



بررسی ژئوشیمی و ایزوتوپ‌های پایدار اکسیژن آگات‌های رضاآباد، جنوب شرق شاهرود، ایران مرکزی: رهیافتی بر دما و فرایند تشکیل

مهدی رضائی کهخائی*، ام البنین انصاری فر، حبیب‌الله قاسمی

گروه پترولوژی و زمین‌شناسی اقتصادی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۱۱/۰۲، پذیرش: ۱۳۹۷/۰۶/۱۸

چکیده

در این پژوهش با توصیف ویژگی‌های صحرایی، ژئوشیمی و ایزوتوپ‌های پایدار اکسیژن آگات‌های رضاآباد در جنوب شرق شاهرود، اطلاعاتی درباره منشأ سیال کانی‌ساز، دما و فرایندهای تشکیل آگات ارائه شده است. نتایج تجزیه ژئوشیمیایی این آگات‌ها نشان می‌دهد که آنها دارای مقادیر SiO_2 از ۹۷/۱ تا ۹۹/۶ درصد وزنی با مقادیر جزئی از دیگر اکسیدها از قبیل CaO ، Fe_2O_3 ، Al_2O_3 و Na_2O هستند. نمودار توزیع عناصر خاکی کمیاب این آگات‌ها شیب منفی ملایمی را از La تا Nd و شیب نسبتاً همواری را در دیگر قسمت‌ها نشان می‌دهد. شباهت در طرح‌های عناصر خاکی کمیاب سبک آگات‌ها و سنگ والد‌های آتشفشانی آنها نشان می‌دهد که این عناصر توسط گردش سیالات در طول دگرسانی هم‌زمان و/یا پس از فعالیت آتشفشانی تحرک پیدا کرده‌اند. داده‌های ایزوتوپ اکسیژن آگات‌های رضاآباد نشان می‌دهد که مقادیر $\delta^{18}\text{O}$ از ۲۳/۸ ‰ تا ۲۶/۶ ‰ متغیر است و بیانگر تشکیل آنها از برهم‌کنش یک سیال هیدروترمالی دما پایین با سنگ‌های بازالتی است. دمای تشکیل این آگات‌ها که بر اساس مقادیر $\delta^{18}\text{O}$ سیالات مختلف محاسبه شده است، نشان‌دهنده تشکیل آنها در محدوده دمایی بین ۳۵/۷ تا ۴۸/۳ درجه سانتی‌گراد است.

واژه‌های کلیدی: آگات، ژئوشیمی، عناصر خاکی کمیاب، ایزوتوپ‌های پایدار اکسیژن، رضاآباد، شاهرود

مقدمه

بعضی از بازالت‌ها و یا حوضچه‌های گازی ناشی از خروج مواد فرار تشکیل می‌شوند؛ اما سازوکاری که باعث تشکیل آگات در محیط‌های آذرین می‌شود به صورت راز باقی مانده است. همچنین دمای تشکیل، روش رسوب‌گذاری، انتقال و سازوکار نهایی تبلور آگات‌ها هنوز به صورت ناشناخته باقی مانده که این امر بر دشواری‌های تعیین منشأ آنها افزوده است (Moxon, 2003). بیشتر پژوهش‌هایی که به تازگی در این زمینه انجام شده است، این حقیقت را پذیرفته‌اند که آگات‌ها در دمایی کمتر از ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد تشکیل می‌شوند (Moxon and Reed, 2006).

آگات‌ها جزو سنگ‌های نیمه‌قیمتی محسوب می‌شود که در طبیعت با ابعاد چند میلی‌متری تا چند متری قابل مشاهده‌اند. این گوهرها می‌توانند در محیط‌های آذرین، دگرگونی و حتی رسوبی تشکیل شوند (Moxon, 2003). اغلب آگات‌ها به صورت نودول‌هایی در سنگ‌های آتشفشانی یا گدازه‌های دگرسان شده به وجود می‌آیند که بیانگر حفره‌هایی هستند که در ابتدا توسط آزاد شدن مواد فرار در ماگماهای بازالتی ایجاد شده‌اند (Moxon et al., 2006). آگات‌ها به صورت پایدار در

ملک محمودی و خلیلی (Malek-Mahmoudi and Khalili, 2014)، ملک محمودی (Malek-Mahmoudi, 2010)، حاج‌علیلو و وثوق (Haj Alilou and Vosough, 2009)، نظری (Nazari, 2004; 2006a; 2006b) و حاج‌علیلو و همکاران (Haj Alilou et al., 2011) اشاره کرد. یک ویژگی بارز آگات‌های رضاآباد تنوع رنگی شامل رنگ‌های سبز، زرد، سیاه، سفید، بی‌رنگ، خاکستری، قرمز و قهوه‌ای آنهاست. تجزیه و تحلیل توزیع عناصر کمیاب و ایزوتوپ‌های پایدار اطلاعات مهمی در ارتباط با ژئوشیمی آگات‌ها و جنبه‌های ژنتیکی تشکیل آنها فراهم می‌کند. بنابراین در این پژوهش تلاش شده است که به بررسی ویژگی‌های ژئوشیمی آگات‌های رضاآباد، منشأ و دمای تشکیل آنها بر اساس داده‌های ایزوتوپ پایدار اکسیژن پرداخته شود.

زمین‌شناسی منطقه

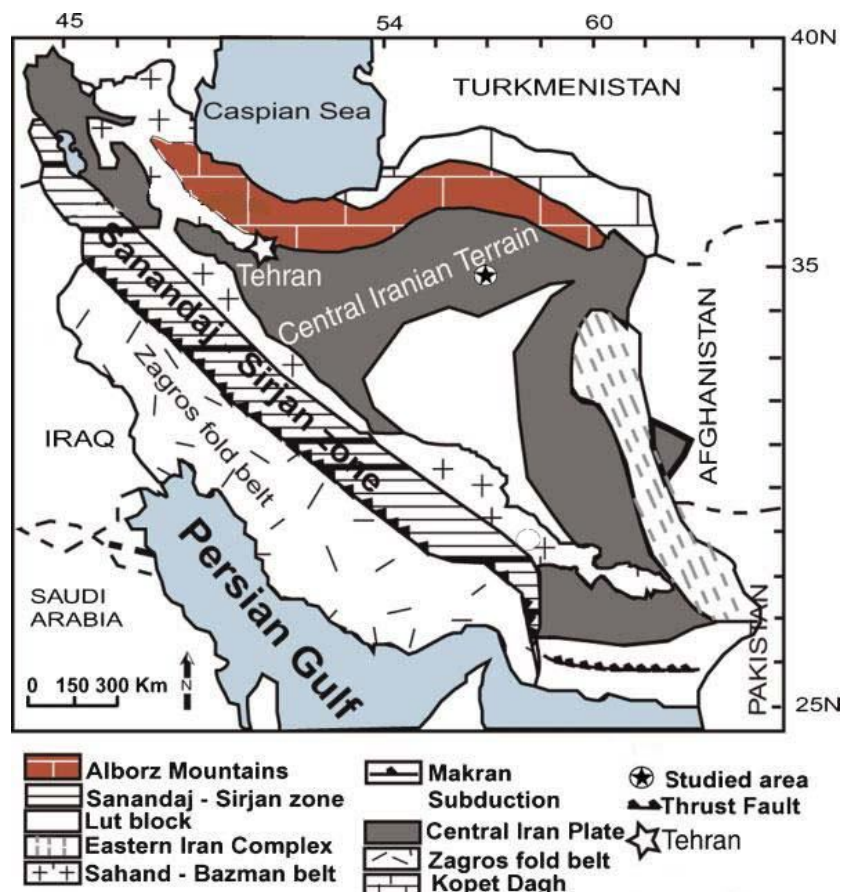
ایران مرکزی یکی از واحدهای اصلی و عمده‌ای است که به شکل مثلثی در مرکز ایران قرار دارد و بزرگ‌ترین و پیچیده‌ترین واحد زمین‌شناسی ایران به حساب می‌آید. در این واحد، می‌توان سنگ‌های پرکامبرین پسین تا کواترنر را مشاهده کرد. از نظر زمانی و مکانی، فازهای گوناگون کوه‌زایی، ماگماتیسم و دگرگونی در ایران مرکزی رخ داده است. از آنجا که بیشتر فازهای کانی‌زایی ایران بر فازهای ماگمایی منطبق است، با اطمینان می‌توان گفت توانایی‌های مهم انواع و اقسام عقیق، انواع کوارتز و همچنین توانایی‌های مهم فیروزه، کریزوکلا، مالاکیت و آزوریت در ارتباط با دگرسانی سنگ‌های آندزیتی و داسیتی مرتبط با ماگماتیسم کالک‌آلکالن ترشیری به وجود آمده‌اند (Etemadi Abdol Abadi, 2011). سنگ‌های همراه آگات‌های رضاآباد بیشتر شامل بازالت، آندزیت‌بازالت و سنگ‌های آذرآواری ائوسن هستند. این آگات‌ها در رگه‌هایی با ضخامت‌های متفاوت از ۳ میلی‌متر تا ۳۰ سانتی‌متر تشکیل شده‌اند. بازالت‌ها بیشترین سنگ میزبان منطقه را شامل می‌شوند و گسترش آگات‌ها بیشتر در بخش‌های پوشیده از بازالت

(2006) و شامل تنوعی از کانی‌های سیلیکاته هستند. این کانی‌ها مقادیر متغیری از آب (H_2O و گروه‌های $OH-Si$) را شامل می‌شوند که می‌تواند برای تعیین گونه‌های آب داخل آنها از فاصله‌های پیوندی 4900 cm^{-1} برای $OH-Si$ و 5200 cm^{-1} استفاده شود (Graetsch et al., 1985).

در سه دهه گذشته فرضیه‌های مختلفی درباره دمای تشکیل آگات‌های موجود در سنگ آتشفشانی بیان شده است (Harris, 1989; Landmesser, 1992; Moxon, 1996). آگات‌ها در اثر ته‌نشست سیلیس در حفره‌های سنگ‌های آتشفشانی حفره‌دار تشکیل شده‌اند (انواع دمای بالا). در دو دهه اخیر، داده‌های کانی‌شناسی و ژئوشیمیایی (Flörke et al., 1982; Fallick et al., 1985; Godovikov et al., 1987; Blankenburg, 1988; Harris, 1989; Wang and Merino, 1990; Heaney, 1993; Merino et al., 1995; Heaney and Davis, 1995; Moxon, 1996) را از کانی‌شناسی و نحوه پیدایش آگات‌ها افزایش داده است؛ با این وجود، منشأ آگات‌ها به‌طور کامل شناخته نشده است و بحث در این زمینه هنوز ادامه دارد. علاوه بر این، تشکیل آن در آزمایشگاه هرگز موفقیت‌آمیز نبوده است. به نظر می‌رسد که تشکیل آگات تنها می‌تواند توسط نظریه‌ای پیچیده و با ارزیابی دقیق زمین‌شناسی و داده‌های ژئوشیمیایی و کانی‌شناسی بیان شود (Pabian and Zarins, 1994).

آگات‌های رضاآباد در ۱۵۰ کیلومتری جنوب شرق شاهرود در بخش شمالی زون ساختاری ایران مرکزی بین طول‌های جغرافیایی $25^{\circ} 22' / 52^{\circ} 25'$ تا $47^{\circ} 02' / 50^{\circ} 47'$ شرقی و عرض‌های جغرافیایی $32^{\circ} 32' / 68^{\circ} 35'$ تا $05^{\circ} 54' / 36^{\circ} 07'$ شمالی قرار دارند (شکل ۱). این منطقه بخشی از کمان ماگمایی شمال ایران مرکزی است که در بردارنده فعالیت‌های ماگمایی ائوسن تا اواخر میوسن در یک کمان آتشفشانی مرتبط با فرورانش است (Ghasemi and Rezaei-Kahkhaei, 2015). پژوهش‌هایی که در ایران در ارتباط با ژئودها و آگات‌ها انجام شده، بسیار ناچیز است که از آن جمله می‌توان به یزدان‌پناه و حسن‌نژاد (Yazdanpanah and Hassannezhad, 2016)،

قابل مشاهده است. در بعضی مناطق واحدهای آتشفشانی در تناوب با آگلومراها هستند که گسترش فراوانی به خصوص در بخش‌های شرق و جنوب شرقی منطقه دارد (شکل ۲).



شکل ۱. نقشه ساده‌شده زون‌های ساختاری ایران و موقعیت منطقه رضآباد که با علامت ستاره در آن نشان داده شده است (Shahabpour, 1994).

Fig. 1. Simplified structural subdivision map of Iran and the location of Reza Abad area which is shown with the star sign on it (Shahabpour, 1994).

پتروگرافی

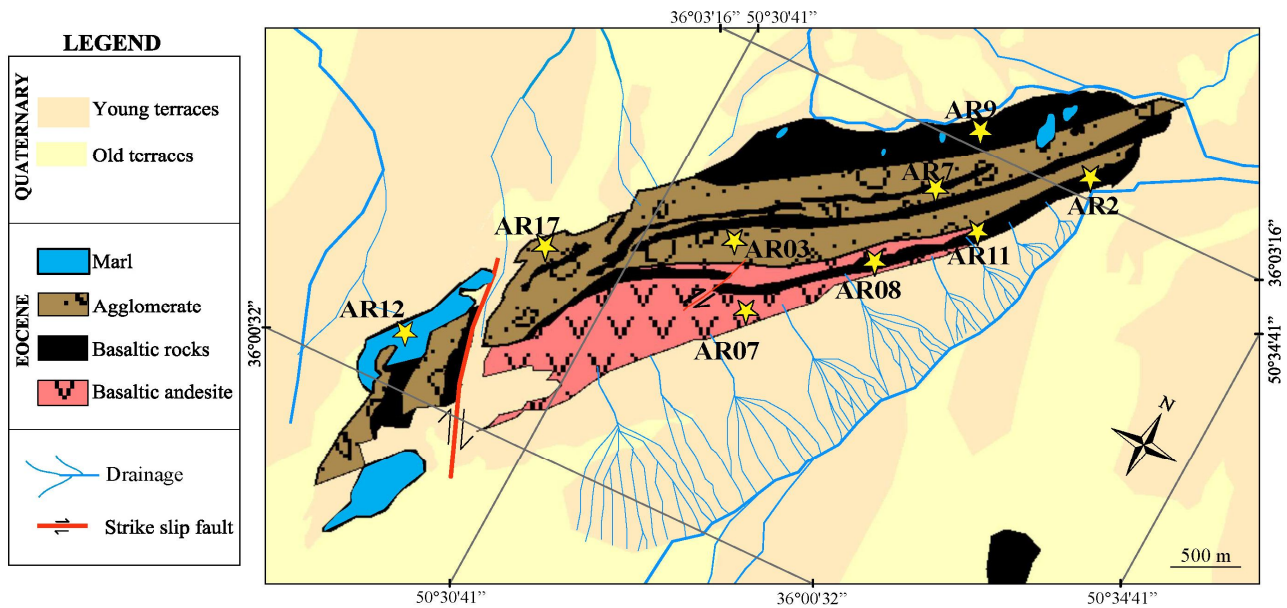
آگات‌های رضآباد اغلب در سنگ میزبان‌های آتشفشانی ریزدانه ائوسن در شمال غرب روستای رضآباد یافت می‌شوند. حدود هشت مقطع نازک از سنگ‌های میزبان آنها برای بررسی‌های پتروگرافی تهیه شد. این سنگ‌های میزبان به دلیل بافت پورفیری معمول آنها به‌طور واضح به‌عنوان سنگ‌های آتشفشانی شناسایی شده‌اند که بیشتر شامل سنگ‌های بازالتی، آندزیت‌بازالتی و آگلومرا با درصد‌های مختلفی از کانی‌های

پلاژیوکلاز، پیروکسن و الیوین هستند. بازالت‌ها و آندزیت‌بازالت‌ها، بافت‌های هیالومیکرولیتیک، پورفیری و گلومروپورفیری نشان می‌دهند که از بافت‌های معمول در سنگ‌های بازالتی است (شکل ۳-۱). پلاژیوکلازها کاملاً شکل‌دار بوده و با اندازه کوچک‌تر از ۰/۵ میلی‌متر تا بیش از ۵ میلی‌متر، بافت سری‌ایتی را ایجاد کرده‌اند (شکل ۳-۲) (Whitnam Cross, 1906).

آگات‌ها از رگه‌های موجود در سنگ‌های بازالتی و آگلومراها با

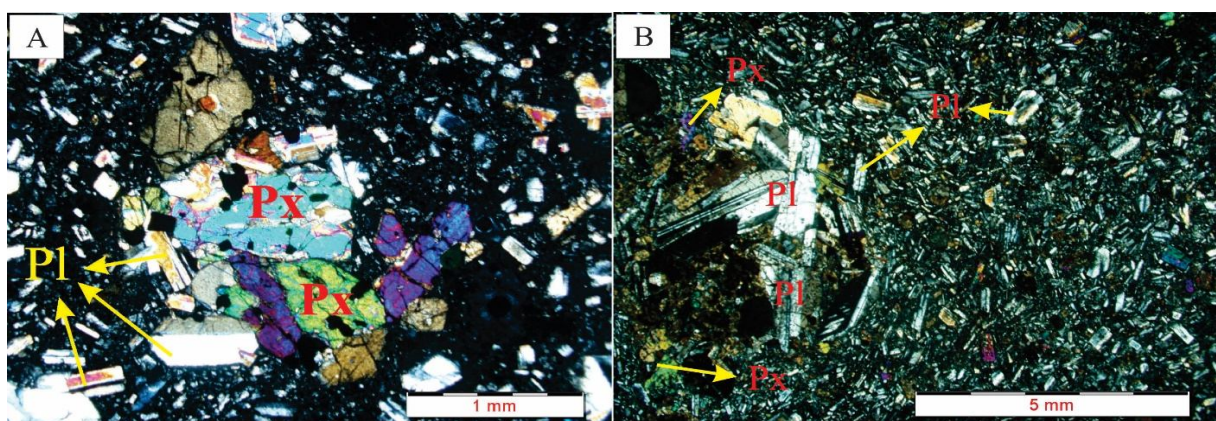
به رگه‌های با جهت شرقی-غربی هستند. این امر نشان‌دهنده این است که شکستگی‌های با جهت شمال‌غرب-جنوب‌شرق در منطقه ممکن است کششی باشند.

ضخامتی بین کمتر از ۰/۵ سانتی‌متر تا بیش از ۲۰ سانتی‌متر جمع‌آوری شده‌اند (شکل ۴-A و B). این رگه‌ها دارای راستای شمال‌غرب-جنوب‌شرق و شرقی-غربی هستند. رگه‌های با جهت شمال‌غرب-جنوب‌شرق دارای ضخامت و فراوانی بیشتری نسبت



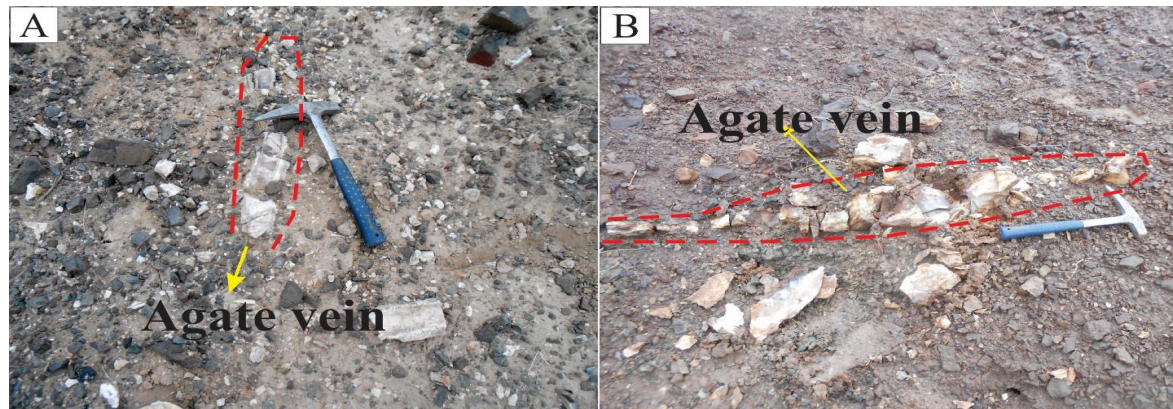
شکل ۲. نقشه زمین‌شناسی ساده‌شده منطقه رضآباد

Fig. 2. Simplified geological map of Reza Abad area



شکل ۳. تصاویر میکروسکوپی از A: بازالت با بافت پورفیری در منطقه رضآباد با درصدهای مختلفی از کانی‌های پلاژیوکلاز و پیروکسن و B: بازالت با بافت سری‌ایت. بلورهای پلاژیوکلاز در اندازه‌های کوچک، متوسط و درشت قابل مشاهده هستند. علائم اختصاری از کرتز (Kretz, 1983) اقتباس شده‌اند (Pl: پلاژیوکلاز، Px: پیروکسن).

Fig. 3. Microphotographs of A: A basalt with porphyritic texture in Reza Abad area with different percentages of plagioclase and pyroxene, and B: A basalt with seriate texture. Plagioclase crystals are in small, medium and large grains in size. Abbreviations are after Kretz (1983) (Pl: Plagioclase, Px: Pyroxene).



شکل ۴. A: رگه‌ای از آگات به ضخامت تقریبی ۵ سانتی‌متر و B: رگه‌ای از آگات به ضخامت ۱۰ سانتی‌متر در میان سنگ میزبان بازالتی منطقه رضاآباد

Fig. 4. A: A 5 cm thick vein of agate, and B: A 10 cm thick vein of agate in basaltic host rocks of Reza Abad area

جهت‌های شمال‌غرب-جنوب‌شرق و شرقی-غربی یافت می‌شوند. ضخامت رگه‌های آگات‌های سفید از ۳ میلی‌متر تا بیش از ۲۰ سانتی‌متر متغیر است. این آگات‌ها اغلب بدون لایه‌بندی هستند (شکل ۵-B).

آگات قهوه‌ای

این نوع از آگات‌ها به‌طور معمول در آگلومراها و واحدهای سنگی آندزیت‌بازالتی مشاهده می‌شوند. آنها معمولاً به‌صورت توده‌های بزرگ بوده و گاهی در تماس با دیگر آگات‌ها از قبیل زرد و سفید هستند. آگات‌های قهوه‌ای لایه‌هایی را با ضخامت بیشتر از ۵ سانتی‌متر در بین دیگر آگات‌ها تشکیل می‌دهند (شکل ۵-C). آنها به‌ندرت شفاف بوده و بدون لایه‌بندی هستند.

آگات سبز

این آگات‌ها در میان مارن‌های ائوسن در بخش‌های غربی منطقه دیده می‌شوند. آنها رگه‌هایی را با ضخامت‌های متغیر از ۳ میلی‌متر تا ۱۰ سانتی‌متر تشکیل می‌دهند. نیمه شفاف بوده و دارای رنگ سبز روشن هستند (شکل ۵-D). آگات‌های سبز معمولاً از تمرکز بالایی از فلزات قلیایی برخوردارند (برای مثال سدیم، پتاسیم، روییدیم و سزیم) (MeOrist and

آگات‌های منطقه رضاآباد وقتی برش داده می‌شوند، رنگ‌های زیبایی از جمله قرمز، زرد، سبز، سیاه، قهوه‌ای، خاکستری و سفید از خود نشان می‌دهند که این تنوع رنگ و لایه‌بندی در بعضی نمونه‌ها باعث اهمیت بخشیدن به این گوهرهای نیمه‌قیمتی در منطقه مورد بررسی شده است. بر اساس مشاهدات صحرائی انجام‌شده، آگات‌های منطقه رضاآباد به انواع زیر تقسیم می‌شوند (شکل ۵):

آگات قرمز

این گروه از آگات‌ها دارای رنگی خالص بوده و رگه‌های تقریباً باریکی را تشکیل می‌دهند (کمتر از ۵ سانتی‌متر). آنها معمولاً مات و بدون لایه‌بندی هستند و گاهی در تماس با آگات‌های قهوه‌ای و زرد بوده که مناظر زیبایی در صحرا به نمایش می‌گذارند. در این منطقه آگات‌های قرمز رنگ به‌طور معمول در تپه‌های مارنی به‌همراه لایه‌های ژئوپس مشاهده می‌شوند. اکسیدهای آهن و شاید گالیم موجود در مارن‌های ائوسن ممکن است علت رنگ قرمز آگات‌های منطقه باشند (شکل ۵-A) (Götze et al., 2001).

آگات سفید

این آگات‌ها اغلب در آندزیت‌بازالت‌ها و گاهی در آگلومراها با

آنها جمع‌آوری شد. از این تعداد، شش نمونه آگات در شش رنگ مختلف به همراه سه نمونه از سنگ میزبان بازالتی آنها برای بررسی‌های دقیق‌تر و بررسی‌های ژئوشیمیایی انتخاب شدند. برای آماده‌سازی نمونه‌ها، مرحله خردایش در کارگاه تهیه مقطع نازک دانشگاه صنعتی شاهرود انجام شده است و بعد از آن در کارگاه دانشکده علوم زمین دانشگاه تهران توسط دستگاه آسیاب تنگستنی به صورت پودر درآمده‌اند. بعد از آماده‌سازی و بسته‌بندی برای انجام آنالیز یادشده به آزمایشگاه شرکت ALS Chemex کانادا فرستاده شدند. تجزیه عناصر اصلی و کمیاب این نه نمونه با استفاده از بسته ترکیبی با روش طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی^۲ و طیف‌سنجی نشر اتمی پلاسمای جفت شده القایی^۳ انجام شد.

عناصر اصلی به صورت درصد وزنی و عناصر کمیاب به صورت قسمت در میلیون (ppm) بیان می‌شوند. حد تشخیص دستگاه برای عناصر اصلی ۰/۰۱ درصد وزنی، عناصر کمیاب ۰/۱ تا ۱۰ پی پی ام و برای عناصر خاکی کمیاب ۰/۰۱ تا ۰/۵ پی پی ام است. نتایج حاصل از آنالیز عناصر کمیاب به همراه اکسیدهای اصلی در جدول ۱ آمده است. این نتایج مربوط به نمونه‌های آگات در رنگ‌های قهوه‌ای (AR03)، سفید (AR07)، خاکستری (AR08)، سیاه (AR11)، قرمز (AR17) و زرد (AR17) است.

بررسی‌های ایزوتوپ پایدار اکسیژن برای تعیین دما و منشأ تشکیل آگات‌های مورد بررسی بر روی شش نمونه به رنگ‌های سیاه، سبز، سفید، خاکستری، قرمز و زرد انجام شده است. تجزیه و تحلیل ایزوتوپ اکسیژن با استفاده از روش واکنش با فلورین بر روی آگات‌های پودر شده در آزمایشگاه ایزوتوپ پایدار دانشکده علوم زمین، دانشگاه Cape town افریقای جنوبی انجام شده است.

ژئوشیمی آگات‌ها

آگات‌های بررسی شده دارای مقادیر SiO_2 بین ۹۷/۱ تا ۹۹/۶

تمرکز آرسنیک در آگات‌های سبز نیز بیشتر از دیگر آگات‌هاست. علاوه بر این، به باور میوریست و سمالود (MeOrist and Smalwood, 1995) آگات‌های سبز در مقایسه با دیگر آگات‌ها از نظر عناصر خاکی کمیاب فقیرند.

آگات زرد

آگات‌های زرد معمولاً در واحدهای سنگی آندزیتی بازالتی و آگلومراها مشاهده می‌شوند و به ندرت دارای لایه‌بندی هستند (شکل ۵-E). آنها رگه‌های کوچک واحدی را با ضخامت کمتر از ۲ سانتی‌متر ایجاد می‌کنند که گاهی به شکل حباب‌مانند و به رنگ زرد عسلی مشاهده می‌شوند. آگات زرد همچنین در بعضی نمونه‌ها همراه با آگات‌های خاکستری یافت می‌شود (شکل ۵-F). در این صورت آگات زرد بعد از آگات خاکستری تشکیل شده است. ایتريوم و تالیوم معمولاً در این گروه از آگات‌ها تمرکز بالایی دارند.

آگات سیاه

در بخش‌های شرقی منطقه رضاآباد، جایی که سنگ‌های میزبان اغلب بازالتی هستند، آگات‌های سیاه دیده می‌شوند. این آگات‌ها گاهی همراه با لایه‌هایی موازی از آگات‌های سفید مشاهده می‌شوند و به صورت انیکس^۱ ظاهر می‌شوند. آگات‌های سیاه غیرشفاف بوده و لایه‌بندی ندارند (شکل ۵-G).

آگات خاکستری

این آگات‌ها بیشتر در بخش‌های شرقی منطقه مشاهده می‌شوند و رگه‌هایی با ضخامت زیاد را تشکیل می‌دهند، به گونه‌ای که در بعضی بخش‌ها ضخامت رگه‌های آن از ۲۰ سانتی‌متر تجاوز می‌کند. این گروه از آگات‌ها نیمه شفاف و غیر شفاف هستند (شکل ۵-H).

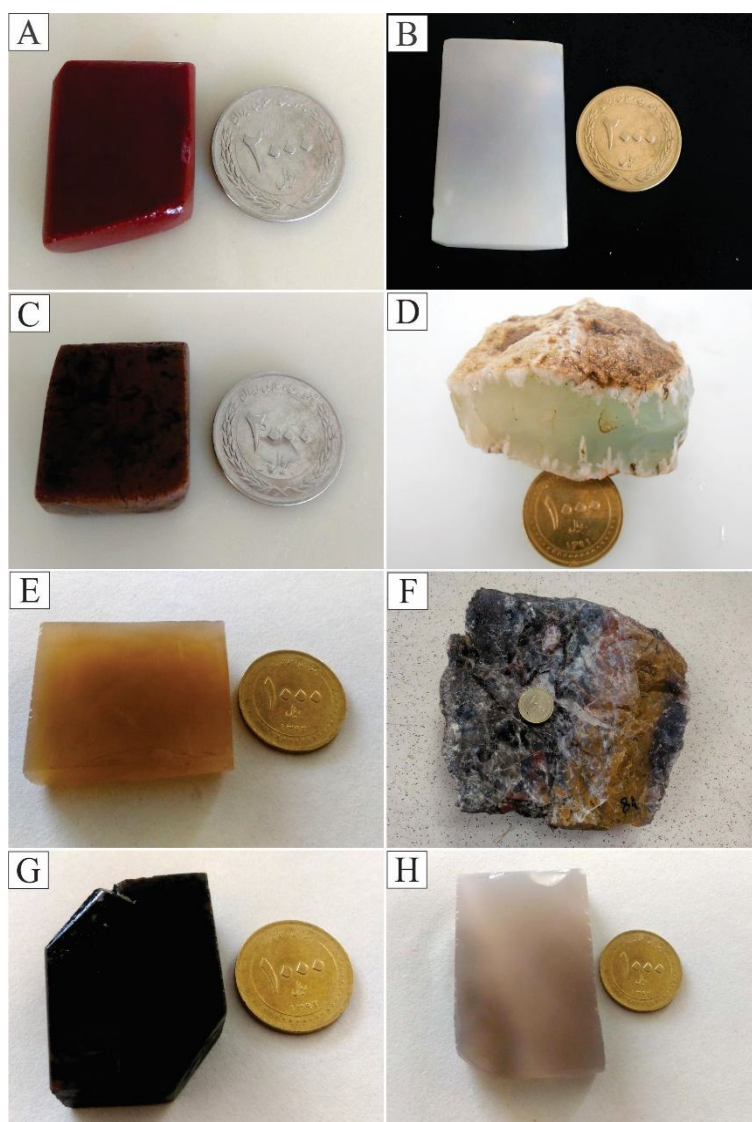
مواد و روش‌ها

حدود سیصد نمونه از این آگات‌ها به همراه سنگ‌های میزبان

1. Onyx
2. ICP-MS
3. ICP-AES

شکل ۶ مشاهده می‌شود، مقدار آلومینیم با افزایش درصد سیلیس در بیشتر آگات‌ها کاهش نشان می‌دهد (به‌غیر از آگات‌های سیاه). مقدار اکسید سدیم در آگات‌های قهوه‌ای، قرمز، زرد و سفید نیز با افزایش درصد سیلیس کاهش می‌یابد. اکسیدهای آهن، منگنز و کلسیم رابطه مشخصی با محتوای سیلیس نمونه‌ها نشان نمی‌دهند.

درصد وزنی با مقادیر جزئی از Al_2O_3 (۰/۰۱ تا ۰/۱۳ درصد وزنی)، Fe_2O_3 (۰/۰۱ تا ۰/۵۹ درصد وزنی)، Na_2O (۰/۰۱ تا ۰/۰۶ درصد وزنی) و CaO (۰/۰۵ تا ۱/۰۸ درصد وزنی) هستند (جدول ۱). مقادیر دیگر اکسیدهای اصلی (P_2O_5 , K_2O , TiO_2) تغییرات اندکی را نشان می‌دهند و در اغلب نمونه‌ها پایین‌تر از حد تشخیص دستگاه ICP-AES هستند. چنان‌که در



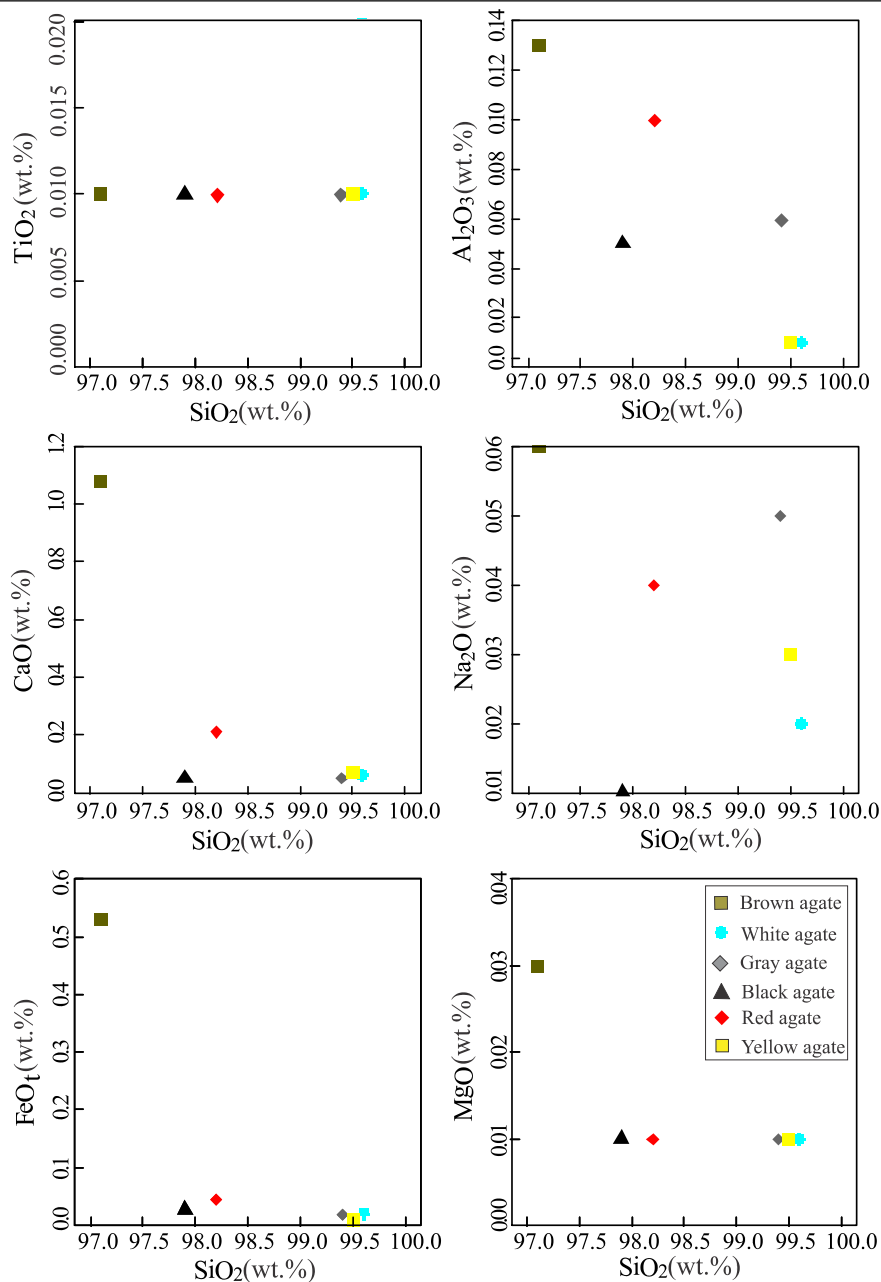
شکل ۵. تصاویری از آگات‌های منطقه رضاآباد در رنگ‌های مختلف. A: آگات قرمز، B: آگات سفید، C: آگات قهوه‌ای، D: آگات سبز، E: آگات زرد و F: آگات زرد در تماس با آگات خاکستری، G: آگات سیاه و H: آگات خاکستری (برای توضیحات بیشتر به متن مراجعه‌شود)

Fig. 5. The pictures of Reza Abad agates in different colors. A: Red agate, B: White agate, C: Brown agate, D: Green agate, E: Yellow agate, F: Yellow agate in accompaniment with gray agate, G: Black agate, and H: Gray agate (For more explanation see the text)

جدول ۱. نتایج تجزیه ژئوشیمیایی شش نمونه از آگات‌های منطقه رضآباد و سه نمونه از سنگ‌های میزبان آتشفشانی آنها. عناصر اصلی بر حسب درصد وزنی (wt.%) و عناصر فرعی بر حسب ppm گزارش شده‌اند.

Table 1. The geochemical analysis of six samples of Reza Abad agates and three samples of their host rocks. The major elements are reported in terms of weight percent (wt.%) and the trace elements in ppm.

Major Oxides	Agate samples						Volcanic host rocks		
	AR03 (Brown)	AR07 (White)	AR08 (Gray)	AR11 (Black)	AR12 (Red)	AR17 (Yellow)	AR2	AR7	AR9
SiO ₂	97.1	99.6	99.4	97.9	98.2	99.5	61.5	59.1	57.8
TiO ₂	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.71	0.49	0.71
Al ₂ O ₃	0.13	0.01	0.06	0.05	0.1	0.01	17.3	17.55	17.25
FeO _t	0.59	0.02	0.02	0.03	0.05	0.01	4.15	5.59	6.74
MnO	0.03	0.01	0.01	0.04	0.01	0.01	0.17	0.12	0.13
MgO	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	1.74	3.5	4.19
CaO	1.08	0.06	0.05	0.05	0.21	0.07	7.6	7.48	7.98
Na ₂ O	0.06	0.02	0.05	0.01	0.04	0.03	3.65	3.77	3.84
K ₂ O	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	1.72	1.11	0.99
Cr ₂ O ₃	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
P ₂ O ₅	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.22	0.26	0.24
SrO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	-	-	-
BaO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	-	-	-
LOI	0.92	0.21	0.34	1.85	1.32	0.3	-	-	-
Total	99.08	99.79	99.66	98.15	98.68	99.7	98.77	98.98	99.88
Ba	11.3	0.5	2.5	69.7	0.6	15.4	254	365	262
Pb	2	2	6	2	2	2	6	11	13
Rb	1	0.5	0.4	0.4	0.7	0.3	38.8	65.8	37.7
Sr	6	5.3	3.1	8.4	3	5.4	672	753	720
Zr	2	2	2	2	2	2	86	79	85
Nb	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3	0.4	3.3	3.1	3.2
Cr	<10	<10	<10	<10	<10	<10	60	60	60
Y	0.5	1.6	1.5	0.5	0.5	2	15.8	13.9	15.8
Cs	0.07	0.01	0.04	0.02	0.01	0.01	0.73	1.49	0.99
Ta	1	0.9	1	1	1.1	1.2	0.4	0.3	0.5
Hf	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	2.1	1.8	2.2
Ga	0.5	0.4	1.7	1	3.7	2	17.5	15.2	16.9
Sn	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1	1	1
Th	0.05	0.1	0.05	0.05	0.05	0.05	2.24	2.64	2.19
U	4.48	0.09	0.05	13.85	1.04	0.08	0.96	1.2	0.74
V	17	5	5	5	5	9	178	121	173
Bi	0.1	0.04	0.08	0.04	0.05	0.05	-	-	-
La	0.5	1.2	0.6	0.5	0.5	0.5	11.5	11.9	11.4
Ce	0.6	2	0.5	0.5	0.5	0.7	24.6	24.8	24.3
Pr	0.07	0.16	0.06	0.03	0.03	0.09	3.29	3.38	3.35
Nd	0.2	0.8	0.2	0.1	0.1	0.3	13.4	12	13
Sm	0.03	0.1	0.05	0.04	0.03	0.06	3.21	2.62	3.4
Eu	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	1.07	0.82	1.06
Gd	0.06	0.13	0.06	0.05	0.05	0.1	3.36	2.84	3.63
Tb	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.49	0.42	0.5
Dy	0.07	0.12	0.07	0.05	0.05	0.17	2.64	2.4	2.66
Ho	0.01	0.03	0.02	0.01	0.01	0.02	0.56	0.52	0.66
Er	0.06	0.08	0.07	0.03	0.05	0.11	1.62	1.48	1.72
Tm	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.22	0.23	0.25
Yb	0.04	0.03	0.03	0.03	0.07	0.03	1.55	1.51	1.7
Lu	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.25	0.24	0.27



شکل ۶. نمودارهای تغییرات اکسیدهای عناصر اصلی به SiO₂ (Harker, 1909) برای شش نمونه از آگات‌های منطقه رضآباد

Fig. 6. Variation diagrams of major element oxides versus SiO₂ (Harker, 1909) of six samples of agates in the Reza Abad area

۱۰۰۰) نیز گاهی عناصر کمیاب نامیده می‌شوند. فرض بر این است که این عناصر در طی فرایند تشکیل آگات دخالت داشته‌اند و شاخص‌های ژئوشیمیایی مهمی برای منشأ سیال‌های سازنده کانی و شرایط خاص تبلور آن هستند. بنابراین، در این

عناصر کمیاب، عناصری با غلظت کمتر از ۰/۱ درصدند که بر حسب قسمت در میلیون (ppm) یا در موارد نادر بر حسب قسمت در میلیارد (ppb) نیز بیان می‌شوند؛ اما این قاعده همیشه رعایت نمی‌شود و عناصر با غلظت بیش از ۰/۱ درصد (ppm)

پژوهش عناصر کمیاب آگات‌های رضاآباد و سنگ والد‌های آتشفشانی آنها اندازه‌گیری شده است تا اطلاعات بیشتر درباره ژئوشیمی آگات‌ها و سیال‌های تشکیل‌دهنده آنها به دست آید (جدول ۱). بدین منظور مقادیر عناصر کمیاب و عناصر خاکی کمیاب این آگات‌ها و سنگ میزبان‌های آنها نسبت به مقادیر کندریت بهنجار شده‌اند و نمودار چند عنصری بهنجار شده بر اساس گروه‌بندی عناصر ناسازگار نیز برای آنها رسم شده است (شکل ۷).

در مورد عناصر کمیاب موجود در آگات‌ها تاکنون داده‌هایی از جاهای مختلف جهان گزارش شده است (Blankenburg and Schron, 1982; Flörke et al., 1982; Merino et al., 1995)؛ ولی هنوز در مورد فراوانی برخی از عناصر مهم موجود در آنها از قبیل عناصر خاکی کمیاب یا عناصر رادیواکتیو از قبیل اورانیوم و توریم، اطلاعات کافی موجود نیست. آنالیزهای انجام شده بر روی آگات‌های رضاآباد روندهای جالبی را در ارتباط با رفتار عناصر کمیاب نشان می‌دهد و کم‌وبیش در تمامی نمونه‌های مورد بررسی یکسان هستند. روند کلی عناصر خاکی کمیاب این آگات‌ها دارای شیب منفی از La تا Nd است که از عناصر خاکی کمیاب سبک^۱ از قبیل La و Ce غنی شده‌اند و از Nd تا Yb به صورت تقریباً مسطح است. بیشتر نمونه‌های آگات (به جز آگات‌های سفید) آنومالی مثبت یوروپیم^۲ نشان می‌دهند (شکل ۷). معمولاً یوروپیم جایگزین کلسیم در پلاژیوکلازها می‌شود، پس رفتار یوروپیم در آگات‌های رضاآباد در ارتباط با تجزیه کانی پلاژیوکلاز سنگ‌های آتشفشانی میزبان است (Götze, 1998). فراوانی میانگین اغلب عناصر موجود در آگات‌ها به خصوص در نمونه‌های سیاه و قهوه‌ای شبیه به هم است. وانادیوم (۵-۷ ppm)، باریم (۶۹/۷-۱۰/۵) و استرانسیوم (۴-۳/۸ ppm) از بیشترین فراوانی به خصوص در آگات‌های قهوه‌ای و سیاه برخوردار هستند و تمرکز باریم بیشتر از دیگر عناصر است. علاوه بر این، فراوانی اورانیوم (۱۳/۸۵ ppm) به‌طور خاصی در آگات‌های سیاه

بالاست که می‌تواند به‌خاطر تمرکز بالای این عنصر در سیال تشکیل‌دهنده آگات باشد و همچنین علت رنگ سیاه این دسته از آگات‌ها را توجیه کند (جدول ۱). اورانیوم عنصری با قابلیت حلالیت زیاد است که می‌تواند به آسانی حل شود، انتقال یابد و با تغییرات نامحسوس در شرایط اکسیداسیون رسوب کند. تحرک اورانیوم در طول دگرسانی سنگ‌های آتشفشانی توسط زیلینسکی (Zielinski, 1979) مورد بررسی قرار گرفته است. اورانیوم می‌تواند از محلول‌ها توسط ترکیبات سیلیس کلوئیدی^۳ جذب شود و سپس در زمینه سیلیسی به‌عنوان یون اورانیل به‌دام افتد (Lopez and Birch, 1996). این امر باعث تمرکز بالای اورانیوم در آگات‌های منطقه مورد بررسی به‌خصوص در نمونه‌های سیاه و قهوه‌ای شده است. میزان بالای ایتریوم (۲ ppm) و تالیوم (۱/۲ ppm) در آگات‌های زرد بیشتر از نمونه‌های دیگر است که شاید علت رنگ زرد این نمونه‌ها را توجیه کند (MeOrist and Smalwood, 1995). علاوه بر این، آگات‌های خاکستری از نظر محتوای سرب غنی بوده (۶ ppm) و آگات‌های قرمز نیز دارای مقدار گالیم (۳/۷ ppm) بیشتر از نمونه‌های دیگر است که فراوانی هریک از این عناصر احتمالاً علت رنگ خاکستری و قرمز این نمونه‌هاست (MeOrist and Smalwood, 1995). آگات‌های سفیدرنگ از عناصر لانتانولیم (۱/۲ ppm)، توریم (۰/۱ ppm) و سریم (۲ ppm) غنی‌شدگی نشان می‌دهند (جدول ۱) و دارای بالاترین مقدار SiO₂ هستند که این امر نشان‌دهنده تشکیل آنها در مراحل تأخیری تر نسبت به سایر آگات‌هاست (Wilson, 2007; White, 2013).

آگات‌های موجود در سنگ‌های آتشفشانی با دگرسانی پساآتشفشانی و یا هوازدگی سنگ میزبان آنها مرتبط است (Walger, 1954; Pabian and Zarins, 1994; Götze, 2011). فرایندهای دگرسانی سنگ‌ها می‌تواند بر ترکیب شیمیایی آگات‌ها و ارتباط آنها با کانی‌های ثانویه از قبیل کانی‌های رسی، زئولیت‌ها یا اکسیدهای آهن مؤثر باشد

1. LREE

2. Eu

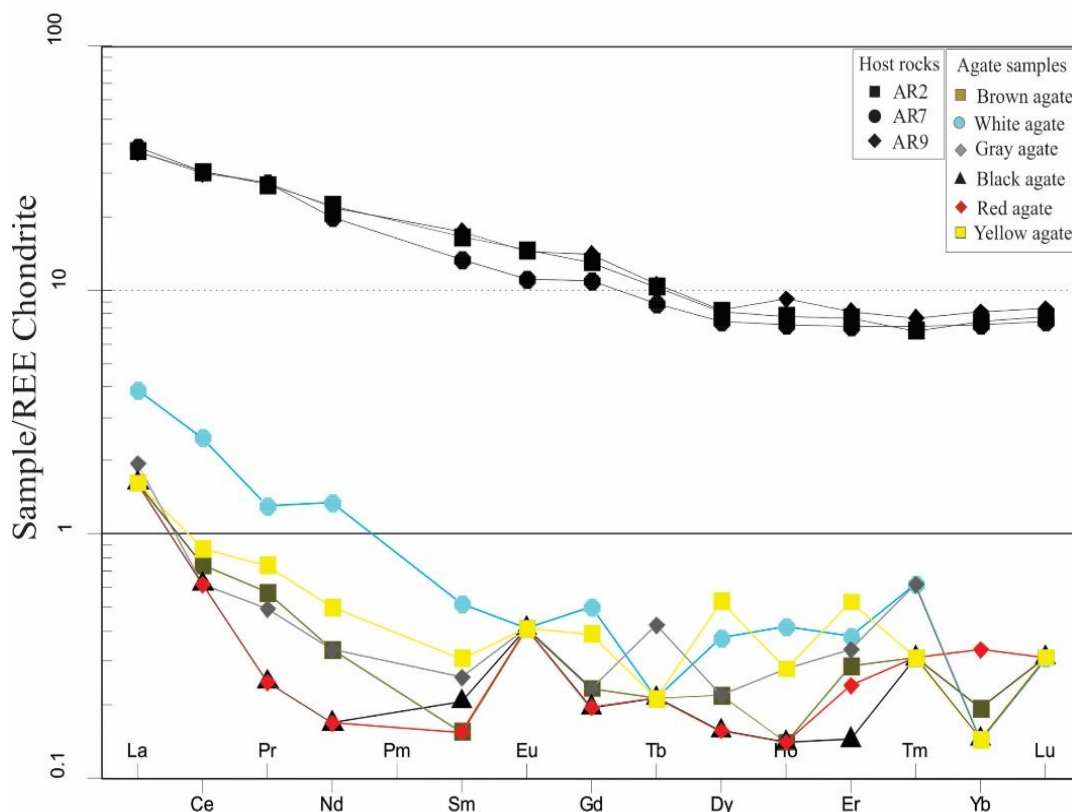
3. silica colloids

(Götze, 2011).

ارائه‌دهد. در مقایسه با ترکیبات سنگ‌های آتشفشانی میزبان، داده‌های عناصر خاکی کمیاب آگات‌ها فراوانی خیلی کمتری نشان می‌دهند که بیانگر مقاومت بالای REE در برابر دگرسانی پروپلیتی است. همچنین چنان‌که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، الگوی عناصر خاکی کمیاب سنگ‌های میزبان، شیب منفی آرامی را از La تا Lu نشان می‌دهد و یوروپوم از بی‌هنجاری منفی ضعیفی برخوردار است. شباهت‌ها در شکل و شیب الگوهای عناصر خاکی کمیاب آگات‌ها و سنگ والد‌های آتشفشانی آنها این نتیجه را به دست می‌دهد که عناصر ممکن است توسط سیالات در حال گردش از سنگ میزبان آتشفشانی شسته شده و در رگه‌های آگاتی موجود در این سنگ‌ها ته‌نشست کرده باشند.

برای مقایسه ویژگی‌های ژئوشیمیایی آگات‌های مورد بررسی و سنگ‌های میزبان آتشفشانی آنها، سه نمونه از سنگ‌های آتشفشانی مورد تجزیه شیمیایی قرار گرفت و نمودار عناصر خاکی کمیاب بهنجار شده نسبت به مقادیر کندریتی برای این سنگ‌ها ترسیم و مورد تفسیر قرار گرفت (جدول ۱).

سنگ‌های میزبان آگات‌های رضآباد در نمودار عناصر خاکی کمیاب بهنجار شده به کندریت، غنی‌شدگی از LREE نشان می‌دهند که تا حدودی مشابه الگوی موجود در آگات‌های موجود در آنهاست (شکل ۷). با فرض اینکه اغلب عناصر آگات‌ها از سنگ‌های آتشفشانی اطراف نشأت می‌گیرند، الگوهای توزیع عناصر خاکی کمیاب می‌تواند اطلاعات زیادی را در مورد فرایندهای ژئوشیمیایی و مشارکت سیالات مربوطه



شکل ۷. نمودار عناصر خاکی کمیاب بهنجار شده نسبت به کندریت (Boynton, 1984) برای سه نمونه از سنگ میزبان‌های آتشفشانی آگات‌های رضآباد و شش نمونه از آگات‌های منطقه رضآباد با رنگ‌های متفاوت

Fig. 7. Chondrite-normalized (Boynton, 1984) REE distribution patterns of three samples of Reza Abad agates volcanic host rocks and six samples of the agates in different colors

نشان‌داده شده است. چنان‌که مشاهده می‌شود، مقادیر $\delta^{18}\text{O}$ آگات‌های مورد بررسی در محدوده‌ای بین $\% ۲۳/۸$ تا $\% ۲۶/۶$ واقع می‌شوند. آگات‌های سبزرنگ دارای بیشترین مقدار $\delta^{18}\text{O}$ بوده و آگات‌های خاکستری کمترین مقدار $\delta^{18}\text{O}$ را داراست (جدول ۲).

دمای تشکیل و منشأ احتمالی آگات‌ها

برای تخمین دمای شکل‌گیری آگات‌های منطقه رضاآباد از معادله ۱ استفاده شده است (Clayton et al., 1972).

$$\text{معادله ۱} \quad 1000 \cdot \ln a = 3.38 (10^6 T^{-2}) - 2.90$$

که در آن $a = (1000 + \delta_s) / (1000 + \delta_w)$ اختلاف بین مقدار $\delta^{18}\text{O}$ نمونه و سیالی است که آگات از آن تشکیل شده است و T دمای قابل اندازه‌گیری بر حسب کلون است.

تشکیل آگات‌های منطقه از محلول‌های غنی از سیلیس، بستگی به عواملی مثل کاهش دما، تغییرات pH محلول و غیره دارد. سیلیس به‌صورت کلونیدی توسط محلول‌ها حمل شده و به‌صورت ژل ته‌نشین می‌شود. در جریان ته‌نشینی که به کندی صورت می‌گیرد؛ به‌دلیل تغییر شرایط محیطی و ترکیب سیال، تغییر رنگ در نهشته‌ها ایجاد شده است و حالت نواری در آگات‌ها ایجاد می‌شود (Etemadi Abdol Abadi and Nokhbaholfoghahaei, 2011).

ایزوتوپ‌های پایدار اکسیژن

نسبت‌های ایزوتوپ پایدار اکسیژن برای شش نمونه از آگات‌های منطقه به رنگ‌های سیاه، سبز، سفید، خاکستری، قرمز و زرد اندازه‌گیری شده است. نتایج حاصل از انجام این آنالیز بهنجار شده نسبت به میانگین استاندارد آب اقیانوس^۱ در جدول ۲

جدول ۲. مقادیر $\delta^{18}\text{O}$ اندازه‌گیری شده برای شش رنگ از آگات‌های منطقه رضاآباد که نسبت به استاندارد SMOW بهنجار شده‌اند.

Table 2. The $\delta^{18}\text{O}$ values for six colors of the Reza Abad agates normalized to SMOW.

Sample	Color	($\delta^{18}\text{O}$) ‰
AR3	Black agate	26.4
AR4	Green agate	26.6
AR7	White agate	24.1
AR8	Gray agate	23.8
AR12	Red agate	24.4
AR17	Yellow agate	25.8

آگات‌ها با فرض ترکیبات سیالات مختلف محاسبه شده است (شکل ۸ و جدول ۳).

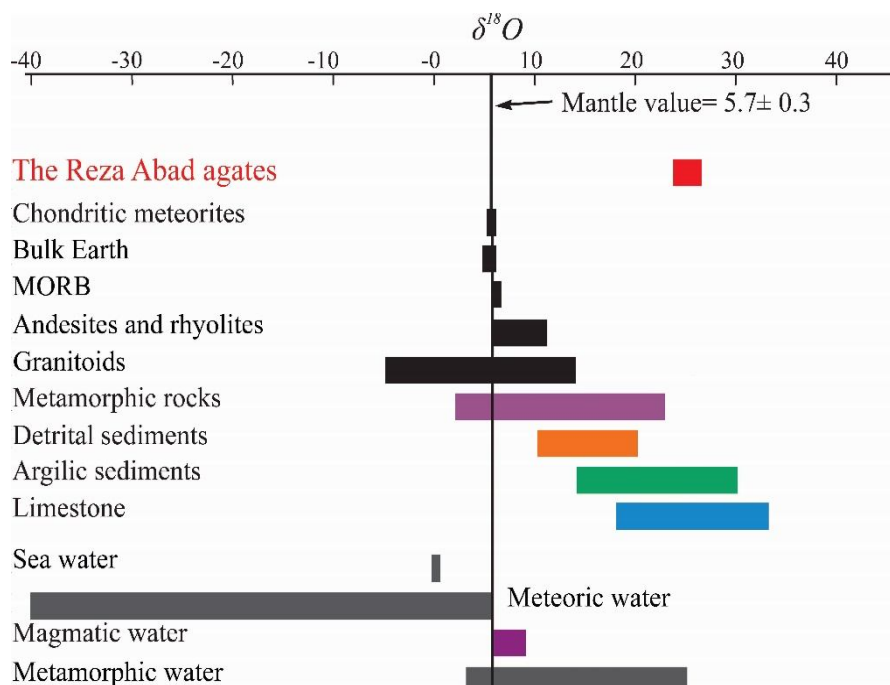
معادله ۲

$$\delta O^{18} \text{‰} = \frac{(O^{18}/O^{16})_{\text{Sample}} - (O^{18}/O^{16})_{\text{Standard(SMOW)}}}{(O^{18}/O^{16})_{\text{Standard(SMOW)}}} * 1000$$

برای استفاده از معادله ۱، دانستن مقادیر $\delta^{18}\text{O}$ سیالی که کانی از آن ته‌نشست شده است و تغییرات عامل تفریق ایزوتوپی اکسیژن با دما بین کانی و سیال امری ضروری است. مقادیر δ از معادله ۲ محاسبه می‌شود. از آنجایی که تجزیه و تحلیل مستقیم ترکیب ایزوتوپی این سیال امکان‌پذیر نیست، بنابراین دماهای تشکیل

بنابراین مقدار $\delta^{18}\text{O}$ سیال (δw) برای آگات‌های منطقه رضآباد در حدود ۶/۳- فرض می‌شود. بر اساس نتایج به‌دست آمده، مشاهده می‌شود که با فرض ثابت بودن مقدار $\delta^{18}\text{O}$ سیال در تمام نمونه‌ها، آگات‌های سبز و سیاه با دارا بودن بیشترین مقدار $\delta^{18}\text{O}$ در دماهای پایین تری ($35/7^\circ\text{C}$) تشکیل شده‌اند؛ در مقابل بیشترین دمای تشکیل ($48/3^\circ\text{C}$) به آگات‌های خاکستری‌رنگ تعلق دارد که دارای کمترین مقدار $\delta^{18}\text{O}$ است (۲۳/۸ ‰).

بر اساس اطلاعات موجود در پایگاه داده IAEA (آژانس بین‌المللی انرژی اتمی)، میزان $\delta^{18}\text{O}$ آب‌های جوی مربوط به تهران در طی سال‌های گذشته تا به امروز ۶/۳- برآورد شده است (Rozanski et al., 1993). این میزان برای شاهرود نیز توسط (Kazemi et al., 2015) طی دو سال به‌دست آمده است (۰/۴۴-؛ ولی مقدار موجود برای تهران ترجیح داده می‌شود؛ به‌دلیل اینکه در طی سالیان طولانی از سال ۱۹۶۱ میلادی تاکنون به‌دست آمده است (IAEA/WMO, 2012).



شکل ۸. تغییرات $\delta^{18}\text{O}$ آگات‌های منطقه رضآباد که با رنگ قرمز نشان داده شده است و دیگر محیط‌های طبیعی ایزوتوپ اکسیژن (Rollinson, 2014)

Fig. 8. The $\delta^{18}\text{O}$ variations of Reza Abad agates shown in red and the other natural reservoirs of oxygen isotope (Rollinson, 2014)

همکاران (Flörke et al., 1982) شیمی، کانی‌شناسی و محتوای آب آگات‌های مختلف برزیل را با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز مورد بررسی قرار داده‌اند. آنها پیشنهاد کرده‌اند که آگات‌های متشکل از کوارتز و کوارتز بلورین از یک تاریخچه سرد شدن طولانی مدت نشأت گرفته‌اند. تفسیر

داده‌های $\delta^{18}\text{O}$ آگات‌های منطقه رضآباد نسبت به داده‌های منتشر شده از آگات‌های یافت شده در سنگ میزبان‌های اسیدی و بازالتی از سراسر جهان مورد مقایسه قرار گرفته‌اند (شکل ۹) (Götze, 2011). پژوهشگران قبلی سازوکارهای نسبتاً متفاوتی را در مورد منشأ آگات‌ها پیشنهاد کرده‌اند. برای مثال فلورک و

آگات‌های رضاآباد در نتیجه دگرسانی حاصل از تأثیر سیالات هیدروترمال دمای پایین بر سنگ‌های آتشفشانی تشکیل شده‌اند. این سیالات در حین عبور از میان گدازه‌ها با آنها واکنش داده، موجب تجزیه و دگرسانی کانی‌های اولیه سنگ شده و مقدار زیادی از عناصر شیمیایی موجود در ساختمان کانی‌ها را حل کرده و به صورت محلول با خود حمل کرده‌اند که در نهایت سبب رسوب ژل‌های غلیظ سیلیسی در فضای داخل حفره‌ها و شکستگی‌های این سنگ شده‌اند. بر اثر فرایند تفریق و انتشار شیمیایی، جدایش یا فرونشینی مواد سازنده ژل به شکل لایه‌های متناوب در داخل حفره یا درز و شکاف آغاز می‌شود. این پدیده موجب تشکیل لایه‌هایی از ژل سیلیسی می‌شود که هر لایه آن دارای ترکیب مخصوص به خود است که از سیلیس، آب و ناخالصی‌هایی نظیر رنگ‌دانه‌هایی از ترکیبات آهن و عناصر دیگر تشکیل شده است.

آنها این گونه بوده است که آگات از سیالات فوق بحرانی (با دمای $< 374^{\circ}\text{C}$) ته نشین می‌شود، در حالی که کوارتز بلوری دانه‌درشت از یک سیال آبی با دمای پایین ($< 100^{\circ}\text{C}$) تشکیل شده است.

گریچ و همکاران (Graetsch et al., 1985) در پژوهشی با استفاده از روش‌های مشابه، پیشنهاد کرده‌اند که کلسدونی‌های منطقه برزیل در دمای کمتر از ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد تشکیل شده‌اند. فالیک و همکاران (Fallick et al., 1985)، ترکیبات ایزوتوپی هیدروژن و اکسیژن آگات‌های اسکاتلند را مورد بررسی قرار دادند و نتیجه گرفتند که این آگات‌ها در دمای پایین ۵۰ درجه سانتی‌گراد بدون ته‌نشینی اولیه از سیالات فوق بحرانی تشکیل شده‌اند. این پژوهش مشابه نتایج به دست آمده از فالیک و همکاران (Fallick et al., 1985) است که بیان کرده‌اند آگات‌ها در دمای پایین رسوب‌گذاری می‌کنند.

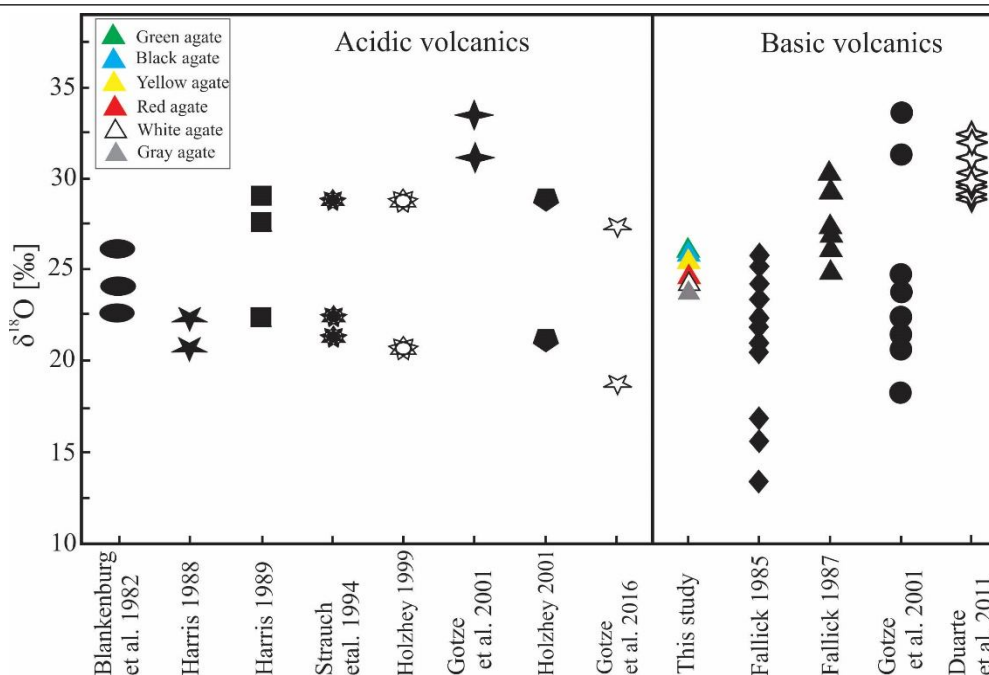
با توجه به مطالب بیان شده در بالا در مجموع به نظر می‌رسد که

جدول ۳. دماهای ($^{\circ}\text{C}$) تشکیل محاسبه شده برای آگات‌های رضاآباد بر اساس $\delta^{18}\text{O}$ سیالات مختلف و منطقه رضاآباد (Clayton et al., 1972)

Table 3. The Calculated formation temperatures ($^{\circ}\text{C}$) of Reza Abad agates based on the different fluids $\delta^{18}\text{O}$ and the study area (Clayton et al., 1972)

$(\delta^{18}\text{O})_{\text{fluid}}$	Green agates	Black agates	Yellow agates	Red agates	White agates	Gray agates
-10 ‰	20.6	21.4	23.6	29	30.2	31.4
-6.3* ‰	35.7	36.5	39.1	45.5	46.9	48.3
-6 ‰	37.0	37.8	40.5	47	48.3	49.8
-5 ‰	41.5	42.4	45.2	51.9	53.3	54.9
-4 ‰	46.3	47.2	50.1	57.1	58.7	60.3
-3 ‰	51.2	52.2	55.2	62.5	64.2	65.9
-2 ‰	56.4	57.4	60.6	68.3	70	71.8
-0.44	64.9	74.8	78.5	87.6	89.7	81.7
+6 ‰	108.79	110.5	115.5	127.9	130.8	133.59
+8 ‰	126.33	128.3	134	148.3	151.6	160.66

* مقدار δw مربوط به منطقه مورد بررسی



شکل ۹. مقادیر $\delta^{18}\text{O}$ نمونه‌های آگات منطقه رضآباد که با مثلث‌های رنگی نشان داده شده است و مقایسه آنها با داده‌های ایزوتوپ اکسیژن از سراسر دنیا (برگرفته از گوتز و همکاران (Götze et al., 2016))

Fig. 9. $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ values of the Reza Abad agates which is shown in colorful triangles and their comparison with oxygen isotope data from the literature (after Götze et al., 2016).

نتیجه‌گیری

مورد بررسی با مقدار $\delta\text{W} = -6/3$ گستره‌ای بین $35/7$ تا $48/3$ درجه سانتی‌گراد را شامل می‌شوند که آگات‌های سبز با دارا بودن بیشترین مقدار $\delta^{18}\text{O}$ در دماهای پایین تری ($35/7^\circ\text{C}$) تشکیل شده‌اند و در مقابل آگات‌های خاکستری‌رنگ با کمترین مقدار $\delta^{18}\text{O}$ ($23/8\%$) در دمای بالاتری ($48/3^\circ\text{C}$) تشکیل شده‌اند. مقایسه داده‌های $\delta^{18}\text{O}$ آگات‌های منطقه رضآباد با داده‌های منتشرشده از آگات‌های یافت‌شده در سنگ میزبان‌های اسیدی و بازالتی از سراسر جهان به دمای پایین رسوب‌گذاری آگات‌های منطقه اشاره دارد.

آگات‌های موجود در سنگ‌های آتشفشانی و آذرآواری ائوسن رضآباد دارای الگوهای پراکندگی عناصر خاکی کمیاب سبک مشابه با سنگ‌های میزبان خود هستند که بیانگر منشأگیری آنها از دگرسانی پروپلیتی و شست‌وشوی این سنگ‌ها توسط سیال‌های چرخشی هیدروترمال دمای پایین درون سنگ‌هاست. به نظر می‌رسد که فرایند تشکیل آگات‌ها، فرایندی پیچیده و چند مرحله‌ای است که در طول تشکیل و دگرسانی سنگ والدهای آتشفشانی رخ می‌دهد. دماهای تشکیل آگات‌های

References

Blankenburg, H.J., 1988. Achat-Eigenschaften, Genese, Verwendung. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 203 pp.

Blankenburg, H.J. and Schrön, W., 1982. Zum Spurenelementchemismus der Vulkanitachate. *Chemie der Erde*, 41(2): 121–135.
Boynton, W.V., 1984. *Geochemistry of the rare*

- earth elements: meteorite studies. In: P. Henderson, (Editor), Rare Earth Element Geochemistry. Elsevier, Netherlands, pp. 63–114.
- Clayton, R.N., O'Neil, J.R. and Mayeda, T.K., 1972. Oxygen isotope exchange between quartz and water. *Journal of Geophysical Research*, 77(17): 3057–3067.
- Etemadi Abdol Abadi, B. and Nokhbaholfoghahaei, A., 2011. The role of structural and geological processes in the development of precious and semi-precious rocks in Iran. The 2nd National Conference explaining the position of precious and semi-precious rocks in the country. Cultural Heritage Organization, Handicrafts and Tourism, Tehran, Iran. (in Persian with English abstract)
- Fallick, A.E., Jocelyn, J., Donnelly, T., Guy, M. and Behan, C., 1985. Origin of agates in volcanic rocks from Scotland. *Nature*, 313 (6004): 672–674.
- Flörke, O.W., Köhler-Herbertz, B., Langer, K. and Tönges, I., 1982. Water in microcrystalline quartz of volcanic origin: Agates. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 80 (4): 324–333.
- Ghasemi, H. and Rezaei-Kahkhaei, M., 2015. Petrochemistry and Tectonic Setting of the Davarzan-Abbasabad Eocene Volcanic (DAEV) rocks, NE Iran. *Mineralogy and Petrology*, 109(2): 235–252.
- Godovikov, A.A., Ripinen, O.I. and Motorin, S.G., 1987. Agates. Nedra, Moscow, 368 pp.
- Götze, J., 1998. Occurrence and distribution of "moganite" in agate/chalcedony: A combined micro-Raman, Rietveld, and cathodoluminescence study. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 133(1–2): 96–105.
- Götze, J., 2011. Agate – fascination between legend and science. In: J. Zenz (Editor), Agates III. Bode Verlag GmbH, Lauenstein, Germany, pp. 19–133.
- Götze, J., Möckel, R., Vennemann, T. and Müller, A., 2016. Origin and geochemistry of agates in Permian volcanic rocks of the Sub-Erzgebirge basin, Saxony (Germany). *Chemical Geology*, 428(9): 77–91.
- Götze, J., Tichomirowa, M., Fuchs, H., Pilot, J. and Sharp, Z., 2001. Geochemistry of agates: a trace element and stable isotope study. *Chemical Geology*, 175(3–4): 523–541.
- Graetsch, H., Flörke, O.W. and Mieke, G., 1985. The Nature of Water in Chalcedony and Opal-C from Brazilian Agate Geodes. *Physics and Chemistry of Minerals*, 12(5): 300–306.
- Haj Alilou, B. and Vosough, B., 2009. Geological source of Mianeh agates. 17th Symposium of crystallography and mineralogy of Iran, Hamedan university, Hamedan, Iran. (in Persian with English abstract)
- Haj Alilou, B., Vosough, B. and Moazen, M., 2011. Mineralogy, geochemistry, gemology and variety in colors of Mianeh agates. *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy*, 19(3): 427–438. (in Persian with English abstract)
- Harker, A., 1909. The natural history of igneous rocks. Methuen, London, 384 pp.
- Harris, C., 1989. Oxygen-isotope zonation of agates from Karoo volcanics of the Skeleton Coast, Namibia. *American Mineralogist*, 74(3–4): 476–481.
- Heaney, P.J. and Davis, A.M., 1995. Observation and origin of self-organized textures in agates. *Science*, 269 (5230): 1562–1565.
- Heaney, P.J., 1993. A proposed mechanism for the growth of chalcedony. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 115(1): 66–74.
- IAEA/WMO, 2012. Global network of isotopes in precipitation. The GNIP Database, http://www-naweb.iaea.org/naweb/ih/IHS_resources_gnip.html
- Kazemi, G.A., Ichiyanagi, K. and Shimada, J., 2015. Isotopic characteristics, chemical composition and salinization of atmospheric precipitation in Shahrood, northeastern Iran. *Environmental Earth Sciences*, 73(1): 361–374.
- Kretz, R., 1983. Symbols for rock-forming minerals. *American Mineralogist*, 68(1–2): 277–279.
- Landmesser, L., 1992. The relationship of intramuscular nerve branching and synaptogenesis to motoneuron survival. *Journal of Neurobiology*, 23(9): 1131–1139.
- Lopez, M. and Birch, D.J.S., 1996. Uranyl photophysics on colloidal silica: an alternative luminescence-enhancing medium for uranyl assay. *Analyst*, 121(7): 905–908.
- Malek-Mahmoudi, F., 2010. Mineralogical and geochemical studies of hydrothermal alteration

- and mineralization of altered zones in Tashtab Mount, Khur (North East of Isfahan). M.Sc. Thesis, University of Isfahan, Isfahan, Iran, 109 pp. (in Persian with English abstract)
- Malek-Mahmoudi, F. and Khalili, M., 2014. Origin and formation qualification of Khur o Biabanak agates, Isfahan province. *Journal of Economic Geology*, 6(2): 277–289. (in Persian with English abstract)
- MeOrist, G.D. and Smalwood, A., 1995. Trace elements in coloured opals using neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 198(2): 499–510.
- Merino, E., Wang, Y. and Deloule, E., 1995. Genesis of agates in flood basalts; twisting of chalcedony fibers and trace element geochemistry. *American Journal of Science*, 295(9): 1156–1176.
- Moxon, T., 1996. *Agate: Microstructure and Possible Origin*. Terra Publications, United Kingdom, 106 pp.
- Moxon, T., 2003. *Agate: A Study of Ageing*. *European Journal of Mineralogy*, 14(4): 1109–1118.
- Moxon, T., Nelson, D.R. and Zhang, M., 2006. *Agate Recrystallisation: Evidence from Samples Found in Archaean and Proterozoic Host Rock, Western Australia*. *Australian Journal of Earth Science*, 53(2): 235–248.
- Moxon, T. and Reed, S.J.B., 2006. *Agate and Chalcedony from Igneous and Sedimentary Hosts Aged from 13 to 3480 Ma: A Cathodoluminescence Study*. *Mineralogical Magazine*, 70(5): 485–498.
- Nazari, M., 2004. *Agates and Geodes from the Khur area, Central Iran*. *The Australian Gemmologist*, 22(1): 21–28.
- Nazari, M., 2006a. *Mineralogy and Genesis of geodes and agates of east of Khur and its relation with bentonite formation*. 2th Symposium of geological society of Iran. Ferdwosi University of Mashhad, Mashhad, Iran. (in Persian with English abstract)
- Nazari, M., 2006b. *Study of accessory minerals in khur agates and geodes by electronic microscope*. 4th Symposium of geological society of Iran, Tabriz University, Tabriz, Iran. (in Persian)
- Pabian, R.K. and Zarins, A., 1994. *Banded agates: Origins and inclusions*. University of Nebraska, United States of America, 32 pp.
- Rollinson, H.R., 2014. *Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation*. Taylor & Francis, New York, United States of Aamerica, 384 pp.
- Rozanski, K., Araguás-Araguás, L. and Gonfiantini, R., 1993. *Isotopic Patterns in Modern Global Precipitation. Climate change in continental isotopic records Volume 78*. The American Geophysical Union, United States of Aamerica, 374 pp.
- Shahabpour, J., 1994. *Post-mineralization breccia dike from the Sar Cheshmeh porphyry copper porphyry system, Kerman, Iran*. *Exploration and Mining Geology*, 3(1): 39–34.
- Walger, E., 1954. *Das Vorkommen von Uruguay-Achaten bei Flonheim in Rheinhessen, seine tektonische Auswertung und seine Bedeutung für die Frage nach der Achatbildung*. *Jahresberichte und Mitteilungen des Oberrheinischen Geologischen Vereins*, 36(2–3): 20–31.
- Wang, Y. and Merino, E., 1990. *Self-organizational origin of agates: Banding, fiber twisting, composition, and dynamic crystallization model*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(6): 1627–1638.
- White, W.M., 2013. *Geochemistry*. John Wiley & Sons, United States of America, 668 pp.
- Whitnam Cross, J.P., Iddings, L.V. and Pirsson, H.S., 1906. *The Texture of Igneous Rocks*. *The Journal of Geology*, 14(8): 692–707.
- Wilson, B.M., 2007. *Igneous petrogenesis a global tectonic approach*. Springer, Netherlands, 466 pp.
- Yazdanpanah, O. and Hassannezhad, A.A., 2016. *Geological setting of silica in Dehnow-Abid region (Eshghabad northeast) using fluid inclusions studies*. *Journal of Economic Geology*, 8(2): 257–472. (in Persian with English abstract)
- Zielinski, R.A., 1979. *Uranium mobility during interaction of rhyolitic obsidian, perlite and felsite with alkaline carbonate solution*. *Chemical Geology*, 27(1–2): 47–63.



Geochemistry and Oxygen Stable Isotopes of Reza Abad Agates, SE Shahrood, Central Iran: An Approach to Temperature and Formation Process

Mehdi Rezaei-Kahkhaei*, Ommolbanin Ansarifar and Habibollah Ghasemi

Department Petrology and Economic Geology, Faculty of Earth Sciences, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

Submitted: Jan. 22, 2018

Accepted: Sept. 09, 2018

Keywords: Agates, Geochemistry, REE, Oxygen stable isotope, Reza Abad, Shahrood

Introduction

The majority of recent works accept that agates are formed at temperatures $<100^{\circ}\text{C}$ (Moxon and Reed, 2006) and consist of a variety of silica minerals. The Reza Abad agates are located 150 km from SE Shahrood in the northern parts of Central Iran structural zone with geographic coordinates of $56^{\circ} 25' 22.52''$ to $56^{\circ} 47' 2.50''\text{E}$ longitudes and $35^{\circ} 55' 32.68''$ to $36^{\circ} 07' 5.54''\text{N}$ latitudes. The area is a part of the magmatic belt of northern Central Iran, containing a main period of magmatic activities from Eocene to late Miocene in a subduction related volcanic arc setting (Ghasemi and Rezaei-Kahkhaei, 2015). Analyses of the distribution of trace elements and stable isotopes should provide important information concerning the geochemistry of agate and genetic aspects of agate formation. Therefore, in this study, we tried to study the geochemical characteristics of Reza Abad agates, the origin and formation temperature based on the oxygen stable isotope data.

Materials and methods

In this research more than 300 samples of agates were collected and six samples of them and three samples of their host rocks were selected for analysis by ICP-AES and ICP-MS methods. The samples were powdered and sent to ALS Chemex Company in Loughrea, Ireland. The oxygen stable isotope studies have been conducted on six samples in black, green, white, gray, red, and yellow agates. Oxygen isotope analyses were

carried out on powdered agate using the conventional fluorination method at the Stable Isotope Laboratory in the Department of Geological Sciences, the University of Cape Town, South Africa.

Discussion

Geochemistry of the agates

The studied agates have 97.1 to 99.6 wt.% SiO_2 with minor amounts of Al_2O_3 (0.01-0.13 wt.%), Fe_2O_3 (0.01-0.59 wt.%), Na_2O (0.01-0.06 wt.%), and CaO (0.05-1.08 wt.%). The amount of aluminum is reduced by increasing the percentage of silica in most agates (except black agates) as illustrated in Figure 6. The amount of sodium oxide in brown, red, yellow and white agates is also reduced by increasing the silica content.

The trace element analyses of Reza Abad agates and associated volcanic parent were carried out to obtain more information about the geochemistry of agates and their mineral-forming fluids. For this purpose, trace elements and rare earth element values are normalized to chondrite values. The general REE trend is characterized by a negative slope from La to Nd with enriched light REE contents (e.g., La, Ce). Most of the agate samples show a positive Eu anomaly except for white agates (Figure 7).

The Reza Abad agates host rocks show an LREE-enriched pattern on the chondrite normalized REE diagram. The similarities in the shape and slope of the rare earth element patterns of the agates and the host volcanic rocks show that the elements

*Corresponding authors Email: rezaei@shahroodut.ac.ir

forming the agates may have originated from fluids circulating in the host volcanic rock.

Oxygen isotopes

The $\delta^{18}\text{O}$ values of the investigated agates range between 23.8 and 26.6 ‰ with a higher value of green agates and a lower value of gray ones. A direct analysis of fluid isotopic composition was not possible and, therefore, temperatures of isotope fractionation (agate formation) were calculated assuming different fluid compositions. Temperatures are calculated from the equation $1000 \cdot \ln \alpha = 3.38 (10^6 T^{-2}) - 2.90$ (Clayton et al., 1972). The formation temperature of the study agates ranges between 35.7 °C to 48.3 °C.

The $\delta^{18}\text{O}$ data of the study agates are similar to published data of different agate occurrences worldwide, both from basic and acidic volcanic host rocks (Figure 9). Fallick et al. (1985) studied the oxygen- and hydrogen- isotope composition of agates from Scotland and concluded that the agates had formed at temperatures as low as 50 °C, with no initial precipitation from supercritical fluids. The present work supports conclusion of Fallick et al., (1985) in that low temperatures of depositions are implied.

Acknowledgements

Thanks to the Shahrood University of Technology for supporting this project under grants provided by the research council. The O-isotope analyses were done by Sherissa Roopnarain and funded by NRF (South Africa) incentive grants to CH.

References

- Clayton, R.N., O'Neil, J.R. and Mayeda, T.K., 1972. Oxygen isotope exchange between quartz and water. *Journal of Geophysical Research*, 77(17): 3057–3067.
- Fallick, A.E., Jocelyn, J., Donnelly, T., Guy, M. and Behan, C., 1985. Origin of agates in volcanic rocks from Scotland. *Nature*, 313 (6004): 672–674.
- Ghasemi, H. and Rezaei-Kahkhaei, M., 2015. Petrochemistry and Tectonic Setting of the Davarzan-Abbasabad Eocene Volcanic (DAEV) rocks, NE Iran. *Mineralogy and Petrology*, 109(2): 235–252.
- Moxon, T. and Reed, S.J.B., 2006. Agate and Chalcedony from Igneous and Sedimentary Hosts Aged from 13 to 3480 Ma: A Cathodoluminescence Study. *Mineralogical Magazine*, 70(5): 485–498.