



زمین‌شیمی عناصر نادر خاکی در کانسارهای فلوریت سازند الیکا، شرق استان مازندران

زهره مهربان، بهنام شفیعی بافتی* و غلامحسین شمعانیان

گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه گلستان، گرگان، ایران

دریافت: 1392/10/1، پذیرش: 1394/03/16

چکیده

مطالعه زمین‌شیمی عناصر نادر خاکی در کانسارهای فلوریت سازند الیکا (تریاس میانی)، محتوای پایین عناصر مذکور را در فلوریت‌ها ($\Sigma\text{REEs}=0/5-18\text{ppm}$)، کلسیت‌ها ($\Sigma\text{REEs}=0/5-3\text{ppm}$) و سنگهای کربناته میزبان (آهک: $\Sigma\text{REEs}=1/8-7\text{ ppm}$)، آهک دولومیتی: $\Sigma\text{REEs}=6/5\text{ ppm}$) نسبت به بازالت‌ها ($\Sigma\text{REEs}=43\text{ ppm}$) و شیل‌های تریاس بالایی ($\Sigma\text{REEs}=261\text{ ppm}$) آشکار کرد. تهی‌شدگی فلوریت‌ها از عناصر سبک ($\text{La}/\text{Sm}=2-10$) و غنی‌شدگی نسبی آنها از عناصر سنگین ($\text{La}/\text{Yb}=0/01-0/08$) در مقایسه با سنگ میزبانهای آهکی ($\text{La}/\text{Sm}=2/5-4$, $\text{La}/\text{Yb}=0/1-1/5$) و آهک دولومیتی ($\text{La}/\text{Sm}=4/28$, $\text{La}/\text{Yb}=0/07-0/4$) همراه با بی‌هنجاری مثبت Eu در فلوریت‌ها، تشکیل کانسارهای فلوریت مورد بررسی را 1- بعد از رسوب‌گذاری و سنگ‌شدگی سنگهای کربناته میزبان و 2- توسط محلولهای گرمایی رسوبی‌زاد واجد شرایط احیایی و دامنه دمایی 200-250 درجه سانتی‌گراد شبیه کانسارهای نوع دره می‌سی‌سی‌پی غنی از فلوریت مانند ایلینویز-کنتاکی (امریکا) و پناین (انگلستان) معرفی کرد. پژوهش حاضر نشان داد، محتوای پایین مجموع غلظت عناصر نادر خاکی در فلوریت‌های تهنشت یافته از این محلولها می‌توانسته ناشی از 1- افزایش pH محلول گرمایی کانه‌ساز طی برهم‌کنش با سنگ میزبان کربناته؛ 2- کاهش تدریجی غلظت فعال فلئور در محلول گرمایی ناشی از کانی‌سازی نسلهای مختلف فلوریت و 3- محتوای پایین عناصر نادر خاکی سنگهای کربناته میزبان بوده باشد.

واژه‌های کلیدی: عناصر نادر خاکی، فلوریت، الیکا، مازندران

مقدمه

تفکیک‌پذیری عناصر نادر خاکی به‌دلیل تغییرات کم‌شعاع یونی آنها در طی فرآیندهای آذرین (مانند تفریق ماگمایی، جدایش سیالات و محلولهای گرمایی از ماگما، دگرسانی ...) یا فرآیندهای رسوبی (مانند هوازدگی، سنگ‌شدگی، آزاد شدن شوره‌های حوضه‌ای) رفتار زمین‌شیمیایی متفاوتی را برای آنها به‌وجود می‌آورد؛ که در نهایت باعث تمرکز غیرعادی (غنی‌شدگی) یا تهی‌شدگی این عناصر در برخی کانیهایی حامل آنها می‌شود در نتیجه این غنی‌شدگی یا تهی‌شدگی، پایش رفتار زمین‌شیمیایی عناصر یادشده می‌تواند، به‌عنوان ردیابی برای شناسایی فرآیندهای حاکم بر تشکیل سنگها یا کانسارها مورد استفاده قرار گیرد (Henderson, 1984; Rollinson, 1993; Schwinn and Markl, 2005; Sasmaz et al., 2005). فلوریت (CaF_2) یکی از کانیهایی

مهم حامل عناصر نادر خاکی در طبیعت است؛ که عناصر یادشده را به‌صورت جانشین Ca^{2+} در ساختار خود جای داده است (Rollinson, 1993; Möller et al., 1998). این جانشینی در برخی موارد، غلظت حدود 15 درصد را برای مجموع این عناصر در فلوریت‌های گرمایی آذرین‌زاد (Schönenberger et al., 2008) و حدود 690 ppm را برای فلوریت‌های گرمایی رسوبی‌زاد ایجاد کرده است (Sánchez et al., 2010). بررسی زمین‌شیمی عناصر نادر خاکی در فلوریت‌های فراوان موجود در کانسارهای سرب و روی با سنگ میزبان کربناته که زیر رده غنی از فلوریت را برای کانسارهای نوع دره می‌سی‌سی‌پی ایجاد کرده است (Fisher et al., 2013)، به‌عنوان یکی از روشهای دستیابی به الگوی منشأی کانسارهای نوع دره می‌سی‌سی‌پی مورد

استفاده بوده است؛ به گونه‌ای که بر پایه این روش موفق شدند فلوریت‌ها و البته کانی‌سازی سولفیدی همراه (سرب و روی) را با خاستگاه‌های گوناگون مانند دیاژنتیک (هم‌زاد)، گرمابی رسوبی‌زاد یا گرمابی آذرین‌زاد (تفکیک کنند Chesley et al., 1994; Bau et al., 2003; Sánchez et al., 2010; Souissi et al., 2010). البرز مرکزی در منطقه شرق استان مازندران، میزبان تعدادی از مهمترین کانسارهای فلوریت ایران به نام پاچی-میانا، شش‌رودبار، اِراء و کمرپشت است که کانی‌سازیه‌های یادشده در سنگ میزبان کربناته (بخش بالایی سازند الیکا به سن تریاس میانی) به وجود آمده‌اند؛ که با گالن و باریت فراوان همراه هستند (Alirezaee, 1989; Gorjizad, 1996; Shariatmadar, 1999; Vahabzadeh et al., 2009) (شکل 1). این کانسارها از گذشته‌های نسبتاً دور شناسایی و از جنبه‌های مختلف زمین‌شناسی مانند مطالعه چینه‌شناسی تطبیقی افق‌های کنه‌دار سرب-روی-باریم-فلوئور سازند الیکا در البرز مرکزی (Alirezaee, 1989). بررسی‌های زمین‌شناسی اقتصادی از جنبه‌های متنوع در مقیاس کانسار مانند ساخت و بافت، رخساره‌های رسوبی، زمین‌شیمی، میانبارهای سیال، زمین‌شناسی ساختمانی (Gorjizad, 1996; Tabasi, 1997; Shariatmadar, 1999; Vahabzadeh, 2008) و بررسی ایزوتوپ‌های گوگرد (Vahabzadeh et al., 2009) مورد پژوهش قرار گرفته‌اند. به تناسب نوع بررسی، محققان یادشده الگوهای هم‌زاد با سنگ‌شدگی تا ناهم‌زاد (گرمابی) را برای این کانسارها معرفی کرده‌اند؛ که این تفاوت در دیدگاه محققانی که این کانسارها را در گذشته مورد بررسی قرار داده‌اند باعث شده است، خاستگاه و الگوی منشأی این کانسارها هنوز مورد سؤال و بحث باشد. با انگیزه کمک به فهم بیشتر از خاستگاه و فرآیندهای منشأی کانسارهای فلوریت شرق مازندران و در راستای تکمیل بررسی‌های زمین‌شناسی اقتصادی این کانسارها، پژوهش حاضر به مطالعه زمین‌شیمی عناصر نادر خاکی در فلوریت، کلسیت، سنگهای کربناته میزبان و سنگهای بازالتی و شیلی موجود در منطقه مورد بررسی، پرداخته است.

روش مطالعه

در این پژوهش، با انجام مشاهدات و برداشتهای صحرایی از چهار کانسار پاچی-میانا، شش‌رودبار، اِراء و کمرپشت، نمونه‌برداری از: 1- انواع کانسنگهای فلوریت بر پایه ساخت و

بافت کانی‌سازی و پاراژنز کانیایی؛ 2- کلسیت‌های مرحله کانی‌سازی؛ 3- سنگهای کربناته (آهک و آهک‌دولومیتی) میزبان کانی‌سازی؛ 4- سنگهای بازالتی موجود در منطقه و 5- سنگهای شیلی سازند شمشک، و در مجموع به تعداد 300 عدد نمونه انجام شد. بعد از انجام بررسی ماکروسکوپی و میکروسکوپی، نمونه‌های انتخاب شده، خردایش شدند و سپس با روش جداسازی دستی¹، 14 نمونه خالص از انواع فلوریت، 4 نمونه خالص از انواع کلسیت، 4 نمونه از سنگهای کربناته (موردهای 3 و 4)، 1 نمونه بازالت و 1 نمونه شیل (هر کدام با وزن 2 تا 4 گرم) انتخاب شد. سپس نمونه‌ها با استفاده از هاون چینی پودر و برای انجام آنالیز شیمیایی عناصر نادر خاکی با استفاده از فناوری ICP-MS به آزمایشگاه شرکت West Labs. در استرالیا ارسال شدند. آنالیز عناصر نادر خاکی با حد تشخیص 0/02 ppm و 0/05 انجام شد. داده‌های حاصل از آنالیز در جدول 1 ارائه شده‌اند. همچنین، برای آشکار کردن جنبه‌های منشأی، به منظور زایش فلوریت‌های مورد بررسی، داده‌های حاصل با غلظت عناصر نادر خاکی با فلوریت‌ها و کلسیت‌های دارای خاستگاه گوناگون (گرمابی آذرین‌زاد و گرمابی رسوبی‌زاد؛ (جدول 2)) و همچنین آب دریا (جدول 2) مقایسه شد و نتایج حاصل مورد بحث قرار گرفتند.

زمین‌شناسی، ساخت و بافت کانی‌سازی در کانسارهای مورد بررسی

سازند کربناته الیکا به سن تریاس میانی در بخش مرکزی پهنه ساختاری-رسوبی البرز در شرق استان مازندران (مناطق سوادکوه و کیاسر) میزبان کانی‌سازیه‌های فراوان و مهم از فلوئور-سرب-باریم، از جمله معادن پاچی-میانا، شش‌رودبار، اِراء و کمرپشت است (Alirezaee, 1989; Gorjizad, 1996; Shariatmadar, 1999; Vahabzadeh, 2008; Vahabzadeh et al., 2008; Vahabzadeh et al., 2009) (شکل 1). این تمرکز چشم‌گیر، البرز مرکزی را به مهمترین ایالت معدنی فلور-باریم-سرب در ایران تبدیل کرده است. از لحاظ ساختاری، سازند الیکا در مناطقی که دارای کانی‌سازیه‌های یادشده است، توسط گسل‌های معکوس و رانده با روند شمال شرق-جنوب غرب محصور شده است؛ به‌طوری‌که

1. Hand picking

در بیشتر نواحی سنگهای این سازند بر روی سنگهای سازند آواری-زغال‌دار شمشک (تریاس بالایی - ژوراسیک زیرین) زاویه بین گسلش عادی با گسلهای معکوس در سنگهای کربناته سازند الیکا، رخ داده است (شکل 1) (Tabasi, 1997; Shariatmadar, 1999). رانده شده است و عمده کانی‌سازی، در فضاهای خالی ناشی از

جدول 1. غلظت عناصر نادر خاکی و Y (ppm) در فلوریت‌ها، کلسیت‌ها و سنگهای کربناته میزبان کانی‌سازی در کانسارهای پاچی میانا (PM)، شش رودبار (Hch) و کمرپشت (KP) به روش ICP-MS

Table 1. Rare earth element and Y concentrations (ppm) in fluorites, calcites and carbonate host rocks in Pachi Miana (PM), Sheshrodabar (Hch) and Kamarposht (KP) by ICP-MS method

Sample No.	Sample Type	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Yb	Lu	Y
Hch-12-F	Fluorite	0.07	0.12	0.05	0.05	0.02	0.02	0.28	0.02	0.02	0.06	0.02	0.17
Hch-21-F	Fluorite	0.06	0.1	0.04	0.05	0.01	0.03	0.06	0.01	0.01	0.05	0.01	0.11
Hch-31-F	Fluorite	0.07	0.12	0.02	0.05	0.03	0.01	0.06	0.02	0.03	0.03	0.03	0.26
Hch-39-F	Fluorite	0.05	0.05	0.03	0.03	0.01	0.02	0.05	0.02	0.02	0.02	0.01	0.21
Hch-43-F	Fluorite	0.46	0.1	0.05	0.06	0.04	3.16	11.5	0.01	0.03	2.43	0.12	0.48
Hch-44-F	Fluorite	0.05	0.05	0.01	0.03	0.02	0.02	0.05	0.03	0.02	0.01	0.02	0.21
KP-10-F	Fluorite	0.16	0.38	0.03	0.21	0.06	0.03	0.1	0.01	0.08	0.03	0.27	1.03
KP-2-F	Fluorite	0.12	0.2	0.02	0.09	0.01	0.02	0.09	0.01	0.02	0.05	0.02	0.21
PM-42-F	Fluorite	0.05	0.05	0.05	0.02	0.02	0.03	0.05	0.02	0.01	0.01	0.01	0.15
PM-14-F	Fluorite	0.06	0.1	0.04	0.05	0.03	0.06	0.2	0.03	0.02	0.05	0.02	0.07
PM-1-F	Fluorite	0.05	0.05	0.02	0.02	0.02	0.02	0.05	0.01	0.03	0.02	0.03	0.15
PM-27-F	Fluorite	0.08	0.16	0.03	0.07	0.02	0.03	0.12	0.04	0.02	0.02	0.01	0.08
PM-2-C	Ore-Stage-Calcite	0.4	1.1	0.15	0.67	0.17	0.04	0.13	0.02	0.1	0.03	0.23	0.2
PM-36-C	Ore-Stage-Calcite	0.16	0.33	0.05	0.22	0.08	0.25	0.83	0.03	0.07	0.22	0.03	0.33
PM-27-C	Ore-Stage-Calcite	0.5	1.2	0.16	0.67	0.18	0.05	0.16	0.03	0.15	0.04	0.03	0.59
PM-14-C	Ore-Stage-Calcite	0.05	0.05	0.05	0.07	0.02	0.02	0.04	0.02	0.01	0.04	0.01	0.04
BD-2	Basalt (Mid-Upper Tri)	5.28	9.32	1.11	4.36	1.09	2.43	15.1	0.22	1.39	1.41	0.17	7.69
Hch-17	Shale(Shemshak)	49.9	101	12.9	51.8	12.2	2.86	10.6	1.8	8.58	3.24	0.53	41.2
Hch-21-WR	Limestone hostrock	0.52	1.16	0.15	0.63	0.14	0.03	0.14	0.03	0.15	0.1	0.02	0.6
Hch-31-WR	Dolomitic limestone hostrock	0.58	0.91	0.1	0.42	0.12	0.68	2.65	0.03	0.19	0.58	0.03	0.81
Hch-44-WR	Limestone hostrock	0.33	0.59	0.09	0.42	0.12	0.04	0.14	0.02	0.13	0.05	0.02	0.4
PM-27-WR	Limestone hostrock	0.37	0.8	0.09	0.36	0.08	0.02	0.09	0.02	0.08	0.04	0.01	0.16

جدول 2. غلظت عناصر نادر خاکی و Y در استانداردها شامل فلوریت‌ها و کلسیت‌هایی با خاستگاه‌های گوناگون، آب دریا، پوسته قاره‌ای و شیل پس از آرکئن استرالیا. داده‌ها از:

Schneider et al., 1975; Joshef et al., 1984; Ekambaram et al., 1986; Eppinger and Closs 1990; Chesley et al., 1994; Bau et al., 2003; Schwinn and Marki., 2005; Sasmaz et al., 2005; Schönenberger et al., 2008; Souissi et al., 2010; Sánchez et al., 2010; Bonsall et al., 2011; Dill et al., 2011.

Table 2. REES and Y concentrations in standards including fluorites and calcites with various origin, sea water, continental crust and post-Achaean Australian shale. Data derived from Schneider et al., 1975; Joshef et al., 1984; Ekambaram et al., 1986; Eppinger and Closs 1990; Chesley et al., 1994; Bau et al., 2003; Schwinn and Marki., 2005; Sasmaz et al., 2005; Schönenberger et al., 2008; Souissi et al., 2010; Sánchez et al., 2010; Bonsall et al., 2011; Dill et al., 2011.

Standards	Concentration	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
Sedimentogeneic hydrothermal fluorite	Average	1.07	2.16	0.36	1.79	0.68	0.76
	Minimum	0.001	0.004	0.002	0.003	0.004	0.003
	Maximum	55.7	115	16.8	83.1	36.2	53.4
Igneous-related hydrothermal fluorite	Average	57.23	76.95	35.63	41.26	18.617	6.507
	Minimum	0.01	0.01	0.17	0.03	0.03	0.02
	Maximum	4332	3772	1316	2019	1119	630
Magmatogenic fluorite	Average	143.82	331.57	50.45	216.37	63.07	3.43
	Minimum	24.37	39.17	9.55	31.55	17.15	0.5
	Maximum	255	561.31	82.67	385	123.53	7.21
Diagenetic Fluorite	Average	143.82	331.57	50.45	216.37	63.07	3.43
	Minimum	24.7	39.17	9.55	31.55	17.15	0.5
	Maximum	255	561.31	82.67	385	123.53	7.21
Sedimentogenic Hydrothermal calcite	Average	78.45	95.15	0.77	1.46	37.016	13.32
	Minimum	0.154	0.2	0.218	0.19	0.04	0.1
	Maximum	330	701	1.26	4.06	264	109.6
Igneous-related hydrothermal calcite	Average	88.87	281.42	64.42	307.04	54.78	6.66
	Minimum	0.13	0.5	0.02	0.5	0.1	0.04
	Maximum	322	833	128	610	186	17.5
Sea water	Average	4.5×10^{-6}	1.5×10^{-6}	7.5×10^{-7}	3.5×10^{-6}	6.5×10^{-6}	2×10^{-6}
	Minimum	3×10^{-6}	1×10^{-6}	6×10^{-7}	3×10^{-6}	5×10^{-7}	1×10^{-7}
	Maximum	6×10^{-6}	2×10^{-6}	9×10^{-7}	4×10^{-6}	8×10^{-7}	2×10^{-7}
Continental crust	Average	36.225	63.171	7.175	27.150	4.884	1.032
	Minimum	28.4	57.5	6.03	25.6	4.5	0.88
	Maximum	71	66.4	8.2	30.4	6	1.21
Post-Achaean Australian Shale	Average	38.2	79.6	8.83	5.55	33.9	1.08

ادامه جدول 2، غلظت عناصر نادر خاکی و Y در استانداردها شامل فلوریت‌ها و کلسیت‌هایی با خاستگاه‌های گوناگون، آب دریا، پوسته قاره‌ای و شیل پس از آرکئن استرالیا، داده‌ها از:

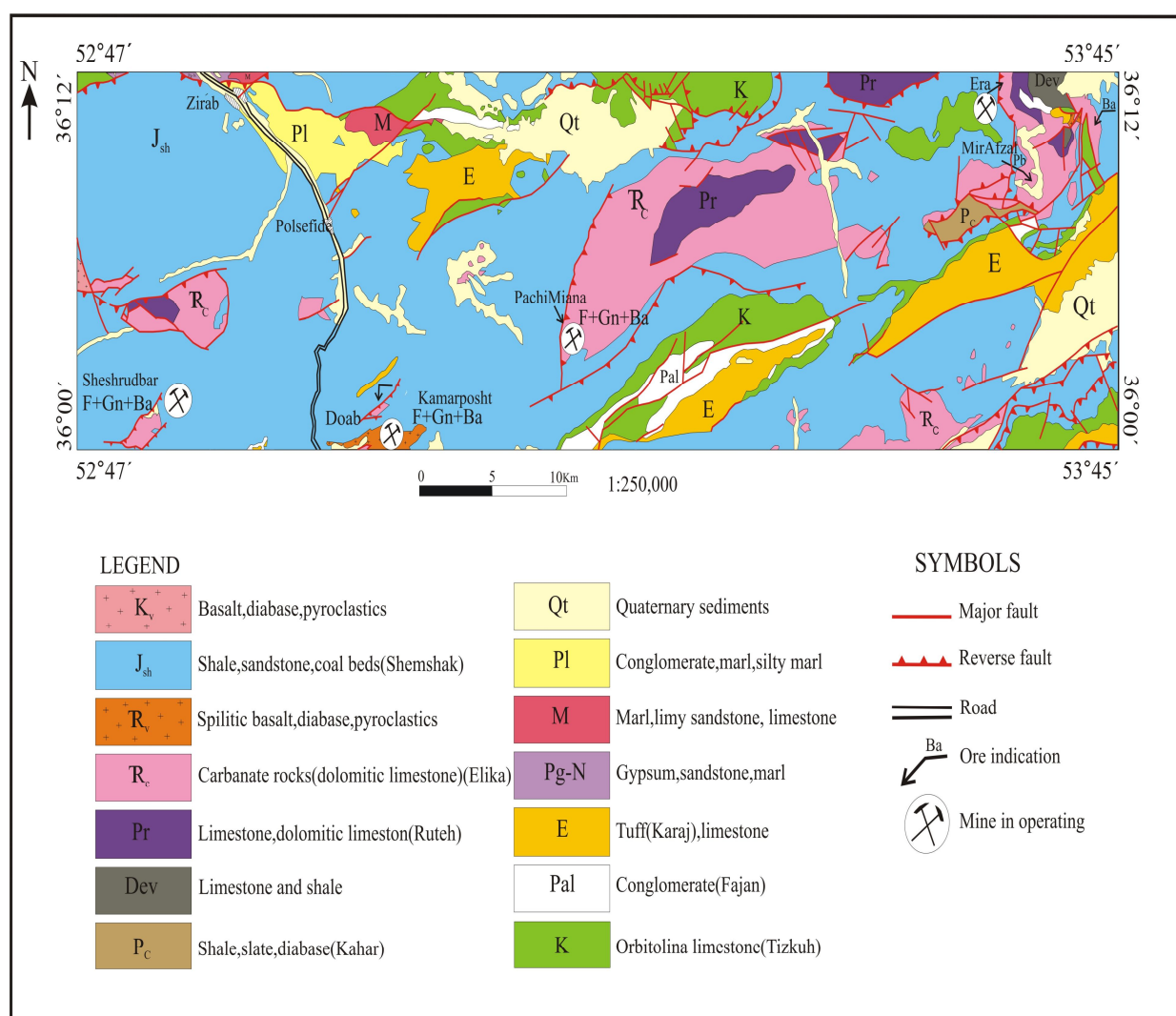
Schneider et al., 1975; Joshef et al., 1984; Ekambaram et al., 1986; Eppinger and Closs 1990; Chesley et al., 1994; Bau et al., 2003; Schwinn and Marki., 2005; Sasmaz et al., 2005; Schönenberger et al., 2008; Souissi et al., 2010; Sánchez et al., 2010; Bonsall et al., 2011; Dill et al., 2011.

Table 2 (Continued). REES and Y concentrations in standards including fluorites and calcites with various origin, sea water, continental crust and post-Achaean Australian shale. Data derived from Schneider et al., 1975; Joshef et al., 1984; Ekambaram et al., 1986; Eppinger and Closs 1990; Chesley et al., 1994; Bau et al., 2003; Schwinn and Marki., 2005; Sasmaz et al., 2005; Schönenberger et al., 2008; Souissi et al., 2010; Sánchez et al., 2010; Bonsall et al., 2011; Dill et al., 2011.

Standards	Concentration	Gd	Tb	Dy	Yb	Lu	Y
Sedimentogeneic hydrothermal fluorite	Average	6.45	4.73	6.18	0.32	0.06	69.07
	Minimum	0.011	0.003	0.009	0.04	0.0002	5.38
	Maximum	326	375	314	8.87	1.09	435
Igneous-related hydrothermal fluorite	Average	22.75	3.77	33.46	14.26	3.28	141.7
	Minimum	0.04	0.01	0.09	0.03	0.01	0.054
	Maximum	1129	280	1826	901	250	4620
Magmatogenic fluorite	Average	48.14	17.12	138.5	96.54	12.99	687.39
	Minimum	25.05	7.3	39.5	6.49	0.61	188.8
	Maximum	80.1	35.17	260.2	246.23	47.53	1435.8
Diagenetic Fluorite	Average	48.14	17.12	138.5	96.54	12.99	687.39
	Minimum	25.05	7.3	39.5	6.49	0.61	188.83
	Maximum	80.1	35.17	260.2	246.23	47.53	1435.83
Sedimentogenic Hydrothermal calcite	Average	0.918	3.97	0.79	2.15	0.375	0.01
	Minimum	0.062	0.037	0.037	0.015	0.022	0.01
	Maximum	2.92	37.6	2.59	17.9	5.95	0.025
Igneous-related hydrothermal calcite	Average	112.46	13.87	146.9	72.49	9.40	1188.77
	Minimum	0.12	0.01	0.08	0.06	0.01	0.2
	Maximum	224	41.4	293	298	41	2371
Sea water	Average	8.5×10^{-6}	8×10^{-6}	6×10^{-6}	1×10^{-6}	2×10^{-7}	5.5×10^{-6}
	Minimum	7×10^{-7}	2×10^{-7}	2×10^{-6}	8×10^{-7}	1×10^{-7}	1×10^{-6}
	Maximum	1×10^{-6}	1.4×10^{-6}	9×10^{-6}	2×10^{-6}	3×10^{-7}	1×10^{-5}
Continental crust	Average	4.042	0.671	3.240	2.1057	0.329	22.550
	Minimum	2.8	0.481	2.9	1.47	0.233	17.4
	Maximum	5.4	0.9	3.9	3.4	0.5	33
Post-Achaean Australian Shale	Average	4.66	0.774	4.68	2.82	0.433	-

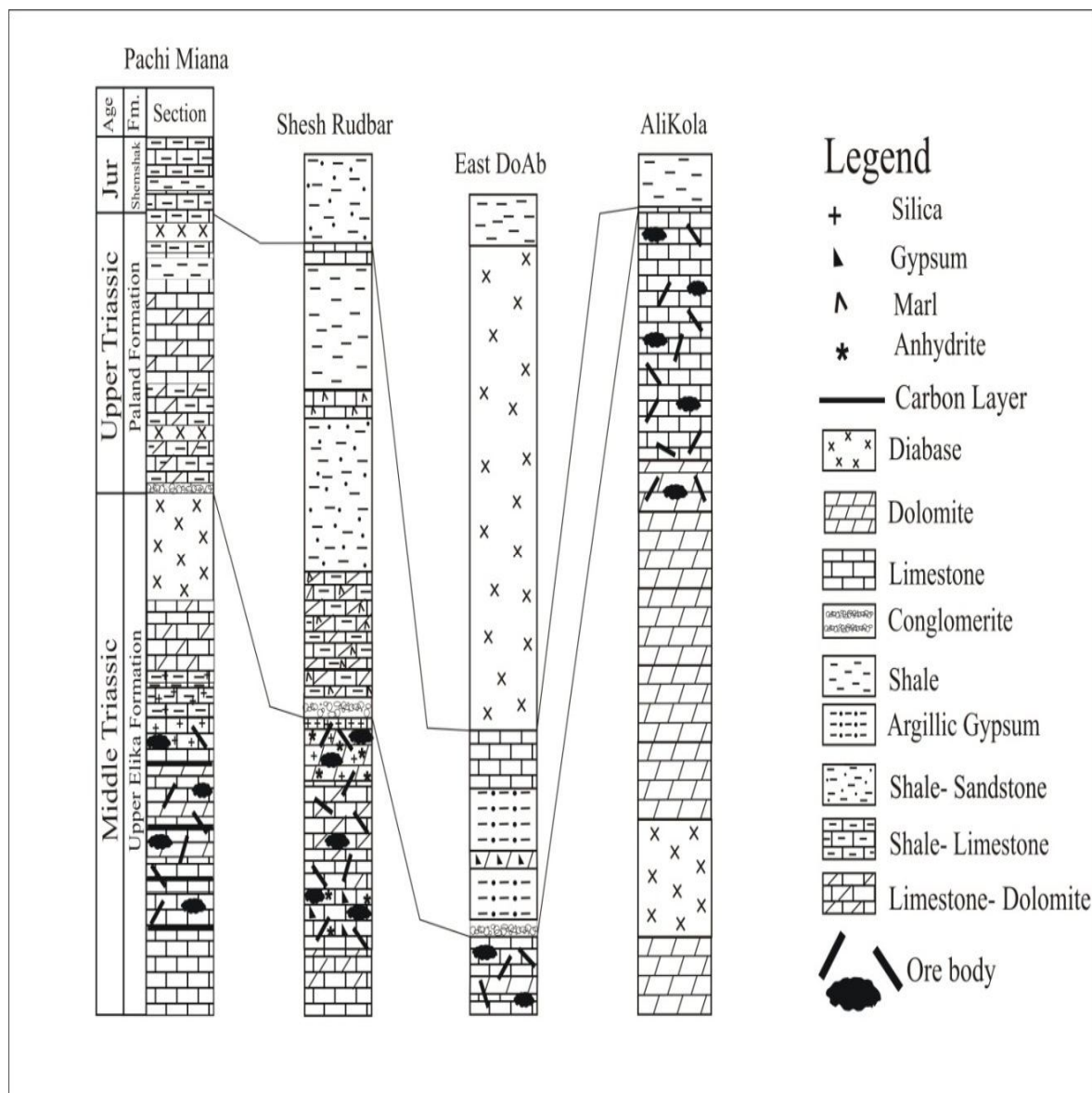
ندارند؛ به بیان دیگر کانی‌سازی در بستری از سنگهای کربناته با سن تریاس میانی میزبان شده است (Alirezaee, 1989; Vahabzadeh et al., 2008) (شکل 2). کانی‌سازی در معدن پاچی-میانا به سه رخساره رسوبی وابسته دانسته شده است (Gorjizad, 1996). این رخساره‌های کاندهار بر اساس ترکیب سنگ درون‌گیر به نامهای آهک میکرایتی، آهک سیلیسی و آهک دولومیتی نام‌گذاری شده‌اند. همچنین عمده کانی‌سازیهایی موجود در کانسار شش رودبار به رخساره‌های میکرایتی و اسپارایتی غالباً سیلیسی نسبت داده شده است (Shariatmadar, 1999) (شکل 3).

در سراسر منطقه مورد بررسی، سازند الیکا دارای گسترش وسیعی است و به‌طور کلی از سنگ‌شناسی نسبتاً یکنواختی برخوردار است؛ به‌طوری‌که در بخشهای پایینی (بخش 1) شامل سنگ آهک خاکستری و آهک ورمیکوله با طبقات ضخیم است که در بخشهای میانی (بخش 2) به آهک دولومیتی و در بخشهای بالایی (بخش 3) به آهک و سپس به نهشته‌های تخریبی - تبخیری موسوم به پالند تبدیل می‌شود (Alirezaee, 1989; Vahabzadeh et al., 2008; Brunet et al., 2009). بر اساس بررسی چینه‌شناسی تطبیقی، تمام کانسارهای منطقه بخش بالایی سازند الیکا (بخشهای 2 و 3) رخ داده‌اند و بخش پایینی و نهشته‌های پالند کانی‌سازی



شکل 1. نقشه نشان‌دهنده موقعیت کانسارهای فلوریت البرز مرکزی در بخش جنوبی نقشه ساده شده زمین‌شناسی 1:250000 ساری

Fig. 1. Map showing central Alborz fluorite deposits in southern part of simplified geological map of Sari with 1:250000 scale



شکل 2. ستون چینه‌شناسی مقاطع مختلف تریاس در البرز مرکزی و موقعیت افق‌های کانهدار در آنها (با تغییرات از: Alirezaee, 1989; Gorjizad, 1996; Shariatmadar, 1999)

Fig. 2. Stratigraphic column of various sections from Triassic age in central Alborz and location of their ore-bearing horizons (modified from Alirezaee, 1989; Gorjizad, 1996; Shariatmadar, 1999)

روشن تریاس میانی (سازند الیکا) را می‌پوشاند (Aghanabati, 2005). در تریاس پسین - لیا، فعالیت آتشفشانی نسبتاً مهمی در البرز رخ می‌دهد که با سنگهای مافیک در قاعده سازند شمشک و در مرز، با بخشهای بالایی سازند الیکا و همچنین با سنگهای آتشفشانی درون سازند شمشک مشخص شده است (Aghanabati, 2005; Brunet et al., 2009). همچنین، هیچ توده نفوذی مربوط به دوره

فعالیت‌های آتشفشانی در تریاس زیرین و میانی البرز مرکزی ضعیف (Gorjizad, 1996) و شامل بازالت‌های قلیایی است؛ که سطوح کارستی بین سازندهای کربناته نسن و الیکا را دور از مناطق کانی‌سازی می‌پوشانند (Aghanabati, 2005; Brunet et al., 2009). رخنمون اصلی این سنگها که از شرق شهرستان دماوند تا فیروزکوه و شمال سمنان امتداد دارد، به‌صورت یک لایه کلیدی تیره رنگ تظاهر یافته و کربنات‌های

برای سنگهای کربناته میزبان از 1/8 ppm تا 7 ppm برای آهکها و تا 6/5 ppm برای آهکهای دولومیتی تغییر می‌کند. مجموع غلظت این عناصر برای سنگهای بازالتی 43 ppm و شیلی 261 ppm کانسارهای مورد بررسی است.

الگوی روند توزیع عناصر نادر خاکی در فلوریت‌های مورد بررسی که نسبت به مخزن استاندارد برای این عناصر در زمین مانند آب دریا نرمالایز شده‌اند، غنی‌شدگی 10^3 تا 10^6 برابری فلوریت‌ها را از عناصر یادشده نسبت به آب دریای معمولی نشان می‌دهد. این غنی‌شدگی برای عناصر متوسط مانند Eu و Gd و عناصر سنگین مانند Yb و Lu بسیار بیشتر از عناصر سبک مانند La، Ce، Nd و Sm رخ داده است (شکل 6-A و B). مقایسه غلظت این عناصر در فلوریت‌ها با کلسیت‌های مرحله کانی‌سازی نیز تهی‌شدگی در عناصر نادر خاکی سبک و غنی‌شدگی در عناصر نادر متوسط (Eu و Gd) و سنگین (Yb و Lu) را نشان می‌دهد (شکل 7-A و B). مقایسه غلظت عناصر نادر خاکی در فلوریت‌ها با انواع سنگهای کربناته میزبان کانی‌سازی، نشان داد که فلوریت‌ها نسبت به این سنگها از عناصر سبک تهی‌شدگی نشان می‌دهند، اما غنی‌شدگی محدودی از Yb و Lu در فلوریت‌ها نسبت به سنگهای کربناته میزبان به‌ویژه سنگ آهک دولومیتی مشاهده می‌شود (شکل 8-A، B و C).

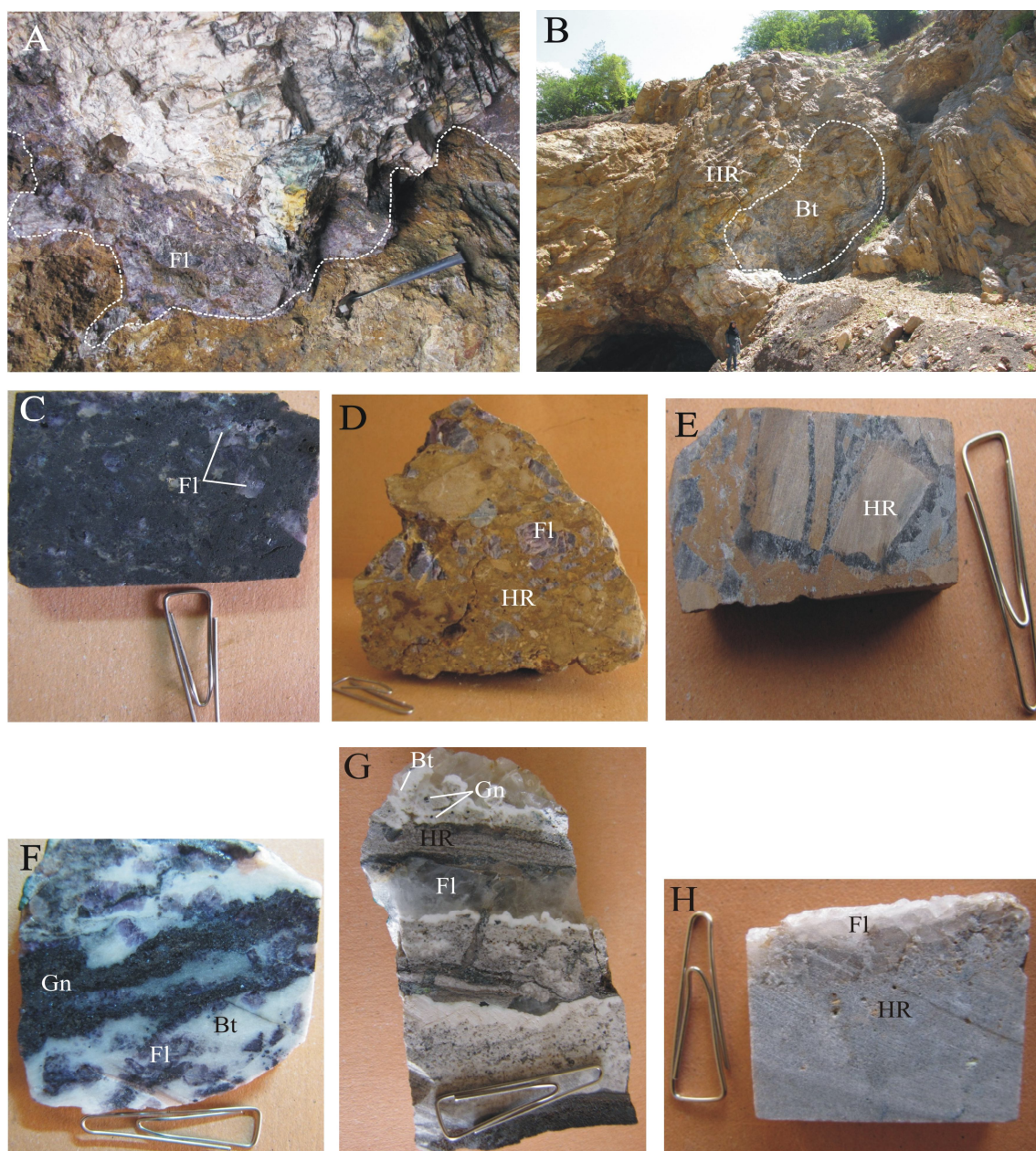
غنی‌شدگی برای عناصر متوسط مانند Eu و Gd در فلوریت‌ها نسبت به سنگهای آهکی میزبان بسیار بیشتر رخ داده است؛ اما نسبت غلظت این عناصر در فلوریت‌ها و سنگهای آهک دولومیتی میزبان، تقریباً نزدیک به واحد است (شکل 8-A، B و C). در مقایسه با بازالت‌های موجود در محیط کانسارهای مورد بررسی، فلوریت‌ها به استثنای Yb و Lu، تهی‌شدگی واضحی از همه عناصر نادر خاکی نشان می‌دهند (شکل 9-A و B)، و در مقایسه با شیل‌های محیط کانسارها، تهی‌شدگی بسیار بیشتری از عناصر نادر خاکی به جز Yb و Lu مشاهده می‌شود (شکل 9-A و C).

الگوی توزیع عناصر نادر خاکی در فلوریت‌های مورد بررسی که نسبت به شیل استرالیایی پس از آرکن (PASS) هنجار شده است، غنی‌شدگی عناصر نادر سنگین (HREE) و عناصر نادر متوسط (MREE) و همچنین بی‌هنجاری مثبت از Eu و بی‌هنجاری منفی از Ce را نشان می‌دهد (شکل 10).

مزوزوئیک در سراسر منطقه سوادکوه، خطیرکوه و کیاسر گزارش نشده است (Gorjizad, 1996; Shariatmadar, 1999) ولی در جنوب منطقه کیاسر به سمت دامغان، توده گرانیته تویه‌دروار حضور دارد که سازندهای پالئوزوئیک زیرین را قطع کرده و خود توسط سازندهای پالئوزوئیک بالایی پوشیده شده است (Ehya, 2012). در مناطق مورد بررسی، هیچ‌گونه ارتباط آشکاری بین فعالیتهای آذرین و کانی‌سازی مشاهده نمی‌شود و سنگهای آتشفشانی در زیر و یا در بالای افقهای کانه‌دار حضور دارند. بر پایه مشاهدات صحرایی در این پژوهش، زون‌های دارای فلوریت عمدتاً از نوع پرشدگی فضای خالی به شکل رگه‌ای، عدسی و توده‌ای و به‌صورت ناهم‌شیب در سنگهای کربناته است که در زون‌های گسله و یا حفره‌های انحلالی و کارستی متمرکز شده‌اند. این مناطق، توده‌های کانسنگ فلوریت با ابعاد حداکثر 2 متر را با رنگهای بنفش، سفید، نباتی، دودی، سبز و آبی را در خود جای داده‌اند که از طریق تونلها و ترانشه‌های استخراجی قابل مشاهده هستند (شکل 3-A و B). تشریح ماکروسکوپی کانسنگها در نمونه دستی باعث شناسایی ساختهای افشان (شکل 3-C و D)، برشی (شکل 3-E)، پرکننده فضای خالی و رگه-رگه‌چهای (شکل 3-F، G و B) برای فلوریت‌ها شد؛ که در برخی موارد با دیگر کانیها مانند باریت، گالن و کلسیت همراه بودند. بررسیهای میکروسکوپی به‌منظور شناسایی بافت کانی‌سازی فلوریت در کانسارهای مورد بررسی، بافتهای متنوعی را برای حالت تک‌دانه از فلوریت و همچنین برای حالتی که فلوریت با دیگر کانیها بافت خاصی را به وجود آورده‌اند، آشکار کرد که از مهمترین این بافتهای می‌توان به بافتهای جانشینی مانند دروغ‌ریختی (شکل 4-A)، خوردگی (شکل 4-B و C)، شبکه‌مانند (شکل 4-D)، جزیره‌ای (شکل 4-E)، باقی‌مانده (شکل 4-F) و نواربندی قشرگون (شکل 4-G) اشاره کرد.

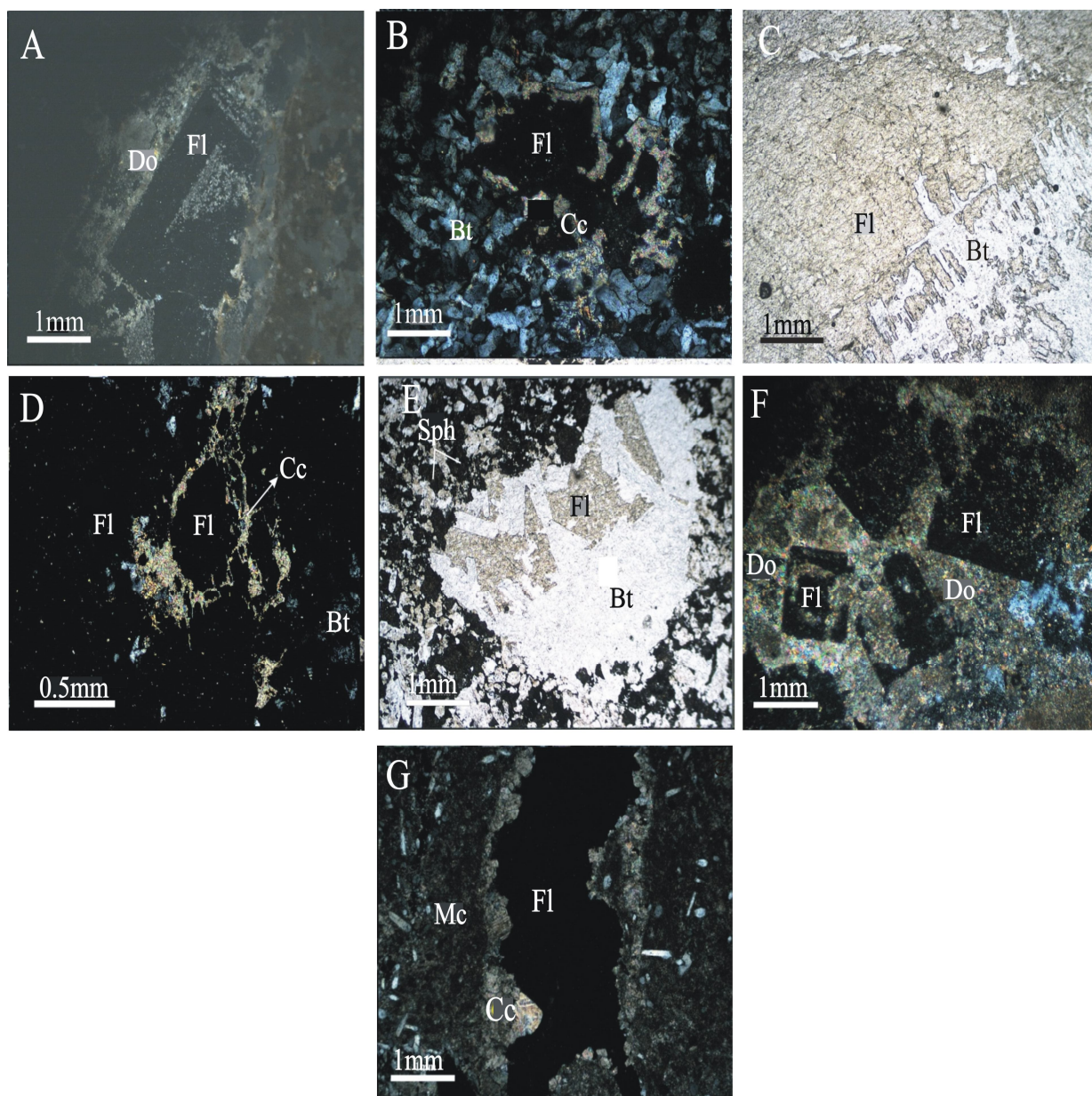
بحث

داده‌های تجزیه شیمیایی عناصر نادر خاکی نشان داد که ΣREE در فلوریت‌ها، کلسیت‌ها و سنگهای کربناته میزبان در مقایسه با نمونه‌های بازالت و شیل موجود در منطقه مورد بررسی، بسیار کمتر است (شکل 5). مجموع غلظت عناصر نادر خاکی برای فلوریت‌ها از حدود 0/05 ppm تا 18 ppm، برای کلسیت‌های مرحله کانی‌سازی از 0/5 ppm تا 3 ppm،



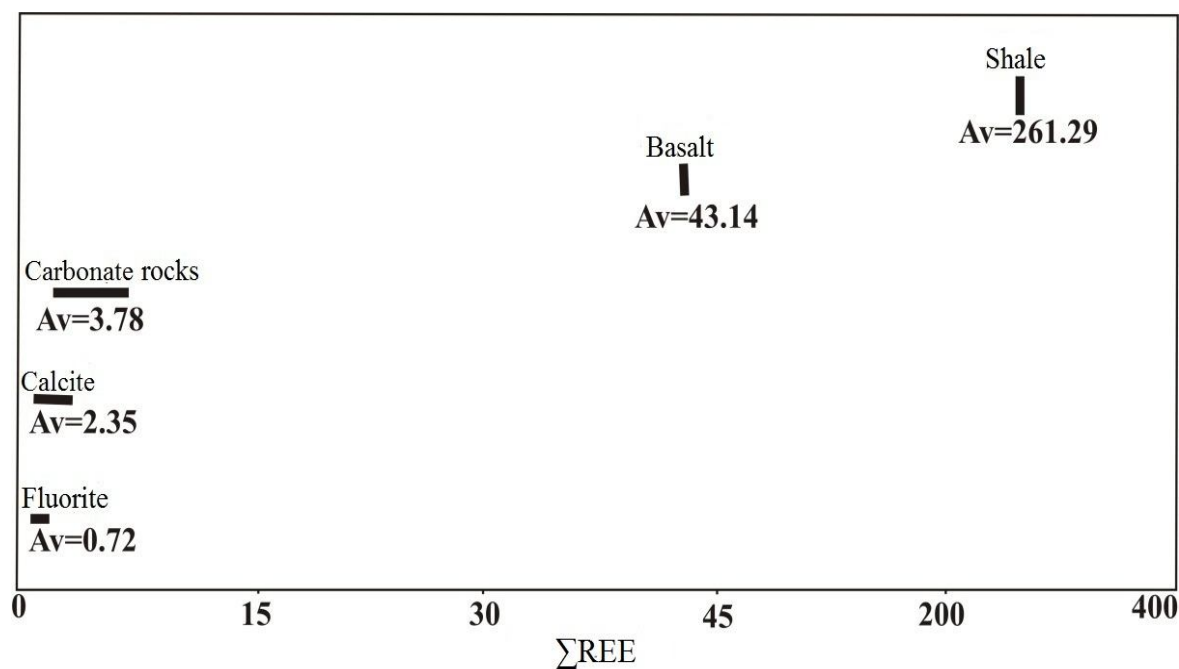
شکل 3. چگونگی رخداد و ساختهای کانی‌سازی در دو مقیاس صحرایی و نمونه دستی از کانسارهای مورد بررسی؛ A: پرشدگی حفره‌های کارستی توسط فلوریت (Fl) در کانسار کمرپشت، B: ناهم‌شیب بودن توده معدنی نسبت به سنگ درون‌گیر (HR) در کانسار شش‌رودبار (دید به سمت شمال شرق)، C و D: کانسنگ با ساخت افشان فلوریت درون سنگ آهک سیلیسی در کانسار کمرپشت و سنگ آهک دولومیتی در کانسار اراء، E: کانسنگ برشی در کانسار کمرپشت، F: کانسنگ با ساخت رگه-رگه‌چهای گالن در زمینه‌ای از باریت دارای فلوریت افشان در کانسار شش‌رودبار، G: رگه‌چهای ضخیم فلوریت با ریزرگه‌چهای باریت در سنگ میزبان واجد گالن افشان ریز در کانسار شش‌رودبار، H: رگه ضخیم فلوریت در سنگ میزبان آهکی در کانسار پاچی-میانا.

Fig. 3. Mode occurrence and fabrics of mineralization in both field and hand specimen scales of studied ore deposits: A: karstic caves filling by fluorite (Fl) in Kamarposht deposit, B: Discordance of orebody respect to country rock (HR) in Sheshroodbar deposit (view to the northeastward), C-D: ore with disseminate fluorite fabrics within silicified limestone and dolomitic limestone in Kamarposht and Era deposits, respectively, E: Breccia ore in Kamarposht deposit, F: ore with vein-veinlets galena within barite matrix bearing disseminate fluorites in Sheshroodbar deposit, G: Thick veinlets of fluorite along with micro-veinlets of barite in host rock bearing fine-grained disseminate galena in Sheshroodbar deposit, H: thick vein of fluorite within limestone host rock in Pachi Miana deposit.



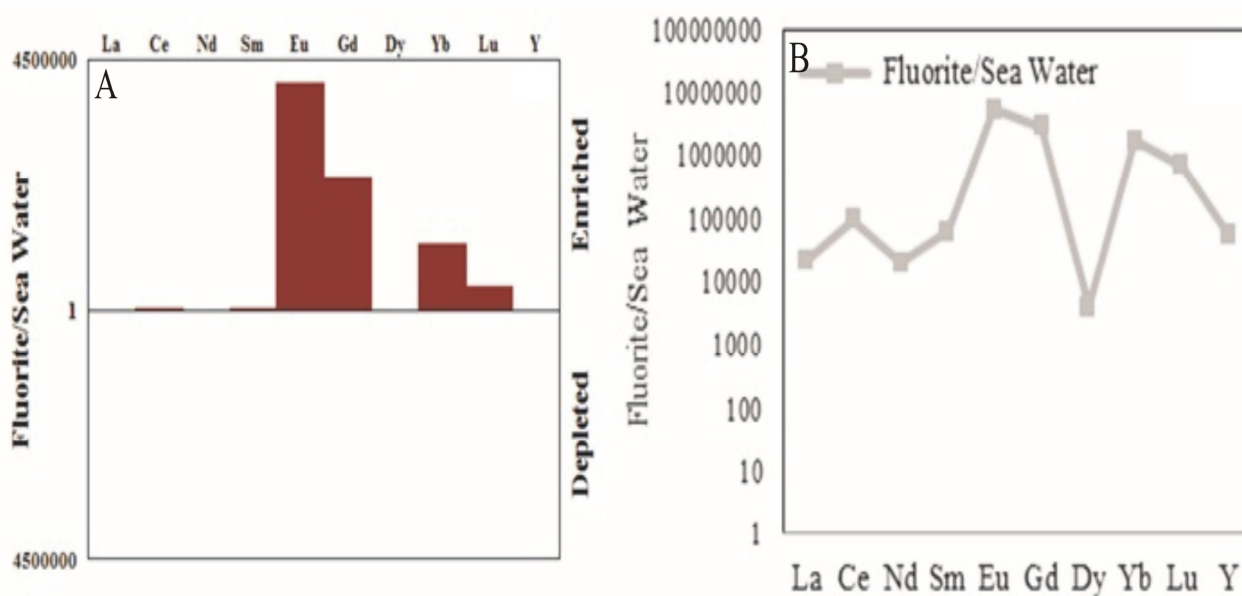
شکل 4. بافتهای غالب کانی‌سازی فلوریت در کانسارهای مورد بررسی؛ A: دروغ‌ریختی ناشی از جانشینی فلوریت (Fl) در قالب دولومیت (Do) در کانسنگهای کانسار شش‌رودبار، B و C: بافت خوردگی ناشی از جانشینی فلوریت (Fl) به جای کلسیت (Bt) و باریت (Bt) به جای فلوریت (C) در کانسنگهای کانسار شش‌رودبار، D: بافت شبکه‌مانند در نتیجه جانشینی فلوریت (Fl) به جای کلسیت سنگ میزبان (Cc) در کانسنگهای کانسار شش‌رودبار، E: بافت جزیره‌ای فلوریت (Fl) داخل باریت (Bt) در کانسنگهای کانسار شش‌رودبار، F: بافت باقی‌مانده ناشی از جانشینی فلوریت (Fl) به جای کانیهای تبخیری مانند کلسیت و دولومیت (Do) در کانسنگهای کانسار شش‌رودبار، G: رگه فلوریت (Fl) با غشاء کلسیتی (Cc) در کانسنگهای میکرایتی (Mc) کانسار پاچی میانا

Fig. 4. Dominant textures of fluorite mineralization in studied ore deposits; A: Pseudomorphism cause of replacement of dolomite (Do) by fluorite (Fl) in ores from Sheshroodbar deposit, B-C: Corrosion texture cause of calcite (Cc) replacement by fluorite (B) and fluorite (Fl) replaced by barite (Bt) (C) in ores from Sheshroodbar deposit, D: Network-like texture due to replacement of calcite (Cc) of host rock by fluorite (Fl) in ores from Sheshroodbar deposit, E: Island texture of barite (Bt) in ores from Sheshroodbar deposit, F: Relict texture cause of replacement of evaporate minerals such as calcite and dolomite (Dl) by fluorite (Fl) in ores from Sheshroodbar deposit, G: Fluorite vein (Fl) with calcitic envelope (Cc) in ores from Pachi Miana deposit



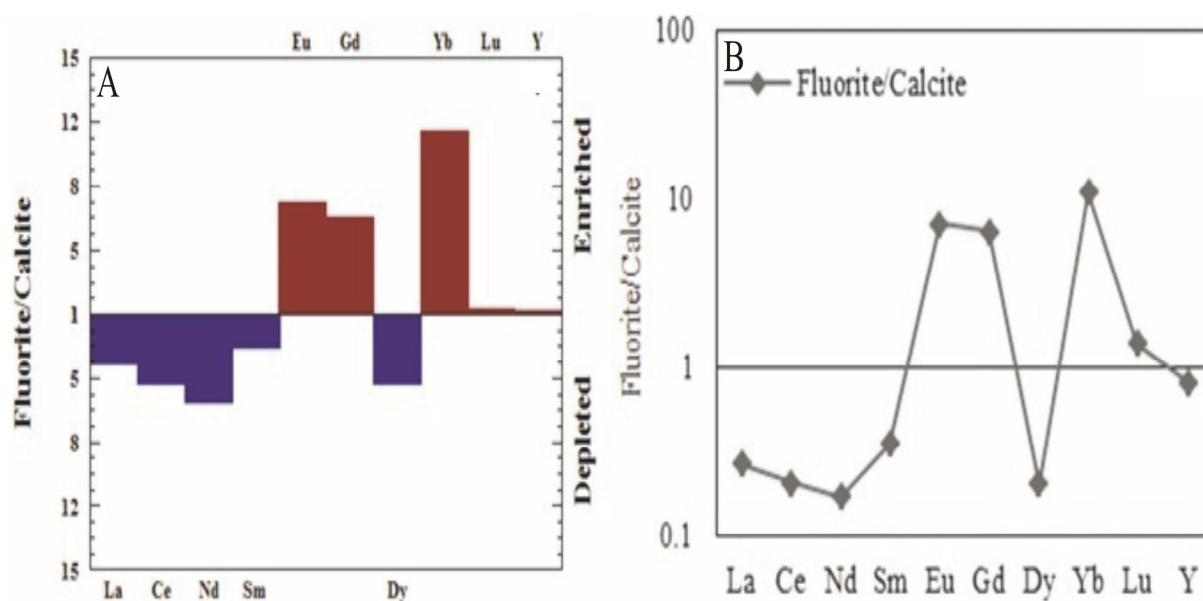
شکل 5. دامنه تغییرات مجموع غلظت عناصر نادر خاکی (ppm) در نمونه‌های کانسارهای فلوریت سازند الیکا در البرز مرکزی

Fig. 5. Range variations of total REEs concentration in samples from fluorite deposits of Elika formation in central Alborz



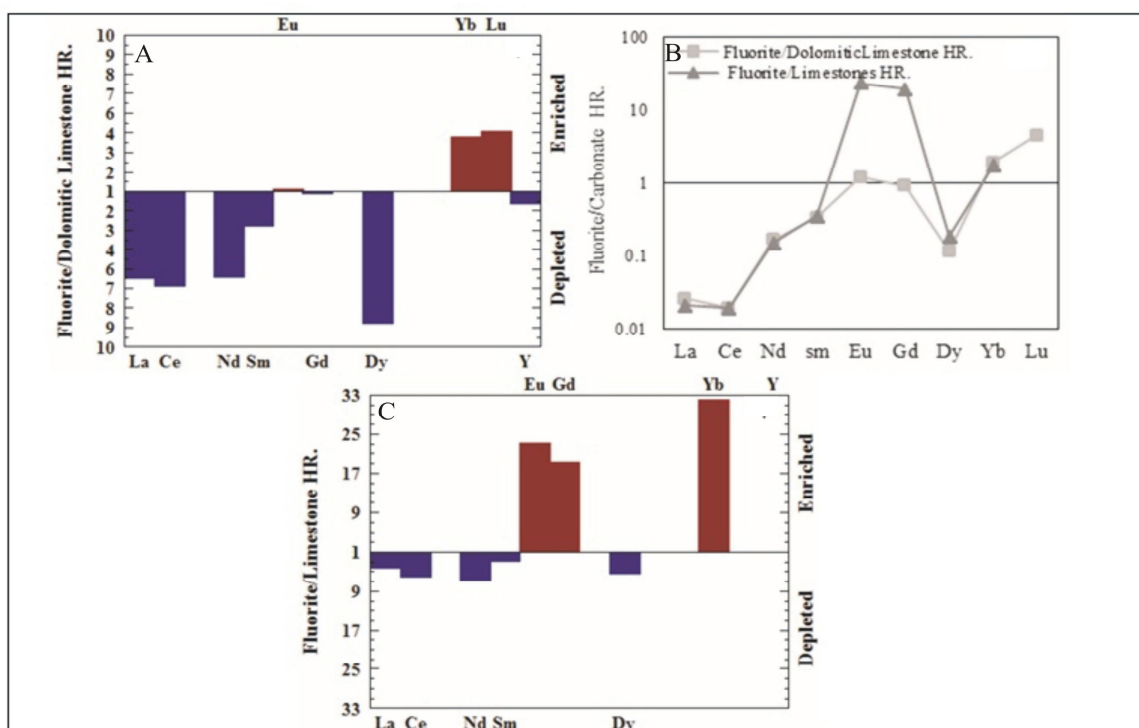
شکل 6. روندهای مقایسه‌ای از توزیع و غنی‌شدگی - تهی‌شدگی عناصر نادر خاکی در نمونه‌های فلوریت از کانسارهای فلوریت سازند الیکا در البرز مرکزی هنجار شده نسبت به آب دریا (مقادیر آب دریا از داده‌های جدول 2)

Fig. 6. Comparative trends of distribution and enrichment-depletion of REEs in fluorite samples from fluorite deposits of Elika formation in central Alborz normalized to Seawater (Seawater values derived from Table 1)



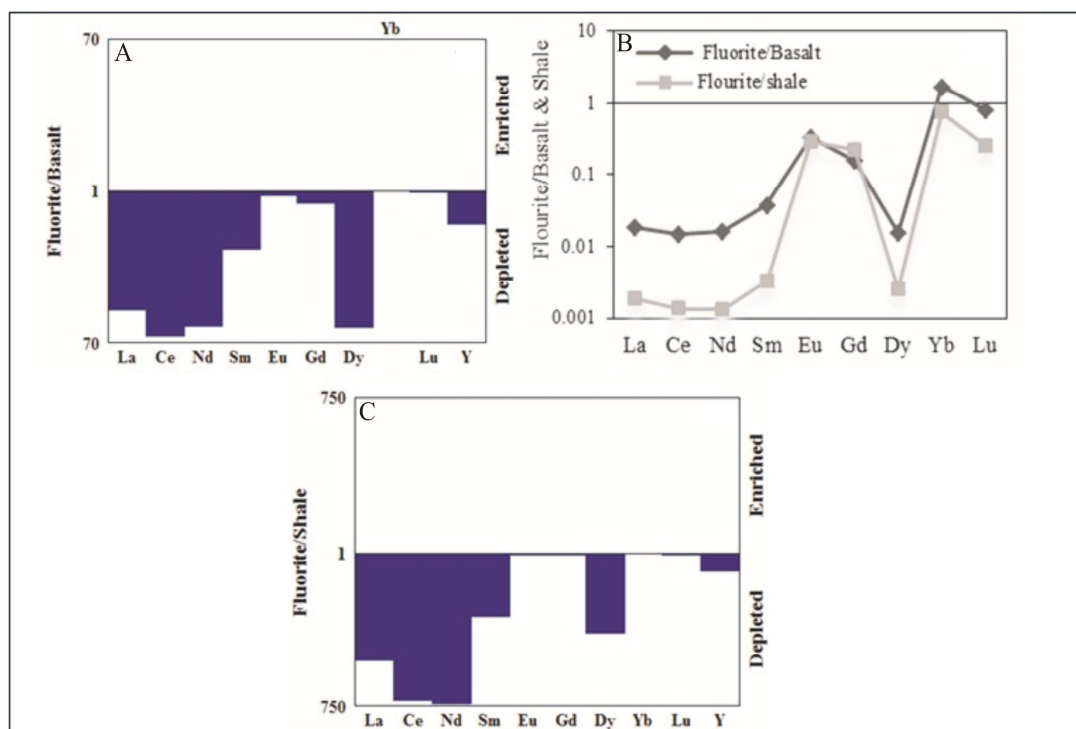
شکل 7. توزیع و غنی‌شدگی - تهی‌شدگی عناصر نادر خاکی در فلوریت‌ها نسبت به نمونه‌های کلسیت مرحله کانی‌سازی از کانسارهای فلوریت سازند الیکا در البرز مرکزی

Fig. 7. Distribution and enrichment-depletion of REEs in fluorites respect to ore-stage calcite samples from fluorite deposits of Elika formation in central Alborz



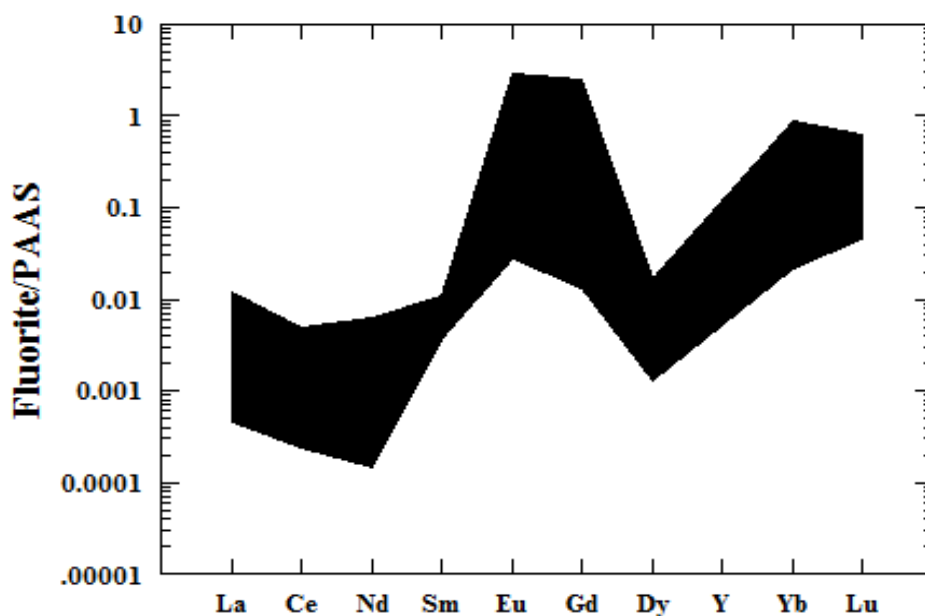
شکل 8. روندهای مقایسه‌ای از توزیع و غنی‌شدگی - تهی‌شدگی عناصر نادر خاکی در فلوریت‌ها نسبت به سنگهای کربناته میزبان در کانسارهای فلوریت سازند الیکا در البرز مرکزی

Fig. 8. Comparative trends of distribution and enrichment-depletion of REEs in fluorites respect to carbonate host rocks in fluorite deposits of Elika formation in central Alborz



شکل 9. روندهای مقایسه‌ای از توزیع و غنی‌شدگی - تهی‌شدگی عناصر نادر خاکی در فلوریت‌ها نسبت به بازالت و شیل در کانسارهای فلوریت سازند الیکا در البرز مرکزی

Fig. 9. Comparative trends of distribution and enrichment-depletion of REEs in fluorites respect to basalt and shale in fluorite deposits of Elika formation in central Alborz

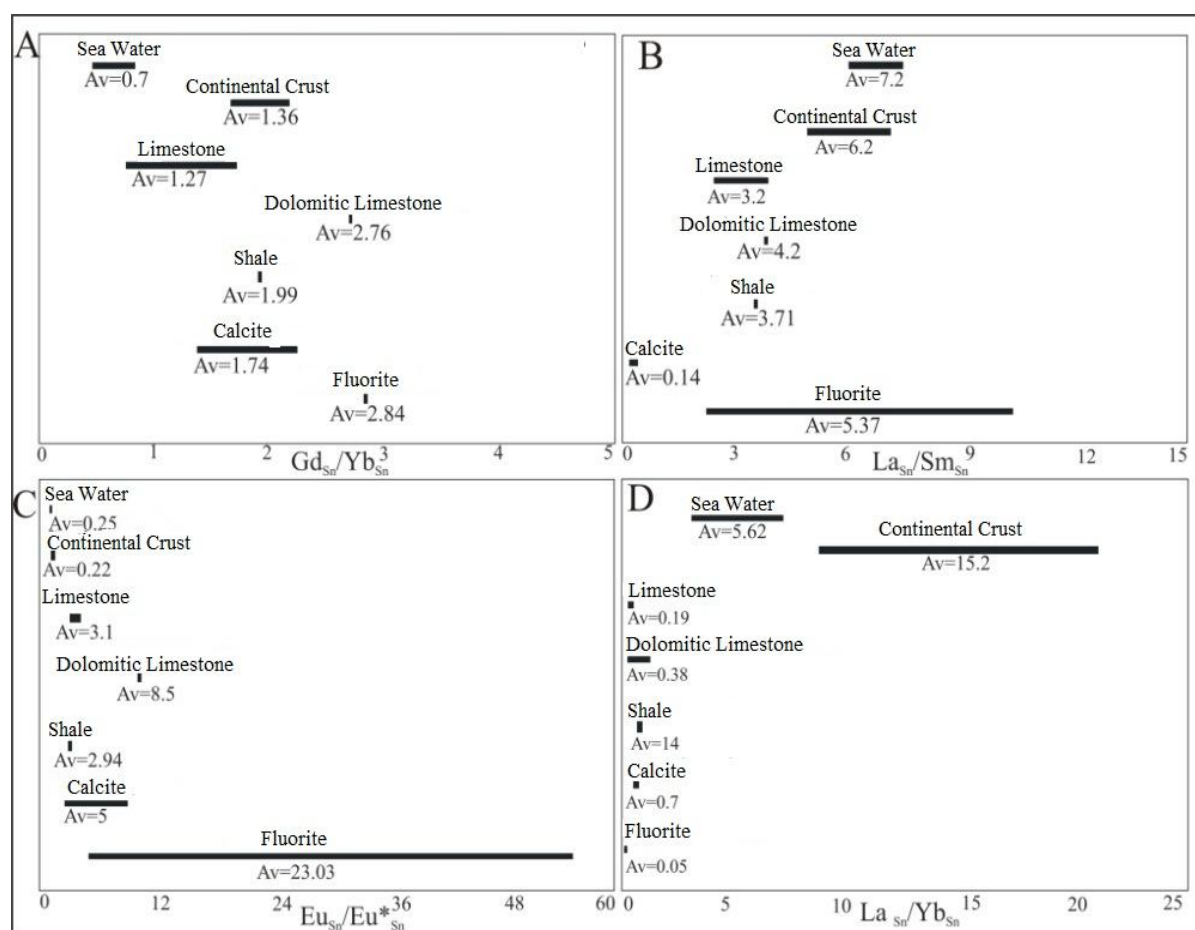


شکل 10. الگوی توزیع عناصر نادر خاکی در نمونه‌های فلوریت از کانسارهای فلوریت سازند الیکا در البرز مرکزی هنجارشده نسبت به شیل بعد از آرکئن استرالیا (PAAS). داده‌ها برای شیل بعد از آرکئن استرالیا از جدول 2 استخراج شده‌اند.

Fig. 10. REEs distribution pattern in fluorite samples from fluorite deposits of Elika formation in central Alborz normalized to Post-Archean Australian Shale (PAAS). Data for Post-Archean Australian Shale derived from Table 2.

به منابع یادشده، اما مقادیر بزرگتری در مقایسه با کربنات‌های میزبان هستند (شکل B-11). این نشان می‌دهد که فلوریت‌ها از غنی‌شدگی بیشتری در عناصر سبک نسبت به سنگهای کربناته میزبان برخوردار هستند. بی‌هنجاری یوروپیم به‌عنوان شاخص احیایی ($Eu/Eu^* > 1$) یا اکسیدی بودن ($Eu/Eu^* < 1$) شرایط محیطی نهشت فلوریت، دامنه وسیع از مقادیر بسیار بزرگ این نسبت را در فلوریت‌های مورد بررسی ($>>> 1$) در مقایسه با پوسته قاره‌ای، آب دریا و سنگهای کربناته میزبان نشان داد (شکل C-11). دامنه تغییرات مقدار La/Yb در فلوریت‌ها نسبت به پوسته قاره‌ای، آب دریا و سنگهای کربناته میزبان بسیار محدود و دارای مقادیر کوچک ($0/01-0/08$) است (شکل D-11). این نشان‌دهنده تفکیک‌شدگی ضعیف عناصر نادر خاکی در فلوریت‌ها ($La/Yb=0.05$) است.

نسبتهای شاخص از عناصر نادر خاکی مانند شاخص غنی‌شدگی در عناصر سبک (La/Sm)، غنی‌شدگی در عناصر متوسط (Gd/Yb) و تفکیک‌شدگی کل عناصر نادر خاکی (La/Yb) در فلوریت‌های مورد بررسی در مقایسه با سنگهای کربناته میزبان و مخازن استاندارد زمین، مانند آب دریا و پوسته قاره‌ای مورد بررسی قرار گرفت. دامنه مقادیر Gd/Yb در فلوریت‌های مورد بررسی کوچک است ($2/86-2/82$) و فلوریت‌ها به‌طور میانگین از غنی‌شدگی بیشتری از عناصر متوسط نسبت به پوسته قاره‌ای و آب دریا برخوردارند؛ اما نسبت به سنگهای کربناته میزبان غنی‌شدگی کمتری از عناصر یادشده را نشان می‌دهند (شکل A-11). La/Sm در فلوریت‌ها نسبت به این منابع دامنه وسیعی از مقادیر کوچک ($2/36$) تا بزرگ ($10/2$) را نشان می‌دهد، به‌طوری‌که فلوریت‌ها به‌طور میانگین دارای مقادیر کوچکتری از La/Sm نسبت

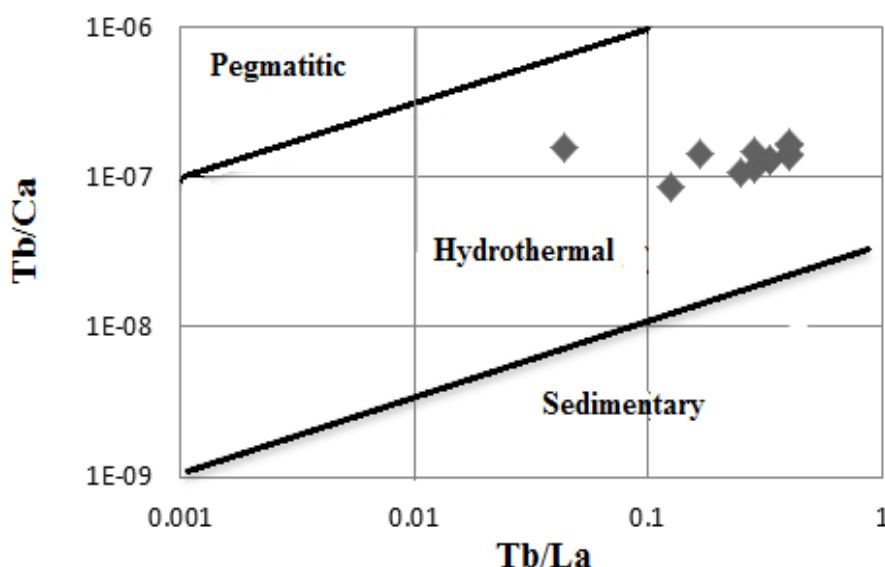


شکل 11. مقایسه دامنه تغییرات نسبتهای شاخص هنجارشده از عناصر نادر خاکی در فلوریت‌ها، کلسیت‌های مرحله کانی‌سازی، شیل، بازالت، سنگهای میزبان در کانسارهای فلوریت سازند الیکا در البرز مرکزی با پوسته قاره‌ای و آب دریا

Fig. 11. Comparison of variations range of informative normalized REEs ratios among fluorites, ore-stage calcites, shale, basalt and host rocks in fluorite deposits of Elika formation in central Alborz with continental crust and seawater

همان‌گونه که مشخص است فلوریت‌های مورد بررسی همگی در محدوده فلوریت‌های گرمایی واقع شده‌اند (شکل 12).

به‌منظور تشخیص خاستگاه فلوریت‌های مورد بررسی، از نمودار $Tb/Ca-Tb/La$ که برای نخستین بار توسط مولر و همکاران (Moller et al., 1976) ارائه شده است، استفاده شد و



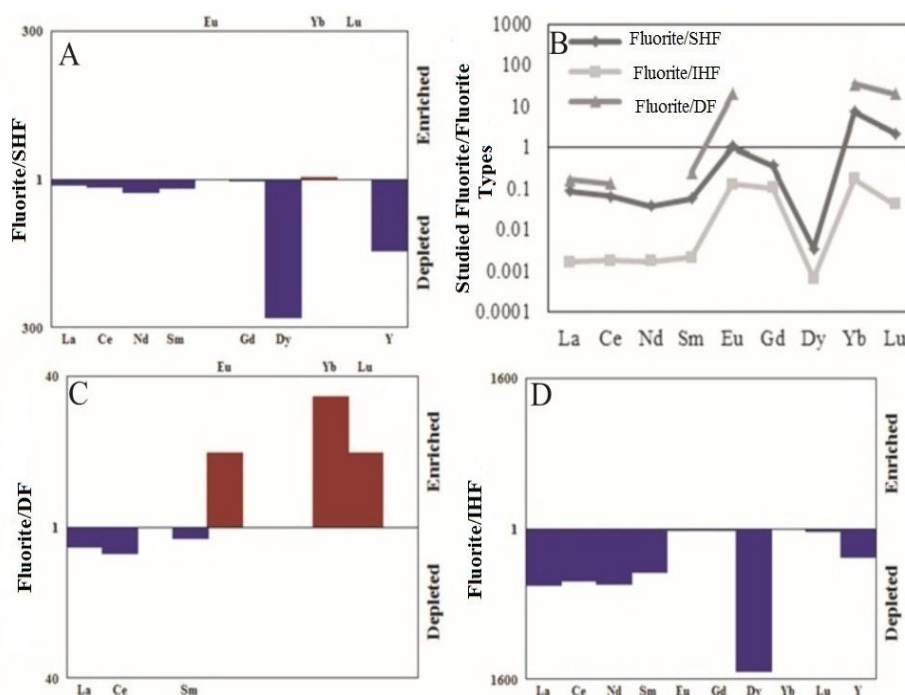
شکل 12. نمودار تفکیک کننده برای فلوریت‌های با خاستگاه‌های گوناگون (Moller et al, 1976) و موقعیت فلوریت‌های کانسارهای فلوریت سازند الیکا در البرز مرکزی (در هر دو محور اعداد به صورت لگاریتمی است: $1E-09=1 \times 10^{-9}$)

Fig. 12. Discrimination diagram for fluorites with different origin (from Muller et al. 1976) and location of fluorites from fluorite deposits of Elik formation in central Alborz (values in axis's X and Y are logarithmic; $1E-09=1 \times 10^{-9}$)

سنگین، فلوریت‌های مورد بررسی نسبت به فلوریت‌های رسوبی-دیاژنتیک غنی‌شدگی 10 برابری نشان می‌دهند (شکل 13-C). در تأیید این خاستگاه گرمایی، دامنه تغییرات La/Yb به‌عنوان عامل تفکیک‌شدگی کل عناصر نادر خاکی شباهت فلوریت‌های مورد بررسی را با فلوریت‌های گرمایی رسوبی‌زاد و تا حدودی رسوبی-دیاژنتیک نشان می‌دهند (شکل 14).

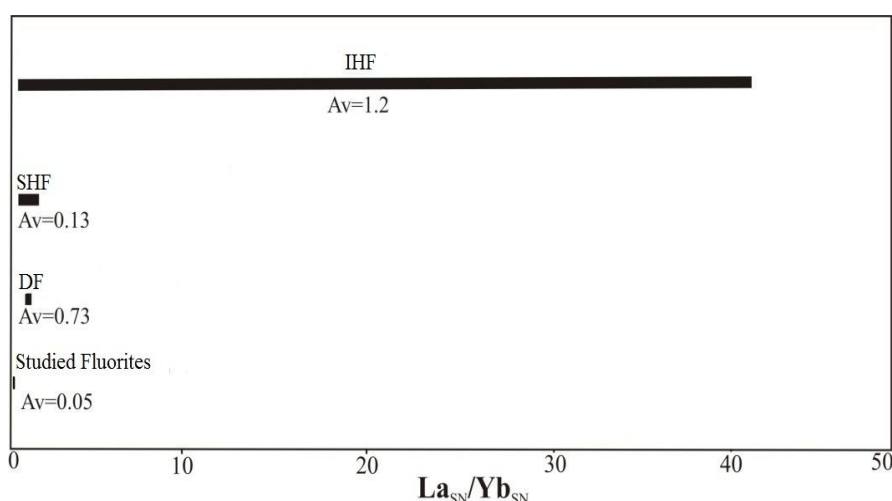
با مشخص شدن مشابهت خاستگاه فلوریت‌های مورد پژوهش به فلوریت‌های گرمایی رسوبی‌زاد و دیاژنتیک، مقایسه روند تغییرات غلظت عناصر نادر خاکی در فلوریت‌های مورد بررسی با فلوریت‌های موجود در کانسارهای نوع دره می‌سی‌سی‌پی غنی از فلوریت (F-rich MVT) که خاستگاه گرمایی رسوبی‌زاد دارند، می‌توان شباهت آنها را به فلوریت‌های کانسارهای پنین در انگلستان نشان داد (شکل 15).

برای شناخت بیشتر از نوع خاستگاه گرمایی فلوریت‌های مورد بررسی، روند تغییرات میانگین غلظت عناصر نادر خاکی در فلوریت‌های مورد مطالعه با میانگین غلظت این عناصر در فلوریت‌های با خاستگاه‌های رسوبی-دیاژنتیک، گرمایی آذرین‌زاد (IHRF) و گرمایی رسوبی‌زاد (SHRF) مورد مقایسه قرار گرفت (شکل 13-A, B, C و D). این مقایسه نشان داد که فلوریت‌های مورد بررسی نسبت به فلوریت‌های گرمایی آذرین‌زاد، به‌طور کلی از تهی‌شدگی قابل ملاحظه‌ای در همه عناصر برخوردارند (شکل 13-B و D). در مقایسه با فلوریت‌های گرمایی رسوبی‌زاد و رسوبی-دیاژنتیک، این تهی‌شدگی به‌ویژه برای عناصر سبک کمتر است؛ اما عناصر نادر خاکی متوسط مانند Eu و Gd و عناصر سنگین مانند Lu در فلوریت‌های مورد بررسی مشابه با فلوریت‌های گرمایی رسوبی‌زاد است (نسبت واحد) (شکل 13-A و C). برای عناصر



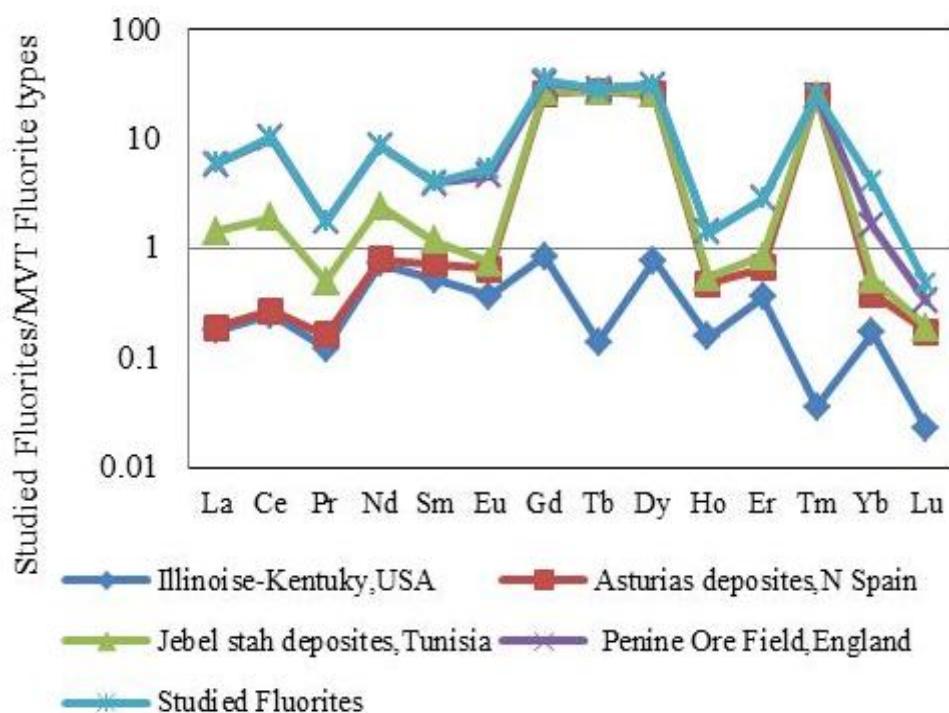
شکل 13. نمودارهای غنی‌شدگی - تهی‌شدگی و روند تغییرات عناصر نادر خاکی در فلوریت‌های کانسارهای فلوریت سازند الیکا در البرز مرکزی در مقایسه با فلوریت‌های دارای خاستگاه‌های گوناگون (SHF: فلوریت گرمابی رسوبی‌زاد، IHF: فلوریت گرمابی آذرین‌زاد، DF: فلوریت دیاژنتیک). داده‌های مربوط به فلوریت‌های با خاستگاه‌های گوناگون از جدول 2 گرفته شده‌اند.

Fig. 13. Enrichment-depletion diagrams and distribution trends for REEs in fluorites from fluorite deposits of Elika formation in central Alborz respect to fluorites with various origins (SHF: Sedimentogenic Hydrothermal Related Fluorite, IHF: Igneous Hydrothermal Related Fluorite, DF: Diagenetic Fluorite). Data for fluorites with various origins derived from Table 2.



شکل 14. مقایسه دامنه تغییرات عامل تفکیک‌شدگی کل عناصر نادر خاکی (نرمالایز شده نسبت به شیل استرالیا) در فلوریت‌های کانسارهای فلوریت سازند الیکا در البرز مرکزی با فلوریت‌های دارای خاستگاه‌های گوناگون (SHF: فلوریت گرمابی رسوبی‌زاد، IHF: فلوریت گرمابی آذرین‌زاد، DF: فلوریت دیاژنتیک). داده‌های مربوط به فلوریت‌های با خاستگاه‌های گوناگون از جدول 2 گرفته شده‌اند.

Fig. 14. Comparison between variations range of total REEs fractionation factor (normalized to PAAS) in fluorites from fluorite deposits of Elika formation in central Alborz and fluorites with various origins. (SHF: Sedimentogenic Hydrothermal Related Fluorite, IHF: Igneous Hydrothermal Related Fluorite, DF: Diagenetic Fluorite). Data for fluorites with various origins derived from Table 2.



شکل 15. الگوی توزیع عناصر نادر خاکی در فلوریت‌های کانسار فلوریت سازند الیکا در البرز مرکزی در مقایسه با فلوریت‌های شاخص کانسارهای نوع دره می‌سی‌سی‌پی غنی از مناطق مختلف جهان (داده‌های عناصر نادر خاکی دیگر کانسارها از (Souissi et al., 2010; Bau et al., 2003; Chesley et al., 1994; Sánchez et al., 2010

Fig. 15. REEs distribution pattern in fluorites from fluorite deposits of Elik formation in central Alborz comparing with informative fluorites of F-rich MVT deposits around the World (REEs Data for other deposits derived from Souissi et al., 2010; Bau et al., 2003; Chesley et al., 1994; Sánchez et al., 2010)

نتیجه‌گیری

بررسی زمین‌شیمی عناصر نادر خاکی در کانسارهای فلوریت شرق مازندران، تفاوت عمده در غلظت، روند توزیع و رفتار زمین‌شیمیایی عناصر یادشده در فلوریت‌ها، کلسیت‌های همراه و سنگهای کربناته میزبان را نسبت به بازالت و شیل موجود در منطقه کانسارهای مورد بررسی، به‌عنوان منابع احتمالی تأمین کننده عناصر نادر خاکی در فلوریت‌ها آشکار کرد. به‌طور کلی مجموع غلظت عناصر نادر خاکی (ΣREE) در فلوریت‌ها، کلسیت‌ها و سنگهای کربناته میزبان در مقایسه با بازالت‌ها و شیل‌های موجود در مناطق مورد بررسی پایین بود. فلوریت‌های دارای مقدار پایین از عناصر خاکی نادر به‌عنوان فلوریت‌های شاخص شکل‌گیری در محیط‌های رسوبی تفسیر شده‌اند (Ronchi et al., 1993; Hill et al., 2000; Sasmaz et al., 2005). عناصر نادر خاکی در فلوریت‌ها، کلسیت‌ها و سنگهای کربناته میزبان، غنی‌شدگی 10^3 تا 10^6 برابری از عناصر یادشده را نسبت به آب دریای معمولی نشان

داده‌اند. بر این اساس می‌توان نتیجه گرفت که فرآیندهایی غیر از فرآیند رسوب‌گذاری از آب دریای با غلظت معمولی از عناصر نادر خاکی، مانند فرآیندهای هم‌یافت و گرمایی باعث غنی‌شدگی فلوریت‌ها و سنگهای کربناته میزبان کانی‌سازی از عناصر نادر خاکی شده است. فلوریت‌ها نسبت به سنگهای کربناته میزبان (آهک و آهک دولومیتی) از عناصر سبک (La, Ce, Nd, Sm) تهی‌شدگی و در عناصر متوسط (Eu, Gd) غنی‌شدگی محدودی نسبت به سنگهای آهکی میزبان نشان داده‌اند. در مقایسه، هر چند که غلظت عناصر متوسط در فلوریت‌ها و سنگ آهک دولومیتی میزبان تقریباً نزدیک به واحد است اما فلوریت‌ها از عناصر سنگین (Yb, Lu) نسبت به سنگهای آهک دولومیتی میزبان غنی‌شدگی نشان داده‌اند. تهی‌شدگی از عناصر نادر خاکی سبک و از طرف دیگر غنی‌شدگی نسبی از عناصر سنگین در فلوریت‌ها نسبت به سنگهای آهکی و آهکهای دولومیتی میزبان به‌عنوان نشانه‌ای از تشکیل با تأخیر فلوریت نسبت به رسوب‌گذاری سنگهای

محلول گرمایی کنترل می‌شود (Schwinn and Markl, 2005). غنی‌شدگی فلوریت‌ها از عناصر نادر متوسط و سنگین و تهی‌شدگی آنها از عناصر سبک می‌تواند با فرآیندهایی مانند کمپلکس‌سازی متفاوت این عناصر در محلول گرمایی کانه‌ساز، فرآیندهای انحلال سنگهای کربناته و مصرف کلسیم این سنگها توجیه شود (Bau et al., 2003; Sánchez et al., 2010). کمپلکس‌سازی قویتر عناصر نادر سنگین (Yb) نسبت به عناصر سبک (La)، $(La/Yb)N < 1$ و بالا بودن HREEs/LREEs در فلوریت‌های مورد پژوهش، غنی‌تر بودن محلول گرمایی کانه‌ساز از لیگند فلئور (F⁻) و حضور کم‌رنگ‌تر لیگندهای کلریدی را در آن‌جا نشان می‌دهد (Souissi et al., 2010). پژوهشها نشان داده است که عناصر نادر سبک ترجیحاً در طی فلوریت‌زایی توسط محلول گرمایی غنی از یون کلرید از خارج به محیط کانسارسازی (سنگهای کربناته میزبان) وارد می‌شوند (Souissi et al., 2010) در حالی که کمپلکس‌های فلوریدی به‌عنوان عامل انتقال عناصر نادر سنگین در محلولهای گرمایی کانه‌ساز شناخته شده‌اند (Henderson, 1984; Ronchi et al., 1993). تهی‌شدگی مشاهده شده در عناصر سبک و غنی‌شدگی در عناصر سنگین فلوریتها نسبت به سنگهای آهکی و آهک دولومیتی میزبان در این پژوهش، نقش محلولهای گرمایی دارای کمپلکس‌های فلوریدی را در تشکیل کانسارهای فلوریت مورد بررسی پررنگ‌تر از محلولهای گرمایی کلریدی نشان می‌دهد. محتوای پایین مجموع عناصر نادر خاکی (ΣREE) در فلوریت‌های مورد بررسی می‌تواند ناشی از عملکرد سه عامل باشد: 1- افزایش pH محلول گرمایی کانه‌ساز؛ 2- کاهش غلظت فعال فلئور در محلول گرمایی و 3- محتوای پایین عناصر نادر خاکی سنگهای کربناته میزبان. عامل اول می‌توانسته ناشی از برهم‌کنش محلول گرمایی با سنگهای کربناته میزبان باشد که با انحلال سنگهای کربناته دچار افزایش pH شده است. وجود حفره‌های انحلالی و کارستی گرمایی و برشهای ریزشی انحلالی به‌عنوان ساخت و بافتهای مهم کانی‌سازی فلوریت در کانسارهای مورد بررسی، مؤید این برهم‌کنش هستند. ظاهراً این فرآیند باعث نهشته‌شدن عمده فلوریت‌های موجود در کانسارهای مورد بررسی شده است؛ که از عناصر نادر خاکی به‌طور کلی فقیر هستند. در مقابل، فلوریت‌هایی که در زون‌های گسله و در محل تماس با شیل‌های سازند پالند

کربناته میزبان تفسیر شده است (Ronchi et al., 1993; Hill et al., 2000). این ویژگی به‌همراه ویژگی گرمایی عناصر نادر خاکی در فلوریت‌های مورد بررسی (شاخصهای Tb/La و Tb/Ca) و همچنین شباهت الگوی توزیع عناصر یادشده به کانسارهای نوع دره می‌سی‌سی‌پی غنی از فلوریت (F-rich MVT) که خاستگاه گرمایی رسوبی‌زاد (مانند کانسارهای موجود در ایالت فلوریت ایلینویز - کنتاکی امریکا، (Chesley et al., 1994)، میدان معدنی پناین در انگلستان، (Bau et al., 2003)، کانسار جبل استا در تونس (Souissi et al., 2010) دارند قویاً الگوی منشأی هم‌زاد با رسوب‌گذاری این کانسارها با دخالت ماگماتیسیم مافیک زیردریایی (بازالت و دیاباز) در منطقه و همچنین خاستگاه گرمایی آذرین‌زاد آنها را منتفی می‌سازد. با این تفسیرها و همچنین به‌علت نبود شباهت روند توزیع عناصر نادر خاکی در فلوریت‌های مورد بررسی با سنگهای آذرین مافیک و همچنین شیل‌های سازند شمشک، منشأگیری فلئور و احتمالاً دیگر عناصر کانه‌ساز همراه با آنها را از فعالیتهای آذرین و همچنین از سنگهای شیلی با مشکل مواجه می‌سازد (Constantopoulos 1988). این تفسیر سازگار با نتایج وهاب‌زاده و همکاران (Vahabzadeh et al., 2009) است؛ که بر پایه تفاوت توزیع و رفتار عناصر نادر خاکی در فلوریت‌ها با سنگهای شیلی، دیابازی و ماسه‌سنگی دربرگیرنده کانسار فلوریت امافت (در سنگ میزبان کربناته کرتاسه زیرین در منطقه سوادکوه) نقش سنگهای یادشده را به‌عنوان خاستگاه فلئور در این کانسار رد کرده است. بنابراین، لازم است، رفتار و روندهای مشاهده شده در توزیع عناصر نادر خاکی در فلوریت‌های این کانسارها را در محیطهای گرمایی رسوبی‌زاد (شورابه‌های حوضه‌ای یا آبهای داغ دیاژنتیکی) مورد بحث و بررسی قرار داد. دامنه تغییرات La/Yb به‌عنوان ویژگی تفکیک‌شدگی کل عناصر نادر خاکی شباهت فلوریت‌های مورد بررسی را با فلوریت‌های گرمایی رسوبی‌زاد و تا حدودی رسوبی-دیاژنتیک نشان می‌دهد. رخ‌داد غنی‌شدگی بیش از 10 برابری در عناصر نادر سنگین و نسبتهای نزدیک به واحد از عناصر نادر خاکی متوسط مانند Eu و Gd در فلوریت‌های مورد بررسی، آنها را به‌طور ترجیحی در گروه فلوریت‌های گرمایی رسوبی‌زاد قرار می‌دهد. غلظت عناصر نادر خاکی در محلولهای گرمایی معمولاً با pH، Eh و ترکیب شیمیایی

(Bau et al., گزارش شده برای میانبرهای سیال کانسار فلوریت شش‌رودبار (260 درجه سانتی‌گراد) توسط شریعتمدار (Shariatmadar, 1999) سازگار است. وجود بی‌هنجاری منفی سریوم (Ce) در فلوریت‌ها نشان می‌دهد که محلول گرمابی کانساز غنی از فلوتور بوده و سریوم به‌دلیل تشکیل کمپلکس با لیگندهای F^- موجود در محلول از سامانه توانسته است به‌طور بخشی خارج شود (Bau et al., 2003). همچنین بی‌هنجاری منفی سریوم در محلولهای گرمابی کانساز می‌توانسته در نتیجه مهاجرت عناصر نادر خاکی از یک سنگ منشأ با ترکیب نامحلول از Ce^{4+} در طی برهم‌کنش سنگ دیواره-محلول گرمابی و یا از یک سنگ منشأ با تهی‌شدگی قبلی از سریوم حاصل شده باشد (Bau et al., 2003). این تفسیرها می‌توانند توجیه‌کننده غلظت پایین مشاهده شده از عناصر نادر خاکی سبک (مانند سریوم) در فلوریت‌های مورد بررسی باشند. به هر حال، شباهت در توزیع و رفتار عناصر نادر خاکی متوسط (Eu, Gd) بین فلوریت‌ها و سنگ میزبان آهک دولومیتی نسبت به سنگ میزبان آهکی احتمالاً شباهت در منبع (سنگ آهک دولومیتی دیاژنتیکی) یا فرآیندهای تأمین‌کننده عناصر یادشده (محلول گرمابی مسبب دولومیتی شدن) در فلوریت‌ها و سنگ میزبان دولومیتی را نشان می‌دهد.

نهشته شده‌اند، از محتوای بالایی از عناصر نادر خاکی برخوردارند که می‌تواند نشان‌دهنده نبود تغییر pH محلول گرمابی کانساز تا محل نهشته شدن فلوریت در زون‌های گسله باشد. کاهش غلظت فعال فلوتور در محلول گرمابی با پیشرفت فرآیند کانی‌سازی گرمابی در مراحل پایانی به‌عنوان یکی دیگر از عوامل مورد بررسی می‌تواند با تغییر کمپلکس‌سازی عناصر نادر خاکی از کمپلکس‌های دی فلوتور (F^2) به مونو فلوتور (F)، کاهش توانایی محلولهای گرمابی برای انتقال عناصر سبک نسبت به عناصر سنگین را باعث شده باشد (Henderson, 1984; Ronchi et al., 1993). بی‌هنجاری‌های سریوم و یوروپیم شاخصهای مفیدی برای شرایط اکسیداسیون-احیا محیط تشکیل و دمای محلولهای گرمابی کانساز معرفی شده‌اند (Sverjensky, 1989; Williams-Jones Palmer and Williams-Jones, 1996; Williams-Jones et al., 2000). بی‌هنجاری منفی سریوم و همچنین محتوای پایین عناصر نادر خاکی در فلوریت‌های مورد بررسی، بسیار شبیه به فلوریت‌های کانسارهای نوع دره می‌سی‌سی‌پی در منطقه معدنی فلوریت‌دار پنین در انگلستان و ایالت فلوریت ایلینویز-کنتاکی امریکاست (Chesley et al., 1994; Bau et al., 2003). بی‌هنجاری مثبت یوروپیم در فلوریت نشان می‌دهد محلول گرمابی در زمان ته‌نشست فلوریت، دارای شرایط احیایی بوده و دمایی بیش از 200 تا حداکثر 250 درجه سانتی‌گراد داشته است (2003; Sverjensky 1989).

References

- Aghanabati, S.A., 2005. Geology of Iran. Geological Survey of Iran Publication, Tehran, 586 pp (in Persian).
- Alirezaee, S., 1989. Contribution to stratigraphy and mode of generation of F-Pb-Ba deposits in Triassic of eastern Alborz. M.Sc. Thesis, Tehran University, Tehran, Iran, 87 pp (in Persian).
- Bau, M., Romer, R.L., Luders, V. and Dulski, P., 2003. Tracing element sources of hydrothermal mineral deposits: REE and Y distribution and Sr-Nd-Pb isotopes in fluorite from MVT deposits in the Pennine Orefield, England. *Mineralium Deposita*, 38(8): 992-1008.
- Bonsall, T.A., Spry, P.G., Voudouris, P.C.H., Tombros, S., Seymour, K.St. and Melfos, V., 2011. The Geochemistry of Carbonate-Replacement Pb-Zn-Ag Mineralization in the Lavrion District, Attica, Greece: Fluid Inclusion, Stable Isotope and Rare Earth Element Studies. *Economic Geology*, 106(5): 619-651.
- Brunet, M.F., Granath, J.W. and Wilsen, M., 2009. South Caspian to Central Iran Basins. The Geological Society London Special Publications, 312(2): 1-6.
- Chesley, J.T., Halliday, A.N., Kyser, T.K. and Spry, P.G., 1994. Direct Dating of MississippiValley-type mineralization: Use of Sm-Nd in fluorite. *Economic Geology*, 89(9):1192-1199.
- Constantopoulos, J., 1988. Fluid inclusion and REE geochemistry of fluorite from south-central Idaho. *Economic Geology*, 83(5): 626-636.

- Dill, H. G. Hansen, B.T. and Weber, B., 2011. REE contents, REE minerals and Sm/Nd isotopes of granite-and unconformity-related Fluorite mineralization at the western edge of the Bohemian Massif: With special reference to the Nabburg-Wölsendorf District, SE Germany. *Ore Geology Reviews*, 40(1): 132–148.
- Ehya, F., 2012. Variation of mineralizing fluids and fractionation of REE during the emplacement of the vein-type fluorite deposit at Bozijan, Markazi Province, Iran. *Journal of Geochemical Exploration*, 112(1): 93–106.
- Ekambaram, V., Brookins, D.G., Rosenberg, P.E. and Emanuel, K.M., 1986. Rare earth element geochemistry of fluorite-carbonate deposits in western Montana, U.S.A. *Chemical Geology*, 54(2): 319–331.
- Eppinger, R.G. and Closs L.G., 1990. Variation of trace elements and rare earth elements in fluorite, a possible tool for exploration. *Economic Geology*, 85(10): 1896–1907.
- Fisher, J., Lillie, R. and Rakovan, J., 2013. Fluorite in Mississippi Valley-Type Deposits. *Rocks and Minerals*, 88(1): 20–47.
- Gorjizad, H., 1996. Study on geology, mineralogy, facies analysis and genesis of Pachi Miana fluorite deposit. M.Sc. Thesis, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran, 156 pp.
- Henderson, P., 1984. Rare earth element geochemistry, *Developments in Geochemistry*. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 2510 pp.
- Hill, G.T., Campbell, A.R., and Kyle, P.R., 2000. Geochemistry of southwestern New Mexico fluorite occurrences: implications for precious metals exploration in fluorite-bearing systems. *Journal of Geochemical Exploration*, 68(1): 1–20.
- Joseph, L. and Graf, Jr., 1984. Effects of Mississippi Valley-Type Mineralization on REE Patterns of Carbonate Rocks and Minerals, Viburnum Trend, Southeast Missouri. *The Journal of Geology*, 92(3): 307–324.
- Moller, P., Bau, M., Dulski, P. and Lüders, V., 1998. REE and Y Fractionation in Fluorite and Their Bearing on Fluorite Formation. *Proceedings of the Ninth Quadrennial IAGOD Symposium*, Schweizerbart, Stuttgart.
- Moller, P., Parekh, P.P. and Schneider, H.J., 1976. The application of Tb/Ca–Tb/La abundance ratios to problems of fluorite genesis. *Mineralium Deposita*, 11(1): 111–116.
- Palmer, D.A. S and Williams-Jones, A.E., 1996. Genesis of the carbonatite hosted fluorite deposit at Amba Dongar, India: Evidence from fluid inclusions, stable isotopes and whole rock-mineral geochemistry. *Economic Geology*, 91(8): 934–950.
- Rollinson, H., 1993. Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Longman Publisher, UK, 352 pp.
- Ronchi, L.H., Touray, J.C., Michard, A. and Dardenne, M.A., 1993. The Riberia fluorite district, Southern Brazil. Geological and geochemical (REE, Sm–Nd isotopes) characteristics. *Mineralium Deposita*, 28(1): 40–52.
- Sánchez, V., Cardellach, E., Corbella, M., Vindel, E., Crespo, T.M. and Boyce, A.J., 2010. Variability in fluid sources in the fluorite deposits from Asturias (N Spain): Further evidences from REE, radiogenic (Sr, Sm, Nd) and stable (S, C, O) isotope data. *Ore Geology Reviews*, 37(1): 87–100.
- Sasmaz, A., Yavuz, F., Sagiroglu, A. and Akgul, B., 2005. Geochemical patterns of the Akdagmadeni (Yozgat, Central Turkey) fluorite deposits and implications. *Journal of Asian Earth Sciences*, 24 (3): 469–479.
- Schönenberger, J., Köhler, J. and Markl, G., 2008. REE systematics of fluorides, calcite and siderite in peralkaline plutonic rocks from the Gardar Province, South Greenland. *Chemical Geology*, 247(1): 16–35.
- Schwinn, G. and Markl, G., 2005. REE systematics in hydrothermal fluorite. *Chemical Geology*, 216(2): 225–248.
- Shariatmadar, A., 1999. Geology and genesis of Sheshrodbar fluorite deposit. M.Sc. Thesis, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran, 230 pp (in Persian).
- Souissi, F., Souissi, R. and Dandurand, J.L., 2010. The Mississippi Valley-type fluorite ore at Jebel Stah (Zaghuan district, north-eastern Tunisia): Contribution of REE and Sr isotope geochemistry to the genetic model. *Ore Geology Reviews*, 37(1): 15–30.
- Sverjensky, D.A., 1989. The diverse origins of Mississippi Valley-type Zn–Pb–Ba–F deposits. *Chronicle of mineral research and exploration*, 495(1): 5–13.

- Tabasi, H., 1997. Structural analysis of Sheshrodbar fluorite mine. M.Sc. Thesis, Tarbiat Modaress University, Tehran, Iran, 130 pp (in Persian).
- Vahabzadeh, G., 2008. Comparison between mineralogy, geochemistry and genesis of fluorite deposits of Savad Kuh region. Ph.D. Thesis, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran, 174 pp (in Persian).
- Vahabzadeh, G., Khakzad, A., Rasa, I. and Mosavi, M.R., 2008. Oxygen and Carbon Isotopes and REE Study in the Emaft Fluorite Mine, Savad Kuh Region (Mazandaran province). Research Journal of Isfahan University, 29(3): 189-200 (in Persian).
- Vahabzadeh, G., Khakzad, A., Rasa, I. and Mosavi, M.R., 2009. Study on S isotopes in galena and barite of Savad Kuh fluorite deposits. Journal of Basic Science, Islamic Azad University, 69(18): 99-108 (in Persian).
- Williams-Jones, A.E., Samson, I.M. and Olivo, G.R., 2000. The genesis of hydrothermal fluorite-REE deposits in the Gallinas Mountains, New Mexico. Economic Geology, 95(2):327-342.



Rare Earths in fluorite deposits of Elika Formation (East of Mazandaran Province)

Zahra Mehraban, Behnam Shafiei Bafti* and Gholam Hossein Shamanian

Department of Geology, Faculty of Sciences, Golestan University, Gorgan, Iran

Submitted: Dec. 22, 2013

Accepted: June 6, 2015

Keywords: *Rare Earth Elements (REEs), Fluorite, Elika, Mazandaran*

Introduction

The Central Alborz in eastern Mazandaran province is host to the most important carbonate-hosted fluorite deposits in Iran, such as Pachi-Miana, Sheshroodbar, Era and Kamarposht. In these deposits, mineralization occurs in the upper parts of the middle Triassic Elika formation (Vahabzadeh et al., 2009 and references therein). These deposits have long been studied, and various models are presented for ore genesis. Nevertheless, ore genesis in these deposits is still unclear. The present study of the geochemistry of the REEs of these deposits is intended to improve genetic models.

Materials and methods

Three hundred samples were taken from above mentioned deposits. Samples were categorized into 5 groups: (1) fluorite ore types, (2) ore-stage calcite, (3) carbonate host rocks, (4) basaltic rock around the deposits, and (5) shale of the Shemshak formation. Fourteen pure fluorite samples, 4 samples of pure calcite, 4 samples of carbonate host rock, 1 sample of basalt and 1 sample of shale were analyzed for REEs by ICP-MS at West Lab in Australia.

Results

Analytical data on fluorite from the Elika deposits show very low REE concentrations (0.5-18ppm), in calcite (0.5-3ppm) in carbonate host rocks – limestone (1.8-7ppm), and in dolomitic limestone 6.5ppm, compared with upper Triassic basalt (43ppm) and shale (261ppm). REE in fluorite of these deposits are strongly enriched (10^{-3} to 10^{-6} times) relative to normal sea water, ore stage calcite and carbonate host rocks, especially for

mid-REEs (Eu, Gd) and heavy REEs (Lu, Yb, La/Yb $\approx$ 0.05).

Also, LREEs depletion (La/Sm= 2-10) and HREEs (La/Yb=0.01-0.08) relatively enrichment of fluorites compared with limestone (La/Sm=2.5-4, La/Yb=0.1-1.5) and dolomitic limestone (La/Sm=4.28, La/Yb=0.07-0.4) host rocks as well as positive Eu anomaly are the most important REEs signatures in fluorites.

Fluorite elsewhere in the world with low total REE content has been interpreted to have a sedimentary origin (Ronchi et al., 1993; Hill et al., 2000; Sasmaz et al., 2005). Strong enrichment of REEs in fluorite and carbonate host rocks worldwide, relative to normal sea water indicates that diagenetic and/or hydrothermal processes have contributed to the process. Depletion of LREEs and moderately strong HREE enrichment in fluorite relative to carbonate host rocks is interpreted to be post-sedimentation (Ronchi et al., 1993; Hill et al., 2000). This is supported by the hydrothermal character of the fluorite in the Elika deposits and similarity between REE profiles and those of fluorine-rich MVT deposits with hydrothermal origin (Chesley et al., 1994; Bau et al., 2003). Positive Eu anomalies in fluorite elsewhere suggest deposition under reduced conditions and temperatures $\sim$ 250°C (Bau et al., 2003; Sverjensky, 1989). The present study indicates that low total REE contents in fluorite precipitated from reduced hydrothermal solutions could be caused by (1) increasing pH of the ore-forming solution during interaction with carbonate host-rock, (2) gradually decreasing F concentration in hydrothermal solutions due to different generations of fluorite mineralization, and (3) low REE contents of carbonate host rocks.

*Corresponding authors Email: behnam.shafiei@gmail.com

References

- Bau, M., Romer, R.L., Lunders, V. and Dulski, P., 2003. Tracing element sources of hydrothermal mineral deposits: REE and Y distribution and Sr-Nd-Pb isotopes in fluorite from MVT deposits in the Pennine Orefield, England. *Mineralium Deposita*, 38(8): 992–1008.
- Chesley, J.T., Halliday, A.N., Kyser, T.K. and Spry, P.G., 1994. Direct Dating of Mississippi Valley-type mineralization: Use of Sm-Nd in fluorite. *Economic Geology*, 89(9):1192-1199.
- Hill, G.T., Campbell, A.R., and Kyle, P.R., 2000. Geochemistry of southwestern New Mexico fluorite occurrences: implications for precious metals exploration in fluorite-bearing systems. *Journal of Geochemical Exploration*, 68(1): 1–20.
- Ronchi, L.H., Touray, J.C., Michard, A. and Dardenne, M.A., 1993. The Iberia fluorite district, Southern Brazil. Geological and geochemical (REE, Sm–Nd isotopes) characteristics. *Mineralium Deposita*, 28(1): 40–52.
- Sasmaz, A., Yavuz, F., Sagiroglu, A. and Akgul, B., 2005. Geochemical patterns of the Akdagmadeni (Yozgat, Central Turkey) fluorite deposits and implications. *Journal of Asian Earth Sciences*, 24 (3): 469–479.
- Sverjensky, D.A., 1989. The diverse origins of Mississippi Valley-type Zn–Pb–Ba–F deposits. *Chronicle of mineral research and exploration*, 495(1): 5 – 13.
- Vahabzadeh, G., Khakzad, A., Rasa, I. and Mosavi, M.R., 2009. Study on S isotopes in galena and barite of Savad Kuh fluorite deposits. *Journal of Basic Science, Islamic Azad University*, 69(18): 99-108 (in Persian).