

# رفتار زمین شیمیایی عناصر کمیاب خاکی در گارنت‌های اسکارن خوت با استفاده از داده‌های Laser Ablation-ICP-MS

اعظم زاهدی<sup>۱\*</sup>، محمد بومری<sup>۲</sup> و محمدعلی مکی‌زاده<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup>دکتر، گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران.  
<sup>۲</sup>دانشیار، گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران.  
<sup>۳</sup>استادیار، گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۰۶/۰۴ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۱۱/۲۹

## چکیده

گارنت‌های اسکارن خوت در باختر یزد در نتیجه فعالیت گرمایی توده‌های نفوذی کالک آلکالن الیگومیوسن تشکیل شده‌اند. ترکیب شیمیایی گارنت‌ها در اسکارن خوت به دو نوع متفاوت محلول جامد گروسولاریت-آندرادیت و آندرادیت تقریباً خالص تقسیم‌بندی می‌شوند. گارنت‌های غنی از آهن (And<sub>96</sub>) همسانگرد بوده در حالی که گارنت‌های گروسولاریت-آندرادیت (And<sub>74.3</sub>Gr<sub>24.8</sub>-And<sub>32.1</sub>Gr<sub>66.9</sub>) ناهمسانگرد بوده و زون‌بندی ترکیبی و ماکل قطاعی را نشان می‌دهند. زون‌بندی ترکیبی گارنت‌های ناهمسانگرد می‌تواند در نتیجه برهم‌رشدی‌های گرمایی بر روی کانی‌های دگرگونی مجاورتی، تغییرات در دما، فشار، اکتیویته CO<sub>2</sub> تغییرات غلظت Al و Fe<sup>3+</sup> و عوامل سینتیک رخ دهد. نتایج LA-ICP-MS نشان داد که گارنت‌های همسانگرد روندهای غنی‌شدگی از LREE و تهی‌شدگی از HREE همراه با بی‌هنجاری مثبت یورومیم را نشان می‌دهند. این نوع گارنت‌ها در نسبت‌های بالای آب به سنگ (W/R) از سیال‌های مشتق‌شده ماگمایی در طی متاسوماتیسم تراوشی به سرعت رشد می‌کنند در حالی که گارنت‌های ناهمسانگرد غنی‌شدگی کمتری از عناصر کمیاب خاکی سبک داشته و بی‌هنجاری منفی ضعیفی از یورومیم را نشان می‌دهند. این نوع گارنت‌ها توسط برهمکنش طولانی مدت سیال‌های منفذی با سنگ‌های میزبان در طی فرایند متاسوماتیسم انتشاری شکل می‌گیرند.

**کلیدواژه‌ها:** گارنت، زمین‌شیمی عناصر کمیاب خاکی، متاسوماتیسم، اسکارن، خوت.

\*نویسنده مسئول: اعظم زاهدی

E-mail: zahedi.geochemistry@gmail.com

## ۱- پیش‌گفتار

ذخایر اسکارنی متنوعی در جنوب باختر تا شمال باختر یزد وجود دارد که می‌توان به رخدادهای اسکارنی حسن آباد، دره زرشک، علی‌آباد (دامک)، نصرآباد، زرو، ندوشن، خوت و پناه‌کوه اشاره کرد (شکل ۱)، این رخدادهای اسکارنی بیشتر در بخش میانی کمربند ماگمایی ارومیه-دختر در سنگ‌های آهنی-دولومیتی تریاس-کرتاسه قرار دارند (Zarasvandi et al., 2005؛ شریفی، ۱۳۸۷). کانسار شناخته شده اسکارن مس خوت در ۷۰ کیلومتری باختر شهر یزد با مختصات جغرافیایی "۲۵/۸۰ ۲۵' ۴۲" ۵۳° طول‌خاوری و "۳' ۵۹' ۳۱" عرض شمالی واقع شده است (شکل ۱). گارنت یکی از کانی‌های متداول در پوسته زمین است که در شرایط گسترده‌ای از محیط‌های فیزیکی شیمیایی تشکیل می‌شود. عناصر اصلی تشکیل‌دهنده گارنت به خوبی بازتاب‌کننده شرایط تشکیل آن است و مطالعات بسیاری روی عناصر اصلی در گارنت انجام شده است، اما رفتار زمین‌شیمیایی عناصر کمیاب خاکی به ندرت در گارنت‌ها مطالعه شده است چون مقدار این عناصر در ترکیب گارنت‌ها خیلی ناچیز است. اخیراً به دلیل پیشرفت روش‌های تجزیه و استفاده از داده‌های طیف سنج جرمی پلاسمای جفتیته القایی فرسب لیزری (LA-ICP-MS) مطالعات زمین‌شیمیایی بر روی مقادیر عناصر کمیاب خاکی سنگین در گارنت‌ها انجام شده است. بیشتر گارنت‌های سامانه‌های دگرگونی و ماگمایی مانند پیروپ، آلماندین و اسپسارتین غنی از عناصر کمیاب خاکی سنگین (HREE) و تهی از عناصر کمیاب خاکی سبک (LREE) هستند (Skublov & Drugova, 2000; Zhang et al., 2000; Boyd et al., 2004) اما گارنت‌های آندرادیت-گروسولار که در سامانه‌های اسکارنی یافت می‌شوند روندی معکوس را نشان می‌دهند (Jamtveit & Hervig, 1994; Nicolescu et al., 1998; Whitney & Olmsted, 1998; Smith et al., 2004). در این نوشتار ضمن استفاده از داده‌های ریزکاو الکترونی برای بررسی زون‌بندی ترکیبی گارنت‌ها، با استفاده از داده‌های LA-ICP-MS به بررسی عوامل کنترل‌کننده مشارکت عناصر کمیاب خاکی

در ساختار گارنت پرداخته می‌شود و سپس نقش زمین‌شیمی عناصر کمیاب خاکی در گارنت به عنوان ابزاری مهم در فهم تکامل سیال‌های متاسوماتیک بحث می‌شود.

## ۲- روش مطالعه

پس از مطالعات سنگ‌نگاری دقیق، تعدادی مقاطع نازک - صیقلی با ستبرای ۰/۵ میلی‌متر برای تجزیه LA-ICP-MS تهیه شد. پیش از تجزیه LA-ICP-MS، ابتدا زون‌بندی گارنت‌های اسکارنی توسط نور عبوری و تجزیه ریزکاو الکترونی مطالعه شده است. عناصر اصلی در گارنت‌ها توسط ابرکاو شگر خودکار مدل JEOL JXA 8600-M با ولتاژ شتاب‌دهنده ۱۵ کیلووات و جریان پرتو 2×10<sup>-8</sup> amp در بخش علوم زمین و محیط زیست دانشگاه یاماگاتا در کشور ژاپن تجزیه شدند (جدول ۱)، سپس به منظور مطالعات زمین‌شیمیایی دقیق‌تر، ۳۴ عنصر کمیاب در گارنت‌های اسکارنی در چندین نقطه از مرکز تا حاشیه در دو نوع متفاوت از گارنت‌ها توسط تجزیه LA-ICP-MS در دانشگاه آکیتای ژاپن تجزیه شدند (جدول‌های ۲ و ۳). سیستم لیزری Nd-YAG با حفر سوراخی به قطر ۱۲۰ میکرون، نمونه را به شکل محلول و گاز در می‌آورد که به وسیله یک شیلنگ بسیار نازک به دستگاه ICP-MS منتقل می‌شود. دقت نتایج تجزیه از ۳۰ عنصر توسط تجزیه LA-ICP-MS با استفاده از سیستم لیزری کم انرژی Nd-YAG در ۳۰ درصد از مقادیر استانداردهای زمین‌شناسی معرفی شده برآورد شده است. سنگ‌های اسکارنی نیز برای تعیین عناصر کمیاب و کمیاب خاکی پس از پودر شدن در اندازه ریزتر از ۲۰۰ مش به روش ICP-MS به آزمایشگاه Actlabs در کانادا ارسال شد (جدول ۴).

## ۳- جایگاه زمین‌شناسی

اسکارن خوت در کمان ماگمایی سنوزویک ارومیه-دختر که خود بخشی از حاشیه باختری پهنه زمین‌ساختی ایران مرکزی است، واقع شده است.

### ۵- زمین شیمی عناصر اصلی در گارنت

ترکیب شیمیایی گارنت‌های اسکارن خوت از گرانیت ترکیب  $(Ad_{74.30}Gr_{24.81}-Ad_{32.06}Gr_{66.61})$  تا آندرادیت تقریباً خالص  $And > 96$  تغییر می‌کند. مقادیر پیروپ، آلماندین، اسپسارتین و اوروات کمتر از ۱۰ درصد وزنی است (جدول ۱). نمودار تغییرات اعضای انتهایی گارنت‌ها از مرکز به حاشیه برای گارنت‌های ناهمسانگرد و همسانگرد در شکل ۴ آورده شده است. همان‌طور که در شکل ۴-۲ دیده می‌شود، تغییرات شیمیایی در عناصر اصلی آهن و آلومینیم در مرکز گارنت‌های ناهمسانگرد دیده نشد و نسبت آندرادیت به گروسولار در بخش مرکزی بلور گارنت ثابت است در حالی که در حواشی گارنت‌ها به‌طور متناوب تغییر می‌کند که نشان‌دهنده تغییرات مستمر سیال‌های تشکیل‌دهنده گارنت است (Morimoto & Chairman, 1989). گارنت‌های همسانگرد دارای هسته‌هایی غنی از آندرادیت بوده و به سوی حاشیه از مقدار آهن کاسته شده و ناهمسانگردی کمی را نشان می‌دهند (شکل ۴-۲). تصویر BSE و نقشه‌های ترکیبی عناصر Fe و Al تهیه‌شده توسط EPMA این مطلب را تأیید می‌کند (شکل‌های ۵ و ۶). در بیشتر سامانه‌های اسکارنی، ترکیب گارنت‌هایی که زودتر تشکیل می‌شوند غنی از Al است و گارنت‌های بعدی غنی از Fe هستند (Einaudi et al., 1981; Nakano et al., 1989; Meinert, 1992 & 1997). نکته قابل توجه رابطه بین ناهمسانگردی و نسبت  $(Fe^{3+}/Fe^{2+}+Al)$  است (جدول ۱) به‌طوری که معمولاً گارنت‌های آندرادیتی ( $And > 90$ ) همسانگرد هستند در حالی که گرانیت‌های حدواسط ناهمسانگرد هستند. گارنت‌های ناهمسانگرد دارای گستره ترکیبی وسیعی هستند که نشان‌دهنده ناهمگونی عناصر اصلی در پروتولیت هستند.

### ۶- زمین‌شیمی عناصر کمیاب در گارنت

تفکیک عناصر کمیاب مانند REE بین سیال متاسوماتیک و گارنت در حال رشد پیچیده است و به شدت توسط شیمی بلور، تعادل بلور-مذاب، اثرات سینتیکی مانند نرخ رشد و جذب سطحی کنترل می‌شود (Hickmott & Spear, 1992; Jamtveit & Hervig, 1994; Chernoff & Carlson, 1999; Smith et al., 2004). جدول‌های ۲، ۳ و ۴ عناصر کمیاب خاکی موجود در گارنت‌های همسانگرد غنی از آهن و ناهمسانگرد غنی از آلومینیم به همراه اسکارن‌های مرتبط با آن فهرست شده است. در شکل‌های ۷ و ۸ نمودارهای بهنجار شده گارنت‌های همسانگرد و ناهمسانگرد به همراه ترکیب اسکارن‌های تشکیل‌دهنده آن تصویر شده است. مقایسه روندهای عناصر کمیاب خاکی بهنجار شده نسبت به کندریت در دو نوع گارنت نشان می‌دهد که گارنت‌های غنی از Fe معمولاً غنی‌شدگی بیشتری از عناصر LREE و HREE نسبت به گارنت‌های آلومینیم‌دار نشان می‌دهند (شکل ۷). این گارنت‌های غنی از آهن غنی‌شدگی بیشتری از عناصر LREE نسبت به HREE دارند در حالی که مقادیر  $\sum REE$  در گارنت‌های غنی از Al بسیار پایین‌تر بوده و غنی‌شدگی کمتری از عناصر LREE را نشان می‌دهند (شکل ۸). همان‌طور که دیده می‌شود روندهای فراوانی به‌دست آمده از عناصر کمیاب خاکی در گارنت‌ها تشابه بسیاری با ترکیب اسکارن‌های منطقه نشان می‌دهد که نشان‌دهنده نزدیکی ژنتیکی میان آنها است (شکل‌های ۷ و ۸). این الگوی فراوانی نسبتاً همسان عناصر کمیاب خاکی در اسکارن و گارنت بیانگر این است که در اسکارن‌های مورد مطالعه، گارنت مهم‌ترین کانی‌میزبان برای تمرکز عناصر کمیاب خاکی است.

همه گارنت‌ها به شدت از عناصر لیتوفیل بزرگ یون (LILE) تهی شده‌اند و دارای مقادیر کمی از Rb و Cs هستند (جدول‌های ۲ و ۳). مقادیر Ba و Sr در گارنت‌ها بسیار پایین‌تر از مقادیر کندریت‌ها است که به دلیل شعاع یونی بزرگ‌تر این عناصر نسبت به جایگاه‌های ۸ تایی با هم‌آرایی ۸ در ساختار گارنت است (جدول ۵). عناصر شدت میدان بالا (HFSE) و عناصر کمیاب خاکی (REE)

زمین‌شناسی منطقه ساده بوده و سازندهای رسوبی پی‌سنگ منطقه را تشکیل داده است که توسط توده‌های کوچک زبانه‌مانند و دایک‌مانند از جنس گرانیت، گرانودیوریت و دیوریت قطع شده‌اند. توده‌های نفوذی منطقه خوت توسط (Bazin & Hubner, 1969); Forster (1978) و Jacobson (1975) مطالعه و پیدایش آنها به حرکات زمین‌ساختی کوهزایی آلپین و حرکت گسل‌های بزرگ در دوره ترشیری نسبت داده شده است. سازندهای رسوبی در محدوده سنی تریاس تا کرتاسه قرار دارند و شامل سازند شتری (تریاس میانی)، سازند ناپیند (تریاس پسین)، سنگستان و تفت (کرتاسه پیشین) هستند. نقشه زمین‌شناسی ۱/۲۰۰۰۰ منطقه مورد مطالعه در شکل ۲ ارائه شده است. تناوب ماسه‌سنگ، شیل و آهک ناپیند در منطقه مورد مطالعه رخدادی عادی است و اسکارن‌زایی در بخش‌های آهکی سازند ناپیند رخ داده است (شکل ۲).

زون‌بندی منظمی که معمولاً در اسکارن‌های مس دیده می‌شود در کانسار خوت دیده نمی‌شود و تفکیک زون‌ها دشوار است و زون‌بندی اسکارن‌ها تنها بر پایه مشاهدات سنگ‌نگاری انجام شده است. هاله‌های دگرگونی مجاورتی در منطقه خوت شامل مرمرها و اسکارن‌ها است که ستبراهای تقریبی آنها به ترتیب به ۲۰ متر و ۰/۵ متر می‌رسد. بر پایه حفاری‌های انجام شده تا ژرفای ۲۰۰ متری شواهدی از اسکارن در ژرفا دیده شده است. ستبرای رگه اسکارنی ۲ تا ۵ متر بوده و طول آن به ۱۵۰ متر نیز می‌رسد (یزدی، ۱۳۷۰). حجم این بخش در گزارشات پیشین بر اساس روش بلوک‌بندی حدود ۱۲۰ هزار تن محاسبه شده که در حال حاضر تقریباً ۶۰ تا ۷۰ درصد آن استخراج شده و یا قابل استحصال نیست (یزدی، ۱۳۷۰). از آنجا که منطقه مورد بررسی از نظر زمین‌شناسی ساختاری به شدت به هم ریخته است و گسل‌های محلی در امتداد این رگه‌ها تغییراتی به‌وجود آورده‌اند، پیدا کردن روند رگه‌ها دشوار است. گارنت یکی از فراوان‌ترین کانی‌های تشکیل‌دهنده اسکارن خوت است که در نتیجه واکنش سیال گرمایی حاصل از توده آذرین با سنگ میزبان آهکی سازند ناپیند در سنگ‌های اسکارنی تشکیل می‌شود.

### ۴- سنگ‌نگاری گارنت

گارنت اسکارن‌ها زون چیره در کانسار اسکارنی خوت است. بر پایه مشاهدات سنگ‌نگاری، گارنت کانی اصلی و چیره در این نوع زون اسکارنی است و بیش از ۷۰ درصد سنگ را تشکیل داده است که همراه با مقادیر کمی پیروکسن هستند. بر پایه ویژگی‌های نوری دو نسل مختلف گارنت در زون گارنت اسکارن وجود دارد که نشان‌دهنده ماهیت فعال سامانه اسکارنی خوت است. بر پایه مشاهدات سنگ‌نگاری، گارنت‌های ناهمسانگرد زودتر از گارنت‌های همسانگرد تشکیل شده‌اند و دارای بیرفرزانس خاکستری سری اول، ماکل قطاعی و منطقه‌بندی نوسانی هستند در حالی که گارنت‌های همسانگرد بیرفرزانس ضعیفی را تنها در حاشیه از خود نشان می‌دهند (شکل ۳). دگرسانی گارنت‌های همسانگرد به اپیدوت، کلریت و کلسیت در بخش مرکزی آشکار است (شکل ۳-۲). تغییرات در فشار سیال سبب عدم تعادل شیمیایی شده و حاشیه گارنت توسط درهم‌رشدی‌های ظریفی از کلسیت و کوارتز پوشیده می‌شود و به دنبال آن رورشدی گارنت جدید همراه با پیوستگی نوری شکل می‌گیرد که نشان‌دهنده ناپایداری‌های معمول جذب-خوردگی هستند. شناسایی نسل‌های مختلف از میانبارهای سیال در زون‌های مختلف گارنت امکان‌پذیر است. میانبارهای سیال نسبتاً کمی در گارنت‌های ناهمسانگرد وجود دارد در حالی که میانبارهای سیال در گارنت‌های همسانگرد به‌ویژه گارنت‌های غنی از آهن فراوان هستند (شکل ۳-۲). در گارنت‌هایی با زون‌بندی نوسانی، نوارهای غنی از آهن دارای تعداد بیشتری میانبارهای سیال نسبت به نوارهای غنی از آلومینیم هستند. در زون‌هایی که انتشار آهن برای شکل‌گیری آندرادیت تقریباً خالص توسط برشی شدن و شکستگی کنترل می‌شود، مجموعه‌های خطی از میانبارهای سیال طویل شده ثانویه-کاذب بسیار فراوان هستند.

سطحی و جفت‌شدگی توسط تأثیرات جنبشی در زمان رشد کانی کنترل می‌شود، در حالی که جاننشینی و محلول جامد اساساً توسط شیمی بلور کنترل می‌شود. عدم توازن بار و شعاع یونی بین کاتیون میزبان و کاتیون جانشین‌شونده در یک جایگاه مشخص توسط فرایند جاننشینی کنترل می‌شود (قانون اول گلدشمیت) در جدول ۵ شعاع‌های یونی و شعاع‌های بلور گارنت برای عناصر مرتبط با شیمی گارنت خلاصه شده است. مشارکت عناصر REE و Y تنها توسط جاننشینی کاتیون‌های  $X^{2+}$  در جایگاه دودکاهدرال امکان‌پذیر است. جاننشینی عناصر کمیاب خاکی در گارنت‌های کلسیمی نیز می‌تواند توسط جاننشینی کاتیونی محلی (REE به جای کلسیم) و مشارکت عناصر کمیاب خاکی در جایگاه X توضیح داده شود (Gaspar et al., 2008). برای  $Eu^{2+}$  جاننشینی از نوع هم‌ظرفیت بوده و عدم تعادل بار وجود ندارد. برای عناصر  $REE^{3+}$  و Y یک جاننشینی از نوع ظرفیت متغیر برای خنثی کردن بار الکتریکی در ساختار گارنت لازم است (Gaspar et al., 2008). سازوکارهای دیگر شامل ایجاد فضای خالی در ساختار بلور است که نقش مهمی را بازی نمی‌کند. بر پایه شبیه‌سازی‌های اتمی انجام شده در محلول جامد گروسولاریت-آندرادیت، عناصر کمیاب در ترکیبات حدواسط نسبت به اعضای نهایی محلول‌تر هستند که نشان‌دهنده همبستگی مثبت بین مقدار Al و  $REE^{3+}$  است (Van Westrenen et al., 2003) (شکل‌های ۹ و ۱۰). ترکیب گارنت‌های زونه در اسکارن‌های خوت نشان داد که تغییرات Al/Fe و REE بسیار مشابه گارنت‌های کانسار طلای کرون جول در بخش شمالی واشینگتون مرکزی در آمریکای شمالی است. تجزیه گارنت‌های کانسار اسکارن کرون جول توسط اسپکترومتری جرمی، روندهای غنی‌شدگی از LREE و تهی‌شدگی از HREE را برای گارنت‌های غنی از آهن مشابه گارنت‌های اسکارنی خوت نشان داده است. (Jamtveit & Hervig (1994) علت این تغییرات را به خاستگاه سیال ماگمایی و جوی نسبت داده‌اند.

همانگونه که پیشتر گفته شد، انکسار مضاعف، خاموشی موجی و دوقلو‌شدگی از ویژگی‌های رایج گراندیت‌های شکل گرفته در سامانه اسکارنی خوت است. این ویژگی‌های ناهنجار نوری ناشی از انحراف در گروه فضایی  $Ia3d$  است و نشان‌دهنده تغییر شکل‌های به‌جا مانده است که در نتیجه استرس‌های مرتبط با دگرشکلی مانند خاموشی موجی ایجاد شده در کوارتز یا ناهمسانگردی در الماس ایجاد می‌شود (McAloon & Hofmeister et al., 1993). Hofmeister (1998) نشان داد که رابطه منفی بین بیرفرئانس گارنت و استرس‌های دگرشکلی زمین‌ساختی برقرار است. بیشتر گارنت‌های سرزمین‌های دگرگونی دگرشکل‌یافته ناهمسانگردی ناچیزی را نشان می‌دهند که نشان می‌دهد عوامل درونی منبع اصلی تغییر شکل است. در حقیقت مشارکت عناصر کمیاب خاکی یا تفاوت‌های پارامتری در سلول واحد (۵/۵) درصد تفاوت در حجم سلول واحد بین آندرادیت و گروسولار) می‌تواند سبب تغییر در انرژی کرنش شود. عوامل درونی دیگر می‌تواند سبب ناهمسانگردی در گارنت شود که شامل موارد زیر است (Gaspar et al., 2008):

- ۱- تغییر شکل فازی یا رشد بلور ناشی از جایگیری منظم  $Al-Fe^{3+}$ ؛
- ۲- جایگیری منظم Ca-Fe-Mn-Mg در موقعیت دودکاهدرال؛
- ۳- جاننشینی هیدروگروسولار به علت گروه OH؛

- ۴- جاننشینی کاتیونی محلی (REE به جای کلسیم) در زمانی که اندازه شعاع‌های یونی بین میزبان و جانشین‌شونده بسیار تفاوت داشته باشد که سبب ایجاد تغییر شکل محلی به صورت کج‌شدگی و انحراف ساختاری در بلور می‌شود.
- ۵- مشارکت عناصر کمیاب خاکی در جایگاه X منجر به اثرات مگنتوآپتیک می‌شود.
- ۶- کرنش ناشی از عدم تناسب شبکه‌ای در ترکیب، ماکل و مرزهای دانه‌ای که توسط سینتیک‌ها ایجاد می‌شود.

از آنجا که گارنت‌های اسکارن خوت کلسیم‌دار هستند و مقادیر کمی Mn

تغییرات سازگارتری با زمین‌شیمی عناصر اصلی و مشاهدات سنگ‌نگاری نشان می‌دهند (شکل‌های ۹، ۱۰ و ۱۱). مقایسه عناصر HFSE در گارنت‌های غنی از Al و Fe نشان می‌دهد که عناصر Y، Zr و Nb تفاوت آشکارتری را نسبت به عناصر Ta، Hf و Th نشان می‌دهد (جدول‌های ۲ و ۳) که می‌تواند به دلیل فراوانی کمتر عناصر Ta، Hf و Th باشد (Gaspar et al., 2008). مقادیر عناصر کمیاب و کمیاب خاکی از مرکز تا حاشیه برای گارنت‌های همسانگرد و ناهمسانگرد در جدول‌های ۲ و ۳ آورده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود همبستگی شدیدی بین مقادیر Al با  $\sum REE^{3+}$  در گارنت‌های کانسار خوت وجود دارد (شکل‌های ۹ و ۱۰). اختلافات ناچیز و ویژگی‌های متفاوت روش تجزیه در اندازه‌گیری مقدار Al و  $REE^{3+}$  مربوط می‌شود. Y اغلب رفتاری مشابه با عناصر کمیاب خاکی سنگین (HREE) دارد و تقریباً برای گارنت‌های همسانگرد رابطه خطی بین Y و  $\sum REE^{3+}$  تا غلظت‌های ۲ ppm و ۲۲۲ ppm به ترتیب برای Y و  $\sum REE^{3+}$  وجود دارد (شکل ۱۱). در مقادیر بالاتر از این، از حالت خطی منحرف شده که نشان‌دهنده ناهمگونی‌های شیمیایی پروتولیت یا تغییرات ترکیب سیال در زمان رشد گارنت است. همچنین چنین رابطه خطی بین Y و  $\sum REE^{3+}$  در تمام غلظت‌های Y و  $\sum REE^{3+}$  برای گارنت‌های ناهمسانگرد وجود دارد (شکل ۱۱).

محتوای بالای مس در گارنت‌های غنی از آهن ناشی از دگرسانی گارنت‌ها در زمان کانه‌زایی سولفیدی است که سبب افزایش مقدار مس در گارنت‌ها شده است به‌طوری که مقدار مس در گارنت‌ها به ۱۷۲۷۵ ppm می‌رسد (جدول ۲). در این نوع گارنت‌ها جاننشینی مس به جای آهن رخ داده است. در مراحل اولیه اسکارن‌زایی غلظت مس در سیال‌های گرمابی به اندازه‌ای نیست که کانه‌های سولفیدی تشکیل شوند و یا در صورت غلظت کافی مس در سیال‌ها، شرایط فیزیکی شیمیایی مانند دما، اکتیویته گوگرد و Eh سیال‌ها برای تشکیل کانی‌های سولفیدی فراهم نیست، بنابراین مس در ساختار گارنت‌های غنی از آهن جانشین آهن شده است و در زمان دگرسانی گارنت‌ها در طی مرحله کانه‌زایی سولفیدی مس از ساختار گارنت آزاد شده است. الگوی رفتاری عناصر کمیاب در گارنت‌های اسکارنی خوت تا حدی به کانسار اسکارنی مس-مزرعه شباهت دارد. بنابراین افزایش مقادیر مس در گارنت‌های آندرادیتی را می‌توان به عنوان نشانگری برای اکتشاف کانسارهای اسکارن در نظر گرفت (Karimzadeh Somarin, 2004). مقادیر روی در گارنت‌ها بیشتر از سرب بوده به‌طوری که در گارنت‌های ناهمسانگرد به ۲۵/۱۵ ppm و در گارنت‌های همسانگرد به ۱۴ ppm می‌رسد (جدول‌های ۲ و ۳).

## ۷- بحث

همانگونه که بیان شد، تطابق قوی بین نسبت  $Al/Fe^{3+}$  و REE و ویژگی‌های بافتی و نوری وجود دارد (شکل ۱۰). تفکیک REE و عناصر جزئی بین سیال ماگمایی و گارنت در حال رشد پیچیده است و به شدت توسط شیمی بلور، تعادل بلور-مذاب، اثرات سینتیکی مانند نرخ رشد و جذب سطحی کنترل می‌شود (Hickmott & Spear, 1992; Jamtveit & Hervig, 1994; Chernoff & Carlson, 1999; Smith et al., 2004).

## ۷-۱. 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 ( $Fe^{3+}$ , Cr و Al) با هم‌آرایی شش و Z بیشتر Si بوده و با هم‌آرایی چهار شرکت می‌کنند (Gaspar et al., 2008). عناصر کمیاب شرکت‌کننده در ساختار گارنت در جدول ۶ ارائه شده است. به باور McIntire (1963) دست‌کم ۴ سازوکار اصلی در مشارکت عناصر کمیاب به درون بلورها وجود دارد که عبارت است از جذب سطحی، جفت‌شدگی، سازوکارهای جاننشینی و محلول جامد میان بلورین. جذب

بیرونی در طی متاسوماتیسم تراوشی (advective) در نسبت‌های بالای آب/سنگ و در مکان‌هایی که جذب سطحی کنترل‌کننده اصلی روندهای REE هستند، رشد می‌کنند.

### ۳-۴. عناصر کمیاب خاکی در سیال‌های گرمایی اسکارنی

کانسار اسکارن خوت مانند دیگر کانسارهای اسکارنی در ارتباط با فعالیت ماگمایی و به‌ویژه جدایش سیال ماگمایی است که پس از آن توسط آب‌های دگرگونی و جوی مخلوط می‌شود. ترکیب این سیال‌های ماگمایی در ترکیبات کانیاپی اسکارن اهمیت دارد. بسیاری اسکارن‌ها روند تکاملی ویژه‌ای از متاسوماتیسم انتشاری تا متاسوماتیسم تراوشی را دنبال می‌کنند که معمولاً توسط افزایش ترکیبات کانیاپی غنی از آهن در زمان و مکان مشخص می‌شود (Meinert et al., 2005). مطالعات آزمایشگاهی بر روی تفکیک REE بین سیال‌های گرمایی ماگمایی و مذاب‌های سیلیکاتی نشان داد که جوشش اولیه فرایندی مؤثر در تفکیک REE است (Flynn & Burnham, 1978; Urabe et al., 1992; Ayers & Egger, 1995; Kravchuk et al., 1995; Bai & Koster Van Groos, 1999; Reed et al., 2000). بیشترین مطالعات نشان داد که سیال‌های گرمایی معمولاً دارای مقادیر بسیار پایین REE هستند و غنی شده از LREE و تهی شده از HREE همراه با بی‌هنجاری مثبت یوروپیم اما متغیر هستند. افزایش شوری سیال منجر به افزایش ضرایب تفکیک REE به درون فاز سیال و کاهش بی‌هنجاری یوروپیم می‌شود که این بی‌هنجاری در شوری‌های پایین به شدت بالا است که در تطابق با شوری پایین میانبارهای سیال در آندرادیت اسکارن خوت است (زاهدی، ۱۳۹۲). اندازه‌گیری‌های عناصر کمیاب خاکی در سیال‌های گرمایی طبیعی کم است و بیشترین داده‌ها مربوط به رگه‌های گرمایی کف اقیانوس (Michard & Albare, 1986; Michard, 1989; Klinkhammer et al., 1994; Mills & Eldefield, 1995; Douville et al., 1999) یا سامانه‌های زمین‌گرمایی قاره‌ای هستند (Michard & Albare, 1986; Michard, 1989; Wood, 2003). نهشته‌های رگه‌ای گرمایی نسبتاً همگن بوده است و رفتار زمین‌شیمیایی عناصر کمیاب خاکی در آنها مشابه سیال‌های گرمایی ماگمایی (غنی شده از LREE و تهی شده از HREE با بی‌هنجاری‌های مثبت یوروپیم است) است در حالی که سیال‌های زمین‌گرمایی تغییرات بسیار گسترده‌تری را نشان می‌دهند که ناشی از تغییرات سنگ‌های میزبان، دماها و ترکیبات سیال است.

وجود مگنتیت و پیروتیت در گارنت اسکارن‌های واقع در مجاورت شیل‌ها در کانسار خوت نشان‌دهنده یک محیط احیایی با فوگاسیته اکسیژن زیر بافر هماتیت-مگنتیت است (Gaspar et al., 2008). در چنین شرایط احیایی یوروپیم به صورت  $\text{Eu}^{2+}$  حضور دارد که تا حدودی رفتاری متفاوت از دیگر عناصر کمیاب خاکی نشان می‌دهد. پتانسیل اکسایش-کاهش  $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$  در سیال‌های گرمایی به شدت به دما و گونه‌زایی بستگی دارد و به pH و فشار وابستگی کمی دارد. گونه‌زایی می‌تواند باعث گسترش پایداری  $\text{Eu}^{3+}$  در دماهای پایین شود. در دماهای بالاتر از ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد  $\text{Eu}^{2+}$  گونه غالب است (Sverjensky, 1984)، بنابراین یوروپیم در دماهای نسبتاً بالا در سامانه‌های اسکارنی از دیگر عناصر کمیاب خاکی تفکیک می‌شود.  $\text{REE}^{3+}$  و Y کاتیون‌های سخت هستند و ترجیحاً تشکیل لیگاند با اسیدهای سخت می‌دهند ( $\text{F}^-$ ،  $\text{CO}_3$ ،  $\text{OH}^-$ ) در حالی که  $\text{Eu}^{2+}$  نرم‌تر است و رفتاری مشابه عناصر آلکالین مانند  $\text{Ca}^{2+}$  را نشان می‌دهند. با داشتن اسید مرزی، Cl تشکیل کمپلکس‌های خیلی ضعیف با  $\text{REE}^{3+}$  را می‌دهد. به باور Wood (2003)، حلالیت کمپلکس‌های کلریدی با افزایش دما افزایش یافته و نقش مهمی را در سیال‌های غنی از کلرید بازی می‌کند. در حقیقت بر پایه اسپکترومتری سینکروتون X-Ray با  $\text{Yb}^{3+}$  و  $\text{Gd}^{3+}$  توسط (Mayanovic et al., 2002 & 2007) ثابت شد که در غیاب لیگاند‌های قوی‌تر مانند  $\text{F}^-$  یا  $\text{OH}^-$ ، کمپلکس‌های کلریدی نقش مهمی در انتقال  $\text{REE}^{3+}$  توسط محلول‌های گرمایی بازی می‌کند. Allen & Seyfried (2005) تأثیر گونه‌زایی کلر را بر روی

و Mg در گارنت‌های ناهمسانگرد وجود دارد (جدول ۱) بنابراین فرارگیری Ca-Fe-Mn-Mg نمی‌تواند تنها عامل درونی زون‌بندی در گارنت‌های مورد مطالعه باشد. ویژگی‌های ترمودینامیکی اختلاط محلول جامد گروسولار-آندرادیت نشان داد که در دمای کمتر از  $227^\circ\text{C}$  گراندیت‌های حدواسط می‌توانند دارای ساختار  $\text{Al/Fe}^{3+}$  منظم شده باشد و وقفه‌های هم‌آمیزی حتی در دمای پایین‌تر (کمتر از  $154^\circ\text{C}$ ) رخ می‌دهد (Becker & Pollok, 2002). گراندیت‌های ناهمسانگرد می‌توانند توسط گرم کردن به گارنت‌های همسانگرد تغییر شکل یابند (Meagher, 1982). (McAloon & Hofmeister, 1993) نشان داد که جایگیری در موقعیت‌های اکتاهدرال و هگزاهدرال نمی‌تواند عامل ناهمسانگردی باشد زیرا ناهمسانگردی در گارنت‌های اعضای نهایی یافت می‌شود.

گارنت‌های ناهمسانگرد خوت دارای مقادیر  $\text{REE}^{3+}$  بیشتری نسبت به گارنت‌های همسانگرد هستند (جدول ۳). بنابراین ناهمسانگردی گارنت‌های اسکارن خوت می‌تواند توسط جانشینی کاتیونی محلی عناصر کمیاب خاکی به جای کلسیم و مشارکت آنها در سایت X توضیح داده شود.

### ۳-۲. سینتیک رشد گارنت

زون‌بندی شیمیایی در کانی‌ها به‌ویژه زون‌بندی نوسانی، یک پدیده متداول در گارنت‌ها است که به صورت بافت رشدی اولیه تفسیر می‌شود (Shore & Fowler, 1996) و بیان‌کننده بازخور در یک سامانه فعال بین سطح کانی و محیط آن است (Halden, 1996). عوامل کنترل‌کننده سینتیک رشد گارنت شامل سازوکارهای بیرونی (تغییرات T، P، و ترکیب سیال) و درونی (جذب سطحی، انتشار کانی و نرخ رشد) است. در زمان رشد کانی، عناصر به سطح کانی منتقل می‌شوند و به صورت یک سطح اتوکاتالیتی عمل می‌کنند که تسریع‌کننده واکنش‌های اصلی و دیگر واکنش‌ها هستند (Halden, 1996). بنابراین گرادیان‌های پتانسیل‌های شیمیایی در سطح کانی رخ می‌دهد. یک کانی در حال رشد توسط لایه نازک تهی شده از عناصری با ضرایب توزیع بالا در فاز جامد یا عناصر با جذب سطحی بیشتر در سطح کانی احاطه می‌شود. اگر نرخ رشد بالاتر از انتشار باشد، بر همکنش‌های کانی سیال دچار عدم تعادل شده و سازوکارهای جذب و جذب سطحی چیره است (McIntire, 1963). اگر نرخ رشد کانی ثابت و پایین باشد جذب سطحی و ضریب انتشار می‌تواند قابل چشم‌پوشی باشد و تغییرات دیده شده تابعی از سازوکارهای بیرونی است. این تغییرات محیطی به طور غیرمستقیم عمل کرده و عامل تغییر در نرخ رشد است. گارنت‌های ناهمسانگرد خوت توسط زون‌بندی نوسانی بین لایه‌های همسانگرد آهن دار تهی شده از REE و لایه‌های غنی از Al سرشار از REE در حاشیه گارنت مشخص می‌شوند (شکل ۵ و جدول ۳). بر پایه مشاهدات سنگ‌نگاری و بافتی، روندهای زون‌بندی در گارنت‌های ناهمسانگرد خوت ناشی از تغییرات در نرخ‌های رشد گارنت است. برای نمونه تشکیل ماکل قطاعی در گراندیت‌های اسکارن خوت نیازمند رشد آرام بلور است در حالی که توسعه سطوح تراپزوه‌درون {۲۱۱} در آندرادیت‌های همسانگرد نشان‌دهنده رشد سریع است. فراوانی میانبارهای سیال مرتبط با فازهای غنی از Fe در گارنت‌های همسانگرد خوت نشان می‌دهد (شکل ۳-d) که سیال‌ها در نرخ‌های رشد بالا به دام افتاده‌اند (Zahedi et al., 2014). برشی شدن مجموعه‌های کانیاپی پیش‌رونده در کانسارهای اسکارنی متداول است (Einaudi et al., 1981; Meinert, 1992; Ciobanu & Cook, 2004) و به عنوان سازوکاری برای شروع تراوش فرآگیر عمل می‌کند. تراوش معمولاً توسط افزایش فشار سیال‌ها شدت می‌یابد و توسط بافت‌های برشی مشخص می‌شود. گارنت‌های غنی از Al به آرامی رشد کرده و در تعادل نزدیک با سیال‌های منفذی محلی هستند که نشان‌دهنده نسبت‌های پایین آب/سنگ (W/R) در زمان متاسوماتیسم انتشاری هستند. در چنین شرایطی مشارکت و تفریق REE توسط سازوکارهای بیرونی و شیمی بلور کنترل می‌شود در حالی که گارنت‌های غنی از Fe به سرعت از سیال‌های

اندک عناصر کمیاب خاکی سبک (LREE) در گارنت‌های ناهمسانگرد اسکارن خوت نشان‌دهنده نقش متاسوماتیسم انتشاری در تشکیل گارنت‌های گرانیت است.

### ۸- نتیجه‌گیری

ویژگی‌های نوری و شیمی عناصر اصلی و فرعی نشان داد که تغییرات دیده شده در گارنت‌های اسکارن خوت تا حدودی توسط شیمی بلور و سینتیک رشد کنترل می‌شود اما عوامل بیرونی مانند ترکیب سنگ میزبان و سیال، نسبت‌های آب به سنگ (W/R) و نوع متاسوماتیسم تأثیر عمده‌ای در تغییرات دیده شده در ترکیب گارنت دارد. مهم‌ترین عوامل عبارت است از:

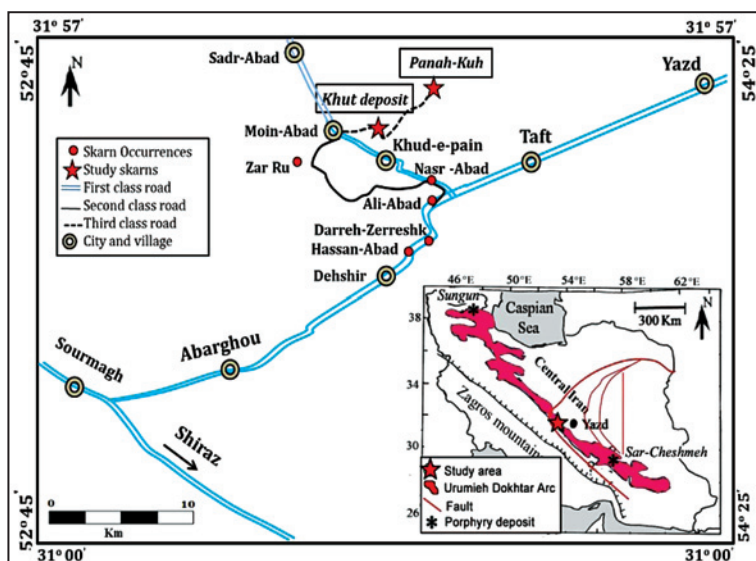
- ۱- مشارکت  $REE^{3+}$  در ساختار گارنت توسط سازوکار جانشینی نوع YAG.
- ۲- تفکیک Eu از دیگر عناصر کمیاب خاکی به دلیل شکل احیا شده آن در سیال‌ها ( $Eu^{2+}$ ).
- ۳- گارنت‌های غنی از Al به شدت از تقارن کوپیک انحراف حاصل کرده و ناهمسانگردی و ماکل را نشان می‌دهند. این نوع گارنت‌ها غنی‌شدگی کمی از HREE و LREE را داشته و بی‌هنجاری منفی یوروپیم را نشان می‌دهند. این نوع گارنت‌ها توسط برهمکنش طولانی مدت سیال‌های منفذی با سنگ میزبان شکل می‌گیرند.
- ۴- گارنت‌های غنی از آهن همسانگرد هستند و دارای مقادیر بالاتری از  $\Sigma REE$  نسبت به گارنت‌های گرانیت هستند و روندهای غنی‌شدگی از LREE و تهی‌شدگی از HREE همراه با بی‌هنجاری مثبت یوروپیم را نشان می‌دهند. این نوع گارنت‌ها رشد سریع دارند و در نسبت‌های بالای آب/سنگ از سیال‌های مشتق شده ماگمایی در طی متاسوماتیسم تراوشی شکل می‌گیرند.
- ۵- ترکیب و زون‌بندی گارنت می‌تواند تکامل فیزیکوشیمیایی سامانه‌های گرمایی را در الگوی زون‌بندی خود ثبت کنند و برای شناسایی خاستگاه سیال و تغییرات فیزیکوشیمیایی آن استفاده شود.

### سپاسگزاری

نویسندگان صمیمانه از همکاری‌های بی‌دریغ پرفسور ناکاشیما از بخش علوم زمین دانشگاه یاماگاتا در ژاپن برای انجام تجزیه ریزکاو الکترونی کانی‌ها و همچنین پروفیسور ایشی‌یاما برای انجام تجزیه LA-ICP-MS گارنت‌ها در دانشگاه آکیتا ژاپن سپاسگزاری می‌کنند.

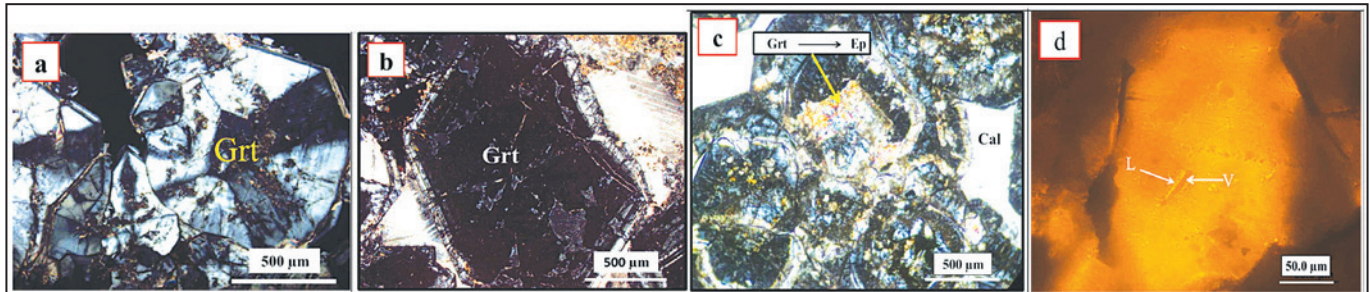
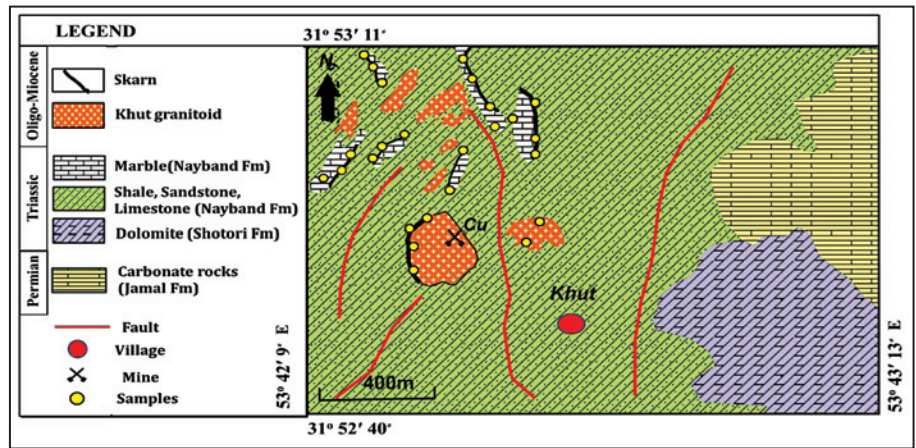
حلالیت عناصر کمیاب خاکی در سیال‌های گرمایی نسبتاً احیایی در دمای  $400^{\circ}C$  و فشار ۵۰۰ بار بررسی کردند. مطالعات آنها نشان داد که کلر حلالیت  $Eu^{2+}$  محلول را افزایش می‌دهد (گونه غالب  $EuCl_2$ ) و تنها حلالیت عناصر La و  $REE^{3+}$  تحت تأثیر گونه‌زایی سیال قرار می‌گیرد. این محلول‌های کلریدی احیایی در pH نسبتاً پایین کاملاً مشابه سیال‌های متاسوماتیکی مشتق شده در محیط‌های اسکارنی مس مانند اسکارن خوت است. هیچگونه شواهد شیمیایی و کانی‌شناختی برای F در سیال‌های کانسانساز خوت وجود ندارد، بنابراین هیدروکسیدها، کربنات‌ها یا کمپلکس‌های کلریدی در انتقال عناصر کمیاب خاکی مؤثر هستند. تحرک عناصر کمیاب خاکی به عوامل بستگی دارد که برهمکنش سنگ-آب را کنترل می‌کند. (Bau, 1991) نشان داد که مقدار pH تأثیر مهمی در تفکیک REE دارد. در شرایط تقریباً خنثی، روندهای عناصر کمیاب خاکی در سیال، غنی‌شدگی از HREE و تهی‌شدگی از LREE همراه با بی‌هنجاری منفی یوروپیم یا فاقد بی‌هنجاری را نشان می‌دهند. بی‌هنجاری منفی یوروپیم به عدم وجود لیگاندهایی مانند  $Cl^-$  مربوط می‌شود که قادر به انتقال  $Eu^{2+}$  است. شرایط مشابه‌ای توسط مجموعه کانیایی پیش‌رونده در pH نزدیک به منحنی پیرویت-مگنتیت وجود دارد که در آن شرایط بیشترین گارنت‌های غنی از Al شکل می‌گیرند (Zahedi et al., 2014). روندهای عناصر کمیاب خاکی در طی دگرسانی گرمایی یا دگرسانی دگرگونی به دلیل مقادیر پایین این عناصر به صورت چشمگیر تغییر نمی‌کند. تنها ماندگاری طولانی مدت سیال‌ها یا نسبت‌های بالای آب/سنگ ( $W/R > 10^2$ ) می‌تواند سبب تغییر در مقادیر عناصر کمیاب خاکی شود مانند آنچه که در متاسوماتیسم تراوشی دیده می‌شود (Bau, 1991; Lottermoser, 1992).

تفسیر احتمالی دیگر برای کانسارهای اسکارنی، متاسوماتیسم انتشاری است که در این فرایند سیال‌هایی ایجاد می‌شود که عناصر کمیاب خاکی در محصولات دگرسانی حاصل از آن توسط ترکیب سنگ‌های میزبان به دلیل ماندگاری بلندمدت سیال‌های منفذی در شرایط سامانه بسته بافر می‌شود. این سیال‌ها دارای pH خنثی (۶-۷) هستند و هیدروکسیدها و کربنات‌ها عوامل اصلی کمپلکس‌ساز هستند. متاسوماتیسم تراوشی سازوکاری دیگر در سامانه‌های اسکارنی است که مرتبط با افزایش نسبت آب/سنگ است که سبب تشکیل سیال‌ها و مجموعه کانیایی بافر شده توسط سیال‌های اسیدی احیایی می‌شود که در آن کمپلکس‌های کلریدی نقش مهمی را در انتقال عناصر کمیاب خاکی بازی می‌کند. از آنجا که روندهای عناصر کمیاب خاکی در آندرادیت‌های اسکارن خوت مشابه سیال‌های گرمایی معمولی است، بنابراین آندرادیت‌های اسکارن خوت در طی متاسوماتیسم تراوشی تشکیل شده‌اند در حالی که روندهای غنی‌شدگی

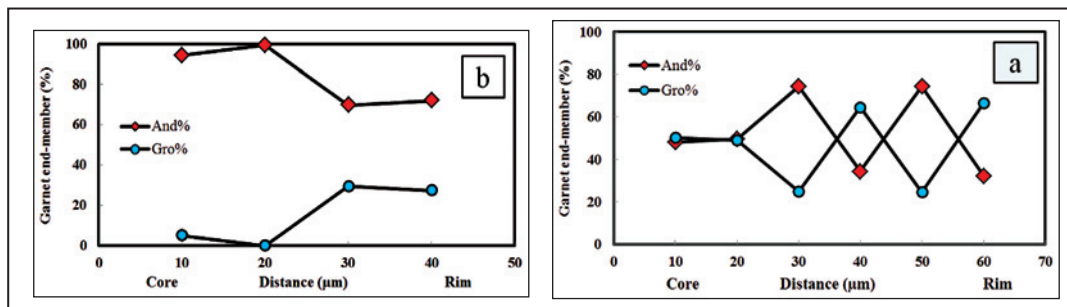


شکل ۱- موقعیت جغرافیایی و راه‌های دسترسی به کانسار اسکارنی خوت و دیگر رخدادهای اسکارنی قابل مشاهده در جنوب باختر تا شمال باختر یزد (برگرفته از نقشه توپوگرافی ۱/۲۵۰۰۰ آباده با تغییرات).

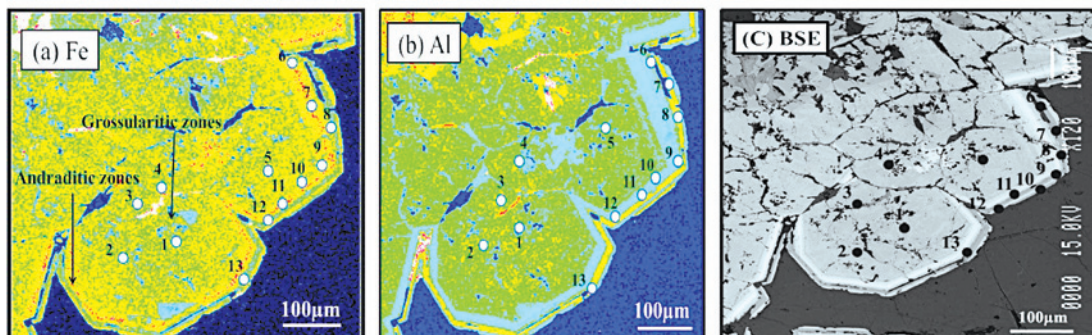
شکل ۲- نقشه زمین‌شناسی ساده شده منطقه خوت واقع در باختر یزد با استفاده از نقشه زمین‌شناسی ۱/۱۰۰۰۰۰ خضرآباد با تغییرات (Hajmolla Ali, 1993). موقعیت نمونه‌های برداشت شده با نماد دایره در تماس با مررها و زبانه‌های نفوذی بر روی نقشه قابل تشخیص است.



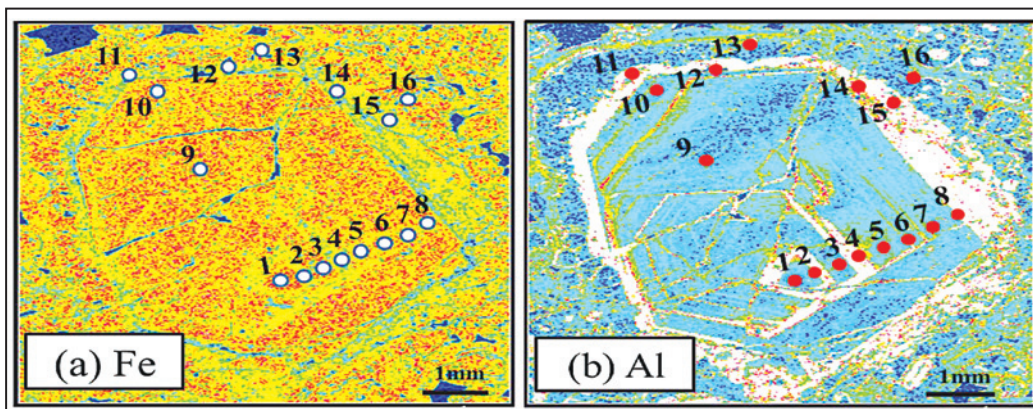
شکل ۳- تصاویر میکروسکوپی از گارنت‌های همسانگرد و ناهمسانگرد در کانسار اسکارن خوت. (a) گارنت خودشکل ناهمسانگرد که دارای ماکل قطاعی است؛ (b) گارنت همسانگرد خودشکل که در مرکز همسانگرد بوده و تنها در حاشیه کمی ناهمسانگردی را نشان می‌دهد؛ (c) جانشینی گارنت توسط اپیدوت و کلریت در هسته گارنت‌های همسانگرد؛ d: میانبرهای سیال دو فازی غنی از فاز مایع در گارنت همسانگرد.



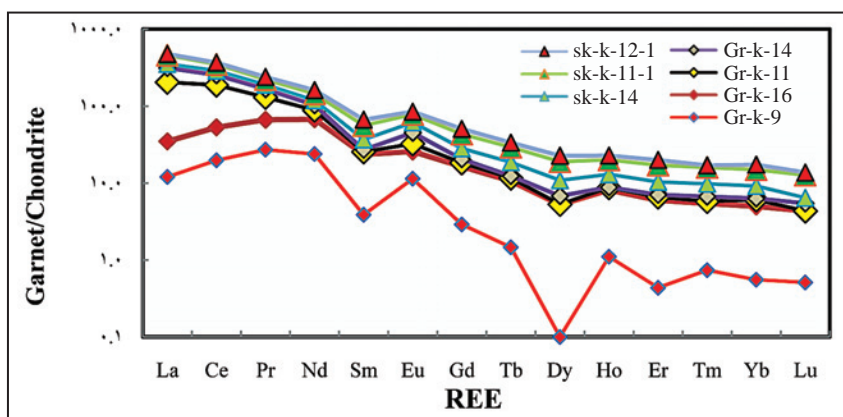
شکل ۴- نیمرخ‌های زون‌بندی شیمیایی از آندرادیت و گروسولار در دو نوع گارنت همسانگرد و ناهمسانگرد به منظور بررسی زون‌بندی ترکیبی گارنت از مرکز به حاشیه در اسکارن کلسیمی خوت. (a) همان‌طور که دیده می‌شود در گارنت‌های ناهمسانگرد تغییرات عناصر اصلی Fe و Al در مرکز دیده نمی‌شود تنها تغییرات عناصر Fe و Al در حاشیه گارنت به صورت متناوب تکرار می‌شود؛ (b) در مرکز گارنت‌های همسانگرد مقدار عضو انتهای آندرادیت به بیش از ۹۰ درصد می‌رسد و به سوی حاشیه از مقدار آهن کاسته شده و به مقدار Al افزوده می‌شود و سپس این تغییرات به صورت یکنواخت ادامه دارد.



شکل ۵- نقشه‌های ترکیبی عناصر Fe و Al و تصویر BSE تهیه شده توسط تجزیه ریزکاوا الکترونی در گارنت‌های ناهمسانگرد (نقاط مشخص شده بر روی تصاویر، همان نقاط تجزیه شده توسط تجزیه ریزکاوا الکترونی است).

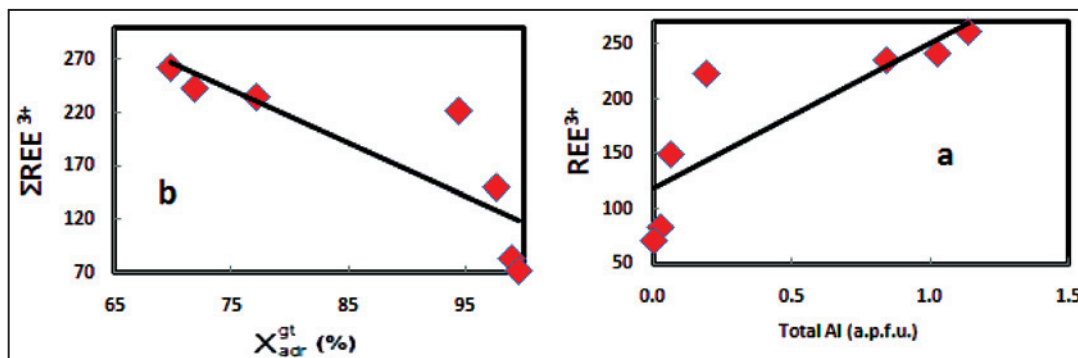
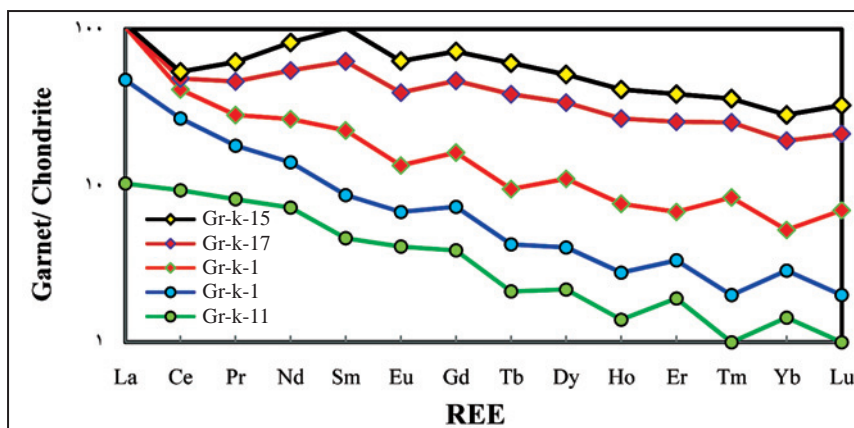


شکل ۶- نقشه‌های ترکیبی عناصر Fe و Al تهیه شده توسط تجزیه ریزکاوا الکترونی در گارنت‌های همسانگرد (نقاط مشخص شده بر روی تصاویر همان نقاط تجزیه شده توسط تجزیه ریزکاوا الکترونی است).

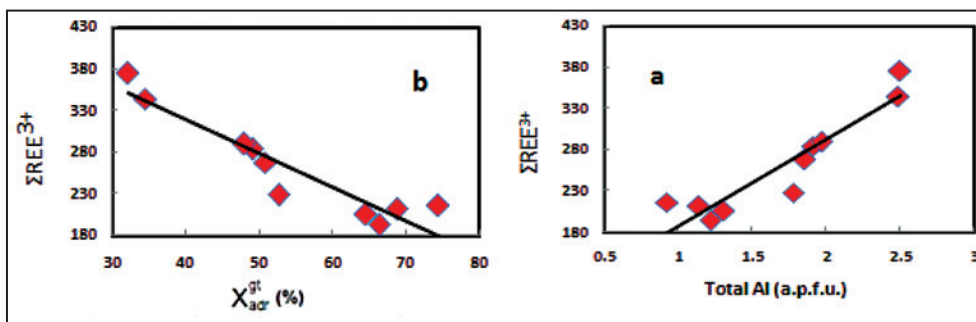


شکل ۷- روندهای پراکندگی عناصر کمیاب خاکی بهنجار شده در گارنت‌های همسانگرد غنی از آهن (Gr) و اسکارن‌های همراه آن (Sk) نسبت به کندریت (Boynton, 1984).

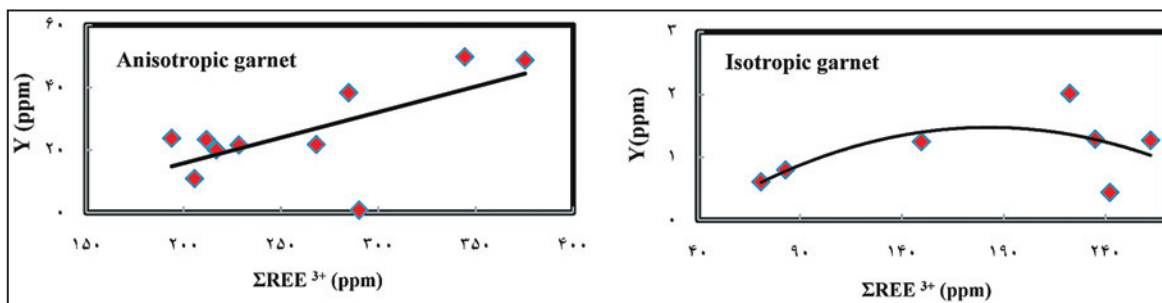
شکل ۸- روندهای پراکندگی عناصر کمیاب خاکی بهنجار شده در گارنت‌های ناهمسانگرد (Gr) و اسکارن‌های همراه آن (Sk) نسبت به کندریت (Boynton, 1984).



شکل ۹- تغییرات  $\Sigma\text{REE}^{3+}$  نسبت به ترکیب گارنت‌های همسانگرد در اسکارن کلسیمی خوت؛ (a) تغییرات  $\Sigma\text{REE}^{3+}$  نسبت به Al کل؛ (b) تغییرات  $\Sigma\text{REE}^{3+}$  نسبت به عضو انتهایی آندرادیت در گارنت.



شکل ۱۰- تغییرات  $\Sigma REE^{3+}$  نسبت به ترکیب گارنت‌های ناهمسانگرد در اسکارن کلسیمی خوت. (a) تغییرات  $\Sigma REE^{3+}$  نسبت به Al کل؛ (b) تغییرات  $\Sigma REE^{3+}$  نسبت به عضو انتهایی آندرایت در گارنت.



شکل ۱۱- نمودار تغییرات  $REE^{3+}$  در مقابل Y برای گارنت‌های همسانگرد و ناهمسانگرد در اسکارن کلسیمی خوت.

جدول ۱- نتایج تجزیه ریزکاو الکترونی در گارنت‌های همسانگرد و ناهمسانگرد در اسکارن خوت.

Type	Euhedral Anisotropic						Euhedral isotropic			
	K-10 Core1	K-10 Core2	K-10 Rim6	K-10 Rim7	K-10 Rim8	K-10 Rim9	K-14 Core-1	K-14 Core-5	K-14 Rim-1	K-14 Rim-2
Oxide composition (wt. %)										
SiO <sub>2</sub>	38.51	38.40	37.49	38.85	37.48	39.30	36.83	36.38	37.99	37.62
TiO <sub>2</sub>	0.00	0.05	0.25	0.57	0.20	0.47	0.05	0.00	0.03	0.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.53	10.25	4.79	13.55	4.84	13.53	0.96	0.00	5.97	5.32
FeO(T)	15.79	16.21	22.48	11.31	22.81	10.20	27.38	29.05	22.14	21.79
MnO	0.52	0.42	0.24	0.32	0.26	0.38	0.11	0.14	0.21	0.20
MgO	0.06	0.09	0.03	0.07	0.03	0.06	0.07	0.06	0.00	0.04
CaO	34.39	34.21	34.11	35.64	34.16	35.54	32.97	33.45	34.15	34.23
Na <sub>2</sub> O	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.04	0.02	0.00	0.00
Total	99.84	99.64	99.40	100.32	99.79	99.49	98.40	99.11	100.49	99.20
Number of cations on the basis of 24 oxygens										
Si	6.130	6.130	6.160	6.060	6.140	6.160	6.230	6.160	6.150	6.180
Ti	0.000	0.010	0.030	0.070	0.030	0.060	0.010	0.000	0.000	0.000
Al	1.970	1.930	0.930	2.490	0.930	2.500	0.190	0.000	1.140	1.030
Fe <sup>2+</sup>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe <sup>3+</sup>	1.890	1.950	2.780	1.330	2.810	1.200	3.480	3.700	2.700	2.690
Mn	0.070	0.060	0.030	0.040	0.040	0.050	0.020	0.020	0.030	0.030
Mg	0.010	0.020	0.010	0.020	0.010	0.010	0.020	0.020	0.000	0.010
Ca	5.860	5.850	6.010	5.960	6.000	5.960	5.970	6.070	5.920	6.020
Na	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.010	0.010	0.000	0.000
Total	15.940	15.930	15.950	15.970	15.960	15.940	15.930	15.990	15.930	15.960
Garnet components (mole fraction, %)										
And %	48.0	49.5	74.3	34.4	74.4	32.1	94.4	99.5	69.8	71.8
Gro %	50.2	49.0	24.8	64.5	24.7	66.6	5.2	0.0	29.5	27.4
Spes %	1.8	1.4	0.9	1.1	0.9	1.3	0.4	0.6	0.7	0.7



جدول ۲- نتایج تجزیه LA-ICP-MS در گارنت‌های همسانگرد غنی از آهن در اسکارن خوت.

Sample	K-14-Core-1	K-14-Core-3	K-14-Core-4	K-14-Core-5	K-14-Rim-1	K-14-Rim-2	K-14-Rim-5
REE (ppm) by LA-ICP-MS							
La	124.6	64.3	66.7	26.9	167.2	165.8	146.8
Ce	76.8	57.2	20.7	24.7	106.4	96.2	72.5
Pr	50.0	40.1	6.4	15.9	55.9	45.2	38.6
Nd	20.5	11.6	3.0	7.1	18.2	18.5	20.8
Sm	5.0	0.0	0.0	0.0	2.8	1.5	2.3
Eu	13.1	26.5	2.3	14.6	8.3	8.8	15.4
Gd	3.6	1.2	1.1	1.6	2.5	1.6	3.3
Tb	2.2	0.0	0.0	0.0	2.2	0.0	0.7
Dy	0.3	1.4	1.0	2.5	1.8	0.3	3.0
Ho	0.0	0.0	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0
Er	0.4	0.4	0.0	0.7	1.0	0.0	0.6
Tm	0.7	2.5	1.6	1.5	0.0	0.0	0.0
Yb	1.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	0.0
Lu	0.7	1.6	0.0	0.0	2.0	0.0	3.4
$\Sigma\text{REE}^{3+}$	222.4	149.6	82.9	70.9	262.1	242.1	234.9
Trace element (ppm) by LA-ICP-MS							
Sc	2.81	3.43	3.57	3.56	3.50	2.83	2.28
V	3.99	5.63	2.49	3.12	3.05	3.31	0.41
Cr	2.10	4.11	3.76	1.30	2.50		2.40
Co	1.38	2.36	4.10	0.81	1.30	2.17	3.07
Ni	1.56		4.84	0.46	1.32	3.26	1.27
Cu	0.56	17275.96	5.08	3032.12	4.76	2.65	9.24
Zn	5.11	13.94	12.89	2.54	2.62	9.31	8.03
Rb	0.00	0.00	0.15	0.46	0.24	0.33	0.00
Sr	2.57	1.51	9.42	1.19	0.96	4.59	1.95
Y	2.02	1.25	0.80	0.61	1.27	0.44	1.29
Zr	0.00	0.82	0.95	0.05	0.05	0.05	0.31
Nb	0.05	0.19	0.05	0.10	0.07	0.05	0.12
Cs	0.13	0.08	0.25	0.23	0.26	0.00	0.00
Ba	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Hf	0.10	0.00	0.00	0.21	0.00	0.11	0.00
Ta	0.53	0.33	0.15	0.05	0.66	0.32	0.58
Pb	0.00	0.00	0.51	0.00	0.00	0.00	0.00
Bi	0.08	0.42	0.31	0.16	0.06	0.27	0.28
Th	0.52	1.03	0.44	0.33	0.23	0.14	0.26
U	9.13	5.28	2.15	3.07	12.36	11.60	9.69

جدول ۳- نتایج تجزیه LA-ICP-MS در گارنت‌های ناهمسانگرد آلومینیم‌دار در اسکارن خوت.

Sample	K-10 Core- 1	K-10 Core- 2	K-10 Core- 3	K-10 Core- 5	K-10 Rim- 6	K-10 Rim- 8	K-10 Rim- 9	K-10 Rim- 10	K-10 Rim- 12	K-10 Rim- 13
REE (ppm) by LA-ICP-MS										
La	17.15	183.41	1.32	2.62	4.13	4.84	2.03	2.24	0.77	1.09
Ce	21.72	148.66	6.72	4.71	4.75	12.54	3.82	8.17	4.22	4.07
Pr	29.28	70.37	24.05	14.63	9.02	18.89	13.60	27.01	11.15	15.34
Nd	33.79	21.51	44.84	25.02	17.89	26.92	23.46	42.22	16.96	25.37
Sm	32.05	1.88	53.86	33.64	26.65	39.56	43.42	45.53	27.85	45.89
Eu	13.74	7.04	29.96	21.41	17.62	34.02	24.10	26.63	19.58	23.35
Gd	32.11	2.21	25.63	25.90	24.57	31.42	24.86	16.35	25.29	49.08
Tb	28.06	1.24	21.03	19.76	25.66	33.61	22.75	14.06	19.86	48.16
Dy	15.31	0.00	18.66	17.12	14.94	32.71	18.82	9.29	18.82	30.86
Ho	23.49	0.47	14.74	13.51	15.29	29.94	13.67	5.52	11.05	30.30
Er	20.44	0.54	9.63	14.76	17.30	30.06	9.95	4.90	12.61	27.74
Tm	14.72	0.00	10.16	13.35	12.53	23.66	6.41	3.53	9.68	31.02
Yb	13.60	1.44	8.86	11.29	8.36	20.86	7.39	2.51	9.78	23.48
Lu	11.04	0.00	5.40	15.37	17.75	17.91	6.33	5.85	10.47	23.67
$\Sigma\text{REE}^{3+}$	284.77	290.10	268.12	228.37	211.72	344.4	216.79	205.65	193.88	375.36
Trace element (ppm) by LA-ICP-MS										
Sc	3.62	2.37	5.48	7.07	5.47	8.41	2.32	2.61	3.13	9.78
V	74.46	0.67	128.84	124.83	80.97	121.10	107.44	89.84	144.64	166.18
Cr	2.09	13.51	8.97	16.18	18.43	13.79	0.00	2.46	2.22	27.61
Co	1.47	0.55	1.36	1.34	1.16	0.63	0.68	0.52	1.17	1.01
Ni	1.14	0.39	2.19	4.40	1.71	1.71	0.87	1.55	2.37	2.81
Cu	3.53	19.30	1.17	146.89	72.90	51.86	7.02	11.67	66.65	83.44
Zn	3.30	3.85	0.40	25.15	7.14	6.70	1.05		5.99	5.61
Rb	0.36	0.36	0.70	1.18	0.47	0.06	0.03			
Sr	0.30	0.58		31.71	13.65	2.90	1.26	0.31		0.88
Y	38.35	0.80	21.78	21.65	23.39	49.84	20.05	10.90	23.82	48.79
Zr	36.04	0.68	41.77	75.81	128.38	113.56	14.08	33.58	38.27	112.28
Nb	8.20		6.43	11.37	11.21	12.74	4.02	4.60	11.84	9.30
Cs						0.12			0.38	
Ba	0.44			5.65	0.46	0.30	1.48	0.19		0.54
Hf	0.86		0.73	2.07	4.73	2.43	0.36	1.00	0.21	5.99
Ta	0.26	0.39	0.21	1.12	0.75	0.88	0.03	0.22	0.30	0.63
Bi		0.04	0.05			0.03			0.04	
Th	8.80	0.20	0.32	0.65	1.69	1.62	0.54	1.36	0.89	0.88
U	2.33	14.94	0.76	0.93	1.28	3.60	0.32	1.79	1.13	1.55

جدول ۵- شعاع یونی عناصر مختلف در مقایسه با اندازه جایگاه‌های یونی در ساختار گارنت، شعاع یونی تعیین کننده حضور این عناصر در جایگاه‌های یاد شده است (Gaspar et al., 2008).

		Garnet crystal radii (Å) <sup>a</sup>	Ionic radii (Å) <sup>b</sup>
X-site	Ba <sup>2+</sup>		1.42
	Sr <sup>2+</sup>		1.26
	Eu <sup>2+</sup>		1.25
	La	1.1913	1.16
	Ce	1.1688	1.143
	Pr	1.1475	1.126
	Nd	1.1205	1.109
	Ca	1.12	1.12
	Sm	1.085	1.079
	Eu	1.0727	1.066
	Gd	1.0466	1.053
	Tb	1.0335	1.04
	Dy	1.0104	1.027
	Ho	0.997	1.015
	Y	0.9945	1.019
	Mn	0.9852	0.96
	U <sup>4+</sup>		1
	Er	0.98	1.004
	Th <sup>4+</sup>		1.05
	Tm	0.9668	0.994
	Yb	0.9545	0.985
	Lu	0.9414	0.977
	Fe	0.9295	0.92
	Mg	0.8905	
Y-site	Al <sup>3+</sup>	0.535	0.535
	Ti <sup>4+</sup>		0.605
	Cr <sup>3+</sup>	0.627	0.615
	Nb <sup>5+</sup>		0.64
	Ta <sup>5+</sup>		0.64
	Fe <sup>3+</sup>	0.6655	0.645
	Ti <sup>3+</sup>		0.67
	Nb <sup>4+</sup>		0.68
	Ta <sup>4+</sup>		0.68
	Hf <sup>4+</sup>		0.71
	Zr <sup>4+</sup>		0.72
	U <sup>6+</sup>		0.73
	Sc <sup>3+</sup>		0.745
	Th <sup>4+</sup>		0.94
Z-site	Si	0.26	0.26
	Al <sup>3+</sup>	0.4096	0.39
	Ti <sup>4+</sup>		0.42
	Fe <sup>3+</sup>	0.4824	0.49

جدول ۴- نتایج تجزیه ICP-MS در اسکارن‌های خوت.

Sample	Sk-14	Sk-11-1	Sk-12-1	Sk-17	Sk-1
La	40	103.87	19.35	10.32	37.1
Ce	36.01	59.53	19.68	9.36	17.57
Pr	23.77	31.15	18.03	8.2	9.84
Nd	16.37	25.5	16.43	7.25	6.87
Sm	9.74	18.97	10.77	4.62	4.1
Eu	16.33	16.33	6.8	4.08	2.72
Gd	7.72	15.06	7.34	3.86	3.47
Tb	6.33	10.55	4.22	2.11	2.11
Dy	4.04	8.07	3.73	2.17	1.86
Ho	4.18	6.96	2.79	1.39	1.39
Er	3.33	6.67	2.86	1.9	1.43
Tm	3.09	6.17	1	1	1
Yb	2.87	5.74	2.39	1.44	1.44
Lu	1	6.21	1	1	1
Sc	0.5	3.3	0.5	0.6	0.3
V	27	70	29	21	17
Cr	10.4	40.4	7.8	8.6	10.1
Co	4.1	146	11.2	9.4	13
Ni	13.8	122	18	20.4	14.1
Cu	107	> 10000	4990	3810	1880
Zn	35.4	859	79.8	59.2	30.4
Rb	0.4	12.4	0.5	0.4	0.2
Sr	23.7	55.9	35.5	58.2	62.7
Y	7.41	14.9	7.37	4.09	4.29
Zr	2	9.1	5.5	6.2	4.3
Nb	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.2	< 0.1
Cs	0.08	1.52	0.19	0.44	0.04
Ba	2.5	29	5.8	7	8.1
Hf	< 0.1	0.1	< 0.1	0.1	< 0.1
Ta	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05
Pb	3.58	15.1	1.01	2.56	0.59
Bi	1.65	4.48	2.13	0.36	0.51
Th	1	5.7	5.1	1	0.8
U	5.4	3.7	2.1	1.1	1.3

جدول ۶- عناصر فرعی و کمیاب شرکت کننده در جایگاه‌های ساختاری گارنت (Gaspar et al., 2008).

Elements	X-site	Y-site (6 coordination)	Z-site (4 coordination)
Minor	Zn, Y, Na	Ti, V, Fe <sup>2+</sup> , Zr, Sn	Al, Ti, Fe <sup>3+</sup> , P
Trace	Li, Be, B, F, Sc, Cu, Ga, Ge, Sr, Nb, Ag, Cd, In, REE, U		

## کتابنگاری

زاهدی، ا.، ۱۳۹۲- زمین‌شیمی رخدادهای اسکارنی مس- آهن و توده‌های نفوذی وابسته در منطقه خوت-پناه کوه، غرب یزد، ایران مرکزی، رساله دکتری، دانشگاه سیستان و بلوچستان، ۴۳۰ صفحه.

شریفی، ر.، ۱۳۸۷- بررسی خصوصیات ژئوشیمیایی اندیس‌های فلزی در منطقه پناه کوه یزد با دیدگاه اکتشافی، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه شیراز، ۲۱۸ صفحه.

یزدی، م.، ۱۳۷۰- بررسی زمین‌شناسی اقتصادی و سنگ‌شناسی کانسار خوت، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه شهید بهشتی، ۲۰۷ صفحه.

## References

- Allen, D. E. & Seyfried, W. E., 2005- REE controls in ultramafic hosted MOR hydrothermal systems: an experimental study at elevated temperature and pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta*, V. 69, p. 675-683.
- Ayers, J. C. & Eggler, D. H., 1995- Partitioning of elements between silicate melt and H<sub>2</sub>O-NaCl fluids at 1.5 and 2.0 GPa pressure: implications for mantle metasomatism. *Geochim. Cosmochim. Acta*, V. 59, p. 4237-4246.
- Bai, T. B. & Koster Van Groos, A. F., 1999- The distribution of Na, K, Rb, Sr, Al, Ge, Cu, W, Mo, La, and Ce between granitic melts and coexisting aqueous fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, V. 63, p. 1117-1131.
- Bau, M., 1991- Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium. *Chem. Geol.*, V. 93, p. 219-230.
- Bazin, D. & Hubner, H., 1969- Copper deposits in Iran, Geological Survey of Iran, Rep, No. 13, 232p.
- Becker, U. & Pollok, K., 2002- Molecular simulations of interfacial and thermodynamic mixing properties of grossular-andradite garnets. *Phys. Chem. Miner.*, V. 29, p. 52-64.
- Boyd, F. R., Pearson, D. G., Hoal, K. O., Hoal, B. G., Nixon, P. H., Kingston, M. J. & Mertzman, S. A., 2004- Garnet lherzolites from Louwrensia, Namibia: bulk composition and P/T relations. *Lithos*, V. 77, p. 573-592.
- Boynnton, W. V., 1984- Geochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. In: Henderson P. (Eds.): Rare earth element geochemistry, Elsevier, London, p. 63-114.
- Chernoff, C. B. & Carlson, W. D., 1999- Trace element zoning as a record of chemical disequilibrium during garnet growth. *Geology*, V. 27, p. 555-558.
- Ciobanu, C. L. & Cook, N. J., 2004- Skarn textures and a case study: the Ocna de Fier-Dognecea orefield, Banat, Romania. *Ore Geol. Rev.*, V. 24, p. 315-370.
- Douville, E., Bienvenu, P., Charlou, J., Donval, J., Fouquet, Y., Appriou, P. & Gamo, T., 1999- Yttrium and rare earth elements in fluids from various deep-sea hydrothermal systems. *Geochim. Cosmochim. Acta*, V. 63, p. 627-643.
- Einaudi, M. T., Meinert, L. D. & Newberry, R. J., 1981- Skarn deposits. *Econ. Geol.*, 75th Anniversary Volume, 317-391.
- Flynn, R. T. & Burnham, W., 1978- An experimental determination of rare earth partition coefficients between a chloride containing vapour phase and silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, V. 42, p. 685-701.
- Forster, H., 1978- Mesozoic- Cenozoic metallogenesis in Iran. *Journal of the Geological society of London*, V. 135, p. 443-445.
- Gaspar, M., Knaack, C., Meinert, L. D. & Moretti, R., 2008- REE in skarn system: A LA-ICP-MS study of Garnet from the Crown Jewel gold deposit. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, V. 72, p. 185-205.
- Hajmolla Ali, A., 1993- Geological quadrangle map of Khezr Abad: series sheet 6753. Ministry of Mines and Metals, Geological Survey of Iran, Teheran.
- Halden, N. M., 1996- Determination of Lyapounov exponents to characterize the oscillatory distribution of trace elements in minerals. *Can. Mineral*, V. 34, p. 1127-1135.

- Hickmott, D. D. & Spear, F. S., 1992- Major-and trace-element zoning in garnets from calcareous pelites in the NW Shelburne Falls Quadrangle, Massachusetts: garnet growth histories in retrograded rocks. *J. Petrol*, V. 33, p. 965-1005.
- Hofmeister, A. M., Schaal, R. B., Campbell, K. R., Berry, S. L. & Fagan, T. J., 1998- Prevalence and origin of birefringence in 48 garnets from the pyrope-almandine-grossularite-spessartine quaternary. *Am. Mineral*. V. 83, p. 1293-1301.
- Jamtveit, B. & Hervig, R. L., 1994- Constraints on transport and kinetics in hydrothermal systems from zoned garnet crystals. *Science*, V. 263, p. 505-508.
- Jacobson, J., 1975- Copper deposits in time and space, *Jour of mines-south Africa*.
- Karimzadeh Somarin, A., 2004- Garnet composition as an indicator of Cu mineralization: Evidence from Skarn deposits of NW Iran. *Journal of Geochemical Exploration*, V. 81, p. 47-57.
- Klinkhammer, G. P., Elderfield, H., Edmond, J. M. & Mitra, A., 1994- Geochemical implications of rare earth element patterns in hydrothermal fluids from mid-ocean ridges. *Geochim. Cosmochim. Acta*, V. 58, p. 5105-5113.
- Kravchuk, I. F., Ivanova, G. F., Varezhkina, N. S. & Malinin, S. D., 1995- REE fractionation in acid fluid-magma systems. *Geochem. Intern*, V. 32, p. 60-68.
- Lottermoser, B. G., 1992- Rare earth elements and hydrothermal ore formation processes. *Ore Geol. Rev*, V. 7, p. 25-41.
- Mayanovic, R. A., Anderson, A. J., Bassett, W. A. & Chou, I. M., 2007- On the formation and structure of rare-earth element complexes in aqueous solutions under hydrothermal conditions with new data on gadolinium aquo and chloro complexes. *Chem. Geol*, V. 239, p. 266-283.
- Mayanovic, R. A., Jayanetti, S., Anderson, A. J., Bassett, W. A. & Chou, I. M., 2002- The structure of Yb<sup>3+</sup> aquo ion and chloro complexes in aqueous solutions at up to 500°C and 270 MPa. *J. Phys. Chem*, V. 106, p. 6591-599.
- McAloon, B. P. & Hofmeister, A. M., 1993- Single-crystal absorption and reflection infrared spectroscopy of birefringent grossular-andradite garnets. *Am. Mineral*, V. 78, p. 957-967.
- McIntire, W. L., 1963- Trace element partition coefficients-a review of theory and applications to geology. *Geochim. Cosmochim. Acta*, V. 27, p. 1209-1264.
- Meagher, E. P., 1982- Silicate garnets. In *Orthosilicates: Rev Mineral* (ed. P. H. Ribbe), Mineralogical Society of America. V. 5, p. 25-66.
- Meinert, L. D., 1992- Skarns and skarn deposits. *Geosci. Can*, V. 19, p. 145-162.
- Meinert, L. D., 1997- Application of skarn deposit zonation models to mineral exploration. *Explor. Min. Geol*, V. 6, p. 185-208.
- Meinert, L. D., Dipple, G. M. & Nicolescu, S., 2005- World skarn deposits. *Econ. Geol*, 100th Anniversary Volume, p. 299-336.
- Michard, A. & Albare, de F., 1986- The REE content of some hydrothermal fluids. *Chem. V. Geol*, p. 55, 51-60.
- Michard, A., 1989- Rare earth element systematics in hydrothermal fluids. *Geochim. Chosmochim. Acta*, V. 53, p. 745-750.
- Mills, R. A. & Elderfield, H., 1995- Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAG Mound, 26 NMid-Atlantic Ridge. *Geochim. Cosmochim. Acta*, V. 59, p. 3511-3524.
- Morimoto, N. & Chairman, B., 1989- Nomenclature of pyroxens. Subcommittee on pyroxens, International Mineralogical Association. *Con. Mineral*, V. 27, p. 143-156.
- Nakano, T., Takahara, H. & Norimasa, N., 1989- Intracrystalline distribution of major elements in zoned garnet from skarn in the Chichibu mine, central Japan; illustration by color-coded maps. *Can. Mineral*, V. 27, p. 499-507.
- Nicolescu, S., Cornell, D. H., So dervall, U. & Odelius, H., 1998- Secondary ion mass spectrometry analysis of rare earth elements in grandite garnet and other skarn related silicates. *Eur. J. Mineral*, V. 10, p. 251-259.
- Reed, M. J., Candela, P. A. & Piccoli, P. M., 2000- The distribution of rare earth elements between monzogranitic melt and the aqueous volatile phase in experimental investigations at 800°C and 200 MPa. *Contrib. Mineral. Petrol*. V. 140, p. 251-262.
- Shore, M. & Fowler, A. D., 1996- Oscillatory zoning in minerals: a common phenomenon. *Can Mineral*, V. 34, p. 1111-1126.
- Skublov, S. G. & Drugova, G. M., 2000- REE distribution in metamorphic garnets. *Herald DGGGMS RASV*. 2, p. 60-61.
- Smith, M. P., Henderson, P., Jeffries, T. E. R., Long, J. & 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. *J. Petrol*, V. 45, p. 457-484.
- Sverjensky, D. M., 1984- Europium redox equilibria in aqueous solution. *Earth Planet. Sci. Lett*, V. 67, p. 70-78.
- Urabe, T., Sakagawa, M., Nakano, T. & Kamioka, H., 1992- Partitioning of REE between granitic melt and vapor and generation of REE-bearing pegmatite: 29th IGC, Kyoto, Japan, p. 242 (abstract).
- Van Westrenen, W., Allan, N. L., Blundy, J. D., Lavrentiev, M. Y., Lucas, B. R. & Purton, J. A., 2003- Dopant incorporation into garnet solid solutions-a breakdown of Goldschmidt's first rule. *Chem. Commun*, p. 786-787.

- Whitney, P. R. & Olmsted, J. F., 1998- Rare earth element metasomatism in hydrothermal systems: the Willsboro-Lewis wollastonite ores, New York, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta*, V. 62, p. 2965-2977.
- Wood, S. A., 2003- The geochemistry of rare earth elements and yttrium in geothermal waters. In *Volcanic, Geothermal, and Ore-Forming Fluids: Rulers and Witnesses of Processes within the Earth* (eds. S. F. Simmons and I. Graham). *Soc. Econ. Geol. Spec. Publ.*, V. 10, p. 133-158.
- Zahedi, A., Boomeri, M., Nakashima, K., Mackizadeh, M. A., Ban, M. & Lentz, D. R., 2014-Geochemical Characteristics, Origin, and Evolution of Ore-Forming Fluids of the Khut Copper Skarn Deposit, West of Yazd in Central Iran. *Resource Geology*, V. 64, p. 209–232.
- Zarasvandi, A., Liaghat, S. & Zentilli, M. A., 2005- Geology of Darreh-Zerreshk and Ali-Abad porphyry copper deposits, Central Iran. *Int. Geol. Rev.*, V. 47, p. 620–646.
- Zhang, H., Menzies, M. A., Lu, F. & Zhou, X., 2000- Major and trace element studies on garnets from Paleozoic kimberliteborne mantle xenoliths and megacrysts from the North China craton. *Sci. China*, V. 43, 423-430.