

زمین شیمی عناصر اصلی و کمیاب خاکی گارنت‌های اسکارن آهن-مس آغبالغ، استان آذربایجان غربی

نسرین خواجه محمدلو^۱، علی اصغر کلاگری^۲، کمال سیاه چشم^۳ و علی عابدینی^۴

^۱دانشجوی دکتری، گروه علوم زمین، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

^۲استاد، گروه علوم زمین، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

^۳استادیار، گروه علوم زمین، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

^۴استاد، گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۳/۰۴ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۹/۳۰

چکیده

اسکارن آهن-مس آغبالغ در فاصله ۲۱ کیلومتری شمال شهر اشویه، جنوب غرب استان آذربایجان غربی واقع است. نفوذ توده گرانیتی کراتاسه به درون سازندهای باروت، زاگون و لالون (کربناتی، شیلی و ماسه سنگی) به سن کامبرین با توسعه اسکارن تیپ کلسیک، هورنفلس و مرمر در منطقه مورد مطالعه همراه شده است. گارنت‌های اسکارن آغبالغ به سری محلول جامد گروسولار-آندرادیت تعلق دارد که در آن آندرادیت فاز غالب ($And > 80$) است. این گارنت‌ها همسانگرد و فاقد زون‌بندی هستند. الگوی توزیع REE در این گارنت‌ها غنی‌شدگی LREE نسبت به HREE و رخداد بی‌هنجاری‌های منفی Eu/Eu^* و Ce/Ce^* را نشان می‌دهند. مقایسه الگوی توزیع REE در این گارنت‌ها با واحدهای آذرینی (گرانیت، مونزونیت) و رسوبی (کربنات‌ها و ماسه‌سنگ‌ها) مورد مطالعه نشان می‌دهد که REE موجود در گارنت‌ها عمدتاً از سنگ‌های آذرین منشأ گرفته‌اند تا از واحدهای رسوبی. افزایش در نسبت Pr/Yb به موازات افزایش ΣREE دلالت بر منشأ ماگمایی سیالات سازنده اسکارن آغبالغ دارد. عدم تغییرات محسوس بین مقادیر Ce/Ce^* با ΣREE حکایت از آن دارد که آب‌های جوی نیز ممکن است تا اندازه‌ای در سیالات اسکارن ساز آغبالغ شرکت داشته‌اند.

کلیدواژه‌ها: عناصر کمیاب خاکی، آغبالغ، اسکارن، گارنت، اشویه.

***نویسنده مسئول:** نسرین خواجه محمدلو

E-mail: mohammadlou_n@yahoo.com

۱- پیش‌نوشتار

گارنت یکی از کانی‌های مهمی است که در کانسارهای اسکارنی یافت می‌شود. مطالعات اندکی بر روی گارنت کانسارهای اسکارنی صورت گرفته است (Baghban et al., 2016; Smith et al., 2004; Karimzadeh Somarin, 2004; Jamtveit and Hervig, 1994; Nicolescu et al., 1998; Whitney and Olmsted, 1998). ترکیب عناصر اصلی و کمیاب گارنت در تعیین فرایندهای تشکیل کانسار به کار می‌رود، به خصوص فراوانی عناصر کمیاب خاکی در سنگ‌ها و شکل الگوی عناصر کمیاب خاکی نرمالیزه شده اطلاعات ژنتیکی مهمی فراهم می‌کند (Orhan and Mutlu, 2017; Ranjbar et al., 2016; Smith et al., 2004; Zamanian and Radmard, 2016; Gasper et al., 2008). تفریق عناصر Eu ، Ce و Y در اکثر موارد در تعیین شرایط فیزیکوشیمیایی محیط تشکیل کمک فراوانی می‌کند. یکی از اهداف اصلی در بررسی کانسارهای اسکارنی، تعیین خاستگاه سیال‌های سازنده کانسارها است. عناصر کمیاب خاکی، تغییرات آنها، مطالعه نسبت‌های مربوط به این عناصر در تعیین خاستگاه کانسارهای اسکارنی اهمیت بالایی دارد (Kato, 1999). در این نوشتار ضمن استفاده از یافته‌های ریزکاوالکترونی و تعیین عناصر اصلی در گارنت‌ها، با استفاده از یافته‌های ICP-MS گارنت‌ها به بررسی عناصر کمیاب خاکی گارنت‌ها و تعیین خاستگاه سیال سازنده اسکارن آغبالغ پرداخته خواهد شد.

۲- روش مطالعه

پس از مطالعات صحرایی و مطالعات سنگ‌نگاری، برای تعیین عناصر اصلی گارنت‌ها، آنالیز ریزکاوالکترونی با استفاده از دستگاه الکترون مایکروپروپ مدل Sx100 ساخت شرکت Cameca فرانسه با ولتاژ ۲۰ کیلو الکترون ولت، جریان ۲۰ نانو آمپر و قطر نقطه تجزیه ۵ میکرون در آزمایشگاه کانی‌شناسی مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران انجام گرفت. برای تعیین عناصر کمیاب خاکی در گارنت‌ها چندین مرحله آماده‌سازی بر روی گارنت‌ها صورت گرفت، ابتدا زیر

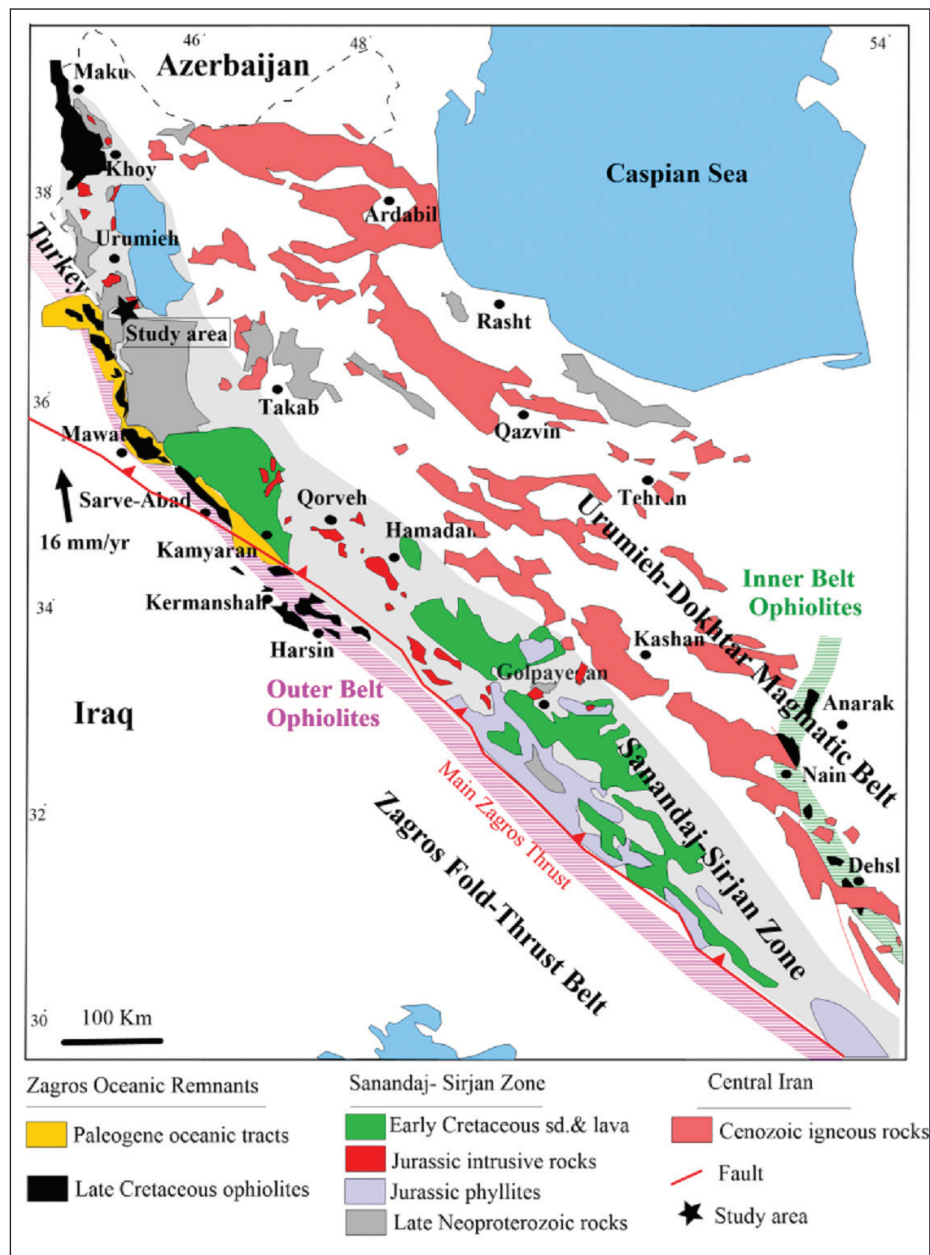
میکروسکوپ بینوکلار تا جایی که ممکن بود گارنت‌ها از سنگ جدا شده‌اند و گارنت‌های جدا شده به اندازه‌های زیر ۱ میلی‌متر در هاون آگاتی خرد شدند، برای جدا کردن کلسیت‌های همراه با گارنت، نمونه‌های خرد شده به مدت ۲۴ ساعت در اسید کلریدریک ۰/۱ مولار و برای جدا کردن پیریت و کالکوپیریت‌های همراه گارنت، نمونه‌های خرد شده گارنت به مدت ۲۴ ساعت در اسید نیتریک گرم قرار داده شدند و از آهن‌ربا برای جدا کردن مگنتیت‌های همراه گارنت استفاده شد. بعد از آماده‌سازی ۶ نمونه گارنت به روش طیف سنج جرمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-MS) برای تعیین مقادیر عناصر کمیاب خاکی در شرکت زراآزمای زنجان تجزیه شدند. انحلال عناصر کمیاب خاکی با استفاده از روش آنالیز مولتی اسید و به کارگیری Microwave Digest انجام شد و سپس محلول نهایی با استفاده از دستگاه ICP-MS تجزیه شده است. در تجزیه‌های انجام شده، محدوده آشکارسازی برای عناصر کمیاب خاکی ۰/۰۵ تا ۰/۱ ppm بوده است. برای تعیین منشأ عناصر کمیاب خاکی گارنت‌ها، نمونه‌های برداشت شده از واحدهای سنگی گرانیت، مونزونیت، ماسه سنگ و سنگ کربناتی منطقه آغبالغ به روش طیف سنج جرمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-MS) در آزمایشگاه زراآزمای آنالیز شده‌اند.

۳- جایگاه زمین‌شناسی

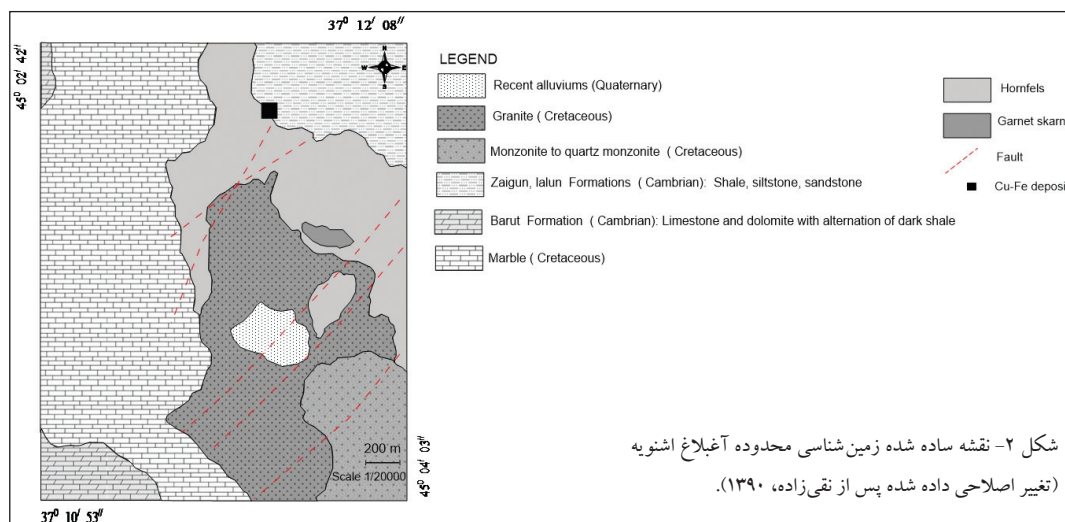
از نظر موقعیت ساختاری، اسکارن آغبالغ در بخش انتهایی شمال غربی زون سهندج-سیرجان واقع شده است (شکل ۱). هر چند که بین محققین در مورد ادامه شمال غربی این زون اتفاق نظر وجود ندارد. برخی پژوهشگران بر این باورند که دگرگونه‌های موجود در ناحیه تکاب-سلماس در واقع بخشی از ایران مرکزی است (آقاباتی، ۱۳۸۳) در حالی که برخی دیگر از محققین این بخش را بخشی از پهنه شمالی سهندج-سیرجان ذکر کرده‌اند (Stocklin, 1968). سازندهای رسوبی کهر و سلطانیه پی سنگ منطقه را تشکیل داده‌اند. توده‌های نفوذی منطقه آغبالغ شامل گرانیت و مونزونیت تا کوارتز مونزونیت است که توسط قلمقاش و همکاران (۱۳۸۲)

به سن کامبرین آغازین و ۲) واحدهای نفوذی با ترکیب گرانیت و مونزونیت تا کوآرتز مونزونیت به سن اواخر کرتاسه آغازین (شکل ۲). جایگیری توده‌های گرانیتی سبب دگرسانی و متاسوماتیسم واحدهای رسوبی به صورت هورنفلسی شدن بخش گری وک و اسکارنی شدن بخش سنگ آهکی شده است. کانی‌زایی آهن و مس هم در بخش اسکارنی و هم به صورت رگه‌ای در شیل و ماسه سنگ زاگون و لالون منطقه صورت گرفته است. پهنه بندی منظمی که در اسکارن‌های آهن-مس وجود دارد در اینجا مشاهده نمی‌شود و پهنه بندی اسکارن بر پایه مطالعات سنگ نگاری صورت گرفته است.

مورد مطالعه قرار گرفته و سن اواخر کرتاسه آغازین برای آنها در نظر گرفته شده است. مجموعه نفوذی اشنویه حاصل فرورانش پوسته اقیانوسی نئوتتیس به زیر ایران مرکزی است که با بالا آمدن ماگمای مافیک به درون پوسته قاره‌ای و در اثر حرارت آن، پوسته بالایی دچار ذوب بخشی شده و ماگمای خانواده گرانیتی تشکیل شده است (قلمقاش و همکاران، ۱۳۹۲). رخنمون‌های سنگی موجود در محدوده را می‌توان بر پایه نقشه زمین شناسی محدوده مورد مطالعه (مقیاس ۱/۲۰۰۰۰) به دو دسته کلی تقسیم کرد: ۱) واحدهای رسوبی شامل سنگ آهک، دولومیت با میان‌لایه‌های شیل سازند باروت به سن کامبرین آغازین و شیل، ماسه سنگ سازند زاگون-لالون



شکل ۱- نقشه پهنه‌های ساختاری بخشی از ایران (با تغییرات از Shafaii Moghadam et al., 2018) و موقعیت منطقه آغبلغ بر روی آن.



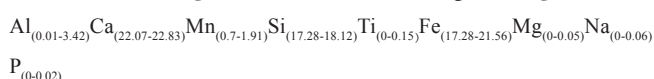
۴- سنگ نگاری اسکارن و کانه زایی

نفوذ توده گرانیتی به درون واحدهای رسوبی (سازند زاگون- لالون و سازند باروت) موجب ایجاد پدیده تبلور دوباره بخش آهکی و اسکارنی شدن در منطقه شده است. بر پایه مطالعات صحرایی و سنگ نگاری در منطقه مورد مطالعه پهنه درون اسکارن مشاهده نشده است و پهنه برون اسکارن در همبری با مرمر و شیل، ماسه سنگ زاگون- لالون تشکیل شده است. جدا کردن مرز هورنفلس با اسکارن در منطقه دشوار است. گارنت، اپیدوت، پیروکسن، آکتینولیت، ترمولیت، کلریت، کلسیت، کوارتز و کانی های تیره کانی های اصلی پهنه برون اسکارن هستند بر پایه مشاهدات سنگ نگاری، گارنت کانی غالب پهنه برون اسکارن است که بیش از ۷۰ درصد سنگ را تشکیل داده است. گارنت های منطقه در اندازه ریز تا درشت بلور (۱-۱۰ میلی متر) به صورت نیمه شکل دار و شکل دار، همسانگرد دارای بافت توده ای همراه با شکستگی های فراوان هستند که شکستگی ها اغلب توسط کلسیت، کوارتز و اپیدوت پر شده اند (شکل های ۳- الف، ب و ت). گارنت در پهنه برون اسکارن به مقدار کمتر همراه پیروکسن مشاهده می شود. اکثر پیروکسن ها شدیداً دگرسان شده و توسط ترمولیت، آکتینولیت و کلریت جانشین شده اند (شکل ۳- ث) و گاهی سودومورف پیروکسن همراه با گارنت مشاهده می شود (شکل ۳- ج). تشکیل اسکارن در منطقه در سه مرحله صورت گرفته است: (۱) دگرگونی، (۲) دگرسانی پیشرونده و (۳) دگرسانی پسرونده. در مرحله اول دگرگونی مجاورتی سبب تشکیل مرمر و هورنفلس در منطقه شده است (شکل ۳- پ). در مرحله پیشرونده با ورود سیالات متاسوماتیسمی حاصل از ماگما به درون سنگ میزبان دگرگون شده، اسکارن متاسوماتیسمی با نهشت مجموعه کانی های کلسیمی- سیلیکاتی بی آب به ویژه گارنت نوع گراندایتی و پیروکسن نوع دیوپسید- هیدنبرژیتی پدید آمده اند (شکل های ۳- الف، ب و ت). مرحله پسرونده، با توجه به روابط پاراژنزی و بافتی میان مجموعه کانی های اسکارنی به نظر می رسد که خود به دو زیر مرحله قابل تقسیم باشد: (۱) پسرونده پیشین و (۲) پسرونده پسین. در مرحله پسرونده پیشین در اثر برهمکنش مجموعه کانی های کلسیمی- سیلیکاتی بی آب تشکیل شده در مرحله پیشرونده با سیال گرمایی دما پایین در طی فرایندهای هیدرولیز، کربن گیری و سولفیداسیون دگرسان شده و مجموعه ای از کانی های کلسیمی- سیلیکاتی آبدار (اپیدوت، ترمولیت- آکتینولیت، سولفیدی (پیریت، کالکوپیریت)، اکسیدی (مگنتیت، هماتیت)، کربناتی (کلسیت) و سیلیکاتی (کوارتز) پدید آمده اند (شکل های ۳- الف، ب و ت). اپیدوت رایج ترین محصول دگرسانی این مرحله

۵- زمین شیمی عناصر اصلی در گارنت

نتایج ریز کاو الکترونی (جدول ۱) گارنت های موجود در زون گارنت- اسکارن بازه ترکیبی $Alm_{5.6-10.7} Gr_{0.05-6.8}$ (Adr_{81.9-89.1}) و در زون پیروکسن- گارنت اسکارن بازه ترکیبی $Alm_{5.1-7.5} Gr_{25.4-27.2}$ (Adr_{61.7-62.5}) را نشان می دهند. مقادیر پیروپ و اسپسارتین کمتر از ۱۰ درصد وزنی هستند. ترکیب شیمیایی گارنت ها به طور عمده از نوع محلول جامد (آندرادیت- گروسولار) می باشد. نتایج آنالیز بر روی نمودار آندرادیت- گروسولار- آلمانین+ اسپسارتین+ پیروپ نیز نشان می دهد که گارنت ها اغلب در محدوده آندرادیت قرار می گیرند (شکل ۵).

بخش عمده بلورهای گارنت در تصاویر BSE همسانگرد بوده و دارای رنگ خاکستری تیره و فاقد منطقه بندی هستند. فقط تغییرات بسیار اندک و جزئی در ترکیب آنها مشاهده می شود (شکل های ۶- a, b, c). استکیومتری کلی آنها به صورت زیر است.

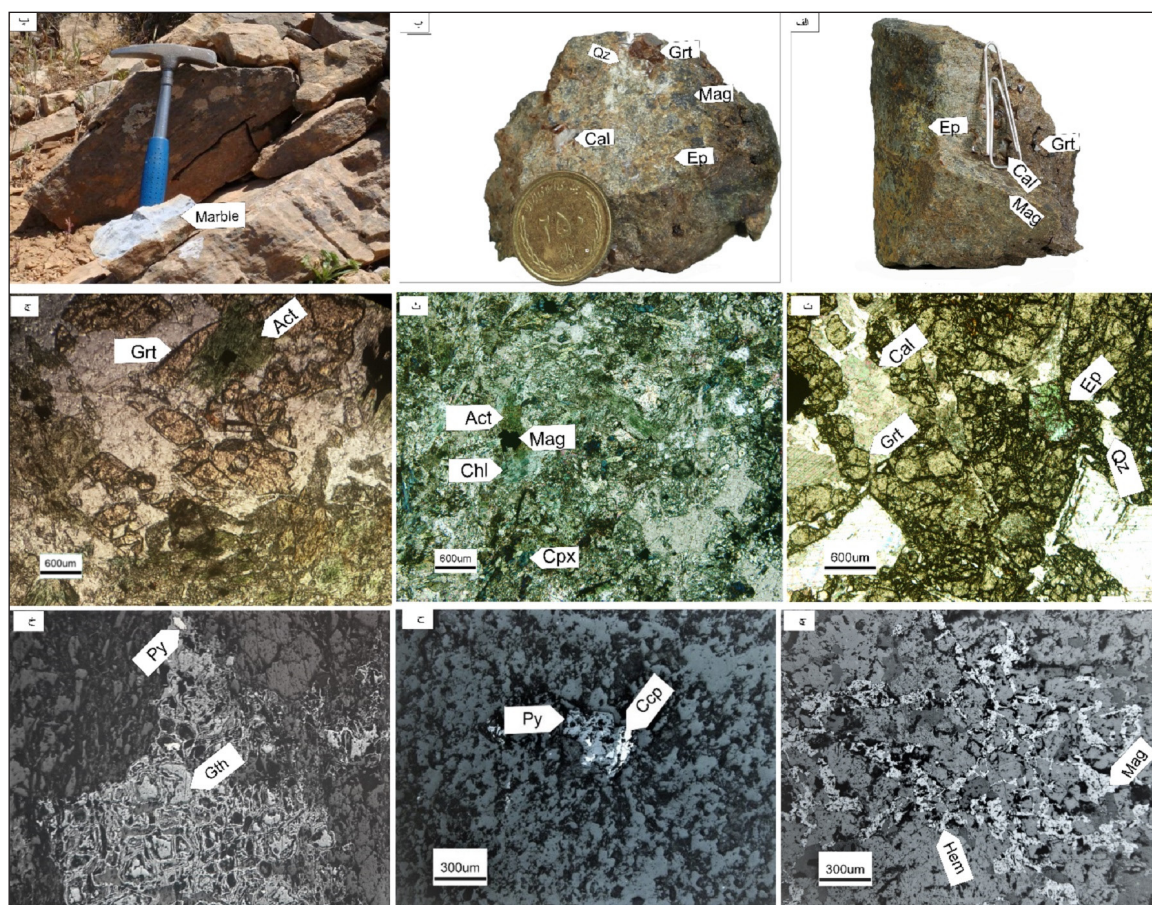


سطحی و جفت شدگی توسط تأثیرات جنبشی در زمان رشد کانی، جانشینی و محلول جامد اساساً توسط شیمی بلور کنترل می‌شود (McIntire, 1963). عدم توازن بار و شعاع یونی بین کاتیون میزبان و کاتیون جانشین‌شونده در یک جایگاه مشخص توسط فرایند جانشینی کنترل می‌شود (قانون اول گلدشمیت). مشارکت عناصر Y و REE تنها توسط جانشینی کاتیون‌های X^{2+} در جایگاه دود کاهدرال امکان پذیر است. جانشینی عناصر کمیاب خاکی در گارنت‌های کلسیمی نیز می‌تواند توسط جانشینی کاتیونی محلی (REE به جای کلسیم) و مشارکت عناصر کمیاب خاکی در جایگاه X توضیح داده شود (McIntire, 1963; Smith et al., 2004). برای Eu^{2+} جانشینی از نوع هم‌ظرفیت بوده و عدم تعادل بار وجود ندارد. برای عناصر Y و REE^{3+} یک جانشینی از نوع ظرفیت متغیر برای خنثی کردن بار الکتریکی در ساختار گارنت لازم است (Gaspar et al., 2008).

بر اساس نمودار $Al-Fe^{2+}-Fe^{3+}$ (Heimman et al., 2009) گارنت‌های اسکارن آغبلاغ در محدوده غنی از Fe^{3+} قرار می‌گیرند (شکل ۷). گارنت‌های کانسار آغبلاغ دارای آندرایت بالا (مقدار Fe^{3+}/Al بالا) هستند که می‌تواند حاکی از شرایط اکسیدان در محیط هیدروترمالی باشد. تمرکز بالای آندرایت در سری محلول جامد، با رشد سریع گارنت در نسبت بالای سنگ/آب همراه است (Gaspar et al., 2008).

۵-۱. شیمی بلور گارنت

گارنت‌ها دارای فرمول شیمیایی $X_3Y_2Z_3O_{12}$ هستند که در آن X کاتیون‌های دو ظرفیتی (Ca, Mg, Mn, Fe^{2+}) با هم‌آرایی هشت، Y کاتیون‌های سه ظرفیتی (Cr, Al, Fe^{3+}) با هم‌آرایی شش و Z بیشتر Si بوده و با هم‌آرایی چهار شرکت می‌کنند (Menzer, 1929). در مشارکت عناصر کمیاب به درون بلورها جذب سطحی، جفت شدگی، سازوکارهای جانشینی و محلول جامد میان بلورین نقش دارند که جذب

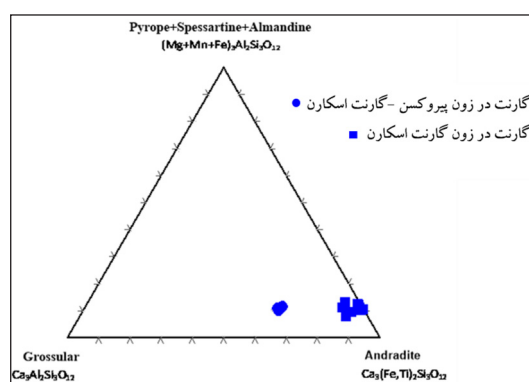


شکل ۳- تصاویر صحرایی، نمونه دستی و میکروسکوپی نازک-انعکاسی نمونه‌های سنگی پهنه برون اسکارن و مرمر در منطقه آغبلاغ؛ الف و ب) تصاویر نمونه دستی گارنت مرحله دگرسانی پیش‌رونده همراه با کانی‌های مگنتیت، کلسیت، اپیدوت و کوارتز در مرحله دگرسانی پسروده؛ پ) تصاویر صحرایی تشکیل مرمر در مرحله دگرگونی؛ ت) تصاویر میکروسکوپی گارنت با شکستگی‌های فراوان که محل شکستگی توسط کلسیت و اپیدوت پر شده است در نور XPL؛ ث) تصاویر میکروسکوپی جانشینی پروکسن توسط آکتینولیت و کلریت در نور XPL؛ ج) تصاویر میکروسکوپی جانشینی پروکسن توسط آکتینولیت در نور XPL؛ چ) تصاویر میکروسکوپی مگنتیت مارتیتی شده در نور PPL؛ ح) تصاویر میکروسکوپی پیریت و کالکوپیریت در پهنه برون اسکارن در نور PPL؛ خ) تصاویر میکروسکوپی اکسیداسیون پیریت به گوتیت و حضور بقایایی از آن در داخل گوتیت در نور PPL. علائم اختصاری کانی‌ها برگرفته از (Whitney and Evans, 2010) هستند.

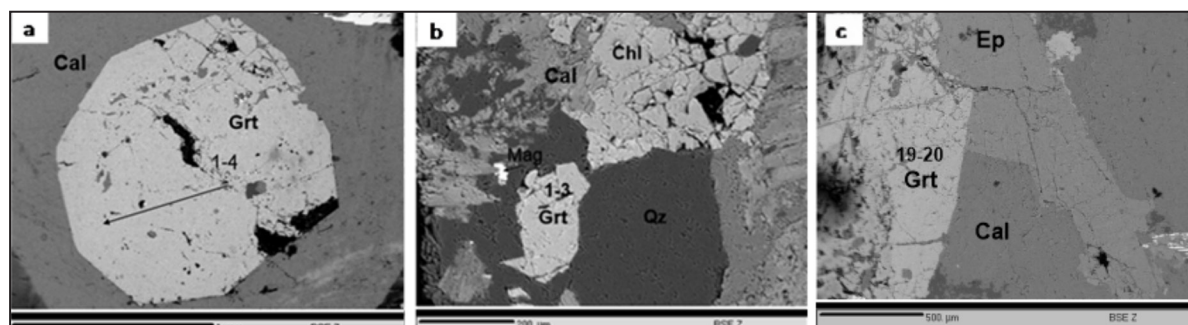
(Chl: Chlorite, Act: Actinolite, Cal: Calcite, Ep: Epidote, Qz: Quartz, Ccp: Chalcopyrite, Gth: Goethite, Py: Pyrite, Cpx: Clinopyroxene, Grt: Garnet, Mag: Magnetite, Hem: Hematite).

Mineral		Isochemical stage	decreasing age				Supergene
			Metasomatic alteration and mineralization				
			Prograde		Retrograde		
			Stage I	Stage II	Stage I	Stage II	
Silicates	Garnet						
	Pyroxene						
	Amphibole						
	Epidote						
	Chlorite						
	Quartz						
Sulfide	Pyrite						
	Chalcopyrite						
Oxides	Magnetite						
	Hematite						
	Goethite						
Carbonate	Recrystallized calcite						
	Calcite						

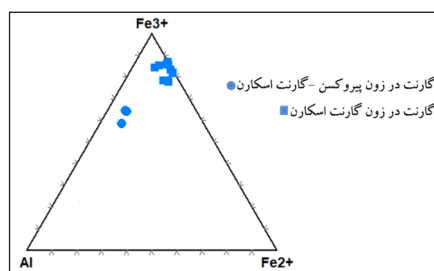
شکل ۴- روابط پاراژنزی کانی‌های روشن و تیره در اسکارن آغبلاغ.



شکل ۵- موقعیت نقاط آنالیز شده توسط ریزکوالکترونی در روی نمودار آندرادیت-گروسار-آلماندین + اسپسارتین + پیروپ (Meinert, 1992).



شکل ۶- تصاویر BSE تهیه شده توسط ریزکوالکترونی از نمونه‌های اسکارنی در زون‌های گارت-اسکارن و پیروکسن-گارت در منطقه آغبلاغ. (a) گارت فاقد منطقه‌بندی همراه با کلسیت؛ (b) گارت فاقد منطقه‌بندی همراه با کوارتز و کلریت در زون پیروکسن-گارت؛ (c) گارت فاقد منطقه‌بندی همراه با اپیدوت و کلسیت در زون گارت-اسکارن. اعداد روی تصاویر نقاط اندازه‌گیری شده توسط ریزکوالکترونی می‌باشد. علامت اختصاری کانی‌ها برگرفته از (Whitney and Evans, 2010) هستند. Qz: Quartz, Ep: Epidote, Mag: Magnetite, Grt: Garnet, Chl: Chlorite



شکل ۷- موقعیت یافته‌ای آنالیتیک گارنت‌های منطقه آغبلان بر روی نمودار مثلثی $Al-Fe^{2+}-Fe^{3+}$.

جدول ۱- نتایج آنالیز ریز کالو الکترونی کانی گارنت از زون‌های گارنت-اسکارن و پیروکسن-گارنت در اسکارن آغبلان.

Garnet skarn zone													Pyroxene-garnet skarn		
Sample	N1-B-1			N1-B-2			N1-B-3		N1-B-4		N1-B-5		N11-A		
Comment	Core		Rim	Core		Rim	Core	Rim	Core	Rim	Core	Rim	Core		Rim
Major Oxides, weight percent															
SiO ₂	37.56	38.24	38.65	38.56	38.77	37.76	37.92	37.87	38.56	37.95	37.62	38.73	36.96	37.42	36.98
TiO ₂	0.04	0.04	0.02	0.03	0.05	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	0.25	0.12
Al ₂ O ₃	0.86	0.90	0.88	0.16	0.12	0.15	0.13	0.15	0.16	0.01	1.37	1.21	6.46	5.71	6.46
FeO	26.84	27.52	26.54	27.64	26.59	27.74	27.60	27.62	26.80	27.28	26.60	25.86	23.34	23.17	22.93
MnO	1.42	1.21	0.94	0.97	1.00	0.98	0.91	1.00	0.90	1.30	1.03	1.00	2.05	1.83	2.46
MgO	0.04	0.02	0.00	0.04	0.05	0.03	0.00	0.03	0.01	0.03	0.04	0.01	0.05	0.08	0.07
CaO	31.65	30.92	31.47	31.41	31.76	31.50	31.73	31.69	31.94	31.59	32.26	32.04	30.98	30.88	30.78
Total	98.41	98.85	98.50	98.81	98.34	98.16	98.31	98.37	98.37	98.16	98.92	98.85	100.04	99.34	99.80
Number of ions on the basis of 12 oxygen atoms and garnet end member normative calculation															
Si	3.12	3.17	3.21	3.20	3.23	3.15	3.16	3.16	3.21	3.17	3.10	3.20	2.98	3.04	2.99
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.01
Al	0.08	0.09	0.09	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.00	0.13	0.12	0.61	0.55	0.62
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ³⁺	1.67	1.57	1.50	1.58	1.53	1.68	1.66	1.67	1.57	1.66	1.66	1.49	1.40	1.34	1.40
Fe ²⁺	0.20	0.34	0.34	0.34	0.32	0.26	0.26	0.25	0.30	0.25	0.18	0.29	0.17	0.23	0.15
Mn	0.10	0.08	0.07	0.07	0.07	0.07	0.06	0.07	0.06	0.09	0.07	0.07	0.14	0.13	0.17
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01
Ca	2.82	2.75	2.80	2.79	2.83	2.82	2.83	2.83	2.85	2.83	2.85	2.83	2.68	2.69	2.66
OH	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
Almandine	6.43	10.68	10.73	10.49	9.94	8.30	8.35	8.00	9.23	7.79	5.64	9.14	5.67	7.58	5.13
Spessartine	3.20	2.68	2.06	2.13	2.18	2.20	2.03	2.24	1.98	2.90	2.32	2.19	4.68	4.12	5.62
Pyrope	0.16	0.08	0.00	0.15	0.19	0.12	0.00	0.12	0.04	0.12	0.16	0.04	0.20	0.32	0.28
Grossular	4.35	4.59	4.74	0.85	0.67	0.78	0.68	0.78	0.88	0.05	6.82	6.48	27.21	25.46	27.22
Andradite	85.87	81.97	82.47	86.37	87.02	88.60	88.94	88.86	87.87	89.14	85.05	82.16	62.23	62.52	61.75
Uvarovite	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

۵-۲. زمین شیمی عناصر کمیاب خاکی گارنت

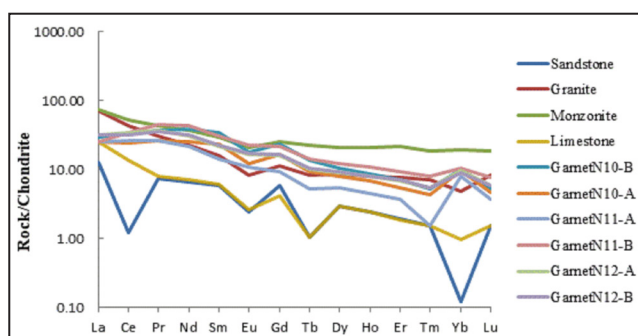
مقادیر عناصر کمیاب خاکی موجود در زون گارنت اسکارن آغبلاغ در جدول ۲ ارائه شده است. نمودار به هنجار شده گارنت نسبت به کندریت (Boynton, 1984) در زون گارنت اسکارن حکایت از غنی شدگی عناصر LREE نسبت به عناصر HREE دارد (شکل ۸). در بین عناصر LREE، عناصر سریم (Ce) و نئودیمیم (Nd) بالاترین غلظت را نشان می‌دهند (جدول ۲). فراوانی بالای این عناصر به علت شعاع یونی نزدیک این عناصر با یون Ca^{2+} و جانشین نمودن آن در جایگاه X در ساختمان بلوری گارنت است (Smith et al., 2004). فراوانی پایین عنصر لانتانیم (La) نسبت به عناصر سریم (Ce) و نئودیمیم (Nd) در این گارنت‌ها به علت عدم انطباق بیشتر در شعاع یونی بین لانتانیم (La) با Ca نسبت به عناصر سریم (Ce) و نئودیمیم (Nd) می‌باشد (Smith et al., 2004). در گارنت‌های مورد مطالعه که غالب از نوع آندراذیتی هستند از بین MREEها عناصر ساماریم (Sm) و گادولینیم (Gd) از فراوانی نسبتاً بالایی برخوردار هستند. عناصر نادر خاکی متوسط (MREE) می‌توانند جانشین Ca^{2+} در جایگاه X گارنت شوند (Gaspar et al., 2008). در گارنت‌های مورد مطالعه، عناصر اریبیم (Er) و ایتربییم (Yb) فراوانی بالایی را نشان می‌دهند (جدول ۲). در واقع این عناصر نیز جانشین یون Ca^{2+} در جایگاه X گارنت می‌شوند (Gaspar et al., 2008). میانگین مجموع عناصر کمیاب خاکی گارنت‌ها در آغبلاغ $76/85$ ppm است. نسبت‌های $(La/Sm)_n$ ، $(La/Yb)_n$ و $(Gd/Yb)_n$ به ترتیب برای ارزیابی درجه تفکیک بین عناصر کمیاب خاکی سبک (LREE)، عناصر کمیاب خاکی متوسط (MREE) و عناصر کمیاب خاکی سنگین (HREE) در زون گارنت اسکارن آغبلاغ محاسبه شده‌اند. مقادیر این نسبت‌ها بیانگر این مطلب است که تفکیک عناصر کمیاب خاکی سبک (LREE) نسبت به عناصر کمیاب خاکی سنگین (HREE) و عناصر کمیاب خاکی متوسط (MREE) به خوبی صورت گرفته است (جدول ۲). به منظور محاسبه نسبت‌های (Eu/Eu^*) و (Ce/Ce^*) از روابط زیر استفاده شده است (Kato, 1999):

$$Eu/Eu^* = (2Eu/Eu_{\text{chondrite}}) / (Sm/Sm_{\text{chondrite}} + Gd/Gd_{\text{chondrite}})$$

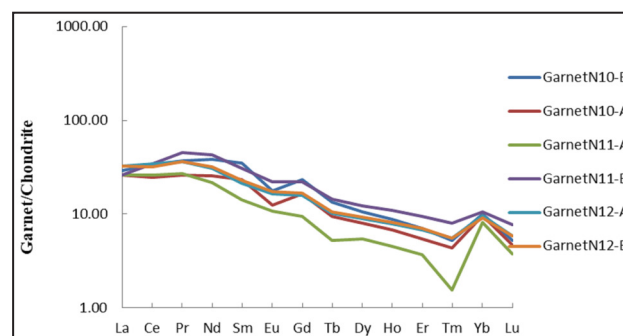
$$Ce/Ce^* = (2Ce/Ce_{\text{chondrite}}) / (La/La_{\text{chondrite}} + Pr/Pr_{\text{chondrite}})$$

میانگین نسبت (Eu/Eu^*) برابر $0/78$ است و عنصر یوروپیم (Eu) آنومالی منفی نشان می‌دهد. عنصر یوروپیم (Eu) در حالت دوظرفیتی دارای شعاع یونی تقریباً برابر با Ca بوده و می‌تواند جانشین آن شود (Smith et al., 2004). بر اساس Sverjensky (1984) در $250^\circ C$ و شرایط احیایی Eu^{2+} محلول‌تر از Eu^{3+} بوده و برای $250^\circ C$ در شرایط اکسیدان برعکس است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که تهی شدگی عنصر یوروپیم (Eu) در گارنت‌های آغبلاغ نشان دهنده فوگاسیته

بالای اکسیژن در سیال گرمایی است. عنصر سریم (Ce) در برخی نمونه‌ها آنومالی مثبت و در برخی دیگر آنومالی منفی نشان می‌دهد و میانگین نسبت (Ce/Ce^*) برابر $0/98$ است. آنومالی عنصر سریم (Ce) بیشتر به وسیله شرایط اکسایش-کاهش کنترل می‌شود. آنومالی منفی عنصر Ce نشانگر این است که Ce^{3+} به Ce^{4+} اکسیده شده و از محیط خارج شده است (Henderson, 1984). در مناطقی که کانه‌های سولفیدی فراوانی نسبتاً بالایی دارند به دلیل پایین بودن fO_2 ، این عنصر اندکی غنی شدگی نشان می‌دهد $(Ce/Ce^*) = 1/01$. میانگین نسبت (Ce/Ce^*) کمتر از یک نیز وجود محیط اکسیدان در منطقه مورد مطالعه در هنگام تشکیل گارنت را تأیید می‌کند. الگوی پراکندگی عناصر کمیاب خاکی بهنجار شده نسبت به کندریت در نمونه‌های مربوط به گارنت‌های زون اسکارنی، گرانیت، مونزونیت، سنگ کربناتی و ماسه‌سنگ منطقه آغبلاغ (جدول ۳) در نمودار شکل ۹ ارائه شده است. مقایسه این پراکندگی‌ها نشان می‌دهد که الگوی توزیع عناصر نادر خاکی در ماسه سنگ‌ها متفاوت‌تر از بقیه واحدها است. مقدار عنصر سریم (Ce) در واحد ماسه سنگ لالون بسیار کمتر از مقادیر این عنصر در سایر واحدها بوده و در کل مقادیر عناصر کمیاب خاکی واحد ماسه سنگ بسیار کم‌تر از سایر واحدها هستند (جدول ۳ و شکل ۹). واحد سنگ کربناته مقدار عنصر لانتانیم (La) مشابه با گارنت‌ها را دارا است ولی سایر عناصر کمیاب خاکی مقادیر پایین‌تری نسبت به گارنت، توده نفوذی گرانیتی، مونزونیتی نشان می‌دهند (جدول ۳). مجموع مقادیر عناصر کمیاب خاکی سنگ کربناتی کمتر از سایر واحدها است (جدول ۴). به نظر می‌رسد که عناصر کمیاب خاکی گارنت‌ها از سنگ‌های کربناتی و ماسه‌سنگ‌ها تأمین نشده باشد. واحد مونزونیتی حاوی عناصر سریم (Ce) و لانتانیم بیشتری نسبت به سایر واحدها از جمله گارنت‌ها نشان می‌دهد و توزیع عناصر نادر خاکی سنگین (HREE) در آنها یک فرم مسطح دارد در حالی که در گارنت‌ها این HREEها یک حالت زیگزگی را به نمایش می‌گذارند. مجموع عناصر کمیاب خاکی ΣREE در واحد مونزونیتی $130/75$ ppm بیشتر از ΣREE در گارنت‌ها $76/85$ ppm می‌باشد. مقدار عناصر لانتانیم (La) و سریم (Ce) در واحد گرانیتی بیشتر از گارنت‌ها است و ΣREE گارنت‌های منطقه $76/85$ ppm کمتر از واحد گرانیتی $89/47$ ppm می‌باشد (جدول ۴). در واقع می‌توان گفت که روند پراکندگی عناصر کمیاب خاکی گارنت‌های منطقه آغبلاغ تقریباً مشابه توده نفوذی گرانیت موجود در منطقه است که غنی شدگی از عناصر LREE نسبت به عناصر HREE همراه با آنومالی منفی یوروپیم را نشان می‌دهند (شکل ۹). از اینرو می‌توان ادعا کرد که REE گارنت‌ها به احتمال زیاد خاستگاه ماگمایی دارند. روند پراکندگی عناصر کمیاب خاکی گارنت‌ها مشابه کمتری با واحدهای ماسه‌سنگ و سنگ آهک موجود در منطقه دارد.



شکل ۹- الگوی پراکندگی عناصر کمیاب خاکی واحدهای سنگی مختلف در آغبلاغ بهنجار شده نسبت به کندریت (Boynton, 1984).



شکل ۸- الگوی پراکندگی عناصر کمیاب خاکی به هنجار شده نسبت به مقادیر کندریت (Boynton, 1984) در گارنت‌های اسکارن آغبلاغ.

جدول ۲- مقادیر آنالیتیک عناصر کمیاب خاکی در گارنت‌های اسکارن آغبلان.

Element	N10-B	N10-A	N11-A	N11-B	N12-A	N12-B	Average
La	9	8	8	8	10	10	8.83
Ce	27	20	21	28	28	26	25
Pr	4.5	3.17	3.27	5.48	4.46	4.43	4.22
Nd	22.9	15.4	12.9	25.8	18.3	19	19.05
Sm	6.84	4.56	2.78	6.01	4.18	4.46	4.81
Eu	1.31	0.91	0.79	1.63	1.2	1.28	1.19
Gd	6.09	4.28	2.46	5.67	4.07	4.32	4.48
Tb	0.64	0.45	0.25	0.68	0.48	0.5	0.5
Dy	3.39	2.59	1.74	3.95	2.89	2.98	2.92
Ho	2.44	1.87	1.26	2.97	2.16	2.23	2.15
Er	1.48	1.14	0.78	1.99	1.43	1.48	1.38
Tm	0.17	0.14	0.05	0.26	0.18	0.18	0.16
Yb	2.10	2.00	1.70	2.20	2.00	1.90	1.98
Lu	0.17	0.15	0.12	0.25	0.19	0.19	0.18
ΣREE	88.03	64.66	57.10	92.89	79.54	78.95	76.85

جدول ۳- مقادیر عناصر کمیاب خاکی بهنجار شده نسبت به کاندزیت (Boynton, 1984) در واحدهای سنگی مختلف و گارنت‌ها در آغبلان.

Element	Sandstone	Granite	Monzonite	Limestone	Garnet N10-B	Garnet N10-A	Garnet N11-A	Garnet N11-B	Garnet N12-A	Garnet N12-B
La	12.90	70.97	74.19	25.81	29.03	25.81	25.81	25.81	32.26	32.26
Ce	1.24	43.32	53.22	13.61	33.42	24.75	25.99	34.65	34.65	32.18
Pr	7.54	30.98	42.95	8.11	36.89	25.98	26.80	44.92	36.56	36.31
Nd	6.67	22.67	37.17	7.17	38.17	25.67	21.50	43.00	30.50	31.67
Sm	5.85	16.10	30.05	6.15	35.08	23.38	14.26	30.82	21.44	22.87
Eu	2.45	8.16	20.68	2.59	17.82	12.38	10.75	22.18	16.33	17.41
Gd	5.90	11.27	25.60	4.21	23.51	16.53	9.50	21.89	15.71	16.68
Tb	1.05	8.23	22.15	1.05	13.50	9.49	5.27	14.35	10.13	10.55
Dy	2.95	8.60	21.12	2.98	10.53	8.04	5.40	12.27	8.98	9.25
Er	1.90	7.57	21.43	1.86	7.05	5.43	3.71	9.48	6.81	7.05
Tm	1.54	7.10	18.52	1.54	5.25	4.32	1.54	8.02	5.56	5.56
Yb	0.12	4.78	19.14	0.96	10.05	9.57	8.13	10.53	9.57	9.09
Lu	1.55	8.39	18.63	1.55	5.28	4.66	3.73	7.76	5.90	5.90

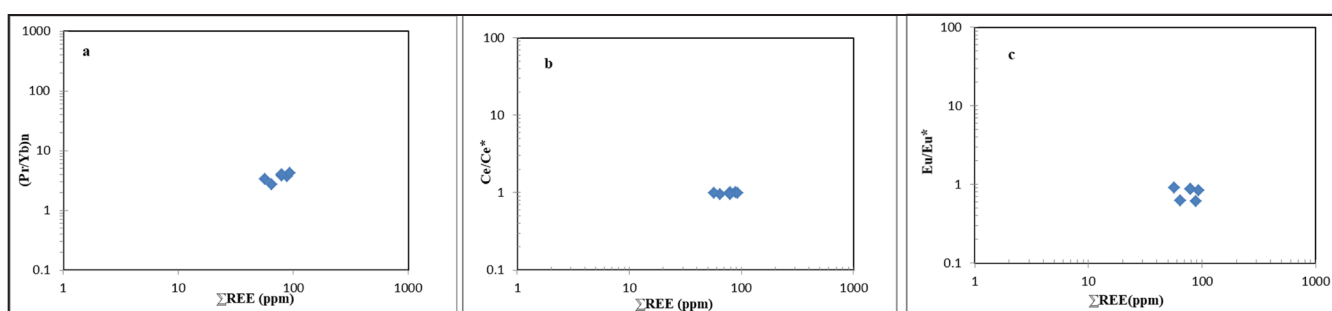
جدول ۴- محاسبه نسبت عناصر کمیاب خاکی بهنجار شده نسبت به کاندزیت (Boynton, 1984) در واحدهای سنگی مختلف در آغبلان.

	Monzonite	Granite	Lime stone	Sand stone	Garnet N10-B	Garnet N10-A	Garnet N11-A	Garnet N11-B	Garnet N12-A	Garnet N12-B	Average garnet
Σ REE	130.75	89.47	29.15	14.49	88.03	64.66	57.10	92.89	79.54	78.95	76.85
(La/Yb) _n	3.88	14.83	26.97	107.87	2.89	2.70	3.17	2.45	3.37	3.55	3.02
(Gd/Yb) _n	1.34	2.36	0.03	0.00	2.34	1.73	1.17	2.08	1.64	1.83	1.80
(La/Sm) _n	2.47	4.41	4.19	2.21	0.83	1.10	1.81	0.84	1.50	1.41	1.25
(Pr/Yb) _n	2.24	6.48	8.48	63.04	3.67	2.72	3.30	4.27	3.82	3.99	3.63
Ce/Ce*	0.91	0.85	0.80	0.12	1.01	0.96	0.99	0.98	1.01	0.94	0.98
Eu/Eu*	0.74	0.60	0.50	0.49	0.61	0.62	0.90	0.84	0.88	0.88	0.78

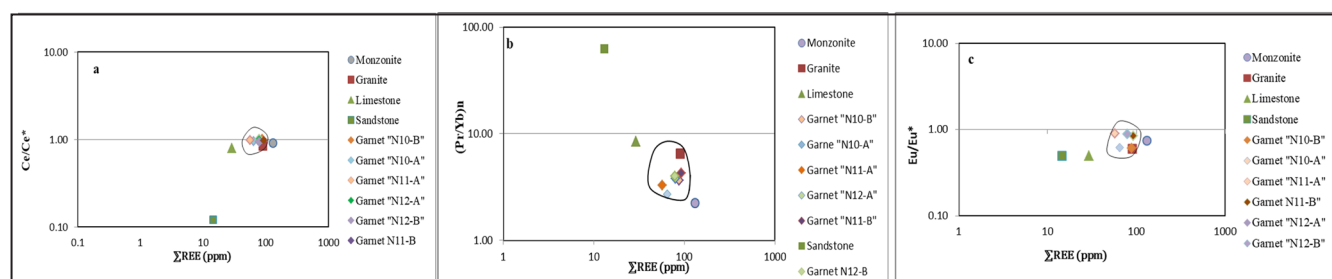
Σ REE افزایش نشان می‌دهد و در برخی دیگر کاهش نشان می‌دهند (شکل ۱۰-۱). بنابراین می‌توان چنین نتیجه‌گیری نمود که احتمالاً هر دو سیال ماگمایی و جوی در تشکیل اسکارن آغبلاغ نقش داشته‌اند. روابط بین Σ REE در مقابل Ce/Ce^* و $(Pr/Yb)_n$ برای واحدهای سنگی (گرانیت، مونزونیت، ماسه‌سنگ، سنگ کربناته) و گارنت‌های زون اسکارنی در آغبلاغ نشان می‌دهند که یافته‌های مربوط به گارنت‌های منطقه در محدوده نزدیک توده نفوذی گرانیتی قرار می‌گیرند که با افزایش Σ REE تغییر محسوسی در مقدار Ce/Ce^* مشاهده نمی‌شود (شکل ۱۱-۱) ولی با افزایش مقدار Σ REE نسبت $(Pr/Yb)_n$ گارنت‌های منطقه و گرانیت افزایش می‌یابد (شکل ۱۱-۲). بنابراین با توجه به روند تغییرات مقادیر Σ REE نسبت به مقادیر Ce/Ce^* ، Eu/Eu^* و $(Pr/Yb)_n$ در گارنت‌های منطقه (نمودارهای شکل ۱۱) می‌توان نتیجه گرفت که توزیع REE ها در گارنت ها مشابه با سنگ‌های گرانیتی در منطقه است.

۳-۵. بررسی خاستگاه سیال سازنده اسکارن با استفاده از REE ها در آغبلاغ

ذخایر اسکارنی با منشأ ماگمایی مقادیر نسبت‌های (Ce/Ce^*) ، (Eu/Eu^*) و $(Pr/Yb)_n$ با افزایش مقادیر مجموع عناصر کمیاب خاکی (Σ REE) افزایش می‌یابند، در مقابل آب‌های جوی مقادیر Σ REE پایینی دارند و نسبت $(Pr/Yb)_n$ با کاهش مقادیر Σ REE کاهش می‌یابد ولی مقادیر (Eu/Eu^*) و (Ce/Ce^*) تغییر محسوسی نشان نمی‌دهند (Kato, 1999). نسبت‌های (Eu/Eu^*) ، $(Pr/Yb)_n$ و (Ce/Ce^*) در گارنت‌های اسکارن آغبلاغ (جدول ۴) به منظور بررسی خاستگاه سیال سازنده اسکارن در برابر Σ REE ترسیم شده‌اند (شکل‌های ۱۰-۱، ۱۰-۲، ۱۰-۳). مقدار $(Pr/Yb)_n$ با افزایش Σ REE افزایش نشان می‌دهد که نشان دهنده منشأ ماگمایی است (شکل ۱۰-۱)، مقادیر Ce/Ce^* تغییرات محسوسی با افزایش Σ REE نشان نمی‌دهند (شکل ۱۰-۲) که می‌تواند حاکی از حضور آب‌های جوی در منطقه باشد. مقادیر Eu/Eu^* در برخی نمونه‌ها با افزایش



شکل ۱۰- روابط بین Σ REE در مقابل نسبت‌های (a) $(Pr/Yb)_n$; (b) Ce/Ce^* ; (c) Eu/Eu^* در گارنت‌های اسکارن آغبلاغ.



شکل ۱۱- مقایسه روابط بین Σ REE در مقابل نسبت‌های (a) Ce/Ce^* ; (b) $(Pr/Yb)_n$ و (c) Eu/Eu^* گارنت‌ها و واحدهای سنگی در آغبلاغ.

حضور گارنت‌های نوع آندرادیتی در منطقه نیز محیط اکسیدی را تأیید می‌کند. - محاسبه پارامتر $(La/Yb)_n$ در گارنت‌ها نشان می‌دهد که تفکیک بین عناصر LREE و HREE به خوبی صورت گرفته است. الگوی پراکندگی عناصر کمیاب خاکی گارنت‌های اسکارن آغبلاغ با عناصر کمیاب خاکی توده نفوذی گرانیتی بیشترین شباهت را نشان می‌دهد بر این اساس می‌توان ادعا نمود که عناصر کمیاب خاکی گارنت‌های اسکارن آغبلاغ دارای منشأ ماگمایی هستند و ارتباطی با واحد سنگی ماسه سنگ و سنگ کربناته موجود در منطقه ندارند. - بر اساس تحلیل پارامترهای محاسبه شده برای عناصر کمیاب خاکی (Ce/Ce^* ، Eu/Eu^* و $(Pr/Yb)_n$) در مقابل مجموع مقادیر عناصر کمیاب خاکی (Σ REE) می‌توان نتیجه گرفت که سیالات مؤثر در کانی سازی اسکارن آغبلاغ مخلوطی از آب‌های ماگمایی و جوی بوده‌اند.

۶- نتیجه‌گیری

مهم‌ترین نتایج حاصل از بررسی زمین شیمی عناصر اصلی و کمیاب خاکی گارنت در اسکارن آهن- مس آغبلاغ عبارتند از: - گارنت‌های اسکارن آغبلاغ همسانگرد، فاقد منطقه‌بندی در سری محلول جامد (گروسولار-آندرادیت) با کانی غالب آندرادیت ($And > 80$) هستند. گارنت‌های منطقه دارای مقدار Fe^{3+} بالایی بوده و در محیط اکسیدی تشکیل شده‌اند. - گارنت‌های اسکارن آغبلاغ غنی شدگی LREE نسبت به HREE با آنومالی منفی ضعیفی از سرییم همراه با آنومالی منفی یوروپیم را نشان می‌دهند. جانشینی عناصر کمیاب خاکی در گارنت‌های اسکارن آغبلاغ توسط جانشینی کاتیونی محلی (REE به جای کلسیم) و مشارکت عناصر کمیاب خاکی در جایگاه X گارنت صورت گرفته است. آنومالی منفی سرییم نشان دهنده محیط اکسیدی در منطقه است و آنومالی منفی یوروپیم می‌تواند به دلیل محیط اکسیدی در منطقه باشد که

کتابنگاری

- آقاباتی، ع.، ۱۳۸۳- زمین شناسی ایران، انتشارات سازمان زمین شناسی کشور، ۷۰۸ ص.
- قلمقاش، ج.، وثوقی عابدینی، م.، امامی، م. ه.، پورمعافی، م.، بلون، ه. و رشید، ح.، ۱۳۸۲- سن سنجی مجموعه نفوذی اشنویه به روش پتاسیم- آرگون. فصلنامه علوم زمین، سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور، شماره صص. ۴۸ تا ۴۷، صص ۱۶-۲۷.
- قلمقاش، ج.، هوشمند معنوی، س. و وثوقی عابدینی، م.، ۱۳۹۲- زمین شناسی، ژئوشیمی و پتروژنز مجموعه نفوذی اشنویه (شمال باختر ایران). فصلنامه علوم زمین، سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور، شماره ۸۸، صص. ۲۳۲ تا ۲۱۹. DOI:10.22071/GSJ.2013.53696.
- نقی زاده، ر.، ۱۳۹۰- نقشه زمین شناسی ۱/۲۰۰۰۰ محدوده آغبالغ، گزارش اکتشافات مرحله اول محدوده پلی متال آغبالغ، شرکت پیچاپ کاوش.

References

- Baghban, S., Hosseinzadeh, M. A., Moayyed, M., Mokhtari, A. A., Gregory, D. D. and Mahmoudi Nia, H., 2016- Chemical composition and evolution of the garnets in the Astamal Fe-LREE distal skarn deposit, Qara-Dagh-Sabalan metallogenic belt, Lesser Caucasus, NW Iran. *Ore Geology Reviews* 78 (2016) 166–175. DOI:10.1016/j.oregeorev.2016.02.020.
- Boynton, W. V., 1984- Cosmochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. In: Henderson P. (Eds.): *Rare earth element geochemistry*. Elsevier, London, p. 63-114. DOI:10.1016/B978-0-444-42148-7.50008-3 DOI:10.5382/AV75.11.
- Einaudi, M. T., Meinert, L. D. and Newberry, R. J., 1981- Skarn deposits. *Economic Geology* 75th Anniv, 317–391.
- 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72: 185-205. DOI:10.1016/j.gca.2007.09.033.
- Heimann, A., Spry, P. G., Teale, G. S., Connor, C. H. H. and Leyh, W. R., 2009- Geochemistry of Garnet-Rich Rocks in the Southern Curnamona Province, Australia, and Their Genetic Relationship to Broken Hill-Type Pb-Zn-Ag Mineralization, *Economic Geology*, Vol. 104, pp. 687-712. DOI:10.2113/gsecongeo.104.5.687.
- Henderson, P., 1984- *Rare Earth Element Geochemistry*. Elsevier, Amsterdam. 510p. eBook ISBN: 9781483289779.
- Jamtveit, B. and Hervig, R. L., 1994- Constraints on transport and kinetics in hydrothermal systems from zoned garnet crystals. *Science* 263, 505-508. DOI: 10.1126/science.263.5146.505.
- Karimzadeh Somarin, A., 2004- Garnet composition as an indicator of Cu mineralization: Evidence from skarn deposits of NW Iran. *Journal of Geochemical Exploration* 81(1):47-57. DOI:10.1016/S0375-6742(03)00212-7.
- Kato, Y., 1999- Rare Earth elements as an indicator to origins of skarn deposits examples of the Kamioka Zn-Pb and Yoshiwara-Sannotake (Cu-Fe), deposits in Japan. *Resource Geology* 49 (4), 183-198 DOI: 10.1111/j.1751-3928.1999.tb00045.x.
- McIntire, W. L., 1963- Trace element partition coefficients: A review of theory and applications to geology. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 27, 1209-1264. DOI: 10.1016/0016-7037(63)90049-8.
- Meinert, L. D., 1992- Skarns and skarn deposits, *Geoscience Canada* 19, 145-162. DOI: 10.12789/gsc.v19i4.3773.
- Menzer, G., 1929- Die Kristallstruktur der Granate. *Zeitschrift für Kristallographie- Crystalline Materials*. Band 69, 1929, S. 300–396. DOI:10.1524/zkri.1929.69.1.300.
- Nicolescu, S., Cornell, D. H., So dervall, U. and Odelius, H., 1998- Secondary ion mass spectrometry analysis of rare earth elements in grandite garnet and other skarn related silicates. *European Journal of Mineralogy* 10, 251-259 DOI: 10.1127/ejm/10/2/0251.
- Orhan, A. and Mutlu, H., 2017- Geochemical characteristics and rare-earth element distributions of Kozbudaklar W-Skarn Deposit (Bursa, Western Anatolia). *Bulletin of The Mineral Research and Exploration* 2017(155) DOI:10.19111/bulletinofmre.305992.
- Ranjbar, S., Tabatabaei Manesh, S. M., Mackizadeh, M. A., Tabatabaei, S. H. and Parfenova, O. V., 2016- Geochemistry of major and rare earth elements in garnet of the Kal-e Kafiskarn, Anarak Area, Central Iran: Constraints on processes in a hydrothermal system. *Geochemistry International*, Volume 54, Issue 5, pp 423–438. DOI:10.1134/S0016702916050098.
- Shafaii Moghadam, H., Corfu, F., Stern, R. J. and Lotfibakhsh, A., 2018- The Eastern Khoy Metamorphic Complex of NW Iran: a Jurassic ophiolite or continuation of the Sanandaj-Sirjan Zone?. *Journal of the Geological Society* DOI:10.1144/jgs2018-081.
- Smith, M. P., Henderson, P., Jeffries, T. E. R., Long, J. and Williams, C. T., 2004- The rare earth elements and uranium in garnets from the Beinn and Dubhaich aureole, Skye, Scotland, UK: constraints on processes in a dynamic hydrothermal system. *Journal of Petrology* 45, 457-484. DOI: 10.1093/petrology/egg087.
- Stocklin, J., 1968- Structural history and tectonics of Iran, A review. *AAPG Bulletin* 52, 7:1229-1258 DOI:10.1306/5D25C4A5-16C1-11D7-8645000102C1865D.
- Sverjensky, D. M., 1984- Europium redox equilibria in aqueous solution. *Earth and Planetary Science Letters* 67, 70-78. DOI: 10.1016/0012-821X(84)90039-6.
- Whitney, D. L. and Evans, B. W., 2010- Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist* 95: 185-187. DOI:10.2138/am.2010.3371.
- Whitney, P. R. and Olmsted, J. F., 1998- Rare earth element metasomatism in hydrothermal systems: the Willsboro-Lewis wollastonite ores, New York, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 2965-2977 DOI:10.1016/S0016-7037(98)0023-0.
- Zamanian, H. and Radmard, K., 2016- Geochemistry of rare earth elements in the Baba Ali magnetite skarn deposit, western Iran – a key to determine conditions of mineralization. *Geologos* 22, 1 (2016): 33–47 DOI:10.1515/logos-2016-0003.

Geochemistry of major and rare earth elements in garnets of the Aghbolagh iron-copper skarn, West-Azarbaidjan province

N. Khajehmohammadlou^{1*}, A. A. Calagari², K. Siahcheshm³, A. Abedini⁴

¹Ph.D Student, Department of Earth Sciences, Faculty of Natural Sciences, University of Tabriz, Tabriz, Iran

²Professor, Department of Earth Sciences, Faculty of Natural Sciences, University of Tabriz, Tabriz, Iran

³Assistant Professor, Department of Earth Sciences, Faculty of Natural Sciences, University of Tabriz, Tabriz, Iran

⁴Professor, Department of Geology, Faculty of Sciences, Urmia University, Urmia, Iran

Received: 2019 May 25

Accepted: 2019 December 21

Abstract

The Aghbolagh iron-copper skarn is located in ~21 km north of Oshnavieh, southwest of West-Azarbaidjan province. The intrusion of Cretaceous granitic body into the Cambrian Barut, Zagun, and Lalun Formations (carbonate, shale and sandstone) was accompanied by development of calcic-type skarn, hornfels and marble in the study area. The garnets of the Aghbolaghskarn belong to solid solution series of grossularite-andradite in which andradite is the dominant phase (>80%). These garnets are isotropic and lack zonation. The pattern of REE distribution in these garnets shows the enrichment of LREE relative to HREE and also the occurrence of negative anomalies of Eu/Eu* and Ce/Ce*. The comparison of the distribution pattern of REE in garnets with those in igneous (granite and monzonite) and sedimentary (carbonates and sandstones) rocks demonstrates that the REE in garnets were derived mainly from the igneous rocks rather than the sedimentary units. The increase in Pr/Yb ratios in parallel with increase in the Σ REE is indicative of the magmatic origin of the ore-forming fluids in the Aghbolagh skarn. However, the lack of sensible variations between Ce/Ce* and Σ REE values indicate that the meteoric waters might have also played a part in skarn-forming fluids at Aghbolagh.

Keywords: Rare earth elements, Aghbolagh, skarn, garnet, Oshnavieh

For Persian Version see pages 265 to 274

*Corresponding author: N. A. Khajehmohammadlou; E-mail: mohammadlou_n@yahoo.com