

بررسی رفتار ژئوشیمیایی عناصر نادر خاکی (REE) در زون های دگرسانی گرمايي منطقه اوچ پلنگ (شمال شرق کاشمر، ایران مرکزی)

داریوش اسماعیلی، سیده زهرا افشونی، محمد رضا رازقی

دانشکده زمین شناسی، پردیس علوم، دانشگاه تهران

*مستول مکاتبات - آدرس الکترونیکی: esmaili@khayam.ut.ac.ir

(دریافت: ۸۸/۵/۱۹؛ پذیرش: ۸۹/۳/۲۲)

چکیده

منطقه اوچ پلنگ در شمال شرق شهرستان کاشمر و در زون ایران مرکزی قرار دارد. در محدوده اوچ پلنگ، سه زون دگرسانی پروپیلیتی، کوارتز-فیلیک (سرسیتی) و آرژیلیک-سیلیسی قابل شناسایی است. زون پروپیلیتی به دو زیر زون کربناتی-کلریتی و کلریتی-اپیدوتی قابل تقسیم است. در زیر زون کربناتی-کلریتی به طور کلی REEs تهی شدگی نشان می دهند که از میان آنها LREEs تهی شدگی بیشتری نسبت به HREEs دارند. همچنین فاکتورهای تفریق $(La/Yb)_n$ ، $(La/Sm)_n$ و $(Gd/Yb)_n$ در این زیر زون (که به ترتیب برابر است با ۳/۷۶، ۱/۷ و ۱/۶) از مقادیر مشابه سنگ های دگرسان نشده معادل خود کمتر بوده و نشان دهنده تفریق ضعیف REEs در طی دگرسانی است، ولی در زیر زون کلریتی-اپیدوتی تغییرات در خور توجهی در طی دگرسانی حاصل نشده است. دگرسانی فیلیک با مجموعه کانی شناسی کوارتز، سرسیت و پیریت شناخته شده و معمولاً حاوی کمی کلریت، ایلیت و روتیل نیز می باشد. در این زون REEs به جزء Eu مقداری غنی شدگی نشان می دهند. نسبت Eu/Eu^* در این زون در مقایسه با میانگین سنگ های دگرسان نشده معادل خود تهی شدگی نشان می دهند. دگرسانی سیلیسی-آرژیلیک با مجموعه کانی شناسی کوارتز و کانی های رسی همراه با مقداری سرسیت و کانی های کدر شناخته می شود. LREEs در این زون تقریباً غنی شدگی ولی HREEs رفتار متفاوتی از خود نشان می دهند. رفتار REEs بوسیله pH، فراوانی کمپلکس های مانند SO_4^{2-} و حضور کانی های رسی که می توانند میزان REEs باشند، کنترل می شود. در این زون Eu تهی شدگی نشان میدهد ولی Ce تغییر خاصی نشان نمی دهد. بعلاوه فاکتورهای تفریق $(La/Sm)_n$ ، $(La/Yb)_n$ و $(Gd/Yb)_n$ در این زون، مشابه سنگ میزبان معادل خود بوده و نشان می دهد که REEs در طی دگرسانی تفریقی حاصل ننموده اند.

واژه های کلیدی: اوچ پلنگ، دگرسانی گرمایی، عناصر نادر خاکی، ژئوشیمی

مقدمه

1997) و سنگ های دگرسان شده در نهشته های اپی ترمال و مس پورفیری (Alderton et al. 1980؛ Taylor & Fryer 1980؛ Hopf 1993؛ Arribas et al. 1995) نشان داد که این عناصر در بعضی شرایط مانند pH پائین، نسبت آب به سنگ بالا و فراوانی کمپلکس های یونی F^- ، CO_3^{2-} ، SO_4^{2-} ، PO_4^{3-} ، Cl^- به صورت متحرک رفتار می نمایند. معمولاً REEs در شرایط اسیدی بیشتر با SO_4^{2-} و Cl^- تشکیل کمپلکس داده و متحرک می شوند (Wood 1990؛ Haas 1995). از طرفی این عناصر ممکن است در شرایط PH پائین از کانی های اولیه آزاد شده و در شرایط قلیایی به صورت هیدرواکسید، کربنات و یا به صورت جذب سطحی کانی های رسی ته نشین شوند. تفریق LREEs از HREEs به کانی شناسی سنگ دگرسان نشده اولیه بستگی دارد. اکثر REEs دارای ظرفیت 3^+ هستند و با افزایش عدد اتمی، شعاع یونی آنها کاهش می یابد ولی Ce، Eu رفتار ژئوشیمی متفاوتی با بقیه REEs

عناصر نادر خاکی (REEs) دارای یون های پایدار 3^+ با اندازه های مشابه بوده و خصوصیات فیزیکوشیمیایی مشابهی دارند. این عناصر به دلیل کاهش یکنواخت اندازه یونی با افزایش عدد اتمی اختلافات کوچکی در رفتارهای شیمیایی از خود نشان می دهند. این رفتار در بین عناصر نادر خاکی باعث می شود که این عناصر توسط برخی فرآیندهای زمین شناسی از یکدیگر تفکیک شوند. این پدیده در شناخت ژنز مجموعه های سنگی و ماهیت فرآیندهای زمین شناسی بسیار مفید است.

در گذشته عقیده بر این بود که REEs عناصر غیر متحرکی هستند که فرایند شستشو و دگرسانی گرمایی بر روی آنها بی تاثیر می باشد (Palacios et al. 1986)، ولی برخی از مطالعات دیگر بر روی REEs در محلول های گرمایی (Michard & Albarede 1986؛ Lewis et al.

مزوج شده و حد باختری زون تکنار را مشخص می‌کند (بهروزی ۱۳۶۶).

قدیمی‌ترین سنگ‌های این منطقه در شمال باختر کاشمر رخنمون دارند و شامل سنگ‌های آتشفشانی (ریولیت) و شیست‌های سازند تکنار با سن پرکامبرین (بهروزی ۱۳۶۶) است. در روی این تشکیلات، سازندهای سلطانیه، لالون و شیل و کوارتزیت‌های اردوویسین گروه از یک‌کوه و آهک و دولومیت سازند جمال قرار دارد. در دوره تریاس نبود چینه شناسی و دردوره ژوراسیک سازند شمشک بیرون زدگی دارد. همچنین سنگ آهک، مارن، ماسه‌سنگ، آمیزه رنگین و سنگ‌های الترابازیک و رسوبات رادیولاریت‌دار همراه با سنگ‌های آتشفشانی از نوع توف آندزیتی و پیروکلاستیک‌هایی با سن کرتاسه بیرون‌زدگی دارند.

در محدوده مورد مطالعه توده‌های نفوذی با جنس گرانودیوریت، مونزونیت و کوارتز-مونزونیت با سن ترشیری در سنگ‌های آتشفشانی با ترکیب آندزیت، تراکی آندزیت و سنگ‌های پیروکلاستیک نفوذ کرده‌اند (شکل ۱). پلاژیوکلاز، آلکالی‌فلدسپار و کوارتز، مهم‌ترین کانیهای تشکیل‌دهنده و آمفیبول و بیوتیت، کانی‌های فرومنیزین سنگ‌های نفوذی منطقه مورد مطالعه را به خود اختصاص می‌دهند. در زون‌های دگرسانی موجود در این منطقه، پلاژیوکلازها غالباً به سریسیت، اپیدوت، کانی‌های رسی و کربنات، آلکالی‌فلدسپارها به کانی‌های رسی و کانی‌های فرومنیزین به کلریت دگرسان شده‌اند (شکل ۲-الف). آندزیت‌ها و تراکی آندزیت‌ها غالباً دارای بافت پورفیری و میکرولیتی و ترکیب آنها تا کوارتز-آندزیت تغییر می‌کند. کانی اصلی این سنگها، فنوکریست‌های پلاژیوکلاز خود شکل و نیمه شکل‌دار و همچنین میکرولیت‌هایی است که در زمینه سنگ دیده می‌شوند. این فنوکریست‌ها گاهی اوقات دارای ساختمان منطقه‌ای بوده (شکل ۳-ب) و در بخش‌های میانی و حاشیه‌ای در حال دگرسانی به اپیدوت و گاهی سریسیت هستند (شکل ۲-ج). آلکالی‌فلدسپارها با ماکل کارلسباد و خود شکل در بعضی از مقاطع به کانی‌های رسی تبدیل شده‌اند. پیروکسن، آمفیبول و بیوتیت نیز مهم‌ترین کانی‌های فرومنیزین این سنگها محسوب می‌شوند که عمدتاً به وسیله کلریت جانشین شده‌اند. سنگ‌های پیروکلاستیک شامل انواع توف‌ها و ایگنیمبریت‌ها می‌باشند. توف‌ها در نمونه دستی سفید رنگ بوده و در آنها کانی کوارتز به راحتی قابل تشخیص است. آلکالی‌فلدسپار به صورت فنوکریست و همچنین به صورت ریزبلور در متن سنگ حضور دارند که به شدت به کانی‌های رسی تبدیل شده‌اند (شکل ۲-د). پلاژیوکلازها نیز در حال دگرسانی به سریسیت هستند. ایگنیمبریت‌ها دارای بافت جریان‌ی و اتاکسیتی بوده که در آن عدسی‌هایی از کوارتز و پلاژیوکلاز با حالت جریان‌ی (flow) قابل مشاهده است. در این منطقه،

نشان می‌دهند، به این ترتیب که در شرایط احیایی، Eu ظرفیت +۲ و در شرایط اکسیدی Ce ظرفیت +۴ داشته و در این حالت پتانسیل یونی بیشتر و در نتیجه تحرک کمتری دارند.

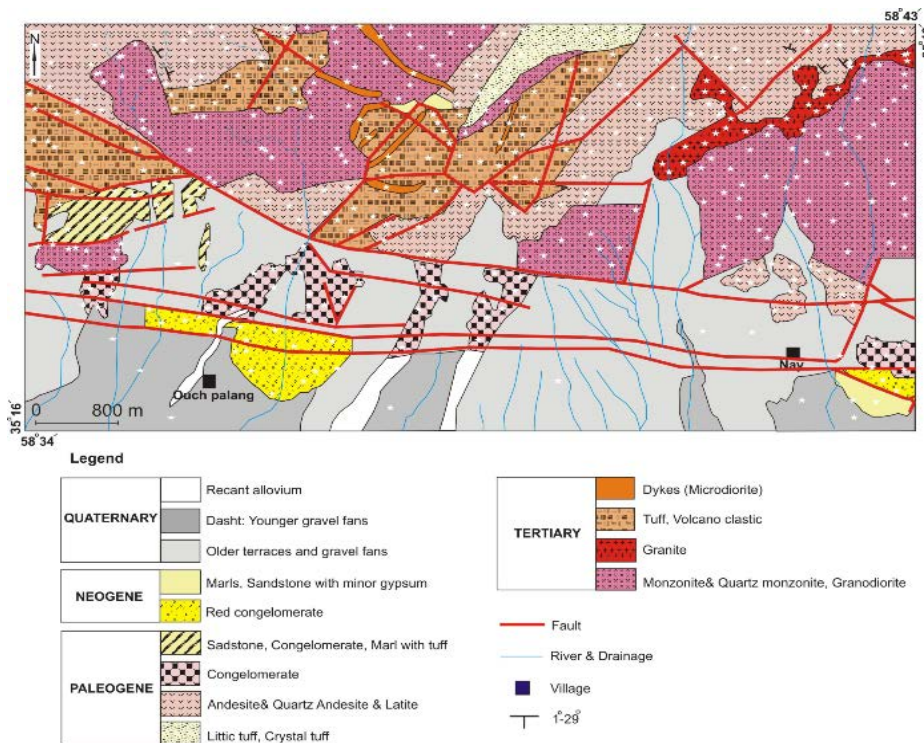
اگر چه محققین مختلف منطقه فیض آباد را از منظرهای مختلف، مورد مطالعه قرار داده‌اند (به عنوان مثال: شانی ۱۳۶۶؛ کریم پور ۱۳۷۷؛ شریفی مقدم ۱۳۷۹ و رازقی ۱۳۸۵)، اما تا پیش از این پژوهش، بررسی زون‌های دگرسانی و به خصوص مطالعه REEs در منطقه، مورد مطالعه جدی قرار نگرفته است. به همین دلیل معرفی و بررسی زون‌های دگرسانی براساس مطالعات صحرایی، پتروگرافی و ژئوشیمی REEs در محدوده اوچ پلنگ (شمال شرق کاشمر) موضوع مقاله حاضر است. این مطالعه می‌تواند گام مهمی در انجام پژوهش‌های بعدی به خصوص در ارتباط با پتانسیل یابی احتمالی عناصر کانه‌زا در این منطقه باشد.

روش مطالعه

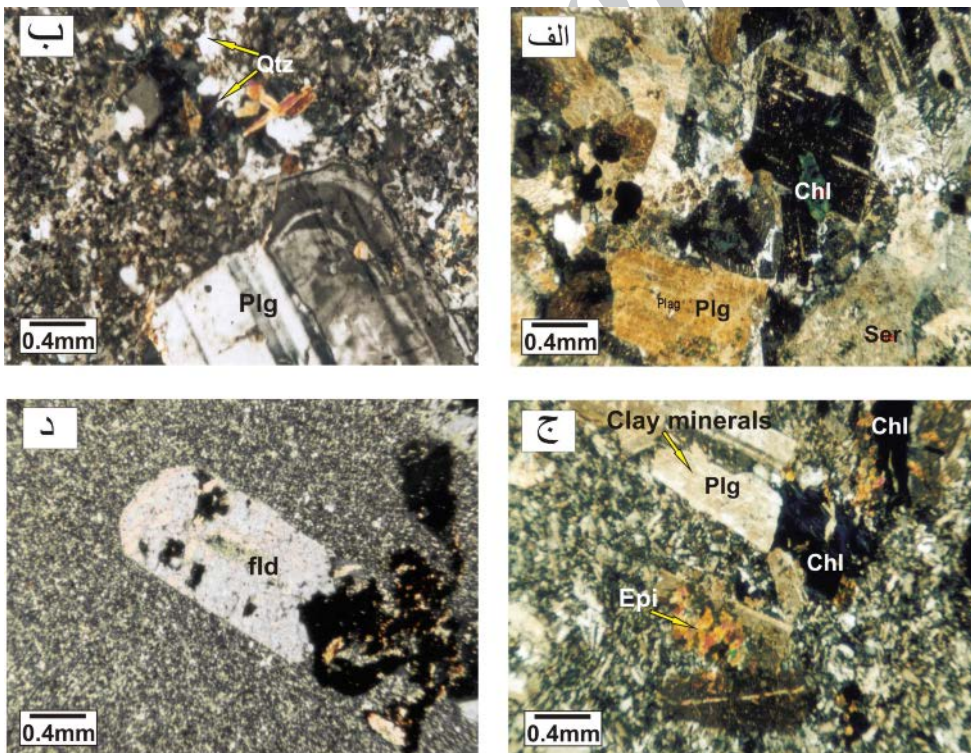
مطالعات صحرایی این تحقیق در طی چهار هفته در تابستان و مهرماه ۱۳۸۵ انجام گرفت و در این مدت حدود ۱۲۰ نمونه از واحدهای سنگی مختلف موجود در منطقه برداشت و پس از تهیه مقطع نازک میکروسکوپی، توسط میکروسکوپ پلاریزان مورد مطالعه قرار گرفت و سپس از بین نمونه‌های مطالعه شده تعداد ۱۱ نمونه جهت انجام آنالیزهای شیمیایی انتخاب و به آزمایشگاه ژئوشیمی Chemex- Als کانادا ارسال و به روش ICP-MS مورد تجزیه عناصر نادر خاکی قرار گرفت (جدول ۱). همچنین به منظور تشخیص کانی‌ها و به خصوص تعیین نوع کانی‌های رسی تعداد ۱۲ نمونه سنگی در آزمایشگاه کانی‌شناسی سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور مورد آنالیز XRD قرار گرفت. در نهایت تلفیق اطلاعات و رسم نقشه‌ها با استفاده از نرم افزار COREL DRAW 13 و پردازش داده‌ها و بررسی‌های سنگ‌شناختی و ژئوشیمیایی، با نرم‌افزارهای EXCEL, IGPET, NEWPET, MINPET صورت گرفته است.

موقعیت زمین‌شناسی و پتروگرافی سنگ اصلی

منطقه اوچ پلنگ در شمال خاور شهرستان کاشمر واقع شده و از لحاظ تکتونیکی در خاور زون ایران مرکزی (زون تکنار) (Lindenberg & Jacobshagen 1983)، شمال گسل درونه و در نقشه زمین‌شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰:۱ فیض‌آباد قرار دارد. زون تکنار بوسیله دو گسل اصلی درونه در جنوب و گسل ریوش (تکنار) در شمال، که هر دو دارای روند تقریباً خاوری - باختری و با فعالیت تکتونیکی امتداد لغز می‌باشند، محدود شده است. گسل ریوش در باختر روستای درونه با گسل درونه



شکل ۱: نقشه زمین‌شناسی منطقه اوچ پلنگ (رازقی ۱۳۸۵). نمونه‌های برداشت شده با علامت ستاره سفید رنگ نشان داده شده‌اند.



شکل ۲: (الف) مقطع نازک گرانودیوریت‌های منطقه که در آن بلورهای پلاژیوکلاز شدیداً تجزیه شده مشاهده می‌شود؛ (ب) بلورهای زونه پلاژیوکلاز در آندزیت‌های منطقه در زمینه ریزدانه ای که در آن بلورهای کوارتز حفرات را پر کرده‌اند؛ (ج) تجزیه بلورهای پلاژیوکلازها به اپیدوت و کانی‌های رسی و تجزیه کانی‌های فرومنیزین به کلریت در آندزیت‌های مورد مطالعه؛ (د) بافت پیروکلاستیک در توف‌ها که در آن بلور فلدسپار دگرسان شده با حاشیه آن خورده شده در زمینه ریزدانه دیده می‌شود. (Chl: کلریت، Ser: سریسیت، Plg: پلاژیوکلاز، Qtz: کوارتز، Epi: اپیدوت، clay minerals: کانیهای رسی، fld: فلدسپار).

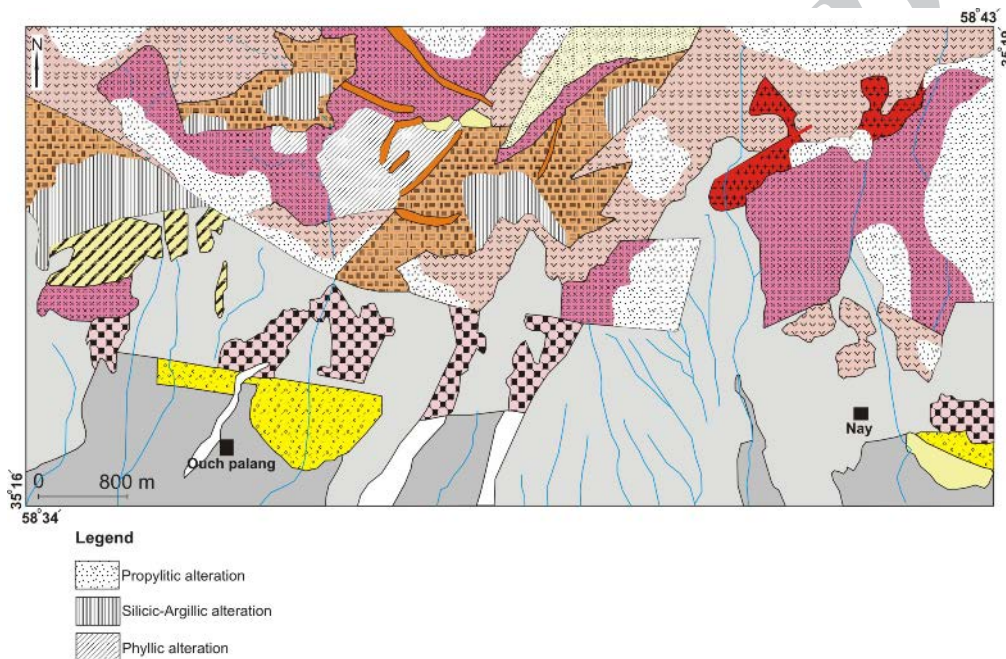
زائی موجود در منطقه بیشترین شباهت را با کانه‌زائی نوع اپی‌ترمال دارد (رازقی ۱۳۸۵).

پتروگرافی و کانی‌شناسی زونهای دگرسانی

دگرسانی عبارتست از هرگونه تغییر در ترکیب شیمیایی، ترکیب کانی‌شناسی و تغییرات بافتی که تحت تاثیر و عملکرد فرایندهای فیزیکوشیمیایی و به ویژه فعالیت محلول‌های گرمایی رخ می‌دهد (Jackson & Bates 1987). با توجه به مطالعات صحرائی و بررسی بیش از ۱۰۰ مقطع نازک از نمونه‌های مختلف سنگ‌های محدوده مورد مطالعه، سه زون دگرسانی پروپیلیتی، فیلیک و سیلیسی-آرژیلیک شناسایی شده‌اند (شکل ۳).

مجموعه سنگ‌های پلوتونیک و ولکانیک به طور گسترده تحت تاثیر دگرسانی قرار گرفته‌اند و در جنوب باختر منطقه آثار کارهای شدادی نیز مشاهده می‌شود.

کانه‌زائی در این منطقه به صورت رگچه‌ای در سنگهای آندزیت و کوارتز آندزیت با بافت پورفیری رخ داده است. کوارتز کانی کانگ و کانیهای پیریت، هماتیت و کالکوپیریت کانه فلزی و ملاکیت، آزوریت و گوتیت کانی‌های حاصل از سوپرژن در منطقه هستند. با توجه خصوصیات سنگ میزبان (آندزیت و کوارتز آندزیت)، بافت و شکل کانه‌زائی (رگچه‌ای)، کانی‌های فلزی (کالکوپیریت، پیریت، هماتیت) و حضور آلتراسیون‌های سیلیسی-آرژیلیک، سریسیتی و پروپیلیتی کانه



شکل ۳- نقشه آلتراسیون منطقه اوچ پلنگ. علائم مانند شکل ۱ می‌باشد.

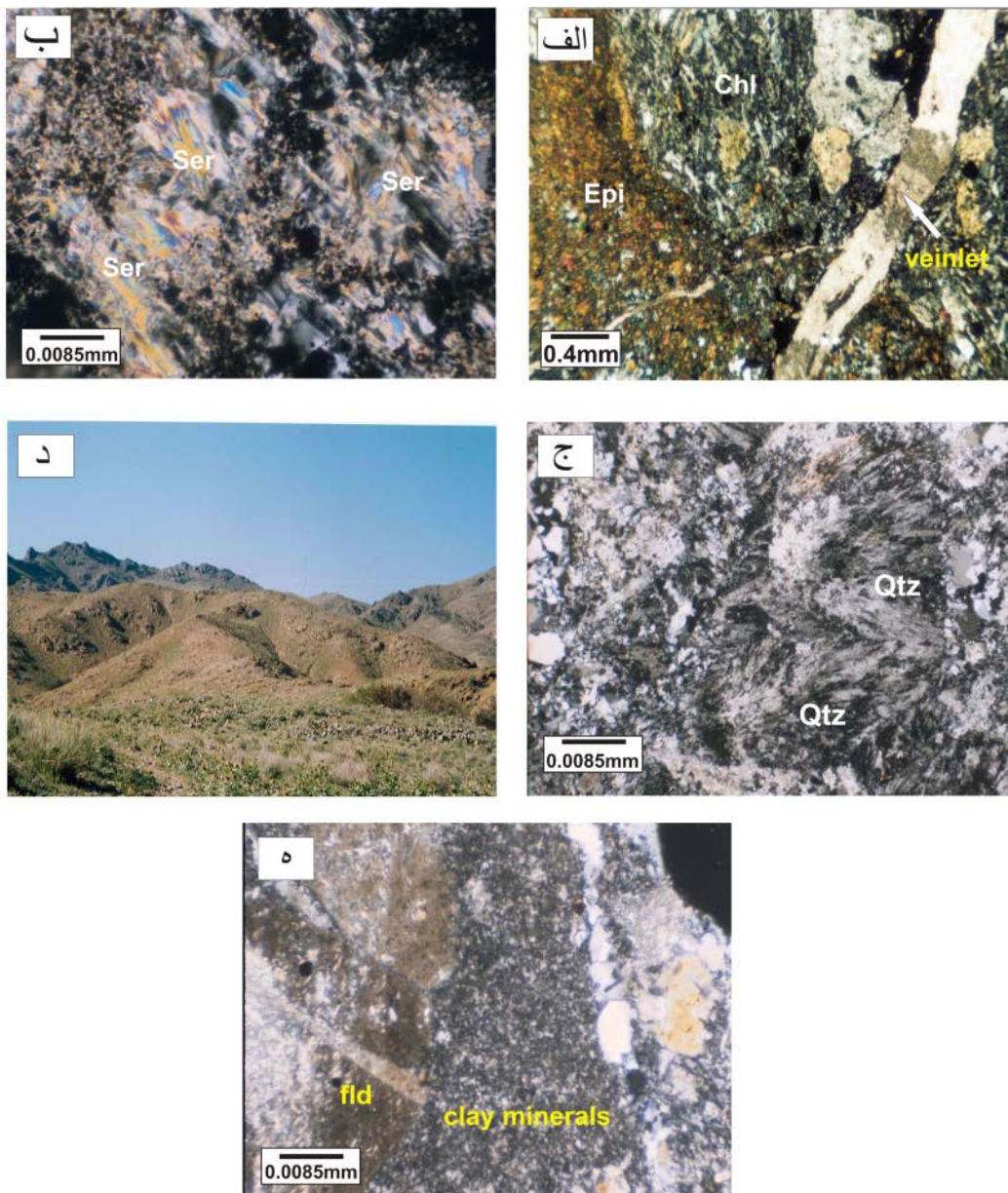
دگرسانی پروپیلیتی

اپیدوتی قابل تقسیم است. زیر زون کربناتی-کلریتی با مجموعه کانیایی کلریت، اپیدوت و رگچه‌های کربنات و زیر زون کلریتی-اپیدوتی با مجموعه کانیایی کلریت، اپیدوت و آلبیت مشخص می‌شود. دگرسانی پروپیلیتی ابتدا با کلریتی‌شدن کانی‌های فرومنیزین (بیوتیت و آمفیبول) شروع شده و در بعضی مقاطع شدت دگرسانی به حدی است که کانی اولیه آن قابل تشخیص نمی‌باشد. کلریت به صورت پراکنده و پرکننده فضای خالی و نیز به صورت جانشینی کانی‌های فرومنیزین دیده می‌شود. بیشترین حجم کلریت‌زایی مربوط به کانی‌های فرومنیزین و به مقدار کمتر مربوط به پلاژیوکلازها است. کلریت به رنگ‌های آبی (پنین) و سبز دیده می‌شود که نوع پنین فراوان تر است. پس از آن پلاژیوکلازها از حواشی به اپیدوت تبدیل شده‌اند و در بعضی از مقاطع فنوکریست‌های پلاژیوکلاز به طور کامل

دگرسانی پروپیلیتی عمدتاً با گسترش کانی‌های کلسیم و منیزیم‌دار جدید در سنگ‌های آذرین به صورت آرایش مجدد سازنده‌های اولیه سنگ شناخته می‌شود. دگرسانی پروپیلیتی در کوارتز-آندزیت، آندزیت، مونزونیت و گرانودیوریت‌های منطقه (شکل ۳) با سبز شدن رنگ عمومی سنگ‌ها در نمونه دستی و پیدایش رگه‌ها و رگچه‌های کربنات و تجزیه شدن فنوکریست‌های پلاژیوکلاز به اپیدوت مشخص می‌شود. مجموعه کانی‌شناسی این زون شامل کلریت، اپیدوت، کربنات و مقدار کم سریسیت و کانی‌های رسی است (شکل ۴- الف). کانی‌های فرعی در این زون شامل آپاتیت، اکسیدهای آهن و پیریت و مقدار کمی اسفن، ژئولیت و کانی‌های رسی است. این زون بر اساس خصوصیات کانی‌شناسی به دو زیر زون کربناتی-کلریتی و کلریتی-

کمتر آمفیبول دیده می‌شود. علاوه بر این، رگچه‌های اپیدوت به همراه کلسیت در بعضی از مقاطع قابل مشاهده است.

به وسیله اپیدوت جایگزین شده اند. اپیدوت مهم‌ترین کانی این زون بوده و بیشتر به صورت جانشینی در بلورهای پلاژیوکلاز و به مقدار



شکل ۴: (الف) اپیدوت و کلریت همراه با رگچه های کربنات در زون دگرسانی پروپیلیتی؛ (ب) بلورهای فلدسپار شدیداً سریسیتی شده در زون دگرسانی فیلیک؛ (ج) رشد اسفرولیتی کوارتز در زون دگرسانی سیلیسی-آرژیلیک در توف های مورد مطالعه؛ (د) نمایی از زون دگرسانی سیلیسی-آرژیلیک در حوالی روستای اوچ-پلنگ، دید به سمت شمال؛ (ه) جانشینی فلدسپار بوسیله کانی‌های رسی و پرشدگی حفرات بوسیله بلورهای کوارتز در زون دگرسانی سیلیسی-آرژیلیک. علائم مانند شکل ۳ است.

نامنظم و پراکنده در مرز بین دگرسانی آرژیلیک و پروپیلیتی مشاهده می‌شود (شکل ۳). سریسیت به صورت نامنظم و گاهی دانه‌های جهت‌یابی شده وجود دارد که غالباً از تجزیه پلاژیوکلاز به وجود آمده است (شکل ۴-ب). بعلاوه این کانی به صورت جانشینی در کانی‌های فلسیک و در بعضی مقاطع به صورت پراکنده در زمینه سنگ دیده می‌شود. کوارتز ثانویه از کانی‌های دیگر این زون محسوب می‌شود که به طور پراکنده به صورت پرکننده فضای خالی دیده می‌شود. به نظر

دگرسانی فیلیک

دگرسانی فیلیک که به دگرسانی سریسیتی نیز معروف است، با مجموعه کانی‌شناسی کوارتز، سریسیت و پیریت شناخته می‌شود و معمولاً حاوی کمی کلریت، ایلیت و روتیل نیز می‌باشد (Montoya & Hemley 1975). در منطقه مورد مطالعه این زون بصورت جایگزینی اغلب سیلیکات‌های اولیه توسط سریسیت، کوارتز و کانی‌های رسی در آندزیت ها و سنگ‌های ولکانوکلاستیک تشکیل گردیده و به طور

برای نرمالیزه کردن داده‌ها از مقادیر کندریت پیشنهادی سان و مک‌دوناف (Sun & McDonough 1989) استفاده شده است (شکل ۵). از زیر زون کربناتی - کلریتی یک نمونه به همراه سه نمونه از سنگ دگرسان نشده مورد تجزیه ژئوشیمیایی قرار گرفته است که نتایج آن در جدول ۱ و شکل (۵ الف) آورده شده است. به طور کلی REEs در این زون تهی‌شدگی نشان می‌دهند که از میان آنها LREEs تهی‌شدگی بیشتری نسبت به HREEs دارند (شکل ۵ الف). نسبت $(La/Yb)_n$ در زون کربناتی - کلریتی برابر با $3/76$ و نسبت‌های $(La/Sm)_n$ و (Gd/Yb) به ترتیب برابر با $1/7$ و $1/6$ است که این نسبت‌ها از مقادیر مشابه میانگین سنگ‌های دگرسان نشده (به ترتیب معادل $5/6$ ، $2/61$ ، $1/7$) کمتر بوده و نشان دهنده تفریق ضعیف REE در طی دگرسانی است (جدول ۱). در این زون Eu و Ce آنومالی خاصی نشان نمی‌دهند و مقدار Eu/Eu^* برابر با $0/17$ است که نشان دهنده ظرفیت $+3$ آن است.

از زیر زون کلریتی - اپیدوتی نیز ۳ نمونه به همراه یک نمونه از سنگ‌های دگرسان نشده معادل آنها مورد تجزیه قرار گرفته که نتایج آن در جدول ۱ آورده شده است. بهنجار شدن این نمونه‌ها نسبت به کندریت نشان می‌دهد که به طور کلی تغییرات در خور توجهی در طی دگرسانی حاصل نشده است (شکل ۵ ب). نسبت $(La/Yb)_n$ در این زون برابر با $5/1$ و نسبت‌های $(La/Sm)_n$ و $(Gd/Yb)_n$ به ترتیب برابر با $2/4$ و $1/4$ است که تقریباً برابر با میانگین سنگ‌های دگرسان نشده می‌باشد (به ترتیب معادل $5/6$ ، $2/61$ و $1/7$) و نشان دهنده عدم تفریق در REEs است. همچنین نسبت Eu/Eu^* برابر با $0/12$ است که کمتر از میانگین سنگ‌های دگرسان نشده ($Eu/Eu^* = 0/14$) بوده و نشان می‌دهد که مقداری از Eu به صورت یون دوظرفیتی رفتار کرده است.

در زون فیلیک، در مقایسه با میانگین سنگ‌های دگرسان نشده، REEs به جزء Eu مقداری غنی‌شدگی نشان می‌دهند. نسبت Eu/Eu^* در زون فیلیک برابر با $0/08$ است که در مقایسه با میانگین سنگ‌های دگرسان نشده ($0/14$) تهی‌شدگی نشان می‌دهد (شکل ۵ ج).

تعداد ۲ نمونه از زون آرژیلیک به همراه ۳ نمونه از سنگ‌های دگرسان نشده مورد تجزیه قرار گرفته است که نتایج آن در جدول ۱ و شکل (۵-د) آورده شده است. LREEs در این زون تقریباً غنی‌شدگی ولی HREEs رفتار متفاوتی نشان می‌دهند. نسبت $(La/Yb)_n$ به طور میانگین در این زون برابر با $5/9$ و نسبت‌های $(La/Sm)_n$ و $(Gd/Yb)_n$ به ترتیب برابر $2/8$ و $1/4$ است که تقریباً برابر با میانگین سنگ‌های دگرسان نشده $\{(La/Yb)_n\}$ ، $(La/Sm)_n$ و $(Gd/Yb)_n$ به ترتیب $5/6$ ، $2/61$ ، $1/7$ بوده و نشان می‌دهد که در این زون مقداری غنی‌شدگی نسبت به نمونه کمتر دگرسان شده دیده می‌شود (جدول ۱). در این زون Eu برخلاف دیگر REEs تهی‌شدگی نشان می‌دهد و نسبت

می‌رسد که این کوارتزا توسط محلول‌های گرمایی و یا آزاد شدن سیلیس از کانی‌های سنگ میزبان به وجود آمده‌اند. کوارتزهای پراکنده در متن سنگ معمولاً بی‌شکل یا نیمه شکل‌دار بوده و ممکن است در اثر تبلور مجدد کوارتز اولیه بوجود آمده باشند. بعلاوه این کانی به صورت رگه‌ها و همچنین رگچه‌های میلی‌متری در این زون دیده می‌شود که احتمالاً محصول محلول‌های گرمایی غنی از SiO_2 هستند.

دگرسانی سیلیسی - آرژیلیک

دگرسانی سیلیسی - آرژیلیک با مجموعه کانی‌شناسی کوارتز و کانی‌های رسی به‌همراه مقادیری سربیسیت و کانی‌های کدر شناسایی می‌شود (Montoya & Hemley 1975). حاکم بودن برخی از شرایط فیزیکوشیمیایی بر محیط گاهی سبب همراهی دگرسانی سیلیسی با آرژیلیک می‌شود که در چنین حالتی، شرایط برای پایداری کانی‌های رسی در کنار کوارتز فراهم می‌باشد. دگرسانی سیلیسی به افزایش ثانوی مقدار کوارتز و یا سیلیس نهان بلور یعنی اپال یا چرت در یک سنگ گفته می‌شود.

مجموعه کانی‌شناسی زون آرژیلیک، شامل کانی‌های رسی با مقداری کوارتز، سربیسیت، آلونیت، پیریت، تورمالین و توپاز می‌باشد. زون دگرسانی سیلیسی - آرژیلیک به صورت لکه ای (Patch) در شمال، شرق و غرب ناحیه مورد مطالعه دیده می‌شود (شکل ۴ ج و د). این زون در سنگ‌های ولکانوکلاستیک و توف‌ها گسترش زیادی دارد (شکل ۳) و تقریباً به صورت فراگیر دیده می‌شود، به طوری که کلیه فلدسپارهای سنگ به شدت دگرسان شده و به کانی‌های رسی (دیکیت، کائولینیت، هالوزیت و مونتورونیت) تبدیل گردیده‌اند. کوارتز به صورت رگچه‌ای و به صورت پرکننده حفرات دیده می‌شود. بعلاوه این کانی به صورت رشد مجدد در زمینه سنگ و به حالت اسفرولیتی نیز دیده می‌شود. سنگ‌های این زون در نمونه دستی سفید رنگ بوده ولی در بعضی از مناطق به دلیل آغشته‌شدن به اکسیدهای آهن که در اثر دگرسانی پیریت بوجود آمده‌اند، به رنگ زرد دیده می‌شوند. کانی‌های رسی حاصل از دگرسانی در این منطقه به دو صورت پرکننده فضای خالی و جانیشینی دیده می‌شود که نوع جانیشینی غالب است. کانی‌های رسی جانیشینی خود به دو صورت (۱) جانشین بلورهای آلکالی فلدسپار (شکل ۴ ه) و (۲) جانشین خمیره سنگ‌های آتشفشانی - آذرآواری دیده می‌شوند.

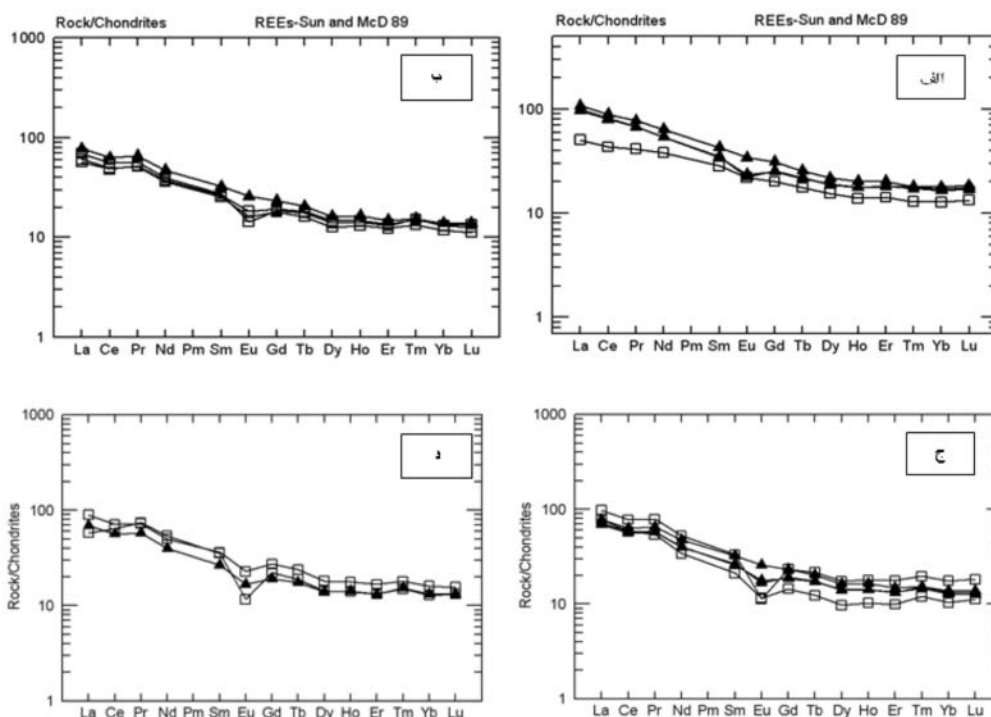
ژئوشیمی عناصر نادر خاکی

جهت بررسی تفریق REEs، نسبت $(La/Yb)_n$ و همچنین جهت مطالعه تفریق LREEs و HREEs به ترتیب نسبت‌های $(La/Sm)_n$ و $(Gd/Yb)_n$ محاسبه شده است. همچنین نسبت‌های Eu/Eu^* $\{(Sm)_n\}$ Eu/Eu^* و $\{(Gd)_n\}^{1/2}$ و $\{Ce_n / ((La)^{0.666}(Nd)^{0.333})\}$ Ce/Ce^* بمنظور مطالعه رفتار این دو عنصر در زون‌های مختلف مورد توجه قرار گرفته است.

یک نمونه از زون کوارتز-سریسیت، آنومالی مثبت Ce و نسبت Eu/Eu^* برابر با ۰/۰۵ است (جدول ۱). میانگین نسبت Ce/Ce^* در سنگ های دگرسان نشده (۰/۲۷) و در زون های دگرسان شده تغییر چندانی نشان نمی دهد ولی در یک نمونه از زون دگرسانی آرژلیک و

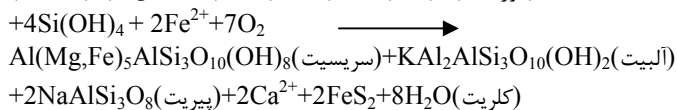
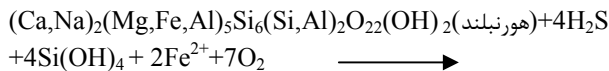
جدول (۱) غلظت عناصر نادر خاکی (برحسب قسمت در میلیون) در زونهای دگرسانی گرمایی منطقه اوچ پلنگ.

Elements	سیلیسی - آرژلیتی		سریسیتی		پروپیلیتی		سنگ های دگرسان نشده				
	Ka22	Ka6	Ka509	Ka515	Ka34	Ka42	Ka70	Ka544	Ka67	Ka525	Ka535
La	29.60	19.20	25.70	32.40	12.00	20.00	22.90	18.90	22.90	23.50	25.60
Ce	61.20	55.20	50.50	67.50	26.60	43.00	48.60	41.70	15.40	18.30	9.40
Pr	8.16	8.31	6.06	8.80	3.95	5.78	6.38	5.86	6.43	6.46	7.35
Nd	31.50	33.90	21.60	33.30	17.80	22.70	24.90	23.70	25.10	25.30	29.80
Sm	7.38	7.19	4.30	6.75	4.34	5.15	5.54	5.33	5.39	5.25	6.57
Eu	1.76	0.90	0.89	0.87	1.28	1.25	1.10	1.41	1.29	1.36	1.98
Gd	7.52	6.13	3.99	6.44	4.15	4.95	5.12	5.31	5.27	5.15	6.44
Tb	1.12	0.89	0.58	1.02	0.66	0.76	0.83	0.85	0.82	0.81	0.96
Dy	6.23	4.87	3.34	5.96	3.94	4.32	4.79	5.02	4.81	4.87	5.54
Ho	1.24	0.98	0.72	1.26	0.79	0.92	1.00	1.03	1.00	1.00	1.15
Er	3.77	2.97	2.23	3.99	2.36	2.77	2.96	3.06	2.97	3.01	3.34
Tm	0.54	0.45	0.36	0.59	0.33	0.40	0.46	0.45	0.46	0.44	0.46
Yb	3.53	2.82	2.28	3.88	2.17	2.59	2.85	2.90	2.88	2.81	3.04
Lu	0.53	0.45	0.38	0.62	0.34	0.38	0.43	0.46	0.45	0.43	0.47
Ce/Ce*	0.98	1.15	1.01	1.00	0.94	1.00	1.00	0.99	0.32	0.37	0.17
Eu/Eu*	0.10	0.06	0.12	0.06	0.17	0.13	0.10	0.13	0.12	0.13	0.14
La/Yb	5.70	4.63	5.60	5.67	3.76	5.25	5.46	4.43	5.40	5.68	5.72
La/Sm	2.50	1.67	2.50	2.60	1.73	2.43	2.58	2.21	2.65	2.80	2.43
Gd/Yb	1.72	1.76	1.42	1.34	1.55	1.55	1.45	1.48	1.48	1.48	1.71



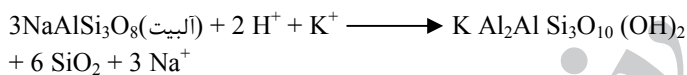
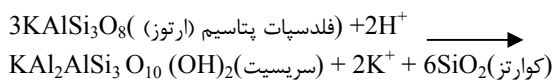
شکل ۵: نمودار نرمالیزه شده نسبت به کندریت (Sun & Mcdounogh 1989) برای نمونه های منطقه مورد مطالعه؛ (الف) زون کربناتی - کلریتی؛ (ب) زون اپیدوتی - کلریتی؛ (ج) زون کوارتز - سریسیتی؛ (د) زون سیلیسی - آرژلیک. \blacktriangle سنگ های دگرسان نشده، \square سنگ دگرسان شده.

بحث



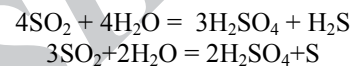
تغییرات در زون کربناتی - کلریتی را می‌توان به نسبت بالای سنگ به آب و وجود کمپلکس CO_3^{2-} در این زون نسبت داد. وجود رگچه‌های کربناتی در این زون نشان می‌دهد که REEs با CO_3^{2-} تشکیل کمپلکس داده و از محیط خارج شده اند. مطالعات وود (Wood 1990) نشان داد که تشکیل کمپلکس کربنات در pH های پائین امکان پذیر نیست اما در pH های بالاتر می‌تواند تحرک REE را کنترل کند.

زون فیلیک در اثر هیدرولیز و دگرسانی سیلیکات‌های آلومینیم تحت تاثیر محلول‌های غنی از سولفید و با pH اسیدی قرار می‌گیرند تشکیل می‌شود. نوع کانی‌های تولید شده در این زون به شدت هیدرولیز و مقاومت شیمیایی کانی‌های اولیه و دمای محلول بستگی دارد. به طور کلی سریسیتی شدن فلدسپارها در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد اتفاق می‌افتد (Van middelaar & Keith 1990). از مهم‌ترین واکنش‌های تشکیل سریسیت، می‌توان به واکنش‌های زیر اشاره کرد (Titley & Bean 1981):



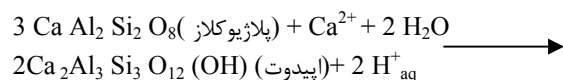
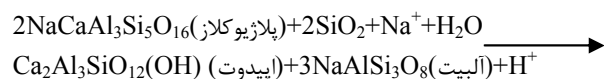
در شکل (۵-ج) نمودار نرمالیز شده ۲ نمونه از زون فیلیک به همراه ۱ نمونه از سنگ‌های دگرسان نشده تصویر شده است. مطالعه رفتار REEs در این زون نشان می‌دهد که رابطه نزدیکی بین pH محلولها و تحرک REEs وجود دارد (Lewis et al. 1997; Michard 1989). این دگرسانی در شرایط pH اسیدی و فعالیت کمتر یون‌هایی نظیر Cl^- و F^- نسبت به زون فیلیک رخ می‌دهد. غنی‌شدگی REE در زون فیلیک را می‌توان به ناپایدار شدن بخشی از کمپلکس‌های حامل REEs نسبت داد که بعلاوه کاهش غلظت یون‌های کمپلکس در محلول و یا افزایش نسبی pH، باعث ته‌نشین شدن REEs در این زون می‌شود. فیلوسیلیکات‌ها و گوتیت می‌توانند به صورت جذب سطحی باعث غنی‌شدگی REE شوند که مطالعات آزمایشگاهی لوفور و همکاران (Laufer et al. 1984) و آجا (Aja 1998) روی کائولینیت و مطالعات کوپنکاستروپ و دکارلو (Koeppenkastrop & De Carlo 1992) روی گوتیت موید این مطلب و تاییدکننده این مهم می‌باشد که کانی‌های ثانویه می‌توانند رفتار REEs را کنترل نمایند (Fulignati et al. 1998). علاوه بر این وجود کانی گوتیت باعث غنی‌شدگی بیشتر REEs سبک نسبت به سنگین نیز می‌شود.

در منطقه مورد مطالعه نفوذ گرانودیوریت، مونزونیت و کوارتز-مونزونیت به داخل آندزیت‌ها و سنگ‌های پیروکلاستیک منطقه باعث دگرسان شدن آنها و تشکیل زونهای دگرسانی شده است. محلول‌های ماگمایی از عمق چندین کیلومتری شروع به حرکت نموده و در فشارهای کمتر از یک کیلو بار به دو فاز بخار (معمولاً حاوی SO_4^{2-} ، H_2^+ ، HCl ، HF ، CO_2) با چگالی کم و مایع با چگالی زیاد تفکیک می‌شوند (Pitzer & Pabalan 1986). فاز بخار تحرک بیشتری نسبت به فاز مایع دارد، زیرا چگالی و گرانیوی پایین‌تری داشته و به این دلیل به آسانی می‌تواند از میان درز و شکافهای سنگ‌ها عبور کرده و به سطح زمین نزدیک شود. هنگامی که این بخارات غنی از گاز با آب‌های زیرزمینی برخورد می‌کنند، گاز SO_2 طبق واکنش زیر به H_2S تبدیل می‌شود (Sakai & Mastsubaya 1977):



این واکنش باعث افزایش اسیدیته محلول‌ها شده و این محلول‌های اسیدی باعث شسته شدن عناصر سنگ میزبان در دمای کمتر از ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌شوند (Brimhall & Ghiorso 1983) که نتیجه آن دگرسانی سنگ دیواره و تشکیل زون‌های دگرسانی بخصوص زون دگرسانی سیلیسی و آرژیلیک خواهد بود. مایع با شوری و چگالی بالا که حاوی فلزات نیز می‌باشند در قسمت‌های عمیق در تماس با توده نفوذی باقی می‌ماند ولی در اثر فشارهای لیتوستاتیک پائین و یا در ادامه بلوری شدن و انقباض توده نفوذی در امتداد شکستگی‌ها حرکت نموده و در ادامه صعود، تشکیل فاز بخار را می‌دهد. سرانجام فاز بخار با نزدیک شدن به سطح و کاهش دما و فشار به مایع تبدیل شده و نهایتاً با سرد شدن مایعات در دمای زیر ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد همراه با واکنش با سنگ دیواره باعث تشکیل کانه‌های فلزی در امتداد شکستگی‌ها می‌شود.

تشکیل کلریت ثانویه یا از دگرسانی کانی‌های مافیک موجود در سنگ و یا به واسطه ورود آهن و منیزیم به سنگ توسط محلول‌های گرمابی و یا وقوع این دو پدیده با هم ناشی می‌شود (Evans 1992). با توجه به شواهد پتروگرافی موجود احتمالاً واکنش پیشنهادی تاینتلی و بین (Titley & Bean 1981) به قرار زیر در سنگ‌های آندزیت و کوارتز آندزیت این منطقه اتفاق افتاده است:



دلیل شعاع یونی مشابه با Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} (1.26), Ca^{2+} (1.12), Sr^{2+} (1.25) نمی‌تواند وارد ساختار سریسیت و یا (ایلیت) شود و در نتیجه دوباره انتقال یافته و باعث آنومالی منفی Eu^{+2} می‌شود. بزرگی این آنومالی بیشتر به وسیله Eh محیط کنترل می‌شود. مارش (Marsh 1991) با مطالعه نیمرخ هوازه دلریت‌های جنوب

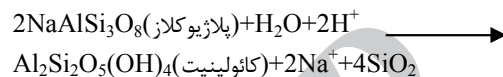
شرقی آفریقای جنوبی نشان داد که نسبت بالای Ce/Ce^* در شرایط اکسیداسیون بالا حاصل می‌شود. در این شرایط Ce به صورت CeO_2 پایدار بوده و در نتیجه Ce به همراه دیگر REEs در کانی‌های رسی تجمع پیدا می‌کند. مقدار بالای Ce/Ce^* در نمونه‌های آرژیلیتی در منطقه مورد مطالعه (Ka22-Ka6) می‌تواند بعلاوه اکسیداسیون سطحی باشد که Ce^{+3} به دلیل وجود اکسیژن سطحی به طور بخشی به Ce^{+4} اکسید شده و حالت پایدار داشته است.

نتیجه گیری

در منطقه مورد مطالعه سه زون دگرسانی پروپیلیتی، سیلیسی-آرژیلیک و فیلیک تشکیل شده است. زون دگرسانی پروپیلیتی با کانی‌های کلسیم و منیزیم‌دار شامل کلریت، اپیدوت، کلسیت و آلبیت مشخص می‌شود که اکسیدهای آهن، سریسیت، کائولینیت، مگنیتیت و به ندرت پیریت نیز به مقدار جزئی آنرا همراهی می‌نمایند. در این زون REEs تهی‌شدگی نشان داده و LREEs نسبت به HREEs تفریق حاصل کرده‌اند. اجزای اصلی زون دگرسانی سیلیسی-آرژیلیک کانی‌های رسی شامل دیکیت، کائولینیت، هالوزیت و مونت‌موریونیت، و سریسیت کانی فرعی آنرا تشکیل می‌دهد. مطالعه REEs در این زون نشان می‌دهد که بااستثنای Eu، دیگر REEs غنی‌شدگی نشان می‌دهند که می‌تواند به دلیل جذب سطحی کانی‌های رسی باشد.

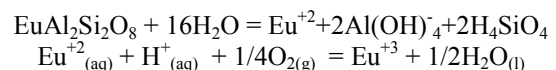
دگرسانی فیلیک با مجموعه کوارتز، سریسیت و پیریت مشخص می‌شود. REEs در این زون تقریباً غیرمتحرک بوده ولی Eu آنومالی منفی نشان می‌دهد که نشان‌دهنده دگرسان شدن پلاژیوکلازها و ظرفیت (+2) این عنصر در این زون می‌باشد

فرایند سیلیسی‌شدن در محدوده گسترده‌ای از تغییرات دما، pH و فشار بخار آب صورت می‌گیرد، ولی بیشتر شاخص محیط و سیالات اسیدی است. سیلیسی‌شدن در سنگهای آذرین از فلدسپارها شروع شده و رفته رفته سیلیس ممکن است جانشین تمام کانی‌های سازنده سنگ شود. به طور کلی، سیلیسی‌شدن از طریق اضافه شدن SiO_2 به سنگ توسط محلولهای ماگمایی و گرمایی و یا بالارفتن مقدار سیلیس به دلیل انحلال تشکیل‌دهنده‌های سنگ میزبان به وقوع می‌پیوندد. هیدرولیز شدید سیلیکات‌های آلومینیم‌دار (محیط اسیدی) طبق واکنش‌های زیر موجب تشکیل کانی‌های رسی از جمله کائولینیت می‌شود (Montoya & Hemley 1975):



به اعتقاد هملی و هانت (Hemley & Hunt 1992) صعود بخارات حاصل از سرد شدن توده‌های نفوذی که در طول سرد شدن سریع اسیدیته آنها به طور فزاینده‌ای افزایش یافته است و برخورد این بخارات (حاوی HCl، HF، و SO_2^{-2}) با آبهای جوی سرد عامل شسته‌شدن سنگ‌های اطراف و تشکیل زون دگرسانی آرژیلیک می‌باشد. برای تشکیل این زون در سنگ‌های آذرین سری مگنیتیتی در شرایط اسیدی، وجود HCl ، SO_2^{-2} و HF در محلول‌های صعودکننده حائز اهمیت است، ولی در سیستم‌هایی با شرایط احیایی و سنگ‌های آذرین سری ایلمنیت وجود H_2S حائز اهمیت بیشتری است (Giggenbach 1977).

به طور تئوری Eu در ساختار پلاژیوکلازها وجود دارد و به صورت Eu^{+2} در محلولهای گرمایی آزاد می‌شود و در شرایط اسیدی و دما و فشار پائین، طبق واکنش زیر به حالت سه ظرفیتی اکسیده می‌شود (Sverjensky 1984).



آلدرتون و همکاران (Alderton et al. 1980) رفتار Eu را در طی دگرسانی سوپرژن مطالعه و نشان دادند که در طی سریسیتی‌شدن پلاژیوکلازها و آلکالی فلدسپارها Eu کاهش می‌یابد. آنها پیشنهاد کردند که Eu^{+2} آزاد شده از فلدسپارها در محلول‌های هیدروترمالی به

منابع:

- بهروزی، ا.، ۱۳۶۶. نقشه ۱:۱۰۰۰۰۰ زمین شناسی فیض آباد، سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور.
- رازی، م. ر.، ۱۳۸۵. بررسی آلتراسیون توده‌های نفوذی و ولکانیکی منطقه قوچ پلنگ (شمال شرق کاشمر) با نگرشی به کانه‌زائی مس، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده علوم زمین، دانشگاه تهران، ۱۶۲ صفحه.
- شانی، ح.، ۱۳۶۶. پیجویی فسفات در مناطق ازبکوه و کاشمر، گزارش سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کل کشور.
- شریفی‌مقدم، ص.، ۱۳۷۹. پترولوژی سنگهای آذرین و پتروژنز گرانیتوئیدهای ازغند (شمال شرق کاشمر)، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید بهشتی.

کریمپور، م. ح؛ مظلومی، ع.ر.، ۱۳۷۷. خاستگاه و پتانسیل طلا در منطقه اکتشافی کوه زر، فصلنامه علوم زمین، ۲۷-۲۸، ۲-۱۳.

- Aja, S.U., 1998. The sorption of the rare earth element, Nd, onto kaolinite at 25°C. *Clays Clay Minerals*. **46**: 103-109.
- Alderton, D.H.M., Pearce, J.A., Potts, P.J., 1980. Rare earth element mobility during granite alteration: evidence from southwest England. *Earth Planet Sci, Lett.* **49**: 149-165.
- Arribas, A. Jr., Cunningham, C.G., Rytuba, J.J., Rye, R.O., Kelly, W.C., Podwisocki, M.H., McKee, E.H., Tosdal, R.M., 1995. Geology, geochronology, fluid inclusions, and isotope geochemistry of the Rodalquilar gold alunite deposit, Spain. *Econ. Geol* **90**:795-822.
- Brimhall, G.H. & Ghiorso, M.S., 1983. Origin and ore-forming consequence of the advance argillic alteration process in hypogene environments by magmatic gas contamination of meteoric fluids. *economic geology* .**78**: 73-90.
- Cox, K.G. & Bell, J. D. & Pandhurst, R.G., 1979. The interpretation of igneous rocks: London, George Allen & Unwin, 450p.
- Evans, A.M., 1992. Ore geology and industrial minerals: Blackwell -sci, Pub., 390p.
- Fulginiti, P. & Gioncada, A. & Sbrana, A., 1998. Rare earth element behaviour in the alteration facies of the active magmatic-hydrothermal system of Vulcano (Aeolian Islands, Italy). *Jurnal of Volcanology and geothermal research*. **88**: 325-342.
- Giggenbach, W.F. 1977. The origin and evolution of fluids in magmatic-hydrothermal ore deposits, 3rd ed. John Wiley, New York, pp 737- 796.
- Gioncada, A., Sbrana, A., Teklemariam, M., 1995. Hydrothermal alteration and fluid inclusion in the Vulcano geothermal wells (Italy). Proceeding of the World Geothermal Congress, International Geothermal Association, 18- 21 May 1995, Florence, 2, 1099- 1104.
- Haas, J.R., Shock, E.L., Sassani, D.C., 1995. Rare earth elements in hydrothermal systems: estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **59**: 4329-4350.
- Hemley, J.J., Hunt, J.P., 1992. Hydrothermal ore-forming processing in the light of studies in rock-buffered systems II, some general geological applications. *Econ Geol*. **87**: 23-43.
- Hopf, S., 1993. Behaviour of rare earth elements in geothermal systems of New Zealand. *J. Geochem. Explor.* **47**: 333-357.
- Keller, J., 1980. The island of Vulcano. *Rend. Soc. It. Miner. Petr* **36**: 369-414.
- Jackson, J. A., and Bates, R. L., 1987. Glossary of Geology, American Geological Institute, Alexandria, Virginia, pp788.
- Koepfenkaströp, D., De Carlo, E.H., 1992. Sorption of rare-earth elements from seawater onto synthetic mineral particles: an experimental approach. *Chem. Geol.* **95**: 251-263.
- Laufer, F., Yariv, S., Steinberg, M., 1984. The adsorption of quadrivalent cerium by kaolinite. *Clay Minerals*. **19**:137-149.
- Lewis, A.J., Palmer, M.R., Sturchio, N.C., Kemp, A.J., 1997. The rare earth element geochemistry of acid-sulphate and acid sulphate-chloride geothermal systems from Yellowstone National Park, Wyoming, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 695-706.
- Lindenberg, H.G., Jacobshagen, V., 1983. Post - Paleozoic geology of taknar zone and adjacent areas. *GSI , rep.* **51**: 145- 163 .
- Marsh, J.S., 1991. REE fractionation and Ce anomalies in weathered Karoo dolerite. *Chem. Geol.* **90**:189-194.
- Michard, A., 1989. Rare earth element systematics in hydrothermal fluid. *Geochim. Cosmochim. Acta* .**53**: 745-750.
- Michard, A., Albarede, F., 1986. The REE content of some hydrothermal fluids. *Chem. Geol.* **55**: 51-60.
- Montoya, J. W., and Hemley, J. J., 1975. Activity relations and stabilities in alkali feldspar and mica alteration reactions: *Econ Geol.* **70**: 577-594.
- Palacios, C.M., Hein, U.F., Dulski, P., 1986. Behaviour of rare earth elements during hydrothermal alteration at the Buena Esperanza copper-silver deposit, northern Chile, *Earth planet. Sci, Lett.* **80**: 208-216.
- Pitzer, K.S., Pabalan, R.T., 1986- Thermodynamics of NaCl in steam: *Geochimica et Cosmochimica Acta* **50**,1445- 1454.
- Sakai, H., Mastubaya, O., 1977. Stable isotopic of Japanese geothermal system: *Geothermic*. **5**: 97-124.
- Sun, S.S., McDonough, W.F., 1989. Chemical and isotopic systematic of oceanic basalts: implication for mantel composition and processes. *Geological society of London, spec.pub.* **42**: 313- 345.
- Sverjensky, D. M., 1984. Europium redox equilibrium in aqueous solutions. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **67**: 70-78.
- Taylor, R.P., Fryer, B.J., 1980. Multi-stage hydrothermal alteration in porphyry copper systems in northern Turkey: the temporal interplay of potassic, propylitic and phyllic fluids. *Can. J. Earth Sci.* **17**: 901-926.
- Titley, S.R. and Bean, R.F., 1981- Porphyry copper deposits. *Economic geology*. **75**: 214-269.
- Van middelaar, W.T., Keith, J.D., 1990. Mica chemistry as an indicator of oxygen and halogen fugacities in the Can Tung and other W-related garnitoids in the North American cordillera. Ore bearing granite system , pp 205- 220.
- Wood, S.A., 1990. The aqueous geochemistry of the rare earth elements and yttrium: 2. Theoretical prediction of speciation in hydrothermal solutions to 350°C at saturation water vapour pressure. *Chem. Geol.* **88**: 99-125.