

کانی‌شناسی و زمین‌شیمی سنگ‌های کربناتی منطقه مجروسه، پهنه خوی-مهاباد، شمال غرب ایران

رضا عباسی نصیر کندی^۱، علی عابدینی^{۱*}، مریم خسروی^۲، ونچائو یو^۳

۱- گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

۲- دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

۳- دانشکده علوم زمین، دانشگاه علوم زمین چین، ووهان، چین

(دریافت مقاله: ۱۴۰۴/۹/۳۰، نسخه نهایی: ۱۴۰۴/۱۱/۱)

چکیده: سنگ‌های کربناتی سازند روته با سن پرمین در منطقه مجروسه (غرب شهرستان ارومیه، استان آذربایجان غربی، شمال غرب ایران) میزبان نهشته‌های لاتریتی هستند. بررسی‌های کانی‌شناسی نشان می‌دهد که دولومیت و کلسیت فازهای کانیایی اصلی این سنگ‌ها هستند و در مقادیر کمتر با کانی‌هایی چون رس‌ها (کائولینیت، اسمکتیت و ایلیت)، همتایت، گوتیت، سیدریت، فلدسپار پتاسیم، آلبیت و آناتاز همراهی می‌شوند. بر اساس نسبت CaO/MgO ، ترکیب این سنگ‌ها در گستره دولومیت تا دولومیت کمی آهکی قرار دارد. یافته‌های زمین‌شیمیایی نشان می‌دهد که مقادیر عناصر خاکی نادر (REE: La-Lu) در این سنگ‌ها از ۳/۸۶ تا ۸/۲۰ گرم در تن متغیر است و در گستره مقادیر کربنات‌های دریایی قرار می‌گیرد. مقادیر بی‌هنجاری‌های Ce و Eu به ترتیب در گستره ۱/۱۶ تا ۱/۴۵ و ۰/۷۲ تا ۱/۰۵ نوسان دارند. الگوی توزیع REE بهنجار شده به شیل استرالیایی پس از آرکشن (PAAS) در سنگ‌های کربناتی تا حدی شبیه الگوی آب دریا است، اما نسبت‌های Y/Ho و Er/Nd به مقادیر گزارش شده برای مواد تخریبی نزدیک‌تر هستند. همبستگی‌های مثبت و متوسط تا قوی بین REE و اجزائی چون Al_2O_3 ، Fe_2O_3 ، K_2O ، TiO_2 ، V ، Cr ، Ni ، Ba ، Th ، Ga ، Y ، Zr و Hf ، همراه با همبستگی منفی قوی بین REE و CaO ، نشان می‌دهند که توزیع و تمرکز لانتانیدها در این سنگ‌ها، افزون بر شیمی آب دریا، به مقدار مواد آواری وارد شده به محیط نهشت نیز مربوط است. بر پایه نتایج این پژوهش، مواد تخریبی نقش کنترلی مهمی در تغییر بی‌هنجاری‌های Ce دارد و بی‌هنجاری‌های مثبت Eu با حضور آلبیت در نمونه‌های کربناتی مورد بررسی در ارتباط است.

واژه‌های کلیدی: عناصر خاکی نادر؛ زمین‌شیمی؛ کانی‌شناسی؛ کربنات؛ سازند روته؛ مجروسه؛ شمال غرب ایران.

مقدمه

غلظت اکسیژن محلول در ستون آب، (۳) فاصله از منطقه خاستگاه (۴) نرخ رسوبگذاری مواد زیستی از ستون آب دریا، (۵) سنگ‌شناسی و فرآیندهای دیاژنتیک و (۶) فرآیندهای روبش وابسته به عمق، شوری و سطح اکسیژن کنترل می‌شود [۷-۱]. افزون بر این، نتایج پژوهش‌های اخیر نشان داده است که بررسی‌های زمین‌شیمی عناصر خاکی نادر (REE) ابزاری

در چند دهه اخیر، ویژگی‌های کانی‌شناسی و زمین‌شیمیایی سنگ‌های کربناتی در نقاط مختلف جهان مورد توجه پژوهشگران متعددی قرار گرفته است. بررسی‌های تفصیلی نشان داده‌اند که ویژگی‌های کانی‌شناسی و الگوهای توزیع عناصر اصلی و جزئی در این سنگ‌ها با عواملی چون (۱) مقدار مواد تخریبی وارد شده از قاره‌ها به محیط نهشت، (۲) تغییر

*نویسنده مسئول، تلفن: ۳۱۹۴۲۲۱۳ (۰۴۴)، پست الکترونیکی: abedini2020@yahoo.com

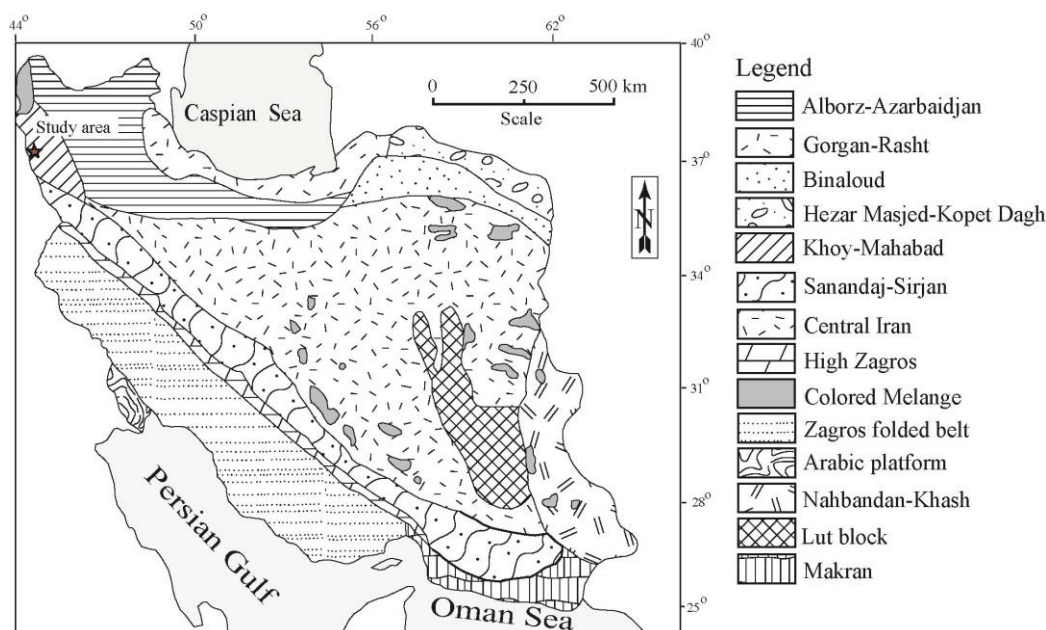
کنترل کننده توزیع و تمرکز این عناصر و دلایل رخداد بی‌هنجاری‌های Eu و Ce در سنگ‌های کربناتی سازند روته در منطقه مجروسه ارائه شده است.

زمین‌شناسی

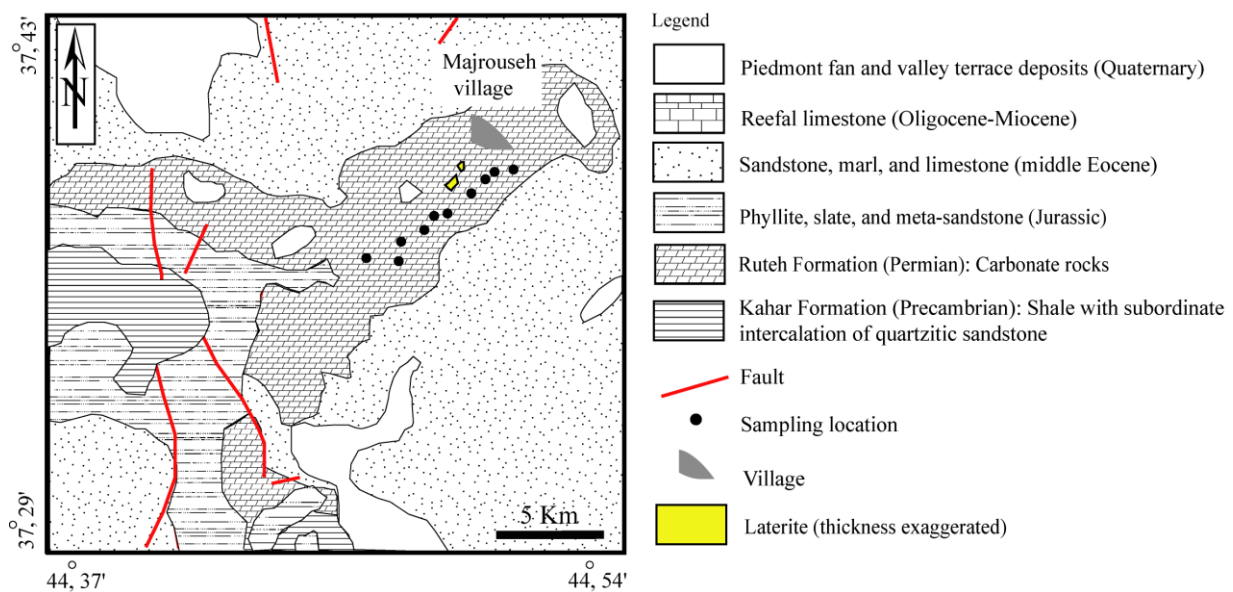
بر اساس تقسیم‌بندی پهنه‌های زمین‌ساختی ایران [۱۴]، منطقه مجروسه بخشی از پهنه زمین‌ساختی خوی-مهاباد به شمار می‌رود (شکل ۱). واحدهای سنگی منطقه مجروسه دارای گستره زمانی گسترده‌ای از پرکامبرین تا دوره حاضر هستند. قدیمی‌ترین واحدهای سنگی این منطقه شیل‌های خاکستری مایل به سبز همراه با بین‌لایه‌هایی از ماسه‌سنگ‌های کوارتزیتی سازند کهر به سن پرکامبرین هستند (شکل ۲). تنها برونزدهای مربوط به دوره پالئوزوئیک، سنگ‌های کربناتی سازند روته به سن پرمین هستند که بخش قابل توجهی از مرکز و شمال‌شرق منطقه مورد بررسی را شامل می‌شوند (شکل ۳ الف). از نظر سنگ‌شناسی، این سنگ‌ها دربردارنده دولومیت‌ها و سنگ آهک‌های خاکستری روشن تا تیره هستند و سطح آن‌ها اغلب دارای گره‌ک‌ها و نوارهایی از چرت است. از نظر لایه‌بندی، این سنگ‌ها به صورت طبقه‌های متوسط تا ضخیم‌لایه دیده می‌شوند. در بخش‌هایی از منطقه، این سنگ‌ها دارای مواد لاتریتی نیز هستند (شکل ۳ ب).

کارآمد برای بازسازی شرایط دیرینه محیطی به شمار می‌آیند [۸، ۹].

سازند روته با سن پرمین یکی از گسترده‌ترین تشکیلات پالئوزوئیک در شمال‌غرب ایران محسوب می‌شود. از نظر سنگ‌شناسی، این سازند بیشتر از واحدهای کربناتی تشکیل شده که شامل سنگ آهک‌های خاکستری تا تیره با ضخامت متوسط تا زیاد، همراه با سنگ‌های آهک-دولومیتی و بخش‌هایی از دولومیت یا دولومیت آهکی است. در برخی برش‌ها نیز، بین‌لایه‌های نازک شیل وجود دارد. در شمال‌غرب ایران، بین واحدهای سنگی این سازند با نهشته‌های بوکسیتی-لاتریتی، همیافتی آشکاری دیده می‌شود [۱۰-۱۳]. سازند نام برده در این منطقه گاهی به عنوان سنگ درونگیر و اغلب به عنوان سنگ بستر نهشته‌های بوکسیتی-لاتریتی عمل کرده است. منطقه معدنی مجروسه یکی از مناطق شاخص دارای نهشته‌های لاتریتی در شمال‌غرب ایران بوده که در فاصله حدود ۳۰ کیلومتری غرب شهرستان ارومیه (استان آذربایجان غربی) واقع است. در این منطقه، کانسنگ‌های لاتریتی توسط سنگ‌های کربناتی سازند روته میزبانی می‌شوند. تاکنون پژوهش جامعی بر سنگ‌های کربناتی این سازند در منطقه مجروسه انجام نشده است. در این پژوهش، بر پایه بررسی‌های کانی‌شناسی و زمین‌شیمی سنگ کل، اطلاعات جامعی درباره خاستگاه عناصر خاکی نادر، عوامل



شکل ۱ نقشه پهنه‌های زمین‌ساختی ایران [۱۴] که بر اساس آن، منطقه مجروسه در پهنه خوی-مهاباد قرار دارد.



شکل ۲ نقشه زمین‌شناسی منطقه مجروسه. موقعیت نمونه‌های مورد بررسی از سنگ‌های کربناتی سازند روته با دایر توپر مشخص شده است.



شکل ۳ (الف) دورنمایی از برونزدهای سنگ‌های کربناتی سازند روته. دید به سمت شمال شرق. (ب) افق لاتریتی در منطقه مجروسه. دید به سمت شمال غرب.

ویژگی‌های فیزیکی، ۱۰ نمونه نماینده انتخاب و مقاطع نازک میکروسکوپی از آن‌ها تهیه شد. ویژگی‌های سنگ‌نگاری این نمونه با میکروسکوپ نوری الپوس مدل BX60F5 در گروه زمین‌شناسی دانشگاه ارومیه بررسی گردید. برای شناسایی فازهای کانیایی نامشخص در سنگ‌های کربناتی، از میان ۱۰ نمونه بررسی شده با میکروسکوپ، ۳ نمونه انتخاب و با طیف‌سنج پرتو ایکس زیمنس مدل D-5000 (با پرتوی Cu-K α ، تکفام‌سازهای گرافیت ثابت، ولتاژ ۴۰ کیلوولت، جریان ۴۰ میلی آمپر، سرعت روبش ۲ درجه در دقیقه و گستره روبش ۴ تا ۶۰ درجه) در سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور تجزیه شدند. پس از این مرحله، ۱۰ نمونه - انتخابی نخست با آب مقطر شسته، خشک و سپس آسیاب

تشکیلات مزوزوئیک منطقه مجروسه از دوره ژوراسیک بوده و شامل فیلیت، اسلیت و ماسه‌سنگ‌های دگرگون شده است. افزون بر آن، ماسه‌سنگ‌ها، مارن‌ها و سنگ آهک‌های ائوسن میانی و سنگ آهک‌های ریفی توده‌ای و ضخیم لایه از دوره‌های الیگوسن و میوسن نیز در منطقه حضور دارند. جوان‌ترین تشکیلات سنگی منطقه را رسوب‌های مربوط به مخروط افکنه‌های کوهپایه‌ای و پادگانه‌های دره‌ای تشکیل می‌دهند (شکل ۲).

روش بررسی

در این پژوهش، پس از پیمایش‌های صحرایی، در مجموع ۴۰ نمونه از سنگ‌های کربناتی از برونزدهای سازند روته جمع‌آوری شد. از بین این نمونه‌ها، بر اساس تغییرهای

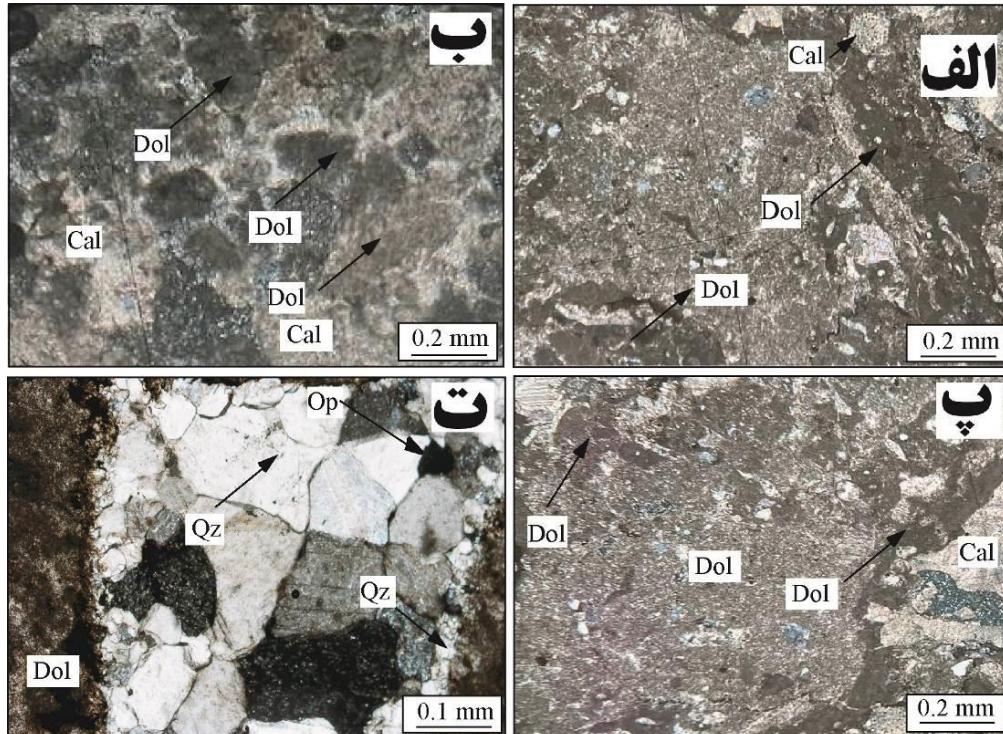
شدند. نمونه‌های آسیاب شده از الک مش ۲۰۰ عبور داده شده و برای تعیین مقادیر عناصر اصلی و جزئی (شامل عناصر خاکی نادر) به ترتیب به روش‌های طیف‌سنجی فلورسانس پرتوی ایکس (XRF) و طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-MS) در آزمایشگاه شرکت کانساران بینالود شیمیایی شدند. مقدار مواد فرار (LOI) نمونه‌ها با کاهش وزن ۱ گرم نمونه پس از گرمادهی در دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۹۰ دقیقه تعیین شد. مقادیر حد آشکارسازی برای اکسیدها ۰/۱۱ درصد وزنی، برای عناصر جزئی از ۰/۰۴ تا ۱۰ گرم در تن و برای عناصر خاکی نادر از ۰/۱۱ تا ۰/۵ گرم در تن بوده است. دقت اندازه‌گیری‌ها برای عناصر اصلی و جزئی با فراوانی بیشتر از ۱۰ گرم در تن کمتر از $\pm 5\%$ و برای عناصر جزئی با فراوانی کمتر از ۱۰ گرم در تن بین $\pm 5\%$ تا $\pm 10\%$ بوده است.

نتایج و بحث

سنگ‌نگاری و کانی‌شناسی

بررسی‌های میکروسکوپی نشان می‌دهند که بافت‌های تخریبی

و آواری مهم‌ترین بافت‌های قابل تشخیص در سنگ‌های کربناتی مورد بررسی هستند. دولومیت و کلسیت دو کانی با فراوانی قابل توجه در این سنگ‌ها به شمار می‌روند (شکل‌های ۴ الف تا پ). دولومیت‌ها اغلب به صورت بلورهای درشت و ریز لوزی رخ و به صورت بی‌شکل تا نیمه‌شکل و همچنین شکل‌های کروی یا بیضوی دیده می‌شوند. کلسیت نیز در مقاطع میکروسکوپی به صورت بلورهای ریز و درشت وجود دارد؛ کلسیت‌های ریز به شکل میکریت و سیمان شفاف بلور بخش قابل توجهی از زمینه سنگ را تشکیل می‌دهند، در حالی که کلسیت‌های درشت اغلب درز و شکاف‌ها را پر کرده‌اند. کانی‌های تیره (شکل ۴ ت) همراه با رس‌ها اغلب در بین بلورهای کلسیت و دولومیت دیده می‌شوند. کوارتز نیز به دو صورت ریز و درشت حضور دارد؛ کوارتزهای ریز به صورت بلورهای منفرد و زاویه‌دار در زمینه سنگ‌های کربناتی دیده می‌شوند، در حالی که کوارتزهای دانه درشت به شکل بلورهای نیمه‌زاویه‌دار تا گرد شده و با خاموشی موجی قابل تشخیص هستند (شکل ۴ ت).



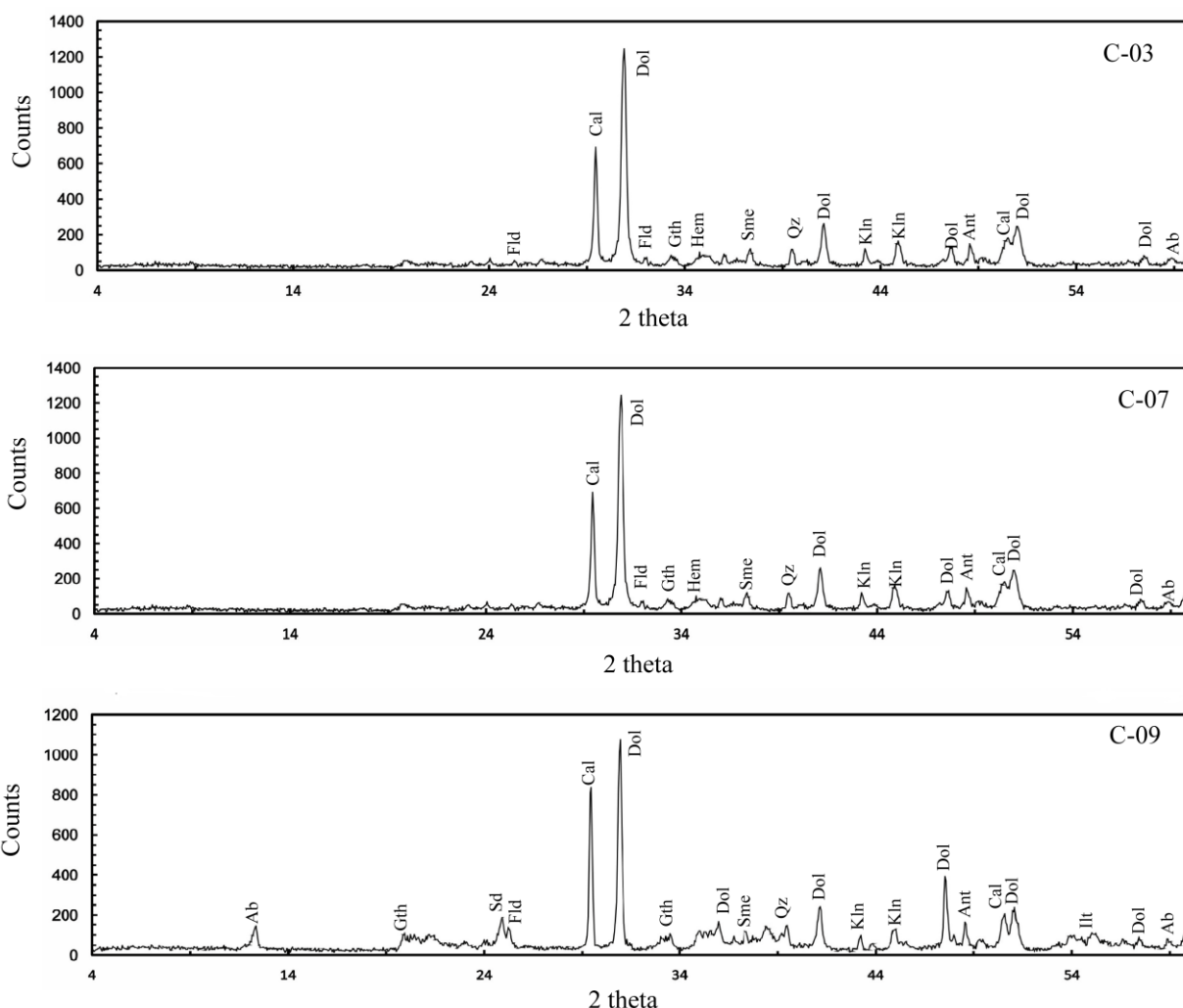
شکل ۴ تصاویر میکروسکوپی سنگ‌های کربناتی سازند روته در منطقه مجروسه: (الف) بافت آواری که در آن قطعه‌های تخریبی دولومیت و کلسیت دیده می‌شوند؛ (ب) حضور بلورهای دولومیت که با درشت بلورهای کلسیت دربرگرفته شده‌اند، (پ) دولومیت‌های نیمه‌شکل‌دار تا بی‌شکل با بافت تخریبی در کنار کلسیت‌های نیمه‌شکل‌دار و (ت) حضور کوارتزهای دانه درشت و دانه ریز به همراه کانی‌های تیره. تصاویر در نور عبوری و به صورت قطبیده متقاطع (XPL) تهیه شده‌اند (Cal = کلسیت، Dol = دولومیت، Qz = کوارتز و Op = کانی تیره).

الگوهای XRD سیماهای کانی‌شناسی باارزشی از سنگ‌های کربناتی مجروسه را نشان می‌دهند. بر این اساس، نمونه‌های مورد بررسی از ۱۱ کانی مختلف تشکیل شده‌اند. دولومیت و کلسیت به عنوان فازهای کانیاپی اصلی در این سنگ‌ها شناسایی شده‌اند، در حالی که کانی‌هایی چون کائولینیت، ایلیت، اسمکتیت، فلدسپار پتاسیم، آل بیت، هماتیت، گوتیت، سیدریت، کوارتز و آنا تاز فازهای فرعی این سنگ‌ها هستند (شکل ۵).

توزیع عناصر اصلی

مقادیر عناصر اصلی همراه با LOI در سنگ‌های کربناتی

منطقه مجروسه در جدول ۱ ارائه شده است. بر این اساس، CaO (۲۶/۴۱-۳۲/۹۹ درصد وزنی)، MgO (۱۸/۶۶-۲۰/۶۱ درصد وزنی) و SiO_2 (۶/۱۳-۱۳/۳۱ درصد وزنی) به همراه LOI (۳۳/۳۴-۴۳/۳۹ درصد وزنی) بیشترین سهم را در ترکیب شیمیایی نمونه‌های مورد بررسی دارند. Al_2O_3 (۰/۵۲-۰/۴۵ درصد وزنی)، Fe_2O_3 (۰/۱۸-۰/۵۳ درصد وزنی)، K_2O (۰/۴۳-۰/۸۶ درصد وزنی) و Na_2O (۰/۰۳-۰/۲۳ درصد وزنی) در مراتب بعدی از نظر فراوانی قرار دارند، در حالی که کمترین فراوانی مربوط به TiO_2 (۰/۰۲-۰/۰۵ درصد وزنی)، MnO (۰/۰۱-۰/۰۳ درصد وزنی) و P_2O_5 (۰/۰۱-۰/۰۲ درصد وزنی) است.



شکل ۵ الگوی XRD سه نمونه انتخابی (C-09، C-07، C-03) از سنگ‌های کربناتی سازند روته در منطقه مجروسه. نشانه‌های اختصاری به کار رفته عبارتند از: Ab = آل بیت، Ant = آنا تاز، Cal = کلسیت، Dol = دولومیت، Fld = فلدسپار پتاسیم، Gth = گوتیت، Hem = هماتیت، Illt = ایلیت، Kln = کائولینیت، Qz = کوارتز، Sme = اسمکتیت و Sd = سیدریت.

جدول ۱ نتایج تجزیه‌های شیمیایی XRF و ICP-MS سنگ‌های کربناتی سازند روته در منطقه مجروسه که با مقادیر عناصر در PAAS [۳۰] مقایسه شده‌اند.

	C-01	C-02	C-03	C-04	C-05	C-06	C-07	C-08	C-09	C-10	PAAS
SiO ₂ (wt%)	۶۹۶	۸۸۴	۵۶۷	۱۳۳۱	۷۲۵	۶۱۳	۸۸۴	۸۰۶	۸۵۸	۸۱۴	۶۲۴
Al ₂ O ₃	۱۲۸	۰۷۶	۰۷۳	۰۴۵	۱۲۲	۰۷۴	۱۵۲	۰۸۸	۱۳۳	۰۷۱	۱۸۹۰
Fe ₂ O ₃	۰۴۷	۰۲۵	۰۲۷	۰۱۸	۰۴۱	۰۲۹	۰۵۳	۰۲۷	۰۴۵	۰۲۴	۰۱۱
CaO	۲۷۵۳	۳۲۵۴	۲۸۷۴	۳۲۹۹	۲۷۳۳	۲۸۴۳	۲۶۹۹	۲۸۷۵	۲۶۴۱	۲۹۸۸	۰۲۲
MgO	۲۱۰۲	۱۸۶۶	۲۰۴۳	۱۹۱۵	۲۰۶۱	۲۰۱۹	۲۰۱۴	۲۰۵۵	۲۰۲۶	۲۰۱۹	۱۳۰
Na ₂ O	۰۰۶	۰۱۱	۰۰۷	۰۰۶	۰۰۷	۰۰۳	۰۰۳	۰۰۶	۰۲۳	۰۰۵	۱۲۰
K ₂ O	۰۶۶	۰۵۶	۰۵۸	۰۴۳	۰۶۸	۰۵۸	۰۸۶	۰۵۷	۰۶۹	۰۵۷	۳۷۰
TiO ₂	۰۰۴	۰۰۳	۰۰۳	۰۰۲	۰۰۴	۰۰۲	۰۰۵	۰۰۳	۰۰۴	۰۰۲	۰۹۹
MnO	۰۰۳	۰۰۲	۰۰۲	۰۰۲	۰۰۲	۰۰۱	۰۰۲	۰۰۲	۰۰۲	۰۰۲	۷۲۲
P ₂ O ₅	۰۰۱	۰۰۱	۰۰۱	۰۰۱	۰۰۲	۰۰۱	۰۰۱	۰۰۱	۰۰۱	۰۰۱	۰۱۶
LOI	۴۱۸۵	۳۸۱۱	۴۳۲۹	۳۳۳۴	۴۲۲۶	۴۳۳۹	۴۰۹۱	۴۰۵۷	۴۱۹۶	۴۰۱۲	-
مجموع	۹۹۹۱	۹۹۸۹	۹۹۸۴	۹۹۹۶	۹۹۹۱	۹۹۸۲	۹۹۹۰	۹۹۷۷	۹۹۹۸	۹۹۹۵	-
V (ppm)	۲۹	۱۶	۱۶	۱۴	۲۷	۱۶	۳۷	۲۳	۲۹	۲۰	۱۵۰
Cr	۱۳	۱۱	۱۰	۹	۱۲	۱۰	۱۴	۱۲	۱۴	۱۰	۱۱۰
Co	۲۹	۳۳	۳۱	۴۵	۳۳	۳۱	۳۵	۳۵	۳۶	۳۵	۲۳
Ni	۲۳۱	۱۹۱	۲۱۹	۱۴۵	۲۰۶	۲۰۸	۲۵۹	۱۸۱	۲۵۹	۱۸۸	۵۵
Rb	۱۳	۱۵	۱۴	۱۱	۱۵	۱۳	۱۶	۱۳	۱۶	۱۲	۱۶۰
Ba	۲۰۶۸	۱۹۶۳	۱۸۵۱	۱۸۲۳	۲۰۴۳	۲۰۰۹	۲۳۰۳	۲۰۵۳	۲۰۰۶	۱۹۵۲	۶۵۰
Sr	۸۰۳	۱۰۰۳	۸۵۲	۱۰۸۹	۸۱۹	۷۸۹	۶۶۳	۸۳۶	۷۲۳	۸۹۳	۲۰۰
Th	۰۳	۰۲	۰۳	۰۲	۰۳	۰۲	۰۳	۰۲	۰۳	۰۳	۱۴۶
U	۰۸	۰۷	۰۹	۰۶	۱۲	۰۹	۰۸	۱۱	۰۷	۰۹	۳۱
Cu	۳۲	۷۴	۴۱	۲۳	۳۵	۳۹	۲۲	۳۱	۲۵	۴۵	۵۰
Ga	۲۵	۱۸	۱۸	۱۲	۲۳	۱۶	۲۶	۱۸	۲۳	۱۷	۲۰
Y	۲۲	۱۲	۱۳	۱۱	۱۸	۱۱	۲۲	۱۲	۱۹	۱۱	۲۷
Zr	۳۶	۲۳	۲۸	۳۲	۳۴	۲۳	۴۱	۲۸	۳۹	۲۲	۲۱۰
Pb	۶	۷	۷	۵	۶	۵	۶	۶	۶	۷	۲۰
Nb	۰۵	۰۷	۰۶	۰۴	۰۷	۰۴	۰۵	۰۵	۰۵	۰۶	۱۹
Hf	۱۴	۱۳	۱۱	۱۳	۱۳	۱۲	۱۶	۱۱	۱۵	۱۲	۵
La (ppm)	۱۸	۱۱	۱۲	۰۷	۱۴	۱۱	۱۶	۱۲	۱۷	۱۱	۳۸۲
Ce	۳۴	۱۸	۱۷	۱۴	۲۸	۱۷	۳۵	۱۹	۳۲	۱۵	۷۹۶
Pr	۰۳۴	۰۲۲	۰۲۳	۰۱۷	۰۳۵	۰۲۱	۰۳۷	۰۲۶	۰۳۵	۰۲۱	۸۸۳
Nd	۱۳	۰۸	۰۹	۰۸	۱۴	۰۸	۱۳	۰۹	۱۲	۰۷	۳۳۹
Sm	۰۲۵	۰۱۷	۰۱۸	۰۱۸	۰۳۵	۰۱۵	۰۳۳	۰۲۱	۰۲۷	۰۱۸	۵۵۵
Eu	۰۰۷	۰۰۵	۰۰۵	۰۰۵	۰۰۹	۰۰۴	۰۰۸	۰۰۶	۰۰۹	۰۰۵	۱۰۸
Gd	۰۲۸	۰۱۶	۰۱۷	۰۱۶	۰۳۳	۰۱۶	۰۳۲	۰۲۳	۰۳۱	۰۱۸	۴۶۶
Tb	۰۰۴	۰۰۳	۰۰۳	۰۰۳	۰۰۵	۰۰۲	۰۰۵	۰۰۴	۰۰۵	۰۰۳	۰۷۷
Dy	۰۲۹	۰۱۵	۰۱۶	۰۱۶	۰۲۸	۰۱۳	۰۳۱	۰۱۸	۰۲۸	۰۱۵	۴۶۸
Ho	۰۰۶	۰۰۳	۰۰۴	۰۰۳	۰۰۵	۰۰۳	۰۰۶	۰۰۴	۰۰۷	۰۰۴	۰۹۹
Er	۰۱۷	۰۰۸	۰۱۱	۰۰۸	۰۱۶	۰۰۸	۰۲۱	۰۱۲	۰۱۸	۰۰۸	۲۸۵
Tm	۰۰۳	۰۰۱	۰۰۱	۰۰۱	۰۰۲	۰۰۱	۰۰۳	۰۰۱	۰۰۲	۰۰۱	۰۴۱
Yb	۰۱۵	۰۰۹	۰۰۹	۰۰۸	۰۱۴	۰۰۷	۰۱۷	۰۰۸	۰۱۶	۰۰۷	۲۸۲
Lu	۰۰۲	۰۰۲	۰۰۱	۰۰۱	۰۰۲	۰۰۱	۰۰۳	۰۰۲	۰۰۳	۰۰۱	۰۴۳

بر اساس رده‌بندی شیمیایی [۱۵]، سنگ‌های کربناتی به شش دسته تقسیم شده‌اند: (۱) سنگ آهک ($\text{CaO/MgO} > ۵۰/۱$)، (۲) سنگ آهک کمی دولومیتی ($۵۰/۱ > \text{CaO/MgO}$)، (۳) سنگ آهک دولومیتی ($۹/۱ > \text{CaO/MgO}$)، (۴) دولومیت آهکی ($۴/۱ > \text{CaO/MgO}$)، (۵) دولومیت کمی آهکی ($۲/۲ > \text{CaO/MgO}$) و (۶) دولومیت ($۱/۵ < \text{CaO/MgO} < ۱/۴$). محاسبه‌های انجام شده نشان می‌دهند که نسبت CaO/MgO در سنگ‌های کربناتی در گستره ۱/۳۲ تا ۱/۷۲ متغیر است (جدول ۲) و بر اساس این رده‌بندی، ترکیب این سنگ‌ها در گستره دولومیت تا دولومیت کمی آهکی قرار دارد. محاسبه ضرایب همبستگی پیرسون بین عناصر اصلی با

استفاده از نرم افزار SPSS نسخه ۱۶، اطلاعات با ارزشی از سیمای زمین‌شیمیایی نمونه‌های کربناتی مورد بررسی ارائه می‌دهد. نتایج به دست آمده از این محاسبه‌ها در جدول ۳ آورده شده است. همبستگی منفی قوی MgO-CaO ($r = -۰/۸۲$) با رخداد پدیده دولومیتی شدن در ارتباط است (شکل ۶ الف). همبستگی مثبت قوی $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($r = ۰/۹۸$)؛ شکل ۶ ب) نشان می‌دهد که افزون بر تشکیل همتایت و گوتیت، آهن اضافی توسط کانی‌های رسی در نمونه‌ها تثبیت شده است [۱۶]. همچنین، بر پایه همبستگی مثبت قوی بین Al_2O_3 و K_2O ، Fe_2O_3 ، TiO_2 ($r = ۰/۹۳-۰/۹۸$)؛ جدول ۳)، این عناصر به ورود مواد تخریبی به محیط نهشت وابسته هستند [۱۷، ۱۸].

جدول ۲ مقادیر برخی از نسبت‌های عنصری و مشخصه‌های محاسبه شده برای سنگ‌های کربناتی سازند روته در منطقه مجروسه.

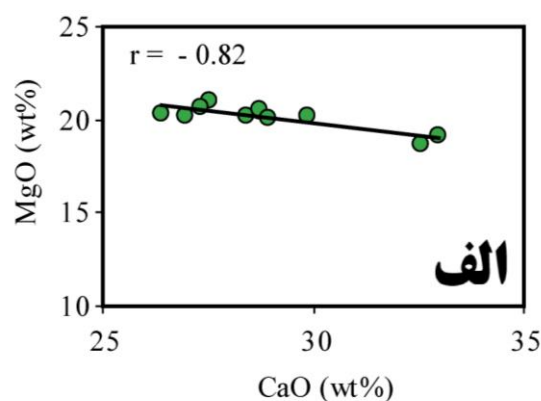
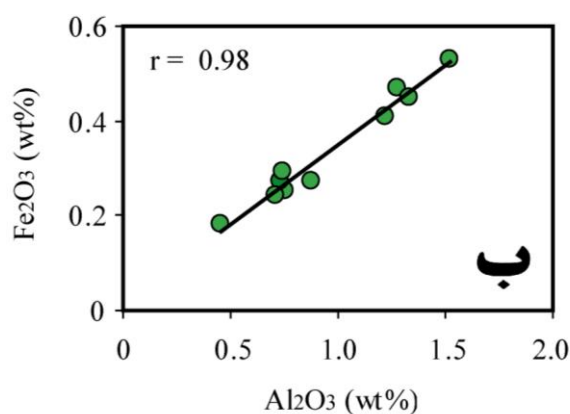
	C-01	C-02	C-03	C-04	C-05	C-06	C-07	C-08	C-09	C-10
CaO/MgO	۱/۳۱	۱/۷۴	۱/۴۱	۱/۷۲	۱/۳۳	۱/۴۱	۱/۳۴	۱/۴۰	۱/۳۰	۱/۴۸
REE (La-Lu) (ppm)	۸/۲۰	۴/۷۱	۴/۸۸	۳/۸۶	۷/۴۴	۴/۵۱	۸/۳۶	۵/۲۵	۷/۹۱	۴/۳۱
LREE (La-Eu) (ppm)	۷/۱۶	۴/۱۴	۴/۲۶	۳/۳۰	۶/۳۹	۴/۰۰	۷/۱۸	۴/۵۳	۶/۸۱	۳/۷۴
HREE (Gd-Lu) (ppm)	۱/۰۴	۰/۵۷	۰/۶۲	۰/۵۶	۱/۰۵	۰/۵۱	۱/۱۸	۰/۷۲	۱/۱۰	۰/۵۷
Ce/Ce*	۱/۰۰	۰/۸۴	۰/۷۴	۰/۹۴	۰/۹۲	۰/۸۱	۱/۰۵	۰/۷۸	۰/۹۶	۰/۷۲
Eu/Eu*	۱/۲۳	۱/۴۳	۱/۳۴	۱/۳۹	۱/۲۴	۱/۲۱	۱/۱۶	۱/۲۷	۱/۴۵	۱/۳۰
Y/Ho	۳۵/۰۰	۴۰/۰۰	۳۲/۵۰	۳۶/۶۷	۳۶/۰۰	۳۶/۶۷	۳۶/۶۷	۳۰/۰۰	۲۷/۱۴	۲۷/۵۰
Er/Nd	۰/۱۳	۰/۱۰	۰/۱۲	۰/۱۰	۰/۱۱	۰/۱۰	۰/۱۶	۰/۱۳	۰/۱۵	۰/۱۱

جدول ۳ ضرایب همبستگی پیرسون بین عناصر اصلی و جزئی برای سنگ‌های کربناتی سازند روته در منطقه مجروسه.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	V	Cr	Co
SiO ₂	۱/۰۰											
Al ₂ O ₃	-۰/۲۷	۱/۰۰										
Fe ₂ O ₃	-۰/۲۸	۰/۹۸	۱/۰۰									
CaO	۰/۵۹	-۰/۸۱	-۰/۸۱	۱/۰۰								
MgO	-۰/۶۲	۰/۵۱	۰/۵۲	-۰/۸۲	۱/۰۰							
Na ₂ O	۰/۰۹	۰/۲۴	۰/۱۸	-۰/۱۷	-۰/۸۲							
K ₂ O	-۰/۳۴	۰/۹۳	۰/۹۲	-۰/۷۸	۰/۴۳	۱/۰۰						
TiO ₂	-۰/۱۷	۰/۹۴	۰/۹۱	-۰/۶۶	۰/۳۶	۰/۸۸	۱/۰۰					
MnO	۰/۰۹	۰/۳۶	۰/۳۵	-۰/۰۹	۰/۲۷	۰/۱۶	۰/۴۵	۱/۰۰				
P ₂ O ₅	-۰/۱۵	۰/۲۶	۰/۲۲	-۰/۲۵	۰/۲۴	۰/۱۹	۰/۲۷	۰/۰۰	۱/۰۰			
V	-۰/۱۲	۰/۹۶	۰/۹۳	-۰/۷۶	۰/۵۱	۰/۹۱	۰/۹۰	۰/۴۰	۰/۱۹	۱/۰۰		
Cr	-۰/۱۷	۰/۹۵	۰/۹۰	-۰/۷۳	۰/۴۱	۰/۸۴	۰/۹۰	۰/۳۹	۰/۰۹	۰/۹۲	۱/۰۰	
Co	۰/۹۳	-۰/۳۶	-۰/۳۸	۰/۵۱	-۰/۵۲	-۰/۳۹	-۰/۲۸	-۰/۱۰	-۰/۱۰	-۰/۲۰	-۰/۲۷	۱/۰۰
Ni	-۰/۴۹	۰/۸۵	۰/۸۷	-۰/۸۲	۰/۴۶	۰/۸۷	۰/۷۷	۰/۱۵	-۰/۰۲	۰/۷۵	۰/۸۰	-۰/۵۱
Rb	-۰/۳۱	۰/۷۴	۰/۶۹	-۰/۵۵	۰/۰۶	۰/۷۷	۰/۷۹	۰/۰۰	۰/۲۵	۰/۶۱	۰/۷۴	-۰/۳۵
Ba	-۰/۱۹	۰/۸۲	۰/۸۰	-۰/۶۱	۰/۳۴	۰/۸۸	۰/۷۵	۰/۱۰	۰/۰۹	۰/۸۶	۰/۷۸	-۰/۳۰
Sr	۰/۵۷	-۰/۸۲	-۰/۸۳	۰/۹۴	-۰/۶۸	-۰/۸۷	-۰/۶۸	۰/۰۲	-۰/۰۷	-۰/۷۸	-۰/۷۶	۰/۵۱
Th	-۰/۳۶	۰/۶۲	۰/۶۴	-۰/۶۵	۰/۵۹	۰/۶۳	۰/۵۸	۰/۴۵	۰/۲۷	۰/۶۱	۰/۴۸	-۰/۳۳
U	-۰/۵۷	۰/۱۶	۰/۰۸	-۰/۴۳	۰/۶۰۰	۰/۱۸	۰/۱۰	-۰/۱۲	۰/۶۵	۰/۱۵	۰/۰۶	-۰/۴۲
Cu	-۰/۲۳	-۰/۳۸	-۰/۴۲	۰/۴۹	-۰/۵۰	-۰/۳۰	-۰/۳۱	-۰/۱۰	-۰/۰۳	-۰/۵۰	-۰/۳۴	-۰/۳۶
Ga	-۰/۳۸	۰/۹۷	۰/۹۶	-۰/۷۸	۰/۵۴	۰/۹۱	۰/۹۴	۰/۴۷	۰/۲۶	۰/۹۱	۰/۹۱	-۰/۵۰
Y	-۰/۱۴	۰/۹۵	۰/۹۷۱	-۰/۷۱	۰/۴۷	۰/۸۵	۰/۹۳	۰/۵۲	۰/۲۳	۰/۹۱	۰/۸۸	-۰/۲۷
Zr	۰/۱۹	۰/۷۸	۰/۸۰	-۰/۵۷	۰/۳۳۶	۰/۶۶	۰/۸۲	۰/۴۴	۰/۱۷	۰/۸۰	۰/۷۶	۰/۱۴
Pb	-۰/۳۵	۰/۰۲	-۰/۰۵	۰/۰۵	-۰/۰۳	۰/۱۰	۰/۱۱	۰/۳۱	-۰/۰۴	-۰/۰۱	۰/۰۴	-۰/۳۸
Nb	-۰/۳۰	۰/۱۰	۰/۰۱	۰/۰۵	-۰/۰۹	۰/۱۳	۰/۲۲	۰/۲۱	۰/۵۲	۰/۰۱	۰/۰۵	-۰/۳۵
Hf	۰/۲۸	۰/۷۴	۰/۷۷	-۰/۳۶	-۰/۰۳	۰/۷۰	۰/۷۲	۰/۲۸	۰/۰۰	۰/۷۵	۰/۷۲	۰/۱۲
REE	-۰/۲۹	۰/۹۷	۰/۹۸	-۰/۷۹	۰/۵۳	۰/۸۶	۰/۹۳	۰/۴۸	۰/۲۹	۰/۹۳	۰/۹۲	-۰/۳۴

ادامه جدول ۳

	Ni	Rb	Ba	Sr	Th	U	Cu	Ga	Y	Zr	Pb	Nb	Hf	REE
Ni	۱/۰۰													
Rb	۰/۷۸	۱/۰۰												
Ba	۰/۶۳	۰/۵۶	۱/۰۰											
Sr	۰/۸۸	۰/۶۲	۰/۷۶	۱/۰۰										
Th	۰/۶۶	۰/۴۰	۰/۲۹	۰/۵۶	۱/۰۰									
U	۰/۰۱	۰/۰۷	۰/۲۲	۰/۳۲	۰/۱۶	۱/۰۰								
Cu	۰/۲۴	۰/۰۶	۰/۲۸	۰/۴۲	۰/۲۸	۰/۰۲	۱/۰۰۰							
Ga	۰/۸۴	۰/۷۲	۰/۷۷	۰/۷۸	۰/۶۹	۰/۱۹	۰/۲۴	۱/۰۰						
Y	۰/۷۹	۰/۶۳	۰/۷۱	۰/۶۹	۰/۶۷	۰/۰۰	۰/۴۴	۰/۹۴	۱/۰۰					
Zr	۰/۶۰	۰/۴۹	۰/۵۳	۰/۵۲	۰/۵۱	۰/۱۴	۰/۷۱	۰/۷۱	۰/۸۸	۱/۰۰				
Pb	۰/۱۵	۰/۲۸	۰/۰۸	۰/۰۲	۰/۴۰	۰/۱۱	۰/۶۰	۰/۱۸	۰/۰۳	۰/۲۷	۱/۰۰			
Nb	۰/۰۳	۰/۴۱	۰/۰۳	۰/۱۰	۰/۳۲	۰/۳۷	۰/۶۴	۰/۲۴	۰/۰۴	۰/۲۰	۰/۷۸	۱/۰۰		
Hf	۰/۶۳	۰/۵۶	۰/۶۲	۰/۴۴	۰/۳۹	۰/۴۴	۰/۳۵	۰/۶۷	۰/۸۰	۰/۷۹	۰/۱۸	۰/۱۲	۱/۰۰	
REE	۰/۸۱	۰/۶۷	۰/۷۲	۰/۷۵	۰/۶۵	۰/۱۱	۰/۴۳	۰/۹۶	۰/۹۸	۰/۸۴	۰/۰۳	۰/۰۷	۰/۷۵	۱/۰۰



شکل ۶ (الف) همبستگی منفی قوی بین $MgO - CaO$ و (ب) همبستگی مثبت قوی بین $Al_2O_3 - Fe_2O_3$ در سنگ‌های کربناتی مورد بررسی.

توزیع عناصر جزئی

در بین عناصر جزئی، بیشترین فراوانی در نمونه‌های مورد بررسی مربوط به Ba ($182/3$ تا $230/3$ گرم در تن) و Sr ($66/3$ تا $108/9$ گرم در تن) است. عناصری چون Ni ($14/5$ تا $25/9$ گرم در تن)، Cr (9 تا 14 گرم در تن) و Pb (5 تا 7 گرم در تن) در مراتب بعدی قرار دارند، در حالی که سایر عناصر جزئی مانند Co, Rb, Th, U, Cu, Ga, Y, Zr, Nb و Hf فراوانی بسیار ناچیز دارند (جدول ۱). همبستگی مثبت و متوسط تا قوی بین Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 و K_2O با Cr, V, Ni, Th, Y و Hf ($r \geq 0/62$) گویای نقش کنترلی کانی‌های رسی، هماتیت، گوتیت و آناتاز در تمرکز این عناصر جزئی در نمونه‌های مورد بررسی دارد (جدول ۳) [۱۸، ۱۹]. همبستگی‌های مثبت و متوسط تا قوی $Al_2O_3 - Zr$ ($r = 0/78$)

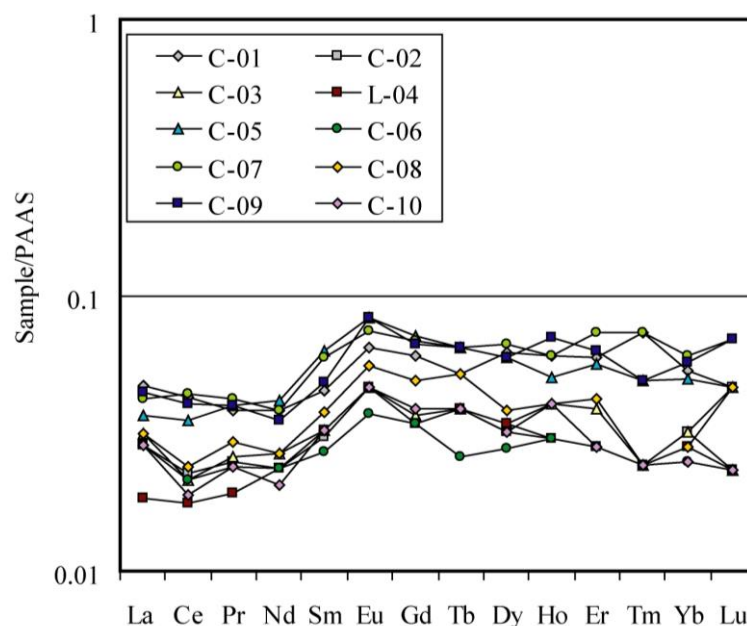
و $TiO_2 - Zr$ ($r = 0/82$) همراه با همبستگی‌های مثبت و قوی $Al_2O_3 - Ga$ ($r = 0/97$) و $TiO_2 - Ga$ ($r = 0/94$) بیانگر نقش موثر کانی‌های رسی و آناتاز در توزیع و تمرکز Zr و Ga است [۲۰، ۲۱]. همبستگی‌های مثبت و متوسط تا قوی بین Al_2O_3 و K_2O با Ba و Rb ($r = 0/74 - 0/88$) نشانگر نقش کنترلی ایلیت در تمرکز Ba و Rb است [۲۲-۲۴]. همبستگی‌های مثبت و متوسط تا قوی $SiO_2 - Co$ ($r = 0/93$) و $P_2O_5 - U$ ($r = 0/65$) به ترتیب نشان‌دهنده نقش کانی‌های سیلیکاتی و فسفردار در توزیع و تثبیت Co و U هستند [۲۵]. همبستگی مثبت قوی $CaO - Sr$ ($r = 0/95$) آشکار می‌کند که توزیع و تمرکز Sr در نمونه‌ها به کانی کلسیت وابسته است [۲۶]. در نمونه‌های مورد بررسی، همبستگی مثبت و قوی $MnO - Sr$ ($r = 0/02$) دیده نمی‌شود، که بر این

اساس، سنگ‌های کربناتی مورد بررسی تغییرهای دیاژنزی قابل توجهی نداشته‌اند [۲۷]. تمرکز پایین U (۰/۶ تا ۱/۱ گرم در تن، با میانگین ۰/۸۶ گرم در تن) بیانگر تشکیل سنگ‌های کربناتی منطقه مجروسه در محیط کم عمق و غنی از اکسیژن است [۲۸، ۲۹].

توزیع و خاستگاه عناصر خاکی نادر

مقادیر REE در سنگ‌های کربناتی منطقه مجروسه همراه با نسبت‌های وابسته در جدول‌های ۱ و ۲ ارائه شده است. بر این اساس، مقدار REE (La-Lu) در نمونه‌های مورد بررسی در گستره ۳/۸۶ تا ۸/۳۶ گرم در تن و به طور میانگین ۵/۹۴ گرم در تن است. مقادیر عناصر خاکی نادر سبک (LREE:La-Eu) و عناصر خاکی نادر سنگین (HREE:Gd-Lu) در نمونه‌های کربناتی منطقه مجروسه به ترتیب در گستره ۳۰/۱۶-۳/۷ و ۱/۱۸-۰/۵۱ گرم در تن تغییر می‌کنند. مقادیر REE در نمونه‌های مجروسه به طور قابل توجهی کمتر از نمونه مرجع PAAS (۲۱۰ گرم در تن) [۳۰]، در گستره کربنات‌های دریایی (۰/۴ تا ۱۴ گرم در تن) [۳۱] و کمتر از مقادیر REE کربنات‌های دریایی (حدود ۲۸ گرم در تن) [۳۲] هستند.

الگوی توزیع REE بهنجار شده به PAAS [۳۰] نشان‌دهنده تهی‌شدگی LREE نسبت به HREE، بی‌هنجاری منفی تا کمی مثبت Ce و بی‌هنجاری مثبت Eu در نمونه‌های کربناتی مورد بررسی هستند. این الگوها شباهت قابل توجهی به توزیع REE در آب دریا دارند [۳۲] (شکل ۷)، با این تفاوت که مقادیر بی‌هنجاری‌های Ce و Eu و نسبت $(LREE/HREE)_N$ در نمونه‌های مجروسه از مقادیر آب دریا بیشتر است. این تفاوت نشان می‌دهد که الگوی توزیع لاتانیدها در نمونه‌های مجروسه افزون بر اثر آب دریا، می‌تواند در معرض عواملی چون مواد آواری وارد شده به محیط نهشت [۳۳]، فرآیندهای دیاژنتیک [۳۴]، حضور اکسیدهای آهن و منگنز [۳۵] و حضور فسفات‌ها [۳۶] قرار گرفته باشد. بررسی ضرایب همبستگی بین عناصر نشان می‌دهند که همبستگی مثبت قوی Fe_2O_3-REE ($r = 0.97$) و همبستگی مثبت ضعیف $MnO-REE$ ($r = 0.48$) احتمال ایجاد آغشتگی‌های قابل توجه توسط اکسیدهای آهن و نقش ناچیز اکسیدهای منگنز در نمونه‌ها را آشکار می‌سازد. افزون بر این، همبستگی مثبت اما ناچیز P_2O_5-REE ($r = 0.29$) نقش سیال‌های دیاژنتیک در تامین لاتانیدها در سنگ‌های کربناتی مجروسه را رد می‌کند.



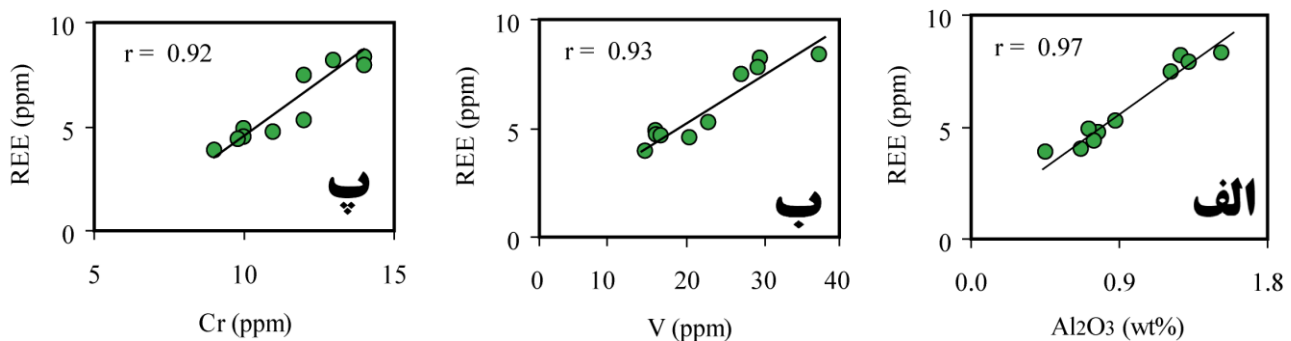
شکل ۷ الگوی توزیع REE به هنجار شده به PAAS [۳۰] برای سنگ‌های کربناتی سازند روته در منطقه مجروسه.

نسبت‌های Y/Ho و Er/Nd در سنگ‌های کربناتی

ایتریوم دارای بار و شعاع یونی نزدیک به Ho است [۳۹]. اگرچه این دو عنصر رفتار زمین‌شیمیایی مشابهی دارند، Ho نسبت به Y با سرعتی دو برابر از آب دریا به رسوب‌ها منتقل می‌شود [۳۹]. این پدیده باعث شده است که نسبت Y/Ho به عنوان یک شاخص زمین‌شیمیایی مهم برای تشخیص حضور مواد آواری و نقش آن‌ها در توزیع REE در سنگ‌های کربناتی مورد استفاده قرار گیرد [۴۰]. بر اساس پژوهش‌های انجام شده، مواد تخریبی دارای نسبت Y/Ho حدود ۲۸ هستند، در حالی که آب دریای بدون آغشتگی با مواد تخریبی نسبت Y/Ho در گستره ۴۴ تا ۷۴ دارد [۳۹، ۳۶]. در این پژوهش، نمونه‌های مورد بررسی در منطقه مجروسه دارای نسبت Y/Ho در گستره ۲۷/۱۴ تا ۴۰/۰۰ و میانگین ۳۳/۸۱ هستند. مقایسه این نسبت‌ها با مقادیر مربوط به آب دریا و مواد تخریبی نشان می‌دهد که سنگ‌های کربناتی مجروسه تا حدی در معرض مواد آواری قرار گرفته‌اند.

بررسی‌های پیشین نشان داده‌اند که نسبت Er/Nd در آب دریای عادی حدود ۰/۲۷ است [۴۱]. نسبت Er/Nd می‌تواند نشان‌دهنده اثر آب دریای باقیمانده در کربنات‌های دریایی باشد. مواد تخریبی با تمرکز ترجیحی Nd نسبت یاد شده را در سنگ‌های کربناتی به مقادیر کمتر از ۰/۱ کاهش می‌دهند [۳۲، ۴۲]. محاسبه‌های انجام شده برای نمونه‌های کربناتی مجروسه نشان می‌دهد که نسبت Er/Nd در گستره ۰/۱۰ تا ۰/۱۶ و با میانگین ۰/۱۲ است، که نقش مواد تخریبی در توزیع Er و Nd و در نتیجه توزیع کلی REE در نمونه‌های مورد بررسی را به خوبی آشکار می‌سازد.

غلظت Al_2O_3 ، به عنوان یک شاخص زمین‌شیمیایی مهم، برای تعیین خاستگاه لانتانیدها در سنگ‌های کربناتی مجروسه بررسی شده است. تمرکز بالای Al_2O_3 در نمونه‌های مورد بررسی (۰/۴۵-۱/۵۲) درصد وزنی، میانگین ۰/۹۶ درصد وزنی) نسبت به کربنات‌های آغشته به شیل (۰/۴۲ درصد وزنی) [۳۷] نشان‌دهنده فراوانی بیشتر رس‌ها در سنگ‌های کربناتی منطقه مجروسه است که با شواهد کانی‌شناسی (حضور کائولینیت، ایلیت و اسمکتیت) همخوانی دارد. همبستگی مثبت و قوی بین Al_2O_3 و REE ($r = 0.97$ ؛ شکل ۸ الف) نشان‌دهنده آغشتگی قابل توجه نمونه‌های کربناتی با مواد آواری است. شواهد بیشتری برای خاستگاه آواری لانتانیدها در سنگ‌های کربناتی سازند روته در مجروسه بر پایه همبستگی‌های مثبت متوسط تا قوی REE- K_2O ($r = 0.86$ ؛ جدول ۳)، REE-TiO₂ ($r = 0.86$)، REE-V ($r = 0.93$)، REE-Ni ($r = 0.81$)، REE-Cr ($r = 0.92$ ؛ شکل ۸ ب)، REE-Rb ($r = 0.67$ ؛ جدول ۳)، REE-Ba ($r = 0.72$)، REE-Th ($r = 0.65$ ؛ جدول ۳)، REE-Ga ($r = 0.96$)، REE-Zr ($r = 0.98$ ؛ جدول ۳)، REE-Y ($r = 0.98$ ؛ جدول ۳) و REE-Hf ($r = 0.75$ ؛ جدول ۳) وجود دارد [۳۸، ۳۳]. از آنجا که مقادیر REE در گستره کربنات‌های دریایی قرار دارند و با در نظر گرفتن همبستگی‌های بیان شده، می‌توان نتیجه گرفت که REE در نمونه‌های کربناتی سازند روته منطقه مجروسه دارای دو خاستگاه اصلی آب دریا و مواد آواری وارده به محیط نهشت هستند.



شکل ۸ همبستگی‌های مثبت قوی بین (الف) REE- Al_2O_3 ، (ب) REE-V و (پ) REE-Cr در سنگ‌های کربناتی مورد بررسی.

تفسیر بی‌هنجاری‌های Eu و Ce

مقادیر بی‌هنجاری‌های Eu و Ce ابزار ارزشمندی برای درک شرایط فیزیکوشیمیایی سامانه‌های زمین‌شیمیایی، به ویژه محیط‌های تشکیل سنگ‌های کربناتی، فراهم می‌آورند [۴۳]. در این پژوهش، بی‌هنجاری‌های Eu و Ce در سنگ‌های کربناتی مورد بررسی از روابط زیر محاسبه شدند [۳۰]:

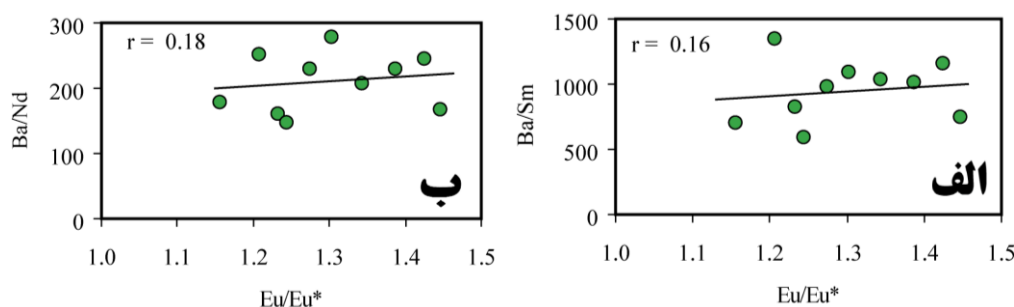
$$Eu/Eu^* = Eu_N / \sqrt{(Sm_N \times Gd_N)} \quad (۱)$$

$$Ce/Ce^* = Ce_N / \sqrt{(La_N \times Pr_N)} \quad (۲)$$

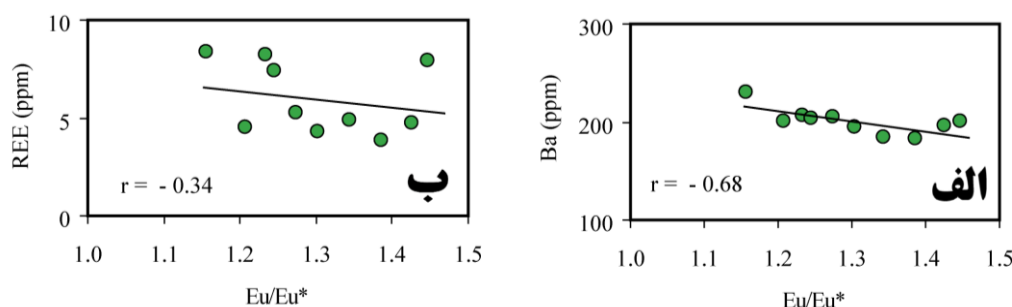
در این روابط، حرف N بهنجار شدن مقادیر La, Ce, Pr, Eu, Sm و Gd نسبت به PAAS [۲۸] را نشان می‌دهد. مقادیر کمتر و بیشتر از ۱ به ترتیب بیانگر رخداد بی‌هنجاری‌های منفی و مثبت هستند. بر اساس محاسبه‌ها، مقدار Eu/Eu^* در نمونه‌ها در گستره ۱/۱۶ تا ۱/۴۵ و با میانگین ۱/۳۰ است (جدول ۲). در رخداد بی‌هنجاری‌های مثبت Eu در سنگ‌های کربناتی عوامل متعددی از جمله فرآیندهای گرمایی، درونزایی شدید، حضور کانی‌های فلدسپار و ورود مواد توسط باد به محیط نهشت می‌توانند موثر باشند [۹، ۳۸، ۴۴-۴۶]. برخی پژوهشگران نیز بی‌هنجاری مثبت Eu را به خطاهای تجزیه‌ای ناشی از تداخل Ba طی تجزیه شیمیایی، به ویژه در روش ICP-MS، نسبت می‌دهند [۴۷]. بررسی‌های اخیر نشان داده‌اند که همبستگی مثبت قوی بین Eu/Eu^* و نسبت‌های عنصری چون Ba/Sm و Ba/Nd می‌تواند به عنوان معیاری برای ارزیابی اثر Ba بر ناهنجاری Eu استفاده شوند [۴۷، ۴۸]. با توجه به همبستگی مثبت اما بسیار ضعیف Eu/Eu^* -Ba/Sm ($r = ۰/۱۶$ ؛ شکل ۹ الف) و Eu/Eu^* -Ba/Nd ($r = ۰/۱۸$ ؛ شکل ۹ ب)، می‌توان اثر خطاهای تجزیه‌ای دستگاه بر رخداد بی‌هنجاری‌های مثبت Eu در نمونه‌های مورد بررسی را رد کرد.

بررسی‌ها نشان داده‌اند که همبستگی مثبت بین Eu/Eu^* و Ba می‌تواند به عنوان یک روش زمین‌شیمیایی مناسب برای ارزیابی آثار فرآیندهای گرمایی در رخداد بی‌هنجاری مثبت در سنگ‌های کربناتی استفاده شود [۴۹]. همبستگی منفی قوی

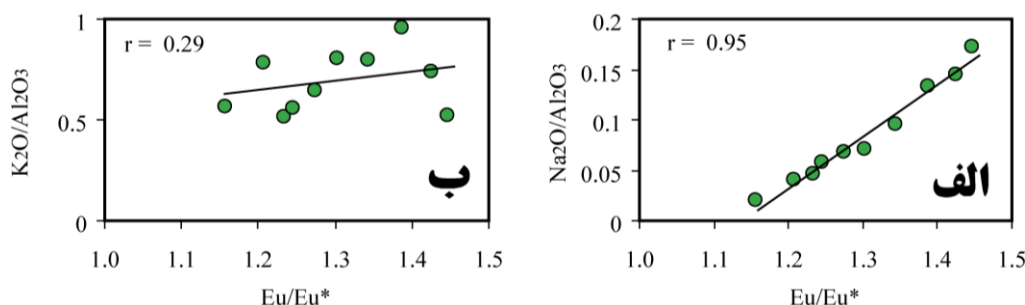
Eu/Eu^* -Ba ($r = -۰/۸۶$ ؛ شکل ۱۰ الف) نقش فرآیندهای گرمایی در ایجاد بی‌هنجاری مثبت Eu در سنگ‌های کربناتی مجروسه را رد می‌کند. همچنین، با توجه به نبود گزارش‌هایی از ورود مواد بادی در سنگ‌های کربناتی سازند روته در ایران، نقش عوامل بادی نیز قابل اغماض است. نقش فرآیندهای دیاژنتیک در رخداد بی‌هنجاری مثبت Eu در سنگ‌های کربناتی را می‌توان با بررسی همبستگی مثبت بین Eu/Eu^* و عناصر کم تحرکی چون Zr، Nb، Hf، Y و Ti ارزیابی کرد [۹]. همبستگی‌های مثبت بسیار ناچیز تا منفی Eu/Eu^* - Eu/Eu^* -TiO₂ ($r = -۰/۲۹$)، Eu/Eu^* -Zr ($r = -۰/۱۶$)، Eu/Eu^* -Nb ($r = ۰/۱۹$)، Eu/Eu^* -Hf ($r = -۰/۱۰$) و Eu/Eu^* -Y ($r = -۰/۳۵$) نقش نداشتن فرآیندهای دیاژنتیک در رخداد بی‌هنجاری مثبت Eu در سنگ‌های کربناتی مورد بررسی را نشان می‌دهد. همچنین، وجود همبستگی منفی Eu/Eu^* -REE ($r = -۰/۳۴$ ؛ شکل ۱۰ ب) بیانگر اثر نداشتن فرآیندهای پس از نهشت (دیاژنز) در رخداد بی‌هنجاری مثبت Eu نمونه‌های مورد بررسی است [۵۰]. با توجه به وجود کانی‌های فلدسپار (پلاژیوکلاز و آل بیت) در نمونه‌های مورد بررسی که بر پایه الگوهای XRD شناسایی شدند (شکل ۵)، لازم هست که نقش داشتن یا نداشتن کانی‌های فلدسپار در رخداد بی‌هنجاری مثبت Eu در نمونه‌های کربناتی مجروسه ارزیابی گردد. نسبت اکسیدهایی چون Na₂O/Al₂O₃ و K₂O/Al₂O₃ و همبستگی آن‌ها با Eu/Eu^* می‌تواند به تشخیص نوع فلدسپار و اثر آن بر بی‌هنجاری مثبت Eu در سنگ‌های کربناتی کمک شایانی بنماید [۷، ۴۵]. در نمونه‌های کربناتی مورد بررسی در مجروسه، همبستگی مثبت و قوی Eu/Eu^* -Na₂O/Al₂O₃ ($r = ۰/۹۵$ ؛ شکل ۱۱ الف) و همبستگی مثبت بسیار ضعیف Eu/Eu^* -K₂O/Al₂O₃ ($r = ۰/۲۹$ ؛ شکل ۱۱ ب) وجود دارد. این روابط به خوبی آشکار می‌کند که از بین کانی‌های فلدسپار پتاسیم و آل بیت، رخداد بی‌هنجاری مثبت Eu در نمونه‌های کربناتی مورد بررسی به احتمال بسیار با ورود فاز تخریبی آل بیت به محیط نهشت در ارتباط است.



شکل ۹ همبستگی‌های مثبت بسیار ضعیف بین (الف) $\text{Eu/Eu}^* - \text{Ba/Sm}$ و (ب) $\text{Eu/Eu}^* - \text{Ba/Nd}$ در سنگ‌های کربناتی مورد بررسی.



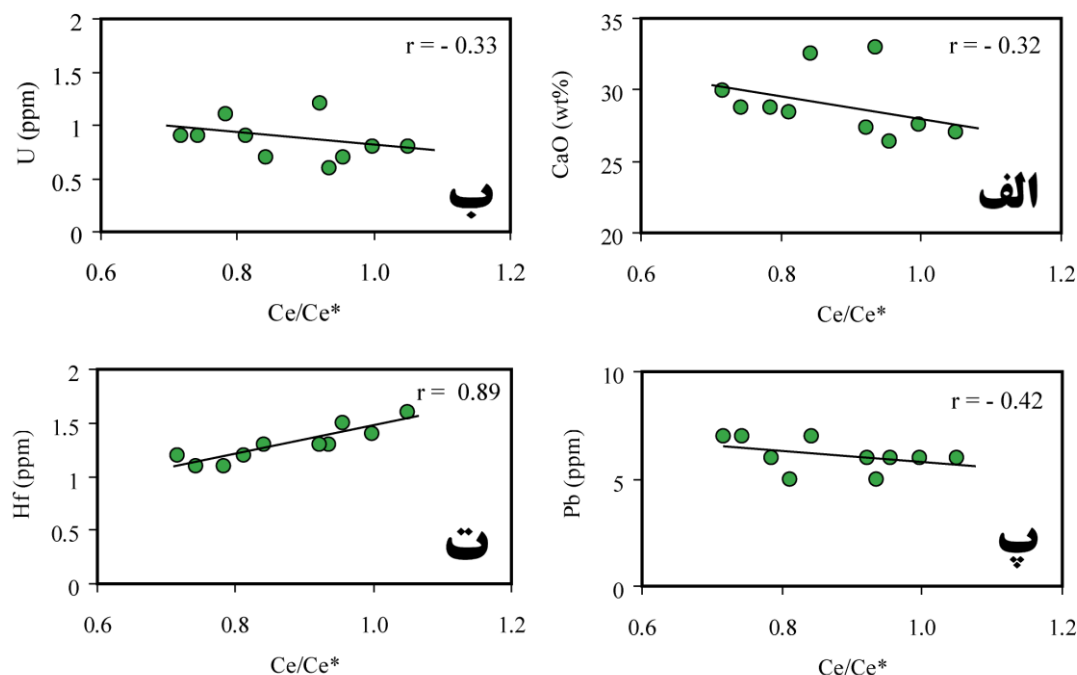
شکل ۱۰ همبستگی‌های منفی بین (الف) $\text{Eu/Eu}^* - \text{Ba}$ و (ب) $\text{Eu/Eu}^* - \text{REE}$ در سنگ‌های کربناتی مورد بررسی.



شکل ۱۱ (الف) همبستگی مثبت قوی بین $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Eu/Eu}^*$ و (ب) همبستگی مثبت بسیار ضعیف بین $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Eu/Eu}^*$ در سنگ‌های کربناتی مورد بررسی.

نشان می‌دهد که تغییرهای Ce/Ce^* با شرایط اکسایش-کاهش محیط نهشت ارتباطی ندارد [۴۲]. همبستگی منفی $\text{Ce/Ce}^* - \text{Pb}$ ($r = -0.42$; شکل ۱۲ پ) بیانگر رسوب در محیط دریایی کم عمق، جایی که فرآیندهای روبش اثر محدودی دارند [۵۲]، است با این حال، همبستگی‌های مثبت و متوسط تا قوی $\text{Ce/Ce}^* - \text{Al}_2\text{O}_3$ ($r = 0.69$)، $\text{Ce/Ce}^* - \text{Co}$ ($r = 0.70$)، $\text{Ce/Ce}^* - \text{Cr}$ ($r = 0.72$)، TiO_2 ($r = 0.66$)، $\text{Ce/Ce}^* - \text{Y}$ ($r = 0.62$)، $\text{Ce/Ce}^* - \text{Zr}$ ($r = 0.81$) و $\text{Ce/Ce}^* - \text{Hf}$ ($r = 0.89$; شکل ۱۲ ت) آشکار می‌کنند که تغییر بی‌هنجاری‌های Ce در سنگ‌های کربناتی سازند روت به مقدار مواد آواری وارد شده به محیط نهشت در ارتباط است [۹].

محاسبه‌ها نشان می‌دهند که مقدار بی‌هنجاری Ce/Ce^* در نمونه‌های مورد بررسی در گستره ۰.۷۲ تا ۱.۰۵ و با میانگین ۰.۸۸ است. در آب‌های اقیانوسی، مقدار Ce/Ce^* از کمتر از ۰.۱ تا ۰.۴ گزارش شده است [۲۶] و در شیل‌ها، مقدار متوسط آن حدود ۱ است [۹، ۵۱]. از این رو، تغییر Ce/Ce^* در سنگ‌های کربناتی مورد بررسی تابعی از نسبت رسوب آب دریایی خالص به مقدار آلودگی با مواد آواری است [۴۵]. به طور کلی، مقادیر بی‌هنجاری Ce وابسته به عوامل متعددی چون شرایط اکسایش-کاهش، فرآیندهای روبش، و ورود مواد آواری به محیط نهشت هستند [۸، ۹، ۴۲]. در نمونه‌های مجروحه، همبستگی منفی $\text{CaO} - \text{Ce/Ce}^*$ ($r = -0.32$) = r (شکل ۱۲ الف) و $\text{Ce/Ce}^* - \text{U}$ ($r = -0.33$; شکل ۱۲ ب)



شکل ۱۲ همبستگی‌های منفی (الف) $\text{Ce/Ce}^*-\text{CaO}$ ، (ب) $\text{Ce/Ce}^*-\text{U}$ و (پ) $\text{Ce/Ce}^*-\text{Pb}$ به همراه (ت) همبستگی مثبت قوی $\text{Ce/Ce}^*-\text{Hf}$ در سنگ‌های کربناتی مورد بررسی.

برداشت

مهم‌ترین نتایج برآمده از بررسی‌های کانی‌شناسی و زمین‌شیمیایی سنگ‌های کربناتی سازند روته در منطقه مجروسه عبارتند از:

۱- بررسی‌های کانی‌شناسی نشان می‌دهند که دولومیت و کلسیت دو فاز اصلی سنگ‌های کربناتی هستند که در مقادیر کمتر با کانی‌هایی چون رس‌ها (کائولینیت، اسمکتیت و ایلیت)، همتایت، گوتیت، سیدریت، فلدسپار پتاسیم، آل بیت و آناتاز همراهی می‌شوند.

۲- تحلیل زمین‌شیمی عناصر اصلی نشان می‌دهد که سنگ‌های کربناتی منطقه مجروسه ترکیبی در گستره دولومیت تا دولومیت اندکی آهنی دارند.

۳- تمرکز پایین U بیانگر تشکیل این سنگ‌ها در محیطی کم عمق و غنی از اکسیژن است.

۴- ضرایب همبستگی بین عناصر اصلی و جزئی نشان می‌دهند که توزیع Sr به کانی کلسیت و توزیع عناصر Cr، V، Ni، Th، Y، Zr، Ga، Ba، Rb، Co، U و Hf به کانی‌های آواری چون رس‌ها (کائولینیت و ایلیت)، همتایت، گوتیت و آناتاز وابسته است.

۵- گستره تغییر فراوانی REE در نمونه‌ها (۳/۸۶ تا ۸/۲۰ گرم در تن) همراه با همبستگی‌های مثبت متوسط تا قوی بین REE و TiO_2 ، K_2O ، V، Cr، Ni، Rb، Ba، Th، Ga، Y، Zr و Hf نشان می‌دهند که عناصر خاکی نادر افزون بر آب دریا، خاستگاه آواری نیز دارند.

۶- نقش مواد تخریبی در توزیع REE از نسبت‌های زمین‌شیمیایی Y/Ho و Er/Nd قابل برداشت است.

۷- ورود فاز تخریبی آل بیت به محیط نهشت سبب رخداد بی‌هنجاری مثبت Eu در سنگ‌های کربناتی منطقه مجروسه شده است.

۸- همبستگی‌های منفی بین Ce/Ce^* و CaO، U و Pb و همبستگی‌های مثبت متوسط تا قوی با Al_2O_3 ، TiO_2 ، Co، Cr، Y، Zr و Hf نشان می‌دهند که تغییرات بی‌هنجاری Ce در این سنگ‌ها با مقدار مواد آواری وارد شده به محیط نهشت در ارتباط است.

قدردانی

این پژوهش با حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و تحصیلات تکمیلی دانشگاه ارومیه انجام شده است، که نگارندگان به این وسیله سپاس و قدردانی خود را از مسئولین مربوطه اعلام می‌-

India: Implications on provenance and paleo-redox conditions", *Revista Mexicana de Ciencias Geologicas* 26 (2009) 380–394.

[10] Abedini A., Calagari A. A., Mikaeili K., "Geochemical characteristics of laterites: The Ailbaltalu deposit, Iran", *Bulletin of the Mineral Research and Exploration* 48 (2014) 69–84.

[11] Abedini A., Khosravi M., Mongelli G., "The middle Permian pyrophyllite-rich ferruginous bauxite, northwestern Iran, Irano-Himalayan karst belt: Constraints on elemental fractionation and provenance", *Journal of Geochemical Exploration* 233 (2022) 106905.

[12] Abedini A., Calagari A. A., "Geochemical characteristics of bauxites: the Permian Shahindezh horizon, NW Iran", *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie, Abhandlugen* 270 (2019) 301–324

[13] Abedini A., Habibi Mehr M., Khosravi M., Calagari A. A., "Geochemical characteristics of the karst-type bauxites: An example from the Kanirash deposit, NW Iran", *Arabian Journal of Geosciences* 12, 475.

[14] Nabavi M. H., "An Introduction to the Geology of Iran", Geological Survey of Iran Publication (1976) 1–105.

[15] Frolova E. K., "On classification of carbonate rocks of limestone-dolomite-magnesite series: *Novosti Neft*", *Geology* 3 (1959) 34–35.

[16] Frimmel H. E., "Trace element distribution in Neoproterozoic carbonates as palaeoenvironmental indicator", *Chemical Geology* 258 (2009) 338–353.

[17] Madhavaraju J., González-León C. M., Lee Y. I., Armstrong-Altrin J. S., Reyes-Campero L. M., "Geochemistry of the Mural Formation (Aptian–Albian) of the Bisbee Group, northern Sonora, Mexico", *Cretaceous Research* 31 (2010) 400–414.

[18] Armstrong-Altrin J. S., Verma S. P., Madhavaraju J., Lee Y. I., Ramasamy S., "Geochemistry of late Miocene Kudankulam limestones, South India", *International Geology Review* 45 (2003) 16–26.

[19] Cengiz O., Kiray D., Özeğdemir E., "Petrography and geochemistry of the middle Jurassic–lower Cretaceous limestones from the Mustafakemalpaşa Quarries, Bursa, Turkey: The depositional environmental and diagenetic processes", *Minerals* 15 (2025) 1135.

[20] Golizadeh P., Abedini A., Aliyari F., "Mineralogy and geochemistry of carbonate host rocks of the Nakhlak lead-zinc ore deposit,

دارند. نگارندگان، همچنین از نظرها و پیشنهادهای سازنده داوران محترم مجله سپاسگزاری می‌نمایند.

مراجع

[1] Özyurt M., Kirmaci M. Z., Al-Aasm I., Hollis C., Tash K., Kandemir R., "REE characteristics of lower Cretaceous limestone succession in Gumushane, NE Turkey: Implications for ocean paleoredox conditions and diagenetic alteration", *Minerals* 10 (2020) 683.

[2] Tangwa N. A., Anoh N. O., Njamnsi N. Y., "Geochemistry of limestone from the Douala sub-basin, Cameroon: Implications on diagenesis, depositional environment and paleotemperature", *Carbonates and Evaporites* 29 (2023) 127–143.

[3] Singh A., Singh B. P., Kanhaiya S., Quasim M. A., Patra A., Singh S., Srivastava V. K., "Geochemistry of Palaeoproterozoic Kajrahat limestone, Vindhyan Supergroup, central India: Insights into depositional conditions and sources of rare earth elements", *Carbonates and Evaporites* 39 (2024) 30.

[4] Oladimeji R. G., Idakwo S. O., Adeleye M. A., Musa A., "Possible sources of REE, paleoredox conditions, and diagenetic history of Paleocene limestone from Ewekoro Formation, eastern Dahomey basin, southwestern Nigeria", *Carbonates and Evaporites* 3 (2025) 74.

[5] Song C., Herong G., Linhua S., "Geochemical characteristics of REE in the late Neo-Proterozoic limestone from northern Anhui province, China", *Chinese Journal of Geochemistry* 33 (2014) 187–193.

[6] Nothdurft L. D., Webb G. E., Kamber B. S., "Rare earth element geochemistry of Late Devonian reefal carbonates, Canning basin, western Australia: Confirmation of a seawater REE proxy in ancient limestones", *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68 (2004) 263–283.

[7] Nagarajan R., Madhavaraju J., Armstrong-Altrin J. S., Nagendra R., "Geochemistry of Neoproterozoic limestones of the Shahabad Formation, Bhima basin, Karnataka, southern India", *Geoscience Journal* 15 (2011) 9–25.

[8] Madhavaraju J., Ramasamy S., "Rare earth elements in limestones of Kallankurichchi Formation of Ariyalur Group, Tiruchirapalli Cretaceous, Tamil Nadu", *Geological Society of India* 54 (1999) 291–301.

[9] Madhavaraju J., Lee Y. I., "Geochemistry of the Dalmiapuram Formation of the Uttatur Group (early Cretaceous), Cauvery basin, southeastern

- [30] Taylor S. R., McLennan S. M., "The continental crust: Its composition and evolution", Blackwell, Oxford, (1985) 349p.
- [31] Turekian K. K., Wedepohl K. H., "Distribution of elements in some major units of earth's crust", Geological Society of American Bulletin 72 (1961) 175–192.
- [32] Bellanca A., Masetti D., Neri R., "Rare earth elements in limestone/marlstone couplets from the Albian-Cenomanian Cismon section (Venetian region, northern Italy): Assessing REE sensitivity to environmental changes", Chemical Geology 141 (1997) 141–152.
- [33] Elderfield H., Upstill-Goddard R., Sholkovitz E. R., "The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters", Geochimica et Cosmochimica Acta 54 (1990) 971–991.
- [34] Liu X. M., Hardisty D. S., Lyons T. W., Swart P. K., "Evaluating the fidelity of the cerium paleoredox tracer during variable carbonate diagenesis on the Great Bahamas Bank", Geochimica et Cosmochimica Acta 248 (2019) 25–42.
- [35] Byrne R. H., Liu X., Schijf J., "The influence of phosphate coprecipitation on rare earth element distributions in natural waters", Geochimica et Cosmochimica Acta 60 (1996) 3341–3346.
- [36] Bau M., Koschinsky A., Dulski P., Hein J. R., "Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater", Geochimica et Cosmochimica Acta 60 (1996) 1709–1725.
- [37] Veizer J., "Trace elements and isotopes in sedimentary carbonates", In: Reeder, R.J. (Ed.), Carbonates: Mineralogy and Chemistry, Mineralogical Society of America 11 (1983) 265–299.
- [38] Siby K., Nath B. N., Ramaswamy V., Naman D., Rao T., Raju K. K., Selvaraj K., Chen C. T. A., "Possible detrital, diagenetic and hydrothermal sources for Holocene sediments of the Andaman backarc basin", Marine Geology 247 (2008) 178–193.
- [39] Bau M., Alexander B., "Preservation of primary REE patterns without Ce anomaly during dolomitization of Mid-Paleoproterozoic limestone and the potential re-establishment of marine anoxia immediately after the "Great Oxidation Event", South African Journal of Geology 109 (2006) 81–86.
- Central Iran Zone", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 33 (2025) 223–238.
- [21] Abedini A., Calagari A. A., "Rare earth element geochemistry of the upper Permian limestone: the Kanigorgeh mining district, NW Iran", Turkish Journal of Earth Sciences 24 (2015) 365–382.
- [22] George B. G., Ray J. S., Shukla A. D., Chatterjee A., Awasthi N., Laskar A. H., "Stratigraphy and geochemistry of the Balwan limestone, Vindhyan Supergroup, India: Evidence for the Bitter Springs $\delta^{13}\text{C}$ anomaly", Precambrian Research 313 (2018) 18–30.
- [23] Abedini A., Calagari A. A., "Geochemical characteristics of the Arabshah kaolin deposit, Takab geothermal field, NW Iran", Arabian Journal of Geosciences 9 (2016) 548.
- [24] Alipour, S., Abedini A., Talaie B., "Geochemical characteristics of the Qahr-Abad fluorite deposit, southeast of Saqqez, western Iran", Arabian Journal of Geosciences 8 (2015) 7309–7320.
- [25] Abedini A., Rezaei Azizi M., Calagari A. A., Cheshmehsari M., "Rare earth element geochemistry and tetrad effects of the Dalir phosphatic shales, northern Iran", Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie Abhandlungen 286 (2017) 169–188.
- [26] Allwood A. C., Kamber B. S., Walter M. R., Burch I. W., Kanik I., "Trace elements record depositional history of an early Archean stromatolitic carbonate platform", Chemical Geology 270 (2010) 148–163.
- [27] Brand U., Veizer J., "Chemical diagenesis of a multicomponent carbonate system: I. Trace elements", Journal of Sedimentary Petrology 50 (1980) 1219–1236.
- [28] Adelabu I. O., Opeloye S. A., Oluwajana O. A., "Petrography and geochemistry of Paleocene-Eocene (Ewekoro) limestone, eastern Benin basin, Nigeria: Implications on depositional environment and post-depositional overprint", Heliyon 7 (2021) 108579.
- [29] Franchi F., Turetta C., Cavalazzi B., Corami F., Barbieri R., "Trace elements and REE geochemistry of middle Devonian carbonate mounds (Maïder basin, eastern Anti-Atlas, Morocco): Implications for early diagenetic processes", Sedimentary Geology 343 (2016) 56–71.

- lithology*", Geophysical Research Letters 19 (1992) 1197–1200.
- [47] Jiang S. Y., Zhao H. X., Chen Y. Q., "Trace and rare earth element geochemistry of phosphate nodules from the lower Cambrian black shale sequence in the Mufu mountain of Nanjing, Jiangsu Province, China", Chemical Geology 244 (2007) 584–604.
- [48] Ling H. F., Chen X., Li D., "Cerium anomaly variations in Ediacarane earliest Cambrian carbonates from the Yangtze Gorges area, South China: Implications for oxygenation of coeval shallow seawater", Precambrian Research 225 (2013) 110–127.
- [49] Hu M., Ngia N. R., Gao D., "Dolomitization and hydrotectonic model of burial dolomitization of the Furongian-lower Ordovician carbonates in the Tazhong uplift, central Tarim basin, NW China: Implications from petrography and geochemistry", Marine Petroleum Geology 106 (2019) 88–115.
- [50] Shields G. A., Webb G. E., "Has the REE composition of seawater changed over geologic time?", Chemical Geology 204 (2004) 103–115.
- [51] Piepgras D. J., Jacobsen S. B., "The behavior of rare earth elements in seawater: Precise determination of variations in the North Pacific water column", Geochimica et Cosmochimica Acta 56 (1992) 1851–1862.
- [52] Masuzawa T., Koyama M., "Settling particles with positive Ce anomalies from the Japan Sea", Geophysical Research Letters 16 (1989) 503–506.
- [40] Nozaki Y., Zhang J., Amakawa H., "The fractionation between Y and Ho in the marine environment", Earth and Planetary Science Letters 148 (1997) 329–340.
- [41] De Baar H. J., German C. R., Elderfield H., Van Gaans P., "Rare earth element distributions in anoxic waters of the Cariaco Trench", Geochimica et Cosmochimica Acta 52 (1988) 1203–1219.
- [42] German C. R., Elderfield H., "Application of the Ce anomaly as a paleoredox indicator: The ground rules", Paleoceanography 5 (1990) 823–833.
- [43] Sholkovitz E. R., "Chemical evolution of rare earth elements: Fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water", Earth and Planetary Science Letters 114 (1992) 77–84.
- [44] Murray R. W., Ten Brink M. R. B., Brumsack H. J., Gerlach D. C., Russ G. P., "Rare earth elements in Japan Sea sediments and diagenetic behaviour of Ce/Ce*: Results from ODP Leg 127", Geochimica et Cosmochimica Acta 55 (1991) 2453–2466.
- [45] Murray R. W., Ten Brink M. R. B., Gerlach D. C., Russ G. P., Jones D. L., "Rare earth, major and trace elements in chert from the Franciscan complex and Monterey Group, California: Assessing REE sources to fine grained marine sediments", Geochimica et Cosmochimica Acta 55 (1991) 1875–1895.
- [46] Nath B. N., Roelandts I., Sudhakar M., Plueger W. L., "Rare earth element patterns of the Central Indian Basin sediments related to their