K, Mg, Ca و Fe دیده می‌شود. الگوی تغییرات جرم این عناصر در نیمرخ نمونه‌برداری مشابه هم هستند (شکل ۶) و در تمامی موارد در سنگ خاستگاه مقادیر این عناصر بالاست و طی فرآیند دگرسانی ژئولیتی و با افزایش شدت دگرسانی از مقادیر این عناصر به واسطه‌ی قابلیت تحرک بالای آن‌ها کاسته شده است. این کاهش به دلیل تجزیه کانی‌های پلاژیوکلاز به کانی‌های رسی و سریسیت بوده و آثار این تغییرات به‌صورت گسترش زون‌های دگرسان آرژیلیک در منطقه مشهود است. غنی‌شدگی مشاهده شده برای Al و Si در نمونه‌های دگرسان نیز طبق [۱۱] تابعی از تهی‌شدگی آن‌ها از عناصر قلیایی و Fe و Mg است (شکل ۶).



شکل ۵ موقعیت نمونه‌های توده‌ی میزبان ژئولیت در نمودار وینچستر و فلوید [۴]. بیشتر نمونه‌ها در گستره‌ی تراکی آندزیت و دو نمونه در گستره‌ی تراکیت قرار گرفته‌اند.

جدول ۳ نتایج آنالیز نمونه‌های برداشت شده از منطقه‌ی مورد بررسی به روش ICP-MS

نمونه	B1	B2	B3	B4	B5	B6	Zeolite
Major elements (%)							
SiO ₂	۵۷٫۸	۵۹٫۰	۶۳٫۲	۶۲٫۳	۶۹٫۱	۷۵٫۹	۵۷٫۸
Al ₂ O ₃	۱۵٫۸	۱۶٫۳	۱۵٫۹	۱۴٫۷	۱۳٫۱	۱۸٫۰۱	۱۶٫۰
Fe ₂ O ₃	۶٫۹۲	۶٫۳۷	۵٫۷۲	۴٫۵۹	۲٫۷۹	۱٫۴۷	۰٫۱۴
Na ₂ O	۲٫۹	۲٫۹	۲٫۹	۲٫۴	۰٫۴	۰٫۲	۱٫۰
K ₂ O	۳٫۵۹	۳٫۸۳	۲٫۹۴	۱٫۹۴	۰٫۵	۰٫۳۱	۰٫۴
CaO	۶٫۲۵	۵٫۶۵	۳٫۷۴	۳٫۲۱	۱٫۳۷	۰٫۱۱	۸٫۱۳
MgO	۳٫۷۳	۲٫۸۶	۰٫۶۳	۲٫۴۷	۱٫۴۲	۰٫۳۵	۰٫۲
MnO	۰٫۱۳	۰٫۱۰	۰٫۰۶	۰٫۰۹	۰٫۰۴	۰٫۰۱	۰٫۰۱
TiO ₂	۰٫۸۱	۰٫۸۳	۰٫۷۱	۰٫۶۱	۰٫۳۷	۰٫۳۱	۰٫۰۱
P ₂ O ₅	۰٫۲۲	۰٫۲۲	۰٫۲۵	۰٫۱۴	۰٫۰۵	۰٫۰۶	۰٫۰۱
Cr ₂ O ₃	۰٫۰۱	۰٫۰۴	۰٫۰۱	۰٫۰۱	۰٫۰۱	۰٫۰۱	۰٫۰۱
LOI	۲٫۲۲	۲٫۹۶	۲٫۲۹	۳٫۳۱	۳٫۱۴	۴٫۲۳	۱۸٫۴
Elements (ppm)							
Ba	۴۹۰	۵۵۰	۷۶۰	۳۹۰	۲۱۰	۳۷۰	۱۰>
Nb	۲۰	۲۰	۲۰	۲۰	۳۰	۳۰	۱۰>
Sr	۴۰۰	۳۸۰	۳۱۰	۲۰۰	۷۰	۱۲۰	۲۰
Zn	۶۲	۶۱	۶۳	۶۷	۳۹	۱۲	۸
Ag	۱>	۱>	۱>	۱>	۱>	۱>	۱>
Ce	۴۹٫۳	۵۱٫۶	۶۵٫۸	۶۵٫۶	۸۱٫۷	۷۷٫۲	۰٫۴
Co	۲۱٫۰	۱۹٫۱	۱۲٫۶	۱۵٫۲	۷٫۴	۱٫۶	۰٫۵>
Cs	۳٫۱	۲٫۶	۴٫۲	۶٫۹	۶٫۷	۷٫۸	۰٫۲
Cu	۶۶	۵۶	۳۴	۱۰۶	۲۲	۲۲	۶۴
Dy	۴٫۱۸	۴٫۲۷	۴٫۲۶	۵٫۳۳	۵٫۴۶	۳٫۶۸	۰٫۰۵>
Er	۲٫۴۷	۲٫۶۰	۲٫۵۲	۳٫۲۵	۳٫۳۴	۲٫۴۵	۰٫۰۵>
Eu	۱٫۲۱	۱٫۲۲	۱٫۲۵	۱٫۱۳	۰٫۵۸	۰٫۴۵	۰٫۰۵>
Ga	۱۷	۱۷	۱۹	۱۶	۱۵	۱۶	۱
Gd	۴٫۲۴	۴٫۲۳	۴٫۸۹	۵٫۵۱	۵٫۱۸	۳٫۶۳	۰٫۰۵>
Hf	۵	۵	۶	۶	۷	۷	۱>
Ho	۰٫۸۶	۰٫۸۶	۰٫۸۶	۱٫۰۸	۱٫۱۴	۰٫۸۱	۰٫۰۵>
La	۲۵٫۲	۲۷٫۱	۳۵٫۵	۳۳٫۳	۴۳٫۱	۳۹٫۶	۰٫۳
Lu	۰٫۳۶	۰٫۳۹	۰٫۳۴	۰٫۵۰	۰٫۵۷	۰٫۴۲	۰٫۰۵>
Mo	۳	۳	۳	۳	۳	۵	۲>
Nd	۲۲٫۴	۲۳٫۱	۲۷٫۷	۲۹٫۰	۳۱٫۹	۲۹٫۸	۰٫۳
Ni	۳۶	۱۸٫۴۰	۱۴	۳۷	۱۱	۷	۱۰
Pr	۵٫۸۶	۶٫۲۰	۷٫۶۳	۷٫۷۲	۲٫۲۹	۸٫۷۶	۰٫۰۷
Rb	۱۰۳	۱۱۴	۱۷۶	۱۶۸	۲۳۱	۹۷٫۱	۱٫۴
Sm	۴٫۴	۴٫۷	۵٫۴	۵٫۹	۵٫۹	۵٫۳	۰٫۱>
Sn	۲	۲	۳	۳	۲	۴	۱>
Ta	۰٫۸	۰٫۹	۱٫۳	۱٫۴	۱٫۸	۱٫۸	۰٫۵>
Tb	۰٫۸۱	۰٫۶۷	۰٫۷۳	۰٫۸۷	۰٫۹۲	۰٫۶۱	۰٫۰۵>
Th	۸٫۶	۹٫۲	۱۳٫۴	۱۵٫۹	۲۰٫۷	۱۸٫۷	۰٫۱
Tl	۰٫۵>	۰٫۵>	۰٫۵>	۰٫۵>	۰٫۵>	۰٫۶	۰٫۵>
Tm	۰٫۳۶	۰٫۴۰	۰٫۳۹	۰٫۵۱	۰٫۵۴	۰٫۴۰	۰٫۰۵>
U	۲٫۵۰	۲٫۷۰	۴٫۰۱	۴٫۲۲	۵٫۹۸	۴٫۹۰	۰٫۰۵>
V	۱۶۲	۱۹۰	۹۴	۱۰۸	۳۵	۲۹	۵>
W	۲	۲	۶	۵	۵	۶	۱>
Y	۲۲٫۳	۲۳٫۱	۲۳٫۰	۲۹٫۲	۳٫۲	۲۱٫۴	۰٫۵>
Yb	۲٫۴	۲٫۵	۲٫۵	۳٫۳	۳٫۶	۲٫۷	۰٫۱>
Zr	۱۷۵	۱۹۱	۱۹۱	۲۰۷	۲۴۴	۲۳۶	۳



شکل ۶ نمودار تغییرات جرم اکسیدهای اصلی در طی نیمرخ نمونه‌برداری (B1-B6).

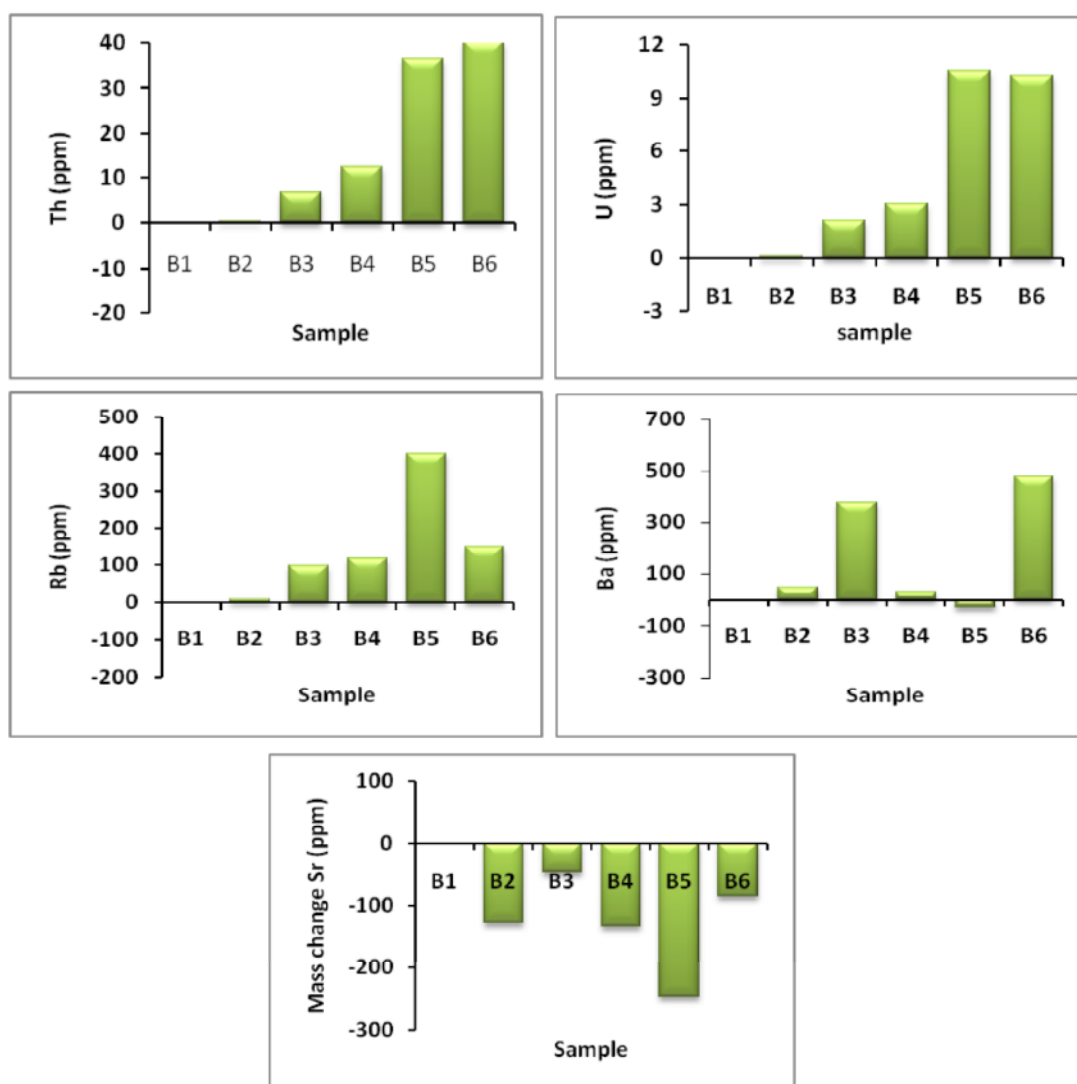
جرم تقریباً مشابهی داشته و در تمامی نمونه‌های دگرسان شده نسبت به تراکی آندزیت دگرسان نشده غنی‌شدگی نشان می‌دهند، ولی الگوی تغییرات جرم این دو عنصر نامنظم است. مقدار عنصر Sr در طی دگرسانی با کاهش جرم همراه بوده و نوعی تهی‌شدگی نسبت به سنگ خاستگاه دگرسان نشده نشان

عنصر لیتوفیل درشت یون (LILE) شامل عناصر Ba, K, Rb, Sr, Th, U و Pb، رفتار متفاوتی نشان می‌دهند (شکل ۷). الگوی تغییرات جرم عناصر U و Th کاملاً مشابه بوده و در راستای نیمرخ نمونه‌برداری با افزایش شدت دگرسانی سیر صعودی نشان می‌دهند. دو عنصر Ba و Rb نیز الگوی تغییرات

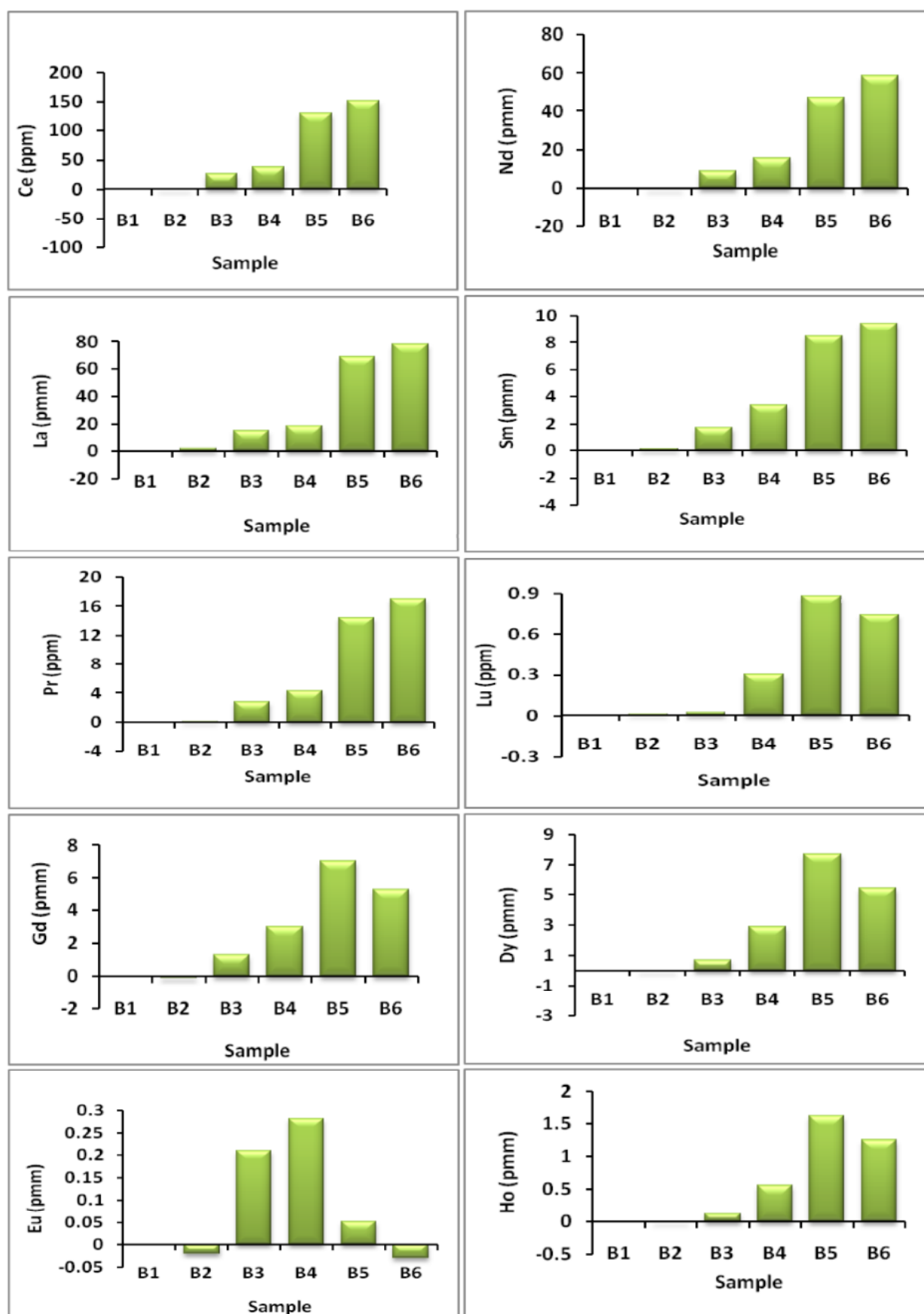
با افزایش شدت دگرسانی افزایش جرم نشان می‌دهند، یعنی نسبت به سنگ خاستگاه دگرسان نشده غنی شده‌اند (شکل ۸). عناصر نادر خاکی تغییرات جرم مشابهی داشته و روند افزایشی طی فرآیند دگرسانی نشان می‌دهند (شکل ۹). چندین دسته از کانی‌ها به‌عنوان میزبان اصلی REE ها در محصولات هوازده توسط پژوهشگران مختلف پیشنهاد شده‌اند که از آن جمله می‌توان به کانی‌های رسی [۱۱]، کانی‌های فسفات‌دار [۱۲]، اکسیدهای منگنز [۱۳] و اکسیدها و هیدرواکسیدهای آهن [۱۴] اشاره کرد. بنابراین می‌توان گفت غنی شدن عناصر REE در کانی‌های دگرسان شده، ورود آن‌ها در ساختار کانی‌های رسی هستند.

می‌دهد. به‌نظر می‌رسد این رفتار Sr تابعی از تهی‌شدگی Ca است. تغییر در مقادیر عناصر Ba، Rb و Sr و نسبت Rb/Sr احتمالاً به خاطر تغییر در ترکیب کانی‌شناسی طی دگرسانی باشد. این تغییرات یعنی افزایش نسبت Rb/Sr با پیشرفت دگرسانی و نیز غنی‌شدگی Ba در سنگ دگرسان، می‌تواند طبق [۱۱] در ارتباط با تشکیل سریسیت و جانشینی فلدسپار پتاسیم به جای پلاژیوکلاز اولیه باشد.

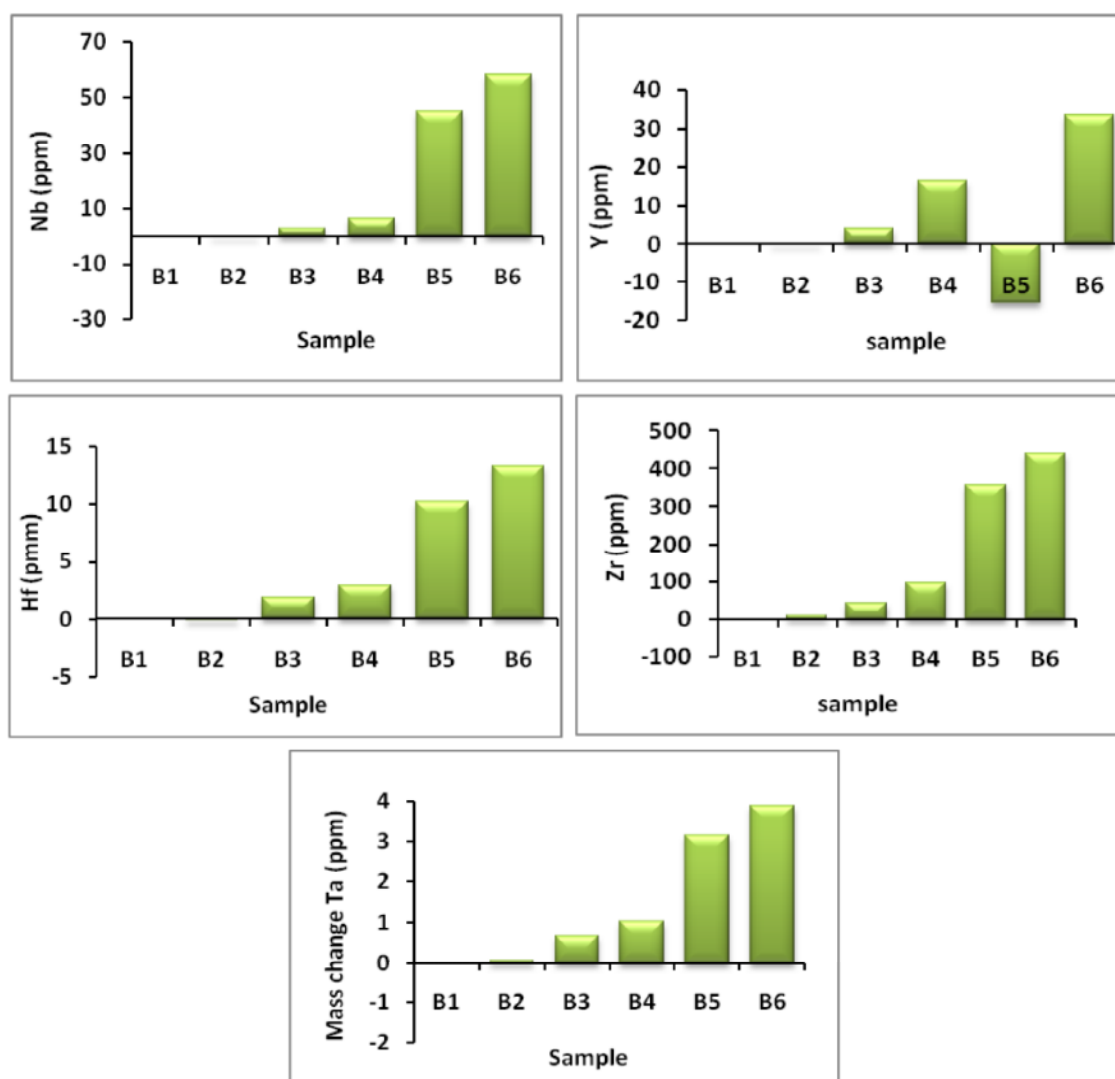
روند تغییرات عناصر با قدرت میدان بالا (HFSE) شامل عناصر Y، P، Nb، Ta، Hf و Zr طی فرآیند دگرسانی کاملاً مشابه همدیگرند. به غیر از عنصر Y که در نمونه‌ی شماره‌ی ۵ تهی‌شدگی نسبی نشان می‌دهد و عنصر P که با پیشرفت دگرسانی کاهش جرم پیدا می‌کند، میزان عناصر دیگر این گروه



شکل ۷ نمودار تغییرات جرم عناصر LILE در طی نیمرخ نمونه‌برداری (B₁-B₆).



شکل ۸. نمودار تغییرات جرم عناصر HFSE در طی نیمرخ نمونه برداری (B₁-B₆).



شکل ۹ نمودار تغییرات جرم برخی از عناصر REE در طی نیمرخ نمونه برداری (B1-B6).

هیدرومیکا و ایلیت - اسمکتیت) باشد. به این طریق که نخست با تجزیه‌ی پلاژیوکلاز عنصر Eu در گرماب رها شده و سپس در بعضی از کانی‌های رسی انباشته می‌شود هرچند این مسئله طبق [۱۱] می‌تواند به شستشوی انتخابی با گرماب نیز وابسته باشد.

برای تعیین روند دگرسانی از نمودار مثلثی $K_2O - Al_2O_3 - (CaO + Na_2O)$ [۱۷] استفاده شد (شکل ۱۰). در این نمودار، نخست روندی موازی با ضلع $Al_2O_3 - (CaO + Na_2O)$ مشاهده می‌شود، ولی با افزایش دگرسانی، نمونه‌ها به رأس Al_2O_3 نزدیک می‌شوند. این روند طبق [۱۸] حاصل از بین رفتن قلیائی‌ها و Ca در محلول طی شکستن پلاژیوکلازها و فلدسپارهای پتاسیم و سیلیکات‌های فرومینیزین است.

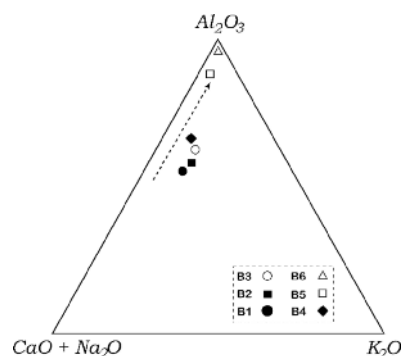
در این بین، رفتار Eu اندکی متفاوت است. این عنصر در ۳ نمونه کاهش جرم و در ۳ نمونه دیگر افزایش جرم نسبت به سنگ میزبان نشان می‌دهد. تهی‌شدگی Eu به رها شدن ترجیحی Eu^{2+} وابسته است. با افزایش میزان دگرسانی، فلدسپارهای غنی از Eu به کانی‌های رسی تجزیه می‌شوند که در طی آن Eu^{3+} در یک شرایط احیایی به Eu^{2+} تبدیل شده و از محیط خارج می‌شود [۱۵]. با افزایش درجه دگرسانی (تا نمونه ۴) عنصر Eu بی‌هنجاری مشخصی نشان می‌دهد، ولی تغییر در روند بی‌هنجاری Eu از مثبت به منفی به کاهش اکسیدهای CaO و Na_2O در اثر تجزیه پلاژیوکلازها مربوط می‌شود.

طبق [۱۶] بی‌هنجاری مثبت Eu در بعضی از نمونه‌ها ممکن است به علت انباشت آن در کانی‌های رسی (ایلیت،

برخوردار است. همچنین نوع ژئولیت تشکیل شده تابعی از ترکیب شیشه‌های آتشفشانی موجود است [۲۱]. ژئولیت‌های غنی از سیلیس مانند کلینوپتیلولیت و مordenیت از دگرسانی شیشه‌های سیلیکاتی به وجود می‌آیند در حالی که ژئولیت‌های غنی از آلومین مانند فیلیپسیت، ناترولیت، آنالسیم، استیلپیت و هولاندیت اغلب از شیشه‌های بازالتی حاصل می‌شوند.

دما مهم‌ترین پارامتر در تشکیل ژئولیت است. در شکل ۱۱ [۲۲] گستره‌ی پایداری انواع مختلف ژئولیت‌ها به‌عنوان تابعی از دما ترسیم شده است. بنابر این نمودار، گستره‌ی پایداری استیلپیت از ۲۵ درجه به ۱۰۰ درجه‌ی سانتیگراد (شکل ۱۱ الف تا ب) به شدت کاهش یافته و در دماهای بالاتر بکلی از بین رفته است. همچنین بررسی گستره‌ی پایداری این کانی در شرایط متفاوت فعالیت سیلیس (شکل ۱۲) نشان می‌دهد که حداکثر پایداری استیلپیت در $\text{Log}(a\text{SiO}_2)$ برابر با ۴/۱- (شکل ۱۲ ب) است.

کانی استیلپیت در سنگ‌های مافیک با سیستم دمای زمین گرمایی پایین در منطقه‌ی Reykjavik ایسلند، در دمای ۹۰ تا ۱۱۰ درجه و عمق ۸۰۰ تا ۱۰۰۰ متر پیدا شده است [۲۳]. همچنین بنا بر [۲۴] این کانی از آب‌های سطحی قلیائی در دمای حدود ۵۰ تا ۸۶ درجه‌ی سانتی‌گراد تشکیل می‌شود.

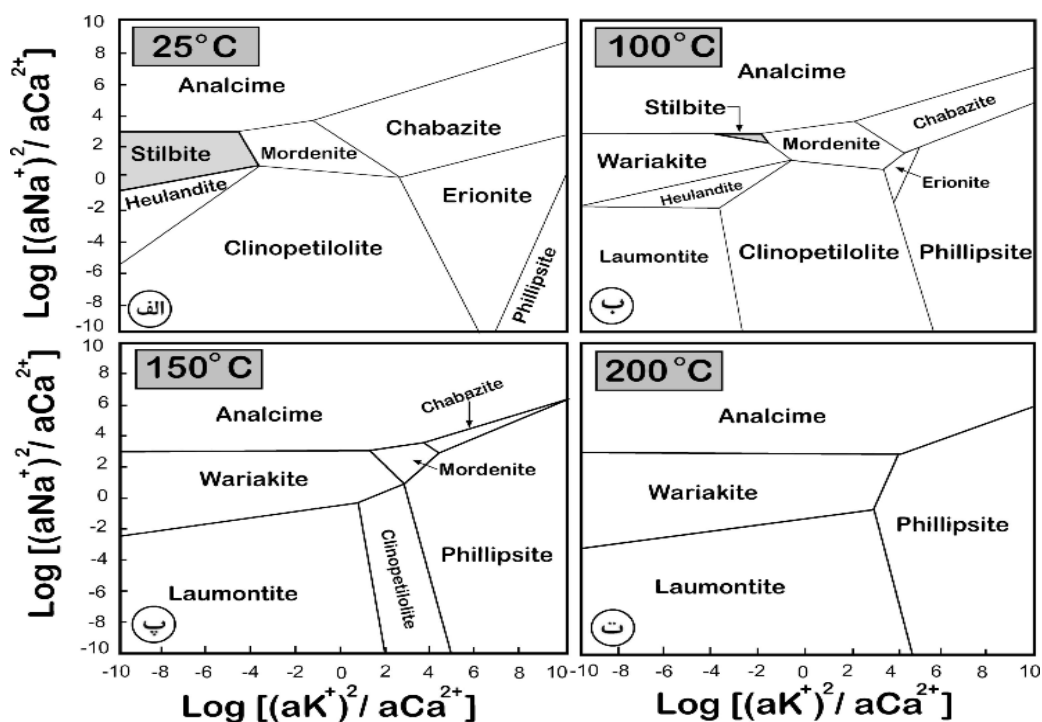


شکل ۱۰ تعیین روند دگرسانی در طول پروفیل نمونه‌برداری بر روی نمودار مثلثی $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O})$ [۱۲].

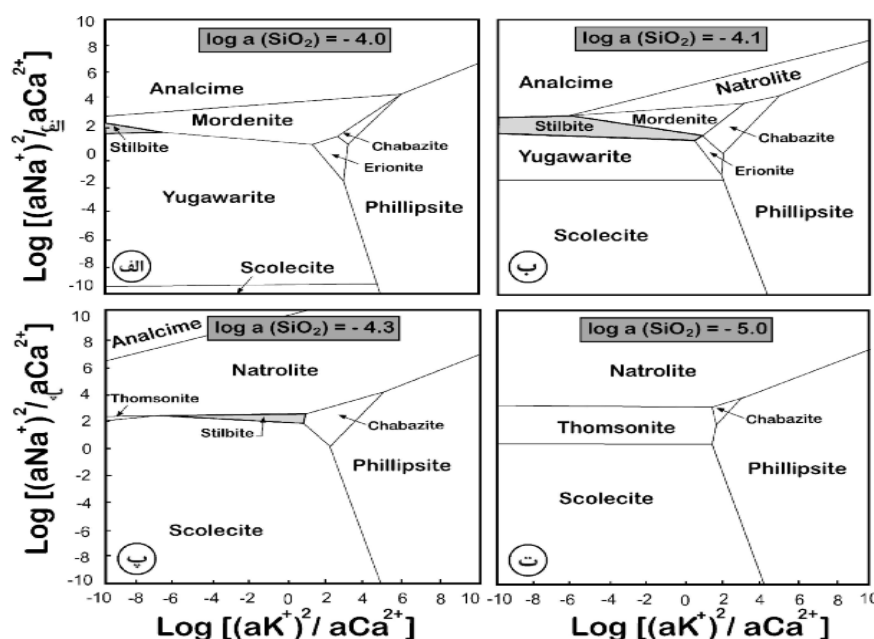
شرایط فیزیکوشیمیایی تشکیل ژئولیت کج

به‌طور کلی شواهد محکمی از جمله بافت رگه - رگچه‌ای و اسفرولیتی، بلورهای درشت و شکل‌دار استیلپیت و نبود کانی-های دگرگون تدفینی از خاستگاه گرمایی ژئولیت‌های کج حمایت می‌کنند.

طبق [۱۹] محلول‌های مسئول تشکیل ژئولیت کلسیم‌دار دارای pH متوسط بین ۸ تا ۹ و دمایی حدود ۵۰ تا ۱۰۰ درجه‌ی سانتیگراد با خاستگاه جوی و رقیق‌اند. ضمناً بررسی شرایط تشکیل ژئولیت [۲۰] نشان داده است که فعالیت سیلیس محلول نسبت به غلظت کاتیون‌ها از اهمیت بیشتری



شکل ۱۱ نمودار تغییرات محدوده پایداری ژئولیت‌ها با افزایش دما (الف تا ت) [۱۹].



شکل ۱۲ نمودار تغییرات گستره‌ی پایداری زئولیت‌ها با تغییر فعالیت سیلیس محلول (الف تا ت) [۱۹].

برداشت

از بررسی‌های به‌عمل آمده می‌توان چنین برداشت کرد:

۱- زئولیت به‌عنوان یکی از فراورده‌های رایج دگرسانی دمای پائین توده‌های آتشفشانی در منطقه‌ی مورد بررسی، به‌صورت ثانویه و در اثر فعالیت گرمابی‌های قلیائی در داخل واحدهای تراکی‌آندزیتی و آذرآواری و به همراه کائولینیت تشکیل شده است. با توجه به نتایج آنالیز شیمیائی و XRD، این کانی دارای ترکیب استیلبیتی بوده و از نوع کلسیم‌دار محسوب می‌شود. ضمناً بافت‌های رگه - رگچه‌ای، بادامکی و اسفرولیتی، بلورهای درشت و شکل‌دار استیلبیت و نبود کانی‌های دگرگون تدفینی و همبری نشانگر تشکیل این کانی از خاستگاه گرمابند.

۲- پایداری استیلبیت به‌شدت تابعی از دما بوده و از ۲۵ درجه به ۱۰۰ درجه‌ی سانتیگراد گستره‌ی پایداری این کانی به‌طور مشخصی کاهش یافته و در دماهای بالاتر به‌کلی از بین می‌رود. ضمناً فعالیت سیلیس محلول و ترکیب واحد میزبان نیز بر پایداری استیلبیت تأثیر گذارند.

۳- بر اساس محاسبات تبادل جرم، از مقدار عناصر K، Na، Mg، Ca و Fe با افزایش شدت دگرسانی کاسته شده و عناصر Si و Al در این روند افزایش نسبی نشان می‌دهند. تغییرات نامنظم عناصر LILE تابعی از جانشینی این عناصر در کانی‌های اولیه و فراورده‌های دگرسانی بوده و اکثر عناصر REE و HFSE با پیشرفت دگرسانی، غنی شده‌اند. فرضیه‌ی نامتحرک

بودن این عناصر طی فرایند دگرسانی که توسط محققین مختلف مورد تردید قرار گرفته است نیز در این بررسی رد می‌شود. رفتار متفاوت Eu نیز به تجزیه پلاژیوکلاز به کانی‌های رسی، آزاد شدن این عنصر و ورود آن به فراورده‌های دگرسان مربوط است.

زئولیت‌های موجود در زون دگرسانی کجل در دمای زیر ۱۰۰ درجه و pH حدود ۸ تا ۹ تشکیل شده و لگاریتم فعالیت سیلیس محلول نیز حدود ۴/۱- بوده است.

مراجع

- [۱] مقدمی اسلام، "بررسی‌های ژئوشیمیائی دگرسانی زئولیتی در سنگ‌های ولکانیکی منطقه کجل، شمالغرب هشجین، استان اردبیل"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد زمین‌شناسی گرایش ژئوشیمی، دانشگاه تبریز (۱۳۹۰) ۱۲۴ صفحه.
- [۲] خاتمیان اسکوئی، معصومه؛ قنبرپور، رقیه، " سنتز و شناسایی کمپلکس $VO(salen)$ در منافذ زئولیت"، مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران، شماره ۲ (۱۳۸۶).
- [۳] خرامش محمد، طوطی فرامرز، برقی محمد علی، بدیعی علیرضا، " تغییر فاز کلینوپتیلولیت طبیعی به فیلیپسیت در حضور آب‌گون‌های قلیایی"، مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران، شماره ۱ (۱۳۸۸). ص ۹۵-۱۰۲.
- [4] Stocklin J., "Structural correlation of the Alpine ranges between Iran and central Asia",

- geochemistry of clay minerals near a hydrothermal site in the Escanaba trough, Gorda Ridge, Northeast Pacific Ocean*" In: Zierenberg, R.A., Fouquet, Y., Miller, D.J., Normark, W.R. (eds.), *Ocean Drilling Program, Scientific Results* 169 (2000), 1-24.
- [16] Kaminen D.C., "Distribution of uranium, thorium and rare earth elements in the Eye-Dashwa Lakes pluton; a study of some analogue elements" *Chem. Geol.* 55 (1986) 61-373
- [17] Nesbitt H. W., Marcovics G., "Weathering of granodioritic crust, long-term storage of elements in weathering profiles, and petrogenesis of siliclastic sediments". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61 (1997) 1653- 1670.
- [18] Rollinson H., "Using geochemical data; evaluation, presentation, interpretation" Longman Scientific and Technical, Harlow UK. (1993) 352 pp.
- [19] Reyes A.G., Giggenbach W. F., Saleras J. M., Salonga N. D., Vergara M. C., "Petrology and geochemistry of Alto Peta, a vapor-cored hydrothermal system, Leyte Province, Philippines" *Geothermics* 22 (1993) 479-519
- [20] Duffy C. J., "Preliminary conceptual model for mineral evolution in Yucca Mountain" Los Alamos National laboratory Report LA-12708-MS, (1993) 46p.
- [21] Dibble W. E., Tiller W. A., "Kinetic model of zeolite paragenesis in tuffaceous sediments" *Clays & Clay Minerals* 29 (1981) 323-330.
- [22] Chipera S. J., Bish D. R., Carlos B. A., "Equilibrium modeling of the formation of zeolites in fractures at Yucca Mountain, Nevada" In *Natural zeolites*, 93: Occurrence, Properties, Use. D.W. Ming, F.A. Mumpton (eds) Int. Comm. Natural zeolites, New York (1995), 565-577.
- [23] Kristmannsdóttir H., Tómasson J., "Zeolite zones in geothermal areas in Iceland". In Sand, L.B. and Mumpton, F.A. (eds). *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*, Pergamon Press, Elmsford, New York (1978) 277-284.
- [24] Meriner R. H., Presser T. S., "Conditions of stilbite and chabazite formation in hot springs of the Idaho batholith, Central Idaho". In Ming, D.W. and Mumpton, F.A. (eds). *Natural Zeolites*, 93, Int. Comm. Natural Zeolites, New York (1995) 585-597.
- Memoir Hors serie de la Societe Geologique de France, No. 8, (1977) P.333-335.
- [5] Alavi M., "Tectonostratigraphic synthesis and structural style of the Alborz Mountains system northern Iran", *Journal of Geodynamic* 21 (1996), 1-33.
- [6] Bazargani-Guilani K., Rabbani M.S., "Amygdaloidal and cavity-zeolites of Kuh e Aradeh, Central Iran". *Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran* 15(2) (2004) 149-157.
- [7] Keith T.E.C., Staples L.W., "Zeolites in Eocene basaltic pillow lavas of the Siletz River Volcanics, central Coast Range, Oregon". *Clays and Clay Minerals*, 33(2) (1985): 135-144.
- [8] Pe-Piper G., "Mode of occurrence, chemical variation and genesis of mordenite and associated zeolites from the Morden area, Nova Scotia, Canada". *The Canadian Mineralogist*, 38 (2000) 1215-1232.
- [9] Winchester J. A., Floyd P. A., "Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements", *Chemical Geology*, 16, (1977). 325-343.
- [10] Maclean W.H., "Mass change calculation in altered rock series". *Mineralium Deposita* 24 (1990), 44-49.
- [11] Karakaya N., "REE and HFS element behaviour in the alteration facies of the Erenler Dağı Volcanics (Konya, Turkey) and kaolinite occurrence" *Journal of Geochemical Exploration* 101 (2009), 185-208
- [12] Braun J.J., Pagel M., Muller J.P., Bilong P., Michard A., Guillet B., "Cerium anomalies in lateritic profiles". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54/3 (1993), 781-795.
- [13] Walter A. V., Nahon D., Flicoteaux R., Girard J. P., Melfi A., "Behaviour of major and trace elements and fractionation of REE under tropical weathering of typical weathering of typical apatite-rich carbonatite from Brazil" *Earth and planetary Science Letters* 303 (1995) 591-601.
- [14] Mameli P., Mongelli G., Oggiano G., Dinelli E., "Geological, geochemical and mineralogical features of some bauxite deposits from Nurra (western Sardinia, Italy): Insights on conditions of formation and parental affinity". *International Journal of Earth Sciences* 96 (2007) 887-902.
- [15] Lackschewitz K.S., Singer A., Botz R., Garbe-Schönberg D., Stoffers P., "Mineralogy and