



سیماهای ژئوشیمیایی ذخیره کائولن کجل، شمال غرب هشتگین، استان اردبیل

علی عابدینی^{۱*}، رحیم معصومی^۲ و علی اصغر کلاگری^۲

^۱ گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه ارومیه، ارومیه

^۲ گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز

دریافت مقاله: ۱۳۹۰/۳/۲، پذیرش: ۱۳۹۰/۵/۲۳

چکیده

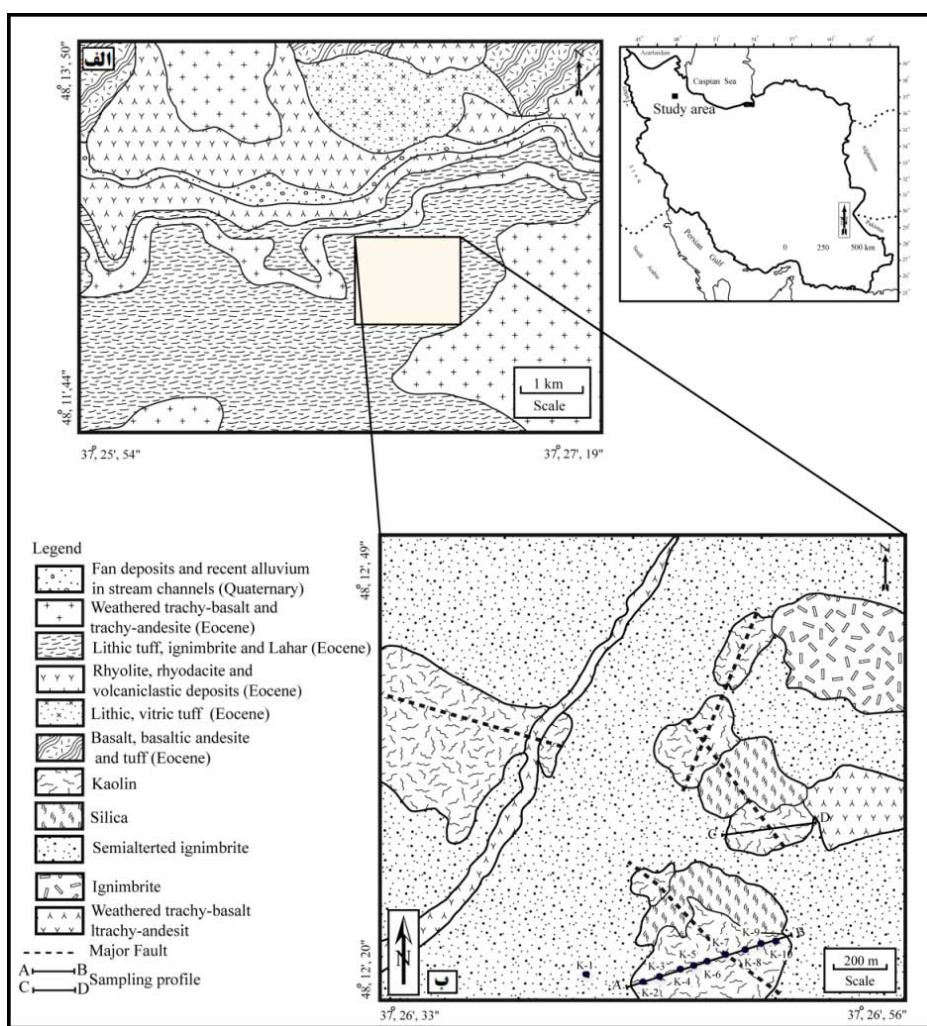
ذخیره کائولن کجل، در ۲۰ کیلومتری شمال غرب هشتگین، جنوب غرب استان اردبیل واقع گردیده است. شواهد صحرایی و بررسیهای آزمایشگاهی نشان می‌دهند که این ذخیره محصول دگرسانی ایگنمبایت‌ها، توف‌ها و تراکی‌آندزیت‌های ائوسن می‌باشد. بر اساس یافته‌های کانی‌شناسی، کانیهای سنگ‌ساز اصلی این ذخیره شامل کائولینیت، مونت‌موریلوبیت، پالی گورسکیت، ارتوکلاز، رئولیت (استیلیت)، کوارتز و کلسیونی هستند. محاسبات تغییرات جرم عناصر با فرض Ti به عنوان عنصر مانیتور بی‌تحرک نشان می‌دهد که شست‌وشو و تثبیت، دو تنظیم کننده عمدۀ برای تمرکز عناصر اصلی، فرعی، جزئی و نادر خاکی در این ذخیره می‌باشند. الگوی توزیع REE‌ها هنچار شده به ایگنمبایت در نمونه‌های کائولن، بیان کننده تفریق ضعیف LREE‌ها از HREE‌ها همراه با رخداد آنمالمی‌های منفی شدید Eu در طی تکوین ذخیره می‌باشد. محاسبه ضرایب همبستگی بین عناصر نشان می‌دهند که همبستگی درونی بالایی بین HREE‌ها در بین نمونه‌های مورد مطالعه وجود دارد. با توجه به شاخصهای زمین‌شیمیایی می‌توان استدلال کرد که دگرسانیهای هیبوژن توسط دگرسانیهای سوپرژن در طی توسعه این ذخیره همپوشانی شده‌اند. با توجه به نحوه توزیع عناصر در ذخیره، به نظر می‌رسد که رفتار عناصر در طی کائولینیتی شدن ایگنمبایت‌ها، تحت تأثیر عواملی چون pH ، پتانسیل احیاء، تغییرات دمایی، نسبت بالای فلورید به سنگ، جذب سطحی و ترجیحی توسط رسها و اکسیدهای آهن، اختلاف در میزان پایداری کانیها، فراوانی یونهای کمپلکس‌ساز (CO_3^{2-} , F^- , Cl^- , SO_4^{2-} و PO_4^{3-}) و جانشینی ایزومورفی قرار گرفته است. نتایج به دست آمده حکایت از آن دارند که محلولهای اسید سولفاتی و راگرمایی همراه با محلولهای اسیدی سوپرژن نشأت گرفته از اکسیداسیون پیریت‌های هیپوژن نقش ارزنهای در توسعه این ذخیره ایفا نموده‌اند. ملاحظات زمین‌شیمیایی بیشتر نشان می‌دهند که کانیهای رسی همراه با فسفات‌های ثانویه‌ای نظریه‌منوایی، رابوفان، و زینوتایم میزبانان احتمالی برای عناصر نادر خاکی در این ذخیره به شمار می‌روند.

واژه‌های کلیدی: ذخیره کائولن، توزیع عناصر، تغییرات جرم، ایگنمبایت، کجل، هشتگین.

پژوهشگران مختلف انجام گردیده است. فریدی و انوری [۱] مطالعات زمین‌شناسی ناحیه‌ای بر روی این منطقه را در قالب تهیی نقشه زمین‌شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ رسانیده‌اند. حاج علیلو [۲] و موید [۳] به عنوان بخشی از رساله دکترای شان به ترتیب اشاراتی گذرا به ویژگیهای کانی‌شناسی زون‌های دگرسانی و پترولوزی و پتروژنز سنگهای آذرین این منطقه داشته‌اند. تا سال ۱۳۸۹ مطالعات جامعی درخصوص ویژگیهای کانی‌شناسی و سیماهای زمین‌شیمیایی و ژنتیکی ذخیره کائولن این منطقه انجام نشده بود.

مقدمه

منطقه مورد مطالعه به مختصات جغرافیایی "۵۴° ۲۵' ۳۷" تا ۱۹° ۲۷' ۳۷" طول شرقی و "۱۱° ۴۴' ۴۸" طول غربی در فاصله ۲۰ کیلومتری شمال غرب هشتگین، عرض شمالی، در میان ایگنمبایت‌ها و کائولینیتی شدن ایگنمبایت‌ها، تحت تأثیر عواملی چون pH ، پتانسیل احیاء، تغییرات دمایی، نسبت بالای فلورید به سنگ، جذب سطحی و ترجیحی توسط رسها و اکسیدهای آهن، اختلاف در میزان پایداری کانیها، فراوانی یونهای کمپلکس‌ساز (CO_3^{2-} , F^- , Cl^- , SO_4^{2-} و PO_4^{3-}) و جانشینی ایزومورفی قرار گرفته است. نتایج به دست آمده حکایت از آن دارند که محلولهای اسید سولفاتی و راگرمایی همراه با محلولهای اسیدی سوپرژن نشأت گرفته از اکسیداسیون پیریت‌های هیپوژن نقش ارزنهای در توسعه این ذخیره ایفا نموده‌اند. مطالعات زمین‌شیمیایی بیشتر نشان می‌دهند که کانیهای رسی همراه با فسفات‌های ثانویه‌ای نظریه‌منوایی، رابوفان، و زینوتایم میزبانان احتمالی برای عناصر نادر خاکی در این ذخیره به شمار می‌روند.



شکل ۱ (الف). نقشه زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه (برگرفته از [۱] با اندکی تغییرات). (ب) نقشه محدوده مورد بررسی که در آن موقعیت زون‌های کائولن، سیلیسی و واحدهای لیتوولوژیک مشخص گردیده‌اند. دایره‌های توپر موقعیت نمونه‌های آنالیز شده را نشان می‌دهد.

روش مطالعه

این مطالعه در دو بخش صحرایی و آزمایشگاهی صورت گرفت. در بخش صحرایی، بازدیدها و پیمایش‌هایی به منظور مشخص کردن واحدهای لیتوولوژیک منطقه و ارتباط آنها با زون‌های دگرسانی انجام گردید. در این بخش بعد از نمونه‌گیریهای تصادفی از واحدهای لیتوولوژیک منطقه، دو پروفیل مناسب جهت نمونه‌گیری سیستماتیک از ماده معدنی و سنگهای درون گیر گیر انتخاب گردید (شکل ۱). در آخر همراه با نمونه‌گیری‌های سیستماتیک مبادرت به تهیه نقشه زمین‌شناسی از منطقه به مقیاس ۱:۱۰۰۰۰ گردید. بخش آزمایشگاهی با تهیه و مطالعه تعداد ۱۴ مقطع نازک و نازک صیقلی از سنگهای درون گیر ذخیره شروع گردید. متعاقب آن، برای شناسایی فازهای کانیایی نامشخص ذخیره مبادرت به انجام آنالیزهای پراش

در این سال مطالعات به نسبت جامعی بر روی کانی‌شناسی، ژئوشیمی و منشأ این ذخیره توسط معصومی [۴] انجام گردید و نتایج حاصله به صورت مقدماتی توسط مولفین [۵ - ۶] در قالب کانی‌شناسی، الگوی پراکندگی عناصر نادر خاکی و منشأ ارائه گردید. در این پژوهش سعی گردیده است به تفصیل اطلاعات جامعی از ویژگیهای پتروگرافی سنگهای درون گیر ذخیره، عوامل ژئوشیمیایی مؤثر در توزیع و رفتار عناصر اصلی، فرعی، جزئی و نادر خاکی با استفاده از تکنیک‌های ژئوشیمی تغییرات جرم در طی کائولینیتی شدن ایگنمبرایت‌ها، کانیهای کنترل کننده توزیع عناصر جزئی و نادر خاکی، جنبه‌های ژنتیکی ذخیره، الگوی توزیع REE‌ها، عوامل دخیل در رخداد آنومالی‌های Eu و Ce و نوع محلولهای عامل کانی‌سازی ارائه شود.

(شکل ۲ ب). وجود ساختهای جریانی در گدازه‌های تراکی آندزیتی و ایگنمبایت‌ها، وجود ساختهای برشی در توف‌ها، حالت جوش خوردگی در قطعات پیروکلاستیکی در ایگنمبایت‌ها، توسعه بافت‌های لایزگنگ با پیشرفت فرآیند دگرسانی در منطقه، پر شدگی شکستگی‌ها توسط کلسیت، وجود اکسیدهای آهن در سطح برخی از نمونه‌ها، تغییرات رنگ از قهوه‌های تا سفید در کائولن‌ها با نزدیکتر شدن به موقعیت گسلها و فراوانی گوگرد در نمونه‌های کائولن از مهمترین سیماهای زمین‌شناسی منطقه کجل محسوب می‌شوند.

سنگنگاری ایگنمبایت‌ها و تراکی آندزیت‌ها

مطالعات میکروسکوپی نشان می‌دهند که ایگنمبایت‌ها حاوی درشت بلورهایی از فلدسپار پتاسیم در یک زمینه‌ی شیشه‌ای هستند (شکل ۳ الف). پلاژیوکلازها در این سنگها عمدتاً به فرم سوزنی دیده می‌شوند (شکل ۳ ب). اوژیت (شکل ۳ پ)، زیرکن، آپاتیت و پیریت (شکل ۳ پ) همراه با شیشه‌های آتشفسانی (شکل ۳ ت و ۳ ث) از اجزای دیگر اجزای سنگساز ایگنمبایت‌ها محسوب می‌شوند. در این سنگها بعضاً پلاژیوکلازها به صورت فنوکریست در یک زمینه شیشه‌ای مشاهده می‌شوند (شکل ۳ ج). تراکی آندزیت‌ها حاوی بافت‌های پوروفیریتیک و ویتروفیریتیک بوده و در آنها بلورهای پلاژیوکلاز به دو فرم سوزنی و بلورهای منفرد دیده می‌شوند. فلدسپار پتاسیم نیز بعضاً به صورت درشت بلور در این سنگها قابل مشاهده است. اوژیت‌ها در این سنگ با اندازه‌های متفاوت، در زمینه‌ای از شیشه آتشفسانی پراکنده‌اند.

کانی‌شناسی کائولن

با توجه به آنالیزهای پراش پرتو ایکس (XRD)، کانیهای سنگساز این ذخیره شامل رس (کائولینیت، مونت موریلونیت، پالی گورسکیت)، کانیهای سیلیس آزاد (کوارتز و کلسدونی)، فلدسپار (اورتوکلاز) و زئولیت (استیلیبیت) می‌باشند. این بررسی‌ها نشان می‌دهند که در کائولن‌های با درجه خلوص بالا، کائولینیت کانی اصلی بوده و کوارتز و کلسدونی در مقادیر کمتر آنها را همراهی می‌کنند. این در حالی است که در نمونه‌های نزدیک به سنگ مادر ایگنمبایتی اورتوکلاز کانی اصلی بوده و استیلیبیت (زئولیت)، پالی گورسکیت، کائولینیت و مونت موریلونیت (به ترتیب فراوانی) فازهای فرعی هستند.

پرتوایکس (XRD) در شرکت کانساران بینالود به تعداد ۳ نمونه گردید. در نهایت، جهت تجزیه و تحلیل‌های زمین‌شناسی، تعداد ۱۰ نمونه (۹ نمونه کائولن و ۱ نمونه از سنگهای درون‌گیر ایگنمبایت مرتبط با کانی‌سازی) به روشهای طیف سنج انتشار اتمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-AES) و طیف سنج جرمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-MS) به ترتیب برای تعیین مقادیر عناصر اصلی، فرعی و عناصر جزئی و نادرخاکی در آزمایشگاه شرکت ALS Chemex کشور کانادا مورد تجزیه قرار گرفتند. مقادیر LOI نمونه‌های یاد شده توسط شرکت مذکور براساس اندازه‌گیری وزن نمونه‌ها قبل و بعد از حرارت دادن (۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت) محاسبه گردیدند. نتایج حاصل از آنالیزهای ICP-AES و ICP-MS نمونه‌های کائولن و ایگنمبایت در جدول (۱) نشان داده شده است. در این مطالعه برای تعبیر و تفسیرهای زمین‌شناسی مبادرت به محاسبه ضرایب همبستگی رتبه‌ای اسپیرمن [۷] بین عناصر در نمونه‌های کائولن گردید. نتایج مربوطه در جداول (۲ و ۳) ارائه شده‌اند.

مطالعات صحرایی

منطقه مورد مطالعه از زمین‌شناسی نسبتاً ساده‌ای برخوردار بوده و ویژگیهای یک روزن آتشفسانی را نشان می‌دهد. واحدهای سنگی در این منطقه شامل تشکیلات ایگنمبایت، بازالت، تراکی آندزیت، آندزیت‌بازالتی، توف، نهشته‌های ولکانوکلاستیک، لیتیک‌ویتریک‌توف، ریولیت، ریوداسیت، لیتیک‌توف و لاهار به سن ائوسن و نهشته‌های مخروط افکنه‌ای و آبرفت‌های عهد حاضر می‌باشند (شکل ۱). پیدیده دگرسانی به میزان چشمگیری بر تشکیلات سنگی ائوسن منطقه اثر کرده و موجبات تشکیل ذخیره‌ای از کائولن را فراهم نموده است. از بین واحدهای سنگی ائوسن، ایگنمبایت‌ها به طور وسیع (شکل ۲ الف) و توف‌ها و سنگهای تراکی آندزیتی به طور محلی متحمل فرآیندهای کائولینیتی شدن گشته‌اند. بررسیهای صحرایی نشان می‌دهند که گسترش زون‌های کائولینیتی در این منطقه عمدتاً منطبق بر چندین گسل است. به نظر می‌رسد که محلولهای گرمابی در امتداد این گسلها به واحدهای مذکور تزریق شده و به مرور زمان به تشکیل کائولن منجر شده‌اند (شکل ۱). همراهی توده‌های سیلیسی (به فرم کوارتزهای کریپتوکریستالین متمایل به رنگ خاکستری) با ذخیره کائولن

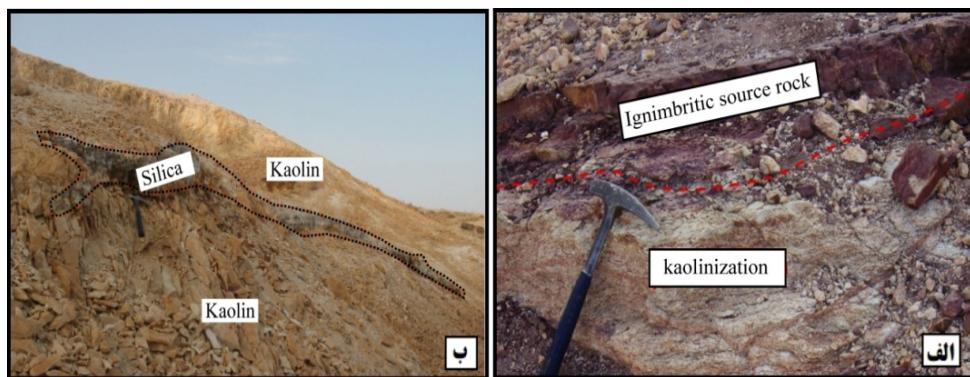
جدول ۱. نتایج آنالیزهای ICP-AES و ICP-MS همراه با مقدار آنومالی‌های Eu و Ce نمونه‌های مورد مطالعه در محدوده ذخیره کائولن کجل.

Sample No	K-1	K-2	K-3	K-4	K-5	K-6	K-7	K-8	K-9	K-10
(Wt%)	Ignimbrite									
SiO ₂	61/5	69/4	68/9	69/3	67/2	82/0	95/8	71/6	8/18	79/4
Al ₂ O ₃	15/4-	15/75	16/45	18/15	19/20	10/60	1/60	17/70	4/66	10/80
TFeO	6/0.5	4/78	3/44	1/88	2/72	0/32	0/0.6	0/17	8/0.5	0/30
CaO	4/75	0/17	0/22	0/19	0/22	0/12	0/11	0/18	0/17	0/17
Na ₂ O	2/79	0/0.4	0/13	0/0.2	0/0.2	0/0.2	0/0.7	0/0.1	0/0.5	0/0.6
MgO	2/44	0/12	0/46	0/0.4	0/0.2	0/0.1	0/0.1	0/0.2	0/0.4	0/0.2
K ₂ O	2/95	0/11	0/53	0/0.4	0/0.3	0/0.5	0/0.7	0/0.3	0/0.8	0/24
TiO ₂	0/76	0/63	0/60	0/55	0/73	0/86	1/00	1/0.8	0/90	0/81
MnO	0/12	0/0.1	0/0.2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
P ₂ O ₅	0/21	0/0.7	0/20	0/21	0/20	0/0.3	0/0.2	0/0.3	0/0.9	0/51
L.O.I	1/64	7/0.5	7/25	8/21	8/25	5/46	1/77	7/55	4/65	6/22
Sum	98/61	98/13	98/20	98/59	98/59	99/47	100/01	98/37	99/39	98/54
ppm										
U	2/0.9	3/0.8	3/41	2/58	3/54	0/0.2	1/58	4/67	6/98	3/60
Th	8/35	13/80	16/80	12/70	18/50	14/75	4/0.5	26/1	21/5	26/6
Ba	429	99/8	217	178	134	43/5	38/8	27/9	154/5	468
Hf	0/1	7/4	8/3	7/6	9/-	11/6	6/1	17/3	7/3	0/9
Cu	33	8	12	n.d.	n.d.	7	n.d.	n.d.	77	1-
Ta	1/0	1/7	1/8	1/7	2/0	2/7	2/2	3/7	1/7	1/3
Co	17/6	1/2	2/6	n.d.	0/9	n.d.	n.d.	n.d.	0/5	n.d.
Cr	7-	6-	4-	6-	4-	1-	1-	1-	9-	13-
Ga	14/7	17/2	17/7	27/6	19/3	11/8	2/0	18/5	27/1	30/7
Zn	46	n.d.	26	n.d.	6	5	5	11	22	9
Nb	13/8	22/5	24/0	22/4	27/6	37/3	37/-	60/5	21/7	19/-
Cs	1/0-	1/21	1/81	1/87	1/54	4/66	6/42	4/25	31/3	3/78
Rb	93/6	7/2	19/2	3/9	3/-	7/7	12/-	4/-	6/2	8/5
V	153	13-	84	295	96	29	17	33	162	9-
Y	22/7	14/8	56/8	17/5	16/4	10/9	3/6	20/4	11/7	6/2
Pb	n.d.	n.d.	25	39	26	n.d.	n.d.	7	36	42
Zr	20.6	30-	319	288	372	449	216	675	291	224
Sr	312	699	681	1595	961	12/0.5	32/3	32/1	477	299-
Ni	2-	8	7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6	n.d.
La	24/1	27/-	39/3	29/8	37/4	20/8	2/9	11/8	27/2	89/1
Ce	48/8	50/-	74/8	56/1	72/2	35/3	0/8	20/1	33/2	138/-
Pr	0/4-	0/3-	8/0.4	7/22	8/32	3/26	-/81	1/99	3/19	12/-5
Nd	20/1	18/-	28/7	33/3	32/3	9/9	2/1	6/5	10/4	35/5
Sm	4/-4	2/7-	5/43	7/11	6/22	1/9-	-/138	1/77	2/-4	5/36
Eu	1/1-	-/53	1/35	1/32	1/73	-/23	-/0.5	-/29	-/43	1/0-
Gd	4/7-	2/82	6/29	5/52	6/37	2/13	-/44	2/29	1/68	5/46
Tb	-/89	-/39	1/18	-/73	-/88	-/33	-/0.8	-/48	-/23	-/46
Dy	3/93	2/68	8/46	3/49	4/0.3	1/87	-/01	3/31	1/09	1/76
Ho	-/82	-/07	1/92	-/87	-/64	-/36	-/11	-/74	-/38	-/29
Er	2/05	1/94	6/41	2/24	1/94	1/21	-/39	2/51	1/0-	-/94
Tm	-/35	-/32	-/95	-/33	-/26	-/19	-/0.7	-/43	-/26	-/14
Yb	2/46	2/16	6/67	2/2-	1/86	1/37	-/03	3/17	1/85	-/97
Lu	-/39	-/34	1/0.2	-/34	-/27	-/21	-/0.8	-/50	-/28	-/16
Eu/Eu*	-	-/76	-/91	-/84	1/0.9	-/46	-/43	-/57	-/24	-/73
Ce/Ce*	-	-/98	-/98	-/84	-/94	-/98	1/0.3	-/95	-/74	-/93

n.d.= Not detect

جدول ۲: ضرایب همبستگی اسپیرمن [۷] بین عناصر اصلی، فرعی، جزئی و نادر خاکی در نمونه‌های کائوئن کجول.

جدول ۳. ضرایب همبستگی اسپیرمن [7] بین عناصر جزئی و نادر خاکی در نمونه‌های کائولن کجول.



شکل ۲. (الف) کائولینیتی شدن سنگ منشأ ایگنیمبراپایتی و (ب) همراهی توده‌های سیلیسی با ذخیره کائولن.

اصلی، فرعی، جزئی و نادر خاکی در طی فرآیندهای کائولینیتی شدن استفاده گردید. کاربرد از روش عنصر بی‌تحرک نسبیت [۹] در محاسبات مقادیر انتقال جرم عناصر بر دو مبنای (۱) تعیین عنصر مانیتور بی‌تحرک و (۲) ترکیب شیمیایی سنگ اولیه استوار است.

۱- عنصر مانیتور بی‌تحرک

عناصری نظیر $[^{15}\text{Al}]$, $[^{16}\text{Ti}]$, $[^{17}\text{Ta}]$, $[^{18}\text{Nb}]$ و $[^{19}\text{Th}]$ در طی هوازدگی و فرآیندهای دگرسانی گرمابی به صورت بی‌تحرک عمل می‌کنند. عناصر مذکور عمدهاً جزو عناصر با قدرت میدان بالا (HFSE) بوده و اتحلال‌پذیری ناچیزی در محلولهای آبگین دارند [۱۷]. در نمونه‌های کائولن تجزیه شده از بین عناصر مذکور، Ti کمترین تغییرات را نسبت به بقیه عناصر یاد شده در داخل ذخیره کجل داراست (جدول ۱)، لذا در این مطالعه از آن به عنوان عنصر مانیتور بی‌تحرک برای محاسبات انتقال جرم عناصر استفاده گردید.

۲- ترکیب سنگ اولیه

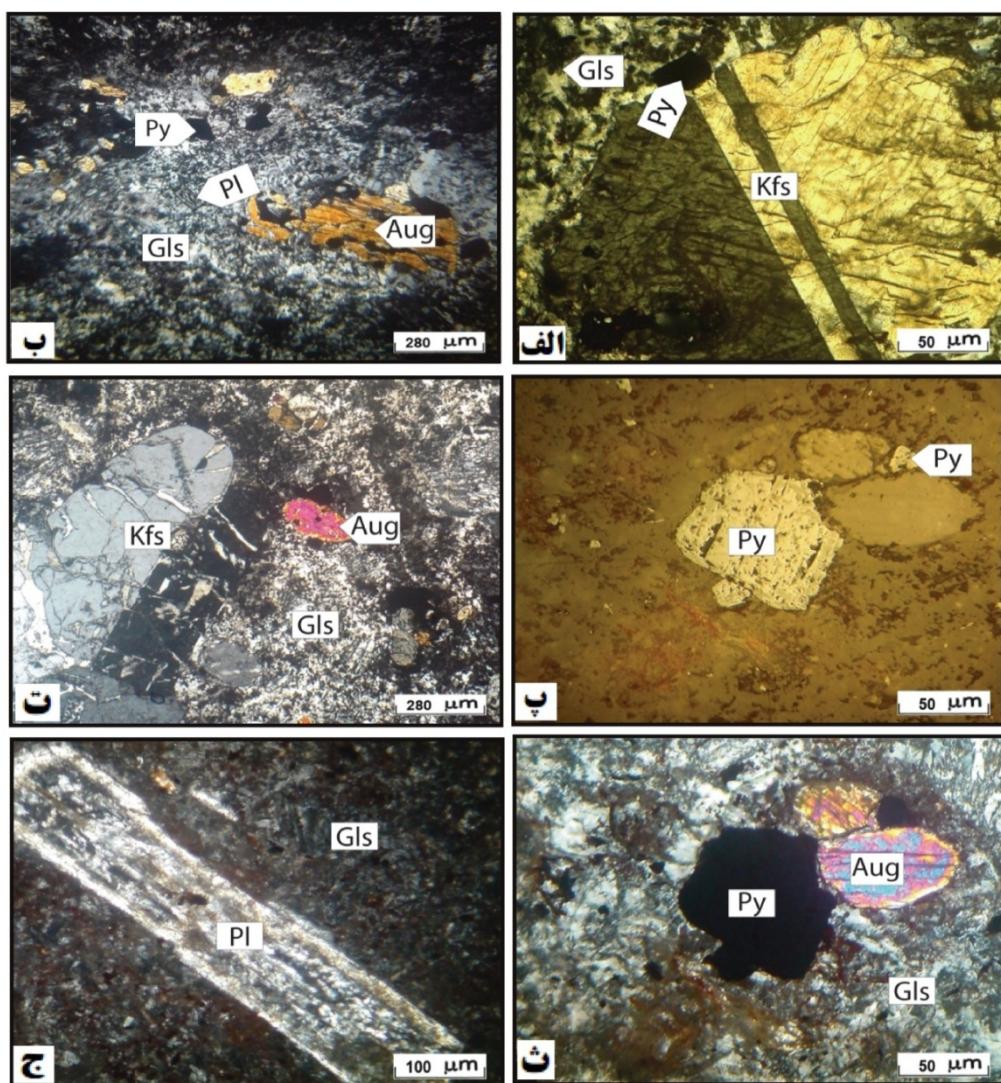
بررسی‌های صحرایی نشان می‌دهند که از بین ایگنیمبراپایتها، توفها و تراکی‌آندزیتها، ایگنیمبراپایتها به شدت کائولینیتی شده، لذا در این مطالعه از ترکیب شیمیایی ایگنیمبراپایت به عنوان سنگ اولیه استفاده گردید.

زمین‌شیمی

آنالیزهای شیمیایی نشان می‌دهند که SiO_2 , Al_2O_3 و LOI در مجموع با گستره‌ای در حدود ۹۰/۰۱ تا ۹۸/۰۶ درصد وزنی اجزای اصلی P_2O_5 , MnO , MgO , Na_2O , CaO , Fe_2O_3 و TiO_2 در مجموع با گستره‌ای از ۹/۳۸ تا ۱/۴۱ درصد وزنی اجزای فرعی تشکیل‌دهنده ذخیره کائولن کجل می‌باشند. از بین عناصر جزئی فقط Zr و Ba دارای مقادیر بالای ۱۰۰ ppm هستند. مقادیر TiO_2 نمونه‌های کائولن از ۰/۵۵ تا ۱/۱۰ ppm درصد وزنی، مقادیر $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ از ۱/۰۶ تا ۸/۹۵ ppm وزنی، مقادیر $\text{Cr}+\text{Nb}$ از ۴۷ تا ۱۴۹ ppm، مقادیر از $\text{Ba}+\text{Sr}$ از ۶۰ تا ۳۴۵۸ ppm، مقادیر $\text{Ce}+\text{Y}+\text{La}$ از ۱۲/۳ تا ۳۴۵۸ ppm متغیر است. از نکات بارز شیمی کائولن‌ها می‌توان به وجود مقادیر متغیری از REE‌ها در گستره‌ای از ۱۴/۰۵ تا ۲۹۱/۱۹۶ ppm اشاره کرد.

بحث و بررسی

محاسبات انتقال جرم عناصر در طی کائولینیتی شدن تاکنون محققان تکنیک‌های مختلفی برای بررسی انتقال جرم عناصر در طی فرآیندهای هوازدگی و دگرسانی گرمابی مختلف ارائه کرده‌اند. از مهمترین این تکنیک‌ها می‌توان به روش عامل حجم [۸]، عنصر بی‌تحرک [۹]، روش ایزوکون [۱۰]، عامل غنی‌شدگی [۱۱]، درصد تغییر در نسبت عناصر [۱۲]، شاخص تحرک [۱۳]، و نسبت تهی‌شدگی شیمیایی [۱۴]، اشاره کرد. در این بررسی از بین تکنیک‌های یاد شده، از روش عنصر بی‌تحرک نسبیت [۹]، برای محاسبه میزان انتقال عناصر



شکل ۳. تصاویر میکروسکوپی از ایگنیمبرایت‌ها. (الف) درشت بلور فلدسپار پتاسیم در زمینه شیشه‌ای. نور p. (ب) اوژیت، پلاژیوکلاز و پیریت در زمینه شیشه‌ای. نور ppl. (پ) بلورهای شکل دار پیریت. نور p. (ت) فدسپار پتاسیم و اوژیت در زمینه شیشه‌ای. نور xpl. (ث) بلورهای پیریت و =Gls اوژیت در زمینه شیشه‌ای. نور xpl. (ج) درشت بلور پلاژیوکلاز در زمینه شیشه‌ای. نور xpl. علایم اختصاری کار رفته عبارتند از: Py = پیریت، Gls = پلاژیوکلاز و Aug = اوژیت.

(جدول ۴). با مروری بر نتایج بدست آمده مشخص می‌گردد که عملکرد فرآیندهای کائولینیتی شدن بر روی ایگنیمبرایت‌ها سبب شستشوی شدید عناصر Mn, K, Mg, Na, Ca, Zn, Co, Zr, Th, Ta, Nb, U و Ni و غنی‌شدگی عناصر Zn, Ga, Hf, Cu, Ba, P, Fe, Al, Si, LREE, Pb, Y, V, Cs, Cr شستشو-ثبتیت عناصر HREE و شده است (جدول ۴ و شکل ۴ الف تا پ).

با مشخص شدن Ti به عنوان عنصر مانیتور بی‌تحرک و ایگنیمبرایت به عنوان سنگ اولیه، از فرمول ارائه شده توسط نسبیت [۹] که به شکل معادله زیر است، تغییرات جرم عناصر محاسبه گردیدند:

$$\% \text{ Change} = [(X_{\text{kaolin}} / Ti_{\text{kaolin}}) / (X_{\text{ignimbrite}} / Ti_{\text{ignimbrite}}) - 1] \times 100$$

نتایج به دست آمده از این محاسبات نشان می‌دهند که شستشو-ثبتیت دو عامل اصلی تنظیم کننده توزیع عناصر اصلی، فرعی، جزئی و نادر خاکی در این ذخیره می‌باشد

HREE را از سیستم دگرسانی فراهم می‌کند، این در حالی است که دگرسانیهای حرارت پایین باعث غنی‌شدن عناصر مذکور می‌شوند [۲۴]. با توجه به شستشو و غنی‌شدن Y, Zr و HREE در طی تشکیل ذخیره کائولن کجل می‌توان ادعا کرد که تغییرات دمایی فلوبیدهای عامل دگرسانی (احتمالاً با دو منشأ متفاوت عمیق هیپوزن و سطحی سوپرژن) یکی از عوامل اصلی کنترل کننده توزیع عناصر در طی توسعه ذخیره مورد مطالعه بوده است.

کنترل‌های کانیایی روی توزیع عناصر جزئی و نادر خاکی در طی کائولینیتی شدن

آنالیزهای XRD فازهای کانیایی را شناسایی کرده‌اند که فراوانی بالای ۴ درصد داشته‌اند، بنابراین این احتمال وجود دارد که علاوه بر کانیهای شناسایی شده، فازهای کانیایی XRD دیگری وجود داشته باشند که توسط آنالیزهای شناسایی نشده‌اند. در این بررسی برای مشخص کردن کانیهای میزان عناصر جزئی و نادر خاکی از نتایج ضرایب همبستگی اسپیرمن [۷] بین عناصر استفاده گردید (جداول ۲ و ۳).

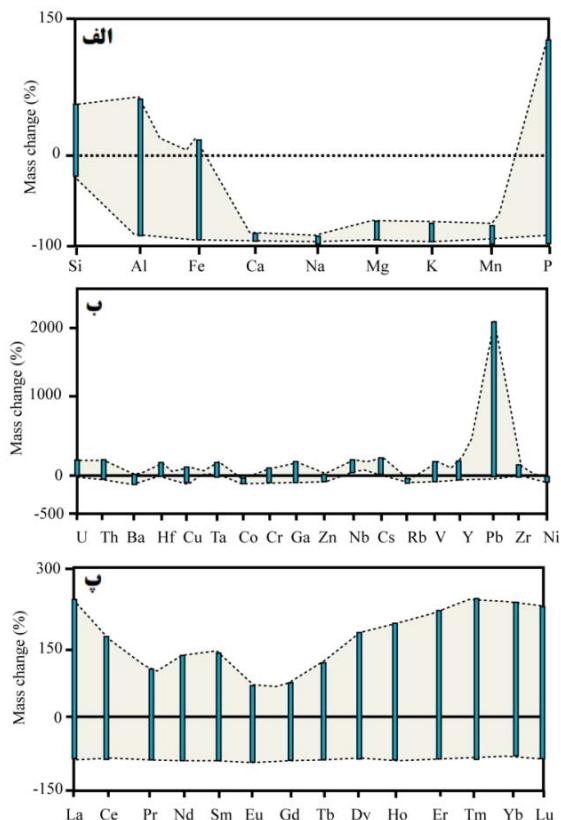
الف- عناصر جزئی: زیرکن و مونازیت کانیهای اصلی Th دار شناخته شده در کانسارهای کائولن هستند [۲۵]. با توجه به همبستگی مثبت و متوسط بین Zr با Th (۰/۶۸) و مثبت و بسیار ضعیف بین P با Th (۰/۰۸) می‌توان ادعا نمود که از بین دو کانی بالا، فقط زیرکن است که در ذخیره کجل نقش کنترلی موثر روی توزیع Th داشته است. مضافاً همبستگی مثبت و متوسط بین Zr با U (۰/۶۲) نیز دلالت بر نقش مؤثر کانی زیرکن در توزیع U در ذخیره دارد. همبستگی مثبت و خوب بین P با Ba (۰/۸۸) نشان از حضور کانیهای هیدروکسی آپاتیت‌های Ba دار در این ذخیره دارد [۲۶]. در ذخیره کجل همبستگی مثبت و متوسطی بین Al با Hf (۰/۶۰) و مثبت و خوبی بین Hf با Zr (۰/۹۳) دیده می‌شود. این همبستگی‌ها را می‌توان به حضور Hf در فازهای کانیایی رسی و ساختار کانی زیرکن نسبت داد [۲۵]. ضرایب همبستگی مثبت و خوب بین Fe با Co (۰/۹۱)، Cr (۰/۸۶)، V (۰/۷۱) و Ni (۰/۷۹) دلالت بر این نکته دارد که عناصر مذکور توسط سازوکارهایی نظیر جانشینی ایزومورفی به ساختار اکسیدهای آهن تلفیق شده‌اند [۲۷].

عوامل زمین‌شیمیایی موثر روی توزیع و رفتار عناصر در طی کائولینیتی شدن

با توجه به کانی‌شناسی ذخیره کائولن به نظر می‌رسد که کاهش جرم Si در اثر کائولینیتی شدن فلدسپارها رخ داده است. افزایش جرم Si در اغلب نمونه‌ها می‌تواند در ارتباط با حضور فازهای کانیایی کوارتز و کلسdone باشد. اکسیداسیون پیریت‌ها و تولید اسید سولفوریک ساز و کاری است که در این مطالعه برای خروج Fe در طی کائولینیتی شدن از سیستم پیشنهاد می‌شود. خروج RbBa, Ca, Na, K و Mg از سیستم دلالت بر دگرسانی فلدسپارها و آزاد شدن بخشی عناصر مذکور به محلولهای دگرسان کننده دارد. تخریب و شکسته شدن کانیهای فرومیزین (اوژیت) موجبات خروج بخشی Co, Mn, Ni و P را از سیستم فراهم نموده است [۲۰]. کاهش جرم P مبین تخریب آپاتیت در طی فرآیندهای کائولینیتی شدن توسط محلولهای دگرسان کننده و افزایش جرم آن دلالت بر ترسیب P به فرم فسفاته ثانویه در سیستم است. اختلاف در میزان شستشوی عناصر اصلی و فرعی بر تفاوت در میزان پایداری کانیهای اولیه حامل آنها در برابر فرآیندهای دگرسانی دلالت دارد. همچنین وجود روندهای کاهشی-افزایشی برای اغلب عناصر جزئی دلیلی بر تغییر در شرایط دگرسانی شیمیایی نظیر pH, دما، Eh و کمپلکس‌های یونی در طی تکوین ذخیره دارد [۲۱]. عناصر با قدرت میدان بالا نظیر Zr, Ta, Ga, Hf و P با REE, Al و Th که معمولاً در طی فرآیندهای دگرسانی به صورت بی‌تحرک عمل می‌کنند [۲۲]، در طی تشکیل این ذخیره هر دو روند افزایشی و کاهشی را در طی کائولینیتی شدن نشان می‌دهند (شکل ۴). این رفتار دو گانه را می‌توان به تغییر شرایط محیط تشکیل ذخیره نسبت داد. به نظر می‌رسد عواملی نظیر pH پایین، شدت دگرسانی، نسبتهای بالای فلوبید به سنگ و فراوانی یونهای کمپلکس‌ساز نظیر CO_3^{2-} , F^- , Cl^- , PO_4^{3-} و SO_4^{2-} در محلولهای گرمایی [۲۳] نقش مهمی در شستشوی عناصر مذکور از سیستم داشته‌اند. سیلیفیکاسیون شدید در منطقه که باعث جایگزینی کامل توده‌های کائولن توسط زون‌های سیلیسی شده است، نشان می‌دهد که فلوبیدهای عامل دگرسانی زمان کافی برای واکنش با این سنگها را داشته‌اند. مطالعات نشان می‌دهد که دگرسانی حرارت بالا باعث تحرك عناصر HFS شده و موجبات خروج Y و Zr

جدول ۴. نتایج محاسبات تغییرات جرم عناصر اصلی، فرعی، جزئی و نادر خاکی در طی کائولینیتی شدن ایگنومبرایت‌ها با فرض Ti عنوان عنصر مانیتور بی‌تحرک.

Sample No	K-2	K-3	K-4	K-5	K-6	K-7	K-8	K-9	K-10
SiO₂	۳۶/۱۲	۴۱/۹۱	۵۰/۷۱	۱۲/۷۶	۱۷/۸۳	۱۸/۳۹	-۱۸/۰۷	۱۰/۹۵	۲۱/۱۴
Al₂O₃	۲۳/۴۰	۳۵/۳۲	۶۲/۸۸	۲۹/۸۲	-۳۹/۱۶	-۹۲/۱۰	-۱۹/۱۱	-۷۴/۴۴	-۳۴/۱۹
Fe₂O₃	-۴/۶۸	-۲۷/۹۷	-۵۷/۰۶	-۵۲/۱۹	-۹۵/۳۳	-۹۹/۲۵	-۹۸/۰۲	۱۲/۳۷	-۹۵/۳۵
CaO	-۹۵/۶۸	-۹۴/۱۳	-۹۴/۴۷	-۹۵/۱۸	-۹۷/۷۷	-۹۸/۲۴	-۹۷/۲۳	-۹۶/۹۸	-۹۶/۶۴
Na₂O	-۹۸/۲۷	-۹۴/۱۰	-۹۹/۰۱	-۹۹/۲۵	-۹۹/۳۷	-۹۸/۰۹	-۹۹/۷۵	-۹۸/۴۹	-۹۷/۹۸
MgO	-۹۴/۰۷	-۷۶/۱۲	-۹۷/۷۳	-۹۹/۱۵	-۹۹/۶۴	-۹۹/۶۹	-۹۹/۴۲	-۹۸/۶۲	-۹۹/۲۳
K₂O	-۹۵/۰۵	-۷۷/۲۲	-۹۸/۱۳	-۹۸/۹۴	-۹۸/۰۵	-۹۸/۲۰	-۹۹/۲۸	-۹۷/۷۱	-۹۲/۳۶
MnO	-۹۰/۰۸	-۷۹/۱۷	-۹۴/۳۲	-۹۵/۷۲	-۹۶/۳۷	-۹۶/۸۸	-۹۷/۱۱	-۹۶/۵۳	-۹۶/۱۴
P₂O₅	-۶/۳۲	۱۹/۰۵	۳۶/۳۶	-۲/۱۵	-۸۷/۵۴	-۹۲/۸۶	-۹۰/۰۸	-۶۴/۲۹	۱۲۴/۸۷
U	۷۷/۷۸	۱۰/۶/۶۷	۷/۰/۵۸	۷۶/۳۴	۱۱۲/۲۶	-۴۲/۵۵	۵۷/۲۴	۱۸۲/۰۲	۶۱/۶۲
Th	۹۶/۴۲	۱۵۱/۷۴	۱۱/۰/۱۱	۱۳۰/۱۰	۵۶/۰/۶	-۶۳/۲۵	۱۱۹/۹۷	۱۱۷/۳۷	۱۹۸/۸۱
Ba	-۷۱/۹۴	-۳۵/۹۳	-۴۲/۶۷	-۶۷/۴۸	-۹۱/۰۴	-۹۳/۱۲	-۹۵/۴۲	-۶۹/۵۹	۲/۳۶
Hf	۷۵/۰۵	۱۰/۶/۱۶	۱۰/۵/۹۳	۸۳/۷۴	۱۰/۱/۰۲	-۹/۰۹	۱۳۸/۷۳	۲۰/۸۸	۸/۰۵
Cu	-۷/۰/۷۵	-۵۳/۹۴	-۸۹/۵۳	-۹۲/۱۱	-۸۱/۲۵	-۹۴/۲۲	-۹۴/۶۷	۹۷/۰۴	-۷۱/۵۷
Ta	۱۰/۴/۴۳	۱۲۷/۲۷	۱۳۴/۱۶	۱۰/۷/۰۶	۱۳۷/۸۴	۹۸/۶۷	۱۰۹/۰۴	۴۳/۱۰	۲۱/۰۹
Co	-۹۱/۰۹	-۸۱/۲۹	-۹۸/۰۴	-۹۴/۶۸	-۹۸/۷۴	-۹۸/۹۲	-۹۹/۰۰	-۷۳/۶۱	-۹۸/۶۷
Cr	۳/۰/۰	-۲۷/۶۲	۱۸/۴۴	-۴۰/۰۱	-۸۷/۳۸	-۸۹/۱۴	-۸۹/۹۵	۸/۰/۵۷	۷۴/۲۴
Ga	۴۱/۱۷	۰۲/۰۵۳	۱۵۹/۴۷	۳۹/۰/۷	-۲۹/۰/۵	-۸۹/۹۹	-۱۱/۴۳	۵۵/۱۲	۹۵/۹۷
Zn	-۹۳/۴۴	-۲۸/۴۱	-۹۲/۴۹	-۸۶/۴۲	-۹/۰/۳۹	-۹۱/۷۴	-۸۳/۱۷	-۵۹/۶۲	-۸۱/۶۴
Nb	۹۶/۶۶	۱۲۰/۲۶	۱۲۴/۲۷	۱۰/۸/۰۲	۱۳۸/۸۳	۱۰/۳/۷۴	۲۰/۸/۴۷	۳۲/۷۷	۲۹/۱۷
Cs	-۲/۰/۱	۰۲/۱۳	۷۲/۰/۰۹	۷/۰/۰۹	۱۷۵/۰/۶	۲۲۵/۸۹	۹۹/۷۶	۷/۰/۹۰	۱۳۵/۶۳
Rb	-۹/۰/۰۹	-۷۴/۰/۲	-۹۴/۲۲	-۹۶/۶۶	-۹۲/۷۲	-۹/۰/۲۶	-۹۶/۹۹	-۹۱/۴۱	-۹۱/۴۸
V	۲/۰/۰	-۳/۰/۴۶	۱۶۶/۴۲	-۳۴/۶۸	-۸۳/۲۵	-۹۱/۰۶	-۸۴/۸۲	-۱/۰/۰۹	-۴۴/۸۱
Y	-۲۱/۳۵	۲۱۶/۹۳	۶/۰/۰۲	-۲۴/۷۹	-۵۷/۰/۷	-۸۷/۹۵	-۳۶/۷۶	-۵۶/۴۸	-۷۴/۳۷
Pb	۲/۰/۶۲	۱۱۱۶/۴۶	۲۰/۰/۰۵۲	۹۸۲/۰/۵۷	-۱۱/۶۴	-۲۴/۰/۱	۹۷/۰/۱	۱۱۱۵/۰/۱	۱۴۸۷/۰/۴
Zr	۷۵/۶۸	۹۶/۱۰	۹۳/۱۹	۸۸/۰/۱	۹۲/۶۲	-۲۰/۱۳۱	۱۳۰/۰/۸	۱۹/۲۹	۲/۰/۳
Ni	-۰۱/۷۵	-۰۰/۰/۶۷	-۸۲/۷۳	-۸۶/۹۹	-۸۸/۹۶	-۹/۰/۰۵	-۹۱/۲۱	-۷۴/۶۷	-۸۸/۲۷
La	۳۵/۱۵	۱۰/۶/۰۶	۷/۰/۰/۸۷	۶۱/۰/۵۷	-۲۳/۷۲	-۹/۰/۱۰	-۶۵/۰/۴	-۴/۰/۹	۲۴۶/۰/۹
Ce	۲۴/۱۰	۹۴/۰/۹۴	۰۹/۰/۰	۰۴/۶۶	-۳۵/۰/۱	-۹/۰/۹۲	-۷/۰/۰/۹	-۴۲/۰/۳۲	۱۶۶/۰/۱
Pr	۱۸/۲۲	۸۸/۰/۴۷	۸۴/۰/۸۹	۶/۰/۰/۳	-۴۶/۰/۶۸	-۹۱/۰/۴۲	-۷۴/۰/۰/۸	-۰/۰/۱۰	۱۰/۰/۲۳
Nd	۸/۰/۲	۸/۰/۰/۸۴	۱۲۸/۰/۹۱	۶۷/۰/۲۸	-۵۶/۰/۴۸	-۹۲/۰/۰	-۷۷/۰/۲۵	-۰/۰/۳۱	۶۰/۰/۷
Sm	-۱۹/۴۴	۷/۰/۱۱	۱۴۲/۰/۹۹	۶/۰/۱۶	-۵۸/۰/۴۷	-۹۲/۰/۸۶	-۶۹/۰/۱۹	-۵۷/۰/۳۹	۲۴/۰/۹
Eu	-۴۱/۹۸	۰۰/۰/۱۷	۶۰/۰/۵۲	۶۳/۰/۴۴	-۸۱/۰/۰۶	-۹۶/۰/۵۵	-۸۱/۰/۴۸	-۶۷/۰/۰/۰	-۱۴/۰/۸۶
Gd	-۲۷/۰/۵۷	۶۹/۰/۶۳	۶۲/۰/۴۰	۴/۰/۲۰	-۰/۰/۹۲	-۹۲/۰/۸۸	-۶۵/۰/۶۹	-۶۹/۰/۸۰	۹/۰/۷
Tb	-۳۱/۰/۹۷	۱۱۶/۰/۱۲	۴۵/۰/۸۵	۳۲/۰/۴۷	-۵۷/۰/۸۳	-۹۱/۰/۲۱	-۰/۰/۱۶	-۷۱/۰/۹۲	-۳۷/۰/۵۹
Dy	-۱۷/۰/۷۵	۱۷۷/۰/۷۳	۲۲/۰/۷۴	۶/۰/۷۸	-۵۷/۰/۹۴	-۹/۰/۱۴	-۴۰/۰/۷۲	-۶۰/۰/۸۳	-۵۷/۰/۹۷
Ho	-۱۶/۰/۲۳	۱۹۶/۰/۳۰	۱۲/۰/۷۹	-۱۸/۰/۸۲	-۶۱/۰/۲۴	-۸۹/۰/۸۱	-۳۶/۰/۵۶	-۶۰/۰/۹۱	-۶۶/۰/۸۵
Er	-۸/۰/۳۵	۲۱۷/۰/۹۶	۲۱/۰/۲۱	-۲/۰/۹۱	-۵۸/۰/۱۲	-۸۸/۰/۴۹	-۳۰/۰/۸۳	-۰/۰/۰/۴	-۶۵/۰/۴۶
Tm	۱۰/۰/۴۲	۲۴۴/۰/۲۰	۳/۰/۰/۴۳	-۲۲/۰/۵۷	-۵۱/۰/۹۷	-۸۴/۰/۷۸	-۱۳/۰/۴۵	-۳۷/۰/۲۰	-۶۲/۰/۴۳
Yb	۰/۰/۸۲	۲۴۳/۰/۱۱	۲۲/۰/۴۶	-۲۱/۰/۳۶	-۰/۰/۸۲	-۸۳/۰/۶۴	-۹/۰/۴۱	-۲۶/۰/۰۶	-۶۳/۰/۰/۴
Lu	۰/۰/۸۲	۲۳۳/۰/۳۳	۲۱/۰/۲۱	-۲۷/۰/۴۸	-۰/۰/۱۲	-۸۴/۰/۲۱	-۹/۰/۲۲	-۴۹/۰/۰	-۶۱/۰/۲۷



شکل ۴. گستره تغییرات جرم عناصر (الف) اصلی و فرعی، (ب) جزئی و (پ) نادر خاکی در طی فرآیندهای کائولینیتی شدن ایگنمبرایتها.

پژوهشگران مختلف پیشنهاد شده که از آن جمله می‌توان به کانیهای رسی مانند کائولینیت و اسمکتیت، کانیهای ثانویه فسفاتدار، اکسیدها و هیدروکسیدهای منگنز و اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن اشاره نمود [۳۰]. همبستگی‌های مثبت و متوسط تا خوب بین Al با LREEها (۰/۶۴ تا ۰/۸۸) به جز و متوسط تا خوب بین Al با HREEها (۰/۶۴ تا ۰/۸۶) به جز Tm و Lu نشان Al با La می‌دهند که کانیهای رسی نقش کنترلی مهمی در توزیع اغلب REEها داشته‌اند. همبستگی‌های مثبت ولی ضعیف REEها با Fe (۰/۶۴ تا ۰/۲۱) و Mn (۰/۶۴ تا ۰/۲۶) نشان از نقش کم رنگ اکسیدها و هیدروکسیدهای منگنز و اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن در تمرکز REEها در این ذخیره دارند. زیرکن که از نظر شیمیایی پایدارترین کانی در طی فرآیندهای دگرسانی محسوب می‌شود [۳۱]، با توجه به همبستگی مثبت ولی ضعیف بین Zr با HREEها (۰/۱۱ تا ۰/۴۸) نمی‌تواند نقشی در کنترل و توزیع HREEs در این ذخیره داشته باشد. ضرایب همبستگی مثبت و خوب بین P با LREEها (۰/۷۷ تا ۰/۹۶) می‌تواند نشانگر کنترل توزیع بخشی از REEs کانیهای فسفاتی نظیر مونازیت و رابدوفان

همبستگی مثبت و خوب بین Al با Y (۰/۷۴) و مثبت و متوسط بین Al با Ga (۰/۶۰) نشان می‌دهد که Y و Ga توسط کانیهای رسی در سیستم توزیع شده‌اند [۲۸]. نقش قنترلی Cu و Cs توسط کانیهای سیلیکاتی را می‌توان از روی همبستگی مثبت و خوب بین Si با Cs (۰/۸۳) و Si با Cu (۰/۷۱) استنباط کرد. همبستگی مثبت و متوسط بین Ta با Ti (۰/۵۷) و Nb با Ti (۰/۶۶) دلالت بر نقش مؤثر کانیهای Ti در توزیع Ta و Nb در ذخیره دارد. همچنین همبستگی مثبت و متوسط بین Zr با Nb (۰/۶۲) حاکی از این موضوع است که علاوه بر نقش کانیهای Ti دار، زیرکن نیز نقش کنترلی ارزندهای در توزیع Nb ایفا کرده است. همبستگی مثبت و خوب بین Rb با Zr (۰/۷۷) دلیلی بر جفت شدن Rb به فازهای کانیایی K دار می‌باشد. همبستگی مثبت و خوب بین Fe با Pb (۰/۷۰) مثبت و متوسط Zn با Fe (۰/۶۳) نشانگر وابستگی توزیع Pb و Zn با فازهای کانیایی Fe دار در ذخیره است [۲۹].

ب- عناصر نادر خاکی: چندین دسته کانی به عنوان میزبانان اصلی REEs در محصولات دگرسانی و هوازده توسط

الگوی توزیع REE‌ها

الگوی توزیع REE‌های نورمالیزه شده به ایگنیمبرايت در نمونه‌های کائولن دلالت بر تفریق ضعیف LREE‌ها از HREE‌ها همراه با رخداد آنومالی‌های منفی ضعیف Eu در طی تکوین ذخیره دارند (شکل ۶). بررسی ضرایب همبستگی بین REE‌ها نشان می‌دهد که همبستگی درونی بالایی بین ($r = 0.32$ to 0.51 to 0.99) نسبت به LREE‌ها ($r = 0.93$ to 0.90) وجود دارد (جدول ۳). بررسیهای [۳۵] نشان می‌دهد که در محلولهای آبگین رابطه خوبی بین درجه تفریق LREE‌ها از HREE‌ها با افزایش pH وجود دارد. به طوری که با افزایش pH محلولهای عامل دگرسانی ثبات کمپلکس‌های HREE بیشتر از کمپلکس‌های LREE است و همین موضوع باعث تفریق LREE‌ها از HREE‌ها در HREE‌ها در pH توجه به درجه تفریق بسیار پایین (شکل ۶) به نظر می‌رسد که pH محلولهای عامل دگرسانی پایین بوده است. معمولاً pHهای پایین و بالا به ترتیب مربوط به محلولهای دگرسان کننده هیپوژن و سوپرژن می‌باشد [۳۶]. با توجه به مسائل مطروحة فوق می‌توان چنین استدلال کرد که نقش محلولهای هیپوژن نسبت به محلولهای سوپرژن در تکوین این ذخیره بسیار با اهمیت‌تر بوده است.

رخداد آنومالی‌های Ce و Eu

در این مطالعه برای بررسی شرایط فیزیکوشیمیایی محیط تشکیل ذخیره کائولن کجل به ترتیب از روابط زیر به محاسبه مقادیر آنومالی‌های Ce/Ce* و Eu/Eu*

$$\text{Eu/Eu}^* = (\text{Eu}_{\text{kaolin}}/\text{Eu}_{\text{ignimbrite}}) / \sqrt{[(\text{Sm}_{\text{kaolin}}/\text{Sm}_{\text{ignimbrite}}) \times (\text{Gd}_{\text{kaolin}}/\text{Gd}_{\text{ignimbrite}})]} \quad [۳۷]$$

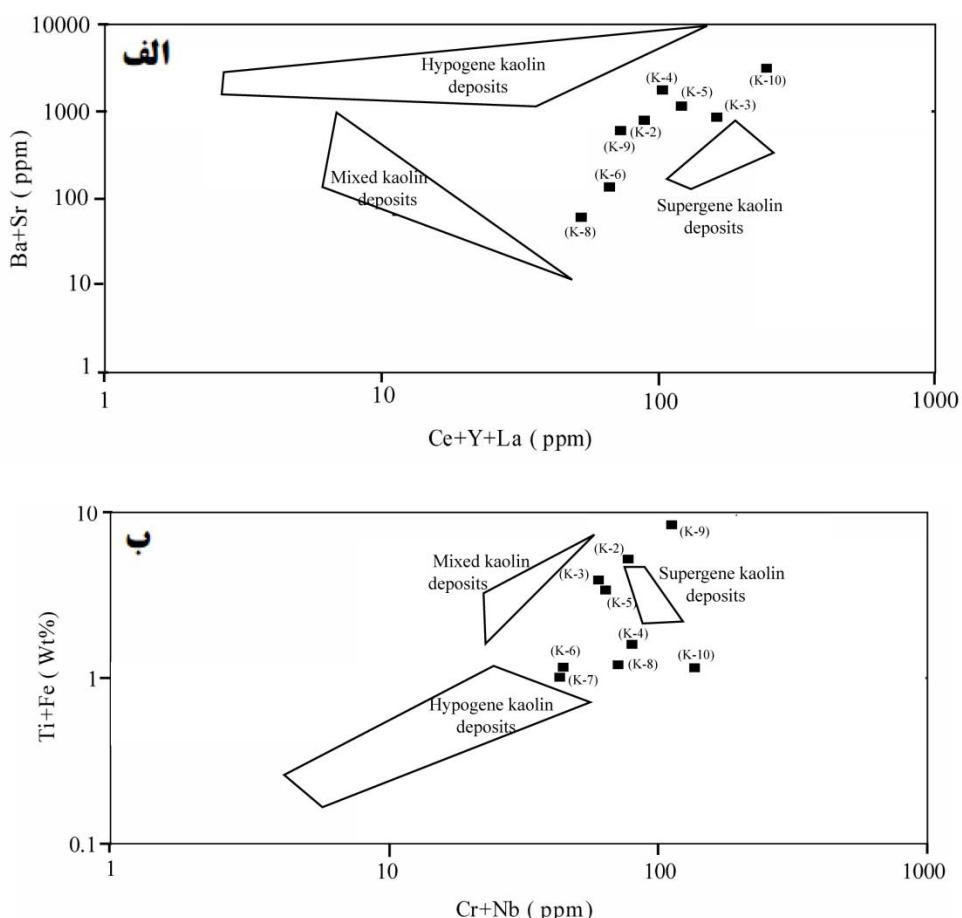
$$\text{Ce/Ce}^* = (3\text{Ce}_{\text{kaolin}}/\text{Ce}_{\text{ignimbrite}}) / [(2\text{La}_{\text{kaolin}}/\text{La}_{\text{ignimbrite}}) + (\text{Nd}_{\text{kaolin}}/\text{Nd}_{\text{ignimbrite}})] \quad [۳۸]$$

نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که مقادیر آنومالی Eu/Eu* و Ce/Ce* در نمونه‌های کائولن به ترتیب از $۰/۲۴$ تا $۰/۰۹$ و $۰/۷۴$ تا $۰/۰۳$ متغیرند (جدول ۱). آنومالی‌های شدیداً منفی Eu بیانگر دگرسانی فلدسپارها و تشکیل کانیهای رسی در دماهای بالاست که طی آن Eu^{3+} در شرایط شدیداً احیایی به Eu^{2+} تبدیل شده و از سیستم بطور بخشی خارج شده است. [۳۹].

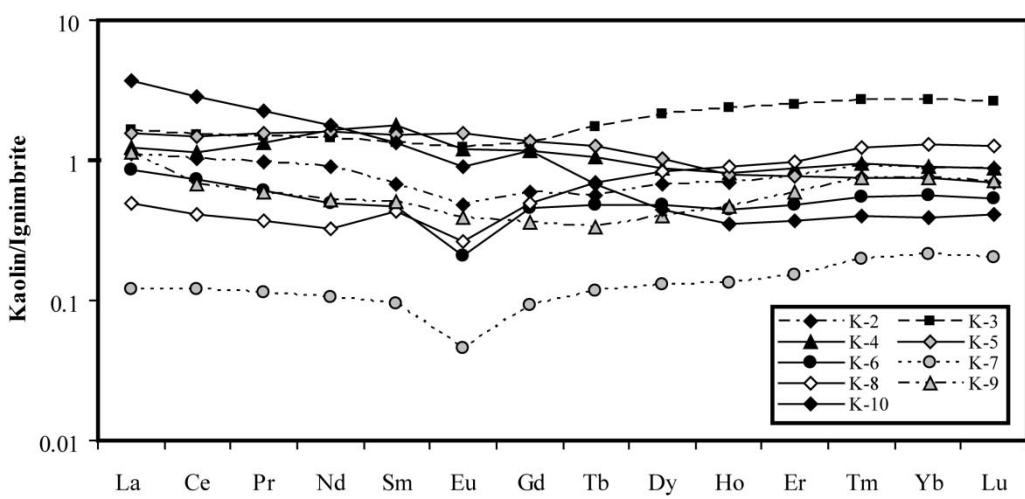
[$\text{CeLa(PO}_4\text{).H}_2\text{O}$] در ذخیره مورد بررسی باشد [۳۲]. همبستگی‌های مثبت و متوسط تا خوب بین REE‌ها با Y (۰/۹۹ تا ۰/۶۰) به جز Nd، Pr و Sm دلالت بر حضور زینوتایم در این ذخیره می‌نماید.

نوع محلولهای مسؤول کائولن‌زاپی

در این پژوهش برای تعیین نوع محلولهای مسؤول کائولن‌زاپی در کجل از سه شاخص زمین‌شیمیایی استفاده گردید. استفاده از مقادیر TiO_2 نمونه‌های کائولن اولین شاخص زمین‌شیمیایی بوده است که برای تعیین منشأ محلولهای مسؤول کانی‌سازی به کار گرفته شد. بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که مقادیر TiO_2 کمتر و بیشتر از ۱ به ترتیب مربوط به کانسارهای کائولن با ماهیت هیپوژن و سوپرژن می‌باشد [۳۳]. با توجه به مقادیر TiO_2 کمتر و بیشتر از ۱ درصد وزنی (۰/۵۵ تا ۱/۱۰ درصد وزنی) در نمونه‌های مورد بررسی جدول (۱)، می‌توان چنین استنباط کرد که تشکیل ذخیره کائولن کجل در ارتباط با عملکرد هر دو محلول هیپوژن و سوپرژن بر روی ایگنیمبرايت‌ها بوده است. استفاده از مقادیر $\text{Ba}+\text{Sr}$ و $\text{Ce}+\text{Y}+\text{La}$ در نمونه‌ها دومین شاخص‌زمین‌شیمیایی بوده است که در این بررسی برای مشخص کردن ماهیت هیپوژن و سوپرژن بودن منشأ ذخیره استفاده گردید. مقادیر $\text{Ba}+\text{Sr}$ بالا مرتبط با کانسارهای کائولن هیپوژن و مقادیر $\text{Ce}+\text{Y}+\text{La}$ بالا مرتبط با کانسارهای کائولن سوپرژن می‌باشد [۳۴]. ترسیم نمونه‌های مورد مطالعه در نمودار دو متغیره $\text{Ce}+\text{Y}+\text{La}$ در برابر $\text{Ce}+\text{Y}+\text{La}$ نشان می‌دهد که نمونه‌های ذخیره کائولن کجل به طور عمده ما بین کانسارهای کائولن هیپوژن و سوپرژن قرار می‌گیرند (شکل ۵ الف). استفاده از مقادیر $\text{Cr}+\text{Nb}+\text{Ti}+\text{Fe}$ و $\text{Cr}+\text{Nb}$ نمونه‌ها سومین شاخص زمین‌شیمیایی استفاده شده برای تشخیص محلولهای عامل کانی‌سازی بوده است. محتوای $\text{Cr}+\text{Nb}$ بالا با ماهیت سوپرژن کائولن‌ها سازگاری دارد [۳۴]. با ترسیم نمونه‌ها در نمودار دو متغیره $\text{Cr}+\text{Nb}$ در برابر $\text{Cr}+\text{Nb}+\text{Ti}+\text{Fe}$ مشخص می‌شود که اغلب نمونه‌های مورد بررسی در موقعیتی ما بین کانسارهای کائولن هیپوژن و سوپرژن واقعند (شکل ۵ ب). از جمع‌بندی نتایج به دست آمده چنین برداشت می‌شود که در طی تشکیل ذخیره کائولن کجل فرآیندهای سوپرژن بر روی فرآیندهای هیپوژن همپوشانی کرده‌اند.



شکل ۵. موقعیت نمونه‌های مورد مطالعه در نمودارهای دو متغیره (الف) Ba+Sr در برابر Ce+Y+La و (ب) Ti+Fe در برابر Cr+Nb [۳۴].



شکل ۶. الگوی توزیع عناصر نادر خاکی در نمونه‌های کائولن مورد مطالعه به هنجار شده به ایگنمبرایت.

سوپرژن می‌باشد. مقایسه مقادیر اکسیدهای Al و Fe با مقادیر آنومالی‌های Eu در نمونه‌های کائولن نشان می‌دهند که رخداد آنومالی مثبت ضعیف Eu منطبق بر نمونه‌ای است که

سازو کار احتمالی دیگری که باعث ایجاد آنومالی‌های به شدت منفی Eu در ذخیره شده است، اکسیداسیون پیریت‌های هیپوژن ایگنمبرایتها و متعاقب آن تشکیل محلولهای اسیدی

محلولهای گرمابی نقشی ارزنده در تشکیل این ذخیره داشته‌اند.

۴- بررسی ضایعه همبستگی بین عناصر نشان می‌دهند که کانیهای رسی همراه با فسفاتهای ثانویه‌ای نظیر مونازیت، رابدوفان و زینوتایم میزبانان احتمالی عناصر نادر خاکی در این ذخیره بوده و جانشینی ایزومورفی، جذب سطحی و حضور در فازهای کانیابی مقاوم عوامل کلیدی در توزیع اغلب عناصر جزئی می‌باشد.

۵- شاخص‌های زمین‌شیمیایی نظیر مقادیر $Ba+Sr$: TiO_2 و $Ti+Fe$: $Ce+Y+La$: $Nb+Cr$: Ti نشان می‌دهند که در تشکیل ذخیره کائولن کجل فرآیندهای سوپرژن بر روی فرآیندهای هیپوژن همپوشانی کرده‌اند.

۶- درجه تفریق پایین LREE‌ها از HREE‌ها در طی کائولینیتی شدن ایگنمبرایتها دلالت بر نقش مهم محلولهای هیپوژن نسبت به محلولهای سوپرژن در تکوین این ذخیره دارد. آنمالی‌های منفی شدید Eu در این ذخیره در ارتباط با دگرسانی فلدسپارها و تشکیل کانیهای رسی در دماهای بالا و در شرایط احیایی و همچنین اکسیداسیون پیریت‌های هیپوژن می‌باشد. آنمالی مثبت Eu را در این ذخیره می‌توان با کانیهای رسی و زئولیت‌ها مرتبط دانست. رخداد آنمالی منفی و مثبت Ce به ترتیب دلالت بر نقش ارزنده محلولهای هیپوژن احیایی و تأثیرات سیستم آبی دما پایین (فرآیندهای هوازدگی) بر روی ذخیره است [۲۴]. با توجه به مقادیر آنمالی‌های Eu و Ce می‌توان استنباط نمود که ایگنمبرایتها در طی تشکیل ذخیره کائولن، دگرسانی در حد آرژیلیک متوسط تا پیشرفته را تجربه نموده‌اند و در این بین محلولهای اسید سولفاتی و راگرمایی نقش ارزندهای در توسعه فرایند کائولینیتی شدن در منطقه مورد مطالعه داشته‌اند. برای تأیید این موضوع می‌توان به شواهد صحرایی نظیر حضور گوگرد فراوان و شواهد کانی‌شناسی نظیر حضور مونتموریلوبیت و عدم حضور پیروفیلیت [۴۳، ۴۴ و ۴۵] در ذخیره اکتفا کرد.

برداشت

مهمنترین نتایج حاصل از مطالعات صحرایی، کانی‌شناسی و زمین‌شیمیایی ذخیره کائولن کجل عبارتند از:

۱- دگرسانی ایگنمبرایتها، توفها و تراکی آندزیت‌های ائوسن در منطقه کجل با تشکیل و توسعه کانیهای کائولینیت، مونتموریلوبیت، پالی گورسکیت، کوارتز، اوپال، اورتوكلاز) و زئولیت (استیلوبیت) همراه بوده است.

۲- وجود زونهای سیلیسی در مجاورت ذخیره کائولن نشان می‌دهد که فلوئیدهای عامل دگرسانی زمان کافی برای واکنش با ایگنمبرایتها داشته‌اند.

۳- کاهش جرم عناصر Hf، Ta، Y، Ga، Zr، P و H همراه با REE، Al و Th در طی فرایندهای کائولینیتی شدن نشان می‌دهد که عواملی نظیر pH پایین، شدت دگرسانی، نسبت‌های بالای فلوئید به سنگ، تغییرات دمایی و فراوانی یونهای کمپلکس‌ساز نظیر PO_4^{4-} , Cl^- , CO_3^{2-} , F^- و SO_4^{2-} در

ذخیره ایگنمبرایتها را تجربه کرده و محلولهای سولفاتی و راگرمایی نقشی ارزنده در توسعه ذخیره ایفا نموده‌اند.

قدرتانی

نویسنده‌گان از حمایتهای مالی معاونت پژوهشی و تحصیلات تکمیلی دانشگاه تبریز برخوردار بوده‌اند، لذا شایسته است نهایت سپاس و قدردانی خود را ابراز دارند. همچنین از نظرات و پیشنهادهای ارزنده و سازنده داوران محترم مجله سپاس‌گزاری می‌نمایند.

- [12] 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.

[13] Ng C. W. W., Guan P., Shang Y. J., "Weathering mechanisms and indices of the igneous rocks of Hong Kong", *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology* 34 (2001) 133-151.

[14] Riebe C. S., Kirchner J. W., Finkel R. C., "Long-term rates of chemical weathering and physical erosion from cosmogenic nuclides and geochemical mass balance", *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67 (2003) 4411-4427.

[15] Das A., Krishnaswami S., "Elemental geochemistry of river sediments from the Deccan Traps, India: Implications to sources of elements and their mobility during basalt-water interaction", *Chemical Geology* 242 (2007) 232-254.

[16] Braun J. J., Descloitres M., Riote J., Fleury S., Barbiero L., Boeglin J. L., Violette A., Lacarce E., Ruiz L., Sekhar M., Kumar M. S., Subramanian S., Dupre B., "Regolith mass balance inferred from combined mineralogical, geochemical and geophysical studies: Mule Hole gneissic watershed, South India", *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73 (2009) 935-961.

[17] Little M. G., Lee C. T., "On the formation of an inverted weathering profile on Mount Kilimanjaro, Tanzania: Buried paleosol or groundwater weathering", *Chemical Geology* 235 (2006) 205-221.

[18] Hastie A. R., Kerr A. C., Mitchell S. F., Millar I. L., "Geochemistry and petrogenesis of Cretaceous oceanic plateau lavas in eastern Jamaica", *Lithos* 101 (2008) 323-343.

[19] 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 Lomé ultramafic complex, South-East Cameroon", *Journal of African Earth Sciences* 50 (2008) 305-328.

[20] Arslan M., Kadir S., Abdioglu E., Kolayli H., "Origin and formation of kaolin minerals in saprolite of Tertiary alkaline volcanic rocks

منابع

- [۱] فریدی م، انوری ا، "نقشه زمین‌شناسی هشتگین به مقیاس ۱:۱۰۰۰۰۰"، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور (۱۳۷۹).

[۲] حاج علیلو ب، "متالوژنی ترشیری در البرز باختری- آذربایجان (میانه- سیه‌رود) با نگرشی خاص بر منطقه هشتگین"، پایان نامه دکتری دانشکده علوم، دانشگاه شهید یپهشتی (۱۳۷۸) ۲۷۵ ص.

[۳] موید م، "بررسی نوار ولکانو- پلتوونیک ترشیری البرز باختری- آذربایجان با نگرشی ویژه به منطقه هشتگین"، پایان نامه دکتری دانشکده علوم، دانشگاه شهید یپهشتی (۱۳۷۸) ۳۲۸ ص.

[۴] معمومی ر، "بررسی کانی‌شناسی و ژئوشیمی ذخیره‌ی کائولن کجل (شمال‌غرب هشتگین، استان اردبیل)", پایان نامه کارشناسی ارشد گروه زمین‌شناسی دانشگاه تبریز، (۱۳۸۹) ۹۹ ص.

[۵] معمومی ر، کلاغری ع.ا، عابدینی ع، "مطالعه ژئو-ذخیره کائولن کجل، جنوب‌غرب استان اردبیل"، چهاردهمین همایش انجمن زمین‌شناسی ایران و بیست و هشتمین همایش علوم زمین، دانشگاه ارومیه (۱۳۸۹).

[۶] معمومی ر، کلاغری ع.ا، عابدینی ع، "مطالعه کانی- شناسی و الگوی توزیع عناصر نادر خاکی در ذخیره کائولن کجل، جنوب غرب استان اردبیل"، هجدهمین همایش انجمن بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران، دانشگاه تبریز (۱۳۸۹).

[7] Rollinson H., "Using geochemical data: Evaluation, presentation, interpretation", Longman Scientific and Technical (1993) 329 p.

[8] Gresens R. L., "Composition-volume relationships of metasomatism", Chemical Geology 2 (1967) 47-55.

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

[10] Grant J. A., "The isocon diagram - a simple solution to Gresens equation for metasomatic alteration", Economic Geology 81 (1986) 1976-1982.

[11] Gong Q., Deng J., Xiang Y., Wang Q., Yang L., "Calculation pollution indices by heavy metals in ecological geochemistry assessment and a case study in parks of Beijing", Journal of China University of Geosciences 19 (2008) 230-241.

- [31] Oh N. H., Richter D. D., "Elemental translocation and loss from three highly weathered soil- bedrock profiles in the southeastern United States", *Geoderma* 126 (2005) 5-25.
- [32] Roy P. D., Smykatz-Kloss W., "REE geochemistry of the recent playa sediments from the Thar Desert, India: An implication to playa sediment provenance", *Chemie der Erde-Geochemistry* 67 (2007) 55-68.
- [33] Maiza P. J., Pieroni D., Marfil S. A., "Geochemistry of hydrothermal kaolins in the SE area of Los Menucos, Province of Río Negro, Argentina", In: Dominguez, E. A., Mas, G. R., Cravero, F. (Eds.), 2001, *A Clay Odyssey*. Elsevier, Amsterdam (2003) 123-130.
- [34] Dill H. G., Bosse H. R., Henning K., Fricke A., Ahrendt H., "Mineralogical and chemical variations in hypogene and supergene kaolin deposits in a mobile fold belt the Central Andes of northwestern Peru", *Mineralium Deposita* 32 (1997) 149-163.
- [35] Muchangos A. C., "The mobility of rare earth and other elements in process of alteration of rhyolitic rocks to bentonite (Lebombo Volcanic Mountainous Chain, Mozambique)", *Journal of Geochemical Exploration* 88 (2006) 300-303.
- [36] Ronov A. B., Balashov Y. A., Migdisov A. A., "Geochemistry of REE's in a sedimentary cycle", *Geochemistry International* 14 (1967) 1-17.
- [37] Taylor S. R., McLennan S. M., "The continental crust: Its composition and evolution", Blackwell, Oxford (1985) 312 p.
- [38] Chaillou G., Anschutz P., Lavaux G., Blanc G., "Rare earth elements in the modern sediments of the Bay of Biscay, France", *Marine Chemistry* 100 (2006) 39-52.
- [39] Lackschewitz K. S., Singer A., Botz R., Garbe-Schobnberg D., Stoffers P., "Mineralogy and geochemistry of clay minerals near a hydrothermal site in the Escanaba trough, Gorde Ridge, NE Pacific Ocean", In: Zierenberg, R. A., Fouquet, Y., Miller, D. J., Normark, W. R. (eds), Ocean drilling program, *Scientific results* 169 (2000) 1-24.
- [40] Kamineni D. C., "Distribution of uranium, thorium and rare earth elements in the Eye-Dashwa Lakespluton: A study of some analogue elements" *Chemical Geology* 55 (1986) 61-373.
- [41] Cravero F., Dominguez E., Iglesias C., "Genesis and applications of the Cerro Rubio kaolin deposit, Patagonia (Argentina)", *Applied Clay Science* 18 (2001) 157-172.
- [42] Karakaya N., "REE and HFS element behaviour in the alteration facies of the ErenlerDagVolcanics (Konya, Turkey) and kaoliniteoccurrence", *Journal of Geochemical Exploration* 101 (2009) 185-208.
- [43] Jiang N., Sun S., Chu X., Mizuta T., Ishiyama D., "Mobilization and enrichment of high-field strength elements during late- and post-magmatic processes in the Shuiquangousyenitic complex, Northern China", *Chemical Geology* 200 (2003) 117-128.
- [44] Fulignati P., Gioncada A., Sbrana A., "Rare-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.
- [45] SalviS., Williams-Jones A. E., "The role of hydrothermal processes in concentrating high-field strength elements in the Strange Lake peralkaline complex, northeastern Canada", *Geochimica et CosmochimicaActa* 60 (1996) 1917-1932.
- [46] Fernandez-Caliani J. C., Cantano M., "Intensive kaolinization during a lateritic weathering event in southwest Spain: Mineralogical and geochemical inferences from a relict paleosol", *Catena* 80 (2010) 23-33.
- [47] Vidal P., "Geochemie", Seriegeosciences.Dunod, Paris, (1998) 190p.
- [48] Feng J., "Trace elements in ferromanganese concretions, gibbsite spots, and the surrounding terra rossa overlying dolomite: Their mobilization, redistribution and fractionation", *Journal of Geochemical Exploration* 108 (2011) 99-111.
- [49] Mordberg L. E., "Geochemistry of rare elements in Paleozoic bauxite profiles in Northern Russia", *Journal of Geochemical Exploration* 57 (1996) 187-199.
- [50] Palumbo B., Bellanca A., Neri R., Roe M. J., "Tracemetals partitioning in Fe-Mn nodules from Sicilian soils Italy", *Chemical Geology* 173(2001) 257-269.
- [51] 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", *Planetary Science Letters* 303 (1995) 591-601.
- [52] Eastern Pontides, NE Turkey", *Clay Minerals* 41 (2006) 597-617.

- [43] Barnes H. L., "Geochemistry of hydrothermal ore deposits", John and Wiley and Sons, Inc (1997) 1-972.
- [44] Guibert J. M., Park C. F., "The geology of ore deposits", Waveland Press, Inc (1986) 1-985.
- [45] Hedenquist J. W., Arribas A., Gonzalez-Urien E., "Exploration for epithermal gold deposits", Economic Geology 13 (2000) 245-277.
- [42] Koppi A. J., Edis R., Foeld D. J., Geering H. R., Klessa D. A., Cockayne D. J. H., "REEs trends and Ce-U-Mn associations in weathered rock from Koongarra, northern territory, Australia", Geochimica et Cosmochimica Acta 60 (1996) 1695-1707.

