



Research Article

OPEN ACCESS

Kharazmi Journal of Earth Sciences

Journal homepage <https://gnf.khu.ac.ir>

## Bentonitic tuffs of the northern Qazvin: geochemical variations and genesis

Abbas Asiabanha<sup>1,\*</sup>, Narges Khamseh<sup>2</sup>, Seyed Jamal Hosseini Taleghani<sup>3</sup>

1. Department of Geology, Faculty of Science, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran

2. Faculty of Science, North Branch Islamic Azad University, Tehran, Iran

3. Industry, Mine and Trade Organization of Qazvin Province, Qazvin, Iran

### Article info

#### Article history

Received: 08 December 2022

Accepted: 16 February 2023

#### Keywords:

Bentonite, Tuff, Mass balance, Karaj Formation, Alborz, Nyagh, Qazvin



### Abstract

In western Alborz zone (N-Iran), there are two adjacent bentonitic deposits in the same stratigraphic level (epiclastic deposits), but different in mineral assemblages of alteration zones. The unaltered tuffs belong mainly to lithic-crystal tuffs and crystal-vitric tuffs and are composed of quartz, plagioclase, biotite, K-feldspar and opaque as well as lithic clasts and a considerable amount (up to 40 vol. %) of glassy matrix. The XRD analysis results show that montmorillonite + alkali feldspar + plagioclase + quartz ± illite ± kaolinite, are the mineral assemblages in the alteration zones of the study area. However, due to the greater abundance of illite in the Nyagh district, its bentonitic deposit is of higher quality than the Ardebilak deposit. Major element data suggest that Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O and to a lesser extent Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are depleted in the alteration zones. Whereas, SiO<sub>2</sub> and CaO show different behavior in two study districts. It means that in the Nyagh area, SiO<sub>2</sub> is enriched and CaO is depleted. While, in the Ardebilak area, SiO<sub>2</sub> and CaO are depleted and enriched, respectively. In both areas, REEs show enrichment in the alteration zones, while Eu has a prominent depletion (especially in Nyagh) that may be due to alteration of feldspars and leaching of Eu in the aqueous fluids. Except for Zr that shows a considerable depletion ( $\Delta Ci = -53$  in Ardebilak and  $\Delta Ci = -64.91$  to  $-84.97$  in Nyagh), other HFSEs (especially Nb, Ta, Hf) were immobile during alteration event. It seems that the hot and very acidic (pH < 4) or alkali fluids may be responsible for Zr depletion in the altered zones. In conclusion, it seems that a hidden granitic intrusion in the fractured zone of Nyagh could be responsible for heating the circulating fluids in the tuffaceous rocks. Such a conclusion is verified by more altered tuffs (montmorillonite + illite + kaolinite), the basic dyke swarms and a dacitic dome near the Nyagh area.

### Introduction

Bentonite is an industrial name for an ore which contains mainly smectite (or montmorillonite-like) with particular properties of swelling and water absorption. Indeed, bentonite presents strong colloidal properties and its volume increases several times when coming into contact with water,

creating a gelatinous and viscous substance. For this reason, it is known as a “swelling” or “plastic” clay.

The clay to which the name bentonite was first applied was formed by the alteration of upper Cretaceous volcanic ash in the Wyoming/Montana region of the the United States, and early definitions of bentonite

DOI <http://doi.org/10.22034/KJES.2023.8.2.101572>

\*Corresponding author: Abbas Asiabanha; E-mail: [asiabanha@sci.ikiu.ac.ir](mailto:asiabanha@sci.ikiu.ac.ir)

How to cite this article: Asiabanha, A., Khamseh, N., Hosseini Taleghani, J., 2023. Bentonitic tuffs of the northern Qazvin: geochemical variations and genesis. Kharazmi Journal of Earth Sciences 8(2), 143- 163.

<http://doi.org/10.22034/KJES.2023.8.2.101572>



indicated this mode of origin. However, further studies have shown that some clays designated as bentonite on the basis of their composition and properties have had other modes of origin, namely, in situ alteration of tuff, hydrothermal alteration of igneous rocks, and deuteritic alteration of igneous material (Grim and Güven, 1978). Depending on the nature of their genesis, bentonites will contain a variety of accessory minerals in addition to montmorillonite. The presence of these minerals will affect the industrial value of a mined deposit, reducing or sometimes increasing its value depending on the application.

There are some bentonitic deposits in the green tuffaceous layers of the Eocene Karaj Formation in the north of Qazvin. Because of the short distance between altered and fresh outcrops, it is useful to study chemical changes of alteration zones by the mass balance calculations. Interestingly, there are two adjacent bentonitic deposits in the same stratigraphic level that show apparent similarity in the outcrop but different in alteration grade. Thus, the nature of bentonitic deposits in the area and finding the effective chemical parameters in their genesis are two main goals of this study.

### Geological background

The study area is considered as a part of the Alborz zone located on the north of Qazvin city (Fig. 1), and its stratigraphic sequence is equivalent to the Eocene Karaj Formation. Asiabanha et al. (2009) divided the lithological succession of the area into three main facies based on facies analysis as follows: 1) subaqueous volcanoclastic facies, 2) lava flow facies (including basic-intermediate lava flows and acidic domes), and, 3) intrusive bodies (including parallel

trachy-andesitic dyke swarms and monzogabbroic body).

Although the volcanoclastic deposits in the north of Qazvin show a great variety in lithology, they can be grouped into two sub-facies: pyroclastic green tuffs in the lowermost horizons (Fig. 2a) and epiclastic tuffs in the uppermost parts (Fig. 2b).

In some outcrops especially in the Nyagh and Ardebilak districts, the epiclastic sub-facies were altered into the bentonite (Fig. 2b). However, the original fabrics are still preserved, such as the unmineralized layered tuffs and the relatively unaltered dyke (Fig. 2c, d) in the Nyagh district. Although, the mineralized deposits in the area are exploited for the ceramic manufacturing, the altered deposits show some chemical and mineralogical varieties in different localities, even in short distances.

### Materials and methods

Geochemical considerations and mass-balance calculation procedures in this study were done based on the method proposed by Grant (1986). Therefore, 8 altered samples and 2 unaltered samples were analyzed (Table 2). Samples were crushed and pulverized in an agate mill and analyzed by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer at the ALS-Chemex Laboratory, Canada with the lithium metaborate/tetraborate fusion method. A portion of the sample pulp is mixed with a flux (lithium metaborate,  $\text{LiBO}_2$ ) that lowers the melting point. The mixture is then heated in a muffle furnace until molten. After cooling, the fused mass is digested in 5%  $\text{HNO}_3$  and the resulting clear solution is analyzed.

We propose 1.85 and 2.68 for the densities of altered and fresh samples, respectively (unpublished data from Industry, Mine and Trade Organization of Qazvin Province). The mass-balance calculations were run by

EASYGRESGRANT program (López-Moro, 2012), and the results are presented in Table 3 and Fig. 4.

### Whole rock geochemistry and mass-balance calculations

#### Major elements

Fig. 4 shows the major element variations in two bentonitic deposits of the area. While,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$  and  $\text{P}_2\text{O}_5$  are apparently immobile,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  and to a lesser extent  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  show depletion in the alteration zones. On the other hand, the oxides such as  $\text{SiO}_2$  and  $\text{CaO}$  show some differences in both areas. It means that in the Nyagh area,  $\text{SiO}_2$  is enriched and  $\text{CaO}$  is depleted. While, in the Ardebilak area,  $\text{SiO}_2$  and  $\text{CaO}$  are depleted and enriched, respectively.

Mineralogically and texturally, the mobility of elements could be explained by silicification in altered samples of Nyagh, illitization and sericitization of feldspars (depletion of  $\text{CaO}$  and  $\text{Na}_2\text{O}$  and enrichment of  $\text{K}_2\text{O}$ ). Although, the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is proposed as an immobile oxide during alteration and weathering, Karakaya et al., (2012) suggest that the acidic fluids dissolve and transport it readily.

#### Trace elements

In both areas, REEs show enrichments in the alteration zones. While, Eu has a prominent depletion that may be due to alteration of feldspars and leaching of Eu in the aqueous fluids. Except for Zr, that shows a considerable depletion ( $\Delta C_i = -53$  in Ardebilak and  $\Delta C_i = -64.91$  to  $-84.97$  in Nyagh), other HFSEs (especially Nb, Ta, Hf) were immobile during alteration event. Many researchers (e.g., Nesbitt et al., 1999; Jiang, 2000; Jiang et al., 2005; Karakaya, 2009) believe that the hot and very acidic ( $\text{pH} < 4$ ) or alkali fluids may be responsible for Zr depletion in the altered zones.

### REE diagrams

Fig. 5 shows the REEs diagrams of the altered and fresh tuffs in two mineralized districts (Ardebilak and Nyagh) normalized to chondrites (Nakamura, 1974) and upper continental crust (Taylor and McLennan, 1995). The prominent signatures of the chondrite-normalized REE plots (Figs. 5a, b) are as follows:

a) LREE enrichment relative to HREE (about 10 times): According to Muchangos (2006), segregation of REEs in the alteration zones could be resulted by more stability of HREEs than LREEs in the alkaline solutions.

b) Slight enrichment of REEs relative to the upper continental crust: Karakaya et al., (2012) propose two reasons for this phenomenon: (1) low ratio of fluid to rock and thus low degree of alteration and (2) leached REEs may be absorbed by secondary phases such as chlorite, epidote and illite. However, REE diagrams normalized to upper continental crust (Fig. 5c, d) may suggest that the unaltered rocks have a continental tendency.

c) Negative anomaly of Eu: According to Sverjensky (1984) and Bau (1991), depletion of Eu from altered rocks may be produced by dissolution of Eu-bearing phases (especially plagioclase) in hot ( $> 250^\circ\text{C}$ ) hydrothermal fluids. Such a conclusion is verified by Ca and Na depletion in the altered tuffs. On the other hand, some researchers (e.g., Honty et al., 2008) state that Eu occurs as  $\text{Eu}^{+3}$  under diagenetic conditions and thus could not be dissociated from other REEs. However, it may be mobile in the higher temperatures and also in alkaline and reducing environments, which is not evidenced by any anomaly of Ce.

### Conclusions

Two bentonitic deposits (argillic zone) in north of Qazvin were formed in the Eocene

green tuffs (Karaj Formation). Although the distance between the two deposits (Nyagh and Ardebilak) is not very high (~ 10 km) and their main mineral assemblages (montmorillonite + alkali feldspar + plagioclase + quartz  $\pm$  illite  $\pm$  kaolinite) as well as the parent rocks are very similar, the Nyagh deposit has a better quality than the other district (Ardebilak).

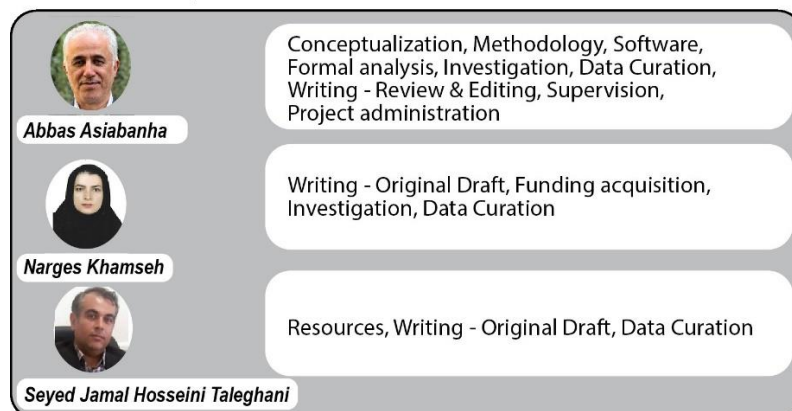
The main geological and geochemical characteristics of the Nyagh bentonitic (argillic) zone are as follows:

- 1) Tectonically, the Nyagh district is a more fractured zone relative to the Ardebilak district (Fig. 1).
- 2) A cluster of basic dykes and a dacitic dome are seen in the Nyagh district (Fig. 1).
- 3) Greater abundance of illite in the Nyagh deposit (Table 1).
- 4) More enrichment of SiO<sub>2</sub> and depletion of CaO that is likely due to more alteration of feldspar clasts in tuffs (Fig. 4).

- 5) More depletion of Eu (Fig. 5) caused by its leaching from altered plagioclase in the hot aqueous fluids.
- 6) Although both areas show Zr depletion (Fig. 4), its depletion in the Nyagh district is higher than the Ardebilak district (Table 3). According to many researchers (e.g., Nesbitt et al., 1999; Jiang, 2000; Jiang et al., 2005; Karakaya, 2009), Zr depletion in the altered zones had been produced by the hot and very acidic (pH < 4) or alkali aqueous fluids.

In conclusion, it appears that a hidden granitic intrusion in the fractured zone of Nyagh could heat the circulated fluids in the tuffaceous rocks. The rhyodacitic dome near the Nyagh area supports such a conclusion.

#### CRediT authorship contribution statement





## توف‌های بنتونیتی شمال قزوین: تغییرات ژئوشیمیایی و نحوه تشکیل

عباس آسیابانها<sup>۱\*</sup>، نرگس خمسه<sup>۲</sup>، سید جمال حسینی طالقانی<sup>۳</sup>

۱. دانشیار، گروه زمین شناسی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی، قزوین، ایران

۲. دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران

۳. سازمان صنعت، معدن و تجارت استان قزوین، قزوین، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
<p><b>تاریخچه مقاله</b> دریافت: ۱۴۰۱/۰۹/۱۷ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۱/۲۷</p> <p><b>واژه‌های کلیدی</b> بنتونیت، توف، توازن جرم، سازند کرج، البرز، نیاق، قزوین.</p> 	<p>در پهنه البرز غربی، دو نهشته بنتونیتی (نیاق و اردبیلک) در نزدیکی هم و در یک افق چینه شناسی، ولی با مجموعه کانی‌های دگرسانی تقریباً متفاوت وجود دارند (در نیاق همراه با ایلیت و در اردبیلک بدون ایلیت). توف‌های دگرسان شده از نوع لیتیک کریستال توف و کریستال ویتریک توف بوده و از کانی‌های کوارتز، پلاژیوکلاز، بیوتیت، پتاسیم‌فلدسپار و کانی‌های تیره همراه با خرده‌های سنگی و مقدار قابل توجهی (تا ۴۰ درصد حجمی) زمینه شیشه‌ای تشکیل شده‌اند. نتایج پراش پرتو ایکس نشان می‌دهد که مونتموریلونیت + آلکالی‌فلدسپار + پلاژیوکلاز + کوارتز ± ایلیت ± کائولینیت، مجموعه کانی‌های پهنه دگرسانی در مناطق مورد مطالعه هستند. با این حال، به دلیل فراوانی بیشتر ایلیت در منطقه نیاق، این نهشته از مرغوبیت بالاتری نسبت به نهشته اردبیلک برخوردار است. بررسی ژئوشیمی عناصر اصلی حکایت از آن دارد که <math>K_2O</math>، <math>Na_2O</math> و تا حد کمتری <math>Al_2O_3</math> و <math>Fe_2O_3</math> در پهنه‌های دگرسانی تهی شده‌اند. در صورتی که <math>SiO_2</math> و <math>CaO</math> رفتار متفاوتی در دو منطقه مورد مطالعه نشان می‌دهند؛ به این معنی که در نیاق <math>SiO_2</math> غنی و <math>CaO</math> تهی و در اردبیلک <math>SiO_2</math> تهی و <math>CaO</math> غنی شده‌اند. عناصر نادر خاکی در پهنه‌های دگرسانی هر دو ناحیه غنی شده‌اند. در صورتی که عنصر <math>Eu</math> تهی شدگی قابل توجه نشان می‌دهد (به ویژه در نیاق) که خود می‌تواند به دلیل دگرسانی فلدسپارها و شستشوی <math>Eu</math> در سیالات آنگین باشد. به غیر از برخی عناصر که تهی شدگی قابل توجهی نشان می‌دهند (<math>\Delta Ci = -53</math>) در اردبیلک و <math>\Delta Ci = -64.91</math> to <math>-84.97</math> در نیاق)، سایر عناصر با قدرت میدان بالا (به ویژه <math>Nb</math>، <math>Ta</math> و <math>Hf</math>) در طی دگرسانی بی‌تحرك بوده‌اند. بررسی‌های این پژوهش نشان می‌دهد که سیالات داغ، بسیار اسیدی (<math>pH &lt; 4</math>) و قلیایی، عامل تهی شدگی <math>Zr</math> در پهنه‌های دگرسانی بوده‌اند. لذا به نظر می‌رسد که یک توده نفوذی پنهان در زیر منطقه گسل خورده نیاق، عامل گرم کردن و پویایی سیالات در میان سنگ‌های توفی منطقه بوده‌اند. تجمع غیر عادی داپک‌های بازیک و یک گنبد آتشفشانی ریوداسیتی در منطقه نیاق، این نتیجه را تقویت می‌کند.</p>

### مقدمه

است که دارای خاصیت جذب آب و تورمی هستند. بطوری که با جذب آب، چند برابر افزایش حجم و

بنتونیت نامی صنعتی برای ذخایر رسی حاوی اسمکتیت (شبه مونتموریلونیت) همراه با کمی ایلیت

DOI <http://doi.org/10.22034/KJES.2023.8.2.101572>

\*نویسنده مسئول: عباس آسیابانها [asiabanha@sci.ikiu.ac.ir](mailto:asiabanha@sci.ikiu.ac.ir)

استناد به این مقاله: آسیابانها، ع.، خمسه، ن.، حسینی طالقانی، س. ج. (۱۴۰۱) توف‌های بنتونیتی شمال قزوین: تغییرات ژئوشیمیایی و نحوه تشکیل، ایران. مجله علوم زمین خوارزمی. جلد ۸، شماره ۲، صفحه ۱۴۳ تا ۱۶۳.

<http://doi.org/10.22034/KJES.2023.8.2.101572>



فلدسپار، کلسیت و ژیپس نیز هست که بسته به مقدارشان، ارزش صنعتی کانسار را تحت تأثیر قرار می‌دهند.

فرناندز و همکاران (Fernandez et al., 2010) بنتونیت‌ها را بسته به میزان تورم و نوع کاتیون مبادله شونده، به انواع سدیک (با تورم زیاد)، کلسیک (با تورم کم) و سدیک - کلسیک (با تورم متوسط) تقسیم می‌کنند. همچنین متابنتونیت (پتاسیم بنتونیت)، ساپونیت (منیزیم بنتونیت) و هکتوریت (لیتیم بنتونیت) از دیگر انواع بنتونیت هستند.

بنتونیت جزء مواد معدنی است که از دیرباز در ایران استفاده می‌شده است. به طوری که علاوه بر استفاده از آن به عنوان مصارف بهداشتی و دارویی، با کشف نفت، و نیز صنایع سرامیک، کاربردهای جدیدتری نیز پیدا کرد. حجازی و قربانی (Hejazi and Ghorbani, 1994) نهشته‌های بنتونیتی ایران را به شش منطقه سمنان - ترود، البرز - آذربایجان، شرق ایران، ایران مرکزی، تفرش - تکاب و زاگرس تقسیم کرده‌اند. به نظر نامبردگان به غیر از بنتونیت - های زاگرس، لیتولوژی اولیه بنتونیت‌های ایران، از نوع آتشفشانی و هم‌ارز سنگ‌های آتشفشانی - رسوبی ائوسن (سازند کرج) یا الیگو میوسن (سازند سرخ زیرین) است. درحالی‌که بنتونیت‌های زاگرس از سنگ‌هایی کاملاً رسوبی و غیرمرتبط با رویدادهای آتشفشانی پدید آمده‌اند.

نظر به گستردگی سنگ‌های آتشفشانی و آذرآواری ائوسن در منطقه البرز غربی، این سنگ‌ها در بیشتر مناطق مستعد نظیر پهنه‌های دگرشکل

خاصیت کلوئیدی شدید پیدا کرده و تبدیل به ماده ژلاتینی و غلیظی می‌شود. لذا به آن عنوان "رس متورم شونده" یا "پلاستیک" نیز داده شده است. به همین دلیل کاربردهای متعددی در صنایع مختلف از جمله ریخته‌گری، حفاری، صنایع دارویی و بهداشتی، تهیه بعضی سرامیک‌ها و غیره دارد و از این رو به رس هزار کاره معروف شده است.

نظر به اینکه اسمکتیت در رسوبات سطحی زمین بسیار پایدار است می‌تواند از طریق واکنش شیمیایی انواع سنگ‌های سیلیسی تشکیل شود. ولی سنگ‌های آتشفشانی که دارای یک فاز شیشه‌ای سیلیسی ناپایدار و شکسته شده می‌باشند، از استعداد بیشتری برای اوج‌گیری و گسترش واکنش‌های شیمیایی برخوردار هستند.

به نظر گریم و گوون (Grim and Güven, 1978) رس‌هایی که اول بار به آنها بنتونیت گفته شد (مربوط به منطقه فورت بنتون در مونتانا ای آمریکا) از تغییر و تبدیل خاکسترهای آتشفشانی کرتاسه بوجود آمده‌اند. اما به نظر نامبردگان روش‌های دگرسانی، نوع لیتولوژی و نیز شرایط محیطی، می‌تواند تأثیرات ویژه‌ای بر نوع ذخیره بنتونیتی بگذارند. به هر حال، شیشه‌زدایی، دگرسانی گرمایی و دگرسانی دوتریک مهمترین روش‌های تشکیل بنتونیت از سنگ‌های مستعد تشکیل آن یعنی توف‌ها و خاکسترهای آتشفشانی هستند (Grim and Güven, 1978). البته محصول این واکنش‌های شیمیایی علاوه بر اسمکتیت، سایر کانی‌های رسی نظیر آتاپولگیت، کائولینیت، ایلیت و کانی‌های دیگری همچون کوارتز،

توسط آسیابانها و همکاران (Asiabanha et al., 2009) انجام شده است. نامبردگان توالی سنگی منطقه را بر مبنای آنالیز رخساره‌ای به سه رخساره اصلی شامل رخساره ولکانی کلاستیک زیرآبی (شامل توف‌های سبز پیروکلاستیک و توف‌ها و رسوبات اپی کلاستیک)، رخساره روانه گدازه (شامل روانه گدازه‌های بازیک - حدواسط و گنبد‌های اسیدی) و رخساره نفوذی‌ها (شامل دسته دایک‌های موازی با ترکیب تراکی‌آندزیتی و توده موزوگابرویی) تقسیم کرده‌اند.

منطقه شمال قزوین از نظر ساختاری تحت تأثیر دو سری گسل عمده قرار گرفته است: یکی با روند WNW-ESE موازی با گسل شمال قزوین و دیگری با روند NE-SW. به نظر رادفر (Radfar, 2002) گسل شمال قزوین یک گسل رانده با شیب ۲۰ الی ۳۰ درجه نسبت به سمت شمال است که توسط گسل‌های امتدادلغز NE-SW جابجا شده‌اند.

سنگ‌های ولکانی کلاستیک در منطقه شمال قزوین از تنوع ظاهری و لیتولوژیکی زیادی برخوردار هستند و چنانکه اشاره شد بر اساس تقسیم‌بندی آسیابانها و همکاران (Asiabanha et al., 2009) به دو گروه پیروکلاستیک‌ها (در افق‌های زیرین) (شکل ۲-۲) و اپی کلاستیک‌ها (در افق‌های بالاتر) (شکل ۲-۲b) تقسیم می‌شوند. زیررخساره اول (پیروکلاستیک‌ها) با رنگ سبز و گاه خاکستری، لایه‌بندی متوسط تا نازک لایه، سیمانی شدن ضعیف، دانه‌بندی تدریجی، لامیناسیون پیچیده، قالب فلوت و زیررخساره دوم (اپی کلاستیک‌ها) با رنگ‌های مختلف (سبز،

شده و مجاور با توده‌های نفوذی، دچار دگرسانی شده و انواع ذخایر معدنی فلزی و به ویژه غیرفلزی نظیر ذخایر آرژیلیک، سیلیسی، آلونیتی و بنتونیتی را پدید آورده‌اند (Darvishzadeh and Asiabanha, 2000).

بنتونیت نیاق در ۱۵ کیلومتری شمال قزوین، یکی از نهشته‌های بنتونیتی منطقه البرز است که از دگرسانی رسوبات توفی سبز رنگ سازند کرج به وجود آمده است. قرارگیری این ذخیره در پهنه گسلی مهم و فعال شمال قزوین و نیز تمرکز دایک‌ها، (Asiabanha et al., 2009) در تشکیل بنتونیت مزبور تأثیر گذار بوده است. اما آنچه ضرورت انجام این مطالعه را لازم دانست، آن است که ذخیره بنتونیتی اردبیلک در حدود ۱۰ کیلومتری غرب آن که در همان افق چینه‌شناسی تشکیل شده است از کیفیت پایین‌تری برخوردار است. ضمناً هیچ گونه رخنمون قابل مشاهده‌ای از یک توده نفوذی، به عنوان کانون حرارتی دگرسانی، در منطقه مشاهده نمی‌شود. بنابراین مهم‌ترین هدف این مطالعه دستیابی به سازوکار تشکیل نهشته بنتونیتی منطقه است. از دیگر سو، به دلیل فاصله کم بین نهشته بنتونیتی و توف‌های دگرسان نشده، می‌توان تغییرات شیمیایی در پهنه دگرسانی را از طریق محاسبات توازن جرم ردیابی کرد.

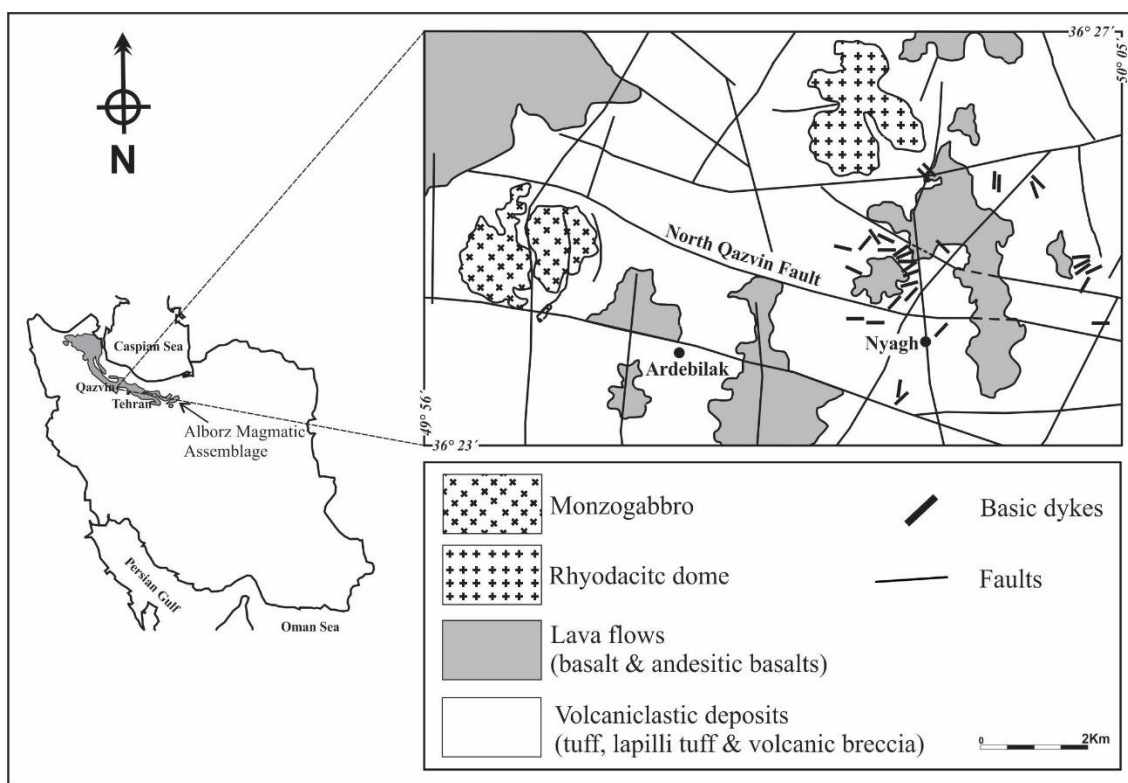
### زمین‌شناسی منطقه

از نظر موقعیت زمین‌شناسی، منطقه مورد مطالعه بخشی از پهنه البرز در شمال قزوین (شکل ۱) و توالی چینه‌شناسی آن هم‌ارز سازند ائوسن کرج است. مطالعات زمین‌شناسی و پترولوژیکی این منطقه

کمتری منطقه اردبیلک به عنوان ذخیره معدنی بنتونیتی مورد توجه قرار گرفته است. همراهی دایک-ها در مناطق دگرسان شده‌تر (به ویژه در منطقه نیاق) (شکل‌های ۲- c, d) و آثار لایه‌بندی در توف‌های بنتونیتی شده به خوبی قابل مشاهده است.

خاکستری، صورتی، کرم و حتی قهوه‌ای متمایل به قرمز)، گلوله‌های سنگی، میکروفسیل‌های ائوسن مربوط به حوضه‌های دریایی کم‌عمق، فسیل‌های اثری (trace fossils) و دانه‌بندی تدریجی مشخص می‌شوند.

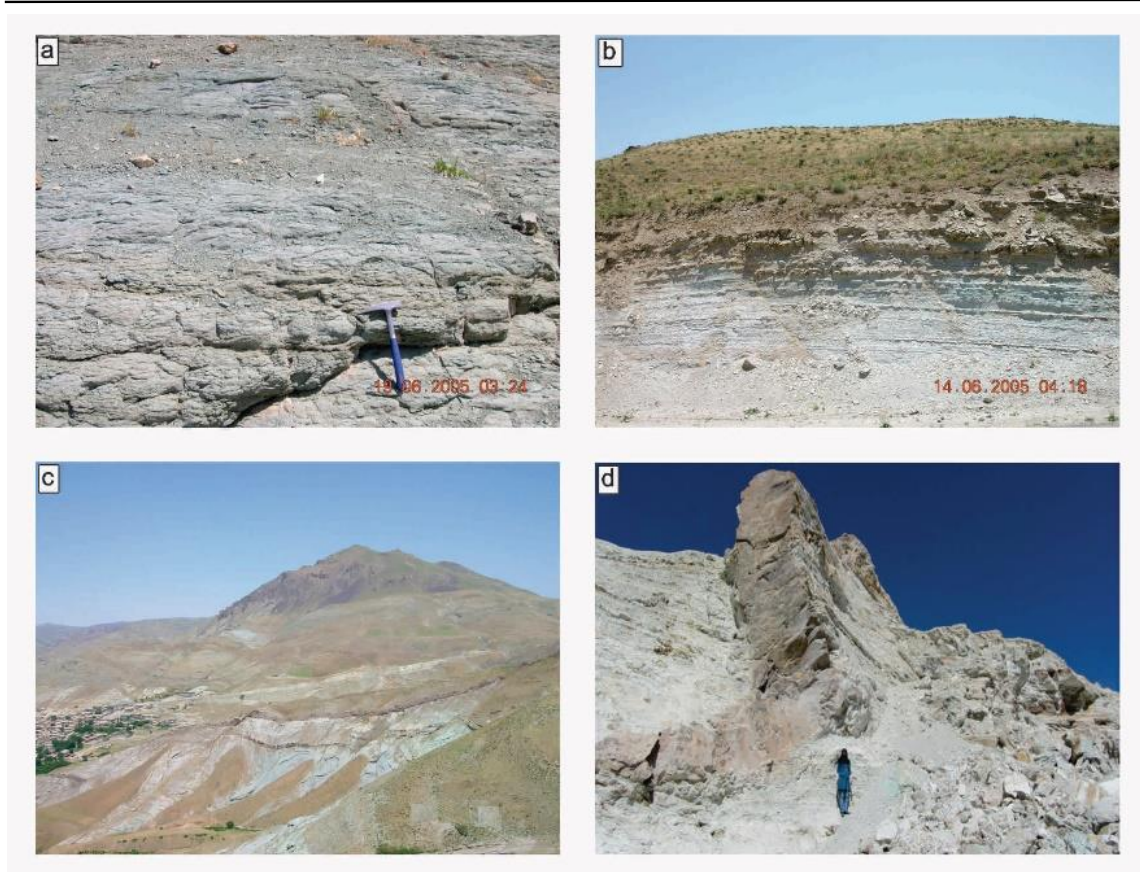
با وجود تنوع سنگ‌شناسی اشاره شده، رخنمون‌های دگرسان بیشتر در داخل زیرخساره اپی-کلاستیک متمرکز شده‌اند که در منطقه نیاق و تا حد



شکل ۱- موقعیت منطقه مورد مطالعه در نقشه ایران و نقشه زمین‌شناسی منطقه. با تغییراتی از آسیابانها و همکاران (Asiabanha et al., 2009).

Fig. 1. The location of the study area in the map of Iran and its geological map. Modified after Asiabanha et al. (2009).





شکل ۲- روابط صحرائی پهنه دگرسانی در منطقه مورد مطالعه. (a) لایه‌بندی افقی در رسوبات پیروکلاستیک ائوسن. (b) رسوبات اپی‌کلاستیک نسبتاً دگرسان شده. (c) توفهای دگرسان شده منطقه نیاق (جلوی تصویر) در زیر توفهای کمتر دگرسان شده که مورد هجوم دسته دایک‌های تراکی‌اندزیتی قرار گرفته‌اند. در عقب تصویر (ارتفاع)، گنبد ریوداسیتی مشاهده می‌شود. (d) دایک تزریق شده در توفهای دگرسان شده نیاق. آثار لایه‌بندی توف‌ها هنوز باقی است.

Fig. 2. Field relations of the alteration zone in the study area. a) the horizontal layering of the Eocene pyroclastic deposits. b) the epiclastic semi-altered deposits. c) the highly altered tuffs of the Nyagh district (in front of figure) below the less altered deposits that are invaded by the trachyandesitic dyke swarms. A rhyodacitic dome is seen in the heights. d) Dyke intrusion into the altered layered tuffs of the Nyagh district. The layered appearance is still preserved.

شیشه ناپایدار و سیمانی شدن ضعیف سنگ‌های توفی است.

### مواد و روش‌ها

انجام این پژوهش به ترتیب از طریق مطالعات کتابخانه‌ای، بررسی نقشه‌های زمین‌شناسی و عکس‌های ماهواره‌ای، نمونه‌برداری صحرائی، تهیه مقاطع نازک، آنالیز شیمیایی و تجزیه و تحلیل داده‌ها صورت گرفته است. تجزیه شیمیایی نمونه‌های دگرسان شده و دگرسان نشده در آزمایشگاه

ضمناً در منطقه نیاق هنوز می‌توان توف‌های تقریباً دگرسان نشده را بر روی توف‌های بنتونیتی یافت. اگرچه دایک موجود در سینه‌کار معدن بنتونیت نیاق (شکل ۲-d) به شدت دگرسان شده است (کلریت‌زایی)، ولی هرگز در حد تشکیل بنتونیت یا یک محصول دگرسان شده معدنی درنیامده است. به همین دلیل، این تفاوت شدید در میزان دگرسانی، به تفاوت‌های لیتولوژیکی سنگ اولیه ارتباط دارد که عمدتاً به دلیل زیادتر بودن

از نکات مهم در پتروگرافی این سنگ‌ها، وجود قابل توجه زمینه شیشه‌ای (تا ۴۰ درصد حجمی) و نیز فشردگی و دیاژنز محدود آنهاست.

### توف‌های دگرسان شده

برای پی بردن به ترکیب کانی‌شناسی مناطق دگرسان شده و مقایسه آن با کانی‌شناسی مناطق سالم، از نتایج پراش‌سنجی پرتوی ایکس XRD دو معدن موجود در منطقه (سازمان صمت استان قزوین، گزارشات منتشر نشده) استفاده گردید (جدول ۱). همان‌گونه که در این جدول معلوم است، مجموعه کانی‌های مونتموریلونیت + آلکالی فلدسپار + پلاژیوکلاز + کوارتز  $\pm$  ایلیت  $\pm$  کائولینیت در هر دو معدن وجود دارند. ولی ذخیره معدنی نیاق از تنوع کانی‌شناسی بیشتری برخوردار است (مونتموریلونیت، ایلیت و کائولینیت). به نظر برخی محققان ایلیت با مونتموریلونیت معمولاً به صورت میان لایه‌ای است و همین بر روی انبساط-پذیری بنتونیت اثر می‌گذارد (JaRang et al., 2010). به عبارت دیگر انبساط‌پذیری اسمکتیت (بنتونیت) به درصد ایلیت بین لایه‌ای (Środoń et al., 1992; JaRang et al., 2010) و مقدار و موقعیت بار میان لایه‌ای (Sato et al., 1992) بستگی دارد. در هر حال اگرچه تفاوت بین دو معدن یاد شده، به شیمی کل آنها ارتباط دارد، ولی با توجه به فاصله کم بین آنها و تشابه در سنگ اولیه پیش از دگرسانی، به نظر می‌رسد تفاوت در محصولات دگرسانی به دلیل فرآیندهای سنگ‌زایی پس از تشکیل توف‌ها مربوط باشد.

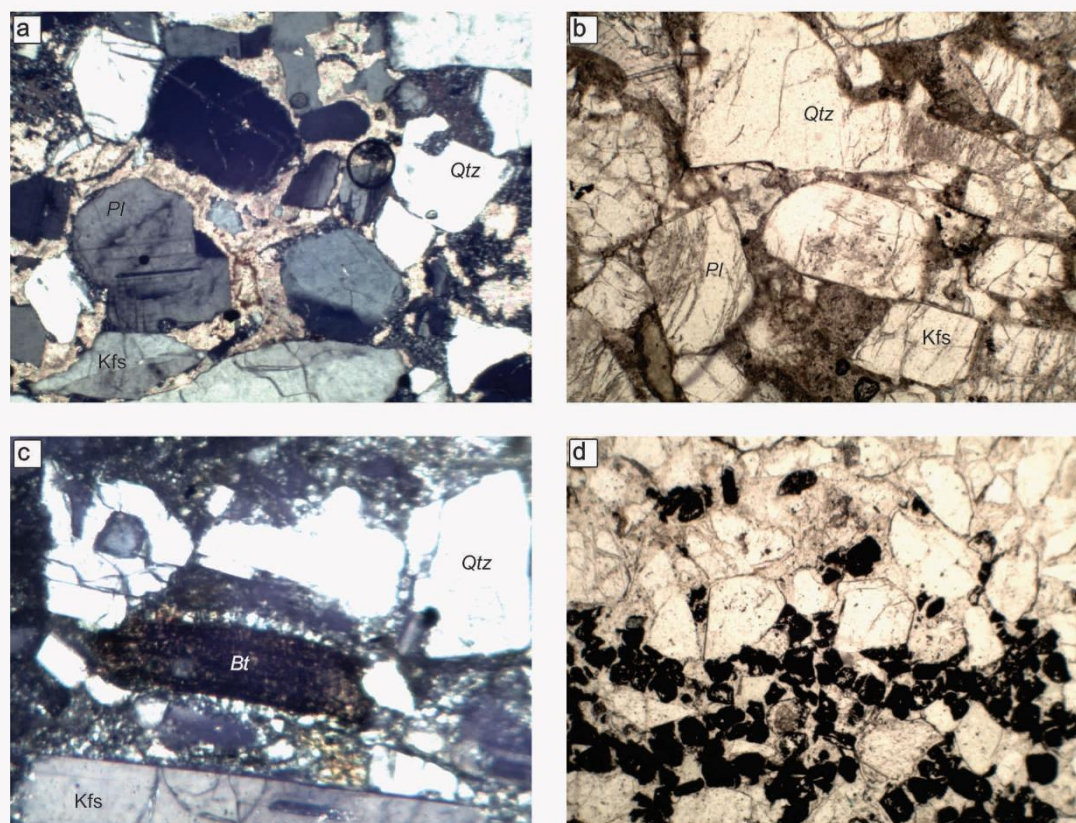
ALS-Chemex کانادا به روش ICP-MS صورت گرفته است. آنگاه داده‌ها با استفاده از نرم‌افزارهای GCDKit، GEOISO (Coelho, 2006) و EASYGRESGRANT (López-Grant, 1986; Moro, 2012) ترسیم و تجزیه و تحلیل شدند.

### پتروگرافی

همان‌گونه که اشاره شد در منطقه شمال قزوین پهنه دگرسانی بنتونیتی، در رخساره ولکانی-کلاستیک و بویژه زیررخساره اپی‌کلاستیک آن متمرکز شده است و در دو منطقه معدنی قابل بهره‌برداری نیاق-ترائون و اردبیلک، به بنتونیت تبدیل شده‌اند. برای معلوم شدن وضعیت دگرسانی، به مشخصات پتروگرافی و کانی‌شناسی سنگ‌های سالم و دگرسان شده می‌پردازیم.

### توف‌های دگرسان نشده

سنگ‌های دگرسان نشده، از نظر چینه‌شناسی هم‌ارز توف‌های سبزرنگ و لایه لایه (شکل ۲-ا) شامل لیتیک کریستال توف و کریستال ویتریک توف هستند. در هر دو دسته مواد متشکله سنگ شامل انواع خرده بلورها و خرده سنگ‌های نیمه‌گرد تا گرد شده (ولی با درصدهای حجمی متفاوت) بوده و از جورشدگی متوسط تا خوبی برخوردار هستند (شکل ۳-ا, b) و آثاری از تغییر و تبدیل در حین انتقال به حوضه رسوبی (شکل ۳-د, c)، ته‌نشینی کانی‌های سنگین (شکل ۳-د) و دیاژنز محدود در آنها به خوبی قابل تشخیص است (شکل ۳-ا, b).



شکل ۳- تصاویر پتروگرافی نهشته‌های اپی کلاستیک دگرسان نشده. (a) خرده بلورهای گردشده کوارتز و فلدسپار در یک سیمان کلسیتی. (b) به هم فشردگی بلورهای گرد تا نیمه‌گرد کوارتز و فلدسپار در اثر دیاژنز. (c) اجتماع بلورهای کوارتز خورده شده، پلاژیوکلاز نیمه‌گرد شده و بیوتیت خمیده شده در یک سیمان سیلیسی شده. به رشد اپی تاکسیال سیلیس ریزبلور روی بیوتیت طی فرآیند دیاژنز توجه شود. (d) تمرکز کانی‌های تیره طی ته‌نشینی و دیاژنز در حوضه رسوبی. به گردشگری کلی بلورهای تیره و شفاف توجه شود. عرض تمام تصاویر، ۶ میلی‌متر است و تصاویر «a» و «c» در نور XPL و «b» و «d» در نور PPL تهیه شده‌اند.

Fig. 3. Photomicrographs of the unaltered epiclastic deposits. a) Rounded crystal fragments of quartz and feldspars cemented by calcite. b) Compaction of rounded to sub-rounded grains of quartz and feldspar by diagenesis. c) Epitaxial growth of secondary fine-grained quartz on the curved biotite during diagenesis. d) Concentration of opaque minerals parallel to layering during deposition and subsequent diagenesis. Length of views: 6 mm. a, c: XPL and b, d: PPL. Bt: Biotite; Kfs: K-Feldspar; Pl: Plagioclase; Qtz: Quartz.

جدول ۱- ترکیب کانی‌شناسی معادن موجود در منطقه براساس نتایج XRD (سازمان صمت استان قزوین، گزارشات منتشر نشده)

Table 1. Mineral assemblages in the mineral deposits of the study area based on XRD (unpublished data of Industry, Mine, Trade Organization of Qazvin Province).

Mineral Deposit	Minerals
Nyaq	Quartz, Montmorillonite, Illite, Kaolinite, Alkali Feldspar, Plagioclase, Calcite, Dolomite.
Ardebilak	Quartz, Montmorillonite, Kaolinite, Alkali Feldspar, Mica.
Taratun	Quartz, Montmorillonite, Zeolite (Mordenite), Calcite, Dolomite, Alkali Feldspar.

## ژئوشیمی سنگ کل و محاسبات توازن جرم

جهت بررسی ژئوشیمی پهنه‌های دگرسان شده بنتونیتی مناطق مورد مطالعه، و چگونگی تغییرات عناصر طی دگرسانی توفها، از روش محاسبات غنی‌شدگی / تهی‌شدگی عناصر به روش گرت (Grant, 1986) استفاده شد. در این محاسبات که از طریق معادله گرت صورت می‌گیرد، تغییرات غلظت یک عنصر در نمونه دگرسان شده، نسبت به یک نمونه سالم محاسبه می‌شود. آنگاه تغییرات مزبور به صورت نمودار ایزوکن (تغییرات غلظت نمونه دگرسان در مقابل نمونه سالم و یا برحسب میزان غنی‌شدگی/تهی‌شدگی) رسم می‌شود.

برای استفاده از روش فوق، تعداد ۸ نمونه دگرسان شده و ۲ نمونه از توفهای سالم همین منطقه انتخاب و با روش ICP-MS آنالیز گردیدند (جدول ۲) و سپس نمودارهای غنی‌شدگی / تهی‌شدگی مربوطه از نوع نمودارهای ایزوکن رسم شدند. بطوری که عناصر بالای خط ایزوکن غنی‌شدگی و عناصر پایین خط مزبور تهی‌شدگی نشان

می‌دهند. همچنین در محاسبات غنی‌تهی‌شدگی عناصر، چگالی نمونه‌های توفی سالم و دگرسان شده به ترتیب ۲/۶۸ و ۱/۸۵ در نظر گرفته شدند (گزارشات منتشر نشده سازمان صمت استان قزوین). نتایج محاسبات توازن جرم با برنامه EASYGRESGRANT (López-Moro, 2012) در جدول ۳ و شکل ۴- نشان داده شده است.

## تغییرات عناصر اصلی

شکل ۴ تغییرات عناصر اصلی در دو نهشته بنتونیتی مورد مطالعه را نشان می‌دهد. با وجود آنکه  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{MnO}$  و  $\text{P}_2\text{O}_5$  بی‌تحرك بوده‌اند،  $\text{Na}_2\text{O}$ ،  $\text{K}_2\text{O}$  و تا حد کمتری  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  در پهنه‌های دگرسانی تهی‌شدگی نشان می‌دهند. از طرف دیگر، وضعیت اکسیدهای  $\text{SiO}_2$  و  $\text{CaO}$  در دو منطقه مورد مطالعه با یکدیگر فرق دارد. بطوری که در منطقه نیاق،  $\text{SiO}_2$  غنی و  $\text{CaO}$  تهی شده است. در حالی که در منطقه اردبیلک، وضعیت وارونه است یعنی  $\text{SiO}_2$  تهی شده و  $\text{CaO}$  غنی شده است.

جدول ۲- نتایج تجزیه شیمیایی عناصر اصلی و کمیاب نمونه‌های منطقه مورد مطالعه.

Table 2. Major element oxides (wt.%) and trace element (ppm) data for altered and fresh tuffs from the study areas.

Rock Type Sample No.	Altered Tuffs								Fresh Tuffs	
	A3	N4	N5	N6	N14	N15	N16	T1	A1	N7
$\text{SiO}_2$	58.50	73.10	70.40	69.30	73.40	68.00	69.00	68.20	68.20	65.80
$\text{TiO}_2$	0.18	0.14	0.16	0.35	0.12	0.16	0.17	0.16	0.47	0.57
$\text{Al}_2\text{O}_3$	11.00	9.97	10.90	13.00	8.73	11.70	11.70	11.20	12.60	13.00
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1.18	0.90	1.45	1.41	0.51	1.17	1.28	1.15	2.11	3.94
$\text{MnO}$	0.14	0.04	0.01	0.04	0.06	-	0.03	0.05	0.04	0.08
$\text{MgO}$	1.96	0.90	1.53	0.46	0.21	1.42	1.64	1.22	0.87	1.02
$\text{CaO}$	6.15	1.91	0.91	3.04	3.16	0.81	1.70	2.36	2.27	3.41
$\text{Na}_2\text{O}$	0.60	0.40	0.20	3.00	0.20	0.10	0.80	1.10	3.70	3.50
$\text{K}_2\text{O}$	1.44	2.21	1.60	1.09	6.40	2.52	1.72	2.96	1.90	1.91
$\text{P}_2\text{O}_5$	0.03	-	-	0.07	0.02	0.01	0.01	0.01	0.07	0.18
Cs	1.5	2.1	4.6	0.9	0.4	2.9	7.7	1.2	4.2	6.6
Rb	39.20	72.40	58.70	32.60	90.10	55.90	65.10	78.80	76.50	55.40
Ba	220	1900	740	590	2670	240	680	980	400	560
Sr	350	200	150	240	130	160	310	190	230	350
Ni	-	-	-	6.0	6.0	-	-	-	-	7.0

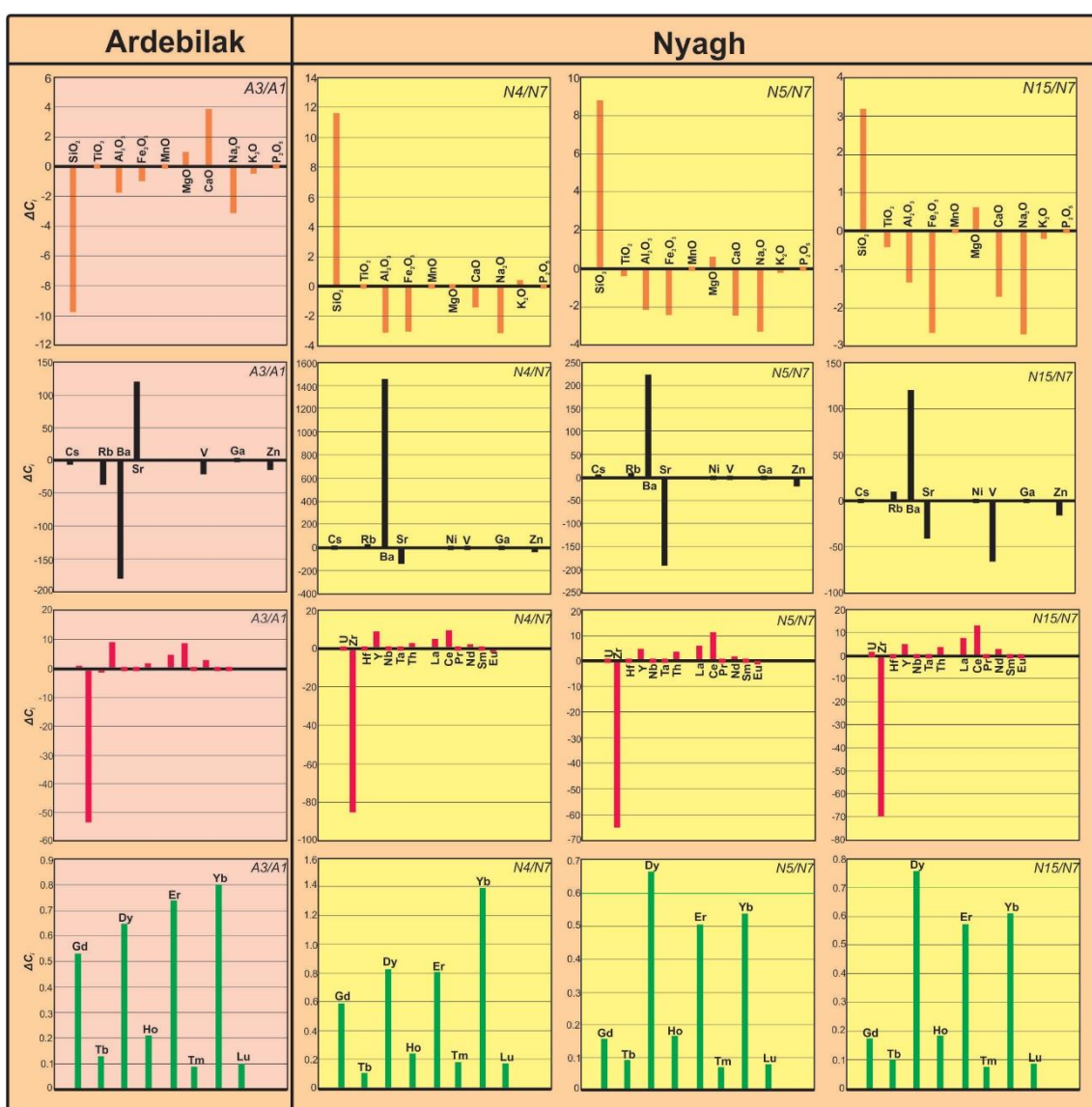
Rock Type Sample No.	Altered Tuffs								Fresh Tuffs	
	A3	N4	N5	N6	N14	N15	N16	T1	A1	N7
V	8	-	-	58	8	8	5	6	30	71
Ga	15	13	15	15	11	16	15	15	16	18
Zn	39	35	45	28	20	41	49	43	52	64
U	2.94	2.59	2.57	0.95	2.53	2.20	3.18	2.89	2.18	1.93
Zr	133	120	139	121	140	140	143	145	186	212
Hf	4	4	4	3	3	4	4	5	5	4
Y	27.9	26.1	22.0	12.7	22.7	20.4	23.4	24.3	20.0	18.6
Nb	16	17	17	8	13	18	18	18	16	18
Ta	1.1	1.1	1.2		0.9	1.3	1.3	1.3	1.1	1.1
Th	10.2	9.7	10.4	4.2	8.3	11.4	11.9	11.2	8.4	7.4
La	29.20	30.20	30.80	11.30	24.10	35.10	34.30	31.30	24.40	26.50
Ce	54.20	57.20	58.50	20.40	44.80	66.30	63.70	58.60	45.30	50.50
Pr	6.09	6.36	6.53	2.41	4.91	7.26	6.91	6.47	5.04	5.88
Nd	21.30	22.60	22.00	8.60	17.50	25.20	24.50	22.00	18.00	21.60
Sm	3.70	4.10	4.10	1.70	3.30	4.40	4.40	3.80	3.40	4.30
Eu	0.72	0.63	0.68	0.64	0.39	0.71	0.73	0.62	1.00	0.96
Gd	3.74	3.79	3.38	1.63	3.00	3.37	3.73	3.45	3.21	3.42
Tb	0.66	0.59	0.58	0.27	0.48	0.56	0.59	0.58	0.53	0.52
Dy	4.02	3.77	3.62	1.83	3.22	3.49	3.92	3.88	3.37	3.17
Ho	0.91	0.84	0.77	0.43	0.73	0.71	0.79	0.85	0.70	0.65
Er	2.73	2.60	2.32	1.42	2.30	2.05	2.47	2.61	1.99	1.95
Tm	0.43	0.45	0.35	0.21	0.39	0.34	0.38	0.40	0.34	0.30
Yb	3.00	3.20	2.40	1.40	2.80	2.10	2.70	2.70	2.20	2.00
Lu	0.44	0.44	0.36	0.22	0.44	0.35	0.45	0.42	0.34	0.30

جدول ۳- نتایج محاسبات توازن جرم بر روی نمونه‌های دگرسان شده منطقه مورد مطالعه به روش گرنٹ (Grant, 1986).

Table 3. Mass balance calculations for the altered samples based on the method of Grant (1986).

Sample	$\Delta C_i$				
	A3/A1	N4/N7	N5/N7	N15/N7	N16/N7
SiO <sub>2</sub>	-9.70	11.58	8.70	0.15	3.08
TiO <sub>2</sub>	-0.29	-0.42	-0.40	-0.41	-0.40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1.60	-2.45	-1.47	-1.65	-1.32
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0.93	-2.99	-2.41	-2.81	-2.66
MnO	0.10	-0.04	-0.07		-0.05
MgO	1.09	-0.07	0.60	0.36	0.62
CaO	3.88	-1.39	-2.45	-2.62	-1.71
Na <sub>2</sub> O	-3.10	-3.08	-3.29	-3.40	-2.70
K <sub>2</sub> O	-0.46	0.43	-0.22	0.53	-0.19
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-0.04			-0.17	-0.17
Cs	-2.70	-4.38	-1.73	-3.79	1.09
Rb	-37.30	21.24	6.72	-1.18	9.58
Ba	-180.00	1451.33	223.08	-327.23	118.79
Sr	120.00	-138.28	-191.27	-194.82	-40.55
V	-22.00			-63.24	-66.01
Ga	-1.00	-4.24	-2.13	-2.48	-3.03
Zn	-13.00	-26.95	-16.38	-24.23	-15.09
U	0.76	0.81	0.79	0.20	1.24
Zr	-53.00	-84.97	-64.91	-76.22	-69.26
Hf	-1.00	0.23	0.23	-0.12	-0.01
Y	7.90	9.03	4.68	1.19	4.76
Nb	0.00	0.00	-0.01	-0.54	-0.03
Ta	0.00	0.06	0.17	0.16	0.20
Th	1.80	2.87	3.61	3.66	4.48
La	4.80	5.47	6.09	7.54	7.74
Ce	8.90	10.05	11.41	13.80	13.09

Sample	$\Delta C_i$				
	A3/A1	N4/N7	N5/N7	N15/N7	N16/N7
Pr	1.05	0.85	1.03	1.16	1.02
Nd	3.30	2.32	1.68	2.84	2.86
Sm	0.30	0.04	0.04	-0.03	0.09
Eu	-0.28	-0.29	-0.24	-0.27	-0.23
Gd	0.53	0.59	0.16	-0.15	0.30
Tb	0.13	0.10	0.09	0.02	0.07
Dy	0.65	0.82	0.66	0.21	0.74
Ho	0.21	0.24	0.16	0.04	0.14
Er	0.74	0.80	0.51	0.04	0.52
Tm	0.09	0.18	0.07	0.03	0.08
Yb	0.80	1.39	0.54	0.04	0.70
Lu	0.10	0.17	0.08	0.04	0.15



شکل ۴- نمودار غنی شدگی / تهی شدگی سنگ‌های دگرسان شده دو منطقه نیاق و اردبیلک به روش گرنت (Grant, 1986).

Fig. 4. Enrichment-depletion plots of the Ardebilak and Nyagh deposits by the method proposed by Grant (1986).

## تغییرات عناصر کمیاب

در هر دو ناحیه، REE غنی‌شدگی (LREE) بیش از (HREE) و HFSE (به ویژه Nb، Ta و Hf به غیر از Zr) بی‌حرکی نشان می‌دهند. به نظر می‌رسد غنی‌شدگی REE حاصل فعل و انفعالات سیالات ماگمایی داغ با سنگ‌های آذرآواری باشد.

## نمودارهای عناصر نادر خاکی

شکل ۵ نمودارهای REEs توفهای سالم و دگرسان شده هر دو منطقه مورد مطالعه (نیاق و اردبیلک) را که نسبت به کندریت (Nakamura,

1974) و پوسته قاره‌ای بالایی (Taylor and

McLennan, 1995) بهنجار شده‌اند، نشان می‌دهد.

در این شکل سه ویژگی زیر قابل مشاهده است:

۱- غنی‌شدگی فاحش LREE نسبت به HREE (حدود ۱۰ برابر)

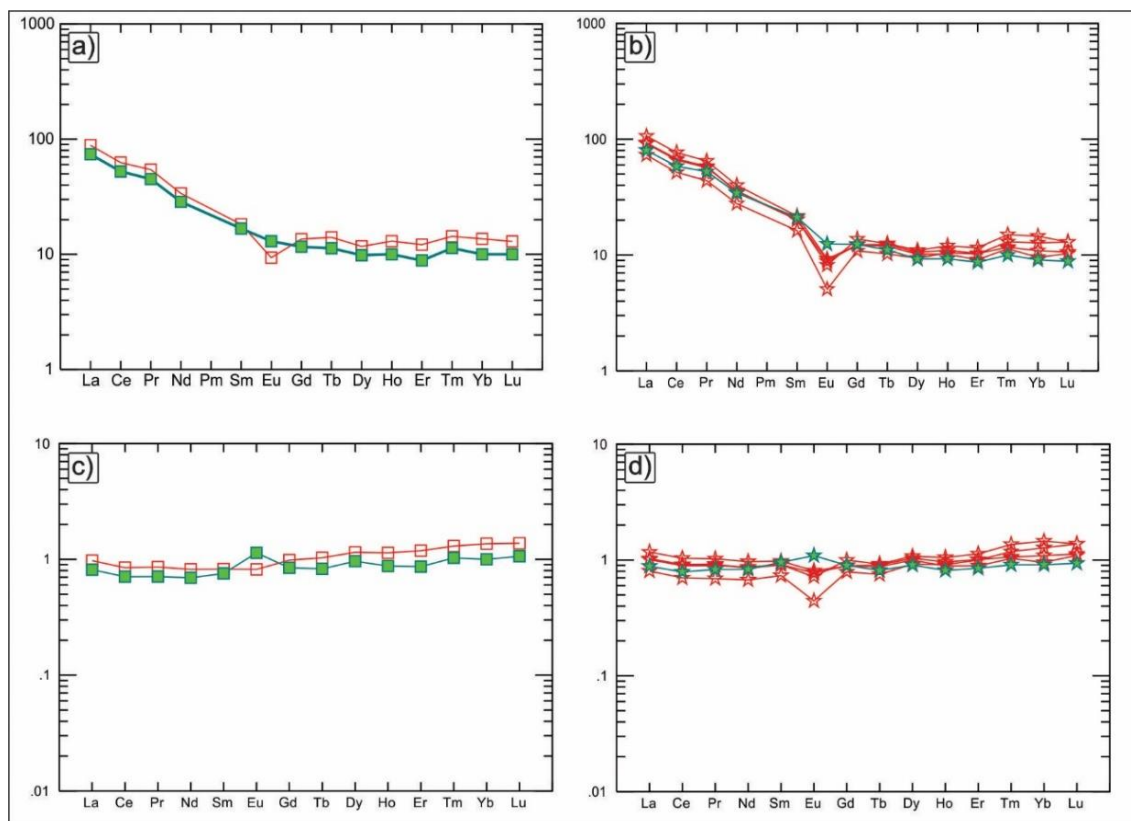
۲- تغییرات ناچیز نمونه‌های دگرسان شده نسبت

به نمونه‌های سالم ولی با حفظ تشابه در الگوی

REE.

۳- آنومالی منفی Eu. علاوه بر Ca و Na نیز

تهی‌شدگی نشان می‌دهند.



شکل ۵- الگوهای عناصر کمیاب خاکی. a, b) بهنجار شده با کندریت (Nakamura, 1974) برای منطقه اردبیلک (a) و نیاق (b). c, d) بهنجار شده با پوسته قاره بالایی (Taylor and McLennan, 1995) برای منطقه اردبیلک (c) و نیاق (d). نمونه‌های سالم به رنگ سبز و نمونه‌های دگرسان به رنگ قرمز نشان داده شده‌اند.

Fig. 5. The Ardebilak (a) and Nyagh (b) rare earth element patterns normalized to chondrite (Nakamura, 1974). The Ardebilak (c) and Nyagh (d) rare earth element patterns normalized to upper continental crust (Taylor and McLennan, 1995). The fresh and altered samples are shown by green and red colors, respectively.

## بحث

کمان ماگمایی البرز یک مجموعه آتشفشانی ائوسن چسبیده به کمان ماگمایی ارومیه دختر در شمال ایران است. سنگ‌های ماگمایی ائوسن البرز، تغییر تدریجی مشخصی از فوران‌های زیردریایی انفجاری به فوران‌های خشکی غیر انفجاری تر نشان می‌دهند ( Asiabanha et al., 2009; Nemati et al., 2019). بررسی‌های ژئوشیمیایی دقیق توسط آسیابانها و فودن ( Asiabanha and Foden, 2012) نشان داده است که کمان ماگمایی البرز در زمان تشکیل در ائوسن، یک حوضه پشت کمان بوده است و سنگ‌های ماگمایی ائوسن آن (با سرشت ماگمایی کالکوالکالین پتاسیک و شوشونیتی) طی دو مرحله متوالی ایجاد شده‌اند. ابتدا فوران‌های انفجاری متناوب در محیط زیردریایی، رسوبات پیروکلاستیک و اپی‌کلاستیک (توف‌های سبز سازند کرج) را ایجاد کرده‌اند و سپس با بالا آمدن حوضه، فوران‌های جدید غیرانفجاری تر (و گاه انفجاری) در محیط خشکی صورت گرفته‌اند. محققین مختلفی ( Agard et al., 2011; Brunet et al., 2005; Vincent et al., 2003) نیز به وجود چنین محیط کششی در البرز در زمان ائوسن اشاره کرده‌اند.

علاوه بر شواهد چینه و فسیل‌شناسی (Dedual, 1967) و سن‌سنجی ایزوتوپی ( Verdel et al., 2011)، شواهد دیگری که از محیط رسوبگذاری و تشکیل نهشته‌های فوق بدست آمده است، حاوی مواردی است که بیانگر پیچیده بودن شرایط تشکیل آنهاست. به نظر آسیابانها و فودن ( Asiabanha and Foden, 2012) سنگ‌های

ماگمایی ائوسن البرز که در محل بسته شدن حوضه تئوسی قرار دارند، حاصل فعالیت‌های آتشفشانی با سبک و شدت فورانی مختلف هستند که در مناطق مجاور شباهت لیتولوژیکی چندانی با هم ندارند. ولی از نظر سبک و محیط فوران حاصل دو مرحله ماگمایی متفاوت هستند. به طوری که در اوایل ائوسن تا ائوسن میانی، فوران‌های انفجاری متناوب نظم رسوبگذاری رسوبات تخریبی در یک حوضه رسوبی کم عمق (با رسوبگذاری رسوبات تخریبی نظیر شیل، سیلتستون، ماسه سنگ و گاه سنگ آهک) را بر هم می‌زده‌اند؛ تا اینکه در اواخر ائوسن و ابتدای الیگوسن، با بالا آمدن حوضه رسوبی (که تشکیل رسوبات تبخیری و قاره‌ای نشانه آن است)، فوران‌ها در محیطی هوایی و به صورت غیرانفجاری- تر ادامه یافته‌اند و روانه گدازه‌های تراکی‌بازالتی- تراکی‌اندزیتی و گاه داسیتی-ریولیتی را به وجود آورده‌اند (به ویژه در مناطق غربی تر البرز). لذا ضخامت توالی‌های آتشفشانی-آذرآواری از البرز مرکزی به سمت البرز غربی زیادتر می‌شود. چرا که روانه گدازه‌ها در مناطق مرکزی البرز برخلاف مناطق غربی آن، گسترش چندانی ندارند.

## لیتولوژی و ساختار زمین‌شناسی

در منطقه شمال قزوین، رخساره سنگ‌های ولکانی کلاستیک ائوسن (هم‌ارز سازند کرج)، به دو زیر رخساره پیروکلاستیک یا آذرآواری در افق‌های چینه‌شناسی پایینی و زیر رخساره اپی‌کلاستیک در افق‌های چینه‌شناسی بالاتر تقسیم شده‌اند (Asiabanha et al., 2009). زیر رخساره اپی-کلاستیک در واقع سنگ‌های رسوبی تخریبی هستند که از فرسایش و رسوبگذاری مجدد در



- با وجود آنکه  $Al_2O_3$  معمولاً بی‌تحرك فرض می‌شود ولی به نظر کاراکایا و همکاران (Karakaya et al., 2012) این عنصر در محلول‌های اسیدی به راحتی حل و حمل می‌شود.

- افزایش نسبی  $K_2O$  و  $MgO$  به دلیل تشکیل مونتموریلونیت از آب‌های منیزیم‌دار (حتی از منشاء جوی) و ایلیت است.

- کاهش  $CaO$  و  $Na_2O$  نیز طی سرپستی شدن و ایلیتی شدن فلدسپارها قابل توضیح خواهد بود.

- با وجود آنکه  $Zr$  یک عنصر شیمیایی بی‌تحرك است، ولی به نظر می‌آید تهی‌شدگی آن، پیش از وقوع دگرسانی صورت گرفته است. یعنی بر اساس شواهد پتروگرافی (شکل ۳-d)، زیرکن به همراه سایر کانی‌های سنگین دیگر، قبلاً از سنگ اولیه خارج شده است. با این حال، اگرچه HFSE در این منطقه همانند دیگر مناطق قابل انتظار است و دیده می‌شود، ولی تهی‌شدگی شدید  $Zr$  ( $\Delta Ci = -53$  در اردبیلک و  $\Delta Ci = -64.91$  to  $-84.97$  در نیاق) توسط محققینی چون نسبیت و همکاران (Nesbitt et al., 1999)، جیانگ (Jiang, 2000)، جیانگ و همکاران (Jiang et al., 2005) و کاراکایا (Karakaya, 2009) به محلول‌های داغ، بسیار اسیدی ( $pH < 4$ ) و قلیایی نسبت داده شده است.

- شباهت الگوی REE در نمونه‌های سالم و دگرسان. به نظر کاراکایا و همکاران (Karakaya et al., 2012) این پدیده در شرایطی پدید می‌آید که نسبت سیال به سنگ کم باشد و در نتیجه شدت دگرسانی چندان زیاد نیست و یا اینکه

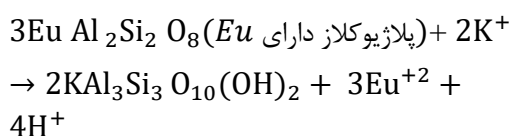
حوضه رسوبی و تحمل فرایندهای سنگ‌شدگی تشکیل شده‌اند. اجزاء این سنگ‌ها (شامل خرده-های سنگی، بلوری و شیشه‌ای) با سیمانی نه چندان قوی و تخلخل و تراوایی نسبتاً متوسط در کنار هم سخت‌شدگی پیدا کرده‌اند. گودمن (Goodman, 1989) توف‌ها را در ردیف سنگ‌های بسیار متخلخل و تراورده‌بندی می‌کند. سنگ‌های مورد نظر به دلیل داشتن ویژگی‌های زیر، استعداد بسیار بالایی برای واکنش‌پذیری شیمیایی و لذا دگرسانی دارند: (۱) بسیار تراوا هستند. (۲) دارای حدود ۴۰ درصد سازنده‌ی شیشه‌ای شکسته شده به عنوان ماده ناپایدار شیمیایی هستند. (۳) از نظر ساختاری تحت تأثیر دو سیستم گسلی فعال قرار گرفته‌اند. یکی راندگی WNW-ESE شمال قزوین و دیگری گسل‌های امتداد لغز NE-SW (Radfar, 2002). (۴) ازدحام دایک‌های تراکی‌آندزیتی در یکی از مناطق دگرسان شده (نیاق) نشان از فعالیت یک سیستم داغ زیرزمینی برای گرم کردن و تزریق سیالات آبگین دارد.

### تغییرات ژئوشیمیایی و کانی‌شناسی

بررسی‌های شیمیایی و محاسبات توازن جرم بر روی پهنه‌های دگرسانی منطقه مورد مطالعه نشان می‌دهد که با وجود عدم تغییر سازندگانی چون  $TiO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $Nb$ ,  $Ta$ ,  $Hf$ ,  $Ni$ ,  $Cr$  و  $V$  طی واکنش سیالات داغ اسیدی با سنگ‌های اپی‌کلاستیک منطقه در شرایط احیایی، تغییرات عناصر دیگر را به صورت زیر می‌توان تفسیر کرد:

- افزایش  $SiO_2$  با سیلیس‌زایی نمونه‌ها به خوبی قابل توضیح است.

تخلیه Eu از فلدسپارها در محلول‌های گرمابی را به شرح زیر بیان کرده‌اند:



- شرایط احیایی: به نظر هونتی و همکاران (Honty et al., 2008) عنصر Eu در شرایط احیایی به صورت  $\text{Eu}^{+2}$  ظاهر می‌شود. در این صورت طبق واکنش بالا، به راحتی از ساختمان پلاژیوکلاز خارج می‌شود. از دیگر سو عدم تغییر دیگر عنصر گروه LREE یعنی Ce جالب توجه است. چرا که  $\text{Ce}^{+3}$  در شرایط اکسیدان به  $\text{Ce}^{+4}$  تبدیل می‌شود و سپس در واکنش سیال با سنگ، از سایر REE جدا می‌شود. زیرا حلالیت آن از بقیه REE کمتر است و در نتیجه بصورت  $\text{Ce}^{+4}$  رسوب می‌کند. بنابراین در سنگ‌های دگرسان شده، غنی‌شدگی نشان می‌دهد. عدم وجود آنومالی Ce در نمودارهای عناصر نادر خاکی منطقه‌ی مورد مطالعه گویای عدم غلبه شرایط اکسیدان طی دگرسانی است (شکل ۵).

### نتیجه‌گیری

منطقه‌های بنتونیتی مورد مطالعه و چند منطقه‌ی دگرسان شده‌ی دیگر (زون آرژیلیک) در نزدیکی آن واقع در زون البرز، از دگرسانی توف‌های سبز ائوسن (سازند کرج) بوجود آمده‌اند. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که:

۱- منطقه‌ی دگرسان شده، متشکل از کانی‌های مونتموریلونیت، ایلیت و کائولینیت، از تغییر و تبدیل رخساره‌ی اپی‌کلاستیکی بخش پایینی سازند ائوسن کرج بوجود آمده‌اند. انطباق

REE رها شده از کانی‌های اولیه، وارد فازهای ثانویه‌ای چون کلریت، اپیدوت و ایلیت شود.

### شرایط دگرسانی

شرایط دگرسانی در منطقه شمال قزوین علاوه بر کنترل شدن با لیتولوژی و ساختار خاص تکتونیکی، از اختصاصات زیر نیز برخوردار بوده است:

- محیط اسیدی و داغ: به نظر کاراکایا و همکاران (Karakaya et al., 2012)، موچانگاس (Muchangos, 2006)، جیانگ و همکاران (Jiang et al., 2005) و جارنگ (JaRang, 2010) غنی‌شدگی LREE نسبت به HREE و نیز بی‌تحرکی HFSE در پهنه‌های دگرسانی، متأثر از برهم‌کنش سنگ‌ها با سیالات گرمابی داغ ( $>250^\circ\text{C}$ ) بسیار اسیدی ( $\text{pH} < 4$ ) است. از دیگر سو کاراکایا و همکاران (Karakaya et al., 2012) غنی‌شدگی بیشتر LREE را مرهون پایداری بیشتر کمپلکس‌های HREE در محلول‌های قلیایی می‌دانند.

- ترکیب قلیایی سیال: تهی‌شدگی عنصر Eu یکی از ویژگی‌های پهنه‌های دگرسانی مورد مطالعه است. به علاوه، چنانکه گفته شد، عناصر کلسیم و سدیم نیز تهی‌شدگی پیدا کرده‌اند. از این رهگذر، می‌توان به دگرسانی پلاژیوکلازها که حاوی Eu فراوان هستند توجه کرد. به نظر کلینکامر و همکاران (Klinkhammer et al., 1994) طی گذر از پلاژیوکلاز سرشار از An به پلاژیوکلاز هیدروترمالی سرشار از Ab، تفکیک  $\text{REE}^{+3}$  از  $\text{Eu}^{+2}$  صورت می‌گیرد. آلدرتون و همکاران (Alderton et al., 1980) واکنش

داخل کانی‌های ثانویه‌ای چون کلریت، اپیدوت و ایلیت.

۴- آنومالی منفی Eu با تجزیه و تخریب کانی محتوی آن یعنی پلاژیوکلاز در سیالات داغ ( $T > 250^{\circ}\text{C}$ ) احیایی و قلیایی قابل توجهیه است. فقدان آنومالی Ce نیز شرایط احیایی سیستم دگرسانی را تأیید می‌کند.

بطور خلاصه، با توجه به شواهد زمین‌شناسی، سنگ‌شناسی و ژئوشیمیایی می‌توان نتیجه گرفت که دگرسانی سنگ‌های اپی‌کلاستیکی نیاق در یک سیستم گرمایی داغ (دمای بیش از  $250^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی‌گراد) قلیایی - احیایی صورت گرفته است. انطباق محل دگرسانی با سیستم گسل‌های منطقه (با دو روند عمده‌ی WNW-ESE و NE-SW) و به‌ویژه دسته دایک‌های موازی حکایت از آن دارد که سیالات مؤثر در دگرسانی در مجاورت یک توده نفوذی پنهان، داغ شده و پس از به گردش درآمدن در میان سنگ‌های درونگیر، مستعدترین آنها یعنی سنگ‌های اپی‌کلاستیک را تحت تأثیر قرار داده است.

## References

- Agard, P., Omrani, J., Jolivet, L., Whitechurch, H., Vrielynck, B., Spakman, W., Monié, P., Meyer, B., Wortel, R., 2011. Zagros orogeny: a subduction-dominated process. *Geological Magazine* 1-34. doi:10.1017/S001675681100046X.
- Alderton, D.H.M., Pearce, J.A., Potts, P.J., 1980. Rare element mobility during granite alteration: evidence from southwest England. *Earth and Planetary Science Letters* 49, 149-165.
- Asiabanha, A., Ghasemi, H., Meshkin, M., 2009. Paleogene continental-arc type volcanism in North Qazvin, North Iran: facies analysis and

منطقه‌ی دگرسان شده با منطقه‌ی تمرکز دسته دایک‌ها (در ذخیره نیاق) و نیز زون گسلی فعال شمال قزوین، از نکات جالب توجه در تمایز این منطقه با مناطق مجاور است. ضمن آنکه ناپایداری شیمیایی سنگ اولیه و نیز استحکام کم آن (سیمانی شدن ضعیف) در رونق بخشیدن به دگرسانی تأثیر شایانی داشته است.

۲- روابط شیمیایی - کانی‌شناسی زون دگرسانی نشان از آن دارد که غنی‌شدگی اکسیدهای  $\text{SiO}_2$ ،  $\text{K}_2\text{O}$  و  $\text{MgO}$  با سیلیسی‌زایی و تشکیل مونتموریلونیت و ایلیت، و کاهش نسبی  $\text{CaO}$  و  $\text{Na}_2\text{O}$  با سریسیتی شدن و ایلیتی شدن فلدسپارها قابل توضیح است.

۳- شباهت الگوی REE در نمونه‌های دگرسان با نمونه‌های سالم از یک سو و غنی‌شدگی خفیف آنها در نمونه‌های دگرسان شده از سوی دیگر می‌تواند به چند دلیل صورت گرفته باشد: پایین بودن نسبت سیال به سنگ، کمتر بودن شدت دگرسانی، ورود REE از فازهای کانی و شیشه به

geochemistry. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen* 186, 201 – 214.

- Asiabanha, A., Foden, J., 2012. Post-collisional transition from an extensional volcano-sedimentary basin to a continental arc in the Alborz ranges, N-Iran. *Lithos* 148, 98–111
- Bau, M., 1991. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium. *Chemical Geology* 93, 219–230.
- Brunet, M.F., Korotaev, M.V., Ershov, A.V., Nikishin, A.M., 2003. The South Caspian Basin: a review of its evolution from

- subsidence modelling. *Sedimentary Geology* 156, 119–148.
- Coelho, J., 2006. GEOISO—A Windows™ program to calculate and plot mass balances and volume changes occurring in a wide variety of geologic processes. *Computer & Geosciences* 32, 1523–1528.
- Darvishzade, A. and Asiabanha, A., 2000. The role of pyroclastics in preferential development of hydrothermal alteration in the Ab-e-Torsh volcanic district. *Geosciences* 37-38, 48-59 (in Persian).
- Dedual, E., 1967. Zur Geologie Dest Mittleren Und Unteren Karaj-Tales, Zentral Elburz (Iran). Unpublished Ph.D. Thesis, University of Zurich, Zurich, 125 pp. (in German).
- Fernandez, R., Rodriguez, M., Villa, R.V., Cuevas, J., 2010. Geochemical constraints on the stability of zeolites and C–S–H in the high pH reaction of bentonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 890–906.
- Goodman, R.E., 1989. Introduction to rock mechanics. John Wiley & Sons. 562p.
- Grant, J.A., 1986. Isocon analysis: A brief review of the method and applications. *Physics and chemistry of the Earth* 30, 997–1004.
- Grim, R.E., Güven, N., 1978. Bentonites: geology, mineralogy, properties and uses. *Development in sedimentology* 24. Elsevier scientific publishing company. Amsterdam-Oxford-New York.
- Hejazi, M. and Ghorbani, M. 1994. Geology of Iran: Bentonite – Zeolites. Geological Survey of Iran, Tehran (in Persian).
- Honty, M., Clauer, N., Šucha, V., 2008. Rare-earth elemental systematics of mixed-layered illite–smectite from sedimentary and hydrothermal environments of the Western Carpathians (Slovakia). *Chemical Geology* 249, 167–190.
- JaRang, G., YongHee, M., LiBing, L., Zhang, J., Hisoo, M., 2010. Mineralogical characteristics of bentonites occurring in Ningchengand Jianping area, China. *China Earth Science*. 53(4), 541–549.
- Jiang, S.Y., Wang, R.C., Xu, X.S., Zhao, K.D., 2005. Mobility of high field strength elements (HFSE) in magmatic-, metamorphic-, and submarine-hydrothermal systems. *Physics and Chemistry of the Earth* 30, 1020–1029.
- Jiang, S.-Y., 2000. Controls on the mobility of high field strength elements (HFSE), U, and Th in an ancient submarine hydrothermal system of the Proterozoic Sullivan Pb-Zn-Ag deposit, British Columbia, Canada. *Geochemistry Journal* 34, 341–348.
- Karakaya, M.C., Karakaya, N., Küpeli, S., Yavuz, F., 2012. Mineralogy and geochemical behavior of trace elements of hydrothermalalteration types in the volcanogenic massive sulfide deposits, NE Turkey. *Ore Geology Reviews* 932, 1–71.
- Karakaya, N., 2009. REE and HFS element behavior in the alteration facies of the Erenler Dağı Volcanics (Konya, Turkey) and kaolinite occurrence. *Journal of Geochemical Exploration* 101, 185–208.
- Klinkhammer, G.P., Elderfield, H., Edmond, J.M., Mitra, A., 1994. Geochemical implications of rare earth element patterns in hydrothermal fluids from midocean ridges. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 5105–5113.
- López-Moro, F.J., 2012. EASYGRESGRANT—A Microsoft Excel spreadsheet to quantify volume changes and to perform mass-balance modeling in metasomatic systems. *Computers and Geosciences* 39, 191–196.
- Muchangos, A.C.D., 2006. The mobility of rare-earth and other elements in the process of alteration of rhyolitic rocks to bentonite (Lebombo Volcanic Mountainous Chain, Mozambique). *Journal of Geochemical Exploration* 88, 300– 303.
- Nakamura, N., 1974. Determination of REE, Ba, Fe, Mg, Na and K in carbonaceous and ordinary chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 38, 757–775.
- Nemati, B., Asiabanha, A., Nozaem, R., 2019. Facies relations and emplacement styles of magmatic bodies in N-Qazvin, western Alborz. *Kharazmi Journal of Earth Sciences* 5(1), 99–118 (in Persian).
- Nesbitt, R.W., Pascual, E., Fanning, C.M., Toscano, M., Saez, R., Almodovar, G.R., 1999. U–Pb dating of stockwork zircons from the eastern Iberian Pyrite belt. *Journal of Geological Society of London* 156, 7–10.

- Radfar, J. 2002. Geological map of Qazvin 1:100000. Geological Survey of Iran, Tehran.
- Sato, T., Watanabe, T., Otsuka, T., 1992. Effects of layer charge on expansion properties of dioctahedral smectites. *Clays and Clay Minerals*, 40, 103-113.
- Środoń, J., Elsass, F., McHardy, W.J., 1992. Chemistry of illite-smectite inferred from TEM measurement of fundamental particles. *Clay Minerals*, 27, 137-158.
- Sverjensky, D.A., 1984. Europium redox equilibria in aqueous solution. *Earth and Planetary Science Letters*, 67, 70-78.
- Taylor, S.R., & McLennan, S.M., 1995. The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews of Geophysics* 33, 241-265.
- Verdel, C., Wernicke, B.P., Hassanzadeh, J., Guest, B. 2011. A Paleogene extensional arc flare-up in Iran. *Tectonics*, 30: TC3008. DOI: 10.1029/2010TC002809
- Vincent, S.J., Allen, M.B., Ismail-Zadeh, A.D., Flecker, R., Foland, K.A., Simmons, M.D., 2005. Insights from the Talysh of Azerbaijan into the Paleogene evolution of the south Caspian region. *Geological Society of America Bulletin* 117, 1513–1533.