



## ژئوشیمی و اسپکتروسکوپی رامان آگات‌های سه‌قلعه، شمال غرب بیرجند (ایران مرکزی)

مهدی رضائی کهخانی\*، حدیثه آقائی قوجه و فرج‌الله فردوست

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

دریافت مقاله: 1397/12/07، پذیرش: 1398/04/22

### چکیده

آگات‌های منطقه سه‌قلعه در 120 کیلومتری شمال غرب بیرجند واقع شده است و بخشی از پهنه ساختاری ایران مرکزی محسوب می‌شوند. این آگات‌ها اغلب از نوع ژئود به رنگ‌های سفید، سبز و زرد (با قطر کمتر از 20 سانتی‌متر) بوده و در سنگ‌های آتشفشانی از نوع توف، بازالت و آندزیت به سن ائوسن تا الیگوسن مشاهده می‌شوند. مشاهدات میکروسکوپ پلاریزان و اسپکتروسکوپی رامان آشکار کرد که آگات‌های منطقه سه‌قلعه اساساً از لایه‌های کلسدونی، موگانیت (با پیک  $501 \text{ cm}^{-1}$ ) و کوارتزین (با پیک  $464 \text{ cm}^{-1}$ ) تشکیل شده‌اند. وجود موگانیت و کوارتزین در این نمونه‌ها بیانگر تشکیل آگات‌ها در محیط خشک و غنی از مواد قلیایی و سولفات است که این امر با همراهی کلسیت در آنها تأیید می‌شود. نتایج تجزیه ژئوشیمیایی این آگات‌ها نشان می‌دهد که آنها دارای مقادیر  $\text{SiO}_2$  بین 95/78 تا 98/9 درصد وزنی با مقادیر جزئی  $\text{CaO}$ ،  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ،  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{Na}_2\text{O}$  هستند. در نمودارهای نرمالیزه‌شده نسبت به کندریت و گوشته اولیه، این آگات‌ها شیب منفی ملایمی نشان می‌دهند و مقدار عناصر آنها کمتر از سنگ‌های آتشفشانی میزبان است. فراوانی عنصر U در آنها برابر یا حتی در آگات‌های قرمز بیشتر از سنگ‌های میزبان است. دلیل این امر آزاد شدن همگام عناصر Si و U ناشی از دگرسانی سنگ‌های میزبان و به دنبال آن تبدیل U به یون uranyl و تشکیل پیوند با سطح تتراندراهای سیلیس است. شباهت در طرح‌های عناصر کمیاب آگات‌ها و سنگ‌های آتشفشانی نشان می‌دهد که این عناصر توسط گردش سیالات در طول دگرسانی هم‌زمان و/یا پس از فعالیت آتشفشانی تحرک پیدا کرده‌اند و سبب تشکیل آگات‌های منطقه سه‌قلعه شده‌اند.

**واژه‌های کلیدی:** اورانیوم، ژئوشیمی، اسپکتروسکوپی رامان، آگات، سه‌قلعه، خراسان جنوبی، ایران مرکزی

### مقدمه

سنگ‌های آتشفشانی از بازالت تا ریولیت دیده می‌شوند (Götze, 2011; Richter et al., 2015)؛ بلکه در محیط‌های رسوبی نیز تشکیل می‌شوند (Götze et al., 2009; Götze, 2011). در طول چند دهه اخیر پژوهش‌های گسترده‌ای بر روی آگات‌ها انجام شده و اطلاعات خوبی را در مورد نحوه پیدایش آنها ارائه کرده است. بر اساس نتایج حاصل از بررسی‌های

آگات از پلی‌مورف‌های مختلف سیلیس نظیر کوارتزین، موگانیت، کلسدونی، اپال A و اپال CT تشکیل شده است که گاهی هماتیت و کلسیت نیز به مقدار کم همراه این پلی‌مورف‌ها قابل مشاهده هستند (Götze et al., 2001; Moxon and Rios, 2004). آگات‌ها نه تنها در طیف گسترده‌ای از

ژئوشیمی و ایزوتوپی که بر روی آگات‌های جمع‌آوری شده از مناطق مختلف جهان انجام شده است، آگات‌ها غنی‌شدگی از LREE و تهی‌شدگی از HREE همراه با آنومالی مثبت Eu نشان می‌دهند (Götze et al., 2016). همچنین محدوده دمای شکل‌گیری آگات‌ها بین 30 تا 400 درجه سانتی‌گراد برآورد شده است (Moxon and Reed, 2006).

آگات‌های منطقه سه‌قلعه در 120 کیلومتری شمال‌غرب شهرستان بیرجند واقع شده‌اند و جزو پهنه ساختاری ایران مرکزی، زیرپهنه بلوک لوت محسوب می‌شوند (Aghanabati, 2004). این آگات‌ها بین طول‌های جغرافیایی  $30^{\circ} 58'$  تا  $00^{\circ} 58'$  و عرض‌های جغرافیایی  $00^{\circ} 34'$  تا  $00^{\circ} 33'$  واقع شده‌اند و به رنگ‌های سفید، زرد، سیاه، قرمز، خاکستری و سبز دیده می‌شوند. از سایر کانی‌هایی که به صورت همراه با این آگات‌ها قابل مشاهده‌اند، می‌توان به ژاسپر، آمیتیست، اپال، کلسیت و ژیبس اشاره کرد. از آنجایی که بیشتر پژوهش‌های انجام‌شده بر روی آگات‌های این منطقه و مناطق هم‌جوار (نظیر سربیشه، خور و غیره) در حد پتروگرافی بوده و به صورت فصل یا فصل‌هایی در پایان‌نامه‌ها یا در خلاصه مقالات کنفرانسی گزارش شده، از قبیل سلیم (2012, Salim) و هیچ بررسی کانی‌شناسی و ژئوشیمیایی بر روی آنها صورت نگرفته است؛ لذا در این مقاله برای نخستین بار کانی‌شناسی و ژئوشیمی آگات‌های منطقه سه‌قلعه و سنگ‌های آتشفشانی مرتبط با آنها گزارش شده و تلاش شده است نحوه تشکیل بافت و ساخت‌های موجود در آنها بحث و به توزیع فازهای مختلف سیلیس در آنها پرداخته شود. در نهایت به ارتباط بین عناصر کمیاب موجود در آگات‌ها و رنگ آنها پرداخته شده و ژئوشیمی آگات‌های منطقه سه‌قلعه و سنگ‌های میزبان آنها با هم مقایسه شده است.

توف‌ها قدیمی‌ترین واحدهای آتشفشانی-رسوبی منطقه مورد بررسی هستند که میانگین اندازه قطعات آنها کمتر از 2 میلی‌متر و در حد خاکستر است. این توف‌ها دارای رنگ‌های سبز و قرمز بوده و بخش عمده‌ای از منطقه را به خود اختصاص داده و به علت دگرسانی شدید مورفولوژی پستی را به وجود آورده‌اند. توف‌ها شامل لیتیک‌توف و کریستال‌توف هستند و از کانی‌های پلاژیوکلاز، کوارتز، هورنبلند، کلسیت و غیره تشکیل شده‌اند (شکل 2-A).

بازالت‌های منطقه سه‌قلعه دارای مورفولوژی خشن هستند که نسبت به واحدهای مجاور فرسایش کمتری را متحمل شده‌اند و به صورت برجسته دیده می‌شوند (شکل 2-B). این سنگ‌ها دارای فنوکریست‌هایی از کانی‌های شکل‌دار تا نیمه‌شکل‌دار پلاژیوکلاز، الیوین و پیروکسن در خمیره‌ای از میکروولیت‌های پلاژیوکلاز هستند. بافت غالب بازالت‌ها پورفیری بوده و بافت غربالی، هیالومیکروولیتیک پورفیری، گلومروپورفیری، سرت، اینترگرانولار، بادامکی نیز در بعضی نمونه‌ها مشاهده می‌شوند. آندزیت‌ها جوان‌ترین واحدهای آتشفشانی منطقه بوده (Lotfi, 2012; Salim, 1995) و دارای فنوکریست‌هایی از کانی‌های اکسی‌هورنبلند، بیوتیت و پلاژیوکلاز هستند. بافت غالب آندزیت‌ها پورفیری است و بافت‌هایی غربالی، بادامکی و گلومروپورفیری نیز به صورت فرعی در آنها مشاهده می‌شود. بافت گلومروپورفیری حاصل تجمع درشت‌بلورهای پلاژیوکلاز و اکسی‌هورنبلند در زمینه ریز از پلاژیوکلاز است (شکل 2-C).

### روش مطالعه

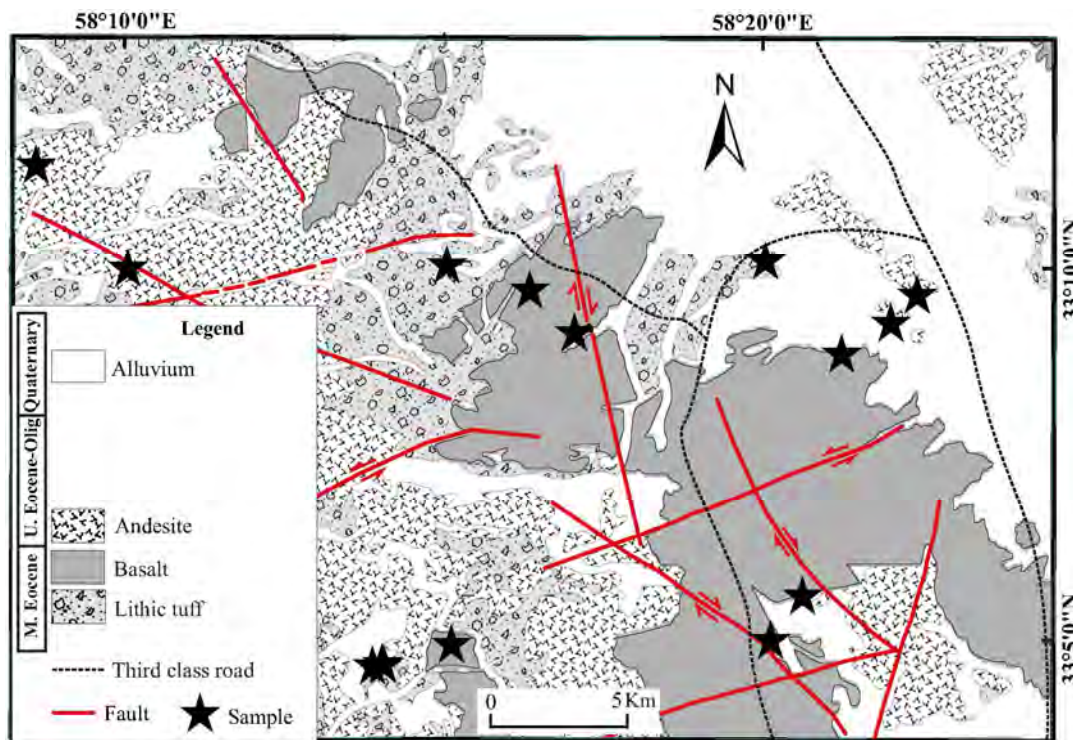
حدود 400 نمونه از آگات‌های منطقه سه‌قلعه به همراه سنگ میزبان آنها جمع‌آوری شد. از این تعداد، پنج نمونه آگات به رنگ‌های سفید (FA-113)، سیاه (FA-2-11)، سبز (FA-2-14)، زرد (FA-2-15) و قرمز (FA-2-17) به همراه چهار نمونه

### زمین‌شناسی منطقه

واحدهای میزبان آگات‌های منطقه سه‌قلعه شامل بازالت، آندزیت و سنگ‌های آذرآواری نظیر توف (بعضی بنتونیتی‌شده)، آگلومرا و برش به سن ائوسن میانی تا الیگوسن هستند (Salim, 2012; Goodarzi et al., 2014).

نمونه از آگات‌های منطقه سه‌قلعه برای تهیه مقطع نازک-صیقلی به کارگاه تهیه مقطع دانشگاه دامغان ارسال شدند. سپس دو نمونه از آنها انتخاب و برای انجام آزمایش پراش پرتو ایکس<sup>3</sup> به آزمایشگاه تجزیه ساختاری همان دانشگاه فرستاده شدند. آنالیزهای XRD توسط دستگاه D8-Advance Bruker Cu  $K\alpha_1$  ( $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ ) انجام شد.

از سنگ آتشفشانی میزان آنها برای بررسی‌های دقیق‌تر و بررسی‌های ژئوشیمیایی انتخاب شدند. نمونه‌های بیان‌شده برای تعیین میزان عناصر اصلی، کمیاب و کمیاب‌خاکی با روش‌های فلورسان پرتو ایکس<sup>1</sup> و طیف‌سنجی جرمی نشری پلاسمای جفت‌شده القایی<sup>2</sup> به آزمایشگاه زرآرما ارسال شدند. دقت آنالیزهای عناصر اصلی 0/05 wt.%، عناصر کمیاب 10 ppm و 0/1- و کمیاب‌خاکی 1-0/02 ppm است. همچنین تعداد 15



شکل 1. نقشه زمین‌شناسی ساده‌شده منطقه سه‌قلعه. این نقشه بر اساس عکس‌های هوایی، نمونه برداری‌های صورت‌گرفته و نقشه زمین‌شناسی 1:100000 سارنج (Lotfi, 1995) تهیه‌شده است. اختصارات عبارتند از: M. Eocene: ائوسن میانی، U. Eocene-Olig: ائوسن بالایی - الیگوسن

**Fig 1.** Simplified geological map of Seh Qaleh area. It is based on the satellite photos, collected samples and the geological map of Sarghanj 1:100 000 (Lotfi, 1995). Abbreviations are: M. Eocene: Middle Eocene, U. Eocene-Olig: Upper Eocene- Oligocene

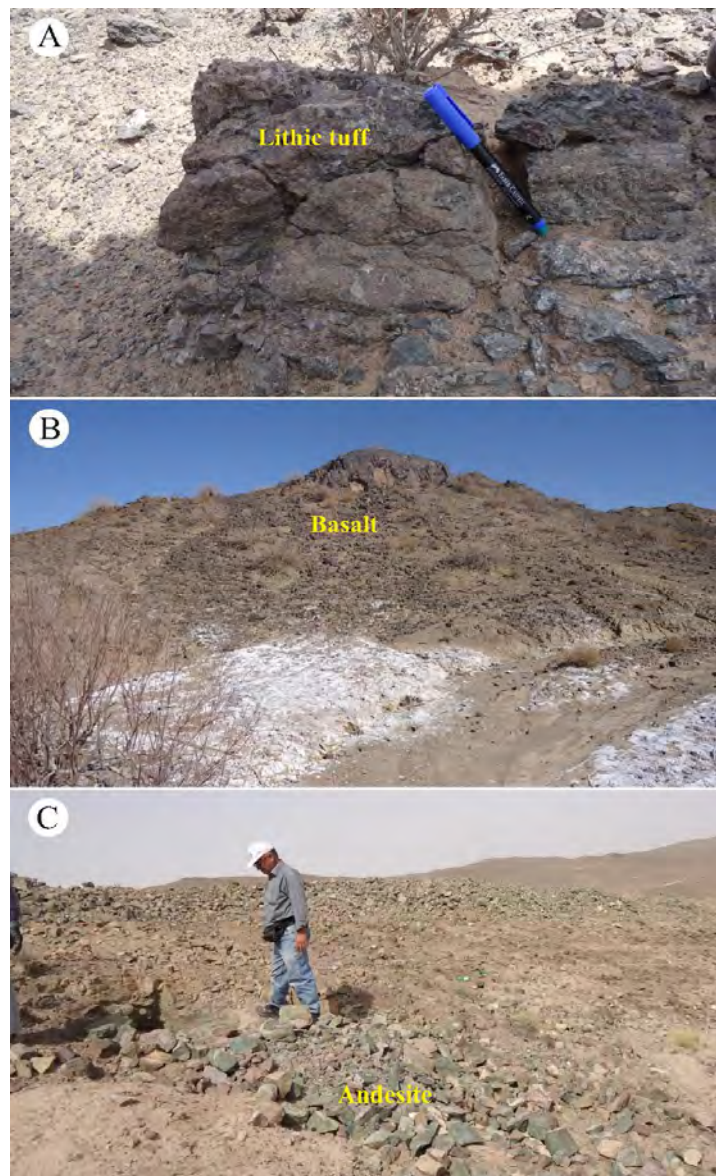
دانشگاه شاهرود به اسلب‌های کوچک برش داده شد. سپس اسلب و مقطع نازک-صیقلی تهیه‌شده به آزمایشگاه اندازه‌گیری

برای انجام بررسی‌های اسپکتروسکوپی رامان، دو نمونه مناسب از آگات‌های منطقه سه‌قلعه انتخاب و در کارگاه تهیه مقطع

1. XRF
2. ICP-MS
3. XRD

دارای طول موج 532 nm، گستره طیف‌سنجی 14000-100 و رزولوشن  $6 \text{ cm}^{-1}$  است. برای بررسی آگات‌ها از قطر لیزر 1 میکرومتر استفاده شد و اندازه‌گیری هزاران سیگنال در بخشی خاص، یک بررسی اجمالی درباره توزیع کمی موگانیت در آن بخش ارائه داد.

و آنالیز طیف رامان دانشگاه صنعتی شاهرود ارسال شدند. اسپکتروسکوپی رامان استفاده شده در این پژوهش، مدل uRaman-532-Ci و ساخت شرکت Avantes است که دارای یک میکروسکوپ کانفوکال برای آنالیز نقطه به نقطه میکروسکوپی و بررسی سطح نمونه است. لیزر این دستگاه



شکل 2. تصاویر صحرایی از سنگ‌های آذرآواری و آتشفشانی منطقه سه‌قلعه. A: نمایی از لیتیک‌توف‌ها، B: رخنمونی از سنگ‌های بازالتی و C: رخنمونی از سنگ‌های آندزیتی

**Fig. 2.** Field images of pyroclastic and volcanic rocks in the Seh Qaleh area. A: view of Lithic tuff, B: The outcrop of basalt rocks, and C: Outcrops of andesitic rocks

می‌رسد که باعث شده است تا تعدادی از آگات‌های منطقه سه‌قلعه به صورت اسفروئیدی رشد کنند که این نحوه رشد یکی از ویژگی‌های شاخص کانی‌های آمورف است. به عبارت دیگر، به نظر می‌رسد، فرایند تبلور در آگات‌های اسفروئیدی مورد بررسی از دیواره اتاق آگاتی با تشکیل کلسدونی اسفروئیدی شروع شده و به سمت مرکز حفره پیش‌روی کرده است (شکل 3-A, B, C و D). سازوکارهای مختلفی در ایجاد لایه‌بندی موجود در آگات‌های منطقه سه‌قلعه درگیر بوده‌اند. در تعدادی از آگات‌های اسفروئیدی لایه‌بندی بر اثر تغییر ترکیب شیمیایی به وجود آمده است (شکل 3-E و F). این در حالی است که در تعدادی دیگر بر اثر تغییر اندازه دانه سبب تشکیل لایه‌بندی شده است. علاوه بر این موارد، گاهی لایه‌بندی نیز بر اثر تغییرات ریز ساختاری به وجود آمده است. برای مثال در شکل 3-G و H، بافت اسفروئیدی از 9 لایه تشکیل شده است که 6 لایه‌های داخلی و آخرین لایه از ته‌نشست سیلیس به صورت کلسدونی ایجاد شده‌اند؛ در حالی که دو لایه 7 و 8 از کوارتزین تشکیل شده است. تشخیص بین لایه‌های کوارتزین و کلسدونی به این گونه است که بلورهای ریز کلسدونی، طولی‌شدگی منفی دارند؛ در حالی که کوارتزین‌ها دارای طولی‌شدگی مثبت هستند (شکل 3-G و H). حضور کوارتزین و کلسدونی در آگات‌ها مورد بررسی بیانگر تشکیل آنها از سیالات غنی از عناصر آلکالن، سولفات و منیزیم در محیطی تبخیری است (Keene, 1983; Dumańska-Słowik et al., 2018).

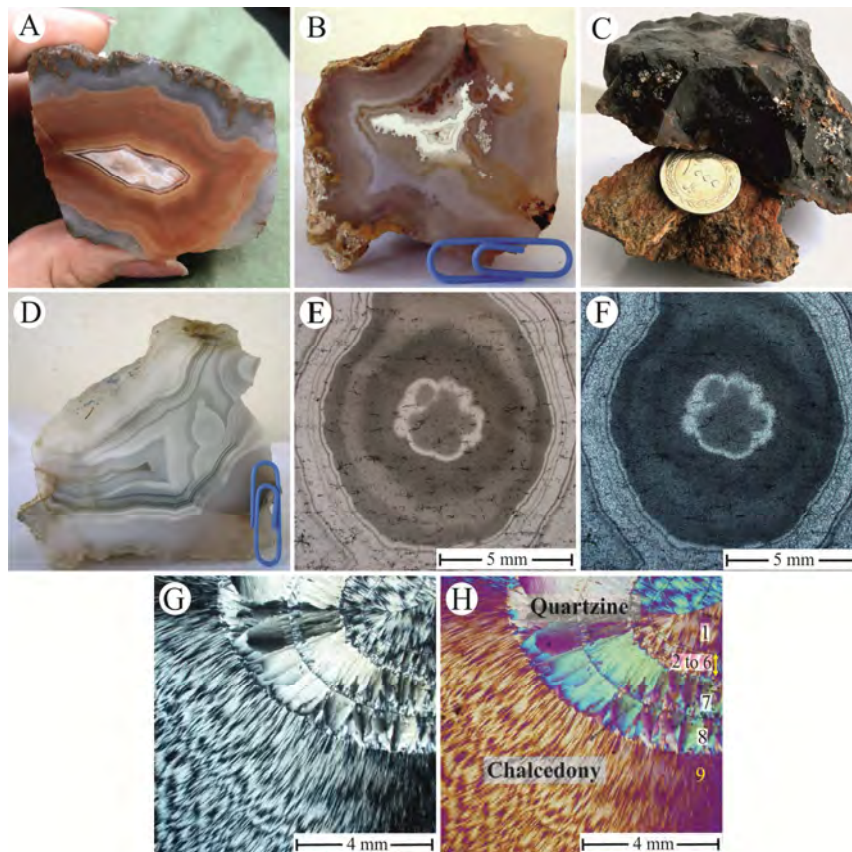
اگرچه در ابتدا سعی شد فازهای مختلف سیلیس برحسب مؤلفه‌های شبکه بلور توسط دستگاه XRD تفکیک شود؛ ولی به نظر می‌رسد که تخمین توزیع فازهای مختلف سیلیس توسط این روش غیرقابل انجام است. زیرا در بررسی‌های میکروسکوپی به وجود کلسدونی در نمونه‌ها پی‌برده شد؛ ولی نتایج XRD فقط حضور کوارتز  $\alpha$  را در نمونه‌ها به اثبات رساند (شکل 4-A). بنابراین در ادامه از روش رامان برای بررسی این تفاوت‌های ساختاری بهره گرفته شد.

### پتروگرافی و نحوه توزیع فازهای سیلیسی در آگات‌ها

آگات‌های منطقه سه‌قلعه دارای تنوع رنگی بوده و به رنگ‌های سفید، زرد، قرمز، سیاه، سبز و خاکستری قابل مشاهده هستند. این آگات‌ها دارای ساخت‌های زیبایی از قبیل رگه‌ای، بلوردانی (ژئود)، نواری، گل کلمی، لوله‌ای، خزه‌ای، شجر و بافت اسفروئیدی هستند (شکل 3-A, B, C و D).

ساخت بلوردانی موجود در آگات‌های منطقه سه‌قلعه اغلب شامل دو بخش حاشیه و میانی هستند. بخش حاشیه‌ای از نوع آگات (کلسدونی) است و بخش‌های میانی از کوارتز درشت‌بلور تشکیل شده است که به ترتیب نشان‌دهنده ته‌نشست پی در پی فاز سیلیکاتی به صورت سریع (کلسدونی) و آرام (کوارتز درشت‌بلور) از محلول گرمابی هستند (شکل 3-A و B) (Hajalilou and Vusuq, 2010). ساخت گل کلمی و لوله‌ای که به صورت محدود در تعدادی از آگات‌های منطقه سه‌قلعه مشاهده می‌شود، احتمالاً متأثر از شکل فضا‌های خالی بوده که به وسیله محلول‌های غلیظ سیلیسی پر شده‌اند. ساخت نواری موجود در آگات‌های منطقه سه‌قلعه احتمالاً از سرد شدن سریع ژل‌های سیلیسی در دیواره حفره‌ها و سرد شدن آرام آنها در بخش‌های داخلی‌تر حفره به وجود آمده است (شکل 3-D) (Hajalilou et al., 2011).

بررسی‌های میکروسکوپ پلاریزان و اسپکتروسکوپی رامان نشان داد که در بیشتر آگات‌های منطقه سه‌قلعه بیش از یک پلی‌مورف سیلیس حضور دارد. این بررسی‌ها اطلاعات خوبی را درباره توزیع پلی‌مورف‌های مختلف  $\text{SiO}_2$  و تنوع ساختاری آنها در نمونه‌های مورد بررسی آشکار کرد. بررسی آگات‌های منطقه سه‌قلعه توسط میکروسکوپ پلاریزان ما را قادر ساخت بین فیبرهای کلسدونی و کوارتزین و میکروکوارتز تمایز حاصل شود. در آگات‌های سه‌قلعه بافت‌های اسفروئیدی غالب است. بافت اسفروئیدی موجود در این آگات‌ها به علت تغییرات شرایط فیزیکی-شیمیایی یا واکنش سیلیس‌های کلئیدی (دارای بار منفی) با یون‌های هیدروکسیدهای آهن و آلومینیم (دارای بار مثبت) ایجاد شده است (Götze, 2011). چنین فرایندهایی به نظر



شکل 3. تصاویری از آگات‌های منطقه سه‌قلعه در رنگ‌های مختلف. A: آگات قرمز، B: آگات زرد به همراه آگات سفید در مرکز، C: آگات سیاه، D: آگات سفید با لایه‌های فراوان، E و F: تغییر ترکیب شیمیایی در لایه‌های آگات‌های اسفروئیدی منطقه مورد بررسی که به ترتیب در PPL و XPL نشان داده شده است، G و H: توالی از کلسدونی و کوارتزین فیبری در یک آگات سفید در منطقه سه قلعه به ترتیب در نور XPL و نور XPL به همراه تیغه ژئیس. اغلب ویژگی‌های نوری کلسدونی و کوارتزین مشابه است (برای مثال هر دو در نور PPL بی‌رنگ و دارای برجستگی ضعیف بوده و دارای بیرفرنژانس خاکستری در نور XPL هستند) و فقط طول‌شدگی آنها متفاوت است. بدین‌گونه که کلسدونی‌ها دارای طول‌شدگی منفی بوده و کوارتزین طول‌شدگی مثبت دارد؛ لذا در تهیه شکل H از تیغه ژئیس استفاده شد که در این تصویر کلسدونی‌ها با طول‌شدگی منفی پس از ورود تیغه ژئیس بیرفرنژانس زرد نشان می‌دهند (لایه‌های 1 تا 6 و 9 روی قسمت H)؛ درحالی‌که فیبرهای کوارتزین که دارای طول‌شدگی مثبت هستند، بیرفرنژانس آبی از خود به‌نمایش می‌گذارند (شماره‌های 7 و 8).

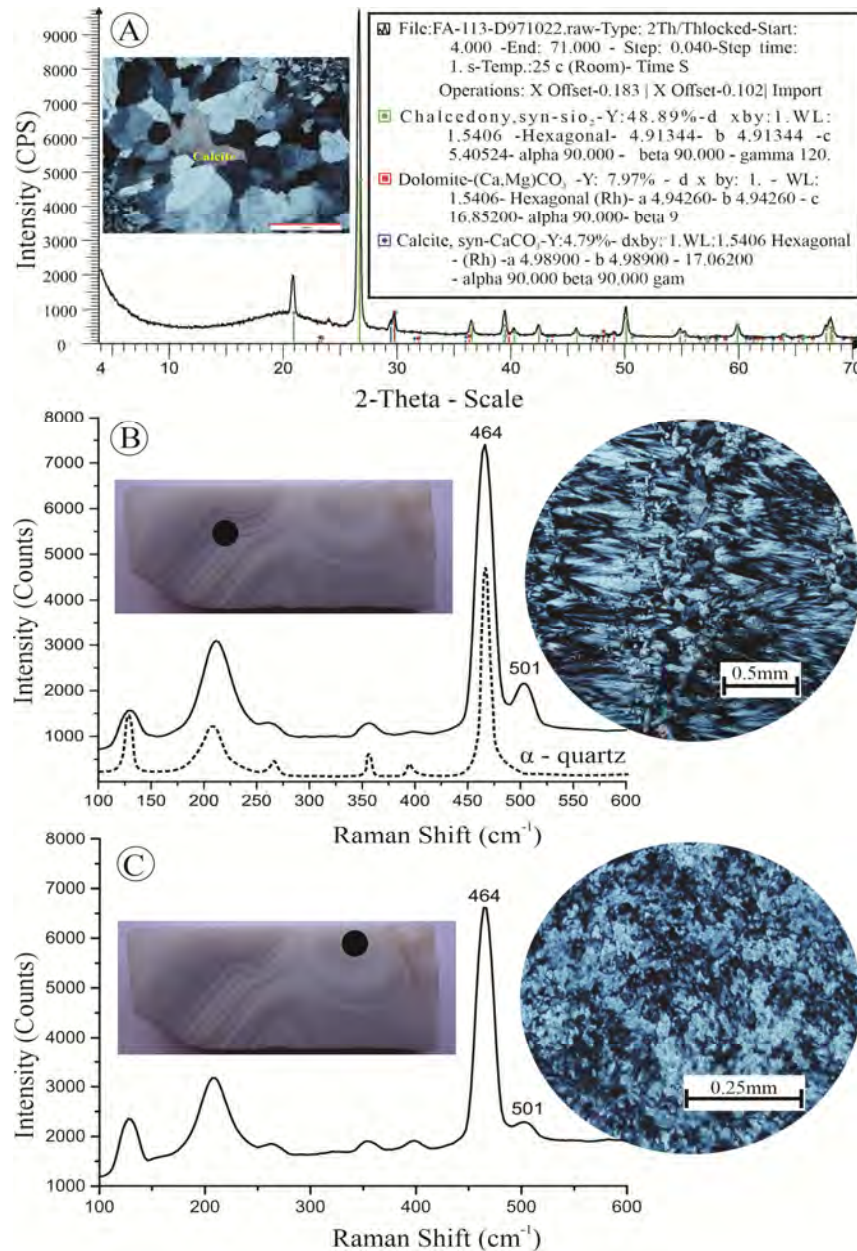
**Fig. 3.** The pictures of Seh Qaleh agates with different colors. A: Red agate, B: Yellow agate with white agate in the Center, C: Black agate, D: White agate, E and F: Changes in chemical composition in spheroid agate layers of the Seh Qaleh area in in PPL and XPL, respectively, G and H: A sequence of fibrous chalcedony and quartzine in a white agate from Seh Qaleh area in polarized light and polarized light with additional  $\eta\gamma/\lambda$  compensator, respectively. Chalcedony and quartzine have often similar optical properties (for example both are colorless and have weak relief in PPL and gray birefringence in XPL) and just are different in elongations, in which chalcedony shows negative elongation, while quartzine presents positive elongation. Thus,  $\lambda$  compensator was used during taking Fig. H. Here, chalcedony that has negative elongation represents yellow birefringence (layers 1 to 6 and 9 on Fig. H), while quartzine with positive elongation shows blue birefringence (layers 7 and 8).

می‌توان به حضور آن در آگات پی‌برد. بررسی‌های اسپکتروسکوپی رامان نشان‌داد که موگانیت و کوارتز بر اساس

موگانیت یکی از فازهای سیلیسی است که به‌خاطر ویژگی‌های نوری و هم‌رشدی ظریف آن با کلسدونی و کوارتز، به دشواری

سه‌قلعه، وجود این کانی‌ها را در بخش‌هایی از آنها و حتی لایه‌های کلسدونی به اثبات رساند (شکل B-4 و C).

ویژگی‌های طیفی متفاوت قابل تشخیص هستند (Kingma and Hemley, 1994). کاربرد این روش برای آگات‌های منطقه



شکل 4. A: آنالیز XRD که به حضور کوارتز  $\alpha$  و کلسیت در آگات‌های منطقه سه‌قلعه اشاره دارد، B و C: نتایج اسپکتروسکوپی رامان است که نشان‌دهنده حضور فازهای موغانیت (با پیک  $501 \text{ cm}^{-1}$ ) و کوارتزین (با پیک  $464 \text{ cm}^{-1}$ ) در نمونه‌هاست. مقدار موغانیت در آگات‌های فیبری (B) بیشتر از ندول‌های آگاتی سفید رنگ (C) است.

**Fig. 4.** A: XRD analysis presents quartz  $\alpha$  and calcite in the Seh Qaleh agates, B and C: The results of the Raman spectroscopy that indicate moganite (with  $501 \text{ cm}^{-1}$ ) and quartzine ( $464 \text{ cm}^{-1}$ ) in the agates of the study samples. The moganite abundance in fibrous agates (B) are more than white agate nodule (C).

یا به صورت ادخال سیال یا ادخال‌هایی از کانی‌های دیگر در ساختمان کوارتز وارد شوند (Götze et al., 2015). جانشینی ساختاری این عناصر محدود است؛ چون تعداد کمی از یون‌ها (از قبیل  $Al^{3+}$ ،  $Ca^{3+}$ ،  $Fe^{3+}$ ،  $Ge^{4+}$ ،  $Ti^{4+}$  و  $P^{5+}$ ) دارای شعاع و ظرفیت یونی مشابه  $Si^{4+}$  هستند. نتایج آنالیزهای ژئوشیمیایی آگات‌های منطقه سه‌قلعه نشان می‌دهد که این آگات‌ها غنی‌شدگی کمی از عناصر Na، Ca، Al و به مقدار کمتر از Mg و Fe نشان می‌دهند. این موضوع بیانگر تشکیل این آگات‌ها بر اثر هوازدگی سنگ‌های آتشفشانی میزبان‌شان است (جدول 1) (Götze et al., 2015). مقدار آهن و به پیروی آن منیزیم موجود در آگات‌های سبز بیشتر از بقیه نمونه‌هاست که این امر به دلیل تشابه ویژگی‌های شیمیایی آنهاست.

مقادیر عناصر کمیاب و عناصر خاکی کمیاب این آگات‌ها و سنگ میزبان آنها نسبت به مقادیر کندریت و گوشته اولیه بهنجار شده‌اند تا اطلاعات بیشتر درباره ژئوشیمی آگات‌ها و سیال‌های تشکیل‌دهنده آنها به دست آید. آنالیزهای انجام‌شده بر روی آگات‌های منطقه سه‌قلعه، روندهای جالبی را در ارتباط با رفتار عناصر کمیاب نشان می‌دهد و کم‌وبیش در تمامی نمونه‌های مورد بررسی یکسان هستند. شباهت‌ها در شکل و شیب الگوهای عناصر خاکی کمیاب آگات‌ها و سنگ آتشفشانی میزبان آنها این نتیجه را به دست می‌دهد که این عناصر توسط سیالات در حال گردش از سنگ میزبان آتشفشانی شسته شده و در رگه‌های آگاتی موجود در این سنگ‌ها ته‌نشست شده‌اند. در نمودار نرمالیزه شده نسبت به کندریت، آگات‌های منطقه سه‌قلعه در پایین سنگ‌های میزبان‌شان واقع می‌شوند که دلیل این امر ضریب جدایش کمتر آگات‌ها برای عناصر استفاده شده در ترسیم این نمودار نسبت به مجموعه کانی‌های موجود در سنگ میزبان آنهاست (از قبیل پیروکسن، پلاژیوکلاز و غیره) (Rollinson, 2014). اگرچه در اینجا برای آنالیز عناصر کمیاب از روش ICP-MS استفاده شد که نسبت به سایر

بررسی توزیع موگانیت در آگات‌های منطقه سه‌قلعه نشان داد که کلسدونی فیبری که به رنگ خاکستری و شفاف مشاهده می‌شوند، دارای مقدار موگانیت بیشتری نسبت کلسدونی‌های نودولی سفید کدر هستند که در مرکز ژئودهای آگاتی دیده می‌شوند (شکل B-4 و C). این نتایج مشابه پژوهش دامانسکا-سلویک و همکاران (Dumańska-Słowik et al., 2018) است که برای آگات‌های منطقه پوزکی گونه<sup>1</sup> در لهستان به دست آمده است. وجود موگانیت در این آگات‌ها بیانگر تشکیل آنها در محیط‌های تبخیری و غنی از آلکالن و سولفات است (Heaney and Post, 1992). حضور و توزیع فضایی مقدار موگانیت در آگات‌ها نه تنها نتیجه‌ای از فرایندهای تبلور اولیه نظیر دما و شرایط شیمیایی است؛ بلکه می‌تواند متأثر از فرایندهای ثانویه نظیر سن و دگرگونی باشد (Götze, 2011). با توجه به اینکه دو آنالیز انجام‌شده در این پژوهش از لایه‌های مختلف یک نمونه صورت گرفته است؛ لذا تفاوت در مقدار موگانیت احتمالاً نتیجه تغییر در فرایندهای اولیه نظیر دما و شرایط شیمیایی بوده است.

یکی دیگر از کانی‌های همراه با سیلیس در آگات‌های منطقه سه‌قلعه، بلورهای کلسیت هستند که در زیر میکروسکوپ و همچنین در آنالیز XRD مورد شناسایی قرار گرفت (شکل 4-A). به نظر می‌رسد که سیال حاوی بیکربنات ( $CO_2^{2-}$ ) و یون کلسیم آزاد شده از تجزیه سنگ‌های آندزیتی و بازالتی مسیر به تشکیل کلسیت به صورت فاز تأخیری بعد از سیلیس منجر شده است (شکل 4-A). چنان‌که در این شکل مشاهده می‌شود، بلورهای کلسیت فضای خالی بین کوارتز یا کلسدونی در بخش مرکزی ژئودها را پر کرده است که بیانگر مراحل پیشرفته تشکیل آگات است (Dumańska-Słowik et al., 2018).

### ژئوشیمی آگات‌ها و سنگ‌های میزبان

عناصر اصلی و کمیاب می‌توانند جانشین Si داخل کوارتز شده



uranyl وارد اسید سیلیس مونومر شده و به صورت کمپلکس  $\text{UO}_2\text{SiO}(\text{OH})_3^+$  حمل و نقل می‌شود. علاوه بر آن، حضور کانی کلسیت به همراه پلی‌مورف‌های سیلیس در آگات‌های منطقه سه‌قلعه به همراه غلظت برخی از عناصر (مانند U، Ca، Na) در آگات نشان می‌دهد، ترکیبات کلر احتمالاً نقشی مهم در دگرسانی سنگ‌های آتشفشانی منطقه مورد بررسی و تحرک، حمل و انتقال  $\text{SiO}_2$  و دیگر ترکیبات شیمیایی داشته است (Götze et al., 2012). وجود ترکیبات فرار مانند Cl، HCl، ClO و  $\text{ClONO}_2$  که حمل و نقل عناصر را تسهیل می‌کنند (Schmincke, 2004)، ممکن است توضیح دیگری برای تشکیل آگات‌های منطقه سه‌قلعه ارائه دهند؛ زیرا حمل و نقل Si و U در این فازهای گاز بسیار کارآمد است. سپس فرایندهای ته‌نشینی باعث ایجاد پیوند بین مولکول‌های اسید سیلیکاتیک مونومر شده و به شکل گیری اسید سیلیکاتیک پلیمری منجر شد. در این حین اورانیوم با هر غلظتی می‌تواند از محلول به‌خاطر وجود منطقه جذب بالا در ترکیبات سیلیس طبیعی ( $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$  برای کوارتز تا  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  برای اپال) (Götze et al., 2015) جذب شود و غلظت آن در آگات‌ها بالا رود. در همه آگات‌های منطقه تهی‌شدگی از عناصر Ba، K، Ce، Sr، Ti و Yb دیده می‌شود. تهی‌شدگی زیاد آگات‌های مورد بررسی از Sr به‌علت آن است که مقادیر اندازه‌گیری شده استرانسیم در نمونه‌ها پایین‌تر از حد تشخیص دستگاه بوده است (B-5).

در نمودارهای بهنجار شده نسبت به گوشته اولیه، سنگ‌های آتشفشانی منطقه از عناصر نادر خاکی سبک (نظیر Cs و La) و لیتوفیل بزرگ یون (نظیر K) غنی‌شدگی و از عناصر نادر سنگین (نظیر Y) و عناصر با شدت میدان بالا (از قبیل Ti) تهی‌شدگی نشان می‌دهند که شاخص ماگماهای کالک‌آلکان تشکیل شده در مناطق فرورانش است (Wilson, 2007). بی‌هنجاری مثبت

روش‌های معمول آنالیز (از قبیل تجزیه فعال‌سازی نوترونی<sup>1</sup> و طیف‌نور سنجی جذب اتمی<sup>2</sup>) دارای حد آشکارسازی پایین‌تر و دقت بالاتر است؛ ولی ضریب جدایش پایین آگات‌ها برای برخی عناصر باعث شده، مقادیر Pr، Gd و Yb در نمونه‌های مورد بررسی برابر یا کمتر از حد آشکارسازی دستگاه باشد که در نمودار با نقطه چین نشان داده شده‌اند (شکل A-5). در این شکل مقادیر عناصر کمیاب آگات‌های سیاه تقریباً برابر سنگ‌های آتشفشانی موجود در منطقه است. با توجه به اینکه این نمونه دارای ناخالصی‌های کوچک میکروسکوپی بود؛ لذا علت این امر احتمالاً به خاطر آن ناخالصی‌هاست. سنگ‌های آتشفشانی منطقه سه‌قلعه در نمودار عناصر خاکی کمیاب بهنجار شده نسبت به کندریت، یک شیب منفی آرامی را از La تا Lu نشان می‌دهد و دارای غنی‌شدگی از LREE هستند (شکل A-5). در بررسی الگوی تغییرات عناصر کمیاب بهنجار شده نسبت به گوشته اولیه (شکل B-5)، عنصر U بیشترین آنومالی را در آگات‌های قرمز منطقه سه‌قلعه دارد. غلظت بالای U مشاهده شده در آگات‌ها (به‌خصوص آگات‌های قرمز) منطقه سه‌قلعه شگفت‌انگیز است و نشان می‌دهد فرایندهای خاصی مسئول تحرک، حمل و انباشت آنها بوده‌اند. نتیجه این امر سبب افزایش غلظت U در آگات‌های مورد بررسی، بیش از سنگ‌های آتشفشانی میزبان آنها شده است (جدول 1) (شکل B-5).

تحرک U در طی دگرسانی سنگ‌های آتشفشانی توسط زینسکی (Zielinski, 1979) مورد بررسی قرار گرفت که انباشت هم‌زمان و توأم Si و U را مشاهده کرد. بر اساس این فرض که حمل و نقل ترکیبات شیمیایی اغلب توسط فرایندهای انتشار در مایعات آبی تحقق می‌یابد (به‌عنوان مثال Si به‌عنوان اسید سیلیس مونومر  $(\text{Si}(\text{OH})_4)^3$ ، پورتر و وبر (Porter and Weber, 1971) استنباط کرده‌اند که عنصر U به‌صورت یون

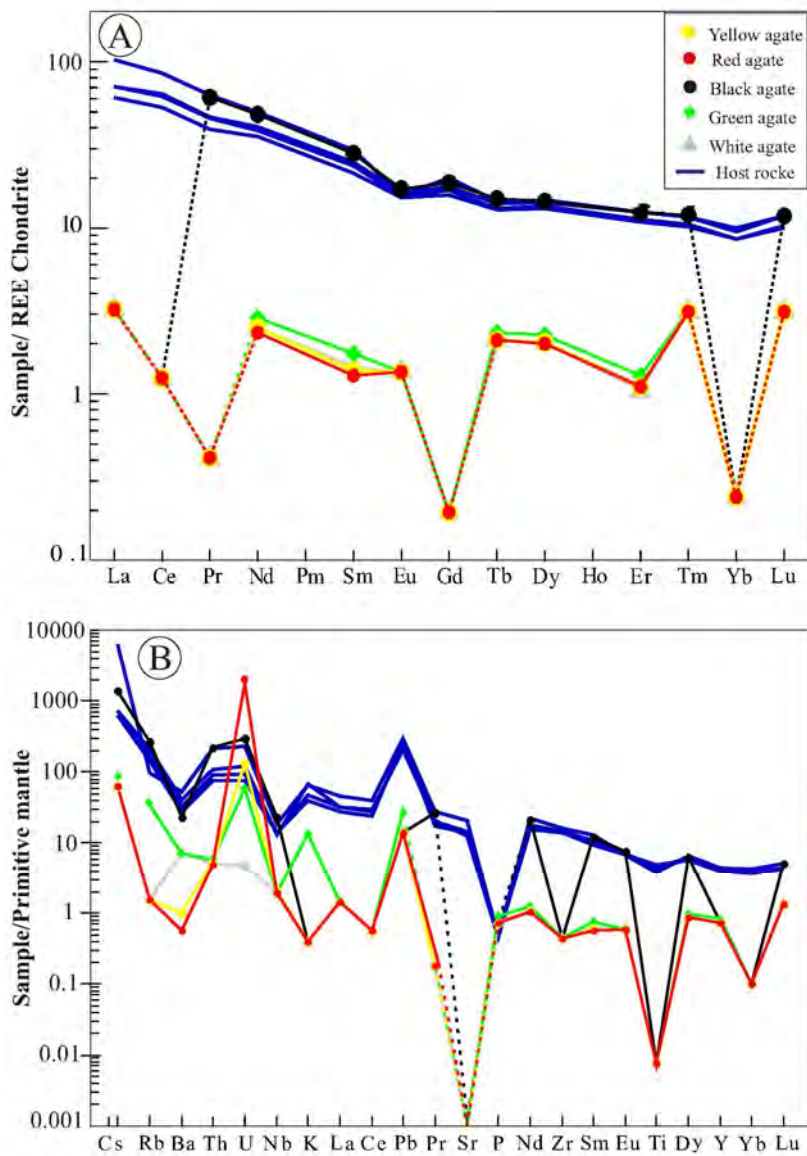
1. Neutron Activation Analysis (NAA)  
2. Atomic absorption spectroscopy (AAS)  
3. Monomeric silicic acid

Pb در این سنگ‌های آتشفشانی بیانگر تشکیل این سنگ‌ها از گوشته متاسوماتیسم شده و آرایش با پوشته قاره‌ای است (Rollinson, 2014). همچنین تهی‌شدگی در Nb در این نمودارها نیز تشکیل ماگما سنگ‌های میزبان مورد بررسی را در پهنه‌های فرورانش تأیید می‌کند (Wilson, 2007).

جدول 1. نتایج تجزیه ژئوشیمیایی پنج نمونه از آگات‌های منطقه سه‌قلعه و چهار 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 five samples of Seh Qaleh agates and four samples of their host rocks. The major elements are reported in terms of weight percent (wt.%) and the trace elements in ppm.

Sample number	FA-107	FA-2-12	FA-113	FA-117	FA-2-11	FA-113	FA-2-14	FA-2-15	FA-2-17
<b>Rock types</b>	<b>Trachy Andesite</b>	<b>Alkali Basalt</b>	<b>Andesite</b>	<b>Andesite</b>	<b>Black agate</b>	<b>White agate</b>	<b>Green agate</b>	<b>Yellow agate</b>	<b>Red agate</b>
SiO <sub>2</sub>	59.31	57.01	58.95	57.78	98.68	98.9	95.78	98.33	98.73
TiO <sub>2</sub>	0.82	1.05	0.98	0.95	0.01	0.01	0.01	0.32	0.01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.3	16.88	16.66	16.7	0.01	0.07	0.34	0.07	0.01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.47	5.91	6.04	6.18	0.01	0.01	1.07	0.01	0.11
MnO	0.11	0.12	0.12	0.12	0.08	0.01	0.01	0.01	0.01
MgO	2.58	4.5	3.6	4.17	0.01	0.01	0.24	0.01	0.01
CaO	5.18	6.8	6.02	6.33	0.08	0.06	0.4	0.06	0.01
Na <sub>2</sub> O	4.58	4.34	4.18	3.85	0.1	0.11	0.14	0.11	0.15
K <sub>2</sub> O	1.94	1.19	1.43	2.03	0.01	0.01	0.49	0.01	0.01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.32	0.28	0.28	0.26	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
<b>Total</b>	<b>97.62</b>	<b>98.09</b>	<b>98.27</b>	<b>98.38</b>	<b>99.01</b>	<b>99.21</b>	<b>98.5</b>	<b>98.95</b>	<b>99.07</b>
Ba	367	196	236	285	163	52	50	7	4
Pb	21	19	15	17	0.75	0.75	2	0.75	0.75
Rb	61	92	108	130	169	0.75	22	0.75	0.75
Sr	443.7	296.1	261.4	310.3	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Zr	183	155	161	158	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75
Cr	34	120	78	77	2	8	3	8	5
Y	19.9	18.4	20.5	18.4	3.4	3.4	3.8	3.4	3.4
Cs	49.9	5	5.7	5.8	11.1	0.37	0.7	0.37	0.37
Ta	1.28	0.98	0.88	0.77	1.04	0.51	0.55	0.59	0.69
Nb	13.1	10.1	10.1	9.3	16.6	1.4	1.4	1.5	1.4
Hf	5.63	4.42	4.45	4.79	2.61	0.37	0.37	0.37	0.37
Sn	3.1	1.9	2	2.4	3.2	0.6	0.5	0.4	0.5
Th	18.32	6.55	7.82	9.11	18.8	0.44	0.51	0.45	0.42
U	4.9	1.6	2	2.5	6.3	0.1	1.24	2.8	38.3
V	92	99	101	101	17	17	30	16	18
<b>LREE</b>									
La	32	19	22	22	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
Ce	70	43	52	50	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
Pr	7.75	4.82	5.7	5.63	7.47	0.03	0.03	0.03	0.03
Nd	30.1	21.2	24.5	23.2	29	1.5	1.7	1.5	1.4
<b>MREE</b>									
Sm	5.81	4.2	4.83	4.59	5.45	0.28	0.34	0.27	0.25
Eu	1.16	1.13	1.21	1.14	1.26	0.07	0.07	0.07	0.07
Gd	5.22	4.06	4.62	4.36	4.83	0.03	0.03	0.03	0.03
Tb	0.69	0.61	0.67	0.62	0.71	0.1	0.11	0.1	0.07
Dy	4.79	4.22	4.57	4.39	4.69	0.65	0.72	0.65	0.64
<b>HREE</b>									
Er	2.61	2.28	2.61	2.37	2.61	0.22	0.27	0.23	0.23
Tm	0.38	0.33	0.38	0.34	0.39	0.07	0.07	0.07	0.07
Yb	2	1.8	2.1	1.8	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
Lu	0.38	0.32	0.38	0.33	0.38	0.07	0.07	0.07	0.07



شکل 5. A: نمودارهای عناصر کمیاب بهنجار شده نسبت به کندریت (Boynton, 1984) برای آگات‌های منطقه سه‌قلعه و سنگ‌های آتشفشانی میزبان‌شان که روندی مشابه را نشان می‌دهند و B: آگات‌های مورد بررسی دارای غنی‌شدگی زیادی از عنصر U نسبت به سنگ‌های آتشفشانی میزبان‌شان در نمودار بهنجار شده نسبت گوشته اولیه (Sun and McDonough, 1989) هستند.

**Fig. 5.** A: Chondrite normalized (Boynton, 1984) rare earth element distribution patterns of Seh Qaleh agates and their volcanic host rocks, which present parallel trends, and B: Studied agates have very much U in compare with their volcanic host rocks on primitive mantle normalized diagram (Sun and McDonough, 1989).

آگات‌ها دارای رنگ‌های مختلفی نظیر سفید، سبز، زرد، سیاه، قرمز و خاکستری هستند و بافت و ساخت‌های متنوعی از قبیل اسفروئیدی، نواری و غیره را به‌نمایش می‌گذارند. بررسی‌های

### نتیجه‌گیری

آگات‌های منطقه سه‌قلعه در 120 کیلومتری شمال غرب بیرجند، در پهنه ساختاری-رسوبی ایران مرکزی واقع شده است و اساساً سنگ‌های میزبان آنها از نوع بازالت، آندزیت و توف است. این

شدن توأم عناصر Si و U ناشی از دگرسانی سنگ‌های میزبان و به دنبال آن تبدیل U به یون uranyl و تشکیل پیوند با سطح تتراندراهای سیلیس است. همچنین در این نمودارها همه آگات‌های مورد بررسی تهی‌شدگی از عناصر Sr، Ce، K، Ba، Ti و Yb نشان می‌دهند.

### قدردانی

این پژوهش با حمایت مالی معاونت محترم پژوهشی دانشگاه صنعتی شاهرود و در ارتباط با طرح پژوهشی شماره 22156 مورخ 96/10/06 انجام شده است. لذا بدین وسیله از همکاری ارزنده آن معاونت قدردانی می‌شود.

میکروسکوپی و همچنین اسپکتروسکوپی رامان نشان داد که این آگات‌ها از پلی‌مورف‌های مختلف سیلیس نظیر کلسدونی، موگانیت و کوآرتزین تشکیل شده‌اند.

آگات‌ها منطقه سه‌قلعه بیشتر از  $\text{SiO}_2$  (95/78 تا 98/9 درصد وزنی) و مقادیر جزئی  $\text{CaO}$ ،  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ،  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{Na}_2\text{O}$  تشکیل شده‌اند. عناصر کمیاب و کمیاب خاکی آگات‌ها و سنگ‌های میزبان آنها که نسبت به کندریت و گوشته اولیه بهنجار شده‌اند، بیانگر غنی‌شدگی آنها از عناصر نادر خاکی سبک و عناصر لیتوفیل بزرگ یون و تهی‌شدگی آنها از عناصر خاکی نادر سنگین و عناصر با شدت میدان بالاست و دارای شیب منفی ملایمی هستند. عنصر اورانیوم بیشترین آنومالی را در آگات‌های قرمز منطقه مورد بررسی نشان می‌دهد که دلیل این امر آزاد

### References

- Aghanabati, S.A., 2004. Iran Geology. Geological Survey of Iran, Tehran, 400 pp.
- 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.
- Dumańska-Słowik, M., Powolny, T., Sikorska-Jaworowska, M., Gawel, A., Kogut, L. and Poloński, K., 2018. Characteristics and origin of agates from Płóczki Górne (Lower Silesia, Poland): A combined microscopic, micro-Raman, and cathodoluminescence study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 192: 6–15.
- Goodarzi, M., Mohammadi, S.S. and Zarrinkoub, M.H., 2014. Petrography, geochemistry and tectonic setting of Salmabad Tertiary volcanic rocks, southeast of Sarbisheh, eastern Iran. *Journal of Economic Geology*, 6(2): 217–234. (in Persian with English abstract)
- 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., Gaft, M. and Möckel, R., 2015. Uranium and uranyl luminescence in agate/chalcedony. *Mineralogical Magazine*, 79(4): 985–995.
- Götze, J., Möckel, R., Kempe, U., Kapitonov, I. and Vennemann, T., 2009. Characteristics and origin of agates in sedimentary rocks from the Dryhead area, Montana, USA. *Mineralogical Magazine*, 73(4): 673–690.
- 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., Schrön, W., Möckel, R. and Heide, K., 2012. The role of fluids in the formation of agate. *Chemie der Erde*, 72(3): 283–286.
- 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.
- Hajalilou, B. and Vusuq, B., 2010. Gemological Potentials of East Azerbaijan Province, NW of Iran. 63<sup>rd</sup> Geological Kurultai of Turkey, Mineral Research & Exploration, Ankara, Turkey.
- Hajalilou, B., Vusuq, B. and Moazzen, M., 2011. Mineralogy, geochemistry, gemology and

- color variation in agates from the Mianeh area, NW Iran. *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy*, 19(3): 427–438. (in Persian with English abstract)
- Heaney, P.J. and Post, J.E., 1992. The widespread distribution of a novel silica polymorph in microcrystalline quartz varieties. *Science*, 255(5043): 441–443.
- Keene, J.B., 1983. Chalcedonic quartz and occurrence of quartzine (length-slow chalcedony) in pelagic sediments. *Sedimentology*, 30(3): 449–454.
- Kingma, K.J. and Hemley, R.J., 1994. Raman spectroscopic study of microcrystalline silica. *American Mineralogist*, 79(3–4): 269–273.
- Lotfi, M., 1995. Geological map of Sarghanj, scale 1: 100 000. Geological survey of Iran.
- Malekian Dastjerdi, M., Mohammadi, S.S., Nakhaei, M. and Zarrinkoub, M.H., 2016. Geochemistry and tectonomagatic setting of Tertiary volcanic rocks of the Kangan area, northeast of Sarbisheh, southern Khorasan. *Journal of Economic Geology*, 8(2): 553–568. (in Persian with English abstract)
- 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.
- Moxon, T. and Rios, S., 2004. Moganite and water content as a function of age in agate: An XRD and thermogravimetric study. *European Journal of Mineralogy*, 16(2): 269–278.
- Porter, R.A. and Weber Jr, W.J., 1971. The interaction of silicic acid with iron (III) and uranyl ions in dilute aqueous solution. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 33(8): 2443–2449.
- Richter, S., Gotze, J., Niemeyer, H. and Mockel, R., 2015. Mineralogical investigations of agates from Cordonde Lila, Chile. *Andean Geology*, 42(3): 386–396.
- Rollinson, H., 2014. Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Routledge, United States of America, 352 pp.
- Salim, L., 2012. Petrology and geochemistry of volcanic and subvolcanic rocks in Cheshmeh Khuri (west of Birjand). M.Sc. Thesis, Birjand University, Birjand, Iran, 156 pp.
- Schmincke, H.U., 2004. *Volcanism*. Springer, Germany, 324 pp.
- Sun, S.S. and McDonough, W.F., 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. *Journal of the Geological Society*, 42(1): 313–345.
- Wilson, B.M., 2007. *Igneous petrogenesis a global tectonic approach*. Springer, Netherlands, 466 pp.
- 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 Raman spectroscopic studies of Seh Qaleh agates, NW Birjand (Central Iran)

Mehdi Rezaei-Kakhkhai\*, Hadiseh Aghaighojeh and Farajollah Fardoost

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

Submitted: Feb. 26, 2019

Accepted: July 13, 2019

**Keywords:** Uranium, Geochemistry, Raman spectroscopy, Agate, Seh Qaleh, South Khorasan, Central Iran

### Introduction

The Seh Qaleh agates, located at 120 km NW Birjand, are parts of Central Iranian (Lut block) (Aghanabati, 2004) with geographic coordinates of 58° 00' to 58° 30' longitudes and 33° 00' to 34° 00' latitudes. The host rocks of the agates are Eocene-Oligocene tuff, andesite and basalt. Silica mineralization in the area has occurred inside the volcanic units in the form of filling cavity and fractures. Here, the agates have very attractive textures such as concentric, flow and dogtooth textures that are accompanied with jasper, amethyst, opal, calcite and gypsum.

Although Seh Qaleh agates are attractive and delightful, with high economical values, there is no scientific research about them. Therefore, their petrography, geochemistry and Raman spectroscopic characteristics are reported in the present paper for the first time.

### Materials and methods

More than 400 samples of agates have been collected for this research study and five of these samples were in yellow, white, green, red and black colors. Moreover, four of these rocks were selected for major and trace elements analysis by XRF and ICP-MS. The samples were powdered in Tehran University by a tungsten carbide mill and analyzed in the Zarazma Company (Mashhad). XRD analyses and Raman spectroscopic studies on the agate of the Seh Qaleh area were done in Damghan and Shahrood University of Technology, respectively.

### Petrography and Raman spectroscopy

The combination of different analytical techniques such as polarizing microscope, XRD and Raman spectroscopy provided information about the distribution of silica phases in the Seh Qaleh agates. Polarizing microscopy was used here to distinguish between the chalcedony and quartzine fibrous varieties. Moganite has similar optical properties with chalcedony, whose presence in agate is difficult to reveal. Thus, Raman studies were used to investigate these structural disparities. Raman spectroscopic studies showed that moganite and chalcedony can be distinguished based on their different spectral characteristics (Fig. 4, B, C). The use of a focused laser beam (diameter 1  $\mu\text{m}$ ) enabled us to analyze the variations in phase composition in the  $\mu\text{m}$ -range.

The measurement of Seh Qaleh agates by Raman spectroscopy provided an overview of the quantitative distribution of moganite in the studied samples, in which the fibrous chalcedonies contain more moganite in comparison with nodule chalcedonies (Fig. 4, B, C). The presence and spatial distribution of different silica phases in the Seh Qaleh agates is a result of the primary crystallization processes such as temperature and chemistry conditions (Götze, 2011). Moreover, the presence of moganite and calcite in the Seh Qaleh, confirmed by petrography and XRD studies suggest that the agates had formed in an arid, alkaline

\*Corresponding author Email: rezaei@shahroodut.ac.ir

DOI: <https://doi.org/10.22067/econg.v12i3.79434>

environment.

### Geochemistry of the agates

Major and trace elements can be incorporated into the agates by substitution of Si by Al, Fe, Na, and Ca and as inclusions or fluid inclusions. The substitution of these elements are limited due to the small number of ions that have similar ionic radii and valence and can substitute for  $\text{Si}^{4+}$  in the crystal structure. The Seh Qaleh agates have 95.78 to 98.9 wt.%  $\text{SiO}_2$  with minor amounts of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0.01-0.34 wt.%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0.01-1.07 wt.%),  $\text{Na}_2\text{O}$  (0.11-0.15 wt.%), and  $\text{CaO}$  (0.01-0.4 wt.%), supplied from alteration of the volcanic host rocks.

The high concentrations of U in some of the agates of the study area (especially ~ 38 ppm in the red one) are surprising and propose the operation of specific processes for mobilization, transport and deposition. These processes caused concentrations of U in quartz and chalcedony that can exceed the concentration of U in the Seh - Qaleh volcanic rocks (Table 1).

Zielinski (1979) observed a parallel accumulation of Si and U and investigated the mobility of U during the alteration of volcanic rocks. Based on the theory that the transport of chemical compounds is mainly realized by diffusion processes in aqueous fluids (e.g. Si as monomeric silicic acid  $\text{Si}(\text{OH})_4$ ), Porter and Weber (1971) inferred for the uranyl ion a complex with monomeric silica  $\text{UO}_2\text{SiO}(\text{OH})^{3+}$ . In addition, the presence of calcite, as associated mineral with silica polymorphs and the concentration of Na, K and Ca elements in agates, indicate that volatile

chloride compounds might play a role in the alteration of volcanic rocks as well as the mobilization and transport of  $\text{SiO}_2$  and other chemical compounds (Götze et al. 2012).

### Acknowledgements

Thanks to the Shahrood University of Technology for supporting this project under grants provided by the research council.

### References

- Aghanabati, S.A., 2004. Iran Geology. Geological Survey of Iran, Tehran, 400 pp.
- 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., Schrön, W., Möckel, R. and Heide, K., 2012. The role of fluids in the formation of agate. *Chemie der Erde*, 72(3): 283–286.
- Porter, R.A. and Weber Jr, W.J., 1971. The interaction of silicic acid with iron (III) and uranyl ions in dilute aqueous solution. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 33(8): 2443-2449.
- Porter, R.A. and Weber Jr, W.J., 1971. The interaction of silicic acid with iron (III) and uranyl ions in dilute aqueous solution. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 33(8): 2443–2449.
- 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.