

زمین‌شیمی شیل‌های سازند شمشک محدوده معدنی داش آغل، بوکان، شمال باختر ایران: بر خاستگاه، هوازگی منشأ، شرایط اکسیداسیون قدیمه و جایگاه تکتونیکی

علی عابدینی

دانشیار گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

پست الکترونیک: abedini2020@yahoo.com

تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۲/۲۵

تاریخ دریافت: ۹۴/۱۰/۱۱

چکیده

سازند شمشک به سن ژوراسیک پیشین در محدوده معدنی داش آغل (خاور بوکان، استان آذربایجان غربی، شمال باختر ایران) شامل ترکیب سنگ‌شناسی شیل، ماسه‌سنگ، آهک، و آندزیت می‌باشد. بر اساس مشاهدات صحرایی، شیل‌های این سازند سنگ پوشش لایه‌ها و عدسی‌هایی از لاتریت‌های غنی از آهن هستند. بررسی‌های کانی‌شناسی نشان می‌دهند که کوارتز، کائولینیت، ایلیت، مونت‌موریلونیت، کلسیت، آلپیت، پلاژیوکلاز، هماتیت، و گوتیت، کانی‌های سنگ‌ساز شیل‌ها می‌باشند. مقادیر نسبت K_2O/Al_2O_3 (۰/۱۲-۰/۰۸) و شاخص تغییرات ترکیبی (ICV) (۱/۲۲-۰/۵۸) به ترتیب دلالت بر فراوانی کانی ایلیت و نقش ارزنده کانی‌های رسی در کنترل ترکیب شیمیایی شیل‌های مورد مطالعه دارد. ضرایب همبستگی مثبت و قوی بین K با Cr، U، Th، Ba، Hf، Nb، Rb، V، Sc، Co، و Ni آشکار می‌کنند که کانی ایلیت نقش مؤثری در توزیع این عناصر جزئی در شیل‌های مورد مطالعه ایفا نموده است. الگوی توزیع REEs به هنجار شده به کندریت دلالت بر تفریق و غنی‌شدگی قوی LREEs نسبت به HREEs و رخداد بی‌هنجاری‌های منفی Eu و Ce در شیل‌های داش آغل دارد. ترسیم نمودارهای دو متغیره‌ای نظیر $TiO_2 - Ni$ ، $TiO_2 - Al_2O_3$ ، و $TiO_2 - Zr$ آشکار می‌کنند که این شیل‌ها دارای برخاستگاه سنگ‌های آذرین فلسیک هستند. پارامترهای زمین‌شیمیایی نظیر Al_2O_3/TiO_2 (۲۳/۵۷-۴۴/۶۲)، La/Sc (۶/۷۰-۱۵/۱۰)، Th/Sc (۲/۴۳-۰/۱۵)، Cr/Th (۲۷/۲۰-۴/۱۹)، Th/Cr (۰/۲۴-۰/۰۴)، و Eu/Eu^* (۰/۹۰-۰/۵۳) از این ایده حمایت می‌کنند. مقادیر شاخص شیمیایی هوازگی (CIW) (۹۷/۰۷-۹۶/۱۸)٪ دلالت بر هوازگی شدید مواد منشأ شیل‌ها دارند. مقادیر شاخص‌های زمین‌شیمیایی نظیر U (۲/۶-۰/۱)، U اتوزنیسک (۰/۲۸-۰/۰۰)، Mn^* (۱/۱۱-۰/۴۱)، Ni/Co (۴/۹۲-۳/۰۴)، Cu/Zn (۰/۴۷-۰/۱۲)، U/Th (۰/۴۳-۰/۳۳)، و Ce/Ce^* (۰/۸۶-۰/۴۴) پیشنهاد می‌کنند که این شیل‌ها تحت شرایط محیطی اکسیدان نهشته شده‌اند. بر اساس یافته‌های زمین‌شیمیایی، جایگاه تکتونیکی احتمالی برای این شیل‌ها محیط حاشیه قاره‌ای غیر فعال است.

واژه‌های کلیدی: شیل؛ برخاستگاه؛ هوازگی منشأ؛ شرایط اکسیداسیون قدیمه؛ جایگاه تکتونیکی؛ سازند شمشک؛ بوکان.

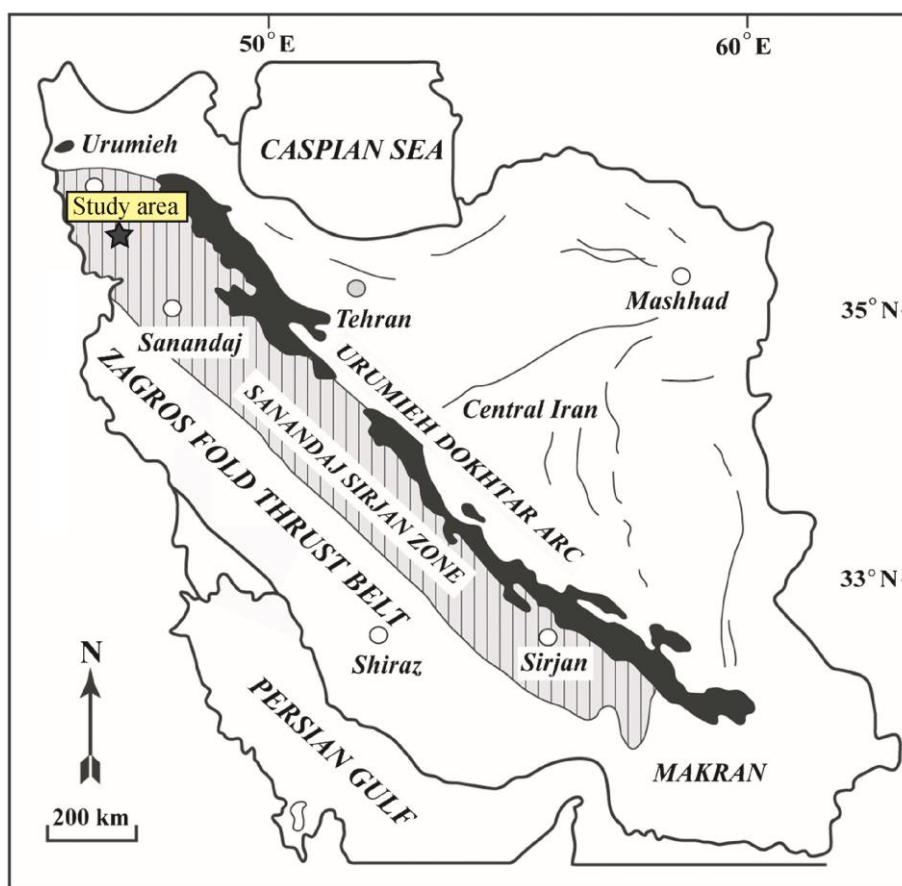
مقدمه

واقع گردیده است. این منطقه بر اساس تقسیمات زمین‌ساختی ایران زمین در نوشته Stöcklin (1968) و Alavi et al (1997) بخشی از پهنه سنج - سیرجان می‌باشد (شکل ۱). وقفه رسوب‌گذاری در بین محدوده

منطقه داش آغل، به مختصات جغرافیایی ۲۱'، ۴۳"، ۴۶° تا ۱۳'، ۲۳"، ۴۶° طول شرقی و ۵۸"، ۳۷'، ۳۶° تا ۵۶"، ۳۹'، ۳۷° عرض شمالی، در فاصله ۲۰ کیلومتری خاور شهرستان بوکان، جنوب استان آذربایجان غربی (شمال غرب ایران)

روی سیمای زمین‌شناسی اقتصادی این ذخیره، تاکنون هیچ مطالعه‌ای بر روی ویژگی‌های زمین‌شیمیایی سنگ‌های درون‌گیر آن انجام نشده است. کمبود اطلاعات در این زمینه سبب گردید که شیل‌های سازند شمشک که در این منطقه به عنوان سنگ پوشش لایه‌ها و عدسی‌های لاتریتی عمل نموده‌اند، انتخاب و کانی‌شناسی و زمین‌شیمی عناصر اصلی، جزئی، و نادر خاکی آن‌ها به منظور تعیین پرخاستگاه، روند هوازگی منشأ، شرایط اکسیداسیون قدیمه و جایگاه تکتونیکی مورد مطالعه قرار بگیرند.

زمانی تریاس - ژوراسیک در این منطقه با تشکیل لایه‌ها و عدسی‌های لاتریتی غنی از آهن در مرز بین سازندهای الیکا و شمشک همراه بوده است. بررسی‌های انجام شده توسط عابدینی و همکاران (۱۳۹۱) بر روی این لایه‌ها و عدسی‌های لاتریتی نشان داده است که این ذخیره معدنی از یک منشأ نابرجا برخوردار بوده و عواملی نظیر تغییر در شدت فرآیند لاتریت‌زایی، حضور در فازهای کانیایی مقاوم، و تثبیت در فازهای کانیایی نئومورف از جمله عوامل کلیدی کنترل‌کننده تحرک و توزیع عناصر نادر خاکی در این نهشته بوده‌اند. با وجود بررسی‌های جامع انجام شده بر

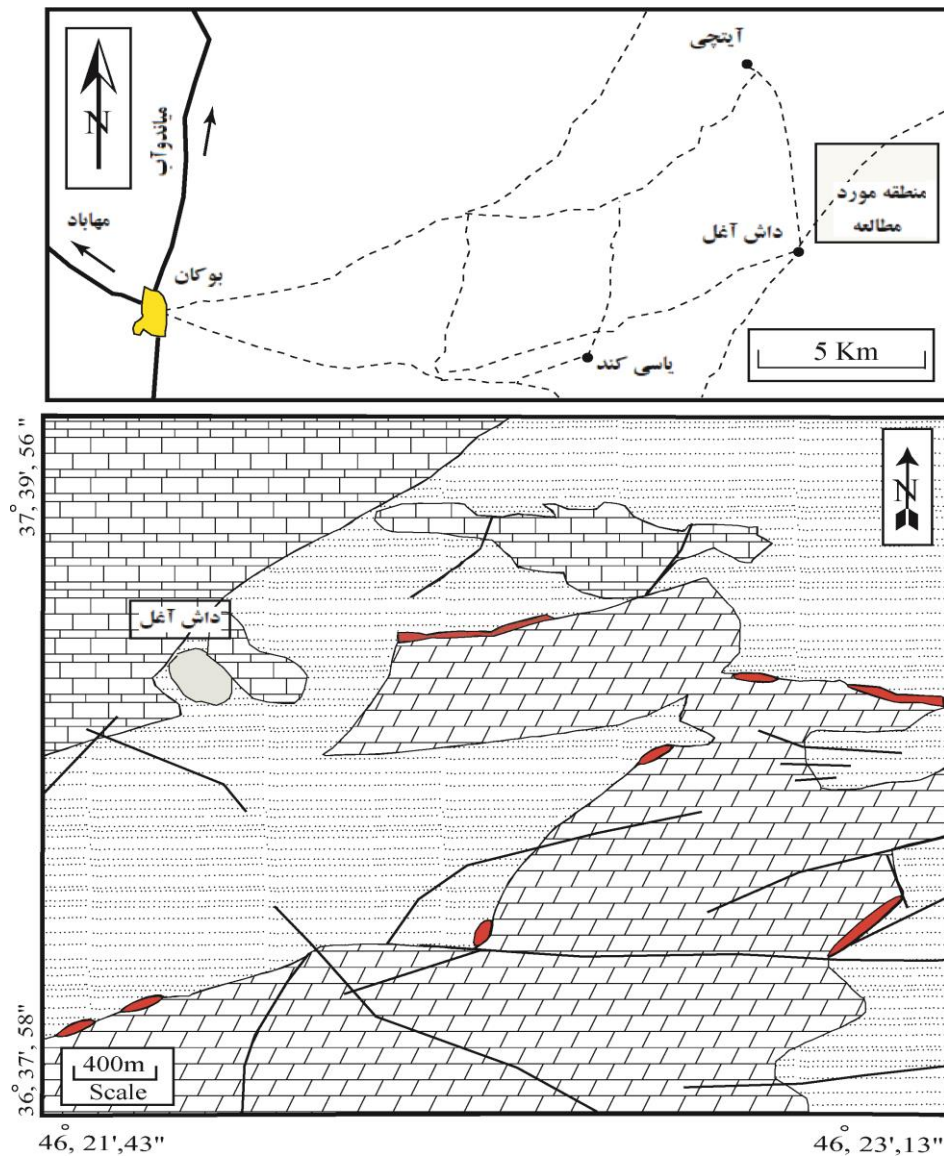


شکل ۱: موقعیت منطقه مورد مطالعه در نقشه زمین‌شناسی پهنه‌های زمین‌ساختی ایران (Stocklin, 1968; Alavi et al. 1997).







زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه

قدیمی‌ترین واحدهای سنگ چینه‌ای رخنمون یافته در منطقه داش‌آغل مربوط به واحدهای سنگی سازند الیکا به سن تریاس می‌باشند (شکل ۲). این سنگ‌ها که به عنوان

سنگ بستر لایه‌ها و عدسی‌های لاتریتی عمل نموده‌اند، از سه بخش جداگانه تشکیل شده‌اند (مرادی، ۱۳۹۱). بخش زیرین این سازند، مشتمل بر شیل‌های خاکستری رنگ نازک لایه با بیشینه ضخامت ۲ متر می‌باشد.



Legend

- | | |
|--|---|
|  Elika Formation (Triassic): Dolomite |  Limestone (Cretaceous) |
|  Village |  Shemshak Formation (Lower Jurassic):
Shale, sandstone, limestone, and andesite |
|  Fault |  Laterite horizon (Triassic-Jurassic):
(Thickness exaggerated) |

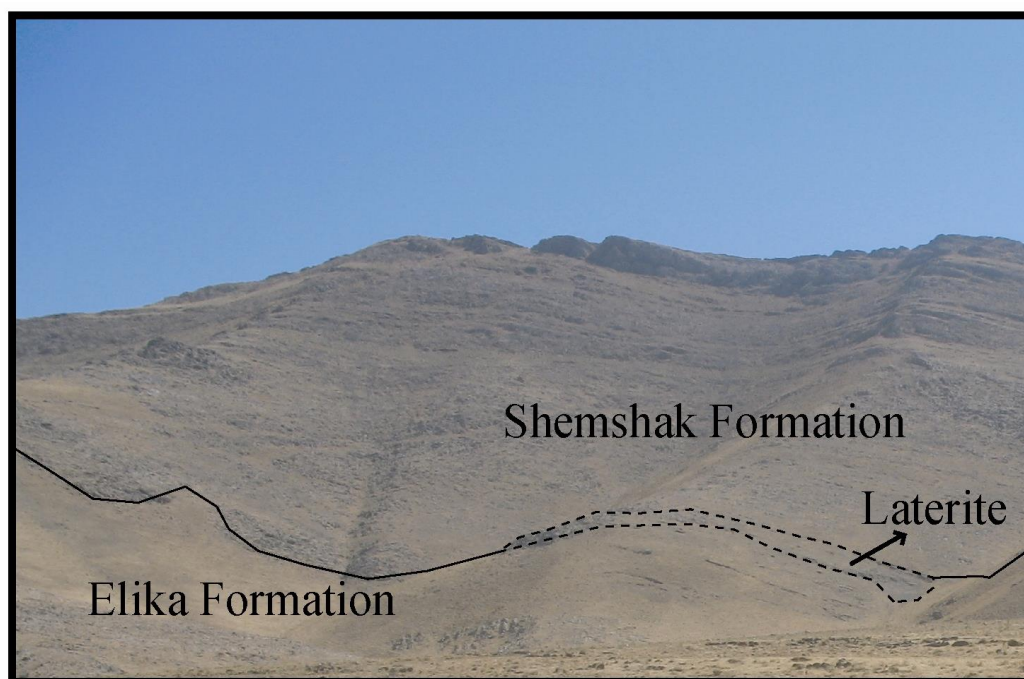
شکل ۲: راه‌های دسترسی و نقشه زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه (عابدینی و همکاران، ۱۳۹۱) که در آن موقعیت سازند شمشک نسبت به لایه‌ها و عدسی‌های لاتریتی مشخص گردیده است.

دولومیت‌های ضخیم لایه به رنگ قهوه‌ای، کرم و خاکستری است. سیمای به نسبت خشن و آثار فرسایش شدید به صورت حفراتی نسبتاً عمیق که در اثر عملکرد محلول‌های فروروی اسیدی ایجاد شده‌اند، در بخش‌های

بخش میانی از آهک‌های نازک لایه زرد و صورتی رنگ با لایه‌بندی منظم تشکیل شده است. این سنگ‌ها به شدت بلورین بوده و رنگ سطح تازه آن‌ها خاکستری تا خاکستری تیره است. بخش بالایی آن مشتمل بر

میان لایه‌هایی از آهک ماسه‌ای و گدازه‌های آندزیتی تشکیل شده است (شکل ۴). این سازند فاقد آثار زغالی است. در نهایت، این سازند با یک رخساره شیمیایی مشتمل بر سنگ آهک خاکستری متوسط تا ضخیم لایه، ریز دانه حاوی قطعات چرت پوشیده شده است (شکل ۲).

مختلف این سازند به خوبی نمایان است. سازند شمشک به سن ژوراسیک زیرین که بر روی واحدهای سنگی سازند الیکا و لایه‌ها و عدسی‌های لاتریتی قرار گرفته است (شکل ۳)، دارای ترکیب سنگ‌شناسی متنوعی بوده و از ماسه‌سنگ‌های سبز متمایل به خاکستری، شیل‌های سبز و

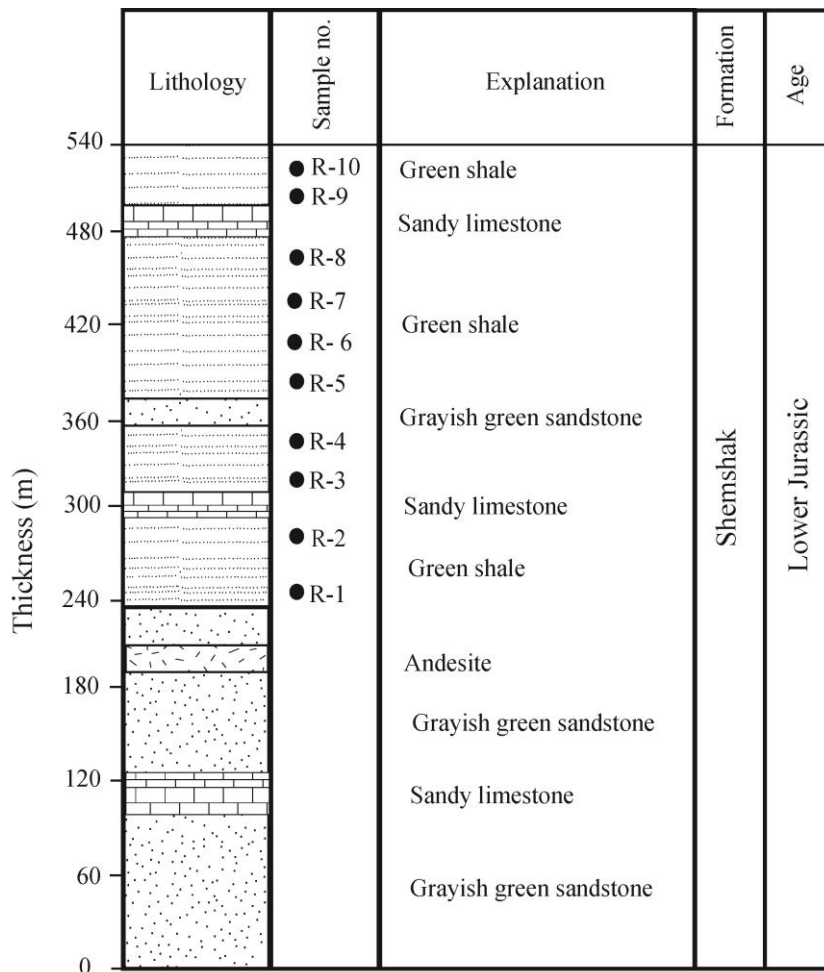


شکل ۳: تصویر صحرایی از سازند الیکا و سازند شمشک و لایه لاتریتی حاضر در مرز بین آن‌ها

روش مطالعه

این کار پژوهشی در دو بخش صحرایی و آزمایشگاهی انجام گردیده است. در بخش صحرایی، تعداد ۲۵ نمونه سنگی از شیل‌های سازند شمشک، از محل رخنمون‌های مربوط به یک برش چینه‌شناسی جمع‌آوری گردید. از بین ۲۵ نمونه شیلی برداشت شده، به ترتیب تعداد ۴ و ۱۰ نمونه به منظور مطالعات کانی‌شناسی و زمین‌شیمیایی انتخاب گردید. برای تعیین فازهای کانیایی نامشخص ۴ نمونه انتخاب شده از شیل‌ها، با استفاده از دیفراکتومتر D-5000 مدل زیمنس در سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور مورد آنالیز قرار گرفت. برای انجام مطالعات زمین‌شیمیایی، ۱۰ نمونه انتخابی از شیل‌ها، به روش‌های

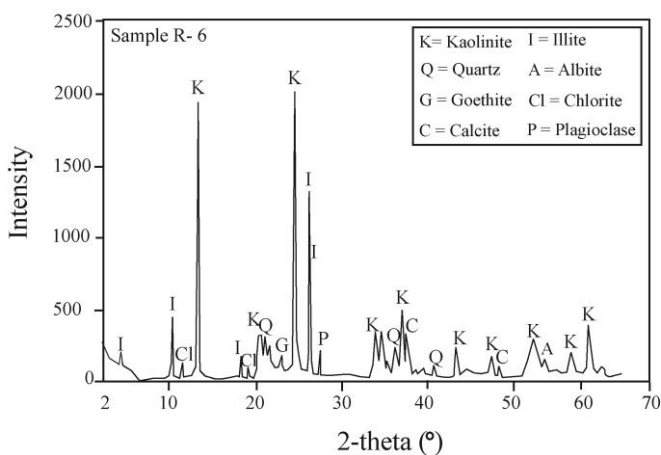
طیف سنجی انتشاری پلاسمای جفت شده القایی (ICP-ES) و طیف سنجی گرمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-MS) به ترتیب جهت تعیین مقادیر عناصر اصلی، جزئی و نادر خاکی در آزمایشگاه ACME کشور کانادا آنالیز شد. مقادیر LOI نمونه‌های یاد شده بر اساس کاهش وزن یک گرم نمونه بعد از حرارت دادن در ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۹۰ دقیقه مورد اندازه‌گیری قرار گرفت.



شکل ۴: ستون چینه‌شناسی از سازند شمشک در منطقه مورد مطالعه که در آن موقعیت نمونه‌های شیلی که تحت آنالیز شیمیایی قرار گرفته‌اند، نشان داده شده‌اند.

نتایج

نتایج حاصل از آنالیزهای پراش پرتو ایکس^۱ نشان می‌دهند که شیل‌های مورد مطالعه از یک ترکیب کانی‌شناسی نسبتاً ساده‌ای برخوردار بوده و از کوارتز، کانی‌های رسی، آلپیت، پلاژیوکلاز، کلسیت و گوتیت در مقادیر سنگ‌ساز (فراوانی بالای ۴ درصد) تشکیل شده است (جدول ۱، شکل ۵). کانی‌های رسی حاضر در این شیل‌ها شامل کائولینیت، ایلیت، مونت‌موریلونیت و کلریت می‌باشند. نکته قابل توجه در مورد کانی‌شناسی این شیل‌ها حضور کانی‌های کوارتز و کائولینیت به عنوان فازهای کانیایی اصلی در هر چهار نمونه مطالعه شده است.



شکل ۵: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) برای یک نمونه شیلی از داش‌آغل

نتایج این جدول، مقادیر Σ REEs در این نمونه‌ها در بازه‌ای از ۵۵/۳۲ تا ۱۶۲/۵۲ ppm (به طور متوسط ۱۱۰/۲۴ ppm) متغیر است (جدول ۳).

بحث

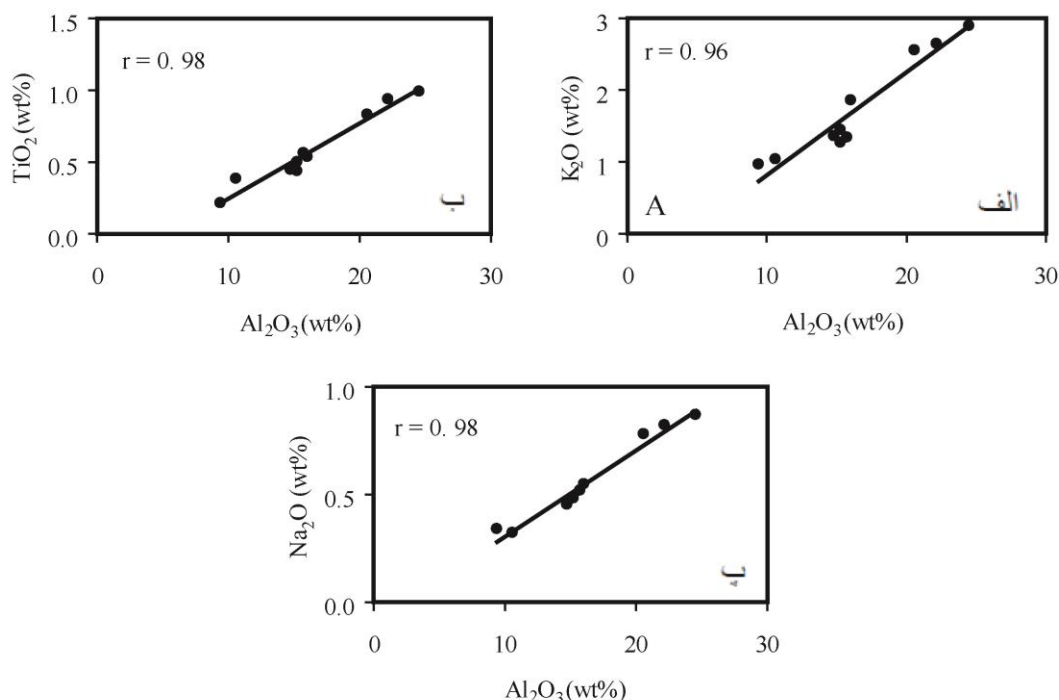
زمین‌شیمی

زمین‌شیمی عناصر اصلی: مقدار Al_2O_3 که شاخص بسیار مناسبی برای تخمین میزان مواد تخریبی حاضر در شیل‌ها محسوب می‌شود، همبستگی مثبت قوی با مقادیر K_2O ($r = 0.96$) (شکل ۶الف)، TiO_2 ($r = 0.98$) (شکل ۶ب) و Na_2O ($r = 0.98$) (شکل ۶پ) دارد.

مقادیر عناصر اصلی شیل‌های مورد مطالعه در جدول ۲ ارائه شده است. بر اساس این جدول، بازه تغییرات SiO_2 (۲۴/۵۳-۱۰/۶۲) Al_2O_3 (۷۰/۰۷-۴۴/۸۲) درصد وزنی، Fe_2O_3 (۷/۳۲-۲/۸۴) درصد وزنی و CaO (۷/۹۶-۱/۲۵) درصد وزنی از سایر اکسیدهای تشکیل دهنده شیل‌ها شدیدتر و برجسته‌تر است. در شیل‌ها، در بین عناصر جزئی، بیشترین فراوانی مربوط به Zr (۴۲۲/۳-۹۱۶/۲-۸۷/۱) گرم در تن، و Ba (۱۲۴۵/۳-۱۵۳-۱۵) گرم در تن، و کمترین فراوانی مربوط به U (۲/۶-۰/۱) گرم در تن، Sc (۳-۱) گرم در تن، و Hf (۴/۶-۰/۲) گرم در تن می‌باشد (جدول ۲). مقادیر عناصر نادر خاکی شیل‌ها در جدول ۲ ارائه شده است. با توجه به

جدول ۱: نتایج آنالیزهای پراش پرتو ایکس (XRD) در چهار نمونه انتخابی از شیل‌های سازند شمشک در محدوده معدنی داش‌آغل.

ردیف	شماره نمونه	فازهای کانیایی
۱	R-2	کوارتز، کائولینیت، ایلیت، مونت‌موریلونیت، کلسیت، آلبیت، پلاژیوکلاز
۲	R-3	کائولینیت، کوارتز، گوتیت، کلسیت، ایلیت، پلاژیوکلاز
۳	R-6	کائولینیت، کوارتز، گوتیت، کلسیت، ایلیت، آلبیت، کلریت، پلاژیوکلاز
۴	R-8	کائولینیت، کوارتز، گوتیت، ایلیت، آلبیت، پلاژیوکلاز، مونت‌موریلونیت



شکل ۶: نمودارهای دو متغیره Al_2O_3 در برابر K_2O (الف)؛ TiO_2 (ب)؛ و Na_2O (پ) در شیل‌های مورد مطالعه. مقادیر r در بازه ۰/۹۶-۰/۹۸ بین این اکسیدها نشان می‌دهد که تمرکز آن‌ها در شیل‌های داش‌آغل در ارتباط با فازهای تخریبی است.

انجام شده نشان داده است که مقادیر کمتر از ۱ برای ICV با حضور کانی‌هایی نظیر کائولینیت، ایلیت، و مسکویت در شیل‌ها سازگار بوده و مقادیر بالاتر از ۱ برای این شاخص مبین حضور کانی‌های سنگ‌سازی نظیر پلاژیوکلاز، آمفیبول، و پیروکسن است. با توجه به موارد یاد شده، به نظر می‌رسد که رس‌ها به عنوان فازهای کانیاپی غالب ترکیب شیمیایی اغلب نمونه‌های شیلی مورد مطالعه را کنترل نموده‌اند.

مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که تیتانیوم به طور معمول در کانی‌های فیلسیلیکاتی تمرکز می‌یابد (Condie et al., 1992). این عنصر در مقایسه با سایر عناصر اصلی طی فرآیندهای رسوبی کمترین تحرک را دارا بوده و به طور معمول در سنگ‌های منشأ رسوبات حاضر است (McLennan et al., 1993). مقدار TiO_2 شیل‌های مورد مطالعه در داش‌آغل در مقایسه با متوسط شیل پس از آرکنن استرالیا (PAAS)^۲ (۰/۹۹ درصد وزنی) (Taylor & McLennan, 1985) پایین بوده و در بازه‌ای از ۰/۳۸ تا ۰/۹۹ درصد وزنی (به طور متوسط ۰/۵۸ درصد وزنی) تغییر می‌کند. مقدار پایین TiO_2 در شیل‌های مورد بررسی در مقایسه با PAAS می‌تواند دلیلی قاطع بر وجود سنگ‌های آذرین فلسیک در ناحیه منشأ باشد (Nagarajan et al., 2007).

افزون بر این، شیل‌ها حاوی P_2O_5 در بازه‌ای از ۰/۰۳ تا ۰/۰۹ درصد وزنی (با مقدار متوسط ۰/۰۶ درصد وزنی) (جدول ۲) می‌باشند که کمتر از مقدار مشابه در PAAS با ۰/۱۶ درصد وزنی (Taylor & McLennan, 1985) است (شکل ۷). تهی‌شدگی P_2O_5 می‌تواند مبین حضور ناچیز فازهای کانیاپی فرعی نظیر آپاتیت و مونازیت در شیل‌های مورد مطالعه باشد.

این همبستگی‌ها نشان می‌دهد که حضور اکسیدهای یاد شده در شیل‌های داش‌آغل در ارتباط با فازهای تخریبی می‌باشد. نسبت K_2O/Al_2O_3 در رسوبات و سنگ‌های رسوبی می‌تواند به عنوان شاخص قابل قبول در تعیین ترکیب اولیه رسوبات قدیمی مورد استفاده قرار بگیرد. نسبت یاد شده در کانی‌های رسی و فلدسپار به ترتیب کمتر از ۰/۳ و بازه‌ای از ۰/۳ تا ۰/۹ می‌باشد (Cox et al., 1995). مقادیر این نسبت در شیل‌های مورد مطالعه بازه‌ای از ۰/۰۸ تا ۰/۱۲ (به طور متوسط ۰/۱۰) (جدول ۳) را نشان می‌دهند. این بازه پیشنهاد می‌کند رس‌ها کانی‌های غالب حاضر در شیل‌های داش‌آغل هستند.

الگوی توزیع عناصر اصلی به هنجار شده به PAAS (Taylor & McLennan, 1985) مبین تهی‌شدگی Na_2O ، MgO ، TiO_2 ، و P_2O_5 و غنی‌شدگی MnO است. سایر اکسیدها در تعدادی از نمونه‌ها با غنی‌شدگی و در تعدادی دیگر با تهی‌شدگی همراه شده‌اند (شکل ۷). تهی‌شدگی Na_2O در شیل‌ها نسبت به PAAS می‌تواند دلیلی بر حضور کانی‌های آلینت و پلاژیوکلاز تخریبی در مقادیر ناچیز در شیل‌ها باشد. بررسی مقادیر شاخص ترکیبی (ICV) در نوشته Cox et al. (1995) در نمونه‌های مورد مطالعه نشان می‌دهد که ترکیب شیمیایی عناصر اصلی در اغلب شیل‌ها توسط کانی‌های رسی کنترل می‌شود تا فازهای سیلیکاتی غیر رسی. در این بررسی، برای تعیین مقدار شاخص تغییرات ترکیبی (ICV) نمونه‌ها از رابطه زیر استفاده گردید:

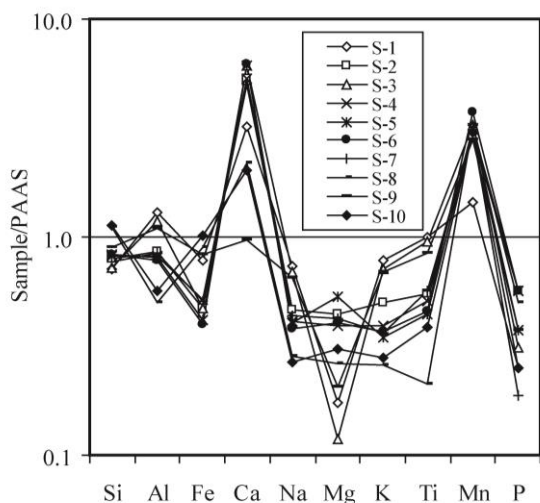
$$ICV = (Fe_2O_3 + K_2O + Na_2O + CaO + MgO + MnO) / (Al_2O_3) \text{ (Cox et al, 1995)}$$

محاسبات انجام شده نشان می‌دهد که به استثنای دو نمونه، مقدار این شاخص در شیل‌ها در بازه‌ای از ۰/۵۵ تا ۰/۹۴ متغیر است. با این حال متوسط این شاخص در کلیه نمونه‌های مورد بررسی در حدود ۰/۸۷ است. بررسی‌های

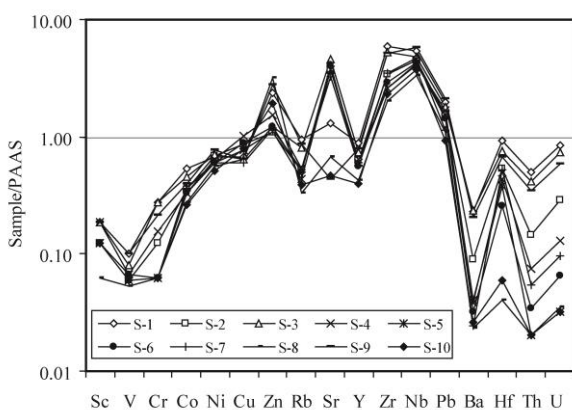
جدول ۲: نتایج آنالیزهای شیمیایی ICP-ES و ICP-MS شیل‌های مورد مطالعه از سازند شمشک در محدوده معدنی داش‌آغل.

Sample No	Detection limit	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6	R-7	R-8	R-9	R-10
SiO ₂	۰/۰۱	۴۴/۸۲	۴۹/۳۲	۴۵/۲۹	۵۰/۹۲	۵۱/۸۹	۵۱/۸۸	۴۸/۳۵	۶۹/۶۵	۵۶/۴۷	۷۰/۰۷
Al ₂ O ₃	۰/۰۱	۲۴/۵۳	۱۶/۰۲	۲۲/۱۶	۱۵/۲۹	۱۵/۲۶	۱۴/۷۹	۱۵/۷۸	۹/۳۷	۲۰/۵۵	۱۰/۶۲
Fe ₂ O ₃	۰/۰۴	۵/۵۹	۳/۴۱	۳/۳۹	۳/۶۹	۲/۹۸	۲/۸۴	۳/۶۶	۶/۴۲	۵/۹۸	۷/۳۲
CaO	۰/۰۱	۴/۱۷	۶/۸۹	۷/۸۹	۶/۸۴	۷/۹۲	۷/۹۶	۶/۵۰	۲/۸۱	۱/۲۵	۲/۶۱
Na ₂ O	۰/۰۱	۰/۸۷	۰/۵۵	۰/۸۲	۰/۴۹	۰/۴۸	۰/۴۵	۰/۵۲	۰/۳۴	۰/۷۸	۰/۳۲
MgO	۰/۰۱	۰/۳۸	۰/۹۷	۰/۲۶	۰/۸۶	۱/۱۷	۰/۸۹	۰/۹۲	۰/۵۸	۰/۴۵	۰/۶۷
K ₂ O	۰/۰۱	۲/۸۹	۱/۸۵	۲/۶۴	۱/۴۵	۱/۲۷	۱/۳۶	۱/۳۴	۰/۹۶	۲/۵۵	۱/۰۳
TiO ₂	۰/۰۱	۰/۹۹	۰/۵۴	۰/۹۴	۰/۵۰	۰/۴۴	۰/۴۵	۰/۵۶	۰/۲۱	۰/۸۳	۰/۳۸
MnO	۰/۰۱	۰/۱۶	۰/۳۲	۰/۳۶	۰/۳۵	۰/۳۴	۰/۴۱	۰/۳۳	۰/۳۶	۰/۳۱	۰/۳۳
Cr ₂ O ₃	۰/۰۰۲	۰/۰۰۹	۰/۰۰۴	۰/۰۰۹	۰/۰۰۵	۰/۰۰۲	۰/۰۰۲	۰/۰۰۲	۰/۰۰۲	۰/۰۰۷	۰/۰۰۲
P ₂ O ₅	۰/۰۱	۰/۰۴	۰/۰۹	۰/۰۵	۰/۰۹	۰/۰۶	۰/۰۹	۰/۰۳	۰/۰۸	۰/۰۶	۰/۰۴
L.O.I	-	۱۵/۱	۱۹/۹	۱۵/۹	۱۹/۵	۱۸/۱	۱۸/۵	۲۱/۱	۹/۲	۱۰/۵	۶/۵
Sum	-	۹۹/۵۴۹	۹۹/۸۶۴	۹۹/۷۰۹	۹۹/۹۸۵	۹۹/۹۰۲	۹۹/۶۲۲	۹۹/۹۸۲	۹۹/۹۸۲	۹۹/۷۳۷	۹۹/۸۸۲
U	۰/۱	۲/۶	۰/۹	۲/۳	۰/۴	۰/۱	۰/۲	۰/۳	۰/۱۱	۱/۸	۰/۱
Th	۰/۲	۷/۳	۲/۱	۶/۱	۱/۱	۰/۳	۰/۵	۰/۸	۰/۳	۵/۱	۰/۳
Ba	۱	۱۵۰	۵۹	۱۵۳	۲۵	۲۶	۲۱	۱۶	۱۵	۱۳۲	۱۷
Hf	۰/۱	۴/۶	۲/۷	۳/۸	۲/۲	۱/۹	۱/۳	۲/۶	۰/۲	۳/۴	۰/۳
Nb	۰/۱	۱۰/۲	۸/۶	۹/۱	۷/۸	۷/۹	۸/۲	۸/۹	۶/۳	۱۰/۹	۷/۱
Rb	۰/۱	۱۵۱/۲	۸۱/۲	۱۲۹/۳	۸۶/۲	۷۰/۱	۷۹/۲	۸۴/۵	۵۳/۲	۱۳۹/۲	۶۲/۱
V	۸	۱۵	۹	۱۲	۱۰	۹	۱۰	۹	۸	۱۵	۹
Sr	۰/۵	۲۶/۱۲	۷۴۴/۱	۹۱۶/۲	۷۵۵/۳	۷۴۲/۸	۸۱۶/۵	۶۴۷/۳	۱۳۳/۲	۸۷/۱	۹۳/۲
Sc	۱	۳	۲	۳	۳	۲	۲	۲	۱	۳	۲
Co	۰/۲	۱۲/۲	۸/۲	۱۰/۵	۷/۶	۸/۵	۷/۶	۸/۳	۶/۳	۹/۲	۶/۱
Zn	۱	۱۹۹	۹۲	۱۰۳	۱۲۹	۹۴	۱۰۳	۹۸	۲۷۰	۲۳۵	۱۶۵
Y	۰/۱	۲۳/۸	۱۶/۹	۲۰/۱	۱۷/۴	۱۶/۳	۱۵/۲	۱۵/۵	۱۱/۶	۲۱/۳	۱۰/۷
Cu	۰/۱	۳۳/۳	۴۲/۹	۳۱/۹	۵۰/۹	۳۸/۹	۴۴/۲	۳۰/۲	۳۲/۱	۳۱/۹	۳۹/۶
Zr	۰/۱	۱۲۴۵/۳	۷۲۱/۶	۱۰۹۷/۶	۵۳۹/۶	۵۴۹/۳	۶۰۹/۶	۷۲۹/۶	۴۲۲/۳	۱۰۸۱/۶	۴۸۰/۸
Pb	۰/۱	۳۹/۳	۳۰/۹	۳۶/۲	۳۳/۴	۳۰/۸	۲۸/۳	۲۲/۶	۲۱/۶	۴۲/۴	۱۸/۷
Ni	۲۰	۳۷	۳۸	۳۹	۳۵	۳۳	۳۳	۳۳	۳۱	۴۲	۲۸
La	۰/۱	۳۵/۳	۲۵/۲	۲۸/۵	۲۴/۸	۳۰/۲	۱۵/۱	۲۶/۹	۱۳/۴	۲۰/۱	۲۸/۵
Ce	۰/۱	۶۲/۹	۴۱/۶	۴۸/۷	۴۰/۲	۴۳/۱	۲۱/۶	۴۵/۲	۱۷/۶	۳۱/۴	۴۹/۱
Pr	۰/۰۲	۸/۰۷	۵/۸۱	۶/۵۱	۵/۷۴	۶/۹۴	۳/۴۷	۶/۱۶	۳/۰۸	۴/۶۲	۶/۵۵
Nd	۰/۳	۳۰/۶	۲۱/۳۶	۲۴/۴۱	۲۲/۱۲	۲۵/۹۸	۱۲/۹۹	۲۲/۸۹	۱۱/۴۴	۱۷/۱۶	۲۴/۴۳
Sm	۰/۰۵	۶/۲۵	۴/۵۱	۵/۰۴	۴/۴۷	۵/۳۸	۲/۶۹	۴/۷۸	۲/۳۹	۳/۵۸	۵/۰۸
Eu	۰/۰۲	۰/۹۹	۰/۸۱	۰/۹۴	۰/۸۱	۰/۸۲	۰/۵۱	۰/۷۱	۰/۳۶	۰/۴۸	۰/۶۱
Gd	۰/۰۵	۵/۴۸	۳/۹۹	۴/۵۱	۴/۳۵	۴/۷۴	۲/۳۷	۴/۲۵	۲/۱۳	۳/۱۹	۴/۴۹
Tb	۰/۰۱	۰/۹۲	۰/۵۹	۰/۷۴	۰/۷۵	۰/۶۴	۰/۳۸	۰/۷۱	۰/۳۵	۰/۵۲	۰/۶۹
Dy	۰/۰۵	۴/۸۲	۳/۵۹	۳/۷۱	۳/۸۲	۴/۲۱	۲/۱۰	۳/۶۵	۱/۸۳	۲/۷۴	۳/۹۳
Ho	۰/۰۲	۰/۹۹	۰/۷۴	۰/۷۳	۰/۷۶	۰/۸۷	۰/۴۳	۰/۷۴	۰/۳۷	۰/۵۵	۰/۸۰
Er	۰/۰۳	۲/۷۱	۲/۰۱	۲/۱۲	۲/۱۱	۲/۳۶	۱/۱۸	۲/۰۷	۱/۰۳	۱/۵۵	۲/۳۱
Tm	۰/۰۱	۰/۴۲	۰/۲۹	۰/۲۹	۰/۲۸	۰/۳۶	۰/۱۸	۰/۲۹	۰/۱۵	۰/۲۲	۰/۳۲
Yb	۰/۰۵	۲/۶۶	۱/۹۸	۲/۱۵	۲/۰۴	۲/۳۲	۱/۱۶	۲/۰۷	۱/۰۳	۱/۵۵	۲/۱۹
Lu	۰/۰۱	۰/۴۱	۰/۳۲	۰/۳۲	۰/۳۳	۰/۳۷	۰/۱۸	۰/۳۲	۰/۱۶	۰/۲۴	۰/۳۴

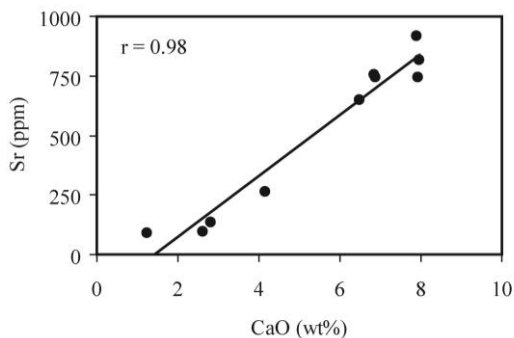
کنترل شده است (Nagarajan *et al.*, Fedo *et al.*, 1996).
(2007, 2012).



شکل ۷: الگوی توزیع عناصر اصلی (به فرم اکسید) به هنجار شده به PAAS (Taylor & McLennan, 1985) در شیل‌های مورد مطالعه.



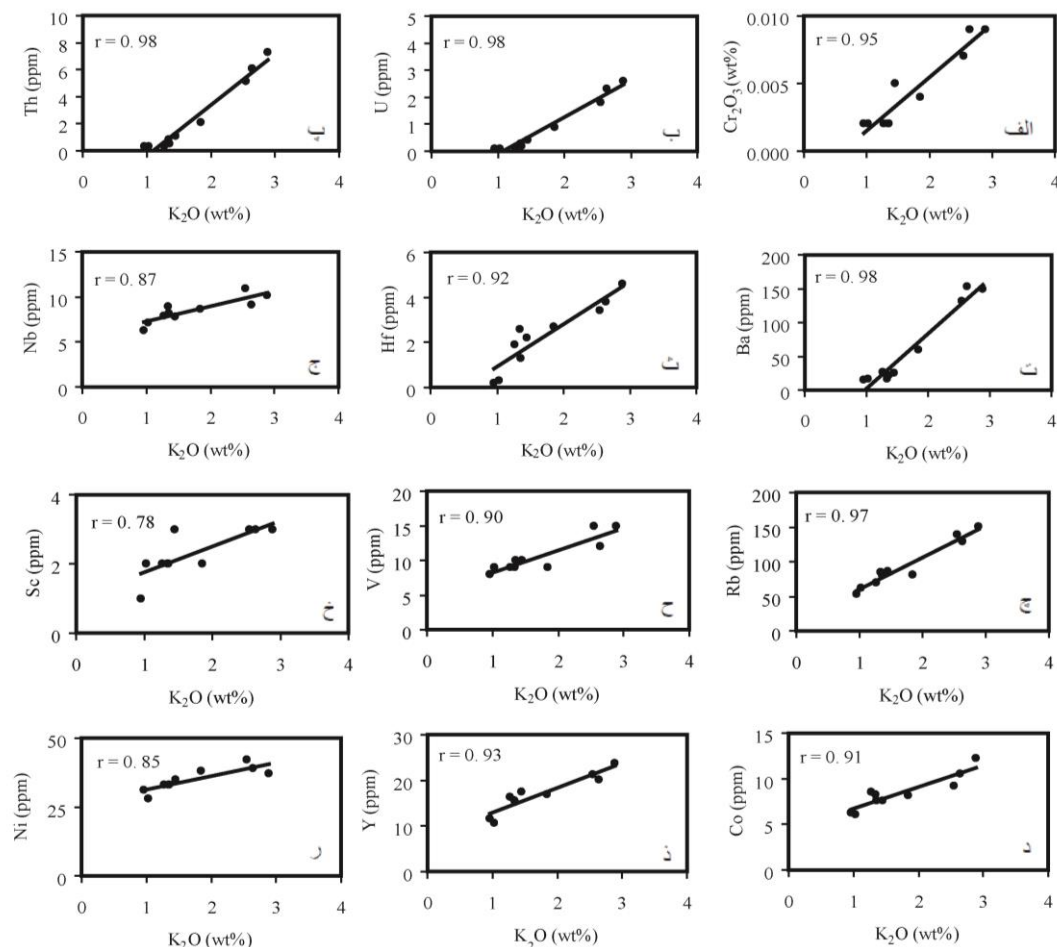
شکل ۸: الگوی توزیع عناصر جزئی به هنجار شده به PAAS (Taylor & McLennan, 1985) در شیل‌های مورد مطالعه.



شکل ۹: نمودار دو متغیره CaO در برابر Sr در شیل‌های مورد مطالعه. همبستگی (r) مثبت و قوی (0.98) بین این دو جزء نقش کلیدی کانی کلسیت در تمرکز Sr در نمونه‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد.

همبستگی منفی و متوسط بین SiO_2 با K_2O ($r = -0.61$) کاهش مقدار فازهای کانیایی پتاسیم‌دار نظیر ایلیت با افزایش میزان کوارتز را در شیل‌ها نشان می‌دهد. همچنین، همبستگی‌های منفی بین SiO_2 با Al_2O_3 ($r = -0.78$)، CaO ($r = -0.68$)، TiO_2 ($r = -0.69$) و Na_2O ($r = -0.65$) دلالت بر رقیق‌شدگی شیل‌های مورد مطالعه توسط کانی کوارتز دارد (Deru *et al.*, Kampunzu *et al.*, 2005; Nagarajan *et al.*, 2007).

زمین‌شیمی عناصر جزئی: نمودار به هنجار شده مقادیر عناصر جزئی نسبت به مقادیر مشابه در PAAS در نوشته Taylor & McLennan (1985) سیماهای جالب دیگری از ویژگی‌های زمین‌شیمیایی شیل‌های داش‌آغل را به نمایش می‌گذارد (شکل ۸). این نمودار نشان می‌دهد که عناصری نظیر Sc, V, Cr, Ni, Cu, Rb, Y, Ba, Hf, Th, U و نسبت به PAAS تهی شده و عناصری چون Zr, Zn, Nb و Pb با غنی‌شدگی همراه شده‌اند. این در حالی است که Sr در برخی از نمونه‌ها متحمل غنی‌شدگی و در برخی دیگر متحمل تهی‌شدگی شده است. با توجه به نتایج آنالیزهای شیمیایی (جدول ۲)، مقدار Sr در شیل‌ها بالا و دارای بازه تغییرات بسیار شدیدی از $87/1$ تا $916/2$ ppm است. همبستگی مثبت قوی بین Sr با CaO ($r = 0.98$) (شکل ۹) نشان می‌دهد که توزیع Sr در شیل‌ها به کانی کلسیت وابسته است. همچنین، همبستگی‌های مثبت قوی بین K_2O با Cr ($r = 0.95$) (شکل ۱۰ الف)، U ($r = 0.98$) (شکل ۱۰ ب)، Th ($r = 0.98$) (شکل ۱۰ پ)، Hf ($r = 0.92$) (شکل ۱۰ ث)، Nb ($r = 0.87$) (شکل ۱۰ ج)، V ($r = 0.90$) (شکل ۱۰ ح)، Rb ($r = 0.97$) (شکل ۱۰ چ)، Co ($r = 0.91$) (شکل ۱۰ د)، Y ($r = 0.93$) (شکل ۱۰ ذ)، و Ni ($r = 0.85$) (شکل ۱۰ ا) پیشنهاد می‌کنند که توزیع عناصر جزئی یاد شده در شیل‌ها توسط کانی ایلیت



شکل ۱۰: نمودار دو متغیره K₂O در برابر Cr (الف)، U (ب)، Th (پ)، Ba (ت)، Hf (ث)، Nb (ج)، V (ح)، Sc (خ)، Co (د)، Y (ذ)، و Ni (ر) در شیل‌های مورد مطالعه. مقادیر r بین ۰/۷۸-۰/۹۸ بین K₂O با عناصر جزئی یاد شده دلالت بر نقش مؤثر کانی ایلیت در تمرکز این عناصر جزئی دارد.

زمین شیمی عناصر نادر خاکی

الگوی توزیع REEs به هنجار شده به PAAS (Taylor & McLennan, 1985) غنی شدگی شدید Sm و تهی شدگی ضعیف تا خیلی شدید اغلب لانتانیدها را در نمونه‌های مورد مطالعه نشان می‌دهند (شکل ۱۱). این در حالی است که الگوی توزیع REEs به هنجار شده به کندریت (Taylor & McLennan, 1985) مبین غنی شدگی شدید LREEs نسبت به HREEs و رخداد بی‌هنجاری منفی Eu در شیل‌ها هستند (شکل ۱۲). محاسبه مقادیر کمی بی‌هنجاری Eu و Ce با استفاده از روابط

$$Eu/Eu^* = Eu_N / [(Sm_N \times Gd_N)]^{1/2}$$

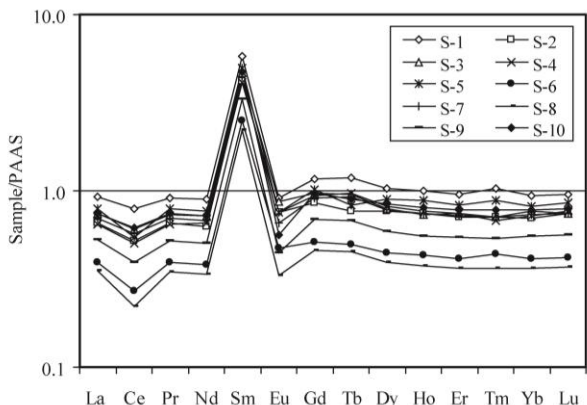
$$Ce/Ce^* = 2Ce_N / (La_N + Pr_N)$$

به ترتیب مقادیر ۰/۶۱-۰/۹۰ (به طور متوسط ۰/۷۵) و ۰/۴۴-۰/۹۲ (به طور متوسط ۰/۷۶) در شیل‌های مورد مطالعه را نمایان می‌سازد. جایی که N به هنجار شده عناصر La, Ce, Pr, Eu, Sm و Gd به مقادیر مشابه در کندریت را نشان می‌دهد (Taylor & McLennan, 1985).

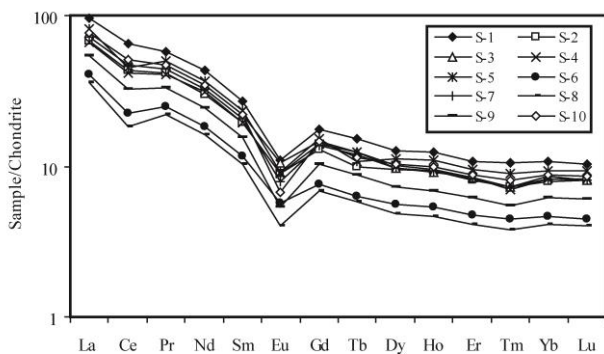
برخاستگاه

زمین شیمی سنگ کل ابزار مناسبی برای تعیین ویژگی‌های برخاستگاه رسوبات و سنگ‌های رسوبی محسوب می‌شود (Taylor & McLennan, 1985؛ Armstrong-Artlin *et al.*, 2004؛ Moosavirad *et al.*, 2011؛ Khanebad *et al.*, 2012). نسبت Al₂O₃/TiO₂ اولین شاخص

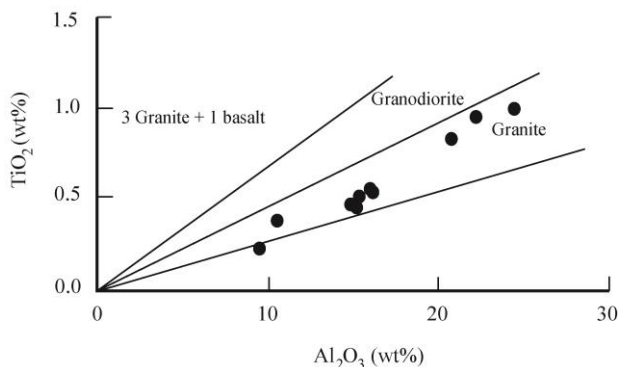
La/Sc, Th/Cr, Th/Sc, و Cr/Th در سنگ‌های آذرین فلسیک و مافیک با هم تفاوت قابل ملاحظه‌ای داشته و از این رو، می‌تواند در تعیین ترکیب برخاستگاه سنگ‌های رسوبی مورد استفاده قرار گیرند (Wronkiewicz & Condie, 1990).



شکل ۱۱: الگوی توزیع عناصر نادر خاکی به هنجار شده به PAAS (Taylor & McLennan, 1985) در شیل‌های مورد مطالعه.



شکل ۱۲: الگوی توزیع عناصر نادر خاکی به هنجار شده به کندریت (Taylor & McLennan, 1985) در شیل‌های مورد مطالعه.



شکل ۱۳: نمودار دو متغیره $Al_2O_3-TiO_2$ (McLennan *et al.*, 1980; Schieber, 1992) که بر اساس آن، شیل‌های داش‌آغل دارای سنگ منشأ گرانیتی هستند.

زمین‌شیمیایی بوده است که در این پژوهش برای تعیین ترکیب سنگ منشأ شیل‌های مورد مطالعه استفاده گردید. بررسی‌های انجام شده نشان داده است که مقادیر Al_2O_3/TiO_2 در سنگ‌های مافیک از ۳ تا ۸، در سنگ‌های آذرین حد واسط از ۸ تا ۲۱، و در سنگ‌های آذرین فلسیک از ۲۱ تا ۷۰ متغیر است (Hayashi *et al.*, 1997). در شیل‌های مورد مطالعه در محدوده معدنی داش‌آغل، مقادیر نسبت Al_2O_3/TiO_2 در بازه‌ای از ۲۳/۵۷ تا ۴۴/۶۲ درصد وزنی (۳۰/۲۹ درصد وزنی) متغیر است. این بازه تغییرات نشان می‌دهند که سنگ‌های آذرین فلسیک برخاستگاه شیل‌های داش‌آغل می‌باشند. افزون بر این، ترسیم نمودارهای دو متغیره $Al_2O_3-TiO_2$ (McLennan *et al.*, 1980; Schieber, 1992) (شکل ۱۳) دلالت بر منشأ گرانیتی شیل‌ها دارد. این تفسیر با ترسیم داده‌ها در نمودار دو متغیره TiO_2-Ni (Floyd *et al.*, 1989) (شکل ۱۴) و TiO_2-Zr (Hayashi *et al.*, 1997) (شکل ۱۵) پشتیبانی می‌شود، جایی که نشان می‌دهد شیل‌های سازند شمشک در محدوده معدنی داش‌آغل از سنگ‌های آذرین فلسیک مشتق شده‌اند.

بررسی فراوانی Ni و Cr در رسوبات سیلیسی آواری یک شاخص زمین‌شیمیایی مناسب در تعیین برخاستگاه محسوب می‌شود. تمرکز این دو عنصر در شیل‌های مورد مطالعه پایین بوده و به ترتیب دارای بازه تغییرات ۲۸-۴۲ ppm و ۰/۰۰۹-۰/۰۰۲ درصد وزنی (به صورت اکسید) می‌باشد (جدول ۲). بر اساس مطالعات Wrafter & Graham (1989) تمرکز پایین Cr مبین برخاستگاه فلسیک یک رسوب است. مقادیر بالای Ni و Cr به طور معمول در رسوبات نشأت گرفته از سنگ‌های آذرین اولترامافیک یافت می‌شود (Armsstrong-Altrin *et al.*, 2004). با این تفاسیر، به نظر می‌رسد که منشأ سنگ‌های آذرین فلسیک شیل‌های داش‌آغل بسیار محتمل باشد. نسبت‌هایی نظیر

نیمه اکسیدان و احیایی می‌باشد. مقادیر نسبت Cu/Zn نیز می‌تواند به عنوان شاخص زمین‌شیمیایی مهم برای تعیین شرایط اکسیداسیون قدیمه مورد استفاده قرار گیرد. بر اساس Hallberg (1976)، مقادیر بالای نسبت Cu/Zn نشان دهنده شرایط احیایی و مقادیر پایین نسبت یاد شده مبین محیط اکسیدان نهشت می‌باشد. نسبت Ni/Co در نمونه‌های شیلی مورد مطالعه در بازه‌ای از ۴/۹۲-۳/۰۴ (به طور متوسط ۴/۲۳) متغیر است (جدول ۳). بازه تغییرات نسبت Cu/Zn در نمونه‌های شیلی از ۰/۱۲ تا ۰/۴۷ (به طور متوسط ۰/۳۰) می‌باشد (جدول ۳). مقادیر پایین هر دو نسبت یاد شده نشان می‌دهند نهشت شیل‌های مورد مطالعه تحت شرایط اکسیدی صورت گرفته است.

نسبت V/Cr به عنوان یک نشانگر شرایط اکسیداسیون قدیمه در مطالعات زیادی مورد استفاده قرار گرفته است (Dill, 1986; Dill et al., 1988). Cr به طور عمده در بخش تخریبی رسوبات تمرکز پیدا می‌کند و می‌تواند جانشین Al در ساختار رس‌ها شود (Bjorlykke, 1974). وانادیوم نیز ممکن است به وسیله مواد ارگانیکی جذب شده و در رسوبات نهشته شده در محیط‌های احیایی یافت می‌شود (Shaw et al., 1990). مقادیر بیشتر از ۲ برای این نسبت مبین شرایط احیایی محیط نهشت و مقادیر کمتر از ۲ مبین شرایط اکسیدان محیط رسوبی می‌باشد (Jones & Manning, 1994). در مطالعه حاضر، نسبت‌های V/Cr در نمونه‌های شیلی از ۰/۳۹ تا ۱/۴۷ متغیر است (جدول ۳). این نسبت‌ها آشکار می‌کنند که شیل‌های مورد مطالعه در محیط اکسیدان نهشته شده‌اند. ترسیم نمونه‌های مورد مطالعه در نمودار دو متغیره V/Cr-Ni/Co در نوشته Rimmer (2004) نیز تأییدی بر این ادعاست (شکل ۱۶).

نسبت‌های یاد شده در شیل‌های مورد مطالعه با رسوبات مشتق شده از سنگ‌های آذرین فلسیک و مافیک، پوسته قاره‌ای بالایی (UCC)^۲، و مقدار PAAS مقایسه شده‌اند (جدول ۴). این مقایسه نشان می‌دهد که این نسبت‌ها بیشترین هم‌خوانی را به نسبت‌های مشابه در سنگ‌های آذرین فلسیک دارا هستند.

الگوی REE و بی‌هنجاری Eu در سنگ‌های رسوبی اطلاعات مهمی از ویژگی‌های سنگ منشأ را فراهم می‌کند (Taylor & McLennan, 1985). نسبت‌های بالای LREE/HREE و بی‌هنجاری منفی Eu به طور معمول در سنگ‌های آذرین فلسیک و نسبت‌های پایین LREE/HREE و بی‌هنجاری Eu کوچک (یا بدون بی‌هنجاری) در سنگ‌های آذرین مافیک یافت می‌شوند (Cullers, 1994). شیل‌های مورد مطالعه درجه تفریق قوی LREEs از HREEs و رخداد بی‌هنجاری منفی Eu را نشان می‌دهند (شکل ۱۲). این الگوها با برخاستگاه فلسیک شیل‌ها هم‌خوانی دارد. افزون بر موارد یاد شده، محاسبه کمی مقادیر بی‌هنجاری Eu در شیل‌ها بازه‌ای از ۰/۵۳-۰/۹۰ دارد. این بازه تغییرات بیشترین تطابق را با رسوبات مشتق شده از سنگ‌های آذرین فلسیک (۰/۴۰-۰/۹۴) (Cullers et al., 1988; Cullers, 1994, 2000)؛ (Cullers & Podkovyrow, 2000) (جدول ۴) نشان می‌دهد.

شرایط اکسیداسیون قدیمه

شرایط اکسیداسیون قدیمه در حین نهشت شیل‌ها می‌تواند به وسیله شیمی سنگ کل مورد ارزیابی قرار بگیرد. مطالعات Jones & Manning (1994) نشان می‌دهد که مقادیر Ni/Co کمتر و بیشتر از ۵ به ترتیب مبین نهشت تحت شرایط اکسیدی و ترسیب تحت شرایط محیطی

جدول ۳: نسبت‌های عنصری در شیل‌های منطقه داش‌آغل

	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6	R-7	R-8	R-9	R-10	Average
REEs	۱۶۲/۵۲	۱۱۲/۸۰	۱۲۸/۶۷	۱۱۲/۵۸	۱۲۸/۲۹	۶۴/۳۴	۱۲۰/۷۴	۵۵/۳۲	۸۷/۹۰	۱۲۹/۲۴	۱۱۰/۲۴
Al ₂ O ₃ /TiO ₂	۲۴/۷۸	۲۹/۶۷	۲۳/۵۷	۳۰/۸۹	۳۵/۰۸	۳۲/۸۷	۲۸/۴۳	۴۴/۶۲	۲۴/۷۶	۲۸/۳۲	۳۰/۲۹
Eu/Eu*	۰/۸۱	۰/۹۰	۰/۸۷	۰/۸۶	۰/۷۷	۰/۵۳	۰/۷۵	۰/۷۶	۰/۶۲	۰/۶۱	۰/۷۵
Ce/Ce*	۰/۸۶	۰/۷۹	۰/۸۳	۰/۷۸	۰/۶۶	۰/۶۹	۰/۸۲	۰/۴۴	۰/۷۶	۰/۹۲	۰/۷۶
ICV	۰/۵۷	۰/۸۷	۰/۶۹	۰/۸۹	۰/۹۳	۰/۹۴	۰/۸۴	۱/۲۲	۰/۵۵	۱/۱۶	۰/۸۷
Mn*	۰/۴۱	۰/۹۱	۰/۹۷	۰/۹۳	۱/۰۰	۱/۱۱	۰/۹۰	۰/۶۹	۰/۶۶	۰/۶۰	۰/۸۲
Authigenic U	۰/۱۷	۰/۲۰	۰/۲۸	۰/۰۵	۰/۰۰	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۰۳	۰/۱۰	۰/۰۰	۰/۰۹
K ₂ O/Al ₂ O ₃	۰/۱۲	۰/۱۲	۰/۱۲	۰/۰۹	۰/۰۸	۰/۰۹	۰/۰۸	۰/۱۰	۰/۱۲	۰/۱۰	۰/۱۰
Th/Sc	۲/۴۳	۱/۰۵	۲/۰۲	۰/۳۵	۰/۱۵	۰/۲۳	۰/۳۸	۰/۲۵	۱/۷۰	۰/۱۵	۰/۸۷
Th/Co	۰/۶۰	۰/۲۶	۰/۵۸	۰/۱۴	۰/۰۴	۰/۰۶	۰/۰۹	۰/۰۴	۰/۵۵	۰/۰۵	۰/۲۴
Th/Cr	۰/۲۴	۰/۱۵	۰/۲۰	۰/۰۶	۰/۰۴	۰/۰۷	۰/۱۱	۰/۰۴	۰/۳۱	۰/۰۴	۰/۱۲
Cr/Th	۴/۱۹	۶/۴۸	۵/۰۶	۱۶/۱۹	۲۲/۶۷	۱۵/۱۱	۹/۰۷	۲۷/۲۰	۴/۶۷	۲۲/۶۷	۱۳/۳۳
La/Sc	۱۱/۷۷	۱۲/۶۰	۹/۵۰	۸/۲۷	۱۵/۱۰	۷/۵۵	۱۳/۴۵	۱۳/۴۰	۶/۷۰	۱۴/۲۵	۱۱/۲۶
U/Th	۰/۳۶	۰/۴۳	۰/۳۸	۰/۳۸	۰/۳۳	۰/۴۴	۰/۴۰	۰/۴۴	۰/۳۵	۰/۳۳	۰/۳۸
V/Cr	۰/۴۸	۰/۶۵	۰/۳۹	۰/۵۶	۱/۳۵	۱/۴۷	۱/۳۲	۱/۱۸	۰/۶۲	۱/۲۵	۰/۹۳
Ni/Co	۳/۰۴	۴/۶۶	۳/۷۱	۴/۶۳	۳/۸۷	۴/۳۷	۳/۹۶	۴/۹۲	۴/۵۵	۴/۵۹	۴/۲۳
Cu/Zn	۰/۱۷	۰/۴۷	۰/۳۱	۰/۳۹	۰/۱۴	۰/۴۳	۰/۳۱	۰/۱۲	۰/۱۴	۰/۲۴	۰/۳۰
CIW'	۹۶/۱۸	۹۶/۶۸	۹۶/۴۳	۹۶/۸۹	۹۶/۹۵	۹۷/۰۴	۹۶/۸۱	۹۶/۵۰	۹۶/۳۴	۹۷/۰۷	۹۶/۶۹

جدول ۴: مقایسه بازه تغییرات نسبت‌های عنصری شیل‌های مورد مطالعه در داش‌آغل با مقادیر مشابه برای رسوبات نشأت گرفته از سنگ‌های آذرین فلسیک و مافیک (Cullers *et al.*, 1988; Cullers, 1994, 2000; Cullers & Podkovyrow, 2000); ترکیب پوسته قاره‌ای بالایی (Taylor & McLennan, 1985) و متوسط شیل پس از آرکئن استرالیا (Taylor & McLennan, 1985).

نسبت عنصری	بازه تغییرات در شیل‌های داش‌آغل	بازه تغییرات رسوبات مشتق شده از		بازه تغییرات در شیل‌های داش‌آغل	متوسط شیل پس از آرکئن استرالیا
		سنگ‌های آذرین فلسیک	سنگ‌های آذرین مافیک		
Th/Sc	۲/۴۳-۰/۱۵	۲۰/۵-۰/۸۴	۰/۲۲-۰/۰۵	۰/۷۹	۰/۹۰
Th/Cr	۰/۲۴-۰/۰۴	۲/۷-۰/۱۳	۰/۰۴۶-۰/۰۱۸	۰/۱۳	۰/۱۳
Cr/Th	۲۷/۲۰-۴/۱۹	۱۵-۴/۰۰	۵۰-۲۵	۷/۷۶	۷/۵۳
La/Sc	۱۵/۱۰-۶/۷۰	۱۶/۳-۲/۵	۰/۸۶-۰/۴۳	۲/۲۱	۲/۴
Eu/Eu*	۰/۹۰-۰/۵۳	۰/۹۴-۰/۴۰	۰/۹۵-۰/۷۱	۰/۶۳	۰/۶۳

شده با محتوای پایین اکسیژن محیط یافت می‌شود (Nath *et al.*, 1997; Somayajulu *et al.*, 1994); شیل‌های سازند شمشک در داش‌آغل دارای مقادیر پایینی از U (۲/۳-۰/۱) ppm هستند (جدول ۲) که مبین شرایط اکسیدان محیط نهشت می‌باشند.

بررسی‌های انجام شده نشان داده است که اورانیوم تحت شرایط اکسیدان به صورت یون یورانیل حاضر بوده و در شرایط احیایی U⁶⁺ به U⁴⁺ تبدیل می‌شود. طی این تغییر و تبدیل، اورانیوم از آب دریا خارج شده و در سطوح اجزای رسوب‌گذاری می‌کند (Barnes & Cochran, 1990); (Nath *et al.*, 1997). مقادیر پایین و بالای U به ترتیب در رسوبات نهشته شده در شرایط اکسیدان و رسوبات ترسیب

نسبت U/Th نیز می تواند به عنوان شاخص زمین شیمیایی مؤثر در تعیین شرایط اکسیداسیون قدیمه محیط نهشت رسوبات مورد استفاده قرار بگیرد (Jones & Manning, 1994). نسبت های U/Th کمتر از ۱/۲۵ پیشنهاد کننده شرایط اکسیدان محیط رسوبی و مقادیر بالای ۱/۲۵ شرایط نیمه اکسیدان و احیایی محیط نهشت را نشان می دهد (Nath et al., 1997). شیل های مورد مطالعه در داش آغل نسبت های پایینی از U/Th (۰/۳۳-۰/۴۴) را نشان می دهند (جدول ۳)، جایی که این بازه تغییرات با محیط نهشت اکسیدی شیل ها سازگار است.

مقدار اورانیوم اتوژنیک نیز می تواند در تشخیص شرایط اکسیداسیون قدیمه رسوبات کمک شایانی کند (Wignall & Myers, 1988). مقدار اورانیوم اتوژنیک از رابطه زیر قابل محاسبه است:

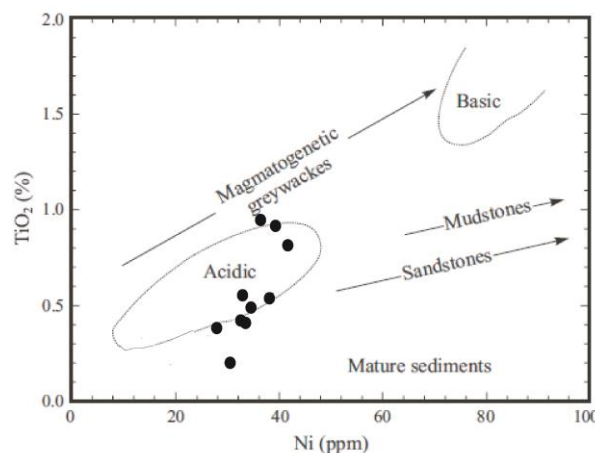
$$(\text{authigenic U}) = (\text{total U}) - \text{Th}/3$$

مقدار بالای ۵ برای این شاخص مبین شرایط نیمه اکسیدان و احیایی بوده و مقدار کمتر از ۵ دلالت بر شرایط نهشت اکسیدان رسوب دارد. در این مطالعه، مقدار اورانیوم اتوژنیک در شیل های مورد مطالعه پایین (۰/۲۸-۰/۱۰) (جدول ۳) بوده که اشاره ضمنی به محیط نهشت اکسیدان شیل ها دارد.

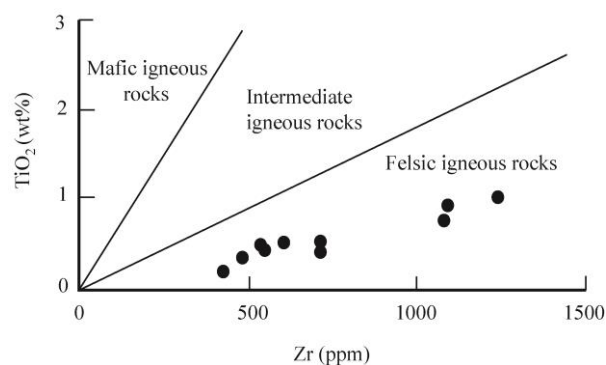
تغییرات در میزان پایداری آهن و منگنز می تواند سبب تفریق و جدایش این دو عنصر از هم از طریق مرز رودوکس شود. آهن تحت شرایط Eh پایین در سولفیدها تثبیت می شود و منگنز در شرایط به شدت اکسیدان بالای مرز رودوکس تثبیت می گردد (Bellanca et al., 1997). پژوهشگرانی نظیر Machhour et al. (1994) و Bellanca et al. (1997) رابطه زیر را برای تشخیص تعیین شرایط

رودوکس محیط نهشت رسوبات پیشنهاد داده اند:

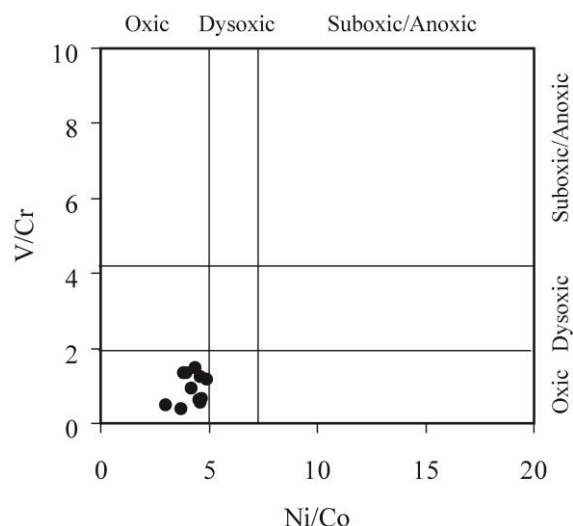
$$\text{Mn}^* = \log [(Mn_{\text{sample}} / Mn_{\text{shale}}) / (Fe_{\text{sample}} / Fe_{\text{shale}})]$$



شکل ۱۴: نمودار دو متغیره Ni-TiO₂ (Floyd et al., 1989) که بر اساس آن، شیل های داش آغل دارای سنگ منشأ آذرین اسیدی هستند.



شکل ۱۵: نمودار دو متغیره Zr-TiO₂ (Hayashi et al., 1997) که بر اساس آن، شیل های داش آغل دارای سنگ منشأ آذرین فلسیک هستند.



شکل ۱۶: موقعیت نمونه های شیلی مورد مطالعه در نمودار دو متغیره V/Cr-Ni/Co (Rimmer, 2004).

هوازدگی متحمل تغییر و تحول شود (Nesbitt & Young, 1982؛ McLennan, 1993). تاریخچه هوازدگی رسوبات و سنگ‌های سیلیسی - آواری می‌تواند از روی نسبت اکسیدهای کم تحرکی نظیر Al_2O_3 نسبت به اکسیدهای متحرکی مانند CaO ، Na_2O ، و K_2O ارزیابی شود (Nesbitt & Young, 1984). شاخص‌هایی که در این زمینه به طور گسترده توسط پژوهشگران مختلف مورد استفاده قرار گرفته‌اند، شامل شاخص شیمیایی دگرسانی (CIA) در نوشته Nesbitt & Young (1982)، شاخص پلاژیوکلاز دگرسانی (PIA) در نوشته Fedo *et al.* (1995) و شاخص شیمیایی هوازدگی (CIW) در نوشته Harnois (1988) می‌باشند که به ترتیب توسط معادلات زیر قابل محاسبه هستند:

$$CIA = \{Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O + K_2O)\} \times 100$$

$$PIA = (Al_2O_3 - K_2O) / [(Al_2O_3 - K_2O) + CaO^* + Na_2O] \times 100$$

$$CIW = \{Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O)\} \times 100$$

در معادلات یاد شده CaO^* میزان اکسید کلسیم موجود در بخش سیلیکاتی را نشان می‌دهد. افزون بر معادلات بالا، برای تعیین درجه هوازدگی منشأ سنگ‌های سیلیسی - آواری حاوی کربنات، تصحیحاتی توسط Cullers (2000) بر روی معادله CIW انجام گردیده است که معادله تصحیح یافته به صورت زیر قابل ارزیابی است:

$$CIW' = \{Al_2O_3 / (Al_2O_3 + Na_2O)\} \times 100$$

در هر چهار معادله یاد شده، مقادیر ۵۰ مربوط به سنگ‌های غیرهوازده است. مقدار این شاخص‌ها با افزایش پیشرفت فرآیندهای هوازدگی از ۵۰ به ۱۰۰ تغییر می‌کند. به منظور تعیین دقیق مقادیر CIA و به تبع آن PIA و CIW در سنگ‌های سیلیسی - آواری می‌بایستی از نمونه‌های با محتوای بالای ۵ درصد وزنی CaO صرف نظر نمود

در این پژوهش، از رابطه یاد شده برای تعیین شرایط اکسیداسیون قدیمه نهشت شیل‌های داش‌آغل بهره گرفته شد. در این رابطه، به جای Fe_{shale} و Mn_{shale} به ترتیب از مقادیر ۶۰۰ و ۴۶۱۵۰ ppm (Wedepohl, 1978) استفاده گردید. محاسبات انجام شده نشان می‌دهد که شیل‌های مورد مطالعه مقادیر Mn^* مثبت مهمی در بازه‌ای از ۰/۴۱ تا ۱/۱۱ (به طور متوسط ۰/۸۲) را دارا هستند (جدول ۳). این مقادیر نیز به نوبه خود تأییدی بر محیط نهشت اکسیدان شیل‌های داش‌آغل می‌باشند.

بی‌هنجاری Ce به طور گسترده‌ای می‌تواند در تعیین تبادلات یونی Ce در شرایط اکسیداسیون مورد استفاده قرار گیرد. این بی‌هنجاری به تغییرات رودوکس بسیار حساس است (Yang *et al.*, 2011؛ Wilde *et al.*, 1996). آب دریا‌های کنونی دارای مقادیر Ce/Ce^* در بازه‌ای از ۰/۴ تا ۰/۷ می‌باشند (Elderfield & Greaves, 1982). با وجود این، مقادیر Ce/Ce^* در شیل‌های تپیک حدود ۱ است (Cullers & Berendsen, 1998؛ Cox *et al.*, 1995). تحت شرایط اکسیدان، Ce به راحتی به Ce^{4+} اکسیده شده (جایی که آن حلالیت کمتری نسبت به Ce^{3+} در شرایط احيایی دارد) و سبب ایجاد بی‌هنجاری مثبت Ce می‌شود (بیشتر از ۰/۱). این در حالی است که محیط احيایی سبب رخداد بی‌هنجاری منفی Ce (کمتر از ۰/۱) می‌شود. در مطالعه حاضر، شیل‌های داش‌آغل دارای بی‌هنجاری Ce در بازه‌ای از ۰/۴۴ تا ۰/۹۲ (به طور متوسط ۰/۷۶) هستند (جدول ۳). از آن جا که مقادیر این بی‌هنجاری‌ها بزرگتر از ۰/۱ است، بنابراین یک محیط اکسیدی را برای نهشت شیل‌های داش‌آغل می‌توان متصور شد.

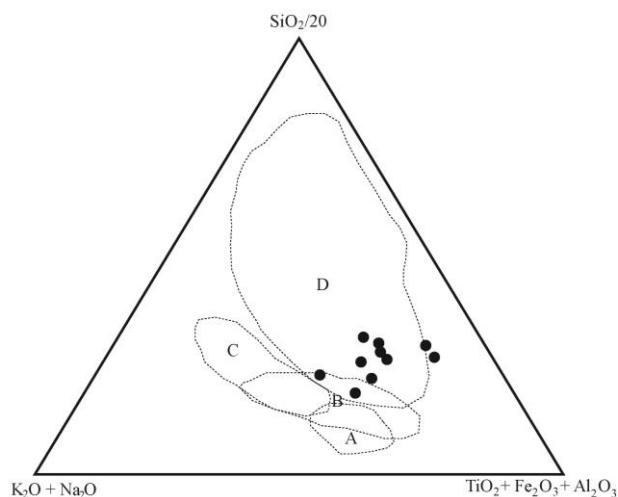
شرایط هوازدگی قدیمه

زمین‌شیمی عناصر اصلی و فرعی رسوبات و سنگ‌های سیلیسی - آواری می‌تواند توسط عملکرد فرآیندهای

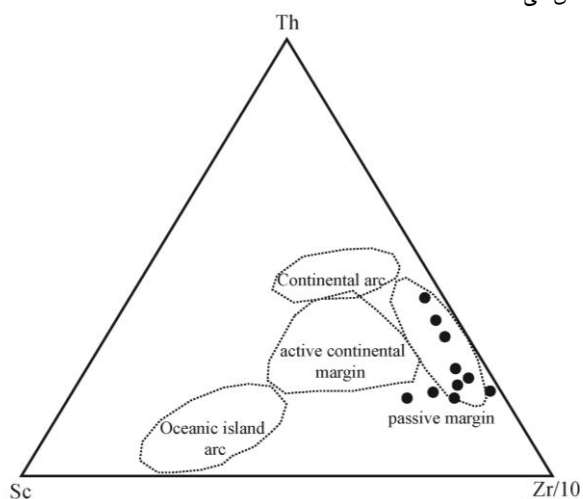
4- chemical index of alteration (CIA)

5- plagioclase index of alteration (PIA)

6- chemical Index of weathering (CIW)



شکل ۱۷: موقعیت تکتونیکی شیل‌های داش آغل در نمودار سه متغیره $\text{SiO}_2/20$, $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ و $\text{TiO}_2+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MgO}$ (Kreongberg, 1994). A, B, C, و D به ترتیب موقعیت تکتونیکی جزایر قوسی اقیانوسی، جزایر قوسی قاره‌ای، حاشیه فعال قاره‌ای و حاشیه غیر فعال قاره‌ای را روی نمودار نشان می‌دهند.



شکل ۱۸: موقعیت تکتونیکی شیل‌های داش آغل در نمودار سه متغیره Th - Sc - $\text{Zr}/10$ (Bhatia & Crook, 1986).

نتیجه گیری

مهم‌ترین نتایج حاصل از بررسی‌های کانی‌شناسی و زمین‌شیمیایی شیل‌های سازند شمشک در محدوده معدنی داش آغل (شرق شهرستان بوکان، استان آذربایجان غربی) بدین شرح است که شیل‌های مورد بررسی از یک ترکیب کانی‌شناسی ساده برخوردار بوده و از کانی‌های کائولینیت، ایلیت، مونت‌موریلونیت، کلریت، کوارتز، کلسیت، آلپیت،

(Garcia *et al.*, 2004) و یا از معادله CIW' در نوشته Cullers (2000) که مستقل از CaO^* است، برای محاسبه میزان شدت هوازدگی مواد منشأ استفاده کرد.

نتایج آنالیزهای شیمیایی نشان می‌دهند که اغلب نمونه‌های شیلی مورد مطالعه مقادیر CaO بالای ۵ درصد وزنی می‌باشند، لذا منطقی به نظر می‌رسد که در این پژوهش برای ارزیابی دقیق درجه هوازدگی مواد منشأ شیل‌ها از معادله CIW' بهره گرفته شود. محاسبات مقادیر شاخص یاد شده بازه تغییراتی از $96/18-97/07$ درصد برای نمونه‌های مورد مطالعه نشان می‌دهد (جدول ۳) که دلالت بر هوازدگی شدید در ناحیه منشأ شیل‌های مورد مطالعه دارد.

جایگاه زمین‌ساختی

در این بررسی از دو نمودار زمین‌شیمیایی مختلف برای تعیین جایگاه تکتونیکی شیل‌های مورد مطالعه از سازند شمشک در منطقه داش آغل استفاده گردید. ترسیم نمونه‌های مورد مطالعه در نمودار سه متغیره $\text{SiO}_2/20$ - $(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})$ - $(\text{TiO}_2+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3)$ در نوشته Kreongberg (1994) نشان می‌دهد که جایگاه تکتونیکی شیل‌های داش آغل محیط حاشیه قاره‌ای غیر فعال می‌باشد (شکل ۱۷). همچنین، استفاده از نمودار سه متغیره Th - Sc - $\text{Zr}/10$ در نوشته Bhatia & Crook (1986) آشکار می‌کند که اغلب نمونه‌های مورد مطالعه در محدوده جایگاه تکتونیکی حاشیه قاره‌ای غیر فعال قرار می‌گیرند (شکل ۱۸). از نظر شرایط جغرافیایی دیرینه، جایگاه تکتونیکی یاد شده برای برخاستگاه شیل‌های سازند ژوراسیک در منطقه داش آغل با حوادث تکتونیکی روی داده طی زمان ژوراسیک در ناحیه آذربایجان هم‌خوانی دارد.

که نهشت شیل‌های داش‌آغل در یک محیط اکسیدان رخ داده است.

بررسی شاخص هوازگی شیمیایی اشارات ضمنی به عملکرد فرآیندهای هوازگی شدید مواد منشأ شیل‌های مورد مطالعه دارد. بر اساس بررسی‌های زمین‌شیمیایی، جایگاه تکتونیکی احتمالی شیل‌های داش‌آغل محیط حاشیه قاره‌ای غیر فعال است.

سپاس‌گزاری

نگارنده از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و تحصیلات تکمیلی دانشگاه ارومیه برخوردار بوده است، که بدین وسیله سپاس و قدردانی می‌شود. همچنین از نظرها و پیشنهادهای سازنده داوران محترم مجله سپاس‌گزاری می‌شود.

پلاژیوکلاز، و گوتیت در مقادیر سنگ‌ساز (بالای ۴ درصد) تشکیل شده‌اند. تلفیق نتایج حاصل از ضرایب همبستگی بین عناصر و بررسی نمودارهای عنکبوتی مبین نقش مؤثر کانی‌های رسی نظیر ایلیت در تمرکز اغلب عناصر جزئی می‌باشند. افزون بر این، در شیل‌ها مقدار کانی‌هایی نظیر آپاتیت، مونازیت، و پلاژیوکلازهای تخریبی نسبت به PAAS کمتر است.

شاخص‌های زمین‌شیمیایی مانند مقادیر TiO_2 ، Cr ، Ni ، Th/Sc ، Th/Cr ، La/Sc ، Al_2O_3/TiO_2 ، Cr/Th ، درجه تفریق قوی از LREEs، HREEs، Eu/Eu^* همراه با نمودارهای دو متغیره مانند TiO_2-Ni ، $Al_2O_3-TiO_2$ و TiO_2-Zr مبین سنگ منشأ فلسیک شیل‌های مورد مطالعه هستند. شاخص‌های زمین‌شیمیایی نظیر U ، U اتورنیک، Mn^* ، Ni/Co ، Cu/Zn ، U/Th ، و Ce/Ce^* نشان می‌دهند

منابع

عابدینی، ع.، مرادی، ش.، علیزاده، ا.، ۱۳۹۱. فاکتورهای کنترل‌کننده توزیع عناصر اصلی، فرعی، جزئی و نادر خاکی در نهشته لاتریت داش‌آغل، شرق بوکان، استان آذربایجان غربی، شمال غرب ایران. یافته‌های نوین زمین‌شناسی کاربردی، ۱۲: ۳۸-۵۹.

مرادی، ش.، ۱۳۹۱. بررسی کانی‌شناسی و ژئوشیمی تجمعات آهن منطقه داش‌آغل، شرق بوکان، استان آذربایجان غربی، شمال غرب ایران. پایان‌نامه کارشناسی ارشد گروه زمین‌شناسی دانشگاه ارومیه، ۱۴۵ص.

- Alavi, M., Vaziri, H., Seyed-Emami, K., & Lasemi, Y., 1997. The Triassic and associated rocks of the Nakhlak and Aghdarband areas in central and northeastern Iran as remnants of the southern Turonian active continental margin. *Geological Society America Bulletin*, 109: 1563-1575.
- Armstrong-Altrin, J.S., Lee, Y.I., Verma, S.P., & Ramasamy, S., 2004. Geochemistry of sandstones from the upper Miocene Kudankulam Formation, southern India: Implications for provenance, weathering, and tectonic setting. *Journal of Sedimentary Research*, 74 (2): 285-297.
- Barnes, U.C., & Cochran, J.R., 1990. Uranium removal in oceanic sediments and the oceanic U balance. *Earth and Planetary Science Letters*, 97 (1-2): 94-101.
- Bellanca, A., Masetti, D., & Neri, R., 1997. 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: 141-152.
- Bhatia, M.R., & Crook, K.A.W., 1986. Trace element characteristics of greywackes and tectonic discrimination of sedimentary basins. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 92: 181-193.
- Bjorlykke, K., 1974. Geochemical and mineralogical influence of Ordovician island arcs on epicontinental clastic sedimentation: A study of Lower Palaeozoic sedimentation in the Oslo region, Norway. *Sedimentology*, 21 (2): 251-272.

- Condie, K.C., Boryta, M.D., Liu, J., & Quian, X., 1992. The origin of khondalites: Geochemical evidence from the Archean to Early Proterozoic granulitic belt in the North China Craton. *Precambrian Research*, 59 (3-4): 207-223.
- Cox, R., Low, D.R., & Cullers, R.L., 1995. The influence of sediment recycling and basement composition on evolution of mud rock chemistry in the southwestern United States. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59: 2919-2940.
- Cullers, R.L., 2000. The geochemistry of shales, siltstones and sandstones of Pennsylvanian-Permian age, Colorado, U.S.A.: Implications for provenance and metamorphic studies. *Lithos*, 51: 305-327.
- Cullers, R.L., & Podkovyrov, V.N., 2000. Geochemistry of the Mesoproterozoic Lakhanda shales in southeastern Yakutia, Russia: implications for mineralogical and provenance control, and recycling. *Precambrian Research*, 104 (1-2): 77-93.
- Cullers, R.L., & Berendsen, P., 1998. The provenance and chemical variation of sandstones associated with the Mid-Continent Rift system, USA. *European Journal Mineralogy*, 10: 987-1002.
- Cullers, R.L., 1994. The controls on the major and trace element variation of shales, siltstones and sandstones of Pennsylvanian – Permian age from uplifted continental blocks in Colorado to platform sediment in Kansas, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58 (22): 4955-4972.
- Cullers, R.L., Basu, A., & Suttner, L., 1988. Geochemical signature of provenance in sand-size material in soils and stream sediments near the Tobacco Root batholith, Montana, USA. *Chemical Geology*, 70 (4): 335-348.
- Deru, X., Xuexang, G., Penghun, L., Guanghao, C., Bin, X., Bachinski, R., Zhuanli, H., & Gonggu, F., 2007. Mesoproterozoic–Neoproterozoic transition: Geochemistry, provenance and tectonic setting of clastic sedimentary rocks on the SE margin of the Yangtze Block, South China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 29: 637-650.
- Dill, H., Teshner, M., & Wehner, H., 1988. Petrography, inorganic and organic geochemistry of Lower Permian Carboniferous fan sequences (Brandschiefer Series) FRG: Constraints to their palaeogeography and assessment of their source rock potential. *Chemical Geology*, 67 (3-4): 307-325.
- Dill, H., 1986. Metallogenesis of early Paleozoic graptolite shales from the Graefenthal Horst (Northern Bavaria-Federal Republic of Germany). *Economic Geology*, 81: 889-903.
- Elderfield, H., & Greaves, M.J., 1982. The rare earth elements in sea-water. *Nature*, 296: 214-219.
- Fedo, C.M., Eriksson, K., & Krogstad, E.J., 1996. Geochemistry of shale from the Archean (~3.0 Ga) Buhwa Greenstone belt, Zimbabwe: Implications for provenance and source area weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60 (10): 1751-1763.
- Fedo, C.M., Nesbitt, H.W., & Young, G.M., 1995. Unraveling the effects of K metasomatism in sedimentary rocks and paleosols with implications for palaeoweathering conditions and provenance. *Geology*, 23: 921-924.
- Floyd, P.A., Winchester, J.A., & Park, R.G., 1989. Geochemistry and tectonic setting of Lewisian clastic metasediments from the Early Proterozoic Loch Maree Group of Gairloch, N.W. Scotland. *Precambrian Research*, 45 (1-3): 203-214.
- Garcia, D., Ravenne, C., Maréchal, B., & Moutte, J., 2004. Geochemical variability induced by entrainment sorting: Quantified signals for provenance analysis. *Sedimentary Geology*, 171, 113-128.
- Hallberg, R.O., 1976. A geochemical method for investigation of palaeoredox conditions in sediments. *Ambio Special Report*, 4: 139-147.
- Harnois, L., 1988. The CIW index: A new chemical index of weathering. *Sedimentary Geology*, 55, 319-322.
- Hayashi, K., Fujisawa, H., Holland, H., & Ohmoto, H., 1997. Geochemistry of 1.9 Ga sedimentary rocks from northeastern Labrador, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61 (19): 4115-4137.
- Jones, B., & Manning, D.C., 1994. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of paleo-redox conditions in Ancient mudstones. *Chemical Geology*, 111 (1-4): 111-129.
- Kampunzu, A.B., Cailteux, J.L.H., Moine, B., & Loris, H.N.B.T., 2005. Geochemical characterization, provenance, source and depositional environment of ‘Roches Argilo-Talqueuses’ (TAR) and Mines Subgroups sedimentary rocks in the Neoproterozoic Katangan Belt (Congo): Lithostratigraphic implications. *Journal of African Earth Sciences*, 42: 119-133.

- Khanehbad, M., Moussavi-Harami, R., Mahboubi, A., & Nadjafi, M., 2012. Geochemistry of carboniferous shales of the Sardar Formation, east central Iran: Implication for provenance, paleoclimate and paleo-oxygenation conditions at a passive continental margin. *Geochemistry International*, 50 (9): 777-790.
- Kreonberg, S.B., 1994. Effects of provenance, sorting and weathering on the geochemistry of fluvial sands from different tectonic and climatic environments. *Proceeding of the 29th International Geological Congress*, Part A: 69-81.
- Machhour, L., Philip, J., & Oudin, J.L., 1994. Formation of laminate deposits in anaerobic-dysaerobic marine environments. *Marine Geology*, 117: 287-302.
- McLennan, S.M., Hemming, S., McDaniel, D.K., & Hanson, G.N., 1993. Geochemical approaches to sedimentation, provenance and tectonics. In: Johnsson, M.J., & Basu, A., (eds.), Processes Controlling the Composition of Clastic Sediments. *Geological Society American Special Paper*, 21-40.
- McLennan, S.M., Nance, W.B., & Taylor, S.R., 1980. Rare earth element-thorium correlation in sedimentary rocks and the composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44: 1833-1839.
- Madhavaraju, J., & Ramasamy, S., 1999. Rare earth elements in limestones of Kallankurichchi Formation of Ariyalur Group, Tiruchirapalli Cretaceous, Tamil Nadu. *Journal of the Geological Society of India*, 54: 291-301.
- Moosavirad, S.M., Janardhana, Sethumadhav, M.S., Moghadam, M.R., & Shankara, M., 2011. Geochemistry of lower Jurassic shales of the Shemshak Formation, Kerman Province, Central Iran: Provenance, source weathering and tectonic setting. *Chemie der Erde - Geochemistry*, 71 (3): 279-288.
- Nagarajan, R., Madhavaraju, J., Nagendra, R., Armstrong-Altrin, J.S., & Moutte, J., 2012. Geochemistry of Neoproterozoic shales of the Rabanpalli Formation, Bhima Basin, Northern Karnataka, southern India: Implications for provenance and paleoredox conditions. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 24: 150-160.
- Nagarajan, R., Madhavaraju, J., Nagendra, R., Selvamony, J., Armstrong-Altrin, J.S., & Moutte, J., 2007. Geochemistry of Neoproterozoic shales of the Rabanpalli Formation, Bhima Basin, Northern Karnataka, Southern India: Implications for provenance and paleoredox conditions. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 24 (2): 150-160.
- Nath, B.N., Bau, M., Ramalingeswara Rao, B., & Rao, C.M., 1997. Trace and rare earth elemental variation in Arabian Sea sediments through a transect across the oxygen minimum zone. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61 (12): 2375-2388.
- Nesbitt, H.W., & Young, G.M., 1984. Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48: 1523-1534.
- Nesbitt, H.W., & Young, G.M., 1982. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, 299: 715-717.
- Rimmer, S.M., 2004. Geochemical paleo-redox indicators in Devonian-Missippian black shale, Central Appalachian Basin (USA). *Chemical Geology*, 206: 373-391.
- Schieber, J., 1992. A combined petrographical geochemical provenance study of the Newland formation, Mid-Proterozoic of Montana. *Geological Magazine*, 129: 223-237.
- Shaw, T.J., Geiskes, J.M., & Jahnke, R.A., 1990. Early diagenesis in differing depositional environments: the response of transition metals in pore water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54 (5): 1233-1246.
- Somayajulu, B.L.K., Yadav, D.N., & Sarin, M.M., 1994. Recent sedimentary records from the Arabian Sea. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences*, 103 (2): 315-327.
- Stöcklin, J., 1968. Structural history and tectonics of Iran: a review. *American Association Petroleum Geologists Bulletin*, 52: 1229-1258.
- Taylor, S.R., & McLennan, S.M., 1985. The Continental Crust: Its Composition and Its Evolution. *Blackwell*, Oxford, 312p.
- Wedepohl, K.H., 1978. Manganese: Abundance in Common Sediments and Sedimentary Rocks. Berlin, *Springer*, Handbook of Geochemistry, 1-17.
- Wignall, P.B., & Myers, K.J., 1988. Interpreting the benthic oxygen levels in mudrocks, a new approach. *Geology*, 16: 452-455.
- Wilde, P., Quinby, M.S., & Erdtmann, B.D., 1996. The whole-rock cerium anomaly: A potential indicator of eustatic sea-level changes in shales of anoxic facies. *Sedimentary Geology*, 101: 43-53.

-
- Wrafter, J.P., & Graham, J.R., 1989. Ophiolitic detritus in the Ordovician sediments of South Mayo Ireland. *Journal of the Geological Society, London*, 146: 213-215.
- Wronkiewicz, D.J., & Condie, K.C., 1990. Geochemistry and mineralogy of sediments from the Ventersdorp and Transvaal Supergroups, South Africa: Cratonic evolution during the early Proterozoic. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54 (2): 343-354.
- Yang, B., Hu, B., Bao, Z., & Zhang, Z., 2011. REE geochemical characteristics and depositional environment of the black shale-hosted Baiguoyuan Ag-V deposit in Xingshan, Hubei Province, China. *Journal of Rare Earths*, 29 (5): 499-506.

Geochemistry of shales of the Shemshak Formation of the Dash-Aghel mining district, Bukan, NW Iran: Provenance, source weathering, paleo-oxidation conditions, and tectonic setting

Abedini, A.

Associate Professor of Geology Department, Faculty of Sciences, Urmia University, Urmia, Iran

Email: abedini2020@yahoo.com

Introduction

The Dash-Aghel area is located about 20 km east of Bukan town, south of West-Azarbaidjan Province, NW Iran. Shales of the Shemshak Formation (Lower Jurassic) form cap rock of layers and lenses of the iron-rich laterite ores in this area. The purpose of the present study is to identify the source rock characteristics as well as the source-area weathering, tectonic setting, and paleo-oxidation conditions by using major, trace, and rare earth elements geochemistry of shales of the Shemshak Formation exposed in the Dash-Aghel area.

Materials and Methods

For the identification of mineralogical phases in the shales, four samples from a selective section were chosen for X-ray diffraction (XRD) analyses. XRD analyses were carried out using diffractometer model D-5000 SIEMENS in Geological Survey of Iran (Tehran). The chemical compositions of the shales (#10) were determined at the ACME Analytical Laboratories Ltd., Vancouver, Canada. The values of major and trace elements were determined by inductively coupled plasma emission spectrometry (ICP-ES). Rare earth element (REEs) contents were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Loss on ignition (LOI) was determined by weight loss of 1 g sample after heating at 950 °C for 90 min. The REE contents were normalized relative to chondrite and PAAS (Taylor & McLennan, 1985). Additionally, the geochemical data were evaluated by correlation coefficient analysis, elemental ratios, and plot of binary and ternary diagrams.

Discussion

The result of XRD analyses revealed that quartz, kaolinite, illite, montmorillonite, calcite, albite, plagioclase, and goethite are the main mineral constituents of the studied shales. The positive correlations of K₂O, TiO₂, and Na₂O with Al₂O₃ indicate that these elements are associated entirely with detrital phases in the samples. The Dash-Aghel shales show lower TiO₂ values than the PAAS, which suggests more evolved (felsic) material in the source rocks. The depletion of P₂O₅ may be explained by the lesser amount of accessory phases such as apatite and monazite compared to PAAS in the studied samples. The high Sr content in shales indicates that Sr may be associated with calcite minerals. Correlation coefficients of positive and strong between K with elements such as Cr, U, Th, Ba, Hf, Nb, Rb, V, Sc, Co, and Ni suggest that illite have played the important role in distribution and concentration of these trace elements in the studied shales. The distribution pattern of REEs normalized to chondrite shows differentiation and strong enrichment of LREEs relative to HREEs and Eu and Ce negative anomalies in the studied shales.

The geochemical signatures of clastic sediments have been used to find out the provenance characteristics (Armstrong-Altrin et al., 2004). Al₂O₃/TiO₂ ratios of most clastic rocks are essentially used to infer the source rock compositions, because the Al₂O₃/TiO₂ ratio increases from 3 to 8 for mafic igneous rocks, from 8 to 21 for intermediate rocks, and from 21 to 70 for felsic igneous rocks (Hayashi et al., 1997). In the studied shales, the Al₂O₃/TiO₂ ratio ranges from 23.57 to 44.62, which suggests felsic rocks must be the probable source rocks for the shales of the Shemshak Formation. This interpretation is further supported by the TiO₂ vs. Ni and Al₂O₃ vs. TiO₂ bivariate plots, which also indicate that these shales were mainly derived from felsic source rocks.

Ratios such as La/Sc, Th/Sc, Th/Cr, and Cr/Th are significantly different in felsic and basic rocks and may allow constraints on the average provenance composition. La/Sc, Th/Sc, Th/Cr, and Cr/Th ratios of shales from this study are compared with those of sediments derived from felsic and basic rocks (fine fraction) as

well as to upper continental crust (UCC) and PAAS values. This comparison suggests that these ratios are within the range of felsic rocks. The REEs pattern and europium anomaly in the sedimentary rocks will provide important clues regarding the source rock characteristics. Higher LREEs/HREEs ratios and negative Eu anomalies are generally found in felsic igneous rocks, whereas the mafic igneous rocks exhibit lower LREEs/HREEs ratios and no or small Eu anomalies (Cullers, 1994). The Dash-Aghel shales show enrichment of LREEs relative to HREEs pattern with strong negative Eu anomalies. This pattern suggests that these sedimentary rocks were mainly derived from the felsic source rocks.

Geochemical parameters such as U (0.1-2.6), authigenic U (0.00-0.28), Mn* (0.41-1.11), Ni/Co (3.04-4.92), Cu/Zn (0.12-0.47), U/Th (0.33-0.43), and Ce/Ce* (0.44-0.86) suggest that Dash-Aghel shales were deposited under oxic environmental conditions (Rimmer, 2004).

Alteration of rocks during weathering results in depletion of alkalis and alkaline earth elements and preferential enrichment of Al₂O₃. Therefore, weathering effects can be evaluated in terms of the molecular percentage of the oxide components by using the geochemical indices such as chemical index of alteration (CIA = [Al₂O₃/(Al₂O₃ + CaO* + Na₂O + K₂O)] × 100) (Nesbitt & Young, 1982), chemical index of weathering (CIW = [Al₂O₃/(Al₂O₃ + CaO* + Na₂O)] × 100) (Harnois, 1988) and plagioclase index of alteration (PIA = (Al₂O₃ - K₂O)/[(Al₂O₃ - K₂O) + CaO* + Na₂O]) × 100) (Fedo et al., 1995). However, samples having highly variable CaO contents due to variation in calcite abundance (such as those included in this study), may produce misleading conclusions if the CIA, PIA, and CIW are used to infer the degree of weathering (Cullers, 2000). Therefore, in this study we used a modified chemical index of weathering (CIW' = molecular [Al₂O₃/(Al₂O₃ + Na₂O)] × 100, in which CaO is left out of the CIW; Cullers, 2000). The CIW' value of the Dash-Aghel shale samples vary from 96.18-97.07 %, which refer to intense weathering of source material of the shales. Based upon geochemical data such as ternary diagrams of (K₂O+Na₂O)-(TiO₂+Fe₂O₃+Al₂O₃) (Kreoberg, 1994) and Th-Sc-Zr/10 (Bhatia & Crook, 1986), the potential tectonic setting for Dash-Aghel shales is the passive continental margin environment.

Keywords: Shale; Provenance; source weathering; paleo-oxidation conditions; tectonic setting; Shemshak Formation; Bukan.

Reference

- Armstrong-Altrin, J.S., Lee, Y.I., Verma, S.P., & Ramasamy, S., 2004. Geochemistry of sandstones from the upper Miocene Kudankulam Formation, southern India: Implications for provenance, weathering, and tectonic setting. *Journal of Sedimentary Research*, 74 (2): 285-297.
- Bhatia, M.R., & Crook, K.A.W., 1986. Trace element characteristics of greywackes and tectonic discrimination of sedimentary basins. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 92: 181-193.
- Cullers, R.L., 1994. The controls on the major and trace element variation of shales, siltstones and sandstones of Pennsylvanian – Permian age from uplifted continental blocks in Colorado to platform sediment in Kansas, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58 (22): 4955-4972.
- Cullers, R.L., 2000. The geochemistry of shales, siltstones and sandstones of Pennsylvanian-Permian age, Colorado, U.S.A.: Implications for provenance and metamorphic studies. *Lithos*, 51: 305-327.
- Fedo, C.M., Nesbitt, H.W., & Young, G.M., 1995. Unraveling the effects of K metasomatism in sedimentary rocks and paleosols with implications for palaeoweathering conditions and provenance. *Geology*, 23: 921-924.
- Harnois, L., 1988. The CIW index: A new chemical index of weathering. *Sedimentary Geology*, 55: 319-322.
- Hayashi, K., Fujisawa, H., Holland, H., & Ohmoto, H., 1997. Geochemistry of 1.9 Ga sedimentary rocks from northeastern Labrador, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61 (19): 4115-4137.
- Kreoberg, S.B., 1994. Effects of provenance, sorting and weathering on the geochemistry of fluvial sands from different tectonic and climatic environments. *Proceeding of the 29th International Geological Congress*, Part A: 69-81.
- Nesbitt, H.W., & Young, G.M., 1982. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, 299: 715-717.
- Rimmer, S.M., 2004. Geochemical paleo-redox indicators in Devonian-Missippian black shale, Central Apalacian Basin (USA). *Chemical Geology*, 206: 373-391.
- Taylor, S.R., & McLennan, S.M., 1985. The Continental Crust: Its Composition and Its Evolution. *Blackwell*, Oxford, 312p.