زمین‌شناسی اقتصادی
جلد ۱۲، شماره ۱ (سال ۱۳۹۹)
صفحات ۷۷ تا ۹۱

Journal of Economic Geology
Vol. 12, No. 1 (2020)
ISSN 2008-7306

بررسی زمین‌شیمی عناصر اصلی و جزئی در نهشته منگنز قزل‌داش داغی، شمال‌غرب مرند (آذربایجان شرقی)

اسماعیل خان چوبان[1*]، بهزاد حاج‌علیلو[2]، محسن مؤید[1] و محمدرضا حسین‌زاده[1]

۱) گروه علوم زمین، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران
۲) گروه زمین‌شناسی، دانشگاه پیام نور، ایران

دریافت مقاله: ۱۳۹۷/۰۲/۰۲، پذیرش: ۱۳۹۷/۱۱/۱۳

چکیده

نهشته منگنز قزل‌داش داغی در ۲۵ کیلومتری شمال‌غرب شهر مرند در استان آذربایجان شرقی قرار دارد. از نظر ساختاری، این نهشته در پهنه مرکزی واقع‌شده است. میزبان کانی‌زایی در افق I توفیت و سنگ‌آهک آب شیرین و در افق II کنلگومرا و ماسه‌سنگ حوضه آتشفشانی کواترنری است. شکل کانی‌زایی اصلی در افق I، لایه‌ای-لامینه‌ای و در افق II، عدسی-پرشدگی شکستگی‌هاست. ویژگی‌های زمین‌شیمیایی نهشته توسط مقدار عناصر اکسیدهای اصلی، جزئی مطالعه و منشأ کانی‌زایی بحث‌شده است. غلظت‌های به نسبت بالای Al (۰/۰۱ تا ۷/۳۹ درصد وزنی، متوسط = ۱/۳۴) احتمالاً به‌خاطر لیتیک توف‌های میزبان است. مقادیر کم تیتانیوم (۰ تا ۰/۲۸ درصد وزنی، متوسط = ۰/۰۵) نشانه ورود اندک مواد آواری طی کانی‌زایی است. داده‌هایی مثل Mn:Fe (متوسط ۲۱/۲۹)، Ba بالا (متوسط ۱۷۸۲/۴)، Co:Ni (متوسط ۰/۷۹)، Co:Zn (متوسط ۱/۱۸) و نمودارهای تمایز نهشته‌های منگنز نشان می‌دهد که نهشته قزل‌داش داغی کانی‌زایی آتشفشانی-رسوبی از نوع گرمابی است.

واژه‌های کلیدی: *منگنز، زمین‌شیمی، گرمابی، قزل‌داش داغی، مرند، آذربایجان شرقی، پهنه مرکزی*

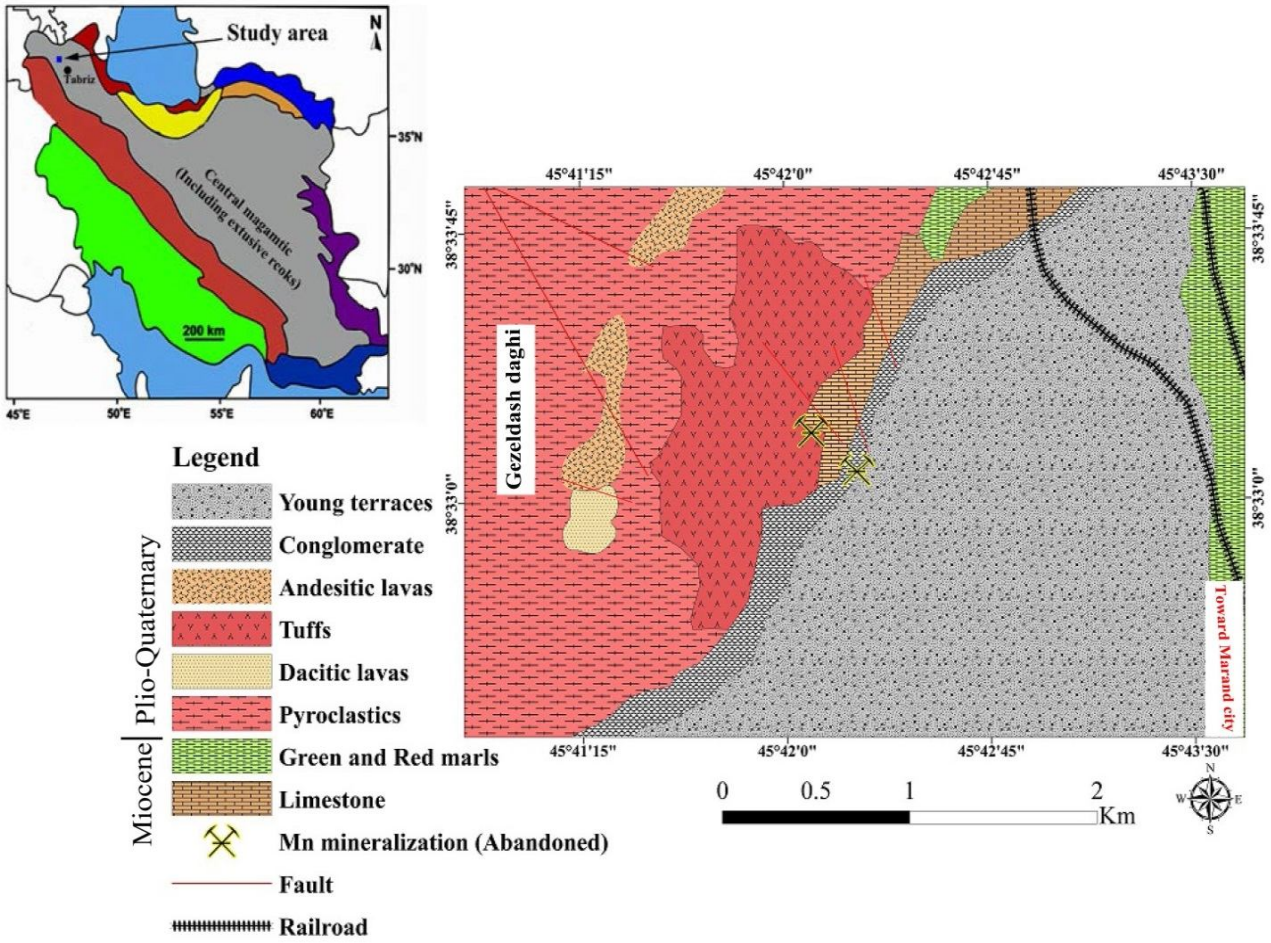
مقدمه

نهشته منگنز قزل‌داش داغی در فاصله ۷۰ کیلومتری شمال‌غرب تبریز و ۲۵ کیلومتری شمال‌غربی شهر مرند در استان آذربایجان شرقی واقع‌شده است. منطقه مرکزی این نهشته دارای مختصات ″۴۰ ′۴۲ °۴۵ شرقی و ″۴۰ ′۳۵ °۳۸ شمالی است (شکل ۱). بر اساس تقسیم‌بندی پهنه‌های ساختاری-رسوبی ایران، این منطقه در پهنه مرکزی ایران بر روی نوار ولکانیکی کمربند ارومیه-دختر قرار دارد (Aghanabati, 2004).

پژوهش‌های متعددی از فرایندهای زایشی نهشته‌های Fe-Mn و توزیع آنها وجود دارد (Halbach et al., 1981; Aplin and Cronan, 1985; Halbach and Puteanus, 1988; Hein et al., 1997; Hein et al., 2000; Kuleshow, 2011; Hein and Koschinsky, 2013). منشأ این نهشته‌ها با توجه به کانی‌شناسی، ترکیب شیمیایی و موقعیت زمین‌ساختی آنها مختلف هستند و به نهشته‌های آب‌زاد، ترازایشی و گرمابی

*مسئول مکاتبات: ismail.tgeology@gmail.com
DOI: https://doi.org/10.22067/econg.v12i1.72214

Bonatti et al., 1972; Hein et al., 1997; Bau and) Dulski, 1999; Polgári et al., 2012; Schmidt et al., 2014). تقسیم شده‌اند و با تغییرات مشخصی در Mn، Fe، Cu، Ni و Co متمایز می‌شوند. نهشته‌های آب‌زاد شامل پوسته‌های فرومنگنز، حاصل رسوب آرام از آب دریا در کف دریا با دخالت میکروبی هستند (Toth, 1980; Dymond et al., 1984; Usui and Someya, 1997; Hein et al., 2000; Jach and Dudek, 2005; Schultz, 2006; Bau et al., 2014). نهشته‌های ترازایشی به شکل نودول بوده و حاصل رسوب از محلول‌های گرمابی یا آب‌های روزنه‌ای هستند و به‌طور معمول در ارتباط با اکسیداسیون ماده آلی و کانی‌زایی کربنات منگنز هستند (Polgári et al., 1991; Oksuz, 2011; Polgári et al., 2012)، نهشته‌های با منشأ گرمابی به شکل چینه‌کران یا توده‌های بی‌نظم و رگه‌های سطحی گرمایی (اپی‌ترمال) در محیط‌های دریایی نزدیک مراکز گسترشی، تپه‌های دریایی درون صفحه‌ای یا موقعیت‌های جزیره کمانی مرتبط با فرورانش تشکیل می‌شوند (Roy, 1992, Roy, 1997; Hein et al., 2008; Edwards et al., 2011). نهشته‌های آهن-منگنز گرمابی به‌عنوان تابعی از دمای سیال و شرایط اکسایش-کاهش، نسبت‌های گسترده Mn/Fe از ۰/۰۰۱ (تقریباً بدون منگنز) تا ۴۰۰۰ پی‌پی‌ام دارند (Burgath and Von Stackelberg, 1995; Schultz, 2006).



شکل ۱. نقشه زمین‌شناسی کوه قزل‌داش داغی و موقعیت نهشته‌های منگنز قزل‌داش داغی (مقیاس نقشه ۱:۲۰۰۰)

Fig. 1. Geological map of Gezeldash daghi area and location of Gezeldash daghi manganese deposit (Map scale 1:2000)

روش مطالعه

هیجده نمونه کانسنگ (هر نمونه ۵۰۰ ~ گرم) از بخش‌های مختلف کانی‌زایی‌شده در افق‌های I و II نهشته منگنز قزل‌داش داغی به شکل مرتب برداشت شدند. هریک از این نمونه‌ها به حالت معرف از برون‌زد سطحی لایه‌ها، لامینه‌ها (افق I) و عدسی‌ها و پرشدگی‌های رگچه‌ای منگنز (افق II) نمونه‌گیری شده است. نمونه‌ها زیر ۲۰۰ مش خردشده و برای اندازه‌گیری مقادیر عناصر اصلی و جزئی با تهیه قرص ذوبی آماده شده و به روش ICP-OES در آزمایشگاه شیمی مرکز تحقیقات فراوری مواد معدنی ایران آنالیز شدند. نتایج آنالیز در جدول ۱ آمده است.

زمین‌شناسی ناحیه‌ای و چینه‌شناسی محدوده معدنی

پس از فرورانش نئوتتیس و برخورد فلات عربی-ایرانی، کمان ماگمایی ارومیه-دختر و سپس فلات ایرانی-ترکی به‌وجود آمد (Chiu et al., 2013; Moghadam et al., 2014) که سنگ‌های آتشفشانی میوسن میانی تا کواترنری سطح آن را پوشانده است. سنگ‌های آتشفشانی ائوسن تا کواترنری با ترکیب کالک‌آلکالن تا آلکالن، گسترش وسیعی در ناحیه دارند و طی چند مرحله فوران کرده‌اند (Amini et al., 2005). در طول مدت میوسن تا پلیوسن در فرورفتگی‌های فشاری حدواسط نوارهای آتشفشانی-نفوذی البرز غربی-آذربایجان و ارومیه-دختر حوضه‌های رسوبی کم‌عمقی تشکیل‌شده است که پس از بسته‌شدن نئوتتیس، دریاها و دریاچه‌های درون قاره‌ای به‌وجود آورده است (Moayyed, 2001). علاوه‌بر این، واحدهای گدازه‌ای، توف‌ها در جنوب و جنوب‌غرب منطقه مورد بررسی به‌ویژه در شمال یامچی با پوششی وسیع، کوه‌های کم ارتفاع و کم‌شیبی را ایجاد کرده‌اند (Abdolahi and Hosseini, 1996) و بخشی از فعالیت آتشفشانی پلیوکواترنری در منطقه مورد بررسی هستند (Ahmadzadeh et al., 2010). در منطقه مورد بررسی، سنگ‌های آتشفشانی آندزیتی تا داسیتی و سنگ‌های همراه پیروکلاستیکی درون ماسه‌سنگ، کنگلومرا و مارن‌های میوسن (سازند سرخ بالایی) در میوسن میانی-پایانی نفوذکرده است (شکل ۲-A و B). فازهای کانی‌زایی منگنز به سن میوسن و پلیوسن با خاستگاه گرمابی در ارتباط با سنگ‌های آتشفشانی آندزیتی و آندزیتی-داسیتی در آذربایجان وجود دارند. در این نهشته‌ها ذخیره کم؛ ولی عیار بالاست (Ghorbani, 2013).

در سرتاسر شرق ترکیه تا ایران مرکزی سنگ‌های آهکی الیگوسن تا میوسن پایینی شرایط دریایی را نشان می‌دهند (Stöcklin and setudehnia, 1991) و این نهشته‌ها در پیرامون این بالاآمدگی ناحیه‌ای وجود دارند (Gelati, 1975) و منطبق با شروع آتشفشانی نئوژن هستند (Keskin et al., 2006). این حوضه آتشفشانی در شمال‌غرب ایران بخشی از سیستم گسل امتداد لغزی است که طی میوسن پایانی بین صفحات در حال برخورد عربی و اوراسیایی ایجادشد (Mckenzi, 1972; Axen et al., 2001; Allen et al., 2004). سنگ‌های آهکی و مارن‌های دریایی بیشتر به سن میوسن زیرین قم تیتان در شمال‌غرب و شرق شهر تبریز و جزایر دریاچه ارومیه وجود دارند. نهشت این سنگ‌ها نشان می‌دهد، این ناحیه تا میوسن آغازین بخشی از پاراتتیس بوده است (Stöcklin, 1977; Davoudzadeh and Weber-Diefenbach, 1997). با پس‌روی دریای قم در شمال‌غرب، ایران مرکزی و آذربایجان یک دوره رسوب‌گذاری قاره‌ای به‌نام سازند قرمز بالایی نهشت‌شده است.

چینه‌شناسی رخنمون‌های موجود در منطقه مورد بررسی شامل سازندهای توفی در جنوب‌شرق و غرب، سنگ‌آهک در شمال‌شرق، و مارن‌های سبز ژیپس‌دار در مرکز یعنی سازند قم (افق I، شکل ۲-C، D، E و F)، و ماسه‌سنگ به همراه مارن‌ها در غرب و کنگلومراهای با پیل‌های آتشفشانی و سخت‌شدگی زیاد در شمال هستند (افق II، شکل ۲-G و H). مرز پایینی سازند قم در منطقه مورد بررسی برون‌زد ندارد و نهشته‌های سازند سرخ بالایی در افق I به‌صورت تپه ماهورهای کم ارتفاع با رنگ سرخ گسترش وسیعی دارند. با توجه بررسی‌های صحرایی و همچنین

نقشه زمین‌شناسی منطقه مورد بررسی (شکل ۱)، گسل‌های منطقه دارای روند شمال‌غربی-جنوب‌شرقی هستند که مهم‌ترین عناصر ساختمانی در این منطقه شکستگی‌های اصلی هستند.

کانی‌زایی منگنز در هر دو افق رخ‌داده است که از نظر سنگ میزبان متفاوت هستند؛ به‌طوری‌که در افق I میزبان کانی‌زایی منگنز سازندهای آهکی و توفی است. در افق II که توسط ترانشه رودخانه‌ای رخنمون‌یافته است، کانی‌زایی بیشتر در واحد کنگلومرا و ماسه‌سنگ رخ‌داده است. در افق I شکل غالب، لایه‌ای شکل، لامینه‌ای و پرشدگی شکستگی‌هاست (شکل ۲-C، F و E) و در افق II شکل کانی‌زایی غالب عدسی‌شکل و پرشدگی شکستگی‌هاست (شکل۲-G و H). وجود لایه‌های توفی میان‌لایه با این واحد آهکی (افق I) و کانسنگ لنزی‌شکل (افق II) منشأ برون‌دمی-آتشفشانی را در توالی‌های دریاچه‌ای نشان می‌دهد.

ضخامت لایه‌ها-لامینه‌ها در افق I در رخنمون‌های سطحی معمولاً از ۵ سانتی‌متر تا چند میلی‌متر تغییر می‌کند؛ ولی با توجه به حفاری‌های صورت‌گرفته، کانی‌زایی لایه‌ای منگنز به ضخامت ۴ متر یا بیشتر نیز وجود دارد (Ramzi and Mostafaie, 2013). در افق II، ترانشه ایجادشده توسط رودخانه‌های فصلی عدسی‌های باضخامت ۱ متر تا ۳/۴۰ متر را در معرض دید قرارداده است (شکل ۳). کانی‌شناسی در دو افق شامل پیرولوزیت، منگانیت و رامسدلیت است.

زمین‌شیمی عناصر اصلی و جزئی نهشته منگنز قزل‌داش داغی

مقادیر عناصر اصلی و جزئی نهشته منگنز قزل‌داش داغی در جدول ۱ نشان‌داده شده است. داده‌های زمین‌شیمیایی نهشته‌های منگنز با منشأ مختلف و همچنین نهشته منگنز قزل‌داش داغی در جدول ۲ برای مقایسه ارائه‌شده است.

ملاک‌های زمین‌شیمیایی در تمایز منشأ نهشته‌های فرومنگنز مختلف کاملاً به اثبات رسیده‌اند. در میان اکسیدهای اصلی، میزان عناصر Mn، Fe، Ti و Al در تعیین منشأ بسیار سودمند هستند (Karakuş et al., 2010; Polgári et al., 2012).

نسبت‌هاو غلظت عناصر اصلی و جزئی نهشته منگنز قزل‌داش داغی

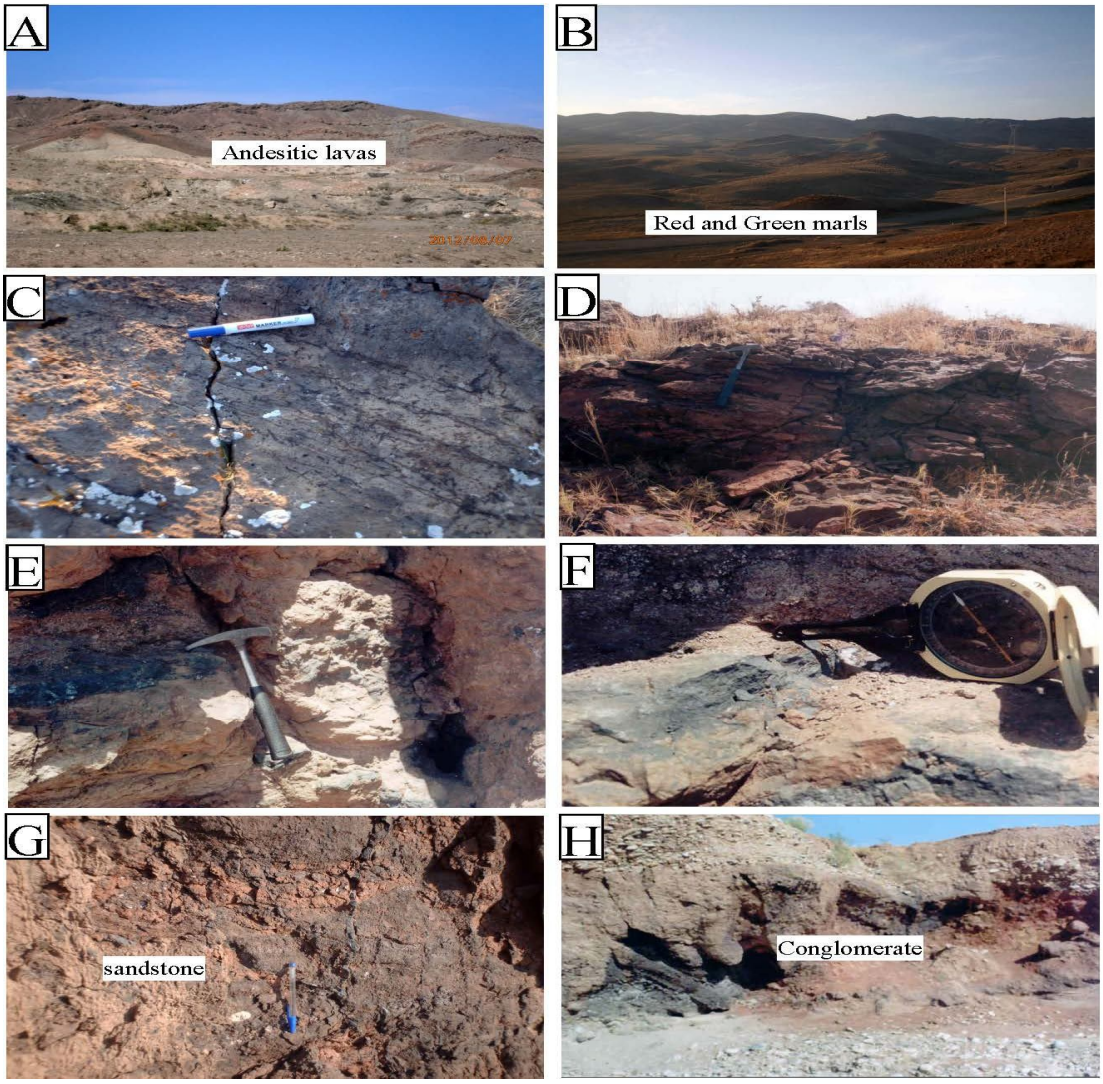
نسبت Mn/Fe و Fe/Mn

نسبت Mn/Fe توسط پژوهشگران زیادی به‌عنوان شاخص زایشی نهشته‌های گرمابی از آب‌زاد در کانسارهای منگنز استفاده‌شده است. در کانسارهای برون‌دمی به‌دلیل جدایش آهن از منگنز در سیالات گرمابی به‌خاطر میزان حلالیت آنها، نسبت‌های متفاوتی از Mn/Fe در رسوبات برون‌دمی ایجاد می‌شود ۰/۱<Mn/Fe<۱۰ (Nicholson,1992b) و ۰/۱>Fe/Mn>۱۰ (Nicholson, 1992a). این نسبت‌ها (Mn/Fe و Fe/Mn) برای نهشته‌های آب‌زاد، یک است (Rona, 1987). نسبت‌های کمتر از ۱ نیز بیانگر محیط‌های دریاچه‌ای برای نهشت منگنز است (Nicholson et al., 1997; Hein et al., 2000). بر طبق نتایج آنالیز نمونه‌های نهشته منگنز قزل‌داش داغی (جدول ۱) غلظت منگنز از ۰/۶۶ تا ۵۲/۳۲ درصد وزنی (متوسط= ۱۰/۳۶) و غلظت آهن از ۰/۲۴ تا ۱۱/۱ درصد وزنی (متوسط= ۲/۷۱) متغیر است. نسبت‌های Mn/Fe این نهشته ۱۲۵/۵- ۰/۰۶ (متوسط = ۲۱/۱۹) هستند که با نهشته‌های گرمابی همخوانی دارد (جدول ۱). نسبت‌های بسیار بالای Mn/Fe و مقادیر بسیار پایین این نسبت نشان‌دهنده تفکیک و جدایش طی انتقال این دو عنصر در محلول‌های گرمابی و کانی‌زایی در محیط‌های رسوبی است (Glasby, 2000). این نسبت در نهشته‌های آتشفشانی-رسوبی و گرمابی منگنز بسیار متغیر است و شاخصی مهم در این نهشته‌ها محسوب می‌شود (Cann et al., 1977).

غلظت عناصر Al و Ti

غلظت‌های عناصری چون آلومینیم و تیتانیوم نیز مثل Fe و Mn برای تشخیص کانی‌زایی منگنز استفاده می‌شود و معمولاً Al با کانی‌های رسی رسوبات مرتبط است (Crerar et al., 1982). تیتانیوم در محلول‌های گرمابی نامتحرک است و معیاری از ورود مواد آواری است (Sugisaki, 1984; Shah and Khan, 1999; Şaşmaz et al., 2013). غلظت‌های نسبتاً بالای Al در نهشته‌های منگنز نیز نقش مهم رسوبی طی رسوب

را نشان می‌دهد (Choi and Hariya, 1992). غلظت‌های Al در نمونه‌های این نهشته در قزل‌داش داغی از ۰/۰۱ تا ۷/۳۹ (متوسط= ۱/۳۴) و غلظت‌های Ti از ۰ تا ۰/۲۸ (متوسط= ۰/۰۵) تغییر می‌کند (جدول ۱). غلظت‌های به نسبت بالای Al در نهشته منگنز قزل‌داش داغی ممکن است حاصل لیتیک توف‌هایی باشد که میزبان کانی‌زایی در افق I هستند. مقادیر پایین تیتانیوم ورود اندک مواد آواری طی کانی‌زایی را نشان می‌دهد.

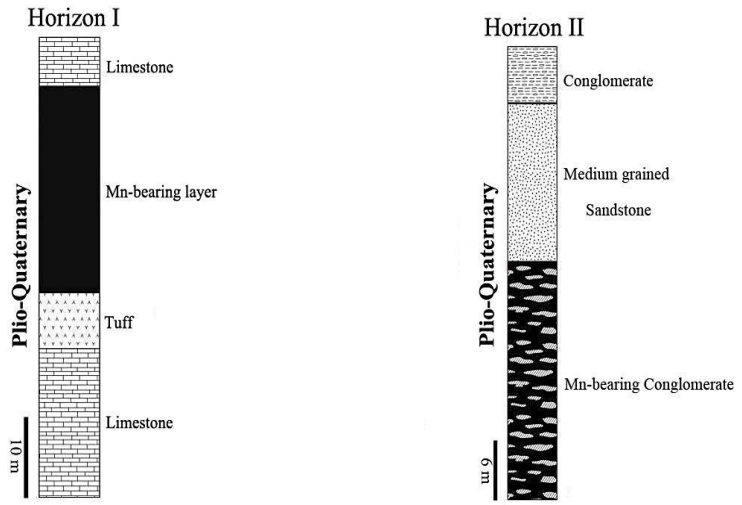


شکل ۲. A: گدازه‌های آندزیتی نهشته منگنز قزل‌داش داغی، B: واحد مارن قرمز و سبزرنگ میوسن، C: واحد توفی (افق I) با کانی‌زایی به شکل لامینه‌ای، D: واحد آهکی گسل‌خورده به حالت میان‌لایه با واحد توفی با کانی‌زایی ضعیف منگنز و آغشتگی شدید به آهن (افق I)، E: واحد توفی (افق I) با کانی‌زایی منگنز به شکل پرکننده شکستگی، F: واحد توفی با کانی‌زایی لایه‌ای (افق I)، G: واحد ماسه‌سنگی با کانی‌زایی پرکننده شکستگی‌ها (افق II) و H: واحد کنگلومرا با کانی‌زایی قوی منگنز به شکل عدسی (افق II)

Fig. 2. A: Andesitic lavas in Gezeldash daghi manganese deposit, B: Red and green marl unit of the Miocene, C: Tuff unit (horizon I) with weak mineralization as laminae form, D: Faulted limestone unit with weak Mn mineralization intercalated in the tuff unit and iron intense contamination (horizon I), E: Tuff unit (Horizon I) with weak Mn mineralization as fracture-filling, F: Tuff unit with layered form mineralization (Horizon I), G: Sandstone unit with fracture-filling mineralization (horizon II), and H: Conglomerate unit with strong lenticular-shaped manganese mineralization (horizon II)

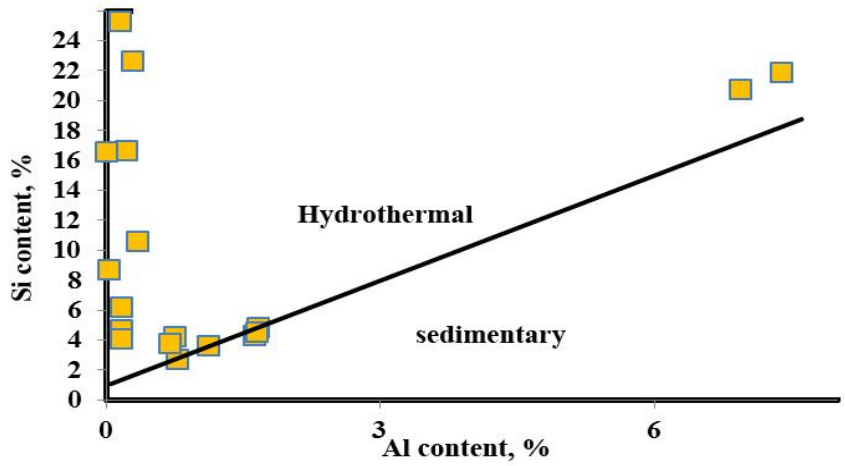
نسبت Si و Al

در کانی‌زایی‌های منگنز که در نواحی آتشفشانی فعال تشکیل می‌شوند و نواحی که فرایندهای گرمابی چیره است (جدول ۲)، مقدار Si نسبت به سازندهای رسوبی بالاتر است (Nicholson, 1992a; Karakuş et al., 2010). در نمودار تمایز Si-Al (Peters, 1988) برای تشخیص نهشته‌های اکسید منگنز گرمابی از آب‌زاد، تقریباً همه نمونه‌های نهشته منگنز قزل‌داش داغی درون محدوده گرمابی قرار گرفته‌اند (شکل ۴).



شکل ۳. ستون چینه‌شناسی عمومی در منطقه کانی‌زایی شده قزل‌داش داغی و موقعیت افق‌های کانه‌دار I و II

Fig. 3. Stratigraphic column of mineralized Gezeldash daghi and the mineral-bearing horizons



شکل ۴. نمودار دوتایی Si به Al (Peters, 1988) و رسم نمونه‌های مربوط به نهشته منگنز قزل‌داش داغی و خاستگاه آنها

Fig. 4. Binary diagram of Si Vs. Al (Peters, 1988) and plot of samples of the Gezeldash daghi Mn deposit and their origins

جدول ۱. نتایج آنالیز شیمیایی نمونه‌های نهشته منگنز قزل‌داش داغی به روش ICP-OES (عناصر اصلی بر حسب درصد و عناصر کمیاب بر حسب پی‌پی‌ام گزارش‌شده است).

Table 1. The results of chemical analysis for Gezeldash daghi manganese ore samples by ICP-OES (major elements and trace elements are reported in percent and ppm, respectively).

	GZ1	GZ2	GZ3	GZ4	GZ5	GZ6	GZ7	GZ8	GZ9	GZ10
Latitude Longitude	38° 35′ 35.1″ 45° 42′ 41.3″	38° 35′ 35″ 45° 42′ 41.5″	38° 35′ 34.8″ 45° 42′ 41.6″	38° 35′ 34.1″ 45° 42′ 41.1″	38° 35′ 34.3″ 45° 42′ 41″	38° 35′ 33.9″ 45° 42′ 40.5″	38° 35′ 34.3″ 45° 42′ 9.7″	38° 35′ 34.7″ 45° 42′ 38.9″	38° 35′ 33.7″ 45° 42′ 40.9″	38° 35′ 33.5″ 45° 42′ 41″
SiO_2	44.37	10.27	46.82	9.97	36.67	48.49	18.61	8.65	5.82	35.46
TiO_2	0.48	0.04	0.56	0.03	0.04	0.04	0.02	0.03	0.09	0.03
Al_2O_3	13.12	3.16	13.97	0.34	0.42	0.56	0.06	0.34	1.49	0.03
Fe_2O_3	4.89	1.02	5.14	2.27	4.88	5.57	5.57	0.97	1.01	12.01
MnO	16.85	61.38	11.97	1.79	3.42	0.85	1.59	2.13	3.18	0.95
MgO	1.25	0.48	2.21	1.61	0.34	0.4	0.49	0.48	0.64	0.64
CaO	4.4	1.46	4.58	47.61	31.98	24.88	43.04	50.84	51.9	28.35
Na_2O	3.5	0.94	3.66	0.16	0.13	0.2	0.08	0.12	0.24	0.06
K_2O	1.14	0.59	1.3	0.06	0.08	0.08	0	0.06	0.27	0.02
P_2O_5	0.15	0.09	0.16	0.24	0.72	0.56	0.65	0.23	0.56	3.18
LOI	9.36	20.31	9.2	35.91	22.32	18.39	28.32	35.31	34.67	19.3
Total	99.51	99.76	99.57	99.99	100.02	100.01	98.43	99.16	99.87	100.3
Mn	13.05	47.53	9.27	1.39	2.64	0.66	1.23	1.65	2.45	0.735
Fe	3.42	0.71	3.6	1.6	3.4	3.9	2.7	0.67	0.7	8.4
Mn/Fe	3.81	66.94	2.57	0.86	0.77	0.16	0.45	2.46	3.5	0.08
Fe/Mn	0.26	0.015	0.38	1.15	1.28	5.9	2.19	0.4	0.28	11.5
Al	6.94	1.67	7.39	0.17	0.22	0.29	0.03	0.17	0.78	0.01
Ti	0.28	0.28	0.033	0.017	0.0005	0.005	0.0002	0.017	0.053	0.017
Si	20.73	4.8	21.88	4.65	16.67	22.66	8.69	4.04	2.72	16.57
Pb	746	1479	1161	44	44	25	19	30	37	23
Ba	2750	432	293	1100	290	1264	1804	265	232	983
Co	60	95	87	2.5	6	2.6	2.5	12	18	2.5
La	15	26	17	2.5	2.5	7	2.5	2.5	2.5	2.5
Ce	75	169	74	17	20	24	14	7	21	32
Sr	960	1839	1018	321	432	438	559	306	292	529
Li	22	6	26	8	10	10	17	7	7	7.56
V	334	816	251	58	43	21	36	34	23	41
Cr	68	74	67	8	60	33	20	5	7	13
Mo	102.6	366.6	71.3	10.2	13.4	12.3	6.9	5.1	10.7	26.1
Cu	211	825	171	29	51	9	11	70	71	24
Zn	501	884	465	31	12	13	5	21	52	8
Ni	103	157	95	6	15	7	4	10	17	10
As	651	2544	626	2118	1209	439	894	1584	1067	1414
Ag	5.2	18.5	4.1	0.5	0.5	4.3	0.5	0.5	0.5	0.5
Mo	102.6	366.6	71.3	10.2	13.4	12.3	6.9	5.1	10.7	26.1
Co/Zn	0.119	0.107	0.187	0.08	0.5	0.2	0.5	0.571	0.346	0.312
Co/Ni	0.582	0.605	0.915	0.416	0.4	0.371	0.625	1.2	1.058	0.25
Cu+Co+Ni	374	1077	353	37.5	72	18.6	17.5	92	106	36.5

ادامه جدول ۱. نتایج آنالیز شیمیایی نمونه‌های نهشته منگنز قزل‌داش داغی به روش ICP-OES (عناصر اصلی بر حسب درصد و عناصر کمیاب بر حسب پی‌پی‌ام گزارش‌شده است).

Table 1 (Continued). The results of chemical analysis for Gezeldash daghi manganese ore samples by ICP-OES (major elements and trace elements are reported in percent and ppm, respectively).

S.N.	GZ11	GZ12	GZ13	GZ14	GZ15	GZ16	GZ17	GZ18
Latitude Longitude	38° 35′ 33.7″ 45° 42′ 41.4″	38° 35′ 32.9″ 45° 42′ 41.1″	38° 35′32.6″ 45° 42′ 46″	38° 35′ 32.4″ 45° 42′ 51.5″	38° 35′ 13.4″ 45° 43′ 11.1″	38° 35′ 13.7″ 45° 43′ 10.9″	38° 35′ 13.9″ 45° 43′ 11.2″	38° 35′ 14.2″ 45° 43′ 11″
SiO_2	9.12	47.75	7.81	9.26	4.94	54.15	9.73	8
TiO_2	0.03	0.013	0.013	0.08	0.047	-	0.115	0.052
Al_2O_3	1.42	0.314	2.12	3.07	0.64	0.28	3.11	1.28
Fe_2O_3	0.067	15.88	1.06	1.19	0.35	7.32	1.21	0.642
MnO	67.88	0.88	15.05	67.56	17.63	5.21	1.84	21.4
MgO	0.366	0.42	0.8	0.65	0.43	3.74	1.1	0.77
CaO	3.55	19.56	70.87	1.34	41.97	11.02	45.8	36.73
Na_2O	0.27	0.13	0.25	0.796	0.17	0.29	0.52	0.339
K_2O	0.2	0.046	0.208	0.4	0.083	0.059	0.49	0.141
P_2O_5	0.252	0.8	0.44	0.096	0.35	0.88	0.51	0.23
LOI	16.37	14.4	1.31	15.2	32.66	17.39	34.48	29.87
Total	99.8	100.1	99.97	99.74	92.27	100.3	98.91	99.45
Mn	52.7	0.68	11.65	52.32	13.65	4.03	1.42	16.57
Fe	0.42	11.1	0.74	0.83	0.24	5.11	0.84	0.44
Mn/Fe	125.5	0.06	15.74	63.03	55.94	0.79	1.67	37.06
Fe/Mn	0.007	16.32	0.06	0.01	0.017	1.26	0.59	0.02
Al	0.75	0.17	1.12	1.62	0.34	0.15	1.67	37.06
Ti	0.016	0.007	0.037	0.04	0.028	-	0.06	0.031
Si	4.26	6.23	3.65	4.32	10.56	25.3	4.54	3.73
Pb	130	80	150	1000	140	3700	180	86
Ba	1100	290	3510	12700	710	1500	1100	1760
Co	220	230	126	140	57	150	38	60
La	13	2	10	15	14	12	3	24
Ce	12	22	26	11	48	10	4	1.5
Sr	1450	267	724	1760	415	540	444	566
Li	10	4	5	3	7.5	3	4	16
V	350	84	160	830	180	490	33	220
Cr	50	53	-	-	-	77	-	-
Mo	0.031	43	72	535	95	62	83	124
Cu	2700	75	420	450	450	321	87	990
Zn	88	51	83	1100	64	183	88	52
Ni	330	76	150	27	322	89	13	170
As	3200	1730	2120	3500	1620	61400	606	1250
Ag	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	4.3	0.5	0.5
Mo	0.03	43	72	535	95	62	83	124
Co:Zn	0.4	4.509	1.518	0.127	0.89	0.819	0.431	1.153
Co:Ni	0.666	3.026	0.84	5.185	0.177	1.685	2.923	0.352
Cu+Co+Ni	3250	381	696	617	829	560	138	1220

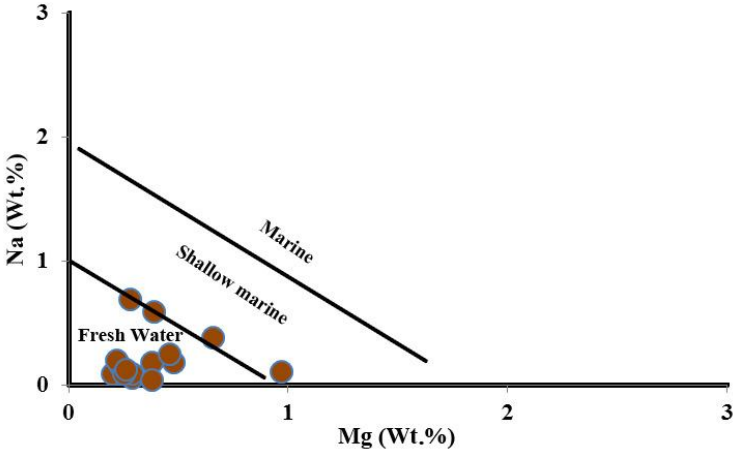
جدول ۲. مقادیر عناصر اصلی و جزئی انواع نهشته‌های مختلف Fe-Mn

Table 2. Major and trace element contents of various types of Mn-Fe deposits

S.N.	7	28	14	20	12	14	18
Countries	China	Pakistan	Japan	Turkey	Iran	Iran	This study
Regions	Guichi	Waziristan	Wakasa	Eymir	Nasir Abad	Sharestanak	
Origins	Sedimentary	Volcano-sedimentary	Hydrothermal	Volcano-sedimentary	Hydrothermal	Volcano-sedimentary	
SiO_2 (%)	(-)	43.69	58.16	16.04	84.39	22.02	21.13
TiO_2 (%)	(-)	0.32	0.04	0.02	0.05	0.20	0.103
Al_2O_3 (%)	(-)	0.73	0.55	0.73	1.28	4.03	2.54
Fe_2O_3 (%)	(-)	2.96	0.92	0.26	0.79	11.28	3.98
MnO (%)	(-)	45.88	32.5	69.61	8.09	40.1	16.75
MgO (%)	(-)	0.60	0.19	0.59	0.29	0.82	0.93
CaO (%)	(-)	1.28	4.15	2.40	0.50	4.05	28.88
Na_2O (%)	(-)	0.29	0.04	0.01	0.17	0.31	0.15
K_2O (%)	(-)	0.22	0.1	0.05	0.20	9.37	0.29
P_2O_5 (%)	(-)	0.25	0.1	0.07	0.01	0.07	0.445
Ba (ppm)	212.56	415.00	13.79	2364.70	2595.33	10184.14	4533.75
V (ppm)	167.86	144.00	258.00	132.00	77.91	207.78	97.606
Cr (ppm)	107.21	46.00	10	(-)	0.044	12.79	38
Co (ppm)	4.77	11.00	2.00	103.50	78.75	11.40	90.230
Ni (ppm)	89.39	36.00	28.00	67.35	166.27	24	65.083
Cu (ppm)	31.03	72.00	50.00	80.50	109.17	81.85	386.94
Zn (ppm)	137.36	64.00	26.00	62.45	33.38	479.57	205.611
Pb (ppm)	16.49	49.00	112.00	9.33	1.9	135.14	578.266
Th (ppm)	(-)	2.00	2.00	0.57	0.84	2.72	(-)
Rb (ppm)	37.89	2.00	2.00	0.77	7.64	0.36	(-)
Sr (ppm)	741.34	(-)	85.00	116.47	533.55	1521.92	714.444
Y (ppm)	21.75	(-)	5.00	8.45	2.98	(-)	(-)
Nb (ppm)	6.70	(-)	3.00	0.15	1.61	(-)	(-)
Zr (ppm)	(-)	(-)	12.00	8.46	10.52	(-)	(-)
Co/Ni	0.05	0.31	0.07	1.54	0.47	0.6	1.12
Co/Zn	0.03	0.17	0.08	2.24	2.10	0.044	0.82
Mn/Fe	(-)	199.00	39.00	880.33	17.29	11.33	21.05
References	(Xie et al., 2006)	(Shah and Moon, 2007)	(Choi and Hariya, 1992)	(Oksuz, 2011)	(Zarasvandi et al., 2013)	(Maanijou et al., 2015)	-

نسبت Na/Mg

نمودار دوتایی Na در مقابل Mg (شکل ۵) برای تمایز محیط نهشتی آب شیرین، دریایی کم‌عمق و عمیق کانسارهای منگنز استفاده شده است (Nicholson, 1992a). عناصری چون Sr، Ca، Mg، K و Na در محیط‌های دریایی غنی‌شدگی نشان می‌دهند. طبق پژوهش آچاریا و همکاران (Acharya et al., 1997)، طی فرایند سوپرژن عناصری مثل Ca، Mg و Si از کانه‌های اولیه شسته‌شده است و در نتیجه میزان آنها کاهش می‌یابد. همچنین در کانسارهای فرومنگنز تحت‌تأثیر دگرگونی هرچند ضعیف، نسبت Na به Mg پایین است (Shah and Moon, 2004). چنین پدیده‌ای (دگرگونی) در نهشته منگنز قزل‌داش داغی دیده نمی‌شود. نمونه‌های منگنز نهشته قزل‌داش داغی در محدوده آب شیرین قرار می‌گیرند. در نهشته مورد بررسی، فرایندهای سوپرژن کانسار موجب پرعیار شدن ماده معدنی شده است و دلیل قرارگیری بیشتر نمونه‌ها در این نهشته احتمالاً نتیجه فرایندهای سوپرژن است.



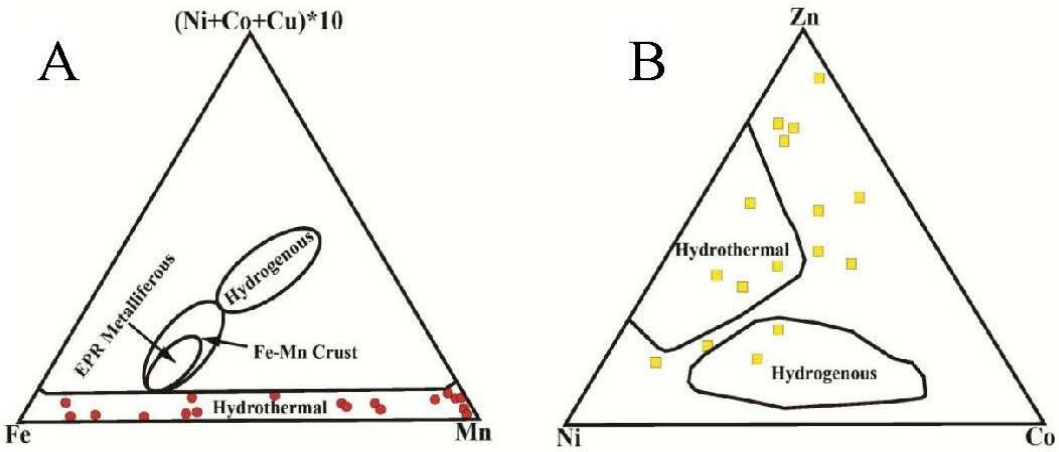
شکل ۵. نمودار نسبت Na به Mg (Nicholson, 1992a) و رسم نمونه‌های نهشته‌های منگنز قزل‌داش داغی و خاستگاه آنها (F/W=FreshWater)

Fig. 5. Diagram of Na vs. Mg (Nicholson, 1992a) and plot of Gezeldash daghi Mn deposit and their origin (F/W=Fresh Water)

نمودارها و نسبت‌های عناصر جزئی نهشته منگنز قزل‌داش داغی

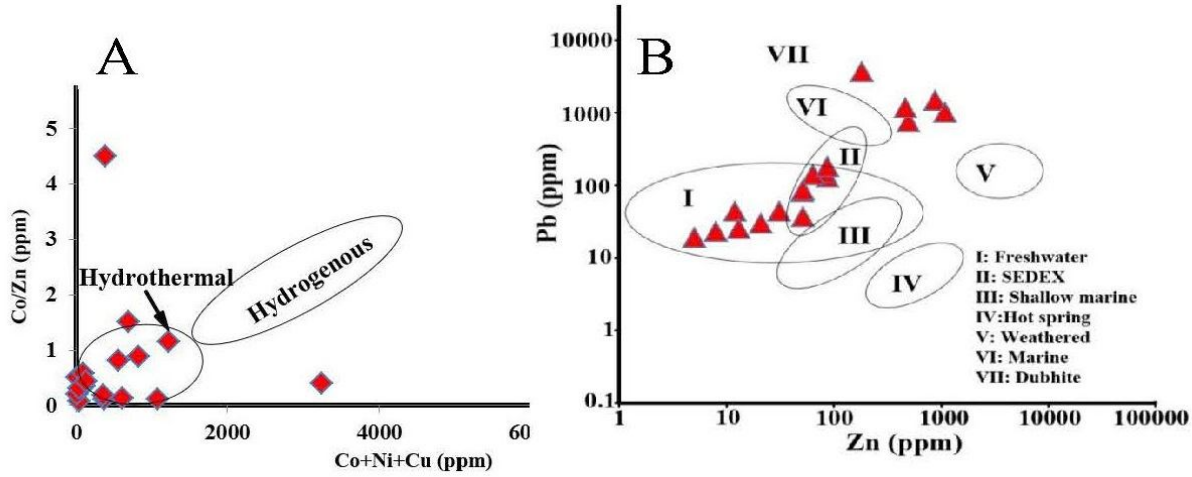
منشأ فلزات نهشته منگنز قزل‌داش داغی را می‌توان از نمودارهای رسم‌شده توسط بوناتی و همکاران (Bonatti et al., 1972)، توث (Toth, 1980) و چویی و هاریا (Choi and Hariya, 1992) مشخص کرد. در نمودارهای Fe-Mn-(Ni+Co+Cu)×10 و نمودار Zn-Ni-Co (Choi and Hariya, 1992) و Co/Zn در مقابل Co+Ni+Cu (Toth, 1980) و داده‌های زمین‌شیمیایی نهشته منگنز قزل‌داش داغی به‌ترتیب در بخش نهشته‌های گرمابی قرار می‌گیرند (شکل‌های A-۶ و B و A-۷). نوع زایش استنباط‌شده برای نهشته منگنز قزل‌داش داغی به‌دلیل موقعیت زمین‌شناسی (نهشته‌های آتشفشانی-رسوبی با توالی دریاچه‌ای) می‌تواند درست باشد. عناصری مثل As، Mo، Ba، Sr، Cu و V در نهشته‌های منگنز برون‌دمی (گرمابی)-رسوبی غلظت زیادی داشته و این غلظت‌ها، غلظت منگنز هم‌تغییر است (Zantop, 1981; Nicholson, 1992a). سازندهای منگنزدار منطقه قزل‌داش داغی، مقادیر Ba، Sr، Cu و V بالایی دارند (جدول۱) و این عناصر همبستگی مثبتی با Mn نشان می‌دهند (به‌ترتیب ۰/۵۱۸، ۰/۹۲۳، ۰/۷۴۵ و ۰/۸۲۶). نمودار دوتایی Pb در مقابل Zn برای تمایز کانسارهای

نوع دابهیت از دیگر کانسارهای اکسیدی منگنز (سوپرژن یا گرمابی) استفاده می‌شود (شکل ۷-B). بر اساس این شکل نمونه‌های مربوط به نهشته منگنز قزل‌داش داغی هم‌پوشانی خوبی با کانسارهای نوع گرمابی (سدکس) و آب شیرین نشان می‌دهد. از طرفی هم‌پوشانی آنها با نمونه‌های مربوط به کانسارهای نوع گرمابی (سدکس) توسط نمودار Na-Mg (شکل ۵) تأیید می‌شود. این داده‌ها به‌وضوح نشان می‌دهند که سازندهای منگنزدار منطقه مورد بررسی به رده نهشته‌های منگنز گرمابی برون‌دمی تعلق دارند.



شکل ۶. نمودارهای سه‌تایی نقش گرمابی را در زایش نهشته منگنز قزل‌داش داغی نشان می‌دهد. A: نمودار سه‌تایی Fe-Mn-(Ni+Co+Cu)×10 (Bonatti et al., 1972) و B: نمودار سه‌تایی Zn-Ni-Co (Choi and Hariya, 1992)

Fig. 6. Ternary diagrams illustrating the hydrothermal component of the genesis of the Gezeldash daghi. A: Fe-Mn-(Ni+Co+Cu)×10 ternary diagram (Bonatti et al., 1972), and B: Zn-Ni-Co ternary diagram (Choi and Hariya, 1992)



شکل ۷. نمودارهای دو متغیره نقش گرمابی را در زایش نهشته منگنز قزل‌داش داغی نشان می‌دهد. A: نمودار دو متغیره Co/Zn در مقابل Co+Ni+Cu (Toth, 1980) و B: نمودار دو متغیره Pb-Zn (Nicholson, 1992b)

Fig. 7. Bivariate diagrams illustrating the hydrothermal component of the genesis of the Gezeldash daghi. A: Co/Zn versus Co+Ni+Cu bivariate diagram (Toth, 1980), and B: Pb versus Zn bivariate diagram (after Nicholson, 1992b)

نتیجه‌گیری

نهشته منگنز قزل‌داش داغی درون تشکیلات رسوبی-آتشفشانی میوسن-پلیوکواترنر قراردارد. بر طبق بررسی‌های زمین‌شناسی، سنگ‌های موجود در این منطقه شامل واحد آهکی میوسن و سازند سرخ بالایی که روی آنها گدازه‌های آندزیتی، توف در افق I قرار دارد و در افق II بیشتر شامل کنگلومراست. برای بررسی زایش نهشته قزل‌داش داغی بررسی‌های زمین‌شیمیایی انجام‌شد که شامل بررسی عناصر اصلی و جزئی است. با توجه به اطلاعات به‌دست آمده از زمین‌شیمی عناصر اصلی نسبت‌هایی همچون Mn/Fe، Fe/Mn، Si/Al و Na/Mg، این نسبت‌ها نشان‌دهنده نقش سیالات گرمابی در محیط کم‌عمق دریایی تا آب شیرین (دریاچه‌ای) است. نمودارهای عناصر جزئی نشان می‌دهند که مقدار عناصری مثل Ni، Co و Cu کم است؛ در نتیجه بیشتر نمونه‌های مورد بررسی در محدوده کانسارهایی با منشأ گرمابی قرار می‌گیرند. با توجه به بررسی‌های زمین‌شناسی و زمین‌شیمی می‌توان مدل زایشی زیر را برای تشکیل نهشته منگنز قزل‌داش داغی ارائه کرد:

پس از بسته‌شدن نئوتتیس، مدت‌ها پیش از میوسن در ایران و برخورد قاره-قاره در کرتاسه-پالئوسن و یا درنهایت ائوسن، در نتیجه عملکرد فاز فشاری لارامید رشته‌کوه‌ها و چین‌خوردگی‌هایی ایجاد شدند که دریاها و دریاچه‌های درون قاره‌ای حاصل از بسته‌شدن نئوتتیس حدفاصل بین این رشته‌کوه‌ها را پر کرده است. در این شرایط رسوبات دریایی سازند قم در محیطی دریایی با پی‌سنگ قاره‌ای نهشت‌شده است. در طول میوسن تا پلیوسن پس از فاز فشاری آتکین یا آسترین، این حوضه‌های رسوبی چین‌خورده و از آب خارج شدند و پس از فاز فشاری آسترین و حرکات کششی بعدی فعالیت آتشفشانی در مرز میوسن-پلیوسن رخ‌داده است. در طی میوسن-پلیوسن تحت‌تأثیر نیروهای زمین‌ساختی و عملکرد گسل‌ها در منطقه مورد بررسی، فعالیت‌های آتشفشانی موجب گسترش و تکامل سیستم‌های گرمابی در طول این گسل‌ها شده است. فعالیت‌های برون‌دمی موجب شسته‌شدن عناصری چون Mn، Fe، Si، Ba، Sr و As از گدازه‌های آندزیتی شده است و از طریق گسل‌های هم‌زمان با رسوب‌گذاری، وارد حوضه رسوبی شده و در شرایط مناسب نهشت شده‌اند.

References

Abdolahi, M.R. and Hosseini, H., 1996. Geological map of Julfa, scale 1:100.000. Geological Survey of Iran.

Acharya, B.C., Rao, D.S. and Sahoo, R.K., 1997. Mineralogy, chemistry and genesis of Nishikhal manganese ores of south Orissa, India. Mineralium Deposita, 32(1): 79–93.

Aghanabati, S.A., 2004. Geology of Iran. Geological Survey of Iran, Tehran, 586 pp. (in Persian with English abstract)

Ahmadzadeh, G., Jahangiri, A., Lentz, D. and Mojtahedi, M., 2010. Petrogenesis of Plio-Quaternary post-collisional ultrapotassic volcanism in NW of Marand, NW Iran. Journal of Asian Earth Sciences, 39(1–2): 37–50.

Allen, M., Jackson, J. and Walker, R., 2004. Late Cenozoic reorganization of the Arabia-Eurasia collision and the comparison of short-term and long term deformation rates. Tectonics, 23(2): 1–16.

Amini, S., Moayyed, M. and Khezerlo, A., 2005. Petrology and Geochemistry of potassic and ultrapotassic rocks of NW Iran. 9th symposium of Iranian Geological Society, Tarbiat Moalem University of Tehran, Tehran, Iran.

Aplin, A.C. and Cronan, D.S., 1985. Ferromanganese oxide deposits from the

central Pacific Ocean, II. Nodules and associated sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, 49(2): 437–451.

Axen, G.J., Lam, P.S., Grove, M., Stockli, D.F. and Hassanzadeh, J., 2001. Exhumation of the west central Alborz Mountains, Iran, Caspian Subsidence, and collision-related tectonics. Geology, 29(6): 559–562.

Bau, M. and Dulski, P., 1999. Comparing yttrium and rare earths in hydrothermal fluids from the Mid-Atlantic Ridge: implications for Y and REE behavior during near-vent mixing and for the Y/Ho ratio of Proterozoic seawater. Chemical Geology, 155(1–2): 77–90.

Bau, M., Schmidt, K., Koschinsky, A., Hein, J.R. and Usui, A., 2014. Discriminating between different genetic types of marine ferro-manganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium. Chemical Geolgy, 381: 1–9.

Bonatti, E., Kraemer, T. and Rydell, H., 1972. Classification and genesis of submarine iron-manganese deposits. In: D. Horn (Editor), Ferromanganese Deposits on the Ocean Floor. National Science Foundation, Washington, pp. 149–166.

Burgath, K.P. and Von Stackelberg, U., 1995. Sulfide-impregnated volcanics and ferromanganese incrustations from the southern Lau basin (southwest Pacific). Marine Georesources and Geotechnology, 13(3): 263–308.

Cann, J.R., Winter, C.K. and Pritchard R.G., 1977. A hydrothermal deposit from the floor of the Gulf of Aden. Mineralogical Magazine, 41(318): 193–199.

Chiu, H.Y., Chung, S.L., Zarrinkoub, M.H., Mohammadi, S.S., Khatib, M.M. and Iizuka, Y., 2013. Zircon U–Pb age constraints from Iran on the magmatic evolution related to Neotethyan subduction and Zagros orogeny. Lithos, 162–163: 70–87.

Choi, J.H. and Hariya, Y., 1992. Geochemistry and depositional environment of Mn oxide deposits in Tokoro Belt, Northeastern Hokkaido, Japan. Economic Geology, 87(5): 1265–1274.

Crerar, D.A., Namson J., Chyi, M.S., Williams, L. and Feigenson, M.D., 1982. Manganiferous cherts of the Franciscan assemblage: I. General geology, ancient and modern analogues, and implications for the hydrothermal convection at oceanic spreading centers. Economic Geology, 77(3): 519–40.

Davoudzadeh, M.B. and Weber-Diefenbach, K., 1997. Paleogeograpghy, Stratigraphy and tectonics of the tertiary of Iran. Neues Jahrbuch für Geologie und Palaontologie - Abhandlungen. 205(1): 33–67.

Dymond, J., Lyle, M., Finney, B., Piper, D.Z., Murphy, K., Conard, R. and Pisias, N., 1984. Ferromanganese nodules from MANOP sites H, S and R–control of mineralogical and chemical composition by multiple accretionary processes. Geochimica et Cosmochimica Acta, 48(5): 931–949.

Edwards, K.J., Glazer, B.T., Rouxel, O.J., Bach, W., Emerson, D., Davis, R.E., Toner, B.M., Chan, C.S., Tebo, B.M., Staudigel, H. and Moyer, C.L., 2011. Ultra-diffuse hydrothermal venting supports Fe-oxidizing bacteria and massive umber deposition at 5000 m off Hawaii. The ISME Journal, 5(11): 1748–1758.

Gelati, R., 1975. Miocene marine sequence from Lake Van area, eastern Turkey. Rivista Italiana di Paleontologia e Stratigrafia, 8(4): 477–490.

Ghorbani, M., 2013. The economic geology of Iran. Springer, London, 581 pp.

Glasby, G.P., 2000. Manganese: predominant role of nodules and crust. In: H.D. Schulz and M.Ž. Zabel (Editors), Marine Geochemistry. Springer-Verlag, Berlin, pp. 335–372.

Halbach, P. and Puteanus, D., 1988. Geochemical trends of different genetic types of nodules and crusts. In: P. Halbach, G. Friedrich, and U. Von stackelberg, (Editors), The manganese nodule belt of the pacific. Ferdinand Enke, Stuttgart, pp. 61–69.

Halbach, P., Scherhag, C., Hebish, U. and Marchig, V., 1981. Geochemical and mineralogical control of different genetic types of deep-sea nodules from the Pacific Ocean. Mineralium Deposita, 16(1): 59–84.

Hein, J.R. and Koschinsky, A., 2013. Deep-ocean ferromanganese crusts and nodules. In: H.D. Holland, and K.K. Turekian (Editors), Treatise on Geochemistry. Elsevier, Amsterdam, pp. 273–291.

Hein, J.R., Koschinsky, A., Bau, M., Manheim, F.T., Kang, J. K. and Roberts, L., 2000. Cobalt-rich ferromanganese crusts in the Pacific. In: D.S. Cronan, (Editor), Handbook

of Marine Minerals Deposit. CRC Press, Boca Raton, Florida, pp. 239–279.

Hein, J.R., Koschinsky, A., Halbach, P., Manheim, F.T., Bau, M., Kang, J. K. and Lubick, N., 1997. Iron and manganese oxide mineralization in the Pacific. In: K. Nicholson, J.R. Hein, B. Buhn, S. Desgupta, (Editors), Manganese Mineralization: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits. Geological Society Special Publication, London, pp. 123–138.

Hein, J.R., Schulz, M.S., Dunham, R.E., Stern, R.J. and Bloomer, S.H., 2008. Diffuse flow hydrothermal manganese mineralization along the active Mariana and Southern Izu-Bonin arc system, western Pacific. Journal of Geophysical Research, 113(8): 1–29.

Jach, R. and Dudek, T., 2005. Origin of a Toarcian manganese carbonate/silicate deposit from the Krížna unit, Tatra Mountains, Poland. Chemical Geology, 224(1–3): 136–152.

Karakuş A, Yavuz B. and Koç S., 2010. Mineralogy and major-trace element geochemistry of the Haymana manganese mineralizations, Ankara, Turkey. Geochemistry International, 48(10):1014–27.

Keskin, M., Pearce, J.A., Kempton, P.D. and Greenwood, P., 2006. Magma–crust interactions and magma plumbing in a postcollisional setting: Geochemical evidence from the Erzurum–Kars volcanic plateau, eastern Turkey. In: Y. Dilek and S. Pavlides (Editors), Postcollisional Tectonics and Magmatism in the Mediterranean Region and Asia. Geological Society of America, Special Papers 409, pp. 475–505.

Kuleshow, V.N., 2011. Manganese deposits: communication 1. Genetic models of manganese ore formation. Lithology and Mineral Resources, 46(5): 473–493.

Maanijou, M., Nasiri, A., Aliani, F., Mostaghimi, M., Gholipoor, M. and Maghsoodi, A., 2015. The study of major, trace and rare earth elements geochemistry in Shahrestanak Mn deposit, south of Qom: implications for genesis. Journal of Economic Geology, 7(1): 1–2. (in Persian with English abstract)

Mckenzi, D.P., 1972. Active tectonics of the Mediterranean region, Geophysical Journal International, 30(2): 109–185.

Moayyed, M., 2001. Petrological investigations on volcano-plotonic Tertiary of Azerbijan-westeren Alborz with specific view on Hashtjin area. Ph.D. Thesis, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran, 328 pp.

Moghadam, H.S., Ghorbani, G., Khedr, M.Z., Fazlnia, N., Chiaradia, M., Eyuboglu, Y., Santosh, M., Francisco, C.G., Martinez, M.L., Gourgaud, A. and Arai, S., 2014. Late Miocene K-rich volcanism in the Eslamieh Peninsula (Saray), NW Iran: Implications for geodynamic evolution of the Turkish–Iranian High Plateau. Gondwana Research, 26(3–4) 1028–1050.

Nicholson, K., 1992a. Genetic types of manganese oxide deposits in Scotland: Indicators of paleo-Ocean-spreading rate and a Devonian geochemical mobility boundary. Economic Geology, 87(5): 1301–1309.

Nicholson, K., 1992b. Contrasting mineralogical–geochemical signatures of manganese oxides. Guides to metallogenesis. Economic Geology, 87(5): 1253–1264.

Nicholson, K., Nayak, VK. and Nanda, JK., 1997. Manganese ores of the Ghoriajhor Monmunda area, Sundergarh District, Orissa, India: geochemical evidence for a mixed Mn source. In: K. Nicholson, J.R. Hein, B. Buhn and S. Dasgupta, (editors), Manganese mineralization: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits. Geological Society, Special Publication, London, pp. 117–121.

Oksuz, N., 2011. Geochemical characteristics of the Eymir (Sorgun-Yozgat) manganese deposit, Turkey. Journal of Rare Earths, 29(3): 287–296.

Peters, T., 1988. Geochemistry of manganese-bearing cherts associated with Alpine-ophiolites and the Hawasina formations in Oman. Marine Geology, 84(3–4): 229–238.

Polgári, M., Hein, J.R., Vigh, T., Szabó-Drubina, M., Fórizs, I., Bíró, L., Müller, A. and Tóth, A.L., 2012. Microbial processes and the origin of the Úrkút manganese deposit, Hungary. Ore Geology Reviews, 47: 87–109.

Polgári, M., Okita, P.M. and Hein, J.R., 1991. Stable isotope evidence for the origin of the Úrkút manganese ore deposit, Hungary. Journal of Sedimentary Research, 61(3): 384–393.

Ramzi, H. and Mostafaie, K., 2013. Application of integrated geoelectrical methods in Marand (Iran) manganese deposit exploration. Arabian Journal of Geosciences, 6(8): 2961–2970.

Rona, P.A., 1987. Criteria for recognition of hydrothermal mineral deposits in oceanic crust. Economic Geology, 73(2): 135–160.

Roy, S., 1992. Environment and processes of manganese deposition. Economic Geology, 87(5): 1218–1236.

Roy, S., 1997. Genetic diversity of manganese deposition in the terrestrial geological record. In: K. Nicholson, J.R. Hein, B. Buhn and S. Dasgupta (Editors), Manganese Mineralization: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits. Geological Society, special publication, London, pp. 5–27.

Şaşmaz, A., Türkyilmaz, B., Öztürk, N., Yzvuz, F. and Kurmal, M., 2013. Geology and geochemistry of Middle Eocene Maden complex ferromanganese deposits from the Elazig-Malatya region, eastern Turkey. Ore Geology Reviews, 56: 352–372.

Schmidt, K., Bau, M., Hein, J. and Koschinsky, A., 2014. Fractionation of the geochemical twins Zr-Hf and Nb-Ta during scavenging from seawater by hydrogenetic ferromanganese crusts. Geochimica et Cosmochimica Acta, 140: 468–487.

Schultz, H.D., 2006. Quantification of early diagenesis: dissolved constituents in pore water and signals in the solid phase. In: H.D. Schultz and M. Zabel (Editors), Marine Geochemistry. Springer, Berlin, pp. 73–124.

Shah, M.T. and Khan, A., 1999. Geochemistry and origin of Mn-deposits in the Waziristan ophiolite complex, north Waziristan, Pakistan. Mineralium Deposita, 34(7): 697–704.

Shah, M.T. and Moon, C.J., 2004. Mineralogy, geochemistry and genesis of the ferromanganese ores from the Hazara area, NW Himalayas, northern Pakistan. Journal of Asian Earth Sciences, 23(1): 1–15.

Shah, M.T. and Moon C J., 2007. Manganese and ferromanganese ores from different tectonic settings in the NW Himalayas, Pakistan. Journal of Asian Earth Sciences, 29(2–3): 455–465.

Sugisaki, R., 1984. Relation between chemical composition and sedimentation rate of Pacific ocean floor sediments deposited since the middle Cretaceous: basic evidence for chemical constraints on depositional environments of ancient sediments. The Journal of Geology, 92(3): 235–259.

Stöcklin, J., 1977. Structural correlation of the Alpine ranges between Iran and Central Asia. Mémoires hors Série de la Société Géologique de France, 8: 333–353.

Stöcklin, J., Setudehnia, A., 1991. Stratigraphic Lexicon of Iran. Geological Survey of Iran, Tehran, report 18, 376 pp.

Toth, J.R., 1980. Deposition of submarine crusts rich in manganese and iron. GSA Bulletin, 9(1): 44–54.

Usui, A. and Someya, M., 1997. Distribution and composition of marine hydrogenetic and hydrothermal manganese deposits in the northwest Pacific. In: K. Nicholson, J.R. Hein, B. Buhn and S. Dasgupta (Editors), Manganese Mineralization: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits. Geological Society, Special Publications, London, pp. 177–198.

Xie, J.C., Yang, X.Y., Du, J.G. and Xu, W., 2006. Geochemical characteristics of sedimentary manganese deposit of Guichi, Anhui Province, China. Journal of Rare Earths, 24(3): 374–380.

Zantop, H., 1981. Trace elements in volcanogenic manganese oxides and iron oxides: the San Francisco deposit, Jalisco, Mexico. Economic Geology, 76(3): 545–555.

Zarasvandi, A., Rezaee, M., Poorkaseb, H. and Saki, A., 2013. Investigation on secondary and primary processes in Nasir Abad Mn deposit, East of Neyriz using mineralogy and geochemistry of Pb isotopes. Journal of Economic Geology, 5(1): 37–47. (in Persian with English abstract)

Journal of Economic Geology
Vol. 12, No. 1 (2020)
ISSN 2008-7306

زمین‌شناسی اقتصادی
جلد ۱۲، شماره ۱ (سال ۱۳۹۹)
صفحات ۷ و ۸

The Study of Major and Trace Elements Geochemistry of Gezeldash Daghi Mn Deposit, NW of Marand (Eastern Azerbaijan)

Ismail Khan Chuban[1*], Behzad Haj Alilou[2], Mohsen Moayyed[1] and Mohammadreza Hosseinzadeh[1]

1) Department of Earth Sciences, Faculty of Natural Sciences, University of Tabriz, Tabriz, Iran
2) Department of Geology, Payame Noor University, Iran

Submitted: Apr. 22, 2018
Accepted: Feb. 02, 2019

Keywords: *Manganese, Geochemistry, Hydrothermal, Gezeldash Daghi, Marand, Eastern Azerbaijan, Central domain*

Introduction

It is generally understood that manganese deposits have a diverse origin, based on their mineralogy, chemical composition and tectonic setting. Marine Mn-bearing deposits are classified as hydrogenous, hydrothermal and also biogenetic-bacterial deposits (Bonatti et al., 1972; Hein et al., 1997; Bau et al., 2014; Polgári et al., 2012; Schmidt et al., 2014). Hydrogenous processes can form ferromanganese crusts, which result from slow precipitation of seawater at the seafloor often via microbial mediation (Toth, 1980; Dymond et al., 1984; Bau and Dulski, 1999; Usui and Someya, 1997; Hein et al., 2000; Jach and Dudek, 2005). Diagenetic manganese deposits occur as nodules and precipitate from hydrothermal solutions or pore water (Polgári et al., 1991; Oksuz, 2011; Polgári et al., 2012), whereas hydrothermal ore deposits are stratabound or occur as irregular bodies and epithermal veins, where they are formed in a marine environment near spreading centers, intraplate seamounts or in subduction-related island arc setting (Roy, 1992; Roy, 1997; Hein et al., 2008; Edwards et al., 2011).

Materials and Method

Eighteen Ore samples (~ 500 g each) were collected systematically from the Gezeldash Daghi manganese deposit. All these ore samples were taken representatively from the surface outcrops ore beds in different places for geochemical analyses. Ore samples were powdered under 200 meshes and analyzed at Iran mineral processing research center laboratories, Tehran. After being prepared by the Lithium Borate Fusion method, their major oxide and trace element contents were determined with ICP-OES. The results of the analyses are given in Tables 1 and 2.

Results and Discussion

The deposit is hosted in various lithology and horizons consisting of: 1) tuffite interlayered with limestone, 2) conglomerate and sandstone lithology into volcano-sedimentary basin located at 25 km northwest of Marand city (N38°35′40″, E45°42′40″). Major and trace element assessments show that hydrothermal solutions were effective in the formation of the Gezeldash Daghi manganese deposit. Also, field observations reveal that manganese mineralization occurred as laminated-layered and fracture-filling form in limestone and tuffite at horizon I and the space-filling form between conglomerate clasts and veinlet form in sandstone at horizon II with quaternary age. Therefore, it can be concluded that hydrothermal solutions were caused in the formation of the manganese deposit which may be described as related to volcano-hydrothermal occurrence.

Acknowledgements

The authors are grateful to the Tabriz University Grant Committee for research funding.

*Corresponding author Email: ismail.tgeology@gmail.com
DOI: https://doi.org/10.22067/econg.v12i1.72214

References

Bau, M. and Dulski, P., 1999. Comparing yttrium and rare earths in hydrothermal fluids from the Mid-Atlantic Ridge: implications for Y and REE behavior during near-vent mixing and for the Y/Ho ratio of Proterozoic seawater. Chemical Geology, 155(1–2): 77–90.

Bau, M., Schmidt, K., Koschinsky, A., Hein, J.R. and Usui, A., 2014. Discriminating between different genetic types of marine ferro-manganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium. Chemical Geolgy, 381: 1–9.

Bonatti, E., Kraemer, T. and Rydell, H., 1972. Classification and genesis of submarine iron-manganese deposits. In: D. Horn (Editor), Ferromanganese Deposits on the Ocean Floor. National Science Foundation, Washington, pp. 149–166.

Dymond, J., Lyle, M., Finney, B., Piper, D.Z., Murphy, K., Conard, R. and Pisias, N., 1984. Ferromanganese nodules from MANOP sites H, S and R–control of mineralogical and chemical composition by multiple accretionary processes. Geochimica et Cosmochimica Acta, 48(5): 931–949.

Edwards, K.J., Glazer, B.T., Rouxel, O.J., Bach, W., Emerson, D., Davis, R.E., Toner, B.M., Chan, C.S., Tebo, B.M., Staudigel, H. and Moyer, C.L., 2011. Ultra-diffuse hydrothermal venting supports Fe-oxidizing bacteria and massive umber deposition at 5000 m off Hawaii. The ISME Journal, 5(11): 1748–1758.

Hein, J.R., Koschinsky, A., Bau, M., Manheim, F.T., Kang, J. K. and Roberts, L., 2000. Cobalt-rich ferromanganese crusts in the Pacific. In: D.S. Cronan, (Editor), Handbook of Marine Minerals Deposit. CRC Press, Boca Raton, Florida, pp. 239–279.

Hein, J.R., Koschinsky, A., Halbach, P., Manheim, F.T., Bau, M., Kang, J. K. and Lubick, N., 1997. Iron and manganese oxide mineralization in the Pacific. In: K. Nicholson, J.R. Hein, B. Buhn, S. Desgupta, (Editors), Manganese Mineralization: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits. Geological Society Special Publication, London, pp. 123–138.

Hein, J.R., Schulz, M.S., Dunham, R.E., Stern, R.J. and Bloomer, S.H., 2008. Diffuse flow hydrothermal manganese mineralization along the active Mariana and Southern Izu-Bonin arc system, western Pacific. Journal of Geophysical Research, 113(8): 1–29.

Jach, R. and Dudek, T., 2005. Origin of a Toarcian manganese carbonate/silicate deposit from the Krížna unit, Tatra Mountains, Poland. Chemical Geology, 224(1–3): 136–152.

Oksuz, N., 2011. Geochemical characteristics of the Eymir (Sorgun-Yozgat) manganese deposit, Turkey. Journal of Rare Earths, 29(3): 287–296.

Polgári, M., Hein, J.R., Vigh, T., Szabó-Drubina, M., Fórizs, I., Bíró, L., Müller, A. and Tóth, A.L., 2012. Microbial processes and the origin of the Úrkút manganese deposit, Hungary. Ore Geology Reviews, 47: 87–109.

Polgári, M., Okita, P.M. and Hein, J.R., 1991. Stable isotope evidence for the origin of the Úrkút manganese ore deposit, Hungary. Journal of Sedimentary Research, 61(3): 384–393.

Roy, S., 1992. Environment and processes of manganese deposition. Economic Geology, 87(5): 1218–1236.

Roy, S., 1997. Genetic diversity of manganese deposition in the terrestrial geological record. In: K. Nicholson, J.R. Hein, B. Buhn and S. Dasgupta (Editors), Manganese Mineralization: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits. Geological Society, special publication, London, pp. 5–27.

Schmidt, K., Bau, M., Hein, J. and Koschinsky, A., 2014. Fractionation of the geochemical twins Zr-Hf and Nb-Ta during scavenging from seawater by hydrogenetic ferromanganese crusts. Geochimica et Cosmochimica Acta, 140: 468–487.

Toth, J.R., 1980. Deposition of submarine crusts rich in manganese and iron. GSA Bulletin, 9(1): 44–54.

Usui, A. and Someya, M., 1997. Distribution and composition of marine hydrogenetic and hydrothermal manganese deposits in the northwest Pacific. In: K. Nicholson, J.R. Hein, B. Buhn and S. Dasgupta (Editors), Manganese Mineralization: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits. Geological Society, Special Publications, London, pp. 177–198.