

Study of mass changes of elements during skarnification processes in east of Sungun-Chay river, NE of Tabriz, Iran.

A. A. Calagari^{1,2}, A. Abedini¹, G. Hosseinzadeh¹

1- Geology Department, Faculty of Natural Sciences, Tabriz University, Tabriz, Iran.

2- Research Institute for Fundamental Sciences (RIFS), Tabriz 51664, Iran.

E-mail: calagari@tabrizu.ac.ir

(Received: 31/12/2005, received in revised form: 26/2/2006)

Abstract: Copper-bearing skarn zone in east of Sungun-Chay river is located about 100 km NE of Tabriz, and was developed along the contact of the mineralized porphyry granitoid stock (Oligo-Miocene) with impure carbonate rocks (Upper Cretaceous). Both endoskarn and exoskarn occurred in this zone. Endoskarn is narrow (~0.5-2m) whereas exoskarn is relatively broad (25-55m) and contains minerals such as calc-silicates (grandite, diopside-hedenbergite, tremolite-actinolite, epidote), silicates (quartz, chlorite, and clays), sulfides (pyrite, chalcopyrite, sphalerite, galena, bornite), oxides (magnetite, hematite), and carbonates (calcite, ankerite). Skarnification processes occurred in two distinct stages, including progradation and retrogradation. Calculations of chemical index of alteration (CIA) indicate that the exoskarn underwent metasomatic alteration within the range of 8.41% to 57.29%. Analysis studies of mass changes of elements, on the basis of Nb (as a monitor immobile element), indicate that considerable amounts of elements such as Fe, Si, Mg, S, Cu, Pb, and Zn were added to the skarn system by hydrothermal fluids from the side of pluton, while substantial amounts of Ca was leached out of the system. The overall obtained results show that elements such as Fe, Si, and Mg were introduced into the skarn system by metasomatizing fluids during both progradation and retrogradation stages whereas the ore-forming elements such as Cu, Pb, Zn, and S were added to the system mainly during retrograde stage. The inharmonious mass increase of Al and portion of mass changes of Si are due to the local variations of pelitic impurities within the carbonate rocks (as protolith).

Keywords: *Exoskarn; Chemical index of alteration; Mass changes; Skarnification; Sungun.*



بررسی تغییر جرم عناصر در فرایندهای اسکارنیفیکاسیون در شرق رودخانه سونگون - چای، شمال شرق تبریز، ایران

علی اصغر کلاگری^۱، علی عابدینی^۱ و قادر حسین‌زاده^۲

۱ - گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، کد پستی ۵۱۶۶۴، تبریز

۲ - انستیتو تحقیقاتی علوم پایه، کد پستی ۵۱۶۶۴، تبریز

(دریافت مقاله ۱۳۸۴/۱۰/۱۰، دریافت نسخه نهایی ۱۳۸۴/۱۲/۷)

چکیده: زون اسکارنی مس‌دار شرق رودخانه سونگون - چای، در ۱۰۰ کیلومتری شمال شرق تبریز قرار دارد و در امتداد همبندی استوک پورفیری و کانی‌ساز خارانما (الیگوموسن) با سنگ‌های کربناته ناخالص (کرتاسه بالایی) گسترش یافته است. در این زون هم اندواسکارن و هم اگزواسکارن رخ داده است. اندواسکارن باریک (۵ تا ۲ متر)، در صورتیکه اگزواسکارن نسبتاً عریض (۲۵ تا ۵۵ متر) است و از کانیهای کالک سیلیکاته (گرندایت، دیوپسید-هیدبرژیت، ترمولیت-اکتینولیت، دیوپسید، اپیدوت، سیلیکاته (کوارتز، کلریت و رسها)، سولفیدها (پیریت، کالکوپیریت، اسفالریت، گالن، بورنیت)، اکسیدها (مگنتیت، هماتیت) و کربناتها (کلسیت، انکرتیت) تشکیل شده است. فرایندهای اسکارنیفیکاسیون در دو مرحله پیشرونده و پسرونده و جدا از هم رخ داده‌اند. محاسبات شاخص شیمیایی دگرسانی (CIA) نشان می‌دهد که زون اگزواسکارن دستخوش دگرسانی دگرزهادی در حدود ۸/۴۱٪ الی ۵۷/۲۹٪ شده است. بررسی‌های تغییرات جرم عناصر بر اساس Nb (به عنوان عنصر ناظر بی‌تحرك) نشان می‌دهد که مقادیر قابل ملاحظه‌ای از عناصر Fe, Si, Mg, Cu, Pb, Zn و به وسیله شماره‌های گرمایی از پلوتون به سیستم اسکارنی اضافه شده، و در مقابل مقادیر قابل توجهی از عنصر Ca شسته و از سیستم اسکارنی درز کرده است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که عناصر Fe, Si, Mg در هر دو مرحله پیشرونده و پسرونده به وسیله فلوئیدهای دگرزهاده کننده وارد سیستم اسکارنی شده در صورتیکه عناصر کانی‌ساز مثل Cu, Pb, Zn و S در مرحله پسرونده به سیستم اضافه شده‌اند. افزایش جرم ناموزون Al و بخشی از تغییرات Si به واسطه تغییرات محلی ناخالصی‌های رسی در سنگ‌های کربناته (به عنوان پروتولیت) بوده است.

واژه‌های کلیدی: اگزواسکارن، ایندکس شیمیایی دگرسانی، تغییرات جرم، اسکارنیفیکاسیون، سونگون.

مقدمه

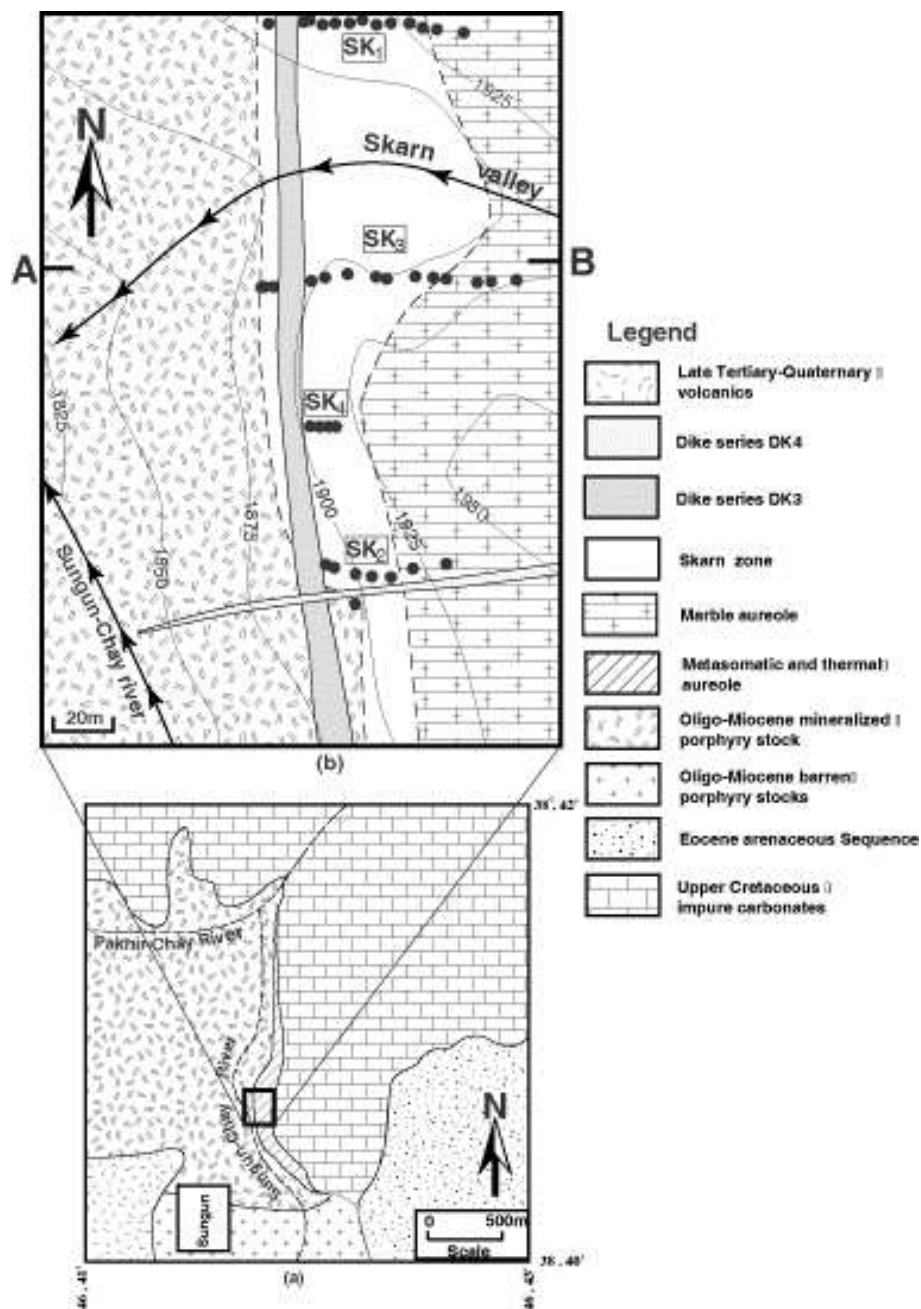
زون اسکارنی شرق رودخانه سونگون - چای در حدود ۱۰۰ کیلومتری شمال شرق تبریز واقع شده است (شکل ۱a). این زون در حد فاصل استوک توده‌های آتشفشانی کم عمق کانی‌ساز با سنگ‌های کربناته ناخالص تشکیل شده است. بررسی‌های مقدماتی روی مسائل زمین‌شناسی، سنگ‌شناسی، کانی‌شناسی و دگرسانی در این منطقه توسط خادم [۱] و وثوق زاده و تدین [۲] صورت گرفته است. کلاگری و حسین زاده [۳] به تفضیل ویژگی‌های کانی‌شناسی و دگرسانی دگرنهاده این اسکارن را مورد مطالعه قرار داده‌اند. هزارخانی [۴] تغییر جرم عناصر را در مراحل مختلف دگرسانی و کانی‌سازی در استوک خارانمای کانی‌ساز (میزبان کانسار مس پورفیری سونگون) مورد مطالعه قرار داده است. تاکنون مطالعه‌ای در خصوص نحوه تغییر جرم عناصر در طول فرایندهای اسکارنیفیکاسیون در زون اسکارنی شرق رودخانه سونگون - چای صورت نگرفته است. این نوشتار اطلاعات نسبتاً جامعی از علل و نحوه این تغییرات و ارتباط آن با مراحل دگرسانی را ارائه می‌دهد.

روش کار

کارهای صحرائی شامل تهیه نقشه زمین‌شناسی از زون اسکارنی و نمونه‌برداری سیستماتیک در مسیر چهار پیمایش (SK_1, SK_2, SK_3, SK_4) در عرض زون اسکارنی بوده که در تابستان ۱۳۸۳ صورت گرفته است (شکل ۱b). پس از بررسی‌های سنگ‌شناختی، تعداد ۱۰ نمونه در مسیرهای پیمایش یاد شده برای تجزیه شیمیایی انتخاب شدند. عناصر اصلی به روش فلوتورسانی پرتو X (XRF) و عناصر فرعی و جزئی به روش Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry (ICP-ES) در سازمان زمین‌شناسی کشور (تهران) و عناصر Zn, Pb و Cu به روش طیف‌سنجی جذب اتمی (AAS) در آزمایشگاه شرکت صنایع مس ایران (اهر) مورد آنالیز قرار گرفته‌اند (جدول ۱).

زمین‌شناسی

زون اسکارنی شرق رودخانه سونگون - چای در امتداد مرز همبری استوک خارانمای کانی‌ساز با سنگ‌های آهکی ناخالص توسعه یافته است. استوک خارانمای کانی‌ساز به سن الیگومیوسن بوده [۵ و ۶] و از نظر ترکیبی در محدوده کوارتزموزنویت، گرانودیوریت تا گرانیت تغییر می‌کند [۷]. این استوک شدیداً دگرسان بوده و حاوی شکستگی‌ها و ریز شکستگی‌های فراوان است [۷ و ۸]. سنگ‌های آهکی ناخالص (میزبان زون اسکارنی) به سن کرتاسه بالاست [۵ و ۶] و از نظر لیتولوژیکی بیشتر از بافت میکریتی بوده و دارای گل کلسیتی به همراه مقادیر کمتری از رس، کوارتز، فلدسپارهای کائولینیزه، میکا و کانیهای تیره هستند. مقادیر مودال کانیهای ناکربناته (به عنوان ناخالصی) در افق‌های مختلف متفاوت است و به صورت لایه‌های مختلفی از سنگ‌های کربناته مانند بیومیکریت، کربنات‌های آرژیلیکی و مارن مشاهده می‌شوند.



شکل ۱ (a) نقشه تغییر یافته زمین‌شناسی (اقتباس از مهر پرتو [۵]). (b) نقشه زمین‌شناسی منطقه دره اسکارنی با مقیاس بزرگ.

جدول ۱ آنالیزهای شیمیایی عناصر اصلی، فرعی، و فلزی در نمونه‌های زون اسکارنی و مرمریزه در دره اسکارن (مسیرهای SK₁, SK₃ و ۵۰-۱۰۰ متری جنوب دره اسکارن (مسیرهای SK₂, SK₄) در شرق رودخانه سونگون - چای.

Skarn valley								50-100m south of Skarn valley			
Sample ▶	Sk ₁ -1	Sk ₁ -3c	Sk ₁ -5	Sk ₁ -6	Sk ₁ -8	Sk ₃ -6	Marly limestone >150m	Sk ₂ -5	Sk ₂ -6	Sk ₄ -4b	Sk ₂ -8
Distance▶	۰.۵ m	۱۲m	۲۰m	۲۵m	۳۵m	۵۰m		۷m	۱۰m	۱۵m	۳۰m
%	Metaso.	Metaso.	Metaso.	Metaso.	Metaso.	Metaso.	Unaltered	Metaso.	Metaso.	Metaso.	Bimeta.
SiO ₂	۳۵.۶۹	۲۴.۵۱	۳۳.۶۳	۲۳.۶۰	۳۵.۷۳	۲۵.۳۴	۲۲.۷۵	۱۸.۳۲	۳۱.۲۴	۱۴.۵۱	۱۴.۷۱
Al ₂ O ₃	۱۰.۷۶	۲.۷۴	۶.۰۰	۲.۳۱	۱۰.۶۰	۱۳.۱۶	۴.۸۳	۳.۲۶	۳.۷۷	۱.۶۵	۱.۷۸
Fe ₂ O ₃	۲۰.۳۷	۵۴.۲۱	۲۱.۷۳	۱۸.۴۱	۱۶.۰۵	۱۴.۲۵	۳.۳۴	۲۳.۸۳	۲۰.۳۸	۱۹.۰۸	۳.۳۱
MgO	۳.۰۰	۵.۰۱	۵.۰۷	۱.۱۱	۳.۲۳	۴.۷۲	۲.۱۱	۳.۵۹	۴.۹۱	۰.۷۵	۱.۵۰
CaO	۲۳.۱۳	۹.۵۴	۲۵.۰۳	۲۵.۱۵	۲۷.۰۱	۲۹.۰۸	۳۸.۹۲	۷.۶۹	۳۲.۸۲	۱.۳۳	۵۸.۱۴
Na ₂ O	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	۰.۷۷	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
K ₂ O	۰.۰۳	n.d.	n.d.	n.d.	۰.۱۰	۱.۴۹	۰.۵۸	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
MnO	۰.۱۸	۰.۱۹	۰.۳۸	۰.۲۹	۰.۳۱	۰.۳۹	۰.۰۸	۰.۱۱	۰.۶۴	۰.۵۹	۰.۳۹
P ₂ O ₅	۰.۴۵	۰.۳۹	۰.۱۳	۰.۰۴	۰.۴۰	۰.۲۶	۰.۰۶	۰.۰۹	۰.۱۰	۰.۰۹	۰.۰۷
TiO ₂	۰.۴۳	۰.۲۶	۰.۱۲	۰.۰۸	۰.۵۱	۰.۷۰	۰.۳۹	۰.۱۸	۰.۳۲	۰.۱۰	۰.۲۴
SO ₃	۱.۷۷	۲.۹۶	۳.۷۹	۰.۲۱	۱.۷۳	۰.۲۲	۰.۱۳	۲۴.۹۲	۰.۵۷	۲۵.۷۴	۰.۱۳
L.O.I	۲.۳۹	n.d.	۳.۰۹	۲۸.۶۵	۳.۸۱	۱۰.۲۳	۲۵.۹۲	۶.۷۳	۵.۰۰	۱۱.۳۸	۱۹.۶۰
%											
Pb	۰.۰۱۴	۰.۰۱۰	۰.۰۰۵	۰.۰۱۲	۰.۰۰۸	۰.۰۰۶	۰.۰۰۳	۰.۰۰۱	۰.۰۰۷	۶.۵۵	۰.۰۰۶
Zn	۰.۰۱۶	۰.۰۱۰	۰.۰۱۳	۰.۰۱۵	۰.۰۰۹	۰.۰۱۱	۰.۰۰۶	۰.۱۴۶	۰.۰۰۸	۱۷.۵۸	۰.۰۰۹
Cu	۰.۹۸۵	۰.۰۱۳	۰.۴۷۴	۰.۰۱۱	۰.۱۹۹	۰.۰۰۱	۰.۰۰۲	۱۰.۳۳	۰.۴۴۶	۰.۲۵۹	۰.۰۰۷
ppm											
Mo	۵۶۶	<۰.۱	<۰.۱	۰.۴	۱.۴	۱.۲	۰.۴	<۰.۱	۴/۹	<۰.۱	۱.۵
As	۱۳	۲۶	۷۹	۷۷	۱۷	۱۱	۴	۹۴	۱۱۲	۱۴۴	۱۱
Ba	۱۵۲	۱۱۸	۶۰	۴۹	۴۱	۱۵۲	۲۱۸	۷۶	۴۰	۶۱	۱۳
Co	۴.۶	۱۳.۸	۳۰.۹	۳.۶	۱۸.۴	۱۲.۵	۷.۷	۴۵۵	۹.۶	۱۳۸.۴	۶.۸
Cr	۵۳	۶۴	۵۰	۵۸	۸۶	۶۰	۶۲	۷۸	۹۲	۳۳	۵۹
Ga	۳۳	۴۵	۲۹	۲۵	۲۹	۲۱	۹	۲۹	۱۹	۱۹	۱۰
Li	۳.۶	۳.۷	۵.۴	۳.۸	۶	۰.۸	۱۲.۹	۴.۲	۴.۸	۲.۵	۳
Ni	۳۸	۳۱	۵۹	۴	۴۱	۳۰	۳۰	>۱۰۰۰	۳۵	۵	۲۴
Sr	۴۸۷	۱۰۶	۳۳۴	۲۳	۵۷۶	۶۷۰	۶۱۷	۲۰۸	۱۶۰	۴۴	۱۵۱
Sc	۶	۸	۴	۳	۶	۶	۸	۱۰	۸	۴	۷
Sn	۱۳	۶	۹	۸	۱۰	۱	۱	۶	۳	۲	۱
Nb	۸.۸	۶.۳	۳.۴	۷.۱	۱۲.۹	۱۴.۳	۶.۱	۷.۲	۶.۵	۴.۲	۶.۱
V	۴۷	۷۰	۵۴	۴۰	۷۱	۷۸	۴۸	۵۵	۵۴	۳۳	۴۳
Y	۷	۸	۲۱	۲۰	۱۲	۹	۱۰	۸	۱۰	۱۵	۱۱
Yb	۱	۳	۲	۳	۱	۱	۱	۲	۱	۲	۱

زون اسکارن

دگرسانی دگرنهاد از نوع اسکارنی هم به صورت اندو و هم اگزو در شرق رودخانه سونگون - چای رخ داده است. اندواسکارن ضخامت کمی داشته (۵/۰ الی ۲ متر) و در حضور کانیهایی از قبیل اپیدوت، ترمولیت - اکتینولیت و کلسیت مشخص می‌شود. ضخامت اگزواسکارن در عوض زیاد و از ۲۵ تا ۵۵ متر متغیر است. زون اگزواسکارن شامل کانیهایی گارنت (گرانادیت)، پیروکسن (دیوپسید - هدربرژیت)، کالک سیلیکاته آبدار (اپیدوت، ترمولیت - اکتینولیت)، سیلیکاته (کوارتز، کلریت، کانیهایی رسی)، سولفیدی (پیریت، کالکوپیریت، اسفالریت، گالن و بورنیت)، اکسیدها (مگنتیت و هماتیت)، و کربناته (کلسیت و انکیریت) است.

گارنت مهمترین و شاخص‌ترین کانی کالک سیلیکاته بدون آب در بخش اگزواسکارن است و تقریباً در تمامی نمونه‌های این زون حضور دارد. میزان تغییرات مودال پیروکسن در این زون بسیار چشمگیر است. هر چند تغییرات ترکیب پلوتون و پروتولیت کانی‌شناختی زون اسکارنی را کنترل می‌کند [۹ و ۱۰] ولی در کل بالا بودن نسبت گارنت به پیروکسن در این زون احتمالاً در ارتباط با حالت اکسایش پلوتون و شارهای جانشین شونده است [۱۱]. زون اگزواسکارن به سمت بیرون، به وسیله یک هاله مرمری شده که بیشتر حاوی کلسیت‌های ریزدانه (۵۰ الی ۹۸ درصد) با بافت گرانوبلاستیکی و تعادلی محدود می‌شود. در این هاله، کانیهایی گارنت، پیروکسن، اپیدوت، کلریت، و رسی به صورت ریز تا متوسط بیشتر در نوارهای غنی از ناخالصی‌های رسی در سنگ مادر تشکیل شده‌اند. بررسی‌های کانی‌شناسی و بافتی نشان می‌دهد که فرایند اسکارنیفیکاسیون در شرق رودخانه سونگون - چای شامل دو مرحله پیشرونده و پسرونده و جدا از هم هستند. مرحله پیشرونده به دو زیر مرحله دگرگونی - دگرنهادی انشعابی و دگرسانی دگرنهادی پیشرونده، و مرحله پسرونده به دو زیر مرحله پسرونده پیشین و پسرونده پسین تقسیم می‌شوند. بررسی‌های میکروسکوپیکی نشان داد که کانی‌های کالک سیلیکاته بدون آب (پیروکسن و گارنت) در مرحله پیشرونده و کانی‌های کالک سیلیکاته آبدار، سیلیکاته، سولفیدی، اکسیدی، کربناتی در مرحله پسرونده تشکیل شده‌اند. وجود بافت‌های جانشین بین کانی‌های کالک سیلیکاته بدون آب و کانی‌های مافیک و بافت پر کننده فضاهای خالی شکستگی‌های کانی‌های کالک سیلیکاته بدون آب (حضور رگچه‌ها و ریز رگچه‌های سولفیدی و اکسیدی در گارنت‌ها و پیروکسن‌ها) حاکی از آن است که کانیهایی مافیک در طی مرحله دگرسانی پسرونده پیشین به همراه کانیهایی کالک سیلیکاته آبدار تشکیل و توسعه یافته‌اند. نهشت کانیهایی مافیک به وسیله شکستگی‌ها و فضاهای خالی و ترکیب کانیهایی کالک سیلیکاته بدون آب کنترل شده‌اند. فراوانی کانی‌های مافیک در فواصل بین مرز همبری و تقریباً ۲۰ متر دورتر از آن (درون اگزواسکارن) قابل ملاحظه است و در فواصل دورتر مقدار آنها به شدت کاهش نشان می‌دهد [۳] شواهد صحرایی و بررسی‌های سنگ‌شناختی سنگ مادر کربناتی ناخالص و مجموعه کانیایی زون‌های دگرگونی - دگر نهاد

انشعابی و دگر نهاد نشان می‌دهند که بر اساس تقسیم بندی آینادی [۱۲] اسکارن تشکیل شده در شرق رودخانه سونگون - چای از نوع کلسیک اسکارن است.

محاسبه تغییر جرم عناصر و شاخص شیمیایی دگرسان

شیوه‌های متعددی برای محاسبه تغییر جرم عناصر در سیستمهای دگرسان و هوازده توسعه و تکامل یافته که از جمله آنها عبارتند از: روش فاکتور حجم [۱۳]، روش ایزوکون [۱۴] و عنصر بی تحرک [۱۵، ۱۶، ۱۷، ۱۸، ۱۹، ۲۰، ۲۱، ۲۲، ۲۳، ۲۴، ۲۵، ۲۶، ۲۷، ۲۸، و ۲۹].

در این بررسی برای دستیابی به فرایندهای ژئوشیمیایی مرتبط با اسکارنیفیکاسیون در شرق رودخانه سونگون - چای، از روش ژئوشیمی محاسبه تغییر جرم عناصر مک‌لین [۱۹] که بر مبنای (۱) عنصر ناظر بی‌تحرک، (۲) فاکتور غنی‌شدگی و (۳) ترکیب بازسازی شده استوار است، بهره گرفته شده است.

عناصری مانند Al, Zr, Nb, Ti در طول فرایندهای دگرسان بی‌تحرک اند [۳۰، ۳۱، ۳۲، و ۳۳]. با فرض بر اینکه مرمرها اساساً به صورت هم ترکیب شیمیایی دستخوش دگرگونی گرمایی شده‌اند، به عنوان سنگ مبنای مقایسه در نظر گرفته شد، و عنصر Nb به عنوان عنصر بی‌تحرک ناظر انتخاب گردید. فاکتور غنی‌شدگی پس از بهنجارش کردن یافته‌های تحلیلی (جدول ۱) و ترکیب بازسازی شده به ترتیب از روابط زیر محاسبه شده‌اند (جدول ۲ و ۳).

فراوانی عنصر Nb در نمونه اسکارنی/فراوانی عنصر Nb در مرم = (E.F.) (فاکتور غنی‌شدگی)
 $E.F. \times \text{فراوانی ترکیب اکسیدی عنصر در نمونه اسکارنی} = (R.C.)$ (ترکیب بازسازی شده)

تغییر جرم عناصر نهایتاً از رابطه زیر محاسبه شد (جدول ۲ و ۳):

فراوانی عنصر در مرم - $R.C. = (M.C.)$ (تغییر جرم)

برای محاسبه شاخص شیمیایی دگرسان (Chemical Index of Alteration) نیز از رابطه زیر استفاده شد [۳۴ و ۳۵]:

$$(CIA) = [Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O)] \times 100$$

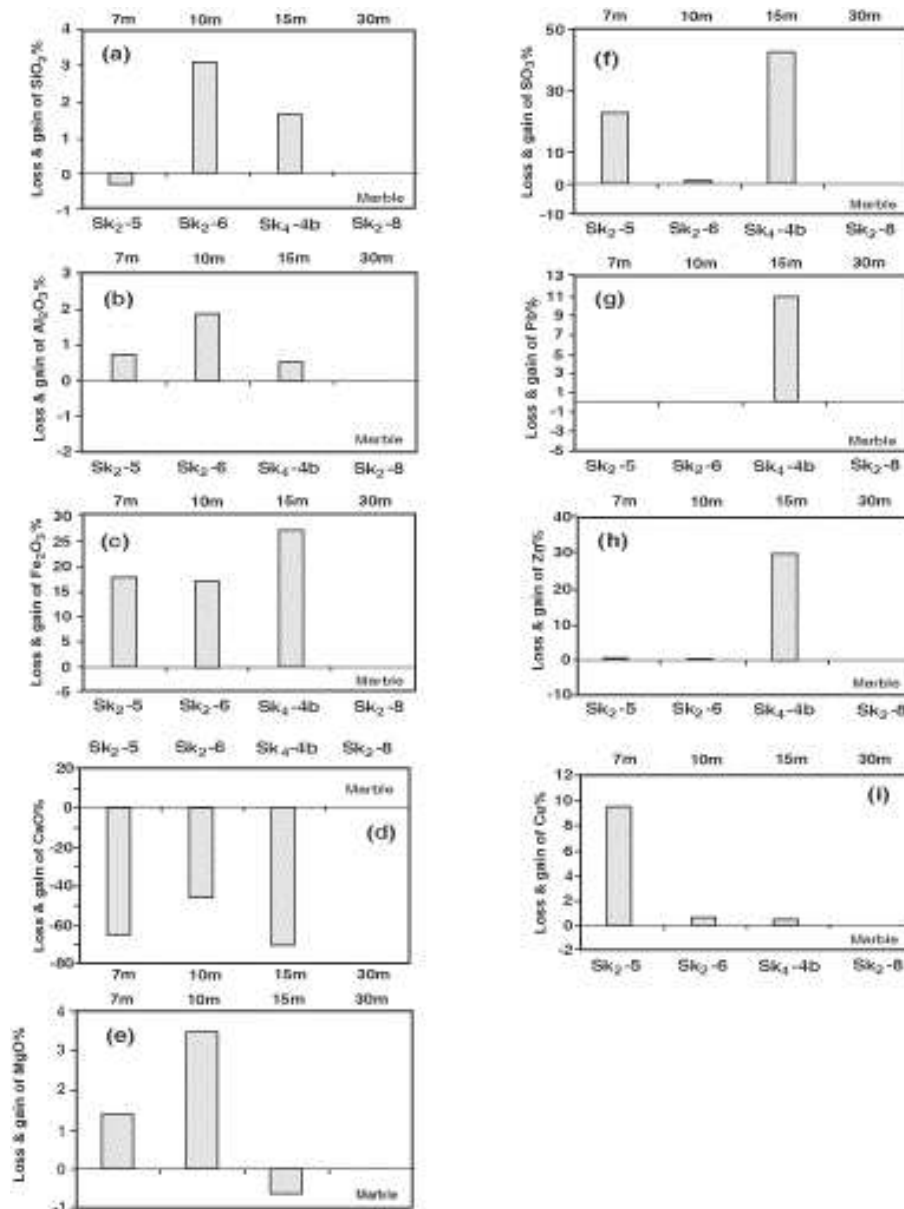
شاخص شیمیایی دگرسان

نتایج به دست آمده از محاسبات تغییر جرم عناصر در نمونه‌های مختلف اسکارنی در مسیرهای SK₄ و SK₂ (شکل ۲) بر اساس عنصر ناظر بی‌تحرک Nb نسبت به مرم (نمونه SK₂-8) (دگرگونی - دگر نهادی انشعابی و هم ترکیب شیمیایی) نشان می‌دهد که نمونه‌های زون اسکارنی (SK₂-5, SK₂-6, SK₄-4b) نسبت به مرم در کل، عنصر Ca خود را از دست داده‌اند (شکل ۲d). کمترین میزان تغییرات جرم متعلق به الکالی‌ها (Na, K) است (جدول ۲). SiO₂ بجز مقدار جزئی کاهش در نمونه نزدیک به مرز همبری (SK₂-5) در بقیه نمونه‌ها تا حدود ۲٪ افزایش جرم نشان می‌دهد (شکل ۲a). Al₂O₃ کمابیش در هر سه نمونه افزایش جرم

نشان می‌دهد (شکل ۲b). با توجه به بی‌تحرك بودن Al، این افزایش را می‌توان به دلیل تغییرات مقدار ناخالصی رسی در پرتولیت دانست. Fe_2O_3 افزایش جرم قابل ملاحظه‌ای (تا حدود ۲۷٪) در اکثر نمونه‌ها نشان می‌دهد (شکل ۲c). جرم MgO تا فاصله ۱۰ متری از مرز همبندی افزایش و در فواصل بیشتر به مقدار جزئی کاهش می‌یابد (شکل ۲e). عناصر Cu, Zn, Pb, S کلاً در زون اسکارنی افزایش جرم داشته‌اند (جدول ۲). Cu بیشتر در فواصل کمتر از ۷ متر (شکل ۲i) و Pb, Zn در Cu بیشتر در فواصل کمتر از ۷ متر (شکل ۲i) و Pb, Zn در فواصل ۱۵ متری از مرز همبندی افزایش جرم قابل توجهی نشان می‌دهند (اشکال ۲g و ۲h). افزایش Zn و Pb به همراه S (شکل ۲f) در فاصله ۱۵ متری به واسطه حضور قابل توجهی از کانیهای گالن و اسفالریت و نیز افزایش Cu به همراه S در فاصله ۷ متری از مرز همبندی بیشتر به واسطه حضور کالکوپیریت است. در کل عناصر Cu, Zn, Pb, S, Mg, Fe, Si در مراحل دگرسانی دگر نهاد پیش‌رونده و پس‌رونده به وسیله شارهای گرمایی در این مسیرها به سیستم اسکارنی اضافه شدند، و در مقابل Ca شسته شده و از سیستم به بیرون درز کرده است.

جدول ۲ تغییر جرم اجزای اصلی و فرعی نمونه‌های مختلف زون اسکارنی در مسیرهای SK₂ و SK₄ که بر اساس جزء غیر متحرک Nb محاسبه شده‌اند. R.C. = ترکیب بازسازی شده، E.F. = فاکتور غنی‌شدگی، M.C. = تغییر جرم.

	R.C.	M.C. %	R.C.	M.C. %	R.C.	M.C. %
	sk ₂ -5	sk ₂ -5	sk ₂ -6	sk ₂ -6	sk ₄ -4b	sk ₄ -4b
Distance	m ^۷	m ^۷	m ^{۱۰}	m ^{۱۰}	m ^{۱۵}	m ^{۱۵}
SiO ₂	۱۶,۷۹	-۱,۵۳	۳۳,۹۶	۱۵,۶۷	۲۶,۶۹	۸,۱۸
Al ₂ O ₃	۲,۹۸	۰,۷۶	۴,۰۹	۱,۸۸	۲,۷۱	۰,۴۹
Fe ₂ O ₃	۲۱,۸۳	۱۷,۷۲	۲۱,۱۴	۱۷,۰۴	۳۱,۴۹	۲۷,۱۷
MgO	۳,۲۹	۱,۴۲	۵,۳۳	۳,۴۶	۱,۲۳	-۰,۶۴
CaO	۷,۰۵	-۶۵,۳۵	۲۵,۸۸	-۴۶,۴۷	۲,۳۹	-۷۰,۴۰
Na ₂ O	۰,۰۱	۰,۰۰	۰,۰۱	۰,۰۰	۰,۰۲	۰,۰۱
K ₂ O	۰,۰۱	۰,۰۰	۰,۰۱	۰,۰۰	۰,۰۲	۰,۰۱
MnO	۰,۰۹	-۰,۴۰	۰,۶۸	۰,۲۲	۰,۹۷	۰,۴۸
P ₂ O ₅	۰,۰۸	-۰,۰۱	۰,۱۱	۰,۰۲	۰,۱۵	۰,۰۶
TiO ₂	۰,۱۶	-۰,۱۴	۰,۳۵	۰,۰۵	۰,۱۶	-۰,۱۴
SO ₃	۲۲,۸۲	۲۲,۶۶	۰,۶۰	۰,۳۲	۴۲/۳۵	۴۲,۱۹
Pb	۰,۰۰	۰,۰۰	۰,۰۱	۰,۰۰	۱۰,۷۷	۱۰,۷۶
Zn	۰,۱۳	۰,۱۲	۰,۰۱	۰,۰۰	۲۹,۰۲	۲۹,۸۱
Cu	۹,۴۷	۹,۴۶	۰,۴۹	۰,۴۸	۰,۴۳	۰,۴۲
Total	۸۴,۷۱	-۱۵,۲۹	۹۲,۶۷	-۷,۳۳	۱۴۸,۴	۴۸,۴
E.F.	۰,۸۴۷		۰,۹۳۸		۱,۴۵۲	



شکل ۲ تغییر جرم عناصر در نمونه‌های زون اسکارنی (دگرته‌ای) نسبت به مرمر (متامورفیک) دگرته‌د انشعابی) در طول مسیر SK₂ و SK₄ . (a) Si, (b) Al, (c) Fe, (d) Ca, (e) Mg, (f) S, (g) Pb, (h) Zn, (i) Cu

جدول ۳ تغییر جرم اجزای اصلی و فرعی نمونه‌های مختلف زون اسکارنی در مسیرهای SK₁ و SK₃ که بر اساس جزء غیر متحرک Nb محاسبه شده‌اند. R.C.= ترکیب بازسازی شده، E.F.= فاکتور غنی‌شدگی، M.C.= تغییر جرم.

	R.C.	M.C. %	R.C.	M.C. %	R.C.	M.C. %	R.C.	M.C. %	R.C.	M.C.%	R.C.	M.C.%
	sk ₁ -1	sk ₁ -1	sk ₁ -3c	sk ₁ -3c	sk ₁ -5	sk ₁ -5	sk ₁ -6	sk ₁ -6	sk ₁ -8	sk ₁ -8	sk ₃ -6	sk ₃ -6
Distance	m۰.۵		m۱۲		m۲۰		m۲۵		m۳۵		m۵۰	
SiO ₂	۲۵.۶۴	۷.۳۳	۲۳.۷۶	۵.۴۵	۶۲.۳۹	۴۴.۰۸	۲۸.۴۵	۱۰.۱۴	۱۷.۵۹	-۰.۷۲	۱۲.۰۴	-۶.۲۷
Al ₂ O ₃	۷.۷	۵.۵۵	۲.۶۶	۰.۴۴	۱۱.۱۷	۸.۹۵	۲.۷۹	۰.۵۷	۵.۲۱	۲.۹۹	۶.۲۵	۴.۰۳
Fe ₂ O ₃	۱۴.۷۷	۱۰.۶۵	۵۱.۵۴	۴۷.۴۲	۳۹.۹۳	۳۵.۸۱	۲۲.۱۹	۱۸.۰۷	۷.۹	۳.۷۸	۶.۷۷	۲.۶۵
MgO	۲.۱۵	۰.۲۸	۴.۸۶	۲.۹۹	۹.۴۳	۷.۵۶	۱.۳۴	-۰.۵۳	۱.۵۹	-۰.۲۸	۲.۴۳	۰.۵۶
CaO	۱۶.۹	-۵۵.۴۹	۸.۹۴	-۶۳.۴۵	۴۶.۶۱	-۲۵.۷۸	۳۰.۳۱	-۴۲.۰۸	۱۳.۳۷	-۵۹.۰۲	۱۵.۴۹	-۵۶.۹۰
Na ₂ O	۰.۰۲	۰.۰۱	۰.۰۱	۰.۰۰	۰.۰۲	۰.۰۱	۰.۰۲	۰.۰۱	۰.۰۰	-۰.۰۱	۰.۰۰	-۰.۰۱
K ₂ O	۰.۰۲	۰.۰۱	۰.۰۱	۰.۰۰	۰.۰۲	۰.۰۱	۰.۰۲	۰.۰۱	۰.۰۵	-۰.۰۱	۰.۷۱	۰.۷
MnO	۰.۱۳	-۰.۳۶	۰.۱۸	-۰.۳۱	۰.۷	۰.۲۱	۰.۳۵	-۰.۱۴	۰.۱۵	-۰.۳۴	۰.۱۸	-۰.۳۱
P ₂ O ₅	۰.۳۲	۰.۲۳	۰.۳۶	۰.۲۷	۰.۲۳	۰.۱۴	۰.۱	۰.۰۱	۰.۲	۰.۱۱	۰.۳۳	۰.۲۴
TiO ₂	۰.۳	۰.۰۰	۰.۲۵	-۰.۰۵	۰.۲۱	-۰.۰۹	۰.۰۲	-۰.۲۸	۰.۲۵	-۰.۰۵	۰.۱	-۰.۲۰
SO ₃	۱.۲۷	۱.۱۱	۲.۸۴	۲.۶۸	۷.۰۵	۶.۸۹	۰.۲۵	۰.۰۹	۰.۸۵	۰.۶۹	۰.۱۱	-۰.۰۵
Pb	۰.۰۱	۰.۰۰	۰.۰۱	۰.۰۰	۰.۰۱	۰.۰۰	۰.۰۲	۰.۰۱	۰.۰۰	-۰.۰۱	۰.۰۰	-۰.۰۱
Zn	۰.۰۱	۰.۰۰	۰.۰۱	۰.۰۰	۰.۰۲	۰.۰۱	۰.۰۲	۰.۰۱	۰.۰۰	-۰.۰۱	۰.۰۰	-۰.۰۱
Cu	۰.۷۱	۰.۷۰	۰.۰۱	۰.۰۰	۰.۸۸	۰.۸۷	۰.۰۱	۰.۰۰	۰.۱	۰.۰۹	۰.۰۰	-۰.۰۱
Total	۶۹.۹۵	-۲۹.۹۸	۹۵.۴۴	-۴.۵۶	۱۷۸.۶۷	۷۸.۶۷	۸۵.۸۹	-۱۴.۱۱	۴۷.۲۶	-۵۲.۷۹	۴۴.۴۱	-۵۵.۵۹
E.F.	۰.۶۹۳		۰.۹۶۸		۱.۷۹۴		۰.۸۵۹		۰.۴۷۲		۰.۴۲۶	

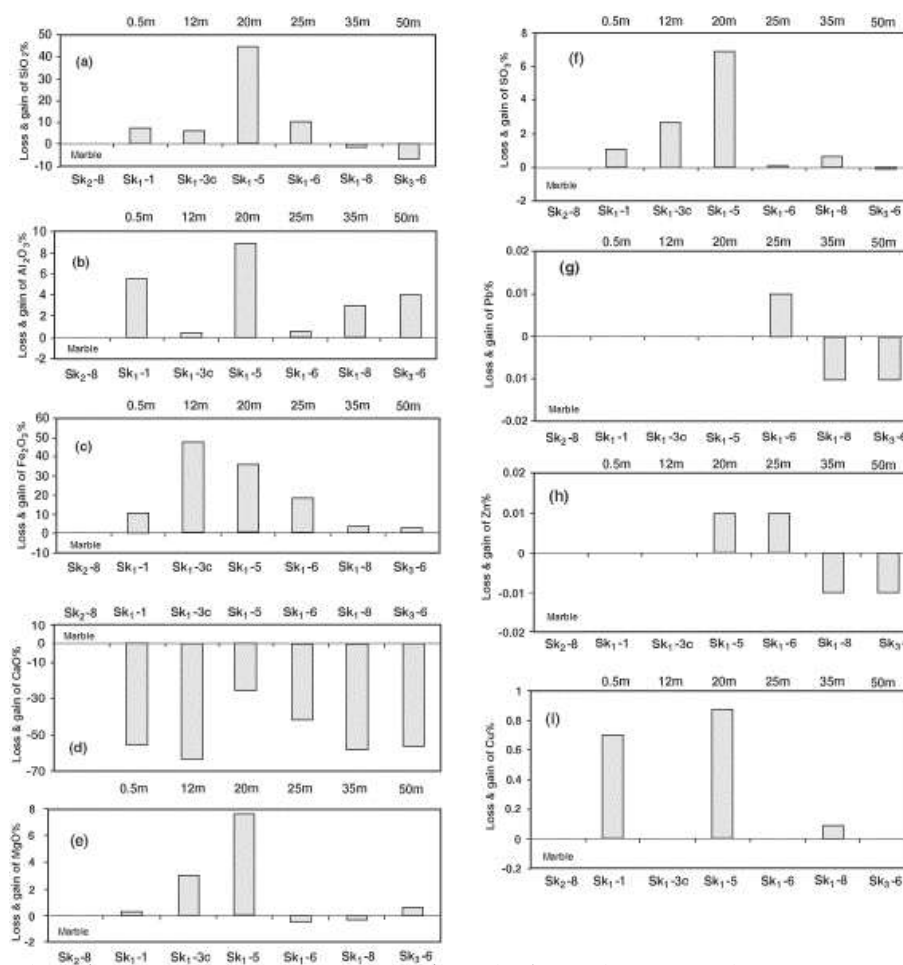
آلکالی‌ها (Na, K) در نمونه‌های زون اسکارنی مسیرهای SK₁ و SK₃ نسبت به مرمر (نمونه SK₂-8) تغییر جرم قابل توجهی نشان نمی‌دهند (جدول ۳). سیلیس (SiO₂) تا فاصله ۲۵ متری از مرز همبری اضافه جرم و در فواصل بیشتر به تدریج کاهش جرم نشان می‌دهد (شکل a ۳). Al₂O₃ در تمامی نمونه‌های این مسیرها افزایش جرم داشته ولی تغییرات آن سیستماتیک نبوده بلکه کاملاً گستره‌ای است (شکل b ۳). Fe₂O₃ در تمامی نمونه‌های اسکارنی در این مسیرها افزایش قابل ملاحظه‌ای نشان می‌دهد ولی افزایش آن در فواصل ۱۰ الی ۲۵ متری از مرز همبری بسیار چشمگیر است (شکل c ۳). شواهد سنگ‌شناختی مبین آن است که این افزایش به حضور قابل ملاحظه‌ای از مگنتیت و پیریت در این بخش مربوط است. جزء CaO در تمامی نمونه‌های اسکارنی نسبت به مرمر کاهش شدید داشته (شکل d ۳) و قطعاً

طی فرایندهای دگر نهادی پیشرونده و پسرونده به وسیله شاره‌های گرمایی از سیستم اسکارنی خارج شده است. جزء MgO در فواصل ۱۰ تا ۲۰ متری از مرز همبری افزایش جرم قابل توجهی نشان می‌دهد، به ویژه در نمونه SK_2-5 (۲۰ متری مرز همبری) (شکل f ۳) که رابطه منطقی خوبی با CaO , Al_2O_3 و SiO_2 دارد. در واقع این افزایش ناشی از حضور مقدار قابل توجهی از پیروکسن (دیوپسید - هیدنرژیت) در این بخش از زون اسکارن است. جزء SO_3 تا فاصله ۳۵ متری از مرز همبری افزایش جرم دارد ولی افزایش آن در فواصل کمتر از ۲۰ متر، به ویژه در فواصل ۱۰ تا ۲۰ متری از مرز همبری چشمگیرتر است. این افزایش جرم به واسطه حضور قابل ملاحظه‌ای از کانی‌های سولفیدی به ویژه پیریت و کالکوپیریت است. تغییرات جرم Pb و Zn در زون اسکارنی این مسیرها بسیار جزئی است (اشکال g ۳ و h ۳) ولی Cu در کل افزایش جرم قابل توجهی در فواصل کمتر از ۲۰ متر از مرز همبری، و آن هم در فواصل معین (درست مجاور مرز همبری و در فاصله ۲۰ متری از آن) داشت (شکل i ۳) که بیشتر به خاطر حضور کانی‌های سولفیدی مس (بیشتر کالکوپیریت) است.

افزایش جرم جزء Al_2O_3 در تمامی نمونه‌های زون اسکارنی (مسیرهای SK_1 , SK_2 , SK_3 , SK_4) و تغییرات ناموزون آن می‌تواند به واسطه تغییرات محلی ناخالصی‌های رسی درون سنگ‌های کربناته باشد. می‌توان بخشی از افزایش جرم SiO_2 در سیستم اسکارنی را به دلیل همین تغییرات محلی ناخالصی‌های رسی در نظر گرفت ولی افزایش قابل توجه آن در بعضی نمونه‌ها را می‌توان قطعاً به انتقال این جزء به وسیله شاره‌های گرمایی به درون سیستم اسکارنی و کاهش محلی آن را نیز می‌توان به خاطر انحلال و شستشوی آن به بیرون از سیستم دانست که بیشتر در طول فرایندهای دگرسانی پسین پسرونده رخ می‌دهد.

جزء CaO در تمامی نمونه‌ها کاهش جرم قابل ملاحظه‌ای داشته است که قطعاً به وسیله شاره‌های گرمایی در طول فرایندهای دگر نهادی پیشرونده و پسرونده شسته شده و از سیستم اسکارنی به بیرون نشت کرده است. تغییرات ناموزون و ناسیستماتیک جزء MgO در نمونه‌ها را می‌توان به تغییرات ناخالصی‌های رسی و بیشتر به نفوذ آن به درون سیستم اسکارنی در طول فرایند دگر نهادی پیشرونده و تشکیل پیروکسن و نیز خارج شدن بخشی از آن به واسطه تخریب پیروکسن‌ها در فرایند دگر نهادی پسرونده (تشکیل ترمولیت-کتینولیت و کلریت) دانست. گوگرد معمولاً در کل افزایش جرم نشان داده و به طور قطعی در طول فرایندهای دگر نهادی به عنوان جزء فرار به وسیله شاره‌های گرمایی وارد سیستم اسکارنی شده است. Pb و Zn در فواصل ۱۵ متری در مرز همبری و تقریباً نزدیک به مرمر در مسیر SK_4 افزایش جرم نشان داده و در بقیه مسیرها تغییر جرم آنها بسیار جزئی و قابل چشم‌پوشی است. در نمونه‌هایی که مقدار آنها بالاست مقدار Cu به شدت کاهش نشان می‌دهد. Cu در تمامی نمونه‌هایی که در فواصل بین مرز همبری و ۳۵ متری آن قرار دارند، به طور ناسیستماتیک افزایش جرم نشان می‌دهد. به طور کلی مقادیر عناصر Cu , Pb , Zn در پروتولیت بسیار پایین

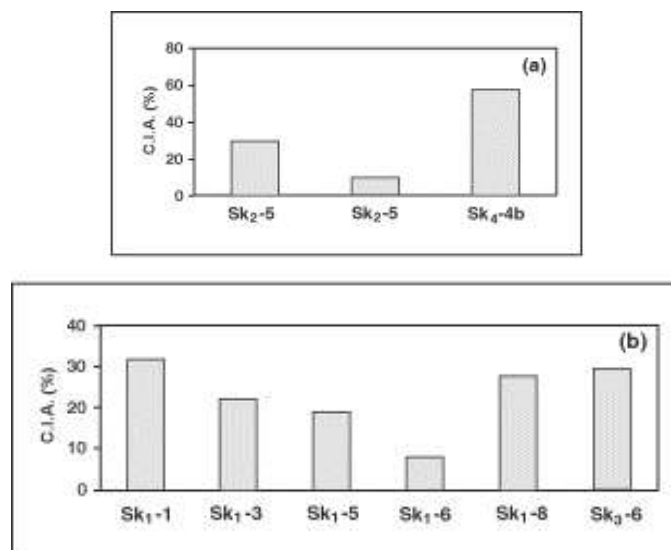
است و این عناصر به یقین به وسیله شاره‌های گرمایی در فرایندهای دگرنهادی (بویژه پسرونده) وارد سیستم اسکارنی شرق سونگون - چای شده‌اند. تغییر جرم آلکالیاها در کل بسیار جزئی است که می‌تواند مبین این باشد که غلظت یون H^+ در شاره‌های دگرنهادگر، بالا بوده است. شواهد صحرایی، مطالعات کانی‌شناختی [۳]، و محاسبات تغییر جرم عناصر نشان می‌دهند که در مرحله دگرسانی دگرنهادی پیشرونده بیشتر عناصر اصلی مثل Fe، Si و Mg، و در مرحله پسرونده علاوه بر این عناصر، عناصر فرعی کانی‌ساز مثل Cu، Pb، Zn و S به وسیله شاره‌های دگر نهادگر به درون سیستم اسکارنی وارد شده‌اند.



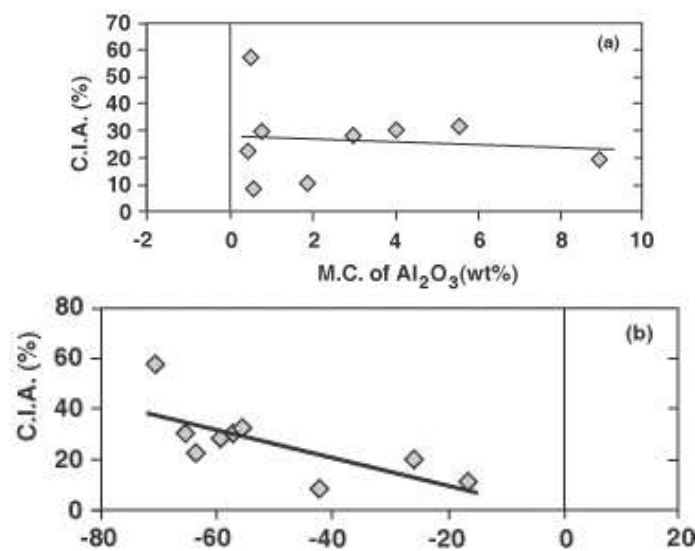
شکل ۳ تغییر جرم عناصر در نمونه‌های زون اسکارنی (دگرنهاد) نسبت به مرمر (متامورفیک) - دگر نهاد انشعابی) در طول مسیر SK₁ و SK₃ . (i) Cu, (h) Zn, (g) Pb, (f) S, (e) Mg, (d) Ca, (c) Fe, (b) Al, (a) Si

کانیهای کالکسیلیکاته بدون آب مثل گارنت (گروسولاریت - آندرادیت) و پیروکسن (دیوپسید- هدرنژیت) در فرایند دگرسانی پیشرونده و در دماهای بیش از 430°C گسترش یافته در صورتیکه کانیهای کالک سیلیکاته آبدار (ترمولیت- اکتینولیت، اپیدوت)، سیلیکاته (کوارتز، کلریت، رسی)، اکسیدی (مگنتیت، هماتیت)، سولفیدی (پیریت، کالکوپریت، گالن، اسفالریت، بورنیت)، و کربناتی (کلسیت، انکریت) در دماهای کمتر از 430°C در فرایند پسرونده تشکیل شده‌اند [۳].

نتایج به دست آمده از محاسبات شاخص شیمیایی دگرسان (CIA) در نمونه‌های مختلف اسکارنی در مسیرهای SK_4 و SK_2 (شکل ۴a) و نیز در مسیرهای SK_1 و SK_3 (شکل ۴b) نشان می‌دهند که زون اگزواسکارن دستخوش دگرسانی در حدود $8/41$ الی $57/29\%$ شده است. میزان CIA تابعی از مقادیر اکسیدهای CaO , Al_2O_3 , Na_2O و K_2O است و مقادیر Al_2O_3 و CaO نقش مهمی در مقادیر مودال و کانی‌شناسی اسکارن در فواصل مختلف از مرز همبری دارند. بررسی تغییرات جرم Al_2O_3 در مقابل CIA (شکل ۵a) نشان می‌دهد که با افزایش جرم Al_2O_3 ، CIA دستخوش تغییری نشده است. این مسئله را می‌توان به سرشت نامتحرک بودن عنصر Al در فرایند اسکارنیفیکاسیون شرق سونگون- چای نسبت داد. میزان تغییر جرم CaO در مقابل CIA روند خطی بسیار خوب و منطقی با شیب منفی نشان می‌دهد (شکل ۵b). این فرایند حکایت از آن دارد که با پیشرفت دگرسانی در فرایند اسکارنیفیکاسیون، واکنش‌های کلسیم زدایی نقش مهم و چشمگیری در شکل‌گیری زون اگزواسکارن داشته است.



شکل ۴ تغییر میزان شاخص شیمیایی دگرسانی در مسیرهای (a) SK_2 و SK_4 و (b) SK_1 و SK_3 .



شکل ۵ a) نمودار دو متغیره تغییر جرم Al_2O_3 در مقابل CIA (شاخص شیمیایی دگرسانی) و b) نمودار دو متغیره تغییر جرم CaO در مقابل CIA در فرآیند اسکارنیفیکاسیون در شرق رودخانه سونگون-چای.

برداشت

زون اسکارنی در شرق رودخانه سونگون - چای در طول مرز همبری استوک پورفیری خارانمای کانی‌ساز (میزبان کانسار مس پورفیری سونگون) به سن الیگومیوسن با واحد کربناته ناخالص کرتاسه فوقانی گسترش و تکامل یافته است. تلفیق نتایج حاصل از بررسی‌های کانی‌شناسی، محاسبه شاخص شیمیایی دگرسانی و محاسبات تغییر جرم عناصر اصلی، فرعی و فلزی در فرایندهای اسکارنیفیکاسیون بر اساس عنصر ناظر بی‌تحرك Nb نشان می‌دهد که شاره‌های گرمایی در تعادل با استوک کانی‌ساز در دو مرحله، عناصر را به سیستم اسکارنی وارد کرده‌اند. در مرحله دگرسانی پیش‌رونده، ورود مقادیر قابل ملاحظه‌ای از عناصر اصلی مثل Si ، Fe و Mg که با واکنش - های کربن‌زدایی همراه بوده و سبب تشکیل حجم قابل ملاحظه - ای از کانیهای کالک‌سیلیکاته بدون آب شده است. در طول مرحله دگرسانی پس‌رونده علاوه بر این عناصر اصلی، بخشی از عناصر فرعی کانی‌ساز Cu ، Pb و Zn همراه با مواد فرار مثل H_2S و CO_2 نیز به وسیله شاره‌ها وارد سیستم اسکارنی شده و سبب رویدادهایی نظیر واکنشهای آبگیری، کربن‌گیری، و سولفیدی شده‌اند. نتیجه این واکنشها جانشینی مقادیر قابل توجهی از کانی‌های کالک سیلیکاته آبدار (اپیدوت، ترمولیت - اکتینولیت)، سولفیدی (پیریت، کالکوپیریت، گالن، اسفالریت و بورنیت)، اکسیدی (مگنتیت و هماتیت) و کربناته (کلسیت و آنکریت) به جای کالک سیلیکات‌های بدون آب در شرق رودخانه سونگون - چای بوده است. در این دو مرحله،

حجم قابل ملاحظه‌ای از عنصر Ca از سیستم اسکارنی خارج شد. حضور Al به عنوان عنصر بی‌حرک در داخل زون اسکارنی به واسطه وجود ناخالصی‌های محلی رسی در سنگ‌های کربناته (به عنوان پروتولیت) و تغییرات جرم ناچیز الکالی ها (Na و K)، احتمالاً به خاطر بالا بودن غلظت یون H^+ در شاره‌های دگر نهادگر بوده است.

تشکر و قدردانی

این پژوهش از طرف مرکز تحقیقات علوم پایه ایران حمایت مالی شده است، لذا جا دارد که مؤلفان از سرپرست و اعضای محترم شورای علمی و دیگر کارکنان این مرکز قدرانی و سپاسگزاری نمایند.

مراجع

- [1] Khadem N., "Types of copper ore deposits in Iran", Geological Survey of Iran, Tehran, Internal Report, (1965) 1-6.
- [2] Vosooghzadeh G.H., Tadaion A.H., "Report on Geochemical studies in northwest of Ahar", Barmolk, Kighal, and Sungun, Geological Survey of Iran, Internal Report, (1973) 1-23.
- [3] Calagari A.A., Hosseinzadeh G., "The mineralogy of copper-bearing skarn in the east of Sungun-Chay river", East-Azarbaidjan, Iran, J. of Asian Earth Sciences, (in press).
- [4] Hezarkhani A., "Mass changes during hydrothermal alteration/mineralization in a porphyry copper deposit", eastern Sungun, northwestern Iran, J. of Asian Earth Sciences, (in press).
- [5] Mehrpartou M., "Contributions to the geology, geochemistry, ore genesis, and fluid inclusion investigations on Sungun Cu-Mo porphyry deposit", NW of Iran, PhD dissertation, University of Hamburg, Germany, (1993) 1-245.
- [6] Emami M.H., Babakhani A.R., "Studies of geology, petrology, and litho-geochemistry of Sungun Cu-Mo deposit", Iranian Ministry of Mines and Metals, (1991) 1- 61.
- [7] Calagari A.A., "Geology and fracture-related hypogene hydrothermal alteration and mineralization of porphyry copper deposit at Sungun", J. of Geological Society of India 64, No.5, (2004) 595-618.
- [8] Calagari A.A., Patrick R. A. D., Polya D. A., "Veinlets and micro-veinlets studies in Sungun porphyry copper deposit", East Azarbaidjan, Iran, Quaternary J. of Geosciences, Geological Survey of Iran 10, No. 39-40, (2001) 70-79.
- [9] Meinert L.D., "Compositional variation of igneous rocks associated with skarn deposits- chemical evidence for a genetic connection between petrogenesis and mineralization, In Magmas", Fluids, and Ore Deposits.

Edited by J.F.H. Thompson. Mineralogical Association of Canada Short Course 23, (1995) 401-418.

[10] Ray G.E., Webster I.C.L., Ettlinger A.D., *"The distribution of skarns in British Columbia and the chemistry and ages of their related plutonic rocks"*, Economic Geology 90, (1995) 920-937.

[11] Meinert L.D., *"Application of skarn deposit zonation models to mineral exploration"*, Exploration and Mining Geology 6, (1997) 185-208.

[12] Einaudi M.T., *"General features and origin of skarns associated with porphyry copper plutons"*, southwestern North America, Advances in Geology of Porphyry Copper Deposits, Southwestern North America, (1982) 185-209.

[13] Gresens R. L., *"Composition-volume relationships of metasomatism"*, Chemical Geology 2, (1967) 47-55.

[14] Grant J. A., *"The isocon diagram – a simple solution to Gresen's equation for metasomatic alteration"*, Economic Geology 81, (1986) 1976-1982.

[15] Millot G., Bonifas M., *"Transformations isovolumetriques dans les phenomenes de laterisation et bauxitisation"*, Bulletin Service Carte Geologie Alsace Lorraine 8, (1955) 3-20.

[16] Nesbitt H.W., *"Mobility and fractionation of rare elements during weathering of a granodiorite"*, Nature 279, (1979) 206-210.

[17] Nesbitt H.W., Markovics G., Price R.C., *"Chemical processes affecting alkalis and alkaline earths during continental weathering"*, Geochimica et Cosmochimica Acta 44, (1980) 1659-1666.

[18] MacLean W. H., Kranidiotis P., *"Immobile elements as monitors of mass transfer in hydrothermal alteration: Phelps Dodge massive sulfide deposit"*, Matagami. Quebec. Economic Geology 82, (1987) 951-962.

[19] MacLean W. H., *"Mass change calculations in altered rock series"*, Mineralium Deposita 25, (1990) 44-49.

[20] Brimhall G. H., Dietrich W. E., *"Constitutive mass balance relations between chemical composition", volume, density, porosity and strain in metasomatic hydrochemical systems: results of weathering and pedogenesis*, Geochimica et Cosmochimica Acta 51, (1987) 567-587.

[21] Nesbitt H.W., Wilson R. E., *"Recent chemical weathering of basalts"*, American J. of Science 292, (1992) 740-777.

[22] Chadwick O.A., Brimhall G. H., Hendricks D.M., *"From a black box to a grey box-a mass balance interpretation of pedogenesis"*, Geomorphology 3, (1990) 369-390.

- [23] Brimhall G. H., Lewis C. J., Ague J.J., Dietrich W.E., Hampel J., Teague T., Rix P., "*Metal enrichment in bauxites by deposition of chemically mature Aeolian dust*", *Nature* 333, (1988) 819-824.
- [24] Brimhall G. H., Lewis C.J., Ford C., Bratt J., Taylor G., Warin O., "*Quantitative geochemical approach to petrogenesis : importance of parent material reduction*", volumetric expansion, and eolian influx in laterization, *Geoderma* 51, (1991) 51-91.
- [25] Brimhall G. H., Chadwick O. A., Lewis. C. J., Compson W., Williams I. S., Danty K. J., Dietrich W. E., Power M. E., Hendricks D., Bratt J., "*Deformational mass transfer and invasive processes in soil evolution*", *Science* 255, (1992) 695-702.
- [26] Colin F., Brimhall G.H., Nahon D., Lewis C. J., Baronnet A., Danti K., "*Equatorial rain forest lateritic mantles: a geomembrane filter*", *Geology* 20, (1992) 523-526.
- [27] Bestland E.A., Retallack G.J., Rice A., Mindszenty A., "*Late Eocene detrital laterites in central Oregon: mass balance geochemistry*", depositional setting and landscape evolution, *Ecological Society of American Bulletin* 108, (1996) 285-302.
- [28] Nahon D., Merino E., "*Pseudomorphic replacement in tropical weathering: evidence*", geochemical consequences, and kinetic-rheological origin, *American J. of Science* 297, (1997) 393-417.
- [29] Nesbitt H.W., Markovics G., "*Weathering of granodioritic crust, long-term storage of elements in weathering profiles, and petrogenesis of siliciclastic sediments*", *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 61, (1997) 1653-1670.
- [30] Braun J.J., Pagel A., Herbillon A., Rosin C., "*Mobilization and redistribution of REEs and thorium in a syenitic laterite profile: a mass balance study*", *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, (1993) 4419-4434.
- [31] MacLean W.H., Barrett T.J., "*Lithogeochemical techniques using immobile elements*", *Geochemical Exploration* 48, (1993) 109-133.
- [32] Kurtz A.C., Louis Derry L.A., Chadwick O.A., Alfano M. J., "*Refractory element mobility in volcanic soils*", *Geology* 28, (2000) 683-686.
- [33] Rollinson H., "*Using geochemical data: evaluation*", presentation, interpretation, Longman Scientific and Technical, (1993) 1-352.
- [34] Nesbitt H.W., Young G.M., "*Early Proterozoic climate and plate motions inferred from major element chemistry of lutites*", *Nature* 299, (1982) 715-717.
- [35] Fedo C.M., Nesbitt P., Young G.M., "*Unraveling the effect of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols*", with

implications for paleoweathering conditions and provenance, *Geology* 23, (1995) 363-381.