پتـــــرولوژی، سال ششم، شماره بیست و سوم، پاییز ۱۳۹۴، صفحه ۸۳-۹۶
تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۴/۱۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۲/۱۳

زمین‌شیمی عناصر نادر خاکی و بازسازی فرمول ساختاری گارنت‌های بابانظر، شمال‌شرق تکاب، استان آذربایجان غربی

صمد علیپور *، پریوا شیرمحمدی و یوسف رحیم‌سوری
گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

چکیده

اندیس گارنت بابانظر کانی‌سازی شده در یک توده هورنفلس در ۸۰ کیلومتری شمال‌شرقی تکاب دراستان آذربایجان غربی واقع شده است. حضور هورنفلس و آثار کربنات نشان می‌دهد که اسکارن گارنت‌دار در محل برخورد توده گرانیتی معادل دوران با توده‌های آرژیلیتی و آهکی طی دگرگونی مجاورتی تشکیل شده است. بلورهای گارنت به درشتی تا ۲ سانتی‌متر به صورت نیمه شکل‌دار و در نور متقارب با بی‌شکل، ایزوتروپ با برجستگی بالا و شکستگی فراوان دیده می‌شود. تجزیه عناصر اصلی نشان می‌دهد که ترکیب بیشتر گارنت بابانظر در سری محلول جامد آندرادیت-گروسلاریت قرار دارد و در سه نمونه درصد پیروپ از گروسلار با اختلاف اندکی بیشتر است. تجزیه پرتو ایکس انجام شده، حضور کانی‌های آندرادیت و گروسلار را تأیید می‌نماید. همه انواع بلورهای گارنت با رنگ‌های مختلف، تهی‌شدگی باریم، هافنیم، توریم، اسکاندیوم، کبالت، تانتالیوم و نیوبیوم و غنی‌شدگی زیرکونیوم، ایتریم، اورانیوم، واناديوم و تیتانیوم را نشان می‌دهند. الگوی توزیع عناصر نادر خاکی بهنجار شده نسبت به کندریت برای تمام انواع گارنت‌ها با رنگ‌های مختلف به دلیل درصد فراوان آندرادیت نسبت به اعضای نهایی دیگر گارنت، دلالت بر غنی‌شدگی شدید عناصر نادر خاکی سبک نسبت به سنگین دارد و به دلیل شرایط اکسیدان سیال گرمابی در این ذخیره بی‌هنجاری مثبت سریم نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: زمین‌شیمی، عناصر نادر خاکی، گارنت، بابانظر، تکاب، پهنه سنندج-سیرجان

مقدمه

گارنت به عنوان یکی از کانی‌های دارای پتانسیل اقتصادی در سنگ‌های دگرگونی با فرمول شیمیایی عمومی $X_3Y_2Z_3O_{12}$ است (Menzer, 1926) که به دلیل امکان جایگزینی کاتیون‌های عناصر اصلی و کمیاب، به صورت سری‌های محلول جامد پیرالسپیت شامل: پیروپ ($Mg_3Al_2Si_3O_{12}$)، آلماندین ($Fe_3Al_2Si_3O_{12}$) و اسپسارتین ($Mn_3Al_2Si_3O_{12}$) و اوگراندیت شامل: آندرادیت ($Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$)، گروسلار ($Ca_3Al_2Si_3O_{12}$) و اواروویت ($Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$) در انواعی از رنگ‌های مختلف رشد می‌کنند (Klein and Harlbut,

* s.alipour@urmia.ac.ir

1999). تنـوع رنـگ در آنهـا یکـی از شـاخص‌هـای ارزش اقتصـادی ایـن کـانی اسـت. در بخـش‌هـایی از شهرسـتان تکـاب واقـع در پهنـه سـنندج-سـیرجان، پتانسـیل‌هـایی از گارنـت ماننـد: گارنـت عربشـاه، قینرجـه و بابـانظر وجـود دارد. گارنـت‌هـای تشـکیل شـده در حـوالی روسـتای بابـانظر یکـی از ایـن انـدیس‌هـا اسـت کـه بـه طـور غالـب بـا رنـگ سـبز زمردی و در مقـدار کمتـر قهـوه‌ای و سـیاه بـا پتانسـیل اقتصادی مشاهده مـی‌شـود. ترکیـب ایـن گارنـت‌هـا تـا انجـام ایـن تحقیـق مشـخص نبـوده و تـاکنون مطالعـاتی بـر روی نـوع کـانی و عناصـر نـادر و نـادر خـاکی آن انجـام نشـده است. ایـن پـژوهش بـا هـدف مطالعـه زمـین‌شـیمی عناصـر اصـلی تشـکیل‌دهنـده گارنـت‌هـا، عناصـر نـادر و نـادر خـاکی و بازسـازی فرمـول سـاختاری کـانی‌هـای گارنـت بابـانظر انجـام شد.

زمین‌شناسی منطقه

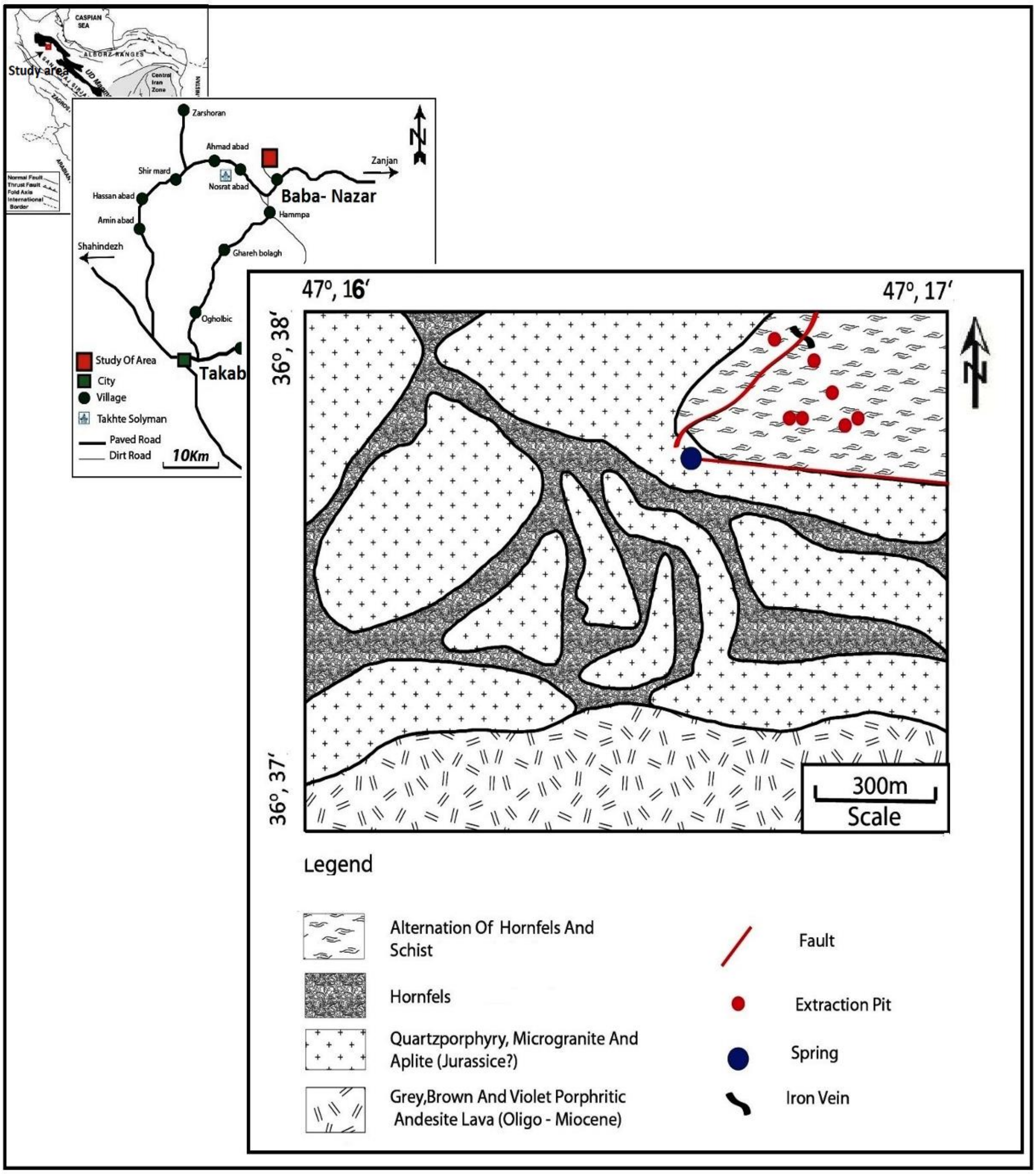
انـدیس گارنـت بابـانظر در ۸۰ کیلـومتری شـمال‌شـرقی تکـاب (اسـتان آذربایجـان غربـی)، چهـارگوش زمـین‌شناسـی تخـت‌سـلیمان بـا مقیـاس ۱:۱۰۰۰۰۰ و چهـارگوش زمـین‌شناسـی تکـاب بـا مقیـاس ۱:۲۵۰۰۰۰ بـین طـول‌هـای جغرافیـایی '۴۷°۱۶ تـا '۴۷°۱۷ و عـرض‌هـای جغرافیـایی'۳۶°۳۷ تـا '۳۶°۳۸ قـرار گرفتـه اسـت (Alavi *et al.*, 1982؛ Babakhani and Ghalamghash, 1992). از دیـدگاه تقسـیم‌بنـدی پهنـه‌هـای سـاختمانی ایـران در محـدوده پهنـه سـنندج-سـیرجان و محـل برخـورد پهنـه‌هـای سـاختمانی البـرز-آذربایجـان و ایـران مرکـزی قـرار دارد (Babakhani and Ghalamghash, 1992).

ایـن انـدیس در هالـه دگرگـونی مجـاورتی مـرتبط با تـوده گرانیتـی سـفید رنـگ بـا بافـت میکروگرانیـت، کوارتزپـورفیری و آپلیتـی تشـکیل شـده اسـت. تـوده گرانیتـی درنقشـه ۱:۲۵۰۰۰۰ چهـارگوش تکـاب (Alavi *et al.*, 1982) تحـت عنـوان گرانیـت دوران بـا سـن پرکـامبرین گـزارش شـده است. امـا در نقشـه ۱:۱۰۰۰۰۰ چهـارگوش تخـت سـلیمان (Babakhani and Ghalamghash, 1992) بـا توجـه به این که رسوبات ماسـه‌سـنگی سـازند لالـون بـا سـن کـامبرین را قطـع کـرده و توسـط رسـوبات آهکـی سـازند قـم بـا سـن الیگوسـن-میوسـن پوشـیده شـده، در بـازه سـنی بعـد از کـامبرین و قبـل از الیگوسـن در نظـر گرفتـه شـده اسـت. واحـدهای سـنگی رخنمـون یافتـه در منطقـه شـامل: شیسـت، هـورنفلس بـه صـورت متنـاوب بـا تـوده گرانیتـی و گـدازه‌هـای آنـدزیت پـورفیری (الیگـو-میوسـن) اسـت (شـکل ۱). عـلاوه بـر واحـدهای سـنگی یـاد شـده، پیرامـون محـدوده گارنـت‌دار تعـدادی رگـه و رگچـه‌هـایی از اکسـید آهـن بـا ضـخامت‌هـای متغیـر تـا پـنج متـر، حـداکثر طـول ۱۰ متـر و ترکیـب همـاتیتی-لیمـونیتی کوارتزدار رخنمون دارد (شکل ۲).

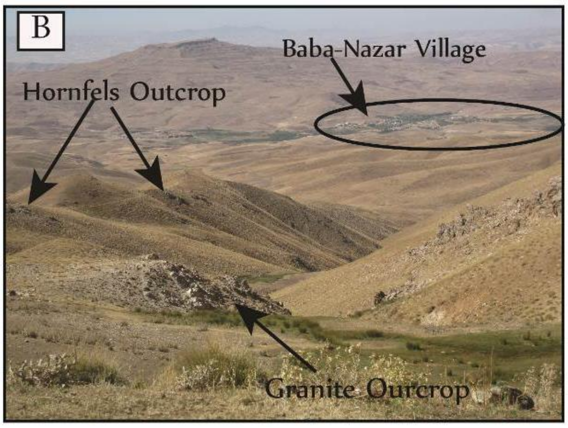
روش انجام پژوهش

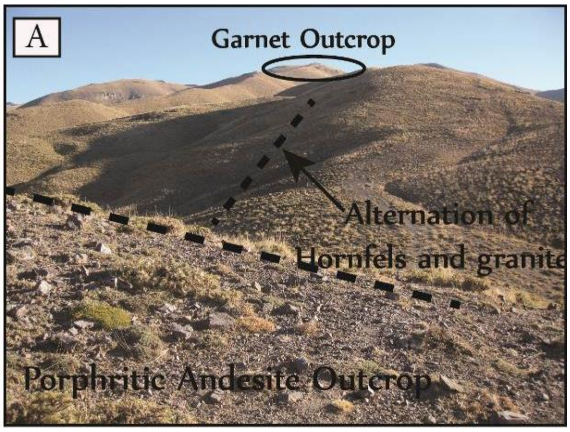
در پـی مطالعـات صـحرایی، تعـداد ۲۶ مقطـع نـازک و صـیقلی بـرای مطالعـات پتروگرافـی تهیـه و بررسـی شـد. همچنـین، پـس از جداسـازی بلورهـای گارنت درشت بـا رنـگ‌هـای مختلـف از سـنگ میزبـان (شـکل ۳-E) و آسـیاب کـردن بلورهـا تـا ۲۰۰ مـش، تعـداد ۱۰ نمونـه از بلورهـای پـودر شـده بـا روش تجزیـه فلورسـانس پرتـو ایکـس (XRF) بـرای تعیـین عناصـر اصـلی و تعـداد ۹ نمونـه بـا روش طیـف‌سـنجی گسـیل پلاسـمای جفـت شـده القـایی (ICP-OES) برای تعیـین عناصـر جزیـی در سـازمان زمـین‌شناسـی و اکتشـافات معـدنی تهـران انـدازه‌گیـری شـیمیایی شدند. عـلاوه بـر ایـن، تعـداد دو نمونـه از گارنـت‌هـای تقریبـاً خـالص درشـت‌بلـور در حـد یـک سـانتی‌متـر

برای تعیین فازهای کانیایی با روش XRD آزمایش شدند. در این مطالعه با توجه به تنوع رنگ بلورهای گارنت، فرمول ساختاری انواع گارنت‌ها با رنگ‌های مختلف بازسازی و با هم مقایسه شد. پس از محاسبه کاتیون‌های اکسیدهای عناصر اصلی با نرم‌افزار AX WIN و با توجه به حضور تعداد ۸ کاتیون و ۱۲ اتم اکسیژن در ساختار گارنت (Klein and Harlbut, 1999) فرمول ساختاری این کانی بر اساس ۸ کاتیون و ۱۲ اکسیژن تعیین شده است.



شکل ۱- نقشه زمین‌شناسی منطقه بابانظر، همراه با نقشه راه‌های دسترسی به منطقه و موقعیت آن در پهنه‌های زمین‌ساختی ایران (Gilg *et al*., 2006).





شکل ۲- A) ذخیره گارنت همراه با رخنمون تناوب هورنفلس- توده گرانیتی و واحد آندزیت پورفیری؛ B) رخنمون واحد هورنفلس و توده گرانیتی همراه با موقعیت روستای بابانظر؛ C) قطع شدگی رگه هماتیتی توسط گسل در منطقه بابانظر.

شیمی کانی

در نمونه‌های ماکروسکوپی مربوط به هورنفلس، بلورهای گارنت به رنگ‌های سبز تیره، قهوه‌ای متمایل به سبز، قهوه‌ای متمایل به قرمز و سیاه دیده می‌شوند.

اندازه بلورهای گارنت از یک میلی‌متر تا بیشتر از دو سانتی‌متر تغییر می‌کند. در بین انواع بلورهای گارنت با رنگ‌های مختلف، بلورهای سبز تیره رشد زیادی کرده‌اند و اندازه بزرگ‌تری دارند و فراوانی بلورهای سبز تیره و قهوه‌ای متمایل به سبز بیشتر است (شکل ۳). بلورهای گارنت در زیر میکروسکوپ به صورت بلورهای نیمه شکل‌دار و به طور عمده بی‌شکل ایزوتروپ با برجستگی بالا و شکستگی فراوان دیده می‌شوند که بیشتر از حواشی به کلریت دگرسان شده‌اند. شکستگی‌های گارنت تا حدودی با کانی‌های کوارتز و کلسیت ثانویه حاصل از نفوذ سیال گرمابی غنی از این ترکیبات پر شده است. کانی‌های همراه گارنت در سنگ میزبان شامل: کانی‌های غیر فلزی اپیدوت، اکتینولیت-ترمولیت، کلینوپیروکسن، اسفن، کوارتز، کلسیت و پلاژیوکلاز و کانی‌های فلزی کالکوپیریت، لیمونیت، هماتیت و گوتیت است (شکل‌های۴، ۵ و ۶).

زمین‌شیمی گارنت بابانظر: محاسبه کسر مولی نمونه‌های تجزیه شده با فرض ۸ کاتیون و ۱۲ اکسیژن ساختار گارنت‌ها بر اساس رابطه‌های ۱ تا ۶ انجام و نتایج آن در جدول ۱ درج شده است. این روابط با توجه به توانایی جانشینی عناصر با شعاع و بار یونی یکسان در جایگاه‌های Y و X فرمول ساختاری $X_3Y_2Z_3O_{12}$ تعریف شده است.

رابطه ۱)

$$XAdr=Fe^{3+}/Fe^{3+}+Al+Cr$$

رابطه ۲)

$$XPyp=Mg/Mg+Mn+Ca+Fe^{2+}$$

رابطه ۳)

$$XAlm=Fe^{2+}/Mg+Mn+Ca+Fe^{2+}$$

رابطه ۴)

$$XSps=Mn/Mg+Mn+Ca+Fe^{2+}$$

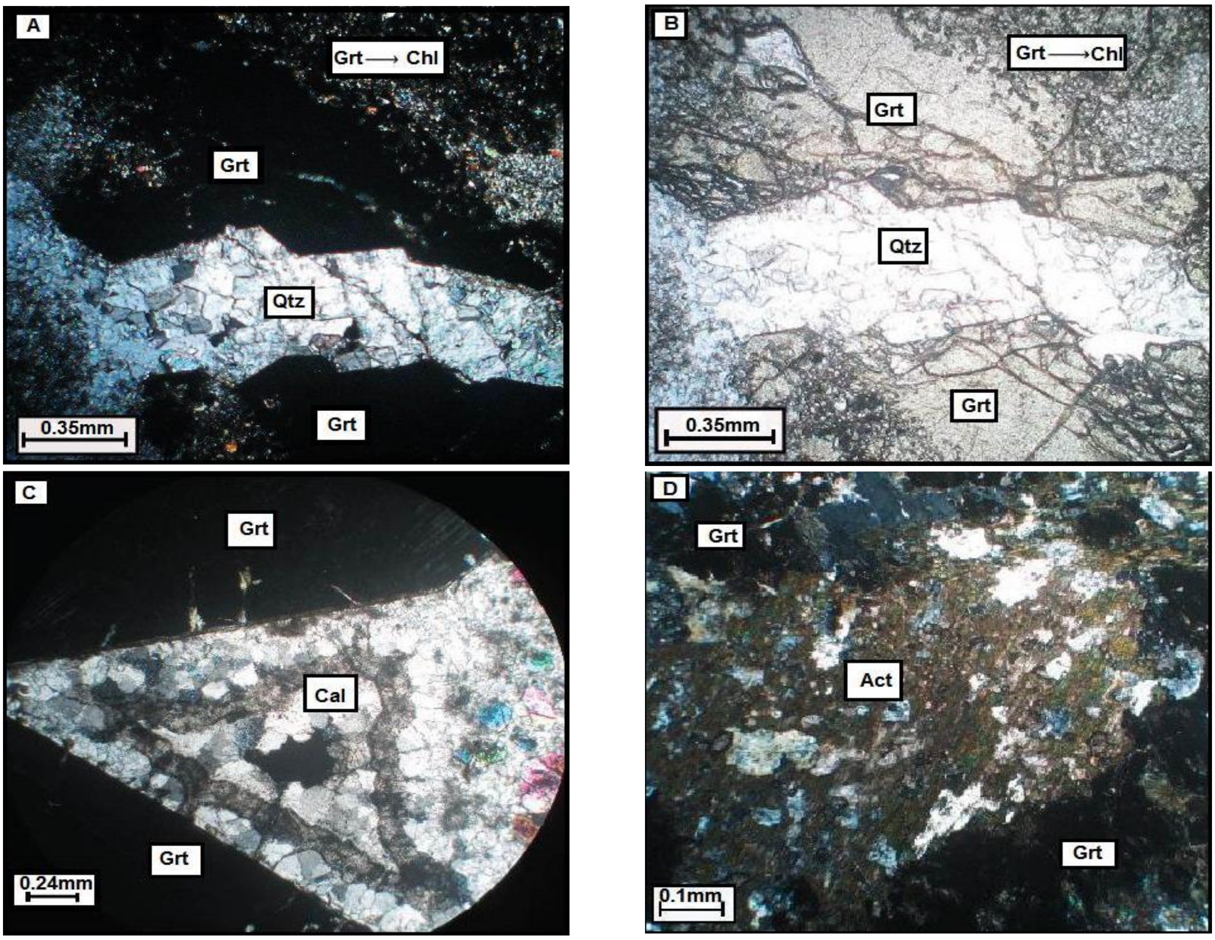
رابطه ۵)

$$XUva=Cr/Fe^{3+}+Al+Cr$$

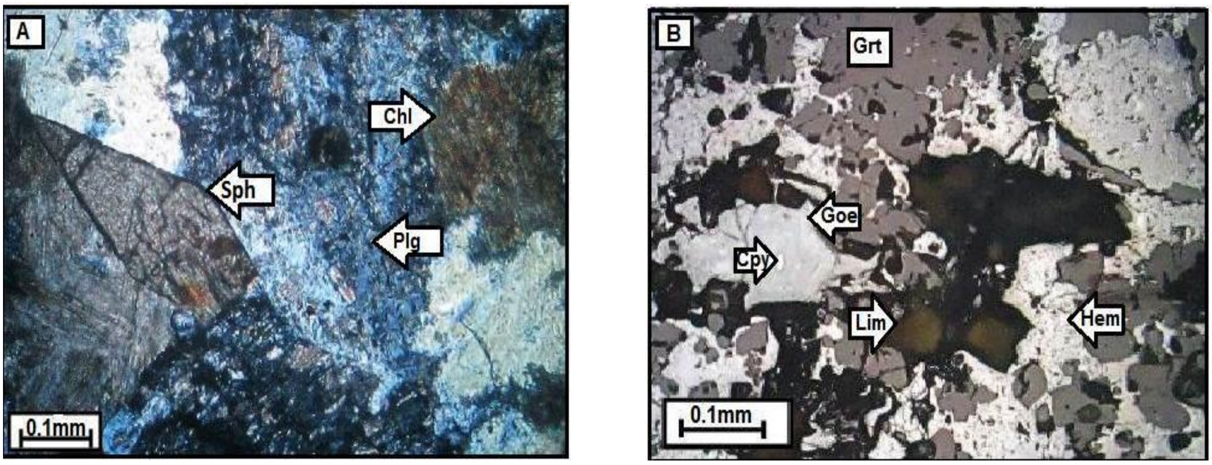
رابطه ۶)

$$XGrs=Ca/Mg+Mn+Ca+Fe^{2+}$$

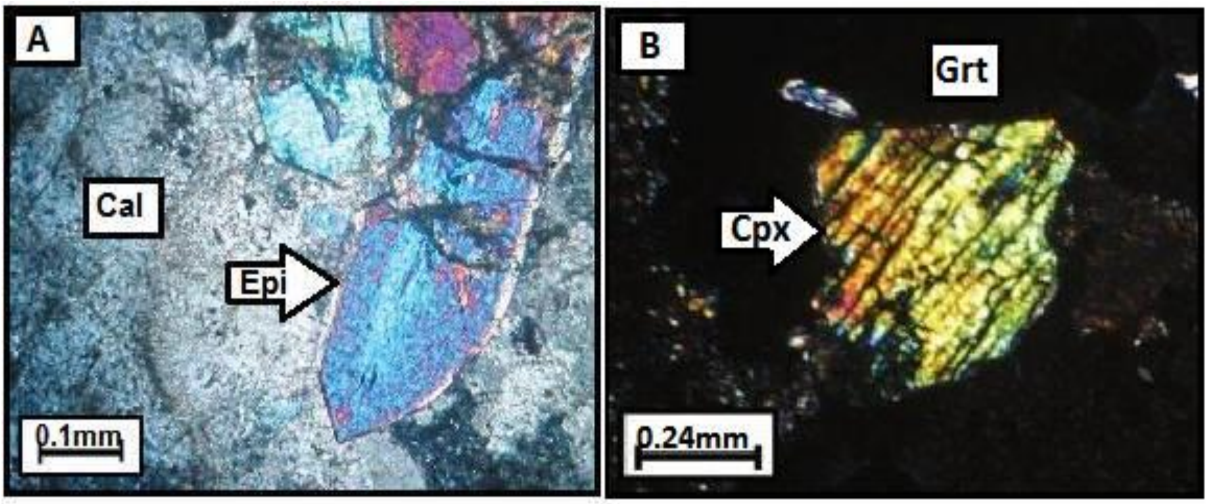
شکل ۳- A) بلورهای سبز تیره؛ B) بلورهای قهوه‌ای متمایل به سبز؛ C) بلورهای سیاه؛ D) بلورهای قهوه‌ای متمایل به قرمز؛ E) بلورهای سبز تیره جدا شده از سنگ میزبان منطقه بابانظر.



شکل ۴- A و B) تصاویر میکروسکوپی گارنت ایزوتروپ که از حواشی به کلریت دگرسان می‌شود همراه با کوارتز پرکننده شکستگی‌های گارنت در منطقه بابانظر (XPL و PPL)؛ C) بلورهای ایزوتروپ گارنت همراه با کلسیت؛ D) بلور اکتینولیت-ترمولیت همـراه بـا گارنـت (XPL). علایـم اختصاری به کار رفته عبارتند از: Grt= گارنت، Cal= کلسیت، Qtz= کوارتز، Chl= کلریت و Act= اکتینولیت-ترمولیت



شکل ۵- تصاویر میکروسکوپی از کانی‌های منطقه بابانظر. A) بلور خودشکل پلاژیوکلاز به همراه اسفن و کلریت ثانویه (XPL)؛ B) کانی‌های لیمونیت، گوتیت، کالکوپیریت و هماتیت همراه با گارنت. علایم اختصاری به کار رفته عبارتند از: Chl= کلریت، Plg= پلاژیوکلاز، Sph= اسفن، Grt= گارنت، Goe= گوتیت، Hem= هماتیت،Cpy= کالکوپیریت و Lim= لیمونیت.



شکل ۶- تصاویر میکروسکوپی از کانی‌های منطقه بابانظر. A) بلورهای نیمه شکل‌دار اپیدوت همراه با کلسیت (XPL)؛ B) بلور شکل‌دار کلینوپیروکسن همراه با گارنت (XPL). علایم اختصاری به کار رفته عبارتند از: Cal= کلسیت، Epi= اپیدوت، Grt= گارنت و Cpx= کلینوپیروکسن

جدول ۱- محاسبه فرمول ساختاری گارنت‌های بابانظر. GB (بلورهای قهوه‌ای متمایل به سبز)؛ DG (بلورهای سبز تیره)؛ B (بلورهای سیاه) و RB (بلورهای قهوه‌ای متمایل به قرمز)

Sample	B-7-3-GB	B-8-4-B	B-8-4-RB	B-8-4-DG	B-8-4-GB	B-9-5-DG	B-10-6-GB	B-11-7-GB	B-6-2-DG	B-6-2-GB
SiO_2	33.70	34.17	33.93	38.23	36.81	35.91	35.36	38.31	39	42.64
TiO_2	0.95	1.05	0.51	0.96	0.93	0.80	0.56	0.59	0.55	0.70
Al_2O_3	5.87	7.54	11.60	6.85	7.18	6.56	5.65	5.86	5.65	4.54
Cr_2O_3	0.05	0.00	0.05	1.21	0.19	1.70	0.05	0.05	1.86	0.00
Fe_2O_3	22.07	23.46	16.79	17.60	20.36	17.39	21.54	20.38	15.19	11.49
FeO	0.20	0.21	0.15	1.88	1.15	0.16	0.20	0.19	3.07	3.82
MnO	0.20	0.23	0.33	0.25	0.22	0.05	0.30	0.21	0.05	0.25
MgO	3.43	0.52	0.80	2.90	2.80	3.04	3.20	4.43	4.77	0.18
CaO	31.11	31.78	31.85	30.63	30.01	32.59	31.43	30.38	27.53	28.48
Na_2O	0.00	0.17	0.00	0.00	0.00	0.05	0.05	0.00	0.05	0.00
K_2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	97.56	99.13	96.02	100.51	99.65	98.7	98.37	100.40	97.73	98.10
Si^{4+}	2.829	2.826	2.830	3.054	2.977	2.952	2.929	3.056	3.174	3.401
Ti^{2+}	0.060	0.065	0.032	0.058	0.057	0.050	0.036	0.036	0.034	0.042
Al^{3+}	0.581	0.735	1.141	0.645	0.685	0.638	0.551	0.551	0.542	0.427
Cr^{3+}	0.003	0.00	0.003	0.076	0.012	0.110	0.003	0.003	0.119	0.00
Fe^{3+}	1.394	1.460	1.053	1.055	1.237	1.076	1.343	1.223	0.930	0.687
Fe^{2+}	0.014	0.015	0.011	0.128	0.080	0.011	0.014	0.012	0.209	0.257
Mn^{2+}	0.014	0.016	0.023	0.017	0.015	0.003	0.021	0.014	0.003	0.017
Mg^{2+}	0.429	0.064	0.099	0.345	0.337	0.372	0.395	0.527	0.579	0.735
Ca^{2+}	2.799	2.817	2.846	2.621	2.600	2.871	2.789	2.597	2.400	2.434
Na^{+}	0.00	0.027	0.00	0.00	0.00	0.008	0.008	0.00	0.008	0.00
K^{+}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	8.123	8.025	8.040	8	8	8.091	8.090	8.020	8.00	8

ادامه جدول ۱-....

Sample	B-7-3-GB	B-8-4-B	B-8-4-RB	B-8-4-DG	B-8-4-GB	B-9-5-DG	B-10-6-GB	B-11-7-GB	B-6-2-DG	B-6-2-GB
Fe^{2+}+Ca+Mn+Mg	3.256	2.912	2.979	3.11	3.032	3.257	3.219	3.15	3.191	3.443
Cr+Al+Fe^{3+}	1.978	2.195	2.197	1.776	1.934	1.824	1.897	1.777	1.591	1.114
Andradite (%)	70.47	66.51	47.92	59.40	63.93	58.99	70.79	68.82	58.45	61.66
Grossular (%)	15.37	30.25	47.5	20.6	21.19	23.13	15.71	13.47	9.31	9.05
Pyrope (%)	13.17	2.19	3.32	11.08	11.11	11.42	12.27	16.73	18.14	21.34
Spssartine (%)	0.42	0.54	0.77	0.54	0.49	0.09	0.65	0.44	0.09	0.49
Almandine (%)	0.42	0.51	0.36	4.11	2.63	0.33	0.43	0.38	6.54	7.46
Uvarovite (%)	0.15	0.00	0.13	4.27	0.62	6.03	0.15	0.16	7.47	0.00

نتایج نشان می‌دهد که ترکیب شیمیایی گارنت در تمام نمونه‌های برداشت شده از این اندیس تقریباً مشابه است و ترکیب آنها در سری آندرادیت- گروسلاریت قرار می‌گیرد. در سه نمونه (B-11-7-GB، B-6-2-DG و B-6-2-GB) گارنت نوع پیروپ از گروسلار بیشتر است که شاید به دلیل جایگزینی منیزیم با شعاع یونی کوچک‌تر به جای کلسیم با شعاع یونی به نسبت بزرگ‌تر است. همچنین، یک تغییری در ترکیب بین انواع گارنت‌ها با رنگ‌های مختلف دیده می‌شود. به عنوان مثال: بلورهای سبز تیره و قهوه‌ای متمایل به سبز نسبت به دو نوع دیگر ترکیب مشابه‌تری داشته و مقادیر کانی‌های سری پیرالسپیت در آنها بیشتر است. در حالی که کانی‌های سری پیرالسپیت در ترکیب بلورهای قهوه‌ای متمایل به قرمز و سیاه کمتر است و همچنین، مقدار گروسلار در ترکیب بلورهای قهوه‌ای متمایل به قرمز نسبت به سه نوع دیگر بیشتر است (شکل ۷). اواروویت جزو یکی از کمیاب‌ترین کانی‌های خانواده گارنت بوده و در ترکیب بلورهای سبز تیره درصد این جزو نسبت به سه نوع بلور دیگر بیشتر است و میانگین آن به شش درصد می‌رسد (جدول ۱). رنگ سبز تیره در بلورهای گارنت به دلیل حضور کروم (عضو نهایی اواروویت) به عنوان رنگیزه در ترکیب شیمیایی گارنت است.

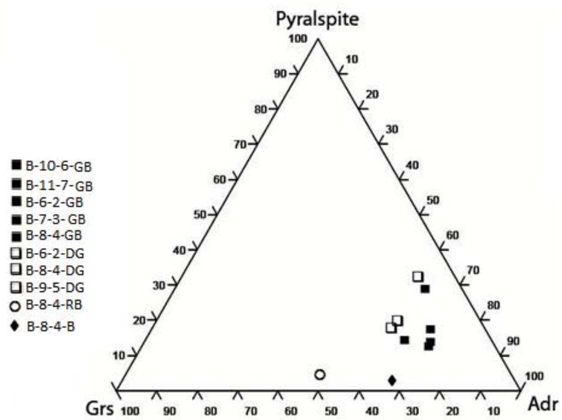
کانی‌شناسی پرتو ایکس: برای تشخیص نوع کانی‌های تشکیل‌دهنده، تعداد دو نمونه از بلورهای تقریباً خالص گارنت مورد آزمایش پرتو ایکس قرار داده شد (شکل ۸). انواع بلورهای تشخیص داده شده در این آزمایش در هماهنگی کامل با ترکیب حاصل از بازسازی فرمول ساختاری گارنت‌ها است. گارنت‌های فاز اصلی شامل: آندرادیت، گروسلار و هیدروگروسلار و کانی‌های فاز فرعی شامل: اوژیت، کلریت و کوارتز است. حضور این فازهای فرعی در تجزیه XRD به دلیل همرشدی گارنت با کلینوپیروکسن، دگرسانی جزیی گارنت به کلریت و حضور کوارتز در رگه‌ها و رگچه‌ها است.

زمین‌شیمی عناصر نادر خاکی: الگوی حاصل از تجزیه عناصر جزیی (جدول ۲) تشکیل‌دهنده گارنت‌های بابانظر بهنجار شده نسبت به کندریت (شکل ۹) در تمام نمونه‌های بلورهای گارنت نشان می‌دهد که الگوی توزیع این عناصر دلالت بر غنی‌شدگی شدید عناصر نادر خاکی سبک نسبت به عناصر نادر خاکی سنگین و بی‌هنجاری ضعیف مثبت Eu و Ce دارد. همچنین، این الگوی توزیع برای انواع رنگ‌های مختلف گارنت یکسان است و تغییر رنگ تأثیری در این الگو نداشته است (شکل ۹). براساس مطالعات انجام شده، جانشینی REEs در ساختار گارنت با ساختار و شیمی بلوری گارنت کنترل

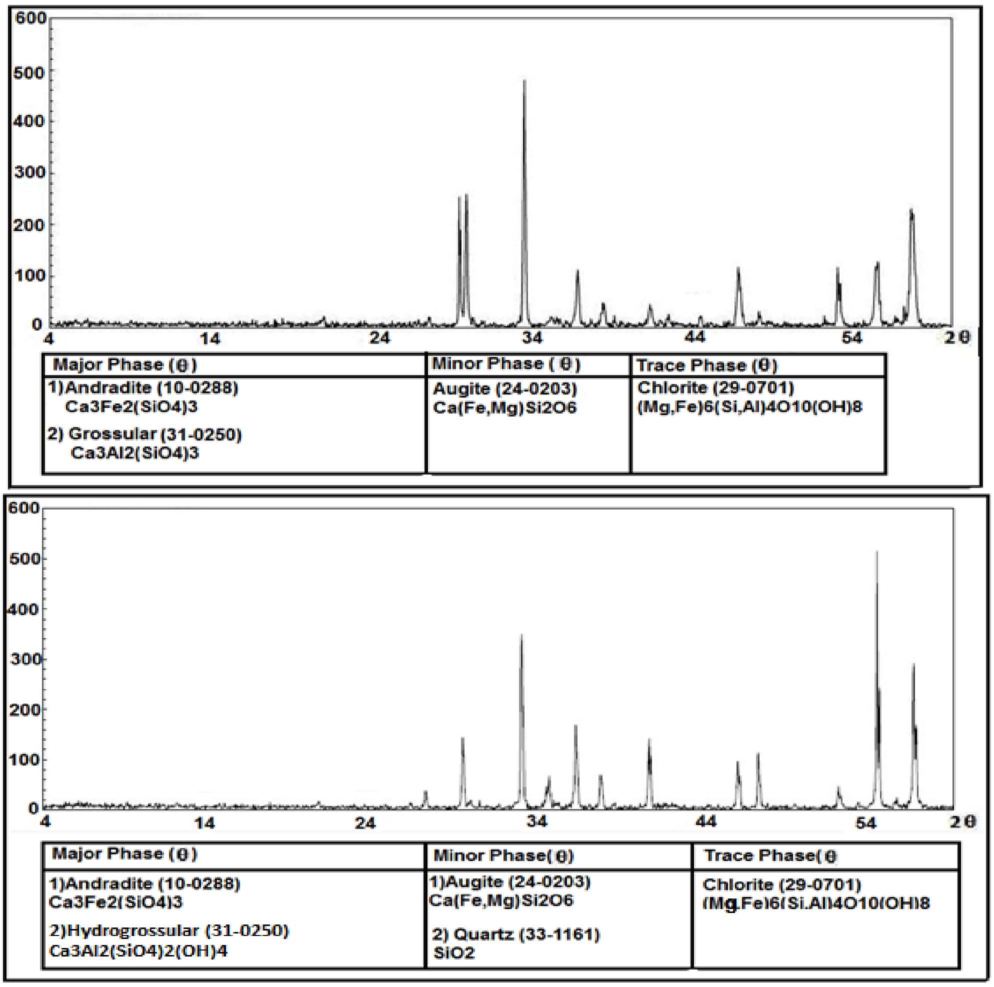
مـی‌شـود (Menzer, 1926). ایـن کنتـرل بـه وسـیله واکـنش جانشـینی REEs در گارنـت اوگرانـدیت (آنـدرادیت-گروسـلاریت) توسـط رابطـه ۷ توجیـه می‌شود (Gaspar *et al.*, 2008).

رابطه ۷

$$Ca_3(Al,Fe)_2Si_3O_{12}+3REE^{3+}(aq)+(Al^{3+},Fe^{3+})(aq)=(REE)_3(Al,Fe)_2(Al,Fe)_3O_{12}+3Ca^{2+}(aq)+3Si^{4+}(aq)$$



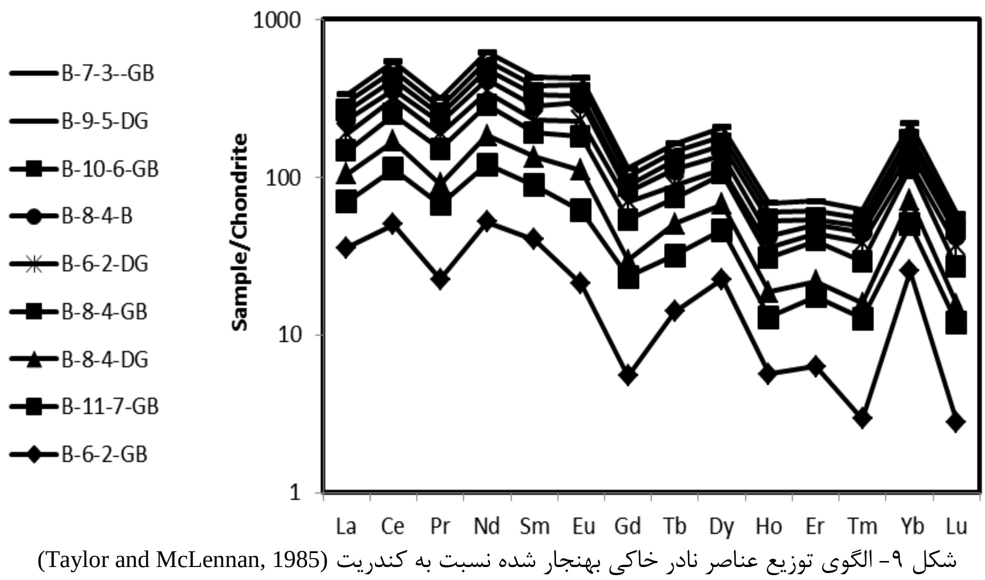
شـکل ۷- نمـودار سـه‌تـایی ترکیـب بلورهـای گارنـت بابـانظر. Grs= گروسـلار، Adr= آنـدرادیت، Pyralspite= پیـروپ، آلمانـدن، اسپسـارتین و اورویـت، GB= بلورهـای قهـوه‌ای متمایـل بـه سـبز، DG= بلورهـای سـبز تیـره، B= بلورهـای سـیاه و RB= بلورهـای قهـوه‌ای متمایـل بـه قرمـز (Gaspar *et al.*, 2008).



شکل ۸- نتایج حاصل از تجزیه XRD کانی‌های منطقه بابانظر

جـدول ۲- نتـایج تجزیـه ICP-OES گارنـت‌هـای بابـانظر. REEs (مجمـوع عناصـر نـادر خـاکی)، LREEs (مجمـوع عناصـر نـادر خـاکی سبک) و HREEs (مجموع عناصر نادر خاکی سنگین).

Sample	B-6-2-Gb	B-11-7-Gb	B-8-4-DG	B-8-4-Gb	B-6-2-Dg	B-8-4-B	B-10-6-Gb	B-9-5-Dg	B-7-3-Gb
La(ppm)	13.1	12.6	12.8	15.2	15.5	15.9	12.1	12.6	13.3
Ce	48.0	59.6	54.6	77.1	63.1	44.2	54.1	55.6	59.7
Pr	3.1	6.2	3.2	8.1	5.3	4.6	3.6	4.3	5.2
Nd	37.2	48.8	45.4	71.7	44.9	48.8	44.2	50.4	50.5
Sm	9.3	11.2	10.6	13.2	8.6	12.9	11.6	10.6	11.3
Eu	1.8	3.5	4.3	6.1	4.1	5.9	2.7	5.1	3.5
Gd	1.7	5.5	1.9	7.2	5.1	3.5	2.0	3.8	4.1
Tb	0.8	1.0	1.1	1.4	0.8	1.4	0.9	1.1	1.0
Dy	8.6	8.9	8.2	14.1	3.3	9.6	8.5	8.1	10.0
Ho	0.5	0.6	0.5	1.0	0.4	0.6	0.9	0.6	0.8
Er	1.6	2.8	1.1	4.4	1.1	1.6	0.9	1.8	2.4
Tm	0.1	0.3	0.1	0.5	0.3	0.2	0.1	0.2	0.3
Yb	6.3	6.1	5.4	10.3	2.4	5.8	5.6	5.2	7.1
Lu	0.1	0.3	0.1	0.4	0.4	0.2	0.1	0.2	0.3
ΣREEs	132.1	167.6	149.5	230.7	155.3	155.2	147.3	159.6	169.4
ΣLREEs	114.2	147.4	132.9	198.6	146.6	135.7	130.2	142.4	147.6
ΣHREEs	18.0	20.2	16.5	32.1	8.7	19.4	17.0	17.2	21.8
Th	31.6	37.5	35.4	44.5	65.8	39.6	38.9	38.9	38.1
Hf	9.4	12.0	7.6	8.6	17.4	12.2	4.2	10.1	8.6
Cr	93.1	411.1	6303.8	1299.3	>10000	56.2	72	>10000	468.8
Zr	200.7	176.3	116.2	381.7	42.1	193.2	209.9	108.6	242.1
Y	51.0	47.7	45.5	85.7	9.0	48.6	44.3	43.8	57.1
U	1.4	6.2	1.8	7.6	5.5	3.9	2.5	3.6	4.4
V	135.7	132.9	101.1	110.1	126.2	112.1	115.7	112.8	123.6
Co	8.9	14.6	10.4	11.7	16.4	10.4	10.2	13.3	11.3
Sc	13.4	12.1	14.9	20.6	7.8	10.8	6.8	13.7	13.2
Nb	6.9	14.3	5.2	46.0	30.6	18.9	7.9	29.3	18.8
Ta	2.6	4.2	7.0	4.6	12.5	1.8	3.0	10.1	3.6
Ti	3670.6	3996.4	4607.7	6031.0	3726.6	6002.2	3377.0	4803.2	4268.8
Sr	55.7	85.2	62.0	99.5	134.9	91.1	74.1	77.8	78.6
Rb	74.1	79.3	72.6	70.2	73.7	64.0	71.1	78.3	73.7
Cs	5.0	4.3	6.2	7.3	2.7	7.4	4.8	6.5	5.4



شکل ۹- الگوی توزیع عناصر نادر خاکی بهنجار شده نسبت به کندریت (Taylor and McLennan, 1985)

بر اساس مطالعات انجام شده بر روی داده‌های ترمودینامیکی اسکارن طلای Crown Jewel واشنگتن، نتیجه‌گیری شده است که در سری محلول جامد اوگراندیت، HREEs در ترکیبات گروسلار و LREEs در ترکیبات آندرادیت جانشین شده‌اند (Gaspar *et al.*, 2008). در مقایسه بین انواع گارنت‌های بابانظر نیز فراوانی عمده مربوط به آندرادیت بوده و عناصر نادر خاکی سبک نسبت به عناصر نادر خاکی سنگین در آن غنی‌شدگی تقریباً ۸ برابر را نشان می‌دهد (شکل ۷).

در بین عناصر نادر خاکی، Eu و Ce بر خلاف سایر عناصر، دارای ظرفیت‌های متغیری هستند که بسته به شرایط محیطی تغییر می‌کند. به همین دلیل برای تفسیر شرایط pH و Eh محیط به کار می‌روند. بی‌هنجاری مثبت ضعیف Eu در گارنت‌های نرمالیزه شده به کندریت نشان می‌دهد که Eu در نمونه‌های تجزیه شده به صورت Eu^{2+} حضور دارد و در ترکیب گارنت‌های آندرادیت-گروسلار جانشین Ca شده است (Gaspar *et al.*, 2008). Eu^{2+} موجود در این کانی از فلدسپارهای توده گرانیتی تأمین شده است. آنومالی مثبت Ce در گارنت‌های مطالعه شده نشان‌دهنده شرایط اکسیدان سیال گرمابی در منطقه است (Zhiwei and Zhenhua, 2003).

در بین عناصر نادر خاکی سنگین (HREE) ایتربیوم (Yb) بی‌هنجاری مثبت شدیدی نشان می‌دهد (شکل ۹). ایتربیوم در سامانه‌هایی که آب سیال غالبی است غیر متحرک است اما با ورود کربنات به دلیل تشکیل کمپلکس با این عناصر متحرک می شود (Jenner, 1996). این عنصر پس از انتقال توسط کربنات‌ها، در ترکیب گارنت به وسیله آهن آندرادیت تثبیت شده است. همچنین، در الگوی توزیع عناصر نادر خاکی نرمالیزه شده به کندریت گادولینیوم (Gd) به دلیل اثر تتراد (tetrad effect) بی‌هنجاری منفی چشمگیری نشان می‌دهد (شکل ۹).

زمین‌شیمی عناصر لیتوفیل و سیدروفیل: با توجه به این که بعضی از عناصر لیتوفیل و سیدروفیل به مقدار جزیی در ترکیب شیمیایی گارنت جانشین عناصر اصلی می‌شوند، تغییرات این عناصر نسبت به عضو نهایی آندرادیت بررسی شده است. در بین عناصر لیتوفیل درشت یون (LILEs)، باریوم (Ba) تغییرات چشم‌گیری را به صورت همبستگی منفی نسبت به آندرادیت نشان می‌دهد (شکل ۱۰). این همبستگی منفی با آندرادیت می‌تواند از اندازه بزرگ‌تر شعاع یونی باریوم نسبت به جایگاه X با هم‌آرایی هشت در ساختار گارنت ناشی شود (Gaspar *et al.*, 2008).

در بین عناصر لیتوفیل با قدرت میدان بالا (HFSEs) زیرکونیوم (Zr) و ایتریوم (Y) دارای همبستگی مثبت قوی با آندرادیت است که نشانه حضور زیرکن به صورت اینکلوژن در بلورهای گارنت است و Y در ترکیب کانی زیرکن جانشین Zr شده و همراه با این عنصر نسبت به آندرادیت همبستگی مثبت نشان می‌دهد. همبستگی منفی هافنیوم (Hf) و توریوم (Th) با آندرادیت همراه همبستگی مثبت جزیی اورانیوم (U) (شکل ۱۰) نشانه کمبود اورانیوم اولیه در گرانیت بوده و مقادیر اندکی هافنیوم و توریوم حاصل از واپاشی اورانیوم در این کانی‌ها تولید شده است.

در ترکیب گارنت‌های بابانظر اورانیوم و وانادیوم بر خلاف اسکاندیوم و کبالت نسبت به عضو نهایی

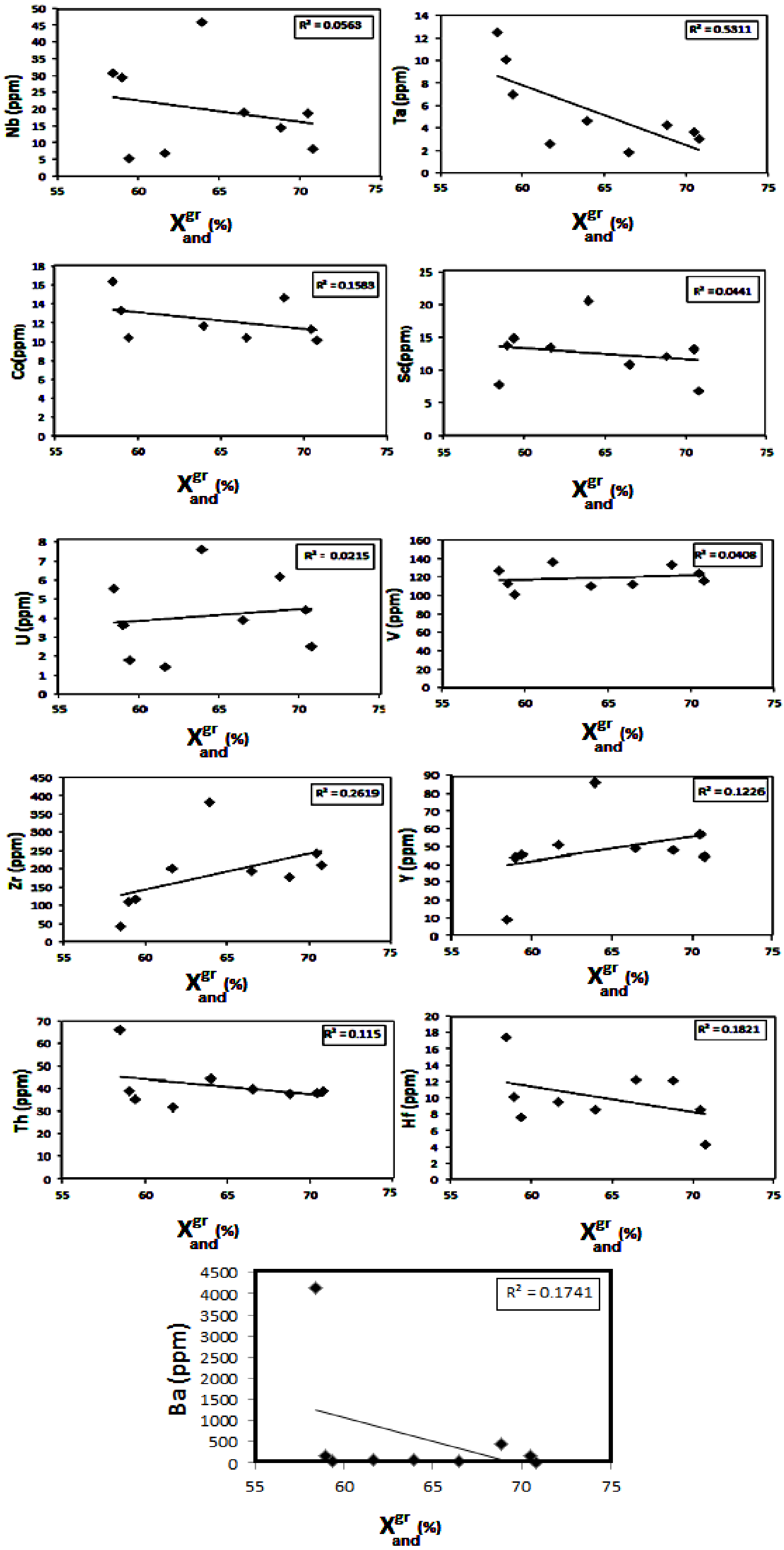
آندرادیت غنی‌شدگی ضعیف نشان می‌دهند (شکل ۱۰). اورانیوم و وانادیوم در ترکیب گارنت جایگزین آهن فریک می‌شوند (Deer *et al.*, 1992؛ Zahedi *et al.*, 2013). اما اسکاندیوم و کبالت جایگزین آهن فرو می‌گردند (Zahedi *et al.*, 2013). کمبود اسکاندیوم و کبالت و فراوانی اورانیوم و وانادیوم در گارنت بابانظر به دلیل حضور آهن فریک در ترکیب آن است.

تنتالیوم (Ta) و نیوبیوم (Nb) شعاع (۰/۶۸۰ آنگستروم) و بار یونی مشابهی دارند و جزو عناصر متحرک محسوب می‌شوند (Shannon, 1976؛ Shannon and Prewitt, 1969). این عناصر به دلیل شعاع و بار یونی مشابه رفتار ژئوشیمیایی مشابهی با تغییر میزان عضو نهایی آندرادیت در گارنت‌های بابانظر نشان می‌دهند و هر دو نسبت به آندرادیت همبستگی منفی دارند (شکل ۱۰).

در ترکیب گارنت تیتانیوم جایگزین آهن سه ظرفیتی می‌شود (Deer *et al.*, 1992). در بین عناصر لیتوفیل مقدار تیتانیوم در تمام نمونه‌ها بیشتر است و میانگین آن به ۴۴۹۸/۱۶ ppm می‌رسد که شاید این غنی‌شدگی به جایگزینی تیتانیوم در عناصر با ظرفیت بالا در ترکیب گارنت‌های آندرادیت مربوط می‌شود.

نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از بازسازی فرمول ساختاری و تجزیه XRD نشان می‌دهد که ترکیب گارنت‌های بابانظر در سری محلول جامد آندرادیت-گروسلاریت قرار می‌گیرد و فقط در سه نمونه گارنت نوع پیروپ از گروسلار با اختلاف اندکی بیشتر است. در بین انواع بلورهای گارنت با رنگ‌های مختلف، بلورهای سبز تیره و قهوه‌ای متمایل به سبز ترکیب تقریباً مشابهی دارند و مقادیر کانی‌های سری پیرالسپیت در ترکیب این بلورها بیشتر است. الگوی توزیع عناصر نادر خاکی بهنجار شده نسبت به کندریت دلالت بر غنی‌شدگی عناصر نادر خاکی سبک نسبت به عناصر نادر خاکی سنگین و بی‌هنجاری مثبت ضعیف یوروپیوم و مثبت سریوم دارد. غنی‌شدگی عناصر نادر خاکی سبک مرتبط با ترکیب آندرادیت گارنت بابانظر است و بی‌هنجاری مثبت یوروپیوم نشان‌دهنده حضور این عنصر به شکل دو ظرفیتی و بی‌هنجاری مثبت سریوم نشان‌دهنده شرایط اکسیدان سیال گرمابی است. الگوی توزیع عناصر نادر خاکی بهنجار شده نسبت به کندریت برای انواع بلورهای گارنت با رنگ‌های مختلف مشابه است که نشان‌دهنده نقش اصلی ساختمان اتمی گارنت در توزیع عناصر نادر خاکی است. همه بلورهای گارنت با رنگ‌های مختلف تهی‌شدگی باریوم، هافنیوم، توریوم، اسکاندیوم، کبالت، تانتالیوم و نیوبیوم و غنی‌شدگی زیرکونیوم، ایتریوم، اورانیوم، وانادیوم و تیتانیوم را نشان می‌دهند. علت این غنی‌شدگی و تهی‌شدگی بار و شعاع یونی متفاوت این عناصر و توانایی جانشینی آنها در ساختار گارنت آندرادیت-گروسلاریت است. رنگ زیبای سبز زمردی گارنت‌های این اندیس می‌تواند از بعد اقتصادی حایز اهمیت زیادی باشد و مطالعات اکتشافی و ایزوتوپی می‌تواند مهم باشد.



شکل ۱۰- تغییرات عناصر لیتوفیل و سیدروفیل نسبت به ترکیب گارنت آندرادیت در منطقه بابانظر

سپاسگزاری

نگارندگان از کمک‌های مالی معاونت تحصیلات تکمیلی دانشگاه ارومیه برای اجرای این پژوهش سپاسگزاری می‌نمایند.

منابع

Alavi, M., Hajian, J., Amidi, M., Tatavosian, Sh., Aghanabati, A. and Pelisser, G. (1982) Geological Map of Takab 1:250000, No. 3816, Geological Survey of Iran, Tehran.

Babakhani, A. R. and Ghalamghash, J. (1992) Geological Map of Thakh-E-Soleyman 1:100000, No. 5463, Geological Survey of Iran, Tehran.

Deer, W. A., Howie, R. A. and Zussman, J. (1992) An introduction to the rock-forming minerals. Longman Scientific and Technical, London.

Gaspar, M., Knaack, C., Meinert, L. D. and Moretti, R. (2008) REE in skarn system: a LA-ICP-MS study of garnet from the Crown Jewel gold deposit. Geochemica et Cosmochimica Acta 72: 185-205.

Gilg, H. A., Boni, M., Balassone, G., Allen, C. R., Banks, D. and Moore, F. (2006) Marble- hosted sulfide ores in the Angouran Zn-(Pb-Ag) deposit, NW Iran: interaction of sedimentary brines with a metamorphic core complex. Mineralum Deposita 4: 1-16.

Klein, C. and Hurlbut, Jr. C. S. (1999) Manual of mineralogy (after Danna). 21st edition, John Wiley and Sons, New York.

Jenner, G. A. (1996) Trace element geochemistry of igneous rocks: geochemical nomenclature and analytical geochemistry. In: Trace element geochemistry of volcanic rocks: applications for massive sulphide exploration (Ed. Wyman, D. A.) 51-77. Geological Association of Canada Short Course Notes.

Menzer, G. (1926) Die kristall structure von granat. Zeitschift fu Kristallographie 63: 157-158.

Shannon, R. D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and calcogenides. Acta Crystallographica A32: 751-767.

Shannon, R. D. and Prewitt, C. T. (1969) Effective ionic radii in oxides and fluorides. Acta Crystallographica B25: 925-946.

Taylor, S. R. and McLennan, S. M. (1985) The continental crust: its composition and evolution. Blackwell, Oxford.

Zahedi, A., Boomeri, M. and Mackizadeh, M. A. (2013) REE geochemistry in skarn garnets from Khut and Panah-Kuh ore deposit, west of Yazd. Petrology 13: 47-66 (in Persian).

Zhiwei, B. and Zhenhua, Z. (2003) Rare-earth element mobility during ore- forming hydrothermal alteration: a case study of dongping gold deposit, Hebei province, China. Chinese Journal of Geochemistry 1: 45-57.

Geochemistry of REEs and reconstruction of structural formula of Baba-Nazar garnet index, Takab, W.Azarbayedjan, Iran

Samad Alipour *, Pariva Shirmohammadi and Yousef Rahim Souri
Department of Geology, Faculty of Sciences, Urmia University, Urmia, Iran

Abstract
The Baba-Nazar garnet deposit mineralized in hornfelsic body is located 80 km of NE of Takab town, Western- Azarbayedjan province. Ten samples from coarse-grained garnets of various colors were selected for major elements analysis by XRF and nine of these samples were analyzed for trace elements by ICP-OES. The presence of hornfels and carbonates in the contact with Doran granite intrusion indicates a skarn contact metamorphism garnet deposit in the area. Garnet crystals of 1-2 cm size are observed in anhedral to subhedral form of mainly deep green color. They show isotropic and high relief features in polarized light associated with abundant fractures. Major element analysis indicates that the Baba-Nazar Garnet consists of andradite-grossularite groups but in three samples the pyrope content is exceptionally higher than that of the grossular. The presence of grossular and andradite is revealed by XRD analysis. All the garnet minerals with different colors indicate enrichment of Zr, U, Y, Ti and V and depletion of Ba, Hf, Nb, Ta, Sc, Co and Th. REE's elements normalized to chondrites, in garnet with various colors garnet indicate enrichment of LREE's compared to HREE's and weak positive europium and positive cerium anomaly.

Key words: Geochemistry, REE's, Garnet, Baba-Nazar, Takab, Sanandaj-Sirjan zone

* s.alipour@urmia.ac.ir