

بررسی زون‌های دگرسان نوع پورفیری و رفتار ژئوشیمیایی عناصر کمیاب و نادر خاکی در آنها در منطقه کیکال (شمال ورزقان، آذربایجان شرقی)

وارطان سیمونز^{۱*}، علی اصغر کلاگری^۲، محسن موید^۲، احمد جهانگیری^۲

۱- مرکز تحقیقات علوم پایه، دانشگاه تبریز، تبریز

۲- گروه زمین شناسی، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز

(دریافت مقاله: ۸۹/۶/۹، نسخه نهایی: ۸۹/۱۰/۳)

چکیده: استوک پورفیری کوارتز مونوزونیتی کیکال در ۱۲ کیلومتری شمال شهرستان ورزقان، واقع در شمال غربی ایران (استان آذربایجان شرقی) قرار دارد. این توده طی فعالیت‌های ماگمایی نفوذی فاز پیرنه به درون واحدهای آتشفشانی قدیمی تر نفوذ کرده و موجب کانی‌سازی مس - مولیبدن و گسترش زون‌های دگرسان گرمایی در منطقه شده است. پس از جایگیری این توده، دایک‌های تاخیری متعددی با ترکیب عمده دیوریتی - کوارتز دیوریتی در این منطقه به داخل استوک کوارتز مونوزونیتی نفوذ کرده‌اند. رخداد شکستگی‌های هیدرولیکی موجب ایجاد زون‌های خرد شده نفوذپذیر در داخل استوک پورفیری و سنگ‌های پیرامونی و تسهیل گردش سیالات گرمایی شده که منجر به گسترش زون‌های دگرسان پتاسی، فلیک، آرژیلیک، آرژیلیک پیشرفته و پروپیلیتیک در گستره مورد بررسی شده است. در بررسی رفتار عناصر نادر خاکی در زون‌های دگرسان مختلف، الگوی کلی نمودارهای عنکبوتی، شیب منفی مشخص از عناصر LREE به سمت عناصر HREE نشان می‌دهد. در زون‌های پتاسی و فلیک، تهی شدگی عناصر REE قابل مشاهده‌اند که به علت فعالیت بالای همبافت‌های سولفاتی و پایین بودن pH و نیز نسبت بالای سنگ/آب بوده است اما در زون آرژیلیک در مقابل تهی شدگی عناصر LREE، عناصر HREE غنی شدگی نشان می‌دهند که به دلیل جذب آنها به وسیله کانی‌های رسی و نیز فعالیت پایین همبافت‌های سولفاتی در شارهای تولید کننده دگرسانی آرژیلیک است. در زون پروپیلیتیک عناصر HREE بی‌تحرك بوده ولی عناصر LREE در مقایسه با نمونه تقریباً سالم، غنی شدگی نشان می‌دهند و در زون شسته شده، تهی شدگی عناصر LREE و MREE بیشتر از عناصر HREE است. نسبت (Eu/Eu^*) در نمونه تقریباً سالم و نمونه‌های دگرسان کوچکتر از ۱ است اما نسبت (Ce/Ce^*) بزرگتر از ۱ است. بر این اساس بیهنجاری منفی Eu می‌تواند به دلیل جدایش تفریقی پلاژیوکلازهای کلسیک از ماگمای مولد استوک پورفیری و یا عدم وجود آنها در مواد خاستگاه ماگمای مادر باشد. بیشترین مقدار (Eu/Eu^*) به زون شسته شده وابسته است که به علت حاکم بودن شرایط اکسیدی و نامتحرک شدن این عنصر است. مقدار این نسبت در زون آرژیلیک مشابه نمونه سالم بوده و در زون‌های پتاسی و فلیک به دلیل تمرکز و ته‌نشینی این عنصر به وسیله اکسیدها و سولفیدهای گرمایی، بیشتر از نمونه سالم است.

واژه‌های کلیدی: ورزقان؛ کیکال؛ کوارتز مونوزونیت پورفیری؛ دگرسانی گرمایی؛ عناصر نادر خاکی.

مقدمه

۴۴° ۴۶' شرقی و عرض‌های جغرافیایی ۳۸° ۳۰' و ۳۰° ۳۸'

۳۸° ۳۸' شمالی واقع شده است. در این منطقه طی سال‌های

۱۳۸۵-۸۶ پی‌جوئی‌هایی توسط شرکت ملی صنایع مس ایران

گستره‌ی کیکال در ۱۲ کیلومتری شمال شهرستان ورزقان در

استان آذربایجان شرقی، بین طول‌های جغرافیایی ۴۲° ۴۶' و

* نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۴۳۰۶۱۴۶۱، نمابر: ۳۲۹۴۱۱۳ (۰۴۱۱)، پست الکترونیکی: simmonds_vartan@yahoo.co.uk

بحث و بررسی

زمین شناسی

جایگاه گستره کیقال در تقسیم‌بندی زمین‌شناسی [۱]، پهنه مرکزی ایران با گسترش سنگ‌های آتشفشانی ترشیری است و به عقیده [۲]، این گستره بخشی از زون البرز محسوب می‌شود. گستره کیقال تماماً با واحدهای آذرین آتشفشانی و نیمه‌آتشفشانی پوشیده شده است، به‌طوری‌که فعالیت آتشفشانی در این ناحیه، حداقل از ائوسن تا کواترن به‌طور متناوب ادامه داشته است. فعالیت‌های آتشفشانی ائوسن غالباً به‌صورت گدازه و مواد آذرآوری با ترکیب آندزیت، تراکی آندزیت و تراکی‌بازالت همراه با توف و آگلومرا رخ داده‌اند که قدیمی‌ترین واحد زمین-شناختی منطقه را تشکیل می‌دهند. در الیگوسن فوقانی، فعالیت‌های پلوتونیکی باعث نفوذ استوک کوارتز مونزونیت پورفیری در منطقه شده‌اند که محلول‌های گرمایی حاصل از آن موجب دگرسانی‌های گرمایی گسترده و کانی‌زایی سولفیدی در منطقه شده‌اند. فاز سوم فعالیت ماگمایی شامل تزریق توده‌های عقیم گرانودیوریتی، میکرودیوریتی و مونزونیتی و دایک‌های تاخیری منشعب شده از آنها با ترکیب گرانودیوریتی، دیوریتی تا کوارتز دیوریتی و مونودیوریتی بوده که توده کیوارتز مونزونیت پورفیری را قطع کرده‌اند. در نهایت فعالیت ماگمایی در گستره مورد بررسی با خروج گدازه‌هایی با ترکیب آندزیتی تا تراکی آندزیتی به سن پلیو-کواترن، که گنبد‌های قلعه‌داغی و شبتدان را تشکیل داده‌اند و نیز خروج محدود گدازه‌های بازالتی کواترن به اتمام رسیده است (شکل ۱).

سنگ‌شناسی، کانی‌زایی و دگرسانی استوک پورفیری کیقال

سنگ شناسی

بر اساس بررسی‌های سنگ‌شناختی مقاطع نازک، استوک کوارتز مونزونیتی کیقال دارای بافت پورفیری با خمیره ریزدانه است که در آن بلورهای پلاژیوکلاز، فلدسپار قلیایی، کوارتز، آمفیبول و بیوتیت یافت می‌شوند. خمیره نیز بیشتر از بلورهای کوارتز و فلدسپار قلیایی ریز بلور تشکیل شده است. چنانکه گفته شد، این توده نقش مهمی در کانی‌زایی و دگرسانی در این گستره داشته است.

پلاژیوکلاز (۵۰٪-۴۰٪) بیشتر به صورت فنوکریست‌های شکل‌دار با ماکل پلی سینتتیک بوده که تا حدود زیادی

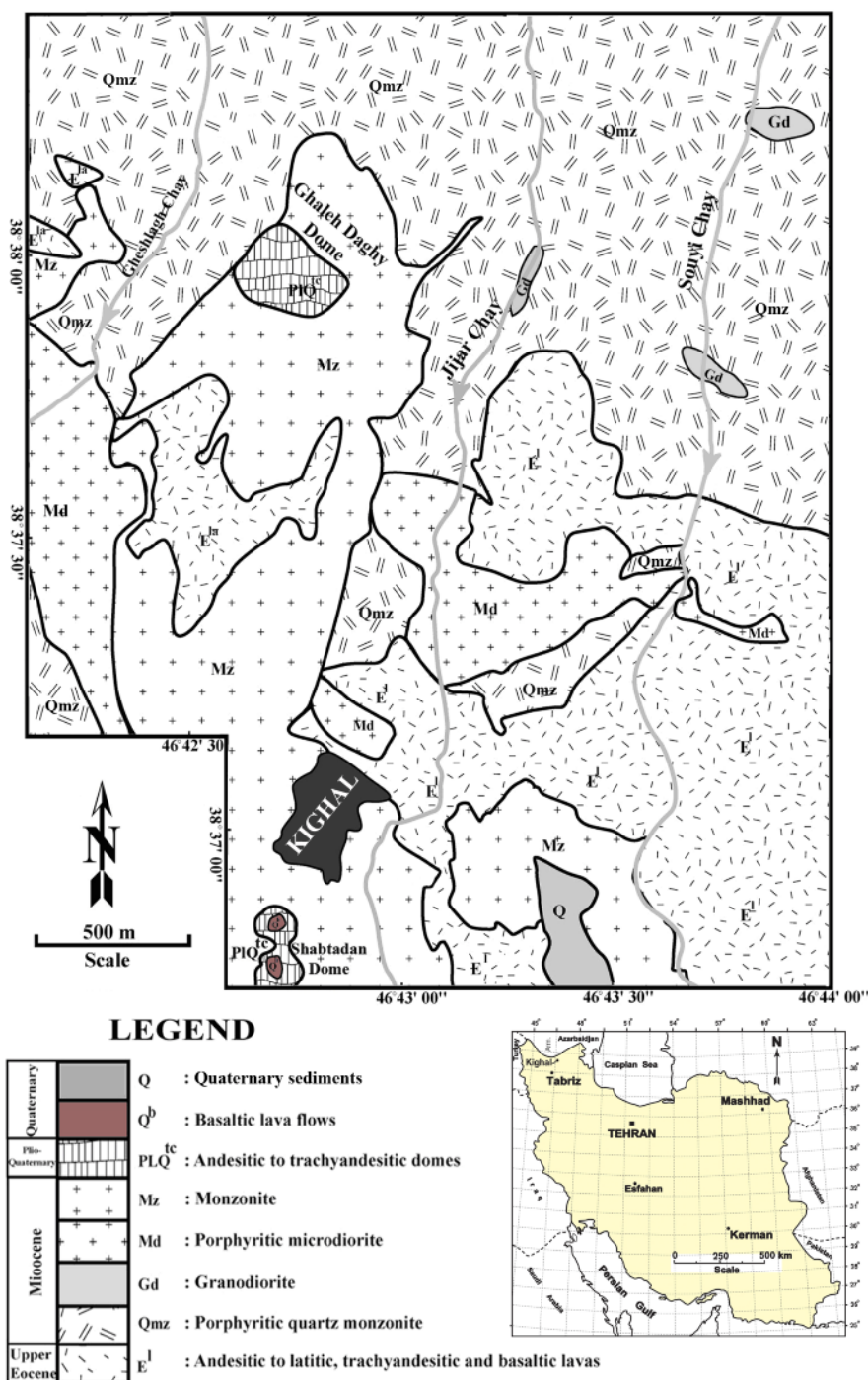
از نظر کانی‌سازی مس انجام گرفته و در این راستا تعداد ۲۰ حلقه گمانه پی‌جویی در آن حفر شده است. واحدهای سنگی گستره کیقال از نظر سنی به ائوسن فوقانی تا کواترن وابسته بوده و شامل سنگ‌های آتشفشانی حدواسط تا بازی با ترکیب آندزیت، تراکی آندزیت، تراکی‌بازالت، همراه با میان‌لایه‌های آذرآوری توف و آگلومرا و توده‌های نفوذی با ترکیب کوارتز مونزونیت، گرانودیوریت، میکرودیوریت و مونزونیت هستند. مهمترین توده نفوذی منطقه، استوک پورفیری کوارتز مونزونیتی مرتبط با فاز پیرنه (الیگوسن فوقانی - میوسن زیرین) است که در داخل سنگ‌های آتشفشانی ائوسن فوقانی نفوذ کرده است و شاره‌های گرمایی حاصل از آن موجب دگرسانی‌های گرمایی گسترده و کانی‌زایی سولفیدی مس-مولیبدن در منطقه شده‌اند، به‌طوری‌که زون‌های دگرسانی پتاسی، فلیک، آرژلیک، آرژلیک پیشرفته و پروپیلیتیک در گستره کیقال گسترش یافته‌اند. کانی‌سازی مس و مولیبدن نیز خصوصاً در زون پتاسی این توده قابل مشاهده است. با توجه به اینکه تاکنون هیچ بررسی از نظر تغییرات عناصر نادر خاکی در زون‌های دگرسان این منطقه انجام نگرفته، لذا در این مقاله سعی شده تا علاوه بر بررسی گسترش زون‌های دگرسان، تغییرات کانی‌شناختی و نیز تغییرات عناصر کمیاب و نادر خاکی در این زون‌ها به تفصیل مورد بررسی قرار گیرند.

روش بررسی

این کار پژوهشی در دو بخش صحرایی و آزمایشگاهی انجام گرفته است. بخش صحرایی شامل پیمایش‌های صحرایی، تعیین واحدهای سنگی و نمونه‌برداری از واحدهای سطحی، شناسایی زون‌های دگرسان و کانی‌زایی بوده است. در بخش آزمایشگاهی، از نمونه‌های سطحی و نیز از مغزه‌های گمانه‌های حفاری شده توسط شرکت ملی صنایع مس ایران، تعداد ۱۵۰ مقطع نازک، ۴۰ مقطع صیقلی و ۲۰ مقطع نازک - صیقلی تهیه و مورد بررسی قرار گرفتند و علاوه بر آن، تعداد ۱۰ نمونه از زون‌های دگرسانی مختلف استوک پورفیری منطقه بروش طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت شده‌ی القایی (ICP-MS) در آزمایشگاه ALS-Chemex کانادا از نظر عناصر اصلی، فرعی و کمیاب تجزیه شدند. علاوه بر این، نتایج آنالیز ۲۷ نمونه از زون‌های دگرسان منطقه به‌روش پراش پرتو X از سوی شرکت پارس اولنگ مورد استناد قرار گرفتند.

خمیره‌ی سنگ و نیز به‌صورت رگچه وجود دارد. پتاسیم فلدسپار (۰.۱۰-۰.۲۰٪) نیز به‌صورت بلورهای نسبتاً کوچک بی‌شکل در زمینه دیده می‌شود. کانی‌های کدر (۰.۵-۰٪) به‌صورت شکل‌دار تا نیمه شکل‌دار و پراکنده در متن سنگ و نیز در رگچه‌های کوارتزی وجود دارند.

سریستی و کائولینی شده‌اند. فنوکریست‌های بیوتیت (۰.۱۰-۰٪) در زون پتاسی سالم و شکل‌دار هستند، ولی در زون‌های دیگر بیشتر کلریتی شده و یا تنها آثاری از آنها برجا مانده است. آمفیبول‌ها (۰.۵-۰٪) نیز بیشتر دگرسان شده و تنها شبی از آنها باقی مانده است. کوارتز (۰.۲۰-۰.۱۰٪) به‌صورت ریز بلور در



شکل ۱ نقشه‌ی زمین‌شناسی ساده شده و اصلاح شده‌ی منطقه کیکال (پس از [۳]).

کانی زایی

کانی‌زایی در توده‌ی پورفیری کیکال به دو صورت درون‌زاد و برون‌زاد رخ داده است. کانی‌های سولفیدی زون درون‌زاد شامل پیریت، کالکوپیریت، مولیبدنیت، اسفالریت و گالن هستند. پیریت فراوانترین کانی سولفیدی بوده و به‌صورت بلورهای شکل‌دار تا بی‌شکل و نیز به‌صورت رگه‌ای و افشان حضور دارد. مهمترین کانی سولفیدی مس کالکوپیریت است که به‌صورت افشان، رگچه‌های کوارتز - سولفید و کربنات - سولفید و پرکننده فضاهای خالی دیده می‌شود و به‌طور بخشی جانشین بلورهای پیریت شده است. مولیبدنیت به‌صورت افشان در توده و نیز در رگچه‌های کوارتزی زون‌های دگرسانی پتاسی و پتاسی - فلیک مشاهده می‌شود. کانی‌سازی اسفالریت و گالن بیشتر در بخش‌های حاشیه‌ای توده‌ی پورفیری و در رگچه‌های کوارتز - سولفید و کربنات - سولفید شکل گرفته که در این رگچه‌ها به‌طور بخشی یا جانشین کالکوپیریت‌ها و پیریت‌های از قبل موجود شده و یا فضاهای بین آنها را پر کرده‌اند.

در زون برون‌زاده‌ی اکسند، در اثر دگرسانی کانی‌های سولفیدی آهن‌دار، مقادیر زیادی اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن از نوع گوتیت، جاروسیت و همتایت تشکیل و جانشین آنها شده‌اند به‌طوریکه در برخی نمونه‌ها، هنوز بقایای کانی‌های اولیه به‌صورت جزیره‌ای در میان کانی‌های اکسیدی مشاهده می‌شوند. همچنین در کنار رگچه‌های کربناتی، کانی‌سازی مالاکیت در این زون مشاهده می‌شود. در زون غنی شده برون‌زاد نیز کانی‌های کوولیت و بورنیت از حاشیه جانشین بلورهای کالکوپیریت شده‌اند. به‌دلیل شدت فرسایش به‌نظر می‌رسد که بخش اعظم زون برون‌زاد این کانسار از بین رفته و بیشتر، زون انتقالی درون‌زاد - برون‌زاد باقی مانده است به‌طوریکه حتی در برخی نقاط، زون پتاسی در سطح رخنمون یافته است.

دگرسانی

در گستره‌ی کیکال نفوذ توده‌ی کوارتزومونزونیته همراه با رخداد شکستگی‌های هیدرولیکی، موجب خردشدگی شدید منطقه و تسهیل گردش سیالات گرمایی‌ها و گسترش انواع مختلف دگرسانی‌های سرشتی کانسارهای مس پورفیری شده است. منطقه‌بندی‌های جانبی و عمقی نیز در این دگرسانی‌ها مشاهده شده‌اند. دگرسانی‌های گرمایی در بخش‌های شمالی و شمال

شرقی کیکال شدت و گسترش بیشتری دارند و متعاقباً کانه‌زایی درون‌زاد نیز در این بخش‌ها غنی‌تر است. البته بخش‌هایی از برون‌زاد استوک پورفیری در منطقه با خاک پوشیده بوده و لذا شناسایی دگرسانی‌های آن در سطح زمین امکان‌پذیر نیست. انواع دگرسانی‌های مشاهده شده در این گستره عبارتند از پتاسی، فلیک، آرژلیک، آرژلیک پیشرفته و پروپلیتیک.

در نمونه‌های برداشته شده از زون پتاسی، بیوتیت‌های ثانویه به‌صورت پولک‌های ریز و نیز فلدسپار قلیایی ثانویه تشکیل شده‌اند (شکل ۲ الف). در زون فلیک نیز بیشتر فلدسپارها و زمینه‌ی سنگ به مسکویت و تیغه‌های سریسیت تبدیل شده‌اند و مقدار زیادی پیریت، چه به‌صورت رگچه‌های ریز تک کانی و چه به‌صورت رگچه‌های کوارتز - سولفید و نیز به‌صورت افشان در این زون تشکیل شده است (شکل ۲ ب). در زون آرژلیک، مقدار زیادی کانی‌های رسی جانشین فلدسپارها و کانی‌های دیگر شده‌اند (شکل ۲ پ) که بر اساس نتایج آنالیز XRD، بیشتر از نوع ایلیت هستند. در نمونه‌های وابسته به زون پروپلیتیک نیز مقدار زیادی اپیدوت از دگرسانی فلدسپارها و کانی‌های فرومنیزین تشکیل شده است و علاوه بر آن، رگچه‌هایی از کلسیت و اپیدوت در سنگ ایجاد شده‌اند. کلریتی شدن کانی‌های فرومنیزین پدیده‌ی غالب در این زون است (شکل ۲ ت).

در گستره‌ی کیکال، دگرسانی پتاسی برون‌زاد سطحی بسیار محدودی داشته و فقط در شمال روستای کیکال و در دیواره‌ی دره‌ی شرقی گنبد قلعه داغی (دره‌ی جیجرچای) رخنمون دارد که بر واحد کوارتزومونزونیته منطبق می‌باشد. بررسی مغزه‌های حفاری نشانگر حضور و تداوم زیر سطحی این زون در عمق است. کانی‌های مشاهده شده در این زون دگرسانی شامل کوارتز، بیوتیت ثانویه، ارتوز ثانویه، سریسیت و کانی‌های کدر همراه با کانی‌های اولیه سنگ مادر (مانند پلاژیوکلاز، کوارتز، ارتوز و بیوتیت اولیه و آمفیبول) هستند. دگرسانی‌های فلیک و آرژلیک نیز در اطراف این دگرسانی قرار دارند. در مرز زون‌های پتاسی و فلیک، جانشینی بخشی سریسیت به جای بیوتیت - های اولیه و ثانویه سنگ مشاهده می‌شود که به‌عنوان دگرسانی حدواسط فلیک - پتاسی در نظر گرفته شده است.

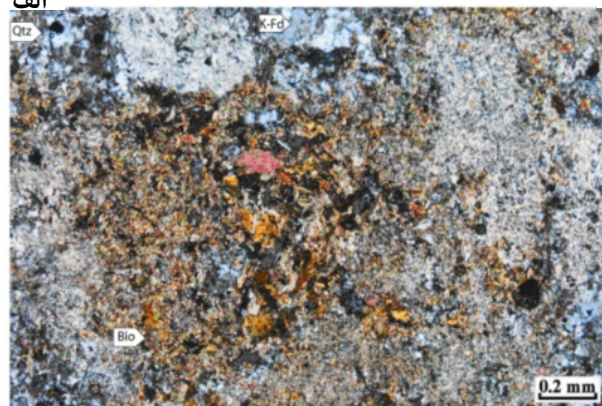
دگرسانی فلیک خصوصاً در دیواره دره‌های منطقه رخنمون چشمگیری دارد و حاوی رگچه‌های داربستی کوارتز -

شوند که جانشین فلدسپارها شده‌اند. دیگر دگرسانی‌های دما بالا در مرکز هاله‌ی دگرسانی آرژلیک قرار دارند. نتایج آنالیز کانی‌شناختی نمونه‌های برداشته شده از این زون نمایانگر حضور کانی‌های کائولینیت، مونت موریلونیت، مسکویت-ایلیت، کلریت و کوارتزند. در آنالیز کانی‌شناختی برخی نمونه‌های برگرفته از این زون، کانی پیروفلیت در همراهی با کانی‌های رسی دیگر شناسایی شده که می‌تواند به‌عنوان دگرسانی آرژلیک پیشرفته در نظر گرفته شود. این نوع دگرسانی در شرایط pH خیلی پایین (کمتر از ۳)، گریزندگی بالای اکسیژن و نیز به‌وسیله‌ی آب‌های سولفات‌دار حاصل از گاززدایی حجره‌ی ماگمایی به درون آب‌های زیرزمینی کم‌عمق حاصل می‌شود [۴]. در منطقه‌ی مورد بررسی نیز، آثار این نوع دگرسانی بیشتر در نزدیکی شکستگی‌ها و زون‌های خرد شده مشاهده می‌شود که به احتمال قوی، مسیر گاززدایی حجره‌ی ماگمایی عمقی بوده‌اند و لذا با ساز و کار یاد شده همخوانی دارد.

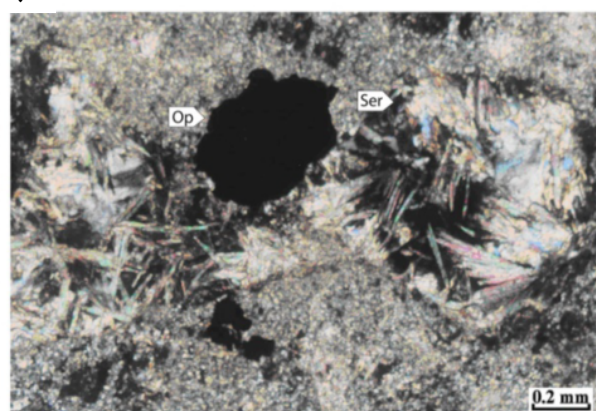
سولفید است. این دگرسانی در بخش شمال غربی گستره، گسترش بیشتری دارد. اغلب سنگ‌های این زون سرشار از پیریت بوده و در مقاطع نازک نمونه‌های وابسته به این زون، تبدیل‌شدگی به سریسیت به فراوانی مشاهده می‌شود. بررسی مقاطع نازک و تجزیه کانی‌شناختی نمونه‌های برگرفته از زون فیلیک نمایانگر حضور کانی‌های کوارتز، پیریت، مسکوویت-ایلیت، مونت‌موریلونیت و کلریت است. در مقاطع صیقلی نمونه‌های برداشت شده از این زون دگرسانی، حضور فراوان پیریت همراه با مقادیر کمتری کالکوپیریت ریزدانه قابل مشاهده است.

دگرسانی آرژلیک هم در شمال‌شرقی کیکال و هم در بخش شمال‌غربی گسترش قابل ملاحظه‌ای دارد. از نظر گسترش عمقی، این دگرسانی بیشتر در نزدیکی شکستگی‌ها و گسل‌ها و مناطق با نفوذپذیری بالا، به دلیل نیاز به شستشوی اسیدی شدیدتر مشاهده می‌شود. در اغلب مقاطع نازک نمونه‌های وابسته به این بخش، کانی‌های رسی به فراوانی دیده می‌-

الف



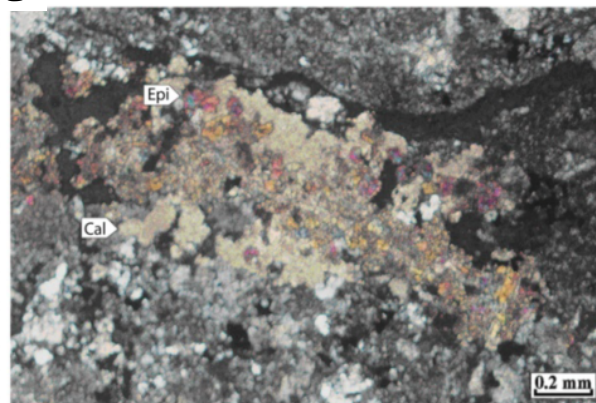
ب



پ



ت



شکل ۲ مقاطع نازک استوک کوارتز مونزونیت پورفیری با دگرسانی‌های (الف) پتاسی، (ب) فیلیک، (پ) آرژلیک و (ت) پروپلیتیک.

دگرسانی پروپیلیتی به صورت پراکنده در سطح منطقه رخنمون داشته و بیشتر در درون سنگ‌های آتشفشانی میزبان گسترش یافته است که از این میان گسترده‌ترین هاله‌ی دگرسانی در جنوب شرقی گستره قرار دارد. بررسی مقاطع نازک نمونه‌های برداشت شده از این دگرسانی نمایانگر حضور کانی‌های اپیدوت، کلسیت و کلریت و مقداری سربیسیت به عنوان کانی‌های ثانویه در سنگ است. این دگرسانی معمولاً ارتباط مکانی خوبی با زون‌های دگرسانی آرژیلیک و فیلیک نشان داده و به صورت گسترده در خارج این دو زون واقع شده است. در این زون دگرسانی، فلدسپارها بخشی به اپیدوت تبدیل شده و بخشی نیز سربیسیتی شده‌اند. تمامی آمفیبول‌ها به کلریت، کلسیت، اپیدوت، مگنتیت و گاهی پیریت دگرسان شده، در حالیکه فنوکریست‌های بیوتیت به کلریت و مگنتیت دگرسان شده‌اند. در این زون بجز پیریت، کانی سولفیدی دیگری وجود ندارد.

علاوه بر این، شاره‌های جوی نیز موجب ایجاد دگرسانی ثانویه برونزاد به صورت زون‌های شسته شده و آرژیلیک شده‌اند. زون شسته شده بیشتر روی بخش‌های سطحی زون فیلیک ایجاد شده است. از آنجا که میزان پیریت و کانی‌های آلومینوسیلیکاتی در زون فیلیک بالا است، در اثر هوازدگی آن‌ها آب‌های اسیدی ایجاد شده که باعث انحلال عناصر متحرک سنگ میزبان و ایجاد کانی‌های رسی، اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن با خاستگاه برونزاد در افق‌های سطحی شده است که شرح آن در بخش کان‌زایی گذشت.

رخنمون دگرسانی آرژیلیک برونزاد در بخش غربی گستره گستردگی زیادی داشته و خصوصاً در جنوب و جنوب غربی کوه قلعه‌داغی برونزاد دارد. وجه تمایز آن از دگرسانی آرژیلیک درون‌زاد، همراهی کانی‌های اکسیدی - هیدروکسیدی آهن (مانند گوتیت) در همراهی با کانی‌های رسی دیگر نظیر کائولینیت و اسمکتیت‌ها و سیلیسی شدگی کمتر است.

ژئوشیمی عناصر کمیاب

در این بخش رفتار عناصر نادر خاکی (REE) در هر یک از زون‌های دگرسان مورد بررسی قرار خواهد گرفت. در گذشته عناصر REE طی دگرسانی، بی‌تحرك در نظر گرفته می‌شدند [۵]. اما بررسی‌های بعدی در خصوص تمرکز REE ها در شاره‌های گرمایی [۶-۱۰] و زون‌های دگرسان [۱۱، ۱۲] نشان

دادند که در شرایط خاص، این عناصر پویا می‌شوند، به طوریکه معمولاً در شرایط pH پایین، نسبت سنگ/آب بالا و فراوانی همبافت‌های یونی F^- ، CO_3^{2-} ، SO_4^{2-} ، PO_4^{3-} و Cl^- به حرکت در می‌آیند [۱۳]. در شرایط اسیدی REE ها معمولاً بیشتر با Cl^- و SO_4^{2-} تشکیل همبافت داده و حمل می‌شوند [۱۴، ۱۵]. جدایی LREE ها از HREE ها نیز به کانی‌شناسی سنگ مادر بستگی دارد، به طوریکه از کانی‌هایی مانند آپاتیت و فسفات‌ها آزاد شده ولی در کانی‌های مقاوم مانند زیرکن حفظ می‌شوند. Eu و Ce نیز رفتار ژئوشیمیایی متفاوتی نسبت به REE های دیگر داشته و در شرایط احیایی به صورت Eu^{2+} و Ce^{3+} وجود داشته و در شرایط اکسیدی به صورت Eu^{3+} و Ce^{4+} در می‌آیند که در این حالت، پتانسیل یونی بیشتر و تحرک کمتری دارند. لذا عناصر REE در اثر برخی فرایندها می‌توانند از یکدیگر جدا شوند [۱۶، ۱۷].

به منظور بررسی ژئوشیمی و تغییرات عناصر کمیاب در نمونه‌های مورد بررسی و ارزیابی رفتار آنها در زون‌های دگرسان مختلف، تعداد ۹ نمونه از زون‌های دگرسان پتاسی، فیلیک، آرژیلیک، پروپیلیتی و شسته شده‌ی استوک کوارتز مونزونیتی پورفیری و یک نمونه با کمترین میزان دگرسانی از این استوک انتخاب و آنالیز ICP-MS شدند (جدول ۱). مقادیر عناصر کمیاب به دست آمده از این آنالیزها نسبت به کندریت بهنجار شده [۱۸] و بر اساس آنها، نسبت‌های (Eu/Eu^*) و (Ce/Ce^*) برای بررسی رفتار این دو عنصر در زون‌های مختلف دگرسانی، با استفاده از فرمول‌های زیر محاسبه و نتایج در جدول ۲ لیست شده‌اند.

$$Eu/Eu^* = Eu_n / [((Sm)_n \times (Gd)_n)^{1/2}]$$

$$Ce/Ce^* = Ce_n / [((La)_n \times (Pr)_n)^{1/2}]$$

آستانه‌ی نسبت (Eu/Eu^*) برای نمونه تقریباً سالم و نمونه‌های دگرسان اندکی کوچکتر از ۱ است که نشانگر ناهنجاری منفی ضعیف است [۱۹]. این مسئله می‌تواند بیانگر فعالیت کم اکسیژن در زمان تبلور، یا فرایند جدایشی پلاژیوکلازهای کلسیک و یا عدم وجود آنها در مواد خاستگاه ماگمای مادر باشد چون به علت تشابه شعاع یونی Eu^{2+} با Ca^{2+} ، Eu می‌تواند به جای Ca، وارد ساختار پلاژیوکلازها شود [۱۹]. این چنین بهنجاری منفی Eu از توده‌های شدیداً دگرسان دیگر همراه با کانسارهای مس پورفیری نیز گزارش شده است [۲۰، ۲۱].

جدول ۱ نتایج آنالیز نمونه‌های استوک پورفیری منطقه‌ی کیکال به روش ICP-MS. KPK: زون پتاسی، KPS: زون فلیک، KPA: زون آرژلیک، KPP: زون پروپیلیتیک، KPL: زون شسته شده و Fresh: نمونه تقریباً سالم استوک پورفیری.

Sample		KPK1	KPK2	KPK3	KPS1	KPS2	KPS3	KPA1	KPP1	KPL1	Fresh
SiO ₂	%	۶۵/۹	۶۵/۶	۶۲/۳	۶۶/۹	۶۶/۵	۶۳/۵	۴۲/۵	۷۱/۸	۷۰/۲	۶۱/۸
Al ₂ O ₃	%	۱۵/۲۵	۱۲/۳	۱۲/۹۵	۱۴/۷۵	۱۴/۸	۱۴/۷	۲۲/۸	۱۵/۷۵	۱۶/۵	۱۵/۶۵
CaO	%	۰/۶۸	۰/۲۹	۰/۹۳	۰/۴۴	۲/۵۷	۰/۴۶	۲/۲۳	۰/۱۲	۰/۰۵	۱/۹۸
Fe ₂ O ₃	%	۳/۶	۶/۸۲	۸/۴۸	۶/۳۷	۵/۳۸	۶/۸۷	۱۰/۶۵	۳/۳۳	۶/۸۷	۴/۸۷
MgO	%	۳/۳۱	۲/۲۹	۲/۰۵	۰/۹۷	۰/۲۳	۲/۰۸	۴/۵۹	۰/۹۵	۰/۶۲	۲/۶۵
Na ₂ O	%	۴/۴۸	۳/۳۲	۳/۹۲	۰/۰۷	۰/۱۳	۲/۳۳	۰/۷۹	۰/۱۴	۰/۲۷	۵/۲۱
K ₂ O	%	۳/۶۶	۴/۴۸	۲/۸۲	۴/۵۵	۴/۱۱	۳	۵/۶۳	۱/۲۵	۵/۰۸	۳/۵۹
Cr ₂ O ₃	%	۰/۷۴	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۱	۰/۰۳	۰/۰۲	۰/۰۲
TiO ₂	%	۰/۶۶	۰/۵۲	۰/۵۹	۰/۶۶	۰/۵۷	۰/۷	۱/۰۴	۰/۶۸	۰/۶۵	۰/۶۲
MnO	%	۰/۳۷	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۳	۰/۰۵	۰/۰۳	۰/۲۱	۰/۰۸	۰/۰۱	۰/۰۹
P ₂ O ₅	%	۰/۲۲	۰/۱۹	۰/۲۴	۰/۱۷	۰/۱۶	۰/۲۷	۰/۳۱	۰/۰۸	۰/۱۱	۰/۱۶
SrO	%	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۳	<۰/۰۱	<۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۶	<۰/۰۱	۰/۰۵
BaO	%	۰/۱۷	۰/۲	۰/۰۸	۰/۰۸	۰/۰۶	۰/۱	۰/۳۲	۰/۰۸	۰/۱۳	۰/۱۶
LOI	%	۱/۵۸	۳/۵۸	۵/۵۵	۵/۳۹	۴/۴۶	۵/۴۴	۹/۱۹	۴/۱۸	۲/۹۷	۱/۸۹
Total	%	۱۰۰/۵	۹۹/۷	۱۰۰	۱۰۰/۵	۹۹	۹۹/۴	۱۰۰/۵	۹۸/۲	۹۹/۹	۹۹
Ba	ppm	۱۴۴۵	۱۷۰۵	۶۶۵	۷۱۰	۴۷۳	۸۷۶	۲۷۲۰	۶۵۲	۱۱۴۰	۱۳۷۵
Ag	ppm	<۱	<۱	<۱	<۱	<۱	<۱	<۱	<۱	<۱	<۱
Co	ppm	۳۵/۵	۲۵/۱	۲۵/۹	۱۷/۸	۱۶/۵	۱۸/۸	۵۰/۸	۹/۸	۱/۶	۱۴/۱
Cr	ppm	۵۰۴۰	۱۷۰	۱۶۰	۷۰	۱۱۰	۱۲۰	۹۰	۲۲۰	۱۲۰	۱۲۰
Cs	ppm	۱/۸۸	۱/۵۳	۱/۷	۱۴/۱۵	۴/۱	۱/۲۹	۲۰/۹	۴/۶	۱/۵۴	۰/۶۲
Cu	ppm	۱۵۷۰	۹۲۷	۹۶۶	۲۳	۸	۹	۱۳	۷	۱۹	۱۶۳
Ga	ppm	۱۸/۶	۱۲/۸	۱۶/۷	۱۸/۵	۱۴/۹	۱۶/۸	۲۲/۳	۱۸/۴	۱۷/۵	۱۶/۸
Hf	ppm	۴	۳	۳/۸	۳/۸	۴	۵/۳	۳/۵	۱۱/۳	۴/۲	۵/۶
Mo	ppm	۱۳۴	۱۶۰	۹۲	۶	۳	۸	۲۶	۵	۱۱	۶
Nb	ppm	۱۴/۶	۱۰/۶	۱۳/۲	۵/۷	۱۴/۴	۱۴/۹	۵/۸	۱۰	۷	۶/۷
Ni	ppm	۶۲	۳۳	۴۳	۱۱	۴۶	۳۶	۲۴	۱۴	۷	۱۷
Pb	ppm	۱۳	۱۸	۲۸	۱۱	۷	۷	۴۰	۱۴	۶	۲۵
Rb	ppm	۱۰/۱	۹/۳	۷۳/۵	۱۵/۴	۹۷/۴	۸/۹	۱۸۰	۳۷	۱۵۱/۵	۸۱/۶
Sn	ppm	۳	۲	۳	۴	۱	۲	۱	۱	۵	۳
Sr	ppm	۲۲۸	۱۹۰/۵	۲۵۳	۳۶۷	۴۷/۱	۱۱۷	۲۱۶	۵۳۰	۵۱/۶	۴۶۳
Ta	ppm	۰/۹	۰/۶	۰/۸	۰/۴	۰/۹	۰/۹	۰/۳	۰/۸	۰/۵	۰/۵
Th	ppm	۱۳/۷۵	۸/۶۸	۷/۹۴	۵/۳۹	۱۵/۱۵	۱۵/۳۵	۴/۰۲	۱۰/۴	۴/۷۲	۵/۶۵
Tl	ppm	۰/۸	۰/۶	<۰/۵	۰/۹	۰/۵	۰/۶	۱	<۰/۵	۰/۹	<۰/۵
U	ppm	۴/۱۵	۲/۴۱	۳/۱۹	۲/۳۲	۶/۰۱	۴/۹	۲/۳۵	۲/۸۲	۲/۴	۱/۵۷
V	ppm	۱۰	۱۰/۴	۱۱/۸	۱۵۰	۱۱۰	۸/۹	۲۶۲	۵۲	۱۶۲	۱۴۰
W	ppm	۹	۹	۹	۴	۸	۱۱	۸	۱۱	۱۲	۶
Y	ppm	۱۶/۷	۱۰	۱۱/۲	۲۰/۵	۱۵/۳	۱۳/۴	۲۸/۳	۲۵/۸	۹/۷	۲۱
Zn	ppm	۶۲	۴۴	۳۷	۳۵۱	۲۲	۴۰	۲۶۷	۹۲۷	۲۱	۸۲
Zr	ppm	۱۴۶	۱۱۴	۱۴۴	۱۴۳	۱۴۹	۲۱۰	۱۳۹	۴۶۳	۱۶۸	۲۲۲
La	ppm	۳۹/۶	۲۲/۵	۲۹/۹	۱۶/۷	۴۳/۹	۴۰	۲۴/۶	۵۲/۹	۱۲/۱	۲۹/۸
Ce	ppm	۷۱/۶	۳۸/۱	۷۶/۵	۳۲/۱	۹۰/۱	۱۰/۹	۶۱	۳۲۶	۱۹/۱	۱۱/۸
Pr	ppm	۷/۶۶	۴/۰۸	۷/۸۴	۳/۷۳	۹/۱۶	۱۰/۸۵	۶/۸۳	۳/۱۶	۲/۰۶	۱۱/۷۵
Nd	ppm	۲۶/۶	۱۴/۵	۲۱/۳	۱۴/۵	۲۷/۹	۲۷/۹	۲۳/۳	۴۶/۲	۷	۲۵/۶
Sm	ppm	۴/۵۱	۲/۴۹	۳/۳۲	۲/۹۱	۴/۱۷	۳/۶۹	۴/۸۴	۳/۴۲	۱/۲۷	۳/۷۸
Eu	ppm	۱/۳۵	۰/۷۷	۱/۰۵	۰/۹۲	۱/۰۱	۱/۳۷	۱/۳۸	۱/۳۳	۰/۴۱	۱/۱۴
Gd	ppm	۴/۷۴	۲/۶۶	۳/۶۲	۳/۵۴	۴/۵۱	۴/۵۸	۵/۷۳	۷/۹۴	۱/۳۹	۵/۱۱
Tb	ppm	۰/۵۸	۰/۳۴	۰/۴	۰/۵۴	۰/۵۱	۰/۴۶	۰/۸۴	۰/۵۹	۰/۲	۰/۶
Dy	ppm	۳/۲۲	۱/۹۱	۲/۱۲	۳/۵۲	۲/۵۶	۲/۲۸	۴/۸۷	۳/۰۷	۱/۴۱	۳/۴۱
Ho	ppm	۰/۶۲	۰/۳۷	۰/۴۱	۰/۷۳	۰/۵۱	۰/۴۴	۱/۰۱	۰/۶۲	۰/۳۴	۰/۷
Er	ppm	۱/۹	۱/۱۷	۱/۱۴	۲/۳۶	۱/۵۴	۱/۳۸	۲/۹۱	۲/۱۷	۱/۳۳	۲/۲۲
Tm	ppm	۰/۲۷	۰/۱۷	۰/۱۶	۰/۳۴	۰/۲۱	۰/۱۸	۰/۴۳	۰/۳۷	۰/۲۲	۰/۳۴
Yb	ppm	۱/۷۲	۱/۰۸	۰/۹۸	۲/۳۲	۱/۳۹	۱/۱۶	۲/۷	۲/۵۱	۱/۸	۲/۳۴
Lu	ppm	۰/۲۹	۰/۱۸	۰/۱۵	۰/۳۷	۰/۲۱	۰/۱۷	۰/۴۱	۰/۴۱	۰/۳۱	۰/۳۶

جدول ۲ مقادیر متوسط نسبت‌های (Eu/Eu^*) ، (Ce/Ce^*) ، $(La/Yb)_n$ ، $(La/Sm)_n$ و $(Gd/Yb)_n$ محاسبه شده برای زون‌های مختلف دگرسان، بهنجار شده نسبت به کندریت [۱۸].

	Eu/Eu^*	Ce/Ce^*	$(La/Yb)_n$	$(La/Sm)_n$	$(Gd/Yb)_n$
Argillic Zone	۰٫۸	۱٫۱۴	۶٫۱۹	۳٫۱۷	۱٫۷۲
Potassic Zone	۰٫۹	۱٫۰۵	۱۶٫۸۳	۵٫۵۸	۲٫۴
Propylitic Zone	۰٫۷۷	۱٫۹۳	۱۴٫۳۲	۹٫۶۶	۲٫۵۶
Phyllic Zone	۰٫۸۷	۱٫۱۱	۱۶٫۵۹	۵٫۶۴	۲٫۳۵
Leached Zone	۰٫۹۴	۰٫۹۲	۴٫۵۷	۵٫۹۵	۰٫۶۲
Nearly Fresh sample	۰٫۷۹	۱٫۵۲	۸٫۶۵	۴٫۹۲	۱٫۷۷

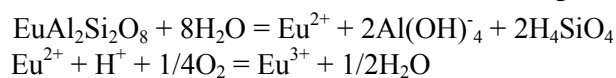
دگرسانی آرژیلیک، که عاملی برای حمل عناصر REE هستند، و نیز حضور کانی‌های رسی که می‌توانند عناصر REE را از طریق جذب سطحی در خود جای دهند، قابل توجه است [۲۷]. این روند در شکل ۴ پ نیز قابل مشاهده است.

مقدار نسبت (Eu/Eu^*) تنها در زون پروپیلیتیک اندکی کمتر از نمونه‌ی تقریباً سالم است، که نشانگر این است که طی دگرسانی پلاژیوکلازها و تشکیل آلبیت، مقداری از Eu که به جای Ca در ساختار پلاژیوکلازهای نسبتاً کلسیک اولیه جایگزین شده بود، به صورت Eu^{2+} آزاد شده و به وسیله‌ی گرمایی‌ها از محیط خارج شده است. از طرف دیگر چون در این زون فراوانی سولفیدهای گرمایی و نیز مقدار کانی‌های رسی بسیار جزئی است لذا Eu آزاد شده امکان تمرکز و باقی ماندن در این زون را نداشته است [۲۷].

نسبت (Ce/Ce^*) برای نمونه سالم و بیشتر نمونه‌های دگرسان (به استثنای زون شسته شده) بزرگتر از ۱ است (شکل ۳ ب) که حاکی از فعالیت نسبتاً بالای اکسیژن در زمان تبلور ماگمای مادر استوک پورفیری است [۱۹]. لذا بر این اساس، ناهنجاری نسبتاً منفی Eu نیز می‌تواند بیشتر حاصل تبلور جدایشی پلاژیوکلازهای کلسیک و یا عدم وجود آنها در مواد خاستگاه ماگمای مادر باشد.

در زون‌های پتاسی، فلیک و آرژیلیک نیز مقدار این نسبت کمتر از نمونه‌ی سالم است و حاکی از آن است که مقداری از Ce آزاد شده، به صورت Ce^{3+} با گرمایی‌ها از محیط خارج شده است. دلیل آن این است که پایداری همبافت‌های حمل کننده‌ی عناصر REE با افزایش دما افزایش می‌یابد [۱۴، ۲۸].

بر اساس نمودارهای ستونی (شکل ۳ الف)، مقدار نسبت (Eu/Eu^*) در نمونه‌های دگرسان، به استثنای زون پروپیلیتیک، بالاتر از نمونه تقریباً سالم است. بیشترین مقدار این نسبت در زون شسته شده است که نشانگر آن است که Eu آزاد شده از ساختار فلدسپارها در این زون، در شرایط اکسیدی و دما و فشار پایین، به صورت Eu^{3+} اکسیده و نامتحرک شده و در محیط باقی مانده است [۲۲]. این واکنش به صورت زیر قابل نمایش است [۲۲]:



بررسی‌های انجام گرفته توسط [۲۳-۲۵] در خصوص این مسئله که چه کسری از کل غلظت یک عنصر در یک نمونه سالم، به سهولت می‌تواند وارد یک شاره شود، نشان داده که این کسر، از عناصر LREE به سمت عناصر HREE کاهش می‌یابد و علاوه بر این، کسر کوچکتری از Eu در مقایسه با Sm و GD به سهولت به وسیله‌ی شاره‌ها قابل دسترس است. بر این اساس در زون‌های گرمایی دگرسان مورد بررسی، نسبت (Eu/Eu^*) اندکی بزرگتر از نمونه‌ی سالم است. همچنین به اعتقاد [۲۶] Eu می‌تواند طی فرایندهای گرمایی با اکسیدها و سولفیدهای گرمایی متمرکز یا همزمان با آنها ته‌نشین شود. با توجه به حضور سولفیدهای گرمایی، خصوصاً پیریت در زون‌های پتاسی و فلیک، بالا بودن نسبت (Eu/Eu^*) قابل توجه است. این نسبت در زون آرژیلیک تقریباً همانند نمونه‌ی تقریباً سالم است که حاکی از عدم تحرک این عنصر طی دگرسانی، علیرغم تخریب فلدسپارهاست. این مسئله با توجه به فعالیت پایین یون‌های همبافت کننده‌ی سولفاتی در شاره‌های تولید کننده‌ی

به منظور بررسی رفتار عناصر نادر خاکی در هر یک از زون‌های دگرسان، نمودارهای عنکبوتی برای هر زون، که نسبت به کندریت بهنجار شده‌اند، رسم شد (شکل ۴) [۲۹]. جز در زون شسته شده، الگوی کلی این نمودارها شیب منفی مشخص از عناصر LREE به سمت عناصر HREE نشان می‌دهد که به سمت HREE شیب کمتر و مسطح می‌شود. این الگو همراه با بهنجاری نسبتاً منفی Eu ($Eu/Eu^* = 0.7-1.0$)، می‌تواند حاصل تبلور قبلی و جدایش پلاژیوکلاز کلسیک و نیز نسبت بالای گریزندگی CO_2/H_2O باشد. البته شدت این بهنجاری منفی چندان زیاد نیست.

در نمودار عنکبوتی وابسته به زون پتاسی و فلیک، روند تغییرات عناصر تقریباً از روند منحنی نمونه‌ی سالم پیروی می‌کند و تهی‌شدگی عناصر REE (خصوصاً LREE) قابل مشاهده است (شکل ۴ الف-ب) که به علت حضور همبافت‌های سولفاتی و حاکم بودن شرایط اسیدی بوده و نیز میزان تهی‌شدگی نسبتاً بالا در این دو زون می‌تواند حاکی از نسبت‌های سنگ/آب نسبتاً بالا باشد [۲۷]. در نمودار عنکبوتی وابسته به زون آرژیلیک (شکل ۴ پ)، تهی‌شدگی این عناصر بسیار جزئی است و شیب منفی ملایم از عناصر LREE به سمت HREE دیده می‌شود، به طوریکه عناصر HREE در مقایسه با نمونه تقریباً سالم غنی‌شدگی نشان می‌دهند. به اعتقاد [۳۰] جدایش و تهی‌شدگی عناصر REE بیشتر به وسیله‌ی همبافت‌های سولفاتی و در pH پایین رخ می‌دهد. [۳۱] نیز معتقد است که تهی‌شدگی مهم عناصر HREE در pH‌های اسیدی بالای ۵٫۱ رخ می‌دهد. بنابراین عدم تهی‌شدگی عناصر HREE در این زون می‌تواند نشانگر pH اسیدی کمتر از ۵٫۱ باشد. تهی‌شدگی ناچیز عناصر LREE و عدم تهی‌شدگی عناصر HREE همچنین با توجه به فعالیت پایین یون‌های همبافت کننده سولفاتی در شارهای تولید کننده‌ی دگرسانی آرژیلیک، که عاملی برای حمل عناصر REE هستند [۲۷] و نیز حضور کانی‌های رسی که می‌توانند عناصر REE، خصوصاً HREE را از طریق جذب سطحی در خود جای دهند [۳۲] قابل توجیه است.

در نمودار عنکبوتی مربوط به زون پروپیلیتیک (شکل ۴ ت) نیز روند منحنی مشابه روند منحنی نمونه‌ی سالم بوده و عناصر HREE فاقد تهی‌شدگی هستند اما در مورد عناصر LREE غنی‌شدگی مشاهده می‌شود. عامل جابه جایی و تهی-

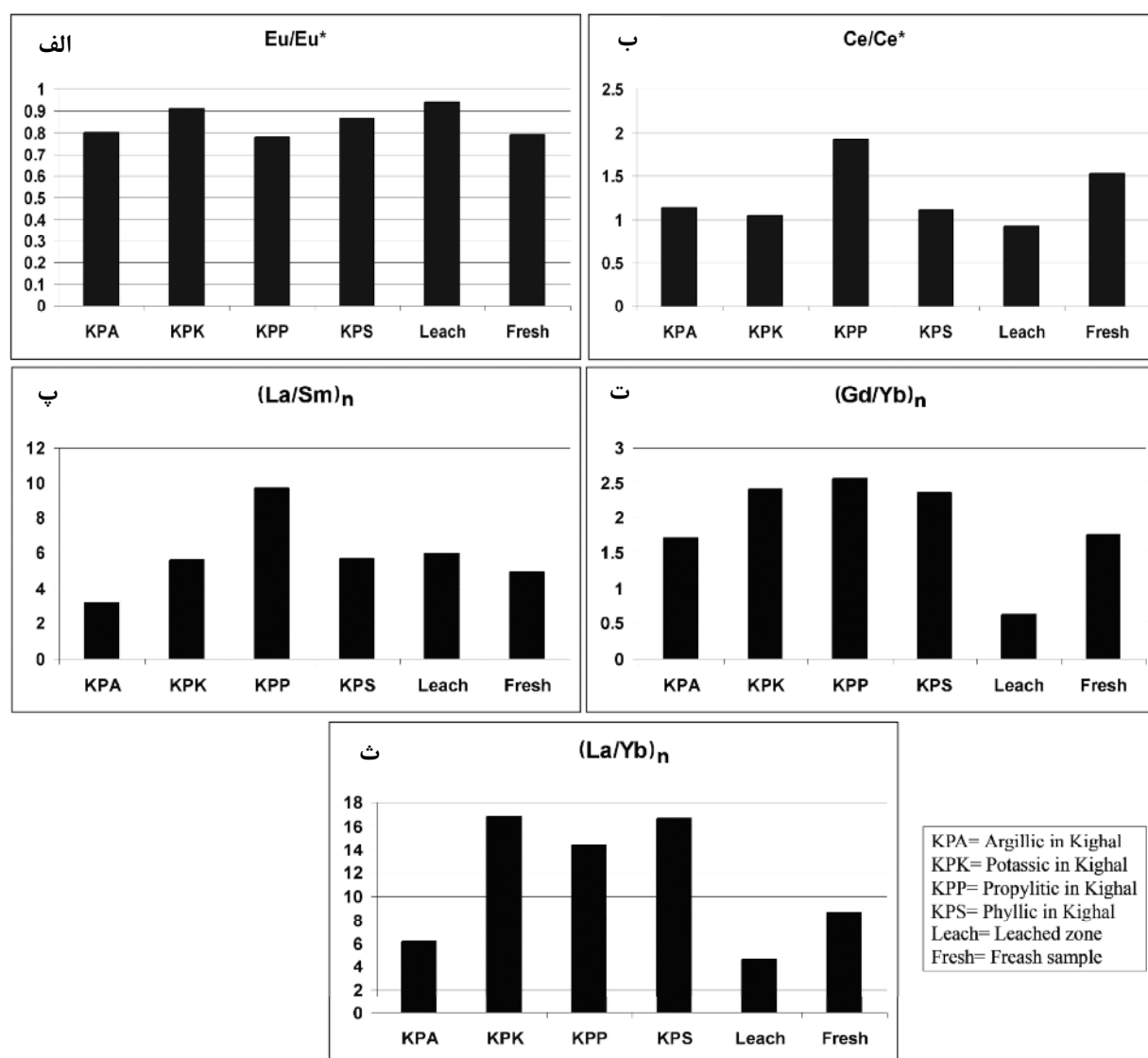
و لذا میزان تهی‌شدگی این عنصر در زون پتاسی از همه بیشتر بوده و به سمت زون پروپیلیتیک با توجه به پایین آمدن دمای شارهای دگرسان کننده، نه تنها Ce از این زون خارج نمی‌شود بلکه به دلیل ناپایدار شدن همبافت‌های حمل کننده‌ی آن (نظیر همبافت‌های سولفاتی و کلریدی)، Ce حمل شده از زون‌های دیگر نیز در این زون ته‌نشین می‌شود. این مسئله در شکل ۴ ت نیز قابل مشاهده است. از آنجا که زون شسته شده‌ی برون‌زاد در منطقه‌ی مورد بررسی بر روی زون فلیک تحمیل شده، لذا مقدار این نسبت در این زون مشابه با زون فلیک بوده و به صورت استثنایی، پایین‌تر از نمونه‌ی تقریباً سالم است.

همچنین به منظور بررسی جدایی عناصر نادر خاکی سبک و سنگین، از نمودار ستونی نسبت‌های $(La/Sm)_n$ ، $(Gd/Yb)_n$ و $(La/Yb)_n$ که نسبت به کندریت [۱۸] بهنجار شده‌اند (جدول ۲) استفاده شده است (شکل ۳ پ-ث). نسبت $(La/Sm)_n$ در زون‌های پتاسی، فلیک و شسته شده تقریباً یکنواخت و بالاتر از نمونه تقریباً سالم است و حاکی از تهی‌شدگی بیشتر عناصر MREE نسبت به LREE است. در زون پروپیلیتیک این نسبت از نمونه‌های دیگر بیشتر است (شکل ۳ پ) که با توجه به شکل ۴ ت، به دلیل غنی‌شدگی عناصر LREE است، در حالیکه در زون آرژیلیک این نسبت کمتر از زون‌های دیگر بوده و لذا تهی‌شدگی عناصر LREE بیشتر از MREE است. نسبت $(Gd/Yb)_n$ در زون‌های پروپیلیتیک، پتاسی و فلیک از نمونه‌ی سالم و نمونه‌های دیگر بیشتر بوده، و در زون شسته شده کمتر از نمونه‌ی تقریباً سالم است (شکل ۳ ت). لذا تهی‌شدگی عناصر HREE نسبت به عناصر MREE در زون شسته شده از زون‌های دیگر کمتر و در زون‌های پتاسی، فلیک و پروپیلیتیک جدایش این دو گروه عناصر از یکدیگر بیشتر است. نسبت $(La/Yb)_n$ در زون‌های پتاسی و فلیک و تا حدودی پروپیلیتیک به مراتب بیشتر از زون‌های آرژیلیک و شسته شده بوده و تقریباً دو برابر مقدار نمونه‌ی تقریباً سالم است (شکل ۳ ث). بر این اساس تهی‌شدگی عناصر HREE در مقایسه با عناصر LREE در زون‌های پتاسی و فلیک به مراتب شدیدتر از زون‌های آرژیلیک و شسته شده بوده و بیشتر از نمونه‌ی سالم است. در زون پروپیلیتیک نیز غنی‌شدگی عناصر LREE موجب افزایش این نسبت شده است.

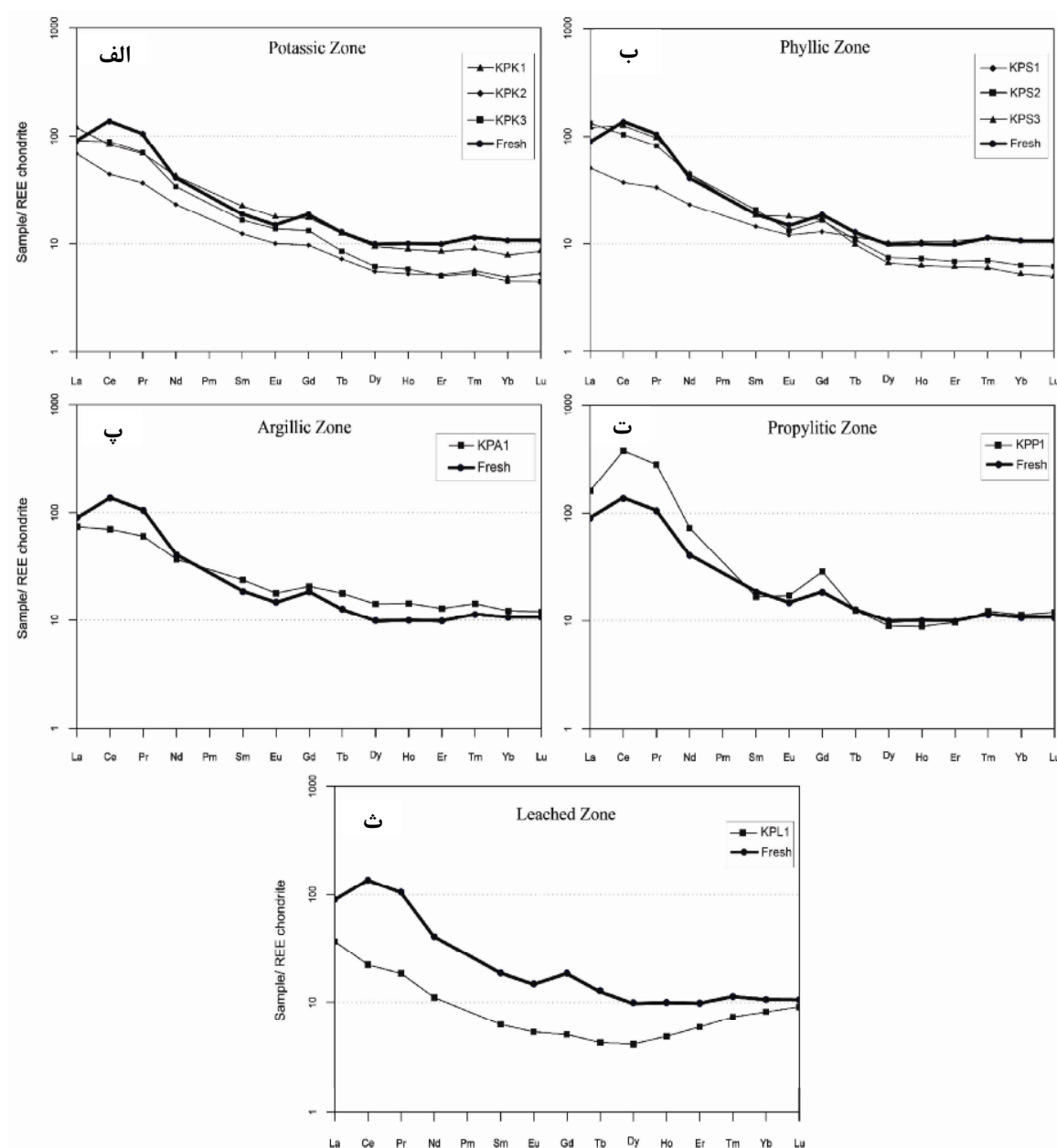
MREE مشاهده می‌شود، ولی شیب از MREE به سمت HREE مثبت شده و سیر صعودی ملایم پیدا می‌کند. بر این اساس تهی‌شدگی عناصر LREE و MREE بیشتر از عناصر HREE بوده و شدیدتر از زون‌های دگرسان دیگر است (شکل ۴). این مسئله حاکی از شکسته شدن کانی‌های اولیه‌ی در بردارنده‌ی آنها در سنگ اصلی است که اساساً در pH پایین ناشی از انحلال سولفیدهای موجود در توده‌ی نفوذی رخ داده و موجب خارج شدن این عناصر به وسیله‌ی شارهای دگرسان کننده می‌شود و از طرفی، به دلیل فقدان کانی‌های ثانویه‌ای که بتوانند این عناصر را در ساختارشان جای‌دهند، تشدید می‌شود.

شدگی عناصر REE در این زون معمولاً پویا شدن آنها در حضور آبگون‌های غنی از CO_2 است [۳۳] در حالیکه فراوانی جزئی رگچه‌های کلسیت در زون پروپیلیتیک منطقه‌ی کیکال نشانگر حضور کم این آبگون‌ها و عدم تهی‌شدگی است. از طرف دیگر با توجه به پایین آمدن دمای گرمایی‌ها در این زون و ناپایدار شدن همبافت‌های حمل‌کننده‌ی این عناصر [۱۴، ۲۸]، احتمالاً LREE‌های حمل شده از زون‌های دیگر در این زون ته‌نشین شده‌اند.

در نهایت، در زون شسته شده در کنار تهی‌شدگی کلی، نخست شیب منفی مشخص از عناصر LREE به سمت



شکل ۳ نمودارهای ستونی مقادیر متوسط (Eu/Eu^*) ، (Ce/Ce^*) ، $(\text{La/Yb})_n$ ، $(\text{La/Sm})_n$ و $(\text{Gd/Yb})_n$ برای زون‌های مختلف دگرسان، بهنجار شده نسبت به کندریت [۱۸].



شکل ۴ نمودارهای عنکبوتی عناصر نادر خاکی بهنجار شده نسبت به کندریت [۲۹] برای زون‌های دگرسان (الف) پتاسی، (ب) فلیک، (پ) آرژیلیک، (ت) پروپیلیتی و (ث) شسته شده استوک کوارتز مونزونیت پورفیری. منحنی پر رنگ معرف نمونه‌ی تقریباً سالم است.

برداشت

۱- در گستره‌ی کیقوال، نفوذ توده‌ی نیمه آتشفشانی و متعاقباً رخداد شکستگی‌های هیدرولیکی همراه با خردشدگی شدید منطقه، که هجوم دایک‌های تاخیری متعدد شاهی بر آن است، باعث تسهیل گردش گرمایی‌ها و گسترش زون‌های دگرسان پتاسی، فلیک، آرژیلیک، آرژیلیک پیشرفته و پروپیلیتی شده است. کانی‌زایی در این منطقه به دو صورت

درون‌زاد و برون‌زاد رخ داده که کانی‌های سولفیدی زون درون-زاد شامل پیریت، کالکوپیریت، مولیبدنیت، اسفالریت و گالن بوده و در زون برون‌زاد نیز کانی‌های کوولیت، بورنیت، ملاکیت و اکسیدها - هیدروکسیدهای آهن تشکیل شده‌اند.
۲- نسبت (Eu/Eu^*) در نمونه‌ی تقریباً سالم و نمونه‌های دگرسان شده‌ی دیگر کوچکتر از ۱ است در حالیکه نسبت (Ce/Ce^*) برای نمونه سالم و نمونه‌های دگرسان (به استثنای

زون شسته شده) بزرگتر از ۱ است. این مسئله می‌تواند حاکی از فعالیت نسبتاً بالای اکسیژن در زمان تبلور ماگمای مادر استوک پورفیری و تبلور جدایشی پلاژیوکلازهای کلسیک و یا عدم وجود آنها در مواد خاستگاه ماگمای مادر باشد.

۳- بالا بودن نسبت (Eu/Eu^*) در زون شسته شده به علت آزاد شدن این عنصر از ساختار پلاژیوکلازها و عدم تحرک آن در شرایط اکسیدی، و در زون‌های پتاسی و فلیک، به علت جذب و ته‌نشینی از سوی اکسیدها و سولفیدهای گرمابی است. این نسبت در زون آرژلیک مشابه نمونه‌ی تقریباً سالم است که می‌تواند به علت فعالیت پایین همبافت‌های سولفاتی در شاره‌ی های تولید کننده‌ی زون دگرسان آرژلیک و نیز جذب سطحی از سوی کانی‌های رسی باشد. کاهش این نسبت در زون پروپیلیتیک می‌تواند به دلیل خارج شدن مقداری از Eu جانشین شده در داخل پلاژیوکلازها طی دگرسانی و نیز عدم فراوانی سولفیدهای گرمابی و کانی‌های رسی در این زون برای تمرکز و ابقای Eu باشد.

۴- کاهش نسبت (Ce/Ce^*) در زون‌های پتاسی، فلیک و آرژلیک، به دلیل بالا بودن دمای شاره‌های دگرسان کننده و پایداری همبافت‌های حمل کننده‌ی این عنصر بوده و بالا بودن آن در زون پروپیلیتیک احتمالاً ناشی از ناپایداری همبافت‌های حمل کننده‌ی آن در گرمابی‌ها در نتیجه‌ی دور شدن از مرکز سیستم پورفیری و کاهش دماست. از آنجا که زون شسته شده برون‌زاد روی زون دگرسان فلیک ایجاد شده، لذا مقدار این نسبت در این زون، مشابه با زون فلیک بوده و پایین‌تر از نمونه سالم است.

۵- در زون‌های پتاسی، فلیک و شسته شده، تهی‌شدگی عناصر MREE نسبت به LREE و در زون پروپیلیتیک غنی‌شدگی عناصر LREE مشاهده می‌شود در حالیکه در زون آرژلیک تهی‌شدگی عناصر LREE بیشتر است. تهی‌شدگی عناصر HREE نسبت به عناصر MREE در زون شسته شده از زون‌های دیگر کمتر بوده و در زون‌های پتاسیک، فلیک و پروپیلیتیک جدایش این دو دسته عناصر از یکدیگر بیشتر است. تهی‌شدگی عناصر HREE نسبت به عناصر LREE در زون‌های پتاسی و فلیک بمراتب شدیدتر از زون‌های آرژلیک و شسته شده است.

۶- در نمودار عنکبوتی عناصر REE وابسته به زون‌های پتاسی و فلیک، تهی‌شدگی عناصر REE رخ داده که به علت فعالیت بالای همبافت‌های سولفاتی و پایین بودن pH و نیز نسبت بالای سنگ/آب بوده است اما در زون آرژلیک، غنی‌شدگی عناصر HREE به دلیل جذب آنها توسط کانی‌های رسی و نیز فعالیت پایین همبافت‌های سولفاتی در شاره‌های ایجاد کننده‌ی دگرسانی آرژلیک است. در زون پروپیلیتیک عدم تحرک عناصر HREE و غنی‌شدگی عناصر LREE می‌تواند به دلیل عدم فراوانی محلول‌های کربناتی حمل کننده‌ی REE در این زون و نیز افت دمای گرمابی‌ها و ناپایدار شدن همبافت‌های حمل کننده‌ی این عناصر در زون شسته شده برون‌زاد، به دلیل شکسته شدن کانی‌های اولیه حامل آنها در pH پایین ناشی از انحلال سولفیدهای موجود در توده‌ی نفوذی و فقدان کانی‌های ثانویه‌ای که بتوانند این عناصر را در ساختارشان جای دهند، بوده است. تهی‌شدگی کمتر عناصر HREE می‌تواند ناشی از جذب سطحی آن‌ها توسط کانی‌های رسی مربوط به دگرسانی آرژلیک برون‌زاد باشد.

مراجع

- [۱] آقائاتی ع، "زمین شناسی ایران"، سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور، (۱۳۸۳) ۵۸۶ صفحه.
- [2] Alavi M., "Sedimentary and structural characteristics of the paleo-Tethys remnants in northeastern Iran", Geological Society of America Bulletin 103 (1991) 983-992.
- [۳] زرناز اکتشاف (مهندسین مشاور)، "گزارش مطالعات زمین شناسی و آتراسیون محدوده کیکال و بارملک در مقیاس ۱:۵۰۰"، (۱۳۸۶) ۳۵۰ صفحه.
- [4] Hedenquist J.W., Arribas A., Reynolds J.R., "Evolution of an intrusion-centered hydrothermal system: Far Southeast- Lepanto porphyry and epithermal Cu-Au deposits, Philippines", Economic Geology 93 (1998) 373-404.
- [5] Palacios C.M., Hein U.F., Dulski P., "Behaviour of rare earth elements during hydrothermal alteration at the Buena Esperanza copper-silver deposit, northern Chile", Earth and Planetary Science Letters 80 (1986) 208-216.
- [6] Lewis A.J., Palmer M.R., Sturchio N.C., Kemp A.J., "The rare earth element geochemistry of

- [16] Maynard J.B., "Geochemistry of sedimentary ore deposits", Springer (1983) 305.
- [17] Panahi A., Young G.M., Rainbird R.H., "Behavior of major and trace elements including REE during Paleoproterozoic pedogenesis and diagenetic alteration of an Archean granite near Ville Marie, Quebec, Canada", *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64 (2000) 2199–2220.
- [18] McDonough W.F., Sun S.S., "The composition of the Earth", *Chemical Geology* 120 (1995) 223–254.
- [19] Rollinson H.R., "Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation", Longman scientific and technical publication (1993) 352.
- [20] Wang Y., Chung S.L., O'Reilly S.Y., Sun S.S., Shinjo R., Chen C.H., "Geochemical Constraints for the genesis of post-collisional magmatism and the geodynamic evolution of the Northern Taiwan region", *Journal of Petrology* 45 (2004) 975–1011.
- [21] Richards J.P., Boyce A.J., Pringle M.S., "Geological evolution of the Escondida area, northern Chile: A model for spatial and temporal localization of porphyry Cu mineralization", *Economic Geology* 96 (2001) 271–305.
- [22] Sverjensky D.A., "Europium redox equilibria in aqueous solutions", *Earth and Planetary Science Letters* 67 (1984) 70–78.
- [23] Giese U., Bau M., "Trace element accessibility in mid-ocean ridge and ocean island basalt: an experimental approach", *Mineralogical Magazine* 58A (1994) 329–330.
- [24] Giese U., Bau M., Dulski P., "Trace element availability during experimental leaching of mid-ocean ridge basalt at 70°C", *Terra Nova* 5 (1993) 54.
- [25] Cotten J., Le Dez A., Bau M., Caroff M., Maury R.C., Dulski P., Fourcade S., Bohn M., Brousse R., "Origin of anomalous rare-earth element and yttrium enrichments in sub-aerially exposed basalts: Evidence from French Polynesia", *Chemical Geology* 119 (1995) 115–138.
- [26] Peter J.M., Good Fellow W.D., Doherty W., "Hydrothermal sedimentary rocks of the Heath Steel Belt, Bathurst mining camp, New Brunswick: Part 2, In: Good Fellow W.D., McCutcheon, S.R., Peter J.M. (Ed), *Massive sulfide deposits of the Bathurst mining camp, New Brunswick and acid-sulfate and acid-sulfate-chloride geothermal systems from Yellowstone National Park, Wyoming, USA*", *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61 (1997) 695–706.
- [7] Parsapoor A., Khalili M., Mackizadeh M.A., "The behaviour of trace and rare earth elements (REE) during hydrothermal alteration in the Rangan area (Central Iran)", *Journal of Asian Earth Sciences* 34 (2009) 123–134.
- [8] Takahashi Y., Tada A., Shimizu H., "Distribution of pattern of rare earth ions between water and montmorillonite and its relation to the sorbed species of the ions", *Analytical Sciences* 20 (2004) 1301–1306.
- [9] Chang-bock I., Sang-Mo K., Ho-Wan Ch., Tetsuichi T., "The geochemical behaviour of altered igneous rocks in the Tertiary Gampo Basin, Kyongsang Province, South Korea", *Geochemical journal* 36 (2002) 391–407.
- [10] Terakado Y., Fujitani T., "Behaviour of the rare earth elements and other trace elements during interactions between acidic hydrothermal solutions and silicic volcanic rocks, southwestern Japan", *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62 (1998) 1903–1917.
- [11] Alderton D.H.M., Pearce J.A., Potts P.J., "Rare earth element mobility during granite alteration: evidence from southwest England", *Earth and Planetary Science Letters* 49 (1980) 149–165.
- [12] Arribas J.A., "Epithermal high-sulfidation deposits review. In: Thompson, J.F.H., (Ed), (1995). *Magma, fluids and ore deposits*", Mineralogical association of Canada, Short course 23 (1995) 419–454.
- [13] Michard A., "Rare earth element systematics in hydrothermal fluid", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53 (1989) 745–750.
- [14] Wood S.A., "The aqueous geochemistry of the rare earth elements and yttrium: 2. Theoretical prediction of speciation in hydrothermal solutions to 350 °C at saturation water vapour pressure", *Chemical Geology* 88 (1990) 99–125.
- [15] Haas J.R., Shock E.L., Sassani D.C., "Rare earth elements in hydrothermal systems: estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures", *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (1995) 4329–4350.

fractionation of rare earth elements during supergene weathering and gossan formation and chemical modification of massive sulfide gossan", *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70 (2006) 1069-1112.

[31] Verplank P.L., Nordstrom D.K., Taylor H.E., Kimball B.A., "Rare earth element partitioning between hydrous ferric oxides and acid mine water during oxidation", *Applied Geochemistry* 19 (2004) 1339-1354.

[32] Eskenazy G.M., "Aspects of the geochemistry of rare elements in coal: an experimental approach", *International Journal of Coal Geology* 38 (1999) 285-295.

[33] Wedlandt R.F., Harison W.J., "Rare earth partitioning between immiscible carbonate and rare earth enriched rocks", *Cotri 6 Mineral. petrology* 69 (1979) 409-419.

Northern Main", *Economic Geology* 11 (2003) 391-415.

[27] Fulignati P., Gioncada A., Sbrana A., "Rare earth element behaviour in the alteration facies of the active magmatic-hydrothermal system of Volcano (Aeolian Islands, Italy)", *Journal of Volcanology and geothermal research* 88 (1999) 325-342.

[28] Haas J.R., Shock E.L., Sassani D.C., "Prediction of high-temperature stability constants for aqueous complexes of the rare earth elements", *Geological Society of America Annual Meeting in Boston, Mass. Abs.* (1993) A437.

[29] Nakamura N., "Determination of REE, Ba, Mg, Na, and K in carbonaceous and ordinary chondrites", *Geochimica et Cosmochimica Acta* 38 (1974) 757-775.

[30] Leybourne M.I., Peter J.M., Layton-Matthews D., Volsky J., Boyle D.R., "Mobility and