



مقاله پژوهشی

زمین‌شیمی عناصر کمیاب در افق فسفریتی کمر بند زاگرس: رهیافتی نو بر نهشت و زایش

علیرضا زراسوندی*، زهرا فریدونی، بهرام علیزاده و بهمن سلیمانی

گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

دریافت مقاله: ۱۳۹۹/۰۵/۲۰، پذیرش: ۱۳۹۹/۰۷/۱۳

چکیده

افق فسفریتی زاگرس به سن ائوسن-الیگوسن، به میزبانی سازند پابده، در کمر بند زاگرس چین خورده با روند شمال غرب-جنوب شرق واقع است. هدف از این پژوهش، بررسی زمین‌شیمی عناصر کمیاب برای پایش شرایط نهشت و زایش این عناصر در افق فسفریتی زاگرس است. طبق بررسی‌های میکروسکوپی، اجزای فسفات و غیرفسفات اغلب شامل پلت، ائید، اینتراکلاست و باقی‌مانده خرده‌های استخوان‌ماهی، میکروفسیل‌ها، گلوکونیت، کلسیت، پیریت، اکسید آهن و کوارتز است. شیل بیتومینه در توالی چینه‌شناسی، حضور پیریت‌های فرامبوئیدال فراوان، الگوی پراکنش REE نرمالیز شده به PAAS، آنومالی منفی Ce تمامی نمونه‌ها، آنومالی مثبت Eu در همه نمونه‌های مورد بررسی به جز نمونه شیل بیتومینه فسفریت کوه‌ریش، نسبت Ni/Co و همچنین نمودار V/(V+Ni) در برابر Ni/Co، همگی نشان‌دهنده تغییر شرایط از اکسیدی در زمان نهشت فسفات تا نیمه احیایی-احیایی در اثر تخریب و تجزیه ترکیبات آلی توسط میکروارگانیزم‌ها و فراهم شدن شرایط ورود عناصر کمیاب از جمله اورانیوم به ساختار بلوری آپاتیت، در حوضه زاگرس هستند.

واژه‌های کلیدی: عناصر کمیاب، زمین‌شیمی، افق فسفریتی، کمر بند زاگرس

مقدمه

(Slansky, 1979). محیط تشکیل کانی‌های فسفات، اکسیدان متوسط تا احیایی ضعیف است. تجزیه مواد آلی در بخش زیرین فصل مشترک آب-رسوب توسط باکتری و جلبک‌ها، فسفر را آزاد و به سیالات منفذی انتقال می‌دهد. از این سیال، کانی‌های مشخصی از جمله کلسیت و دولومیت قبل از نهشت آپاتیت، تشکیل می‌شوند. تمرکز عناصری مانند فسفر، کربن و فلوئور، شرایط نهشت شیمیایی مستقیم کانی‌فرانکولیت را در بخش بالایی آب‌های منفذی در رسوبات، فراهم می‌کند (Abed,

فسفر رایج‌ترین عنصر پوسته و گوشته زمین نیست؛ اما نقش کلیدی در فرایندهای زمین‌شناسی و بیولوژیکی دارد. فسفریت‌ها رسوباتی با منشأ زیستی هستند که دارای ۱۵ تا ۲۰ درصد P_2O_5 و میانگین ۱۲۰ ppm اورانیوم هستند (Boggs, 2009; Tzifas et al., 2014; Zarasvandi et al., 2019). تشکیل ذخایر فسفات، نتیجه تمرکز بالای فسفر است؛ به طوری که مقدار متوسط فسفات در آنها ۱۰۰ تا ۱۵۰ برابر بیشتر از میانگین پوسته‌ای است

بنیان‌هایی شامل VO_4 ، As_2O_4 ، SO_2 ، SO_4 و CO_3 می‌توانند در ساختار آپاتیت جانشین بنیان PO_4 شوند. طیف وسیعی از عناصر کمیاب در فسفریت‌ها مشاهده شده است که مهم‌ترین آنها REE ، Ag ، Cd ، Cr ، Mo ، Se ، Sr ، U ، V ، Y ، Zn و REE^{+3} است که به ساختار بلوری آپاتیت و لیگاندهای آلی حمل‌کننده مربوط هستند (Jarvis, 1992; Zarasvandi et al., 2019). با توجه به جانشینی طیفی از عناصر کمیاب به جای کلسیم، معمولاً فسفریت‌ها حاوی عناصری مانند Y ، Mn ، Cd ، Ba ، REE^{+3} ، Th و U در ساختارشان هستند. حضور عناصر ارگانومتال در فسفریت‌ها از جمله Cr ، Mo ، Ni ، U ، As ، Cd ، Co و V نیز به مواد آلی حوضه و لیگاندهای آلی حمل‌کننده نسبت داده می‌شود (Tzifas et al., 2014; Zarasvandi et al., 2019). رسوب‌گذاری فسفریت‌های پالئوژن ایران به عنوان بخشی از فسفریت‌های تتیس در کوه‌های زاگرس صورت گرفته است و ضخامت رسوبات در آن در حدود ۷ تا ۱۴ کیلومتر است و با روند شمال غرب-جنوب شرق واقع است (Halalat and Bolourchi, 1994). فسفات‌های سازنده پابده در زون ساختاری زاگرس چین خورده از لحاظ تناژ و عیار، مهم‌ترین ذخایر فسفات رسوبی ایران به حساب می‌آیند. ذخایر کوه‌لار (چرام)، کوه‌ریش، کوه‌موگ (کومه)، شیخ‌هابیل، کوه سفید، کنگان و خورموج از مهم‌ترین ذخایر کرتاسه-ترشیری این کمربند هستند (Halalat and Bolourchi, 1994). اکتشافات و بررسی‌های انجام‌شده بر روی رسوبات کرتاسه-ترشیری زاگرس در جنوب و جنوب خاوری کشور به شناسایی هفت رخداد فسفات‌زایی از کنیاسن تا الیگوسن منجر شد. رخدادهای ائوسن-الیگوسن در مناطق دهدشت-بهبهان از نظر کمی و کیفی حائز اهمیت هستند و مهم‌ترین ذخایر فسفات رسوبی شناخته‌شده ایران را تشکیل می‌دهند (Fereydouni, 2016). مهم‌ترین فازهای فسفات‌زایی در این نواحی مربوط به سه نهشته فسفات در زمان‌های پالئوسن، ائوسن و ائوسن-الیگوسن است که در یک بستر آهکی-شیلی به صورت ساختارهایی همچون پلت و ائیدهای فسفات تشکیل شده‌اند (Halalat and

2011). فلئورآپاتیت کربناته (فرانکولیت)، کانی غالب نهشته‌های فسفریتی است (Tzifas et al., 2014; Zarasvandi et al., 2019). بررسی فسفریت‌های دریایی به‌خصوص بررسی پراکندگی عناصر کمیاب، اهمیت شرایط نهشت و دیاژنز بر روی ترکیب عنصری کانی‌های فسفات را تأیید می‌کند (Bonnot-Courtois and Fleoteaux, 1989). مهم‌ترین عناصر کمیاب در فسفریت‌های غنی از مواد آلی، یافت می‌شوند؛ بنابراین احتمالاً غنی‌شدگی عناصر کمیاب در فسفریت‌ها در اثر کاهش باکتریایی، گستره‌ای از ترکیبات آلی را منعکس می‌کند که در طول زایش فسفات عناصر کمیاب را به محلول آزاد کرده‌اند و درون ساختار آپاتیت و فازهای فرعی جای‌گیر شده‌اند. اغلب، هوازدگی شدید فسفریت‌ها، تحت شرایط آب و هوایی گرم و مرطوب، غنی‌شدگی بالای عناصر نادر خاکی و کمیاب در این نهشته‌ها را به دنبال دارد. با توجه به ساختار بلوری آپاتیت، چندین عنصر بیگانه (عناصر فرعی، نادر خاکی، اکتیوها) از تک‌ظرفیتی تا شش‌ظرفیتی برای جانشینی Ca جهت جای‌گیری در ساختار آپاتیتی مناسب هستند (Rakovan et al., 2002; Zarasvandi et al., 2019). به‌طور معمول، فرایندهای جانشینی در ساختار بلوری کانی‌های گروه آپاتیت به‌خصوص فلئورآپاتیت کربناته (فرانکولیت) به علت ساختمان فضایی بازتر رخ می‌دهد. به‌عنوان مثال، بنیانی چون CO_3 جانشین PO_4 و عناصری از جمله U ، Sr و REE جانشین Ca و F نیز جانشین OH می‌شوند (محتوای F و CO_3 می‌تواند تا ۴ درصد باشد) (Abed, 2013). زمانی که رسوب‌گذاری آرام است، هر بلور آپاتیت زمان طولانی‌تری با آب دریا تماس پیدا می‌کند و ممکن است طیف عناصر بیشتری به صورت جذب سطحی، روی کانی‌های فسفات قرار بگیرد (Gabar al., 2002). معمولاً طیف عناصر فرعی و کمیابی، اعم از Sr ، Ba ، Mo ، Se ، Ag ، Pb ، Zn ، V ، Cr ، Ni ، Cu و Cd ، در فسفریت‌ها و تشکیلات رسوبی غنی از فسفر دیده می‌شود که به ساختار بلوری آپاتیت و لیگاندهای آلی حمل‌کننده مربوط هستند (Tzifas et al., 2014). بنابراین عناصر فرعی به صورت

وزن شدند، ۳) بطری‌های ۱۲۵ میلی‌لیتری به تعداد ۲۹ عدد به همان روش مرحله ۱، تمیز شدند، ۴) پس از آن، پودر نمونه‌ها با حدود ۱ میلی‌لیتر آب، مرطوب و سپس ۲ میلی‌لیتر از HNO_3 بسیار خالص دوبار تقطیر شده به آن اضافه شد. سپس اجازه داده شد در دمای اتاق، برای حدود ۱۲ ساعت واکنش دهند. با اضافه شدن HNO_3 در تمام نمونه‌ها جوش زیاد مشاهده شد. به جز نمونه‌های 2-Sh، 8-Ks و 11-Ks که جوشش ضعیفی نشان دادند و برای ۲۴ ساعت در این شرایط باقی ماندند، ۵) پس از سانتریفیوژ کردن، نمونه‌های آب‌شویی شده به دقت به بشر حاوی ۲۵ میلی‌لیتر PFA^1 منتقل شد، ۶) عامل محلول در بشرها، به‌طور کامل در ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد روی صفحه داغ خشک‌شد و سپس در اسید HNO_3 ۲/۵ درصد دوبار تقطیر شده، محلول شد تا یک محلول شفاف با عامل رقیق‌سازی ($1000 \times$) برای نمونه‌های غنی از مواد کربناته و ($2000 \times$) برای نمونه‌های غنی از مواد فسفات به دست آید، ۷) عامل رقیق‌سازی محلول‌ها، برای هر نمونه توسط اندازه‌گیری وزن واقعی کلسیت محلول و همچنین محاسبه وزن نهایی محلول موجود، محاسبه شد. در نهایت، آنالیز ICP-MS با مدل دستگاهی (Thermo Scientific- X Series II) و حد تشخیص (0.001 ppb) بر روی نمونه‌های ارسالی انجام شد.

زمین‌شناسی

عمده فسفریت‌های تیتس در بازه زمانی کرتاسه-پسین تا ائوسن تشکیل شده‌اند که عمده‌ترین ذخایر فسفات رسوبی شناخته شده در جهان هستند. در طول این مدت زمان نسبتاً کوتاه، بسته شدن اقیانوس نئوتیتس به علت هم‌گرایی صفحه‌های عربی و اوراسیا رخ داده است (Robertson and Dixon, 1984; Brew et al., 2001; Sharland et al., 2004; Abed, 2013). تقریباً تمام نهشته‌های اصلی فسفریت در شرق مدیترانه به این رخساره‌های فشاری، مرتبط هستند (Soudry et al., 2006; Abed, 2013).

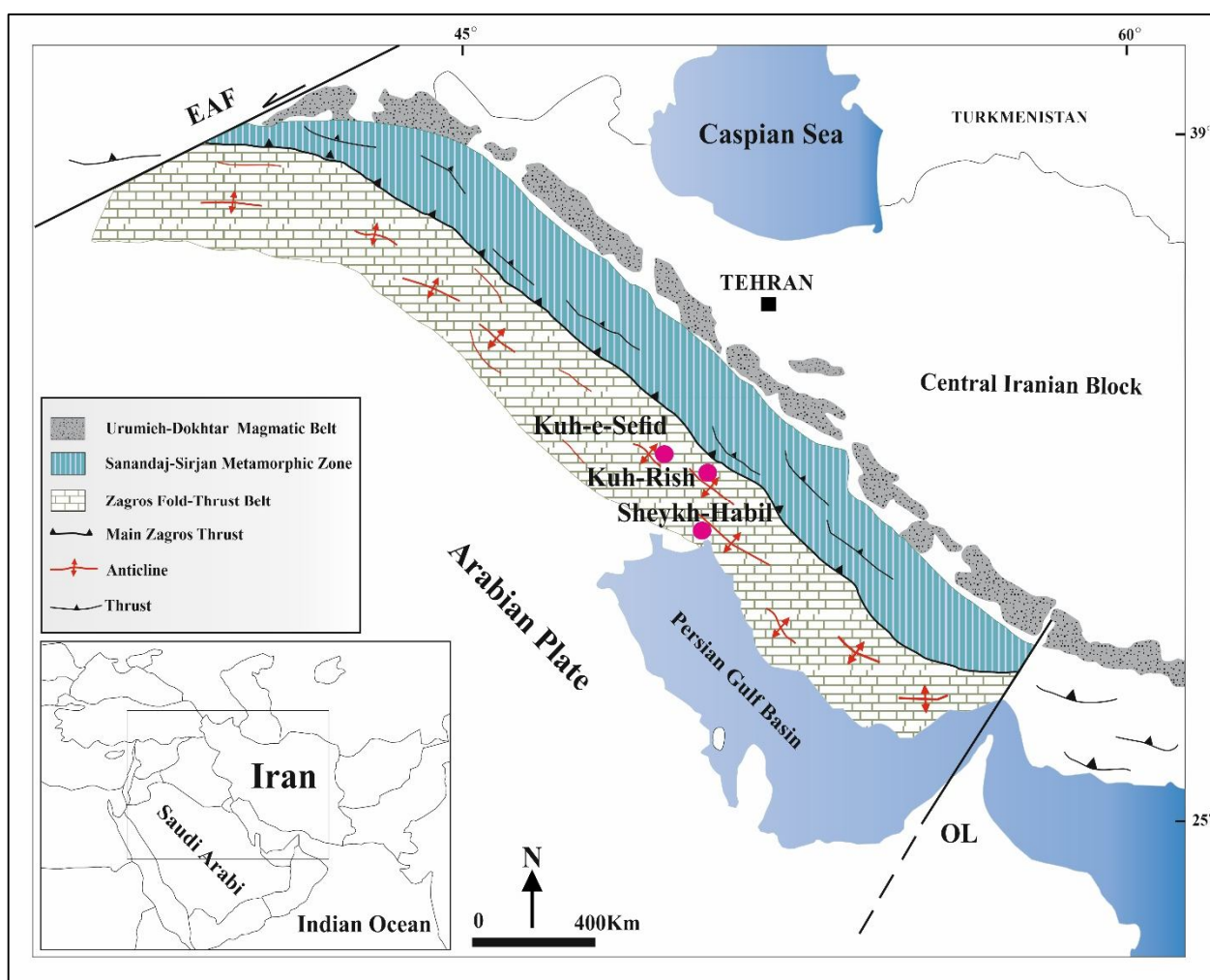
(Bolourchi, 1994). نهشته‌های فسفات‌دار در طول دوره‌های زمین‌شناسی دیده شده‌اند. زاگرس در زمان نسبتاً طولانی بین تریاس تا اواخر پلیوسن حوضه رسوبی دریایی تشکیل داده که سبب انباشتگی توده ضخیم رسوبات شده است. در طی این زمان حرکات خشکی‌زایی سبب بالا و پایین رفتن این حوضه رسوبی و در نتیجه به وجود آمدن نودهای چینه‌شناسی در بعضی مقاطع زمانی شده است که این ناپیوستگی‌ها مناسب‌ترین محل برای نهشت فسفات بوده‌اند (Zarasvandi; Fereydouni, 2016; et al., 2019). هدف از این پژوهش، پایش زمین‌شیمیایی عناصر کمیاب برای بررسی نهشت و زایش این عناصر در افق فسفریتی کمر بند کوه‌زایی زاگرس است. با این هدف سه نهشته فسفریتی کوه سفید رامهرمز، کوه ریش بهبهان و شیخ‌هابیل دهدشت از افق فسفریت زاگرس مورد ارزیابی و بررسی قرار گرفتند.

روش مطالعه

در بررسی‌های صحرائی و بازدیدهای زمین‌شناسی، ۹ نمونه از واحدهای سنگی فسفریت کوه سفید رامهرمز، ۱۲ نمونه از توالی چینه‌شناسی فسفریت کوه ریش بهبهان و همچنین ۸ نمونه از واحدهای سنگی فسفریت شیخ‌هابیل برداشت شد. سپس برای بررسی‌های سنگ‌نگاری، مقاطع نازک و صیقلی نمونه‌های مزبور در کارگاه مقطع‌گیری دانشگاه شهید چمران اهواز تهیه شد و تحت بررسی میکروسکوپی قرار گرفتند. کلیه نمونه‌های مورد بررسی، پس از آماده‌سازی برای تعیین غلظت عناصر اصلی، کمیاب، نادر خاکی و بررسی‌های زمین‌شیمیایی به دانشکده علوم زمین، آزمایشگاه زمین‌شناسی دانشگاه Pondicherry کشور هند ارسال شدند. مراحل انجام آنالیز ICP-MS در ادامه توصیف شده است. ۱) لوله‌های سانتریفیوژ ۱۵ میلی‌لیتری (۲۹ عدد) با ۱۰ درصد HNO_3 تمیز شدند. سپس دو بار، برای خشک کردن در فر به مدت ۶ ساعت در ۵۰ درجه سانتی‌گراد نگه‌داشته شدند، ۲) برای آب‌شویی، ۱۰۰ میلی‌گرم از نمونه‌های حاوی مواد آهکی و شیلی و ۵۰ میلی‌گرم از نمونه‌های فسفات،

همایلیا است که یک کمربند کوهزایی نامتقارن فعال و با زاویه میل دو طرفه است و با طول تقریبی ۲۰۰۰ کیلومتر و عرض ۱۰۰ تا ۳۰۰ متر مشخص می‌شود. کمربند کوهزایی-فلززایی زاگرس ترکیبی از سه زون زمین‌ساختی با روند شمال‌غرب-جنوب شرق است که شامل زون چین‌خورده-رورانده زاگرس در سمت جنوب‌غرب، زون سندج-سیرجان در وسط و کمان ارومیه-دختر در سمت شمال‌غرب است (Alavi, 2007) (شکل ۱).

فعالیت‌های زمین‌ساختی، مسئول تشکیل رسوبات فسفریتی در شرق مدیترانه و همچنین فسفریت‌های سراسر قلمرو تیس بوده‌اند (Al-Bassam, 1990). در ایران، فسفریت‌های تیس به میزبانی سازند پابده در زاگرس چین‌خورده تراستی، واقع در جنوب‌غرب ایران به سن ائوسن-الیگوسن محدود می‌شود. این سازند اغلب شامل شیل و مقادیر جزئی نهشته‌های آهک و مارن در محیط دریایی عمیق است. همچنین علاوه بر حضور فسفات، بسیار غنی از مواد آلی است (Zarasvandi et al., 2019). کوهزایی زاگرس به عنوان بخشی از سلسله کوه‌های آلپ



شکل ۱. موقعیت واحدهای ساختاری اصلی ایران، اصلاح‌شده از علوی (Alavi, 2007) و موقعیت فسفریت‌های مورد بررسی در کمربند زاگرس تراستی-چین‌خورده، EAF: گسل آناتولی شرقی، OL: خط عمان

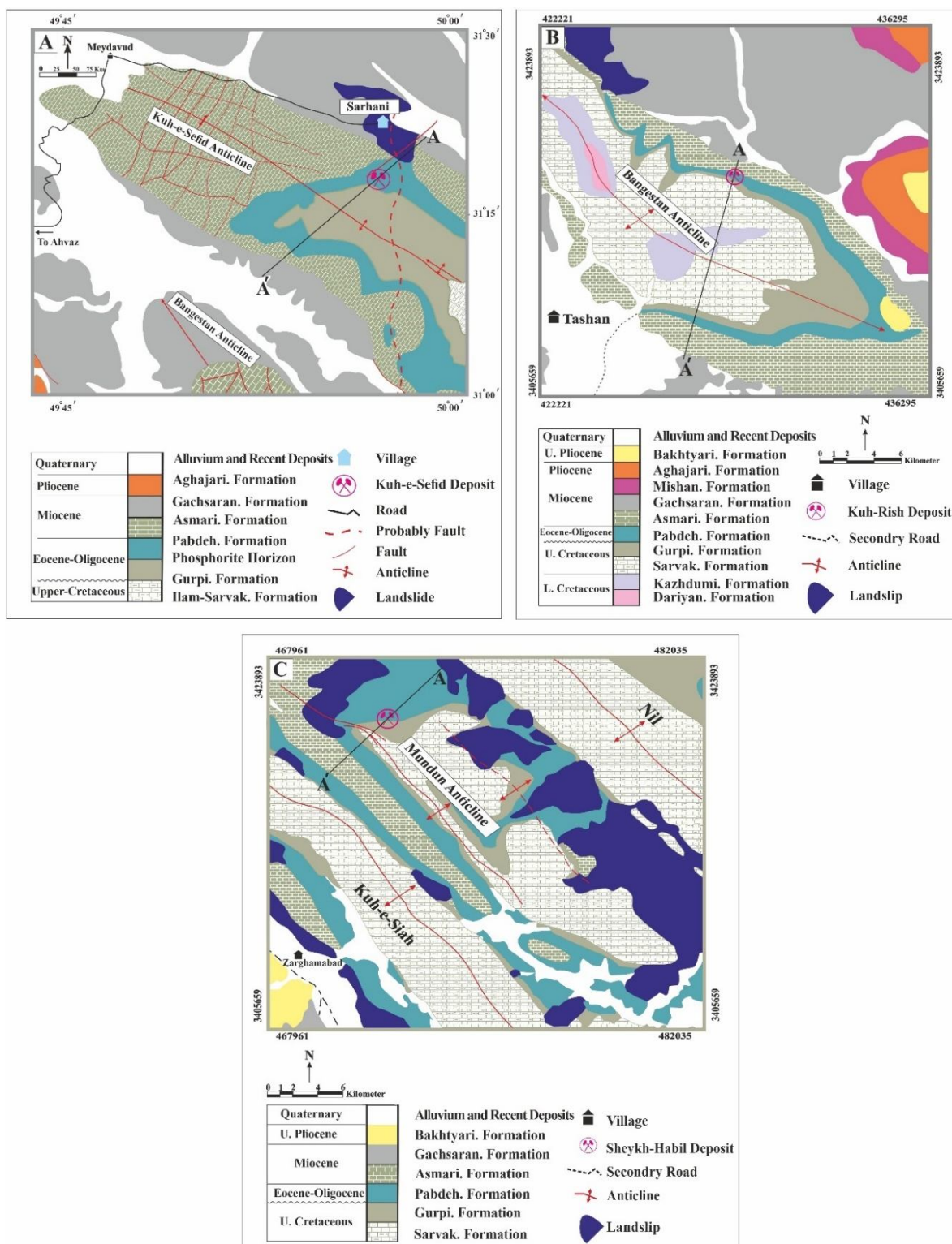
Fig. 1. Location of main structural units of Iran (modified after Alavi, 2007) and location of studies phosphorites in Zagros fold-thrust belt, EAF = East Anatolian Fault; OL = Oman Line

کوه‌زایی زاگرس حاصل بسته‌شدن اقیانوس نئوتتیس است. این کمر بند بر روی فلات قاره و سکویی بر روی حاشیه عربی شمال شرقی صفحه قاره‌ای عربی-افریقای قرار گرفته است (Alavi, 2007). رسوبات غنی از فسفات با مشخصات چینه‌شناسی مشابه زاگرس، در چندین منطقه در اطراف کناره‌های شمالی-غربی و جنوبی دریای قدیمی تتیس شناخته شده است (توالی رسوبی زاگرس کناره شرقی این دریای قدیمی به حساب می‌آید). افق فسفات زاگرس به صورت ۷ نهشته نواری شکل به طول تقریبی ۴۰۰ کیلومتر و عرض ۱۰۰ کیلومتر در کمر بند زاگرس تراستی-چین خورده قرار دارد که از شمال به‌بهبان شروع و تا بندر کنگان تداوم یافته است. این فسفریت‌ها در دو واحد، در بخش میانی و بالایی سازند پابده قرار گرفته‌اند (Halalat and Bolourchi, 1994). میانگین محتوای P_2O_5 این فسفریت‌ها نیز حدود ۱۱ درصد برآورد شده است. پراکندگی جغرافیایی این فسفریت‌ها در زاگرس به صورتی است که بیشترین تمرکز آن در منطقه رامهرمز- دو گنبدان است (Halalat and Bolourchi, 1994). به این ترتیب، با توجه به محیط رسوبی دارای الویت، میزان عیار فسفریت، غنی‌شدگی عناصر کمیاب و نادر خاکی از افق فسفریتی زاگرس، سه نهشته فسفریتی کوه‌سفید در شمال شرق رامهرمز، کوه‌ریش شمال به‌بهبان و شیخ‌هابیل دهدشت در این پژوهش انتخاب شده و مورد بررسی قرار گرفته‌اند که موقعیت این مناطق روی کمر بند زاگرس تراستی چین خورده در شکل ۱، نمایش داده شده است. شکل (A-۲، B و C) نیز نقشه‌های زمین‌شناسی سه فسفریت نام‌برده را نشان می‌دهد. در ادامه مختصری به زمین‌شناسی مناطق مورد بررسی پرداخته شده است.

فسفریت کوه‌سفید

فسفریت کوه‌سفید در جنوب غرب کشور (یال شمال شرق

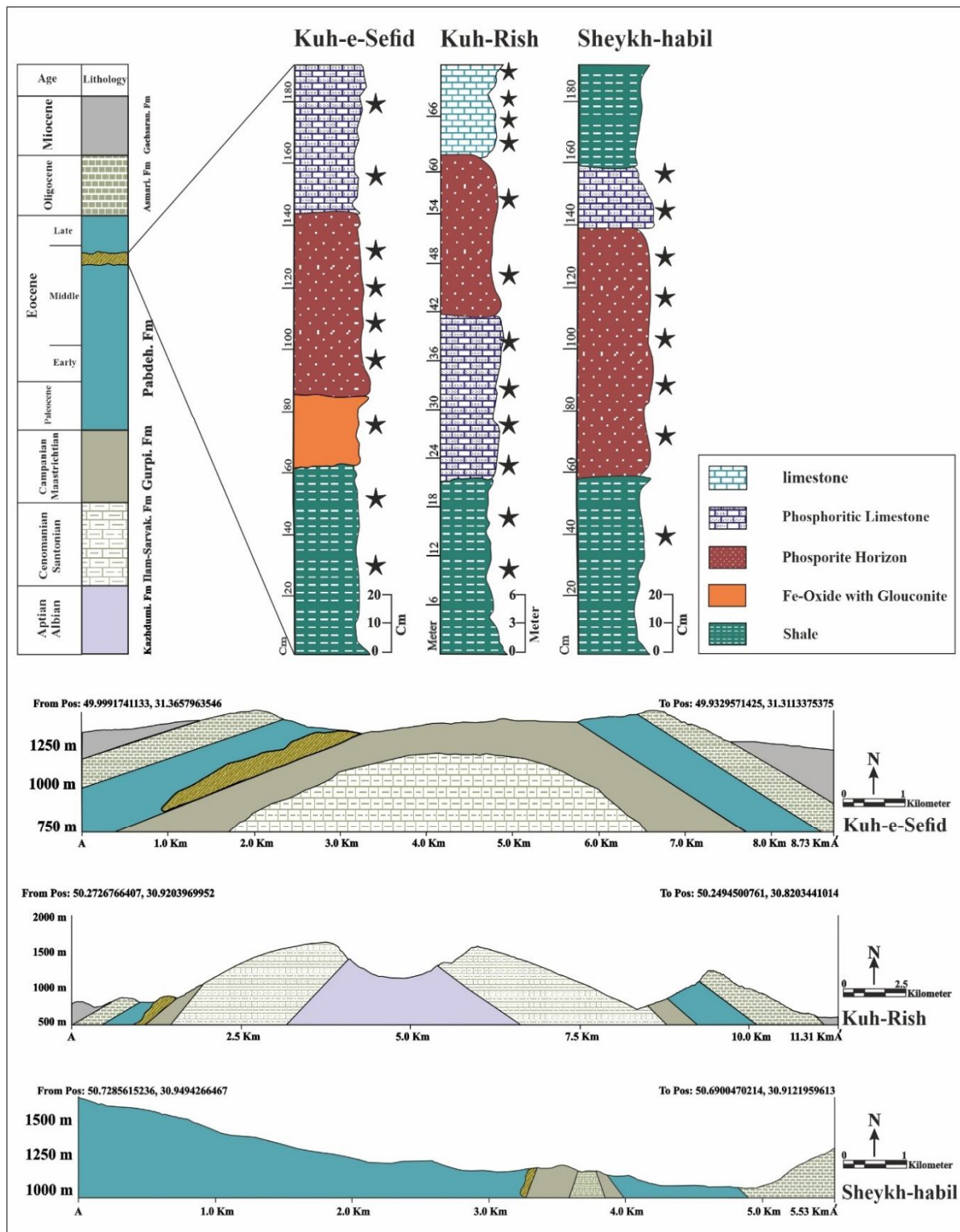
طاقدیس کوه‌سفید) در فاصله ۱۷۰ کیلومتری شرق اهواز، ۳۰ کیلومتری شمال شرق شهر استان رامهرمز و در نزدیکی روستای سرهانی قرار گرفته است. از لحاظ موقعیت جغرافیایی در عرض جغرافیایی $31^{\circ} 21' 04''$ و طول جغرافیایی $49^{\circ} 58' 03''$ قرار گرفته است. از نظر زمین‌ساختی نیز در بخش زاگرس چین خورده ساده میان طاقدیس بنگستان (در جنوب) و کوه سیاه (در شمال)، در قسمت فرسایش یافته طاقدیس کوه‌سفید قرار گرفته است. از لحاظ چینه‌شناسی، سازند پابده روی سازند گورپی و زیر سازند آسماری با آهک‌های توده‌ای و ضخیم لایه جای گرفته است و جوان‌ترین سازند منطقه مورد بررسی نیز گچساران است که با ناپیوستگی روی سازند آسماری قرار می‌گیرد (شکل ۳). سازندهای رخنمون‌دار طاقدیس کوه سفید در منطقه از قدیم به جدید گورپی، پابده، آسماری و گچساران هستند. طاقدیس کوه‌سفید با روند عمومی 130° - 120° (شمال غرب - جنوب شرق)، ۸۰ کیلومتر طول و ۹ کیلومتر عرض دارد که به سمت میداود دارای پلانچ است. شواهد صحرایی بیانگر آن است که این طاقدیس، یک طاقدیس ساده با مقطع استوانه‌ای است و به نظر می‌رسد سطح محوری آن نزدیک به قائم باشد. تحت تأثیر گسل‌هایی که به صورت عرضی طاقدیس را بریده‌اند، خمش‌هایی جزئی در محل طاقدیس به‌وجود آمده است؛ به صورتی که در منطقه سرهانی باعث رخنمون سازند پابده به عنوان میزبان کانه‌زایی و به تبع آن نهشته فسفات شده است (شکل A-۲). سازند پابده همچنین در بردارنده توالی کربناته و مارنی و شیلی حاوی نهشته‌های فسفریتی در زمان پالئوسن-الیگوسن است. شواهد صحرایی در فسفریت کوه‌سفید نشان می‌دهد که کانه‌زایی اصلی به صورت واحدهای شیل هیدروکربنی خاکستری زیرین، زون اکسیدی و افق ماده معدنی فسفریتی در قسمت بالایی است (شکل‌های ۳ و A-۴) (Fereydouni, 2016).



شکل ۲. نقشه‌های زمین شناسی مناطق مورد بررسی از افق فسفریتی زاگرس، A: فسفریت کوه سفید رامهرمز، تغییر یافته از دمیری (2011، Damiri)، B:

فسفریت کوه ریش بهبهان، ساده شده از ویسه (2017، Voyseh) و C: فسفریت شیخ‌هابیل دهدشت، ساده شده از ویسه (2017، Voyseh)

Fig. 2. Geological map of the studies area from Zagros phosphoritic horizon, A: Kuh-e-Sefid phosphorite of Ramhormoz (modified after Damiri, 2011), B: Kuh-Rish phosphorite of Behbahan (simplified from Voyseh, 2017), and C: Sheikh-Habil phosphorite of Dehdasht (simplified from Voyseh, 2017)



شکل ۳. نیم‌رخ زمین‌شناسی و ستون چینه‌شناسی فسفریت‌های کوه سفید، کوه ریش و شیخ‌هابیل از افق فسفریتی زاگرس که موقعیت نمونه‌برداری را روی ستون چینه‌شناسی نشان می‌دهد. اصلاح شده از ویسه، زراسوندی و همکاران (Voyseh, 2017; Zarasvandi et al., 2019).

Fig. 3. Geological cross section and stratigraphy column of the phosphorites of Kuh-e-Sefid, Kuh-Rish and Sheikh-Habil from Zagros phosphoritic horizon showing sampling locality on the stratigraphic column (modified after Voyseh, 2017; Zarasvandi et al., 2019).

فسفریت کوه‌ریش

فسفریت کوه‌ریش بخشی از طاق‌دیس بنگستان است که به پیروی از روند کلی کوه‌زایی زاگرس دارای روند شمال‌غربی-جنوب شرقی است. فسفریت بهبهان (کوه‌ریش) تقریباً در بخش میانی دامنه جنوبی رشته‌جبال زاگرس قرار گرفته است. کوه‌ریش بخشی از طاق‌دیس بنگستان است که در شمال شهرستان بهبهان با عرض جغرافیایی $34^{\circ}19'24''$ و طول جغرافیایی $43^{\circ}02'18''$ قرار دارد. نزدیک‌ترین روستا به افق معدنی نیز روستای قیام است. جاده اختصاصی به این افق معدنی از روستای قیام شروع می‌شود که پس از طی حدود ۶ کیلومتر دسترسی به منطقه معدنی امکان‌پذیر است. سائیدگی گنبد طاق‌دیس تشکیل‌دهنده کوه‌ریش سطح گسترده‌ای را به وجود آورده است که محور آن در امتداد شمال‌غربی-جنوب شرقی است (شکل ۲-B)، رخنمون این نهشته فسفریتی، در سازند پابده به سن ائوسن پدیدار شده است. فسفریت کوه‌ریش در یال‌شمال و حوالی دماغه شرقی طاق‌دیس بنگستان قرار گرفته است و دارای شیب تندی است. نمایی از توالی لایه‌بندی فسفریت و شیل در شکل ۴-B نشان‌داده شده است. در راستای اکتشاف این نهشته فسفریتی، تونلی عمود بر افق فسفات‌ه‌حفر شده است که در شکل ۴-B، دهانه ورودی این تونل با مربع نشان‌داده شده است. واحدهای رسوبی فسفریت کوه‌ریش شامل شیل‌های خاکستری‌رنگ بیتومینه در بخش زیرین، افق ماده معدنی فسفریتی، لایه آهک فسفریت‌دار خاکستری‌رنگ و آهک ضخیم لایه بالایی است (شکل ۳). در منطقه کوه‌ریش افق فسفات‌دار با $5/3$ میلیون تن ذخیره دارای ضخامت متوسط $3/22$ متر و عیار متوسط $8/93$ درصد است. مشاهدات حاصل از بررسی تونل مورب در این افق با ارتفاع 780 متر از سطح دریا نشان‌دهنده آن است که مشخصات فسفریت ذکر شده در عمق و رخنمون، مشابه هستند. تشکیلات معدنی فسفات کوه‌ریش در جهت شیب طبقات است. شیب ماده معدنی بیشتر تند و ضخامت لایه عریض متغیر است که در بخش‌هایی از منطقه به 3 تا 4 متر می‌رسد. شیب متوسط لایه‌بندی 50 درجه است. نهشته کوه‌ریش در طبقات آهکی نسبتاً سخت

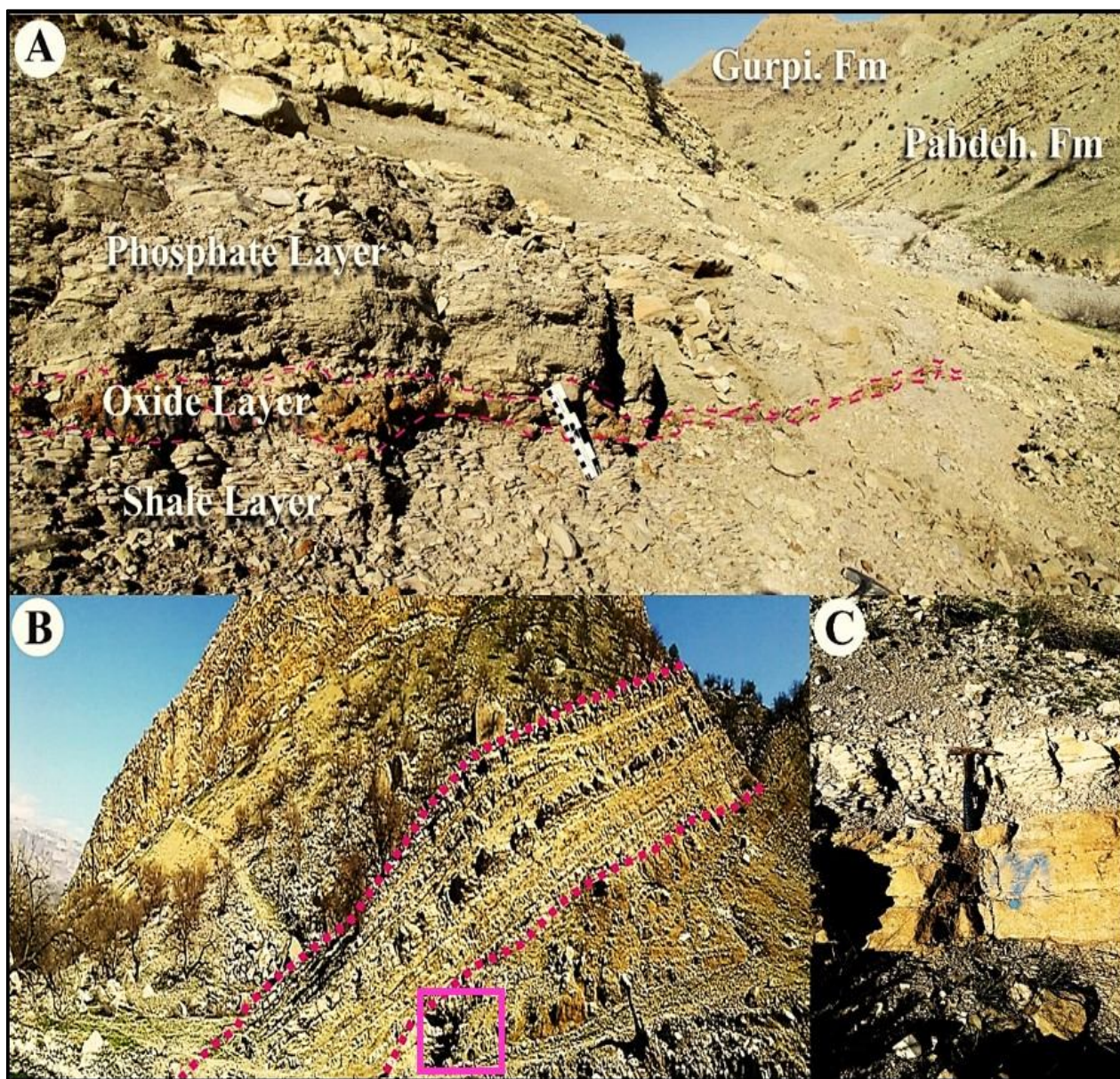
تشکیل شده است (Avini, 1988).

فسفریت شیخ‌هابیل

فسفریت شیخ‌هابیل با عرض جغرافیایی $34^{\circ}22'45''$ و طول جغرافیایی $47^{\circ}06'79''$ در یال جنوبی و نزدیک دماغه غربی طاق‌دیس موندون قرار دارد. طاق‌دیس موندون با طول حدود ۱۴ کیلومتر هم‌روند با زاگرس میل شمال‌غرب-جنوب شرق دارد و در بخش چین‌خورده زاگرس واقع شده است. طاق‌دیس یاد شده به صورت فرسایش یافته بین طاق‌دیس‌های نیل در شمال و طاق‌دیس سیاه در جنوب قرار دارد (شکل ۲-C). نهشته فسفریتی شیخ‌هابیل در جنوب‌غرب ایران در استان کهگیلویه و بویراحمد، در شمال شرق شهر دهدشت و در محدوده‌ای بین سرفاریاب و روستای شیخ‌هابیل واقع شده است. وسعت ناحیه مورد بررسی به صورت نواری باریک و طویل با روند شمال‌غربی-جنوب شرقی، حدود ۱۰ کیلومتر مربع است. دسترسی به منطقه مورد بررسی از طریق جاده آسفالت‌ده‌دهشت-باشت امکان‌پذیر است. به این طریق که پس از طی حدود ۱۹ کیلومتر از جاده یادشده به دوراهی سرفاریاب و سپس طی مسیر ۵ کیلومتر دیگر با عبور از تنگه پیرزال به قسمت شرقی منطقه مورد بررسی، دسترسی میسر است. میزبان کانه‌زایی فسفات در طاق‌دیس موندون، سازند پابده است. فسفریت شیخ‌هابیل از دیدگاه زمین‌شناسی در بخش میانی سازند پابده قرار دارد. از نظر لیتولوژی می‌توان ادعان داشت که این افق واحد فسفات‌ه‌ای است که پس از رخنمون شیل‌های نازک‌لایه در زیر آهک و مارن‌های دیسکی شکل ظاهر می‌شود. افق فسفریتی شیخ‌هابیل در میان لایه‌های شیل و مارن و در بالای آهک‌های دیسکی نزدیک سازند آهکی آسماری قرار گرفته است. میزبان فسفریت یادشده، آهک‌های حاوی خرده‌فسیل است. شیل خاکستری، افق اصلی ماده معدنی (لایه فسفات قهوه‌ای رنگ) با بافت ماسه‌سنگی و آهک فسفات‌دار، واحدهای رسوبی اصلی منطقه مورد بررسی را تشکیل می‌دهند (شکل‌های ۳ و ۴-C). شیب لایه‌بندی، نزدیک به عمود و حدود 80 درجه نسبت به سطح افق است. در منطقه مورد بررسی، افق ماده معدنی با عیار متوسط 21 درصد دیده می‌شود که با ضخامت متفاوت،

شیخ‌هاییل با گسترش خوب و عیار مناسب، به سن ائوسن-
الیگوسن است (Voyseh, 2017).

از سی سانتی‌متر تا یک متر (متوسط ۰/۵ متر) متغیر است.
ضخامت افق یادشده گاهی کم و زیاد می‌شود. فسفریت



شکل ۴. تصاویر صحرایی مناطق مورد بررسی نشان می‌دهند. A: کانه‌زایی اصلی فسفریت کوه سفید (دید به سمت جنوب‌غرب)، B: نمایی از فسفریت کوه‌ریش، مربع ورودی تونل حفر شده را نشان می‌دهد (دید به سمت شمال) و C: فسفریت، شیل و لایه آهک فسفات‌دار شیخ‌هاییل (دید به سمت جنوب‌غرب)

Fig. 4. Field photographs of studies area showing. A: Main mineralization of Kuh-e-Sefid phosphorite (southwest view), B: A view of the phosphorite of Kuh-Rish, the square shows the the entrance of excavated tunnel, and C: Phosphorite, shale and phosphate-bearing limestone layer of Sheikh-habil (southwest view)

بحث و بررسی

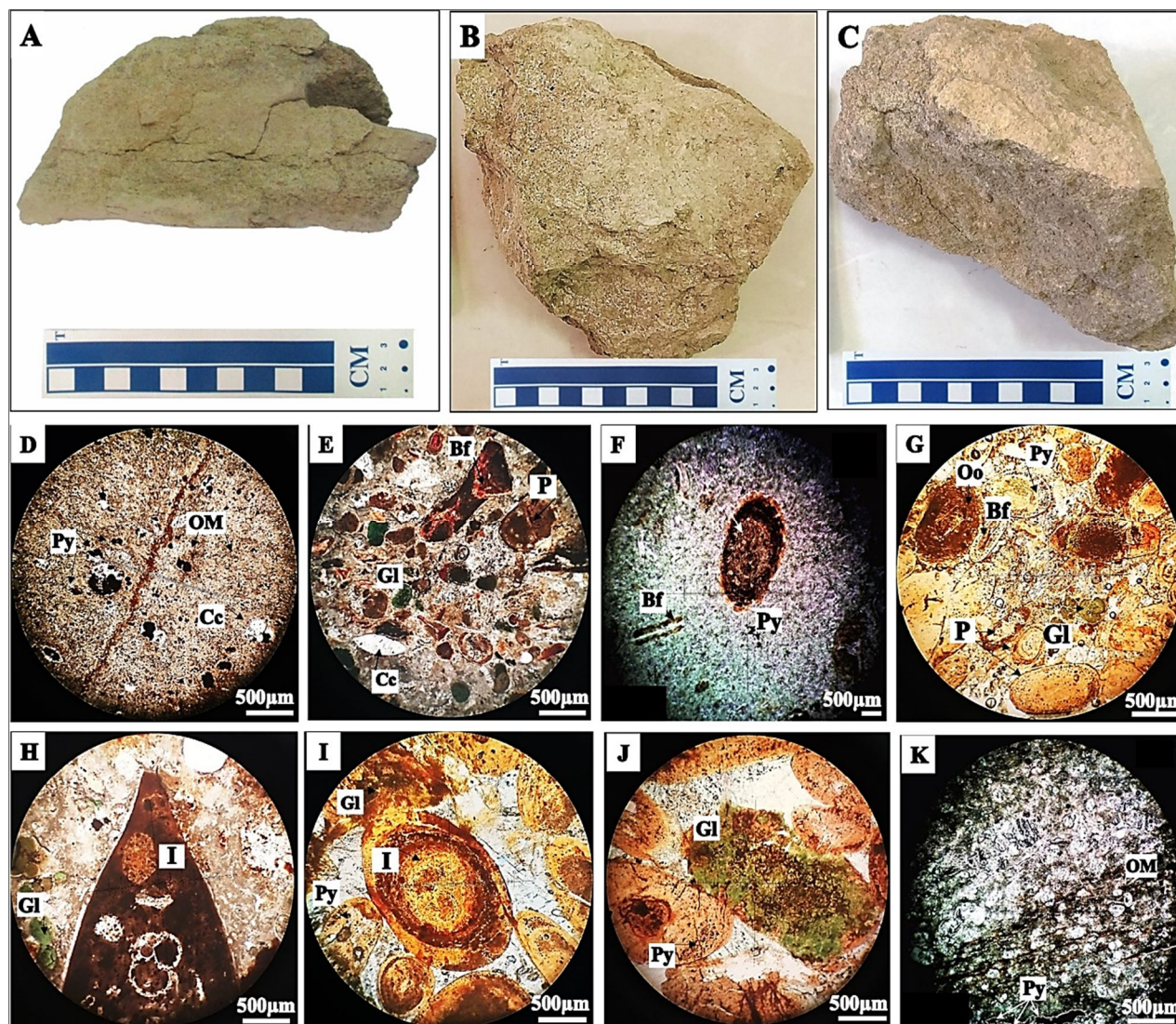
کانی‌شناسی

ارزیابی بررسی‌های بافتی و کانی‌شناسی افق فسفریتی کمر بند زاگرس چین خورده، روی مقاطع نازک و صیقلی تهیه شده از نمونه‌های برداشت شده از افق فسفریتی زاگرس در سه منطقه مورد بررسی انجام شده است. نمونه‌های دستی افق فسفریتی زاگرس، در شکل‌های (A-5, B و C) نشان داده شده است. به طور کلی، نتایج حاصل از بررسی مقاطع میکروسکوپی ذکر شده، نشان می‌دهد که اجزای فسفات در افق فسفریتی زاگرس، اغلب به صورت پلت‌های فسفات فراوان با سیمان اسپارایتی، ائید، اینتراکلاست و باقی مانده خرده‌های استخوان ماهی و میکروفسیل‌هاست که در مقاطع به رنگ زرد روشن تا قهوه‌ای تیره دیده می‌شوند. علاوه بر اجزای فسفات و بیوژنیک، کانی‌های غیرفسفات نظیر گلوکونیت، پیریت، کلسیت‌های اسپارایتی و کوارتزهای دانه‌ریز نیز وجود دارند. بافت غالب نمونه‌های فسفریت‌های کوه سفید و کوه ریش از وکستون تا پکستون متغیر است؛ در حالی که فسفریت شیخ‌هابیل اغلب دارای بافت پکستونی تا گریستونی است. سنگ‌میزبان فسفریت کوه سفید، شیل‌های هیدروکربن‌دار سازند پابده است. بافت شیل‌میزبان، بایومیکرایت و وکستونی است. سنگ دربرگیرنده کانه‌زایی فسفات در فسفریت کوه ریش و شیخ‌هابیل، آهک است. در بررسی‌های میکروسکوپی این واحدهای لیتولوژیکی دارای بافت بایومیکرایت و وکستونی هستند. این موضوع در فسفریت‌های کمر بند زاگرس، می‌تواند بیانگر نهشت سنگ‌میزبان در حوضه با انرژی کم در محیط پلاژیک باشد. فراوانی فرامینفرهای پلانکتونی در سیمان میکرایتی نمونه‌های کربناته فسفریت‌های زاگرس (شکل D-5)، نشان‌دهنده محیط دریای باز یا زیردریایی است (Abed et al., 2016). ذرات فسفات در فسفریت‌های مورد بررسی به صورت جان‌شینی یا پرکننده حفره فسیل‌ها، حضور دارند. به عنوان مثال، از افق زاگرس، فسفات‌زایی در فسفریت کوه ریش، هم به شکل کانه‌زایی اجزای فسفات و هم به صورت سیمان فسفات اطراف دانه‌ها مشاهده می‌شود (شکل E-5). پلت، فراوان‌ترین جزء فسفات افق فسفریتی

زاگرس است. پلت‌ها از مواد فسفاتی در جازاد مشتق شده‌اند که احتمالاً فرامینفراها، گاستروپودها و باکتری‌ها نیز در تشکیل آنها نقش داشته‌اند. به عبارت دیگر، آنها زمانی شکل گرفته‌اند که درون حوضه رسوبی، اندکی فرسایش در نتیجه جریان‌های زیردریایی وجود داشته است که این عمل سبب متمرکز شدن آنها در بستر دریا، گودی‌ها و یا در فرورفتگی‌ها می‌شود. شکل این اجزای فسفات، کروی (شکل E-5) یا بیضی‌شکل (شکل F-5 و G) است. علاوه بر این، ممکن است پلت‌ها، حاوی شکل‌های متفاوت از باقی مانده‌های آلی یا کانیایی به صورت میان‌بارهای ارگانیکی و معدنی باشند. اغلب خرده‌های استخوانی (شکل G-5) و پوسته‌های فرامینفرا (شکل F-5 و G)، میان‌بارهای آلی هستند که در مرکز پلت قرار می‌گیرند که در شکل (شکل F-5) میکروفسیل فرامینفرا کاملاً تحت فرایند دگرسانی اپی‌ژنتیک قرار گرفته و از حاشیه فسیل فسفات‌زایی رخ داده و حفره‌ها را کاملاً تحت تأثیر قرار داده است. ائیدهای هم‌مرکز نشان از نهشت، تدفین و جابه‌جایی چندمرحله‌ای در طول دوران‌های طولانی دارد (Damiri, 2011). وجود ائید در حوضه رسوبی نشان‌دهنده محیط ساحلی تا کم‌عمق است. در مقاطع بررسی شده فسفریت‌های زاگرس چین خورده، ائیدهای فسفات به فراوانی و همچنین با فسیلی که آپاتیتی شده است، دیده می‌شود (مانند شکل G-5 به عنوان مثالی از فسفریت شیخ‌هابیل). پلت و ائیدهای فسفات فسفریت‌های زاگرس، نشان از محیط پرانرژی، کم‌عمق و جریان‌های رفت و برگشتی آب دارند. حضور پلت و ائید در کنار هم در سنگ‌های کربناته شیلی این افق فسفریتی، رسوب‌گذاری در محیط ساحلی تا کم‌عمق را نشان می‌دهد. دیگر ذره فسفات در افق فسفریتی کمر بند زاگرس، اینتراکلاست است که به عنوان نشانگر خوبی برای تعیین نبرجا بودن محیط‌های رسوبی استفاده می‌شود. این ذرات شامل بیش از یک ذره آلژنیک هستند که به نوعی شامل دانه‌های بیوژنیک و یا آواری هستند (Glenn and ArThur, 1988). شکل H-5 از فسفریت کوه ریش، تصویر اینتراکلاست کشیده‌ای به شکل تقریباً تخم‌مرغی که نشان‌دهنده انتقال طولانی مدت است را نشان می‌دهد که بلورهای ریز کلسیت و

پرسیده است (Baoumy, 2011). پیریت و کانی‌های آپاتیتی، از جمله جانشین‌های گلوکونیت هستند که نشان می‌دهند، جانشینی تحت شرایط کاهش مربوط به فرایند کاهش سولفات اتفاق می‌افتد. افزایش محتوای عناصر کالکوفیل و حضور کانی‌های سولفیدی همراه با دانه‌های فسفات نشان‌دهنده محیط احیا در طول فسفات‌زایی بوده است (Arning et al., 2009). در بررسی مقاطع افق فسفریتی کمربند زاگرس، پیریت‌های فرامبوئیدال به شکل پرکننده منافذ دانه‌های فسفات و یا میکروفسیل‌های کلسیتی دیده شدند که شرایط کاهش دیاژنز در طول تشکیل فسفریت را نشان می‌دهد (شکل ۵-D, E, F, G, H, I, J و K) (Awadalla, 2010). مواد آلی همیشه در اندوگانگ‌های پلت‌هایی که متحمل اکسیداسیون ثانویه خیلی شدید نشده‌اند، یافت می‌شود (Slansky, 1979; Fereydouni, 2016). دانه‌های حاوی مواد آلی و پیریت فرامبوئیدال، تجزیه مواد آلی در اثر فعالیت میکروب‌ها و کاهش سولفات تحت عمل باکتری‌ها را نشان می‌دهد (Hiatt et al., 2015). شکل ۵-D و K، مواد بی‌تومینه آلی را نشان می‌دهد که در نور طبیعی به رنگ قهوه‌ای دیده می‌شود. به طور کلی مواد بی‌تومینه آلی هم در زمینه سیمان سنگ و هم در اجزای فسفات فسفریت‌های مورد نظر وجود دارند. فراوانی حضور اکسیدهای آهن (اغلب به شکل اندوگانگ در ذرات فسفات) همراه با مواد آلی از ویژگی‌های بارز افق فسفریتی زاگرس به ویژه فسفریت شیخ‌هابیل است. وجود رنگ قهوه‌ای در اجزای فسفات ناشی از شکسته شدن ترکیبات آهن‌دار و مواد آلی، تحت تأثیر باکتری‌هاست (Jarvis, 1980). وجود مواد آلی فراوان، محیط‌های نهبشت را برای فسفریت‌های مورد بررسی نشان می‌دهد. در نمونه‌های افق‌های فسفریتی کوه‌زایی زاگرس، ذرات کلسیت دانه‌ریز با پراکندگی زیاد به همراه کوارتز ریزدانه پراکنده به رنگ خاکستری روشن دیده می‌شوند که به عنوان پرکننده ساختار داخلی پوسته‌های فرامینفرا و حفره‌های اجزای موجود در مقاطع این فسفریت‌ها به‌شمار می‌آیند (شکل ۵-D و E).

اندوگانگ‌های مواد آلی در کنار پیریت‌های فرامبوئیدال و میکروفسیل‌های آپاتیتی‌شده را در خود دارد. شکل ۵-I نیز اینتراکلاستی با مرکز ائید فسفات که دارای هسته‌ای از میکروفسیل فرامینی‌فراست و تقریباً به طور کامل تحت فسفات‌زایی قرار گرفته است را به نمایش می‌گذارد. اینتراکلاست با مرکز ائیدی نشان‌دهنده تشکیل آنها در دو دوره زمانی متفاوت است (Glenn and Arthur, 1988). در سازند پابده حضور پلت‌ها و اینتراکلاست‌های فسفات، نتیجه مجموعه‌ای از رویدادهای مختلف است که در هر سه فسفریت از کمربند زاگرس مشاهده شد. به عبارت دیگر، آنها در یک دریای باز و زمانی که تمرکز فسفات محلول در آب دریا زیاد باشد، ایجاد شده‌اند (Varol, 1989). دیگر جزء فسفات، باقی‌مانده‌های خرده‌های استخوان است که در مقاطع افق فسفریتی مورد بررسی، به‌ویژه بیوزون‌های فسفات با بافت پکستونی، به‌وفور دیده می‌شوند. در شکل ۵-E, F و G، این قطعات به صورت پراکنده و تا حدی فسفات‌شده همراه با اندوگانگ‌های مواد آلی هستند که بخش‌هایی از آنها در اثر آپاتیتی‌شدن به رنگ تیره درآمده است. گلوکونیت، ذره غیر فسفات با ماهیت اگزوگانگ است که در محیط‌های کم‌عمق تشکیل می‌شود (Slansky, 1979). گلوکونیت یکی از فراوان‌ترین اجزای غیر فسفات در مقاطع میکروسکوپی افق فسفریتی زاگرس است. حضور این کانی بیانگر محیط پرانرژی، کم‌عمق (عمق ۱۰۰ تا ۳۰۰ متر) و اکسیدان است که سرعت رسوب‌گذاری آرام و ارتباط با دریای آزاد را نشان می‌دهد. گلوکونیت در مقاطع افق فسفریتی مورد بررسی به رنگ سبز (شکل ۵-E-I-H-G و J) و در بخش‌هایی همراه با آثار شکستگی و یا در حال تجزیه است (شکل ۵-G و J) که یا به شکل منفرد طی فرایند جانشینی در فضاهای خالی و یا به صورت درجا تشکیل شده است. به نظر می‌رسد اندازه پلوئیدهای گلوکونیتی به‌طور مستقیم وابسته به اندازه حفره‌های رسوبی باشد که در آن شکل می‌گیرد. وجود آثار شکستگی در پلوئید فسفات و دیگر اجزای فسفات، نشان‌دهنده فشارهای وارده در طی دیاژنز است که به وسیله مواد فسفات و کانی‌های اوپک



شکل ۵. نمونه دستی‌های فسفریتی برداشت شده از افق فسفریتی زاگرس شامل A: کوه سفید، B: کوه ریش و C: شیخ‌هابیل. تصاویر میکروسکوپی افق فسفریتی زاگرس، D: سیمان میکرایتی با میکروفسیل‌های فراوان (شیخ‌هابیل)، مواد آلی در زمینه آهک هیدروکربن‌دار، پیریت و اکسید آهن، E: اجزای فسفات با بافت پکستونی (کوه ریش)، F: میکروفسیل فرامینیفرا که حجره‌هایش توسط آپاتیت پر شده است (کوه سفید)، G: پلت‌های بیضی فراوان و ائید فسفات با بافت پکستون تا گرینستونی (شیخ‌هابیل)، H: اجزای فسفات با بافت پکستونی و اینتراکلاست تخم‌مرغی شکل (کوه ریش)، I: اینتراکلاست با میان‌بارهای بیوژنیک (شیخ‌هابیل)، J: گلوکونیت به صورت هسته پلت بیضی شکل (شیخ‌هابیل) و K: لایه‌های نازک مواد آلی در زمینه فسفات و رگه پیریتی که با خط چین مشخص شده است (کوه سفید). علائم اختصاری از ویتنی و اوآنز (Whitney and Evans, 2010) اقتباس شده است (P: پلت، Oo: ائید، GI: گلوکونیت، Py: پیریت، Bf: خرده‌های استخوانی، OM: مواد آلی، I: اینتراکلاست، Cc: کلسیت).

Fig. 5. Phosphoritic hand specimens taken from Zagros phosphorite horizon including A: Kuh-e-Sefid, B: Kuh-Rish and C: Sheikh-Habil. Photomicrographs of Zagros phosphoritic horizons, D: Micrite cement with abundant microfossils (Sheikh-Habil), Organic matter in hydrocarbon limestone matrix, pyrite and iron oxide, E: Phosphorite components with packstone texture (Kuh-Rish), F: Microfossils of foraminifera that its tests filled by apatite (Kuh-e-Sefid), G: Abundant oval pellet and phosphatic ooid with packstone to grainston texture (Sheikh-Habil), H: Phosphatic components with packstone texture and oval shape intraclasts (Kuh-Rish), I: Intraclasts with biogenic inclusions (Sheikh-Habil), J: Gluconite as a core of oval pellet (Sheikh-Habil), and K: Thin layers of organic materials in the field of phosphorite and pyrite veins that it has been found with dashed line (Kuh-e-Sefid). Abbreviations after Whitney and Evans (2010) (P: pellet, Oo: Ooid, GI: Glauconite, Py: pyrite, Bf: bone fragments, OM: Organic matter, I: intraclasts, Cc: calcite)

زمین‌شیمی

بررسی‌های زمین‌شیمیایی نهشته‌های فسفاته، ابزاری کارآمد برای تفسیر محیط رسوب‌گذاری و روند تکامل این نهشته‌هاست. این مطالعات در بررسی چگونگی پراکندگی عناصر مختلف در واحدهای سنگی، ارتباط و همبستگی این عناصر با یکدیگر بسیار مفید و کارگشاست (Slansky, 1979). زمین‌شیمی فسفریت‌ها به علت اهمیت اقتصادی و شیمی‌بلورهای عناصر کمیاب در کانی‌های آپاتیتی، اغلب در زمین‌شناسی مهم و قابل توجه است و پژوهش‌های فراوانی روی این کانی‌ها انجام شده است (Pasero et al., 2010; Tzifas et al., 2014; Bishady et al., 2019; Zarasvandi et al., 2019) که این اطلاعات نشان می‌دهد، شبکه بلور این کانی‌های فسفاته به صورت گسترده جانشین یونی عناصر کمیاب هستند. ترکیب شیمیایی کانی آپاتیت بسیار متنوع است؛ زیرا ساختار بلوری این کانی، امکان جانشینی طیف گسترده عناصر با ارزش را فراهم می‌کند (Bishady et al., 2019; Zarasvandi et al., 2019). به‌طور کلی، تنوع ترکیب شیمیایی کانی آپاتیت، احتمالاً منعکس‌کننده تنوع ترکیب منشأ، تغییر در طول دیاژنز یا تغییر در طول هوازدگی است (Bishady et al., 2019). طبق داده‌های زمین‌شیمیایی، عناصر را می‌توان به سه دسته طبقه‌بندی کرد: دسته اول، عناصر مرتبط با گروه کانی‌های رسی آواری با منشأ قاره‌ای اعم از، Al، Fe، Ti، K، Cr، Ga، Hf، Nb، Rb، Zr و Th. دسته دوم، گروه فسفات-کربنات دریایی یا مشتق شده از آب دریا، با طیف عناصری مانند: Ca، Mg، Na، Ba، Sr، U، Y و همچنین عناصر نادر خاکی را شامل می‌شوند. دسته سوم عناصر وابسته به حضور مواد آلی و یا گروه رس آواری همچون Cr، Ni، Mo، Cu، Pb، As، Zn، Sb هستند (Abed et al., 2016). غلظت فلزات حساس به شرایط اکسایش-کاهش مانند: V، Mo، U، Mn، Ni و Cd در رسوبات دریایی و معمولاً در رسوبات احیایی، به شدت غنی‌شدگی نشان می‌دهند و نسبت به تغییرات شرایط اکسیداسیون در ستون آبی، حساس هستند (Morford and Emerson, 1999). تمرکز عناصری مانند Cd و Se، Cu، As، Mo، Ni، V، Zn، Cr

اغلب مرتبط با فرایند جانشینی یون‌های این عناصر با یون PO_4^{3-} یا یون Ca^{2+} موجود در ساختار شبکه‌ای گروه آپاتیت هستند (Ilyin, 1998). برای مثال، یون AsO_4^{3-} جانشین یون PO_4^{3-} موجود در ساختمان کانی‌های خانواده آپاتیت می‌شود. علاوه بر این، تمرکز بالا را می‌توان به کمپلکس‌های آلی، پدیده جذب توسط کانی‌های رسی موجود نیز نسبت داد (Veeh et al., 1974). رسوبات بدون اکسیژن اغلب از عناصری مانند U، V، Cr، Ni و Mo غنی‌شده، هستند. به‌طور کلی می‌توان اذعان داشت که این عناصر به ترکیبات آلی مرتبط هستند و در طول فرایند دیاژنز، تخریب مواد آلی سبب آزاد شدن این عناصر و در نتیجه تمرکزشان در فسفریت‌ها شود (Jiang et al., 2007). علاوه بر ترکیبات آلی و نقش عمده آنها در نهشت و تمرکز عناصر کمیاب در فسفریت‌ها، ذرات رسی، کاهش سولفات باکتریایی و ذرات اکسی-هیدروکسیدهای آهن نیز تأثیر قابل توجهی در غنی‌شدگی این رسوبات از عناصر با اهمیت اقتصادی دارند (Tzifas et al., 2014; Okubo et al., 2019; Zarasvandi et al., 2019; Bishady et al., 2019). اغلب، میکروارگانیزم‌ها در غنی‌شدگی فسفریت توسط جذب سطحی عناصر متالوژنیک به صورت مستقیم یا تغییر شرایط فلزایی شرکت می‌کنند (Yang et al., 2019).

عناصر کمیاب

فسفریت‌ها میزان مناسب عناصر بارز رسی است که این عناصر در نهشته‌های فسفریتی مورد بررسی از کمر بند فسفریت زاگرس، به‌ویژه در فسفریت شیخ‌هابیل، غلظت‌های نسبتاً بالایی به خود اختصاص داده‌اند (جدول‌های ۱، ۲ و ۳) که در ادامه به تفسیر آنها پرداخته شده است. میزان بالای P و Ca در فسفریت‌ها، نشان‌دهنده محتوای بالای آپاتیت است. همبستگی قوی این دو عنصر بیانگر فسفات‌زایی دیاژنتیکی است. میزان متوسط فسفر در نمونه‌های فسفریت کوه سفید، کوه ریش و شیخ‌هابیل به ترتیب، ppm ۴۲۶۲۲، ppm ۳۶۱۰ و ppm ۷۱۹۰۷ است. همبستگی مثبت میان Ca، P در نهشته‌های مورد بررسی از افق فسفریت

در رخساره‌های احیایی به دلیل تشکیل کمپلکس با کربن آلی، اغلب در بخش غنی از مواد آلی حضور دارد (Tzifas et al., 2016; Fereydouni, 2014). هوازدگی، تحرک دوباره و نهشت مجدد فسفریت‌ها نیز احتمالاً مسئول غنی‌شدگی اورانیوم به شکل ثانویه است. عیار عنصر اورانیوم در افق فسفریت کمربند زاگرس و به صورت ویژه محدوده شیخ‌هاییل در مقایسه با دیگر نهشته‌های فسفات‌ه کشور، بیشترین غنی‌شدگی را داراست (Voyseh, 2017). غلظت میانگین اورانیوم در نمونه‌های فسفریت‌های مورد بررسی (جدول‌های ۱، ۲ و ۳)، نسبت به NASC (ترکیب شیل امریکای شمالی با میانگین ۲/۶ ppm)، بالاتر است؛ در حالی که در مقایسه با متوسط فسفریت‌های جهان (۱۲۰ ppm)، محتوای پایین‌تری را دارا هستند (Altschuler, 1980). استرانسیوم نیز تمایل بسیاری به جایگزینی کلسیم در کانی‌های کلسیم‌دار دارد. از این رو، به علت ساختار بلوری بازتر فرانکولیت نسبت به کلسیت، مقادیر بالای استرانسیوم در ساختار فرانکولیت جای می‌گیرد و در کلسیت جای نمی‌گیرد (McClellan, 1980; Abed et al., 2016). چنان‌که در شکل ۶-D نیز نشان داده شده است، همبستگی مثبت میان فسفر و استرانسیوم در فسفریت‌های مورد بررسی کمربند زاگرس، مشاهده می‌شود. در نهشته‌های فسفریتی، حضور عنصر کادمیم به علت جذب سطحی توسط آپاتیت، کانی‌های رسی و آهن‌دار است. شعاع یونی مشابه و نزدیک کادمیم به کلسیم، جانشینی یونی این عنصر را در شبکه آپاتیتی میسر می‌سازد. ارتباط واضح و مشخصی میان محتوای Cd، بافت و ویژگی‌های ترکیبی فسفریت‌ها با موقعیت ساختاری نهشته‌های فسفات‌ه وجود دارد. اعتقاد اغلب پژوهشگران بر این است که کادمیم در فسفریت‌ها با مواد آلی ارتباطی نزدیک دارد. شرایط کاهش در طول تجزیه مواد آلی، عدم تحرک این عنصر را در سیال منفذی رسوبات زیرین به دنبال دارد. می‌توان اذعان داشت که کادمیم یکی از غنی‌ترین عناصر کمیاب در فسفریت‌هاست که خود ناشی از جایگزینی کادمیم به جای کلسیم در ساختار آپاتیت است. ذکر این نکته اهمیت دارد که کیفیت تجاری نهشته‌های فسفریتی به

زاگرس (شکل ۶-A) و همچنین همبستگی مثبت و قوی P و U در این افق نیز (شکل ۶-B)، مشاهده می‌شود. این موضوع بیانگر ارتباط ژنتیکی میان این عناصر است. همبستگی مثبت و خوب میان P و U منعکس‌کننده نقش ساختاری آپاتیت در انباشت و غنی‌شدگی اورانیوم در فسفریت‌هاست (Bishady et al., 2019). به این ترتیب، تمرکز این عناصر در افق فسفریت زاگرس، به حضور آپاتیت بستگی دارد و در نتیجه هرچه میزان P بالاتر باشد، تمرکز عنصر یادشده نیز بالاتر است. علاوه بر این، همبستگی مثبت میان U و $\sum REE$ به مشترک بودن منشأ این عناصر در فسفریت‌های مورد بررسی از افق فسفریت زاگرس، اشاره دارد (شکل ۶-C). معمولاً، تمرکز اورانیوم در فسفریت‌ها و تشکیلات رسوبی غنی از فسفر دیده می‌شود (Tzifas et al., 2014; Fereydouni, 2016). اورانیوم دارای رفتار زمین‌شیمیایی متفاوتی در سطح زمین است و در سنگ‌های فسفریتی، همبستگی مثبتی بین U و فسفات وجود دارد. فسفریت‌های دریایی اغلب دارای محتوای ۲۰ تا ۵۰۰ ppm اورانیوم هستند. اورانیوم پایدار و بسیار محلول U^{6+} ، در آب دریا به صورت کمپلکس کربنات اورانیل $UO_2(CO_3)_4^{4-}$ حضور دارد. اورانیوم به هر دو شکل چهارظرفیتی و شش‌ظرفیتی در فسفریت‌ها وجود دارد. به نظر می‌رسد، اورانیوم اصولاً در حالت اکسید U^{4+} ، توسط یون فسفریتی تثبیت می‌شود و کانی‌های فسفات‌ه دارای اورانیوم ثانویه همچون اورانیت در فسفات‌ه تشکیل می‌شوند. عامل اصلی کنترل‌کننده تمرکز اورانیوم در سنگ‌های فسفات‌ه، جانشینی یونی Ca^{2+} توسط U^{4+} به علت نزدیکی اندازه یون (به ترتیب ۰/۹۷ و ۰/۹۹ انگستروم) است. علاوه بر این، جذب سطحی اورانیوم U^{6+} به علت شعاع یونی بزرگترش، توسط یون فسفات‌ه روی کانی‌های فسفات‌ه نیز نقش فرعی را بازی می‌کند (Gabar et al., 2002). تمرکزهای بالای اورانیوم در رخساره‌های غنی از مواد آلی و محیط کم‌اکسیژن فسفریت‌ها، اتفاق می‌افتد (Zarasvandi et al., 2019). در محیط‌های سنگی، اورانیوم رابطه نزدیکی با عناصر حساس به شرایط اکسایش-کاهش مانند Cu، Se، As، V، Mo دارد. اورانیوم

(جدول های ۱، ۲ و ۳) (Imamoglu et al., 2009). به طور کلی، ارتباط خیلی نزدیکی بین تمرکز بالای وانادیم و محتوای فسفر فسفریت‌های مورد بررسی، به ویژه کوه سفید و شیخ‌هابیل، وجود دارد (شکل ۶-E). علاوه بر این مورد، وانادیوم از جمله عناصر حساس به شرایط اکسایش-کاهش است که تمرکزش در بخش‌های غنی از ماده آلی بیشتر است و همچنین، حضور عناصری از جمله وانادیم، کروم و مولیبدن، شرایط نیمه‌احیایی بستر دریا را نشان می‌دهد (Damiri, 2011). همبستگی مثبت و خوب میان کبالت و وانادیوم اغلب نشان‌دهنده محیط احیایی است که در نمونه‌های مورد بررسی افق فسفریتی زاگرس مشاهده می‌شود (شکل ۶-F).

کبالت به صورت کاتیون محلول Co^{2+} یا به صورت کمپلکس با اسیدهای هومیک و فولیک یافت می‌شود (Huerta-Diaz and Morse, 1992). فسفریت‌های مورد بررسی از کمر بند زاگرس از لحاظ میزان کروم نیز غنی‌شدگی نشان می‌دهند. میزان عنصر یادشده در فسفریت کوه سفید نسبت به متوسط کروم در شیل میانگین (۹۰ ppm) بالاتر و نسبت به فسفریت میانگین (۱۲۵ ppm) پایین‌تر است (جدول ۱) (Imamoglu et al., 2009)؛ اما فسفریت کوه سفید نسبت به هر دو شیل و فسفریت میانگین، محتوای کمتری داراست (جدول ۲). محتوای میانگین کروم در فسفریت شیخ‌هابیل نیز نسبت به شیل میانگین و فسفریت میانگین، بالاتر است (جدول ۳). معمولاً آنومالی بالای Cr، ناشی از نقش مهم مواد آلی در نهشت و تمرکز این عنصر در فسفریت‌هاست (Jiang et al., 2007). رفتار نیکل در فسفریت‌ها به وانادیوم بسیار شباهت دارد (Bech et al., 2010)؛ اما به علت شعاع یونی کوچک آن (۰/۶۲ انگستروم)، کمتر جانشین کلسیم در ساختار آپاتیتی می‌شود (Silva et al., 2010). متوسط تمرکز نیکل در فسفریت‌های مورد بررسی از کمر بند زاگرس نسبت به مقدار متوسط Ni در فسفریت میانگین (۵۳ ppm) و شیل میانگین (۶۸ ppm) کمتر است (جدول‌های ۱، ۲ و ۳) (Imamoglu et al., 2009). حفظ مقادیر بالای این عنصر، تحت شرایط احیایی رخ می‌دهد.

محتوای غلظت کادمیم بستگی دارد (Abed et al., 2016). میزان متوسط کادمیم در فسفریت‌های کوه سفید و کوه ریش از فسفریت میانگین (۱۸ ppm) کمتر اما نسبت به متوسط شیل میانگین (۰/۱۳ ppm) بالاتر است (جدول های ۱ و ۲)؛ در حالی که محتوای میانگین کادمیم، در فسفریت شیخ‌هابیل در مقایسه با شیل میانگین و فسفریت میانگین، میزان بالاتری را داراست (جدول ۳) (Imamoglu et al., 2009). مولیبدن در نمونه‌های فسفات‌ها اصولاً منشأ بیوژنیک دارد. حضور این عنصر به باکتری‌های بی‌هوازی و آنزیم‌ها مرتبط است. متوسط میزان مولیبدن فسفریت کوه سفید در مقایسه با مقدار متوسط شیل میانگین (۱/۳ ppm) و فسفریت میانگین (۹ ppm) بالاتر است (جدول ۱)؛ اما فسفریت کوه ریش نسبت به هر دو متوسط یادشده، محتوای کمتری داراست (جدول ۲). متوسط میزان مولیبدن در فسفریت شیخ‌هابیل نیز نسبت به شیل میانگین بالاتر؛ اما در مقایسه با فسفریت میانگین پایین‌تر است (جدول ۳) (Imamoglu et al., 2009). وانادیوم ممکن است در رسوبات غنی از مواد آلی، تحت فرایندهای واکنشی متمرکز شود. زمانی که مواد آلی در حوزه کاهش در اثر نبود اکسیژن قرار گیرد، همراه با گسترش فرایندهای دیاژنزی و تخریب ترکیبات آلی، عناصر فرعی و کمیاب از جمله وانادیوم تمایل دارند، در این ترکیبات متمرکز شوند که این امر باعث غنی‌شدگی وانادیوم می‌شود. علاوه بر این، جذب سطحی وانادیوم توسط میکروکرومها، نقش اساسی در چرخه این عنصر دارد (Huang et al., 2015). فسفات و وانادیم، ارتباط نزدیکی نشان می‌دهند؛ زیرا این عنصر اغلب در فسفریت‌ها به صورت جانشینی یون VO_4^{3-} به جای بنیان PO_4^{3-} و یا به وسیله تشکیل کانی‌های ثانویه وانادیم، غنی‌شدگی نشان می‌دهد. چنین غنی‌شدگی برخی مواقع سبب تمرکزهای اقتصادی می‌شود (Matter, 1996). میانگین تمرکز وانادیوم نسبت به شیل میانگین (۱۳۰ ppm) و فسفریت میانگین (۱۰۰ ppm)، غلظتی بالاتر را در فسفریت کوه سفید نشان می‌دهد؛ اما فسفریت‌های کوه ریش و شیخ‌هابیل از محتوای پایین‌تری نسبت به میانگین‌های یادشده، برخوردار هستند

جدول ۱. عناصر اصلی، کمیاب و نادر خاکی فسفریت کوه سفید، (P.h: افق فسفریت، P.L: آهک فسفریتی، Sh: شیل، I.O: لایه اکسید آهن)

Table 1. Major, trace, and rare earth elements of Kuh-e-Sefid phosphorite, (P.h: Phosphorite horizon, P.L: phosphoritic Limestone, Sh: Shale, I.O: Iron oxide layer)

Sample	Ks-1	Ks-3	Ks-5	Ks-6	Ks-8	Ks-9	Ks-10	Ks-11	Ks-12
Rock Type	P.h	P.L	Sh	P.h	I.O	P.h	P.h	Sh	P.L
ppm									
Ca	407260	427089	4598	404863	33595	413208	369702	43502	487590
Cr	62.61	14.05	17.94	296.88	113.17	251.16	132.30	87.11	12.06
P	22768	417	356	93653	14182	73026	46243	4934	386
Cd	0.397	0.345	0.356	17.55	80.62	9.92	4.75	4.88	0.127
Co	9.00	3.98	4.38	16.29	2.30	6.15	4.17	4.87	2.69
Mo	3.35	1.56	2.23	9.54	76.11	15.05	5.88	4.14	0.310
Ni	17.89	13.78	24.60	45.38	62.09	64.67	32.37	52.57	6.20
Pb	5.87	2.77	3.31	15.34	4.35	10.09	6.58	6.15	1.86
Se	0.466	0.022	0.907	2.933	4.162	2.103	1.593	0.798	0.106
Sr	1424	1349	1177	3070	2396	2757	2519	2339	1374
Th	2.991	1.532	0.999	6.558	0.719	3.019	2.741	3.035	0.630
U	24.162	3.599	2.106	92.563	259.71	67.551	38.568	6.690	1.346
V	31.28	12.08	7.88	108.47	175.73	105.20	51.14	38.78	6.38
Zn	7.98	3.97	8.05	158	1678	128	57	113	4.18
La	22.932	5.697	3.293	83.077	30.998	46.778	31.484	9.058	3.624
Ce	38.414	11.173	6.372	132.585	35.597	63.443	47.194	16.017	5.826
Pr	4.927	1.374	0.795	16.864	4.511	8.675	6.003	2.142	0.772
Nd	20.791	5.462	3.136	71.049	18.153	36.496	25.360	8.600	3.063
Sm	4.778	1.120	0.668	16.241	3.670	8.343	5.648	1.856	0.651
Eu	1.258	0.305	0.164	4.404	1.055	2.302	1.550	0.511	0.160
Gd	5.686	1.227	0.749	19.746	4.870	10.188	6.886	2.027	0.747
Tb	0.888	0.176	0.112	3.062	0.746	1.622	1.100	0.310	0.107
Dy	5.377	0.994	0.626	18.619	4.888	10.274	6.940	1.846	0.656
Ho	1.174	0.205	0.128	4.136	1.206	2.355	1.548	0.386	0.136
Er	3.424	0.540	0.361	12.455	3.814	7.252	4.811	1.136	0.371
Tm	0.448	0.073	0.047	1.627	0.528	0.955	0.628	0.150	0.049
Yb	2.743	0.458	0.296	10.101	3.447	6.046	3.873	0.955	0.295
Lu	0.410	0.068	0.045	1.558	0.559	0.952	0.608	0.144	0.044
Y	52.51	6.97	4.82	204.34	67.84	118.75	77.30	14.99	5.27
ΣREE	108.06	38.477	18.88	366.803	108.99	189.403	145.836	91.606	51.979
Ce/Ce*	0.823	0.95	0.93	0.80	0.644	0.70	0.77	0.85	0.81
Eu/Eu*	1.28	1.381	1.22	1.30	1.32	1.33	1.32	1.4	1.2
Y/Y*	1.81	1.34	1.48	2.02	2.41	2.1	2.04	1.54	1.53
Ni/Co	1.99	3.46	5.61	2.79	27.053	10.51	7.767	10.8	2.3
Y/Ho	44.72	34.042	37.75	49.41	56.24	50.43	49.92	38.83	38.76
(La/Sm) _N	0.74	0.79	0.761	0.790	1.30	0.87	0.86	0.75	0.86
(La/Yb) _N	0.56	0.84	0.75	0.55	0.61	0.52	0.55	0.64	0.83
(La/Nd) _N	0.92	0.87	0.88	0.98	1.435	1.07	1.04	0.88	0.99

جدول ۲. عناصر اصلی، کمیاب و نادر خاکی فسفریت کوه‌ریش، (P.L: آهک فسفریتی، P.h: افق فسفریت، L: آهک، Sh: شیل)

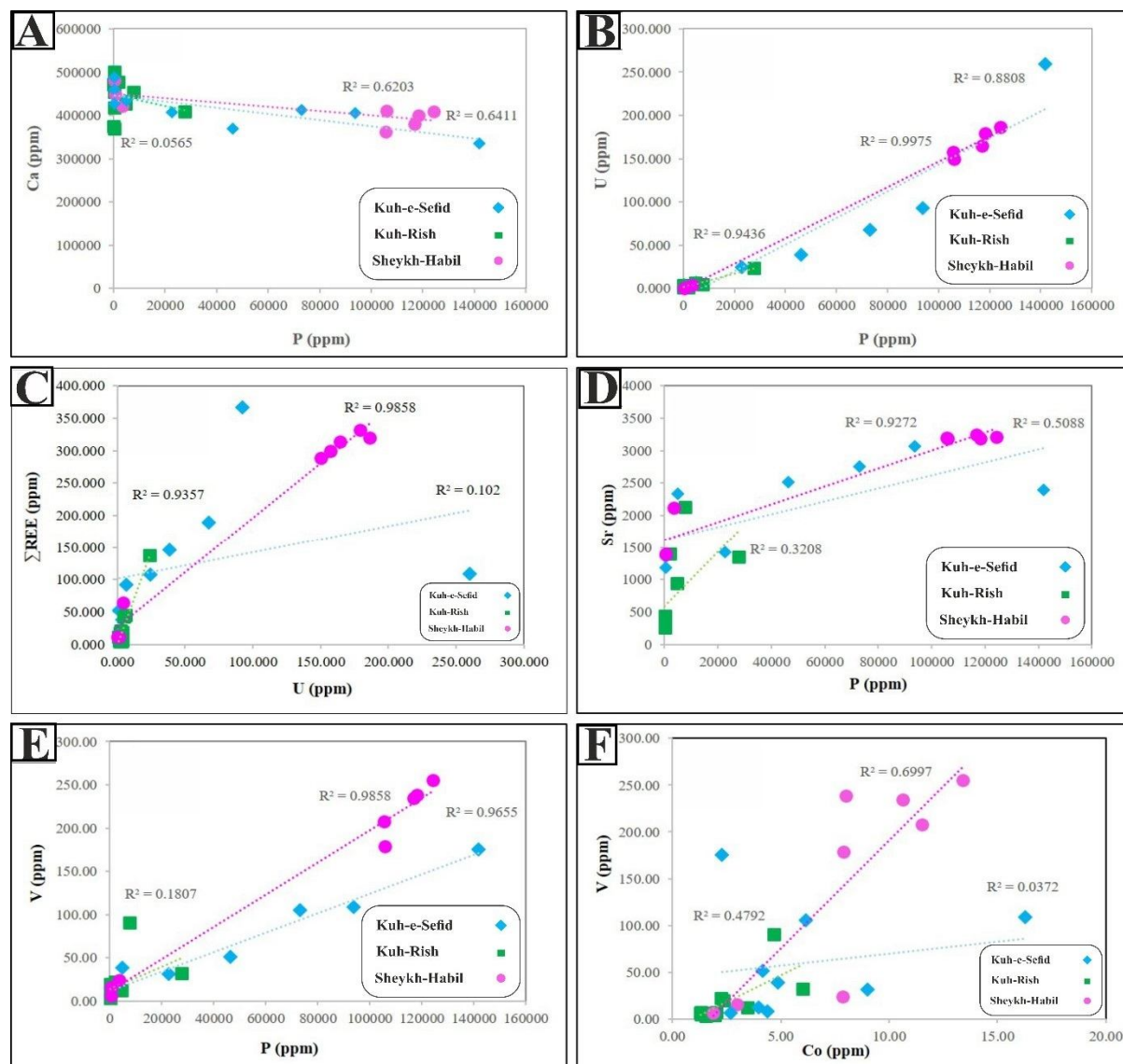
Table 2. Major, trace, and rare earth elements of Kuh-Rish phosphorite, (P.L: Phosphoritic limestone, P.h: Phosphorite horizon, L: limestone, Sh: Shale)

Sample	Kr-1	Kr-2	Kr-5	Kr-6	Kr-7	Kr-9	Kr-10	Kr-11	Kr-12	Kr-13	Kr-14	Kr-15
Rock Type	Sh	Sh	L	P.L	L	P.L	P.h	P.h	L	L	P.L	P.L
ppm												
Ca	4776	4536	5011	3753	4175	4722	4277	4083	3703	45392	4723	4861
Cr	28.12	55.88	4.46	5.86	4.58	3.82	17.21	52.98	9.95	5.71	5.89	7.79
P	1899	7676	176	136	314	121	4591	2774	231	192	96	144
Cd	28.12	55.88	4.46	5.86	4.58	3.82	17.21	52.98	9.95	5.71	5.89	7.79
Co	2.26	4.67	1.93	2.02	1.70	1.34	3.47	6.02	2.35	1.55	1.31	1.30
Mo	0.269	0.850	0.084	0.507	0.102	0.137	4.506	4.77	0.103	0.287	0.227	0.090
Ni	9.62	42.30	2.51	1.73	2.73	1.08	10.69	13.78	4.89	1.79	1.19	1.26
Pb	0.999	4.703	0.481	0.275	0.945	0.478	2.173	3.479	1.355	0.535	0.199	0.296
Se	0.05	0.046	0.050	0.043	0.040	0.048	0.969	1.874	0.077	0.410	0.043	0.082
Sr	1395	2127	397	432	344	338	948	1347	259	420	440	392
Th	0.396	1.746	0.327	0.144	0.463	0.052	1.426	2.704	0.465	0.322	0.103	0.123
Ti	19.82	66.07	6.87	4.05	13.68	2.61	35.34	14.48	10.60	8.87	2.79	4.86
U	0.981	4.846	1.661	3.112	2.724	1.515	6.273	23.84	3.974	1.729	2.201	3.710
V	22.52	90.61	3.71	7.24	6.91	4.78	12.34	32.12	20.03	3.27	7.15	6.87
Zn	12.73	65.35	2.19	2.46	3.49	1.71	14.79	29.07	6.24	2.19	3.36	3.27
La	1.924	7.168	3.093	0.536	3.462	0.954	6.661	19.85	3.030	1.909	0.572	0.734
Ce	3.522	12.35	6.362	1.041	6.932	1.715	11.33	30.44	5.780	4.217	1.212	1.480
Pr	0.431	1.524	0.749	0.164	0.841	0.196	1.526	4.040	0.772	0.511	0.152	0.184
Nd	1.653	5.951	2.943	0.675	3.340	0.767	6.415	17.89	3.122	2.013	0.610	0.767
Sm	0.373	1.257	0.595	0.140	0.688	0.144	1.391	4.234	0.643	0.389	0.111	0.160
Eu	0.088	0.307	0.124	0.025	0.157	0.028	0.336	1.238	0.156	0.085	0.018	0.030
Gd	0.030	1.376	0.595	0.113	0.734	0.123	1.558	4.945	0.705	0.364	0.096	0.136
Tb	0.050	0.204	0.073	0.016	0.115	0.022	0.244	0.742	0.103	0.055	0.016	0.023
Dy	0.304	1.240	0.399	0.124	0.630	0.141	1.417	4.448	0.605	0.297	0.103	0.148
Ho	0.069	0.253	0.074	0.022	0.121	0.030	0.292	0.987	0.116	0.060	0.022	0.031
Er	0.176	0.722	0.188	0.045	0.333	0.065	0.812	2.887	0.308	0.140	0.048	0.068
Tm	0.026	0.092	0.026	0.007	0.044	0.011	0.107	0.380	0.042	0.021	0.008	0.012
Yb	0.153	0.596	0.143	0.050	0.253	0.050	0.619	2.214	0.246	0.119	0.039	0.062
Lu	0.023	0.089	0.018	0.008	0.040	0.008	0.095	0.324	0.035	0.017	0.005	0.010
Y	2.56	9.20	2.52	1.02	3.72	1.12	11.75	42.45	3.54	1.89	0.85	1.21
ΣREE	11.7	42.32	17.90	3.990	21.41	5.372	44.55	137.1	19.21	12.09	3.865	5.058
Ce/Ce*	0.92	0.87	0.99	0.84	0.96	0.92	0.82	0.76	0.9	0.92	0.981	0.94
Eu/Eu*	1.32	1.24	1.112	1.07	1.18	1.081	1.20	1.44	1.232	1.201	0.95	1.065
Y/Y*	1.53	1.42	1.27	1.71	1.17	1.49	1.58	1.75	1.16	1.23	1.53	1.56
Ni/Co	4.26	9.06	1.30	0.85	0.85	0.85	3.077	2.29	2.08	1.15	0.91	0.97
Y/Ho	37.18	36.39	34.05	47.45	30.75	37.68	40.19	43.02	30.53	31.69	37.91	39.52
(La/Sm) _N	0.79	0.88	0.80	0.59	0.77	1.022	0.74	0.72	0.73	0.76	0.79	0.71
(La/Yb) _N	0.85	0.81	1.46	0.73	0.93	1.29	0.73	0.61	0.83	1.08	0.99	0.79
(La/Nd) _N	0.97	1.01	0.88	0.66	0.87	1.04	0.87	0.93	0.81	0.79	0.78	0.80

جدول ۳. عناصر اصلی، کمیاب و نادر خاکی فسفریت شیخ‌هابیل، (P.L: آهک فسفریتی، P.h: افق فسفریت، Sh: شیل)

Table 3. Major, trace, and rare earth elements of Sheykh-habil phosphorite, (P.L: Phosphoritic limestone, P.h: Phosphorite horizon, Sh; Shale)

Sample	Sh-1	Sh-2	Sh-3	Sh-4	Sh-5	Sh-6	Sh-7	Sh-8
Rock Type	P.L	Sh	P.L	P.h	P.h	P.h	P.h	P.h
ppm								
Ca	481288	422188	448366	380175	409398	410681	399803	362874
Cr	16.17	53.13	16.53	209.73	221.12	166.02	205.98	191.17
P	364	3454	592	116898	124196	105932	118242	105579
Cd	0.068	1.205	11.64	45.13	47.61	25.68	50.53	25.54
Co	1.88	7.85	2.99	10.63	13.41	7.90	8.01	11.50
Mo	0.347	0.810	0.402	8.14	9.50	7.34	6.92	8.47
Ni	11.59	60.92	13.22	64.35	75.58	51.57	84.24	56.70
Pb	0.587	3.643	0.871	8.174	8.688	7.274	8.637	8.307
Se	0.071	0.590	0.074	5.702	3.026	1.836	5.749	1.354
Sr	1390	2121	1394	3251	3205	3187	3182	3193
Th	0.292	2.927	0.504	2.865	2.815	2.553	3.303	2.952
Ti	5.85	7.43	4.20	31.30	29.09	24.20	37.66	27.47
U	0.310	4.056	1.047	164.557	186.331	150.026	179.210	157.313
V	6.31	23.89	15.95	234.66	255.52	179.02	238.32	207.56
Zn	4.41	26.20	9.68	227	286	164	324	182
La	2.030	9.864	1.898	46.475	48.025	42.459	48.345	44.052
Ce	3.686	20.002	3.689	70.763	72.496	64.774	74.120	67.668
Pr	0.398	2.422	0.419	8.752	8.934	8.103	9.448	8.487
Nd	1.537	9.763	1.634	37.413	38.305	34.616	39.670	35.593
Sm	0.283	2.082	0.339	8.288	8.378	7.512	8.883	7.989
Eu	0.074	0.518	0.075	2.173	2.211	1.972	2.312	2.053
Gd	0.304	2.229	0.346	10.149	10.333	9.314	10.825	9.521
Tb	0.046	0.327	0.052	1.543	1.563	1.397	1.688	1.501
Dy	0.285	1.869	0.307	9.336	9.623	8.780	10.211	9.220
Ho	0.063	0.363	0.064	2.095	2.121	1.957	2.267	2.053
Er	0.168	1.028	0.173	6.289	6.459	5.803	6.902	6.135
Tm	0.024	0.130	0.025	0.831	0.843	0.758	0.897	0.815
Yb	0.152	0.772	0.153	5.047	5.147	4.711	5.473	4.877
Lu	0.024	0.114	0.028	0.769	0.788	0.703	0.845	0.764
Y	2.40	13.29	2.50	103.59	105.01	95.29	109.86	98.15
ΣREE	11.473	64.779	11.706	313.511	320.237	288.148	331.748	298.881
Ce/Ce*	0.95	0.97	0.97	0.78	0.77	0.78	0.78	0.78
Eu/Eu*	1.353	1.28	1.163	1.26	1.26	1.26	1.25	1.25
Y/Y*	1.551307	1.399502	1.546212	2.026578	2.012456	1.98946	1.976676	1.95258
Ni/Co	6.17	7.760	4.424	6.051	5.64	6.53	10.522	4.93
Y/Ho	38.123	36.64	39.02	49.434	49.512	48.684	48.465	47.8052
(La/Sm) _N	1.11	0.73	0.86	0.87	0.88	0.87	0.84	0.85
(La/Yb) _N	0.90	0.86	0.8385	0.62	0.63	0.61	0.59	0.61
(La/Nd) _N	1.11	0.85	0.97	1.04	1.05	1.03	1.02	1.04



شکل ۶. نمودارهای همبستگی برای فسفریت‌های مورد بررسی افق زاگرس، A: همبستگی بین P و Ca، B: همبستگی بین P و U، C: همبستگی بین U و Σ REE، D: همبستگی مثبت P و Sr، E: همبستگی مثبت و قوی فسفر و وانادیوم و F: همبستگی کبالت و وانادیوم

Fig. 6. Correlation diagrams for studied phosphorites of Zagros horizon, A: Correlation between P and Ca, B: Correlation between P and U, C: Correlation between U and Σ REE, D: Positive correlation P and Sr, E: Positive and strong correlation between phosphorus and vanadium, and F: Cobalt and vanadium correlation

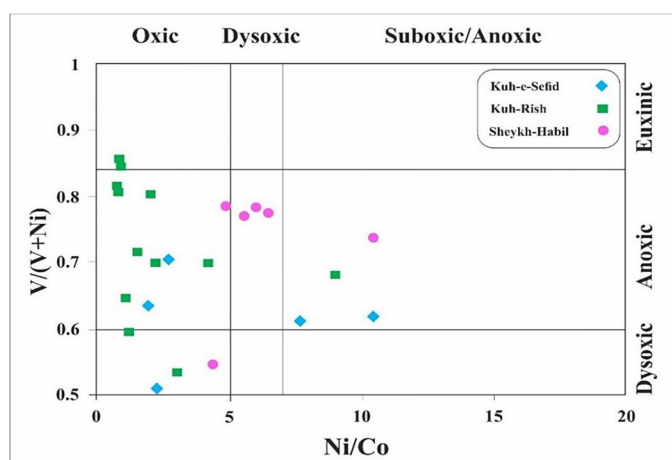
۲۳۹/۸۴ ppm، ۱۵۲/۸۸ ppm و ۱۲/۲۴ ppm است (به ترتیب). اغلب عناصری مانند Ti، Th و Zr، با رفتار زمین‌شیمیایی مشابه به صورت فاز آواری و همراه کانی‌های رسی حمل و نهشته می‌شوند. نیوبوم هم تمایل بسیاری به جایگزینی Ti دارد (Abed et al., 2016). محتوای این عناصر در افق فسفریتی زاگرس کم است که نشان‌دهنده محدودیت ورود مواد به

فسفریت‌ها غنی‌شدگی نسبی عنصر روی را نیز نشان می‌دهند. بیش از دو برابر حضور این عنصر در شیل‌ها به‌واسطه جایگزینی با کلسیم در فسفریت‌ها دیده می‌شود (Altschuler, 1980). محتوای بالای Zn در فسفریت‌ها به همراهی با فاز سولفات‌ها نسبت‌داده می‌شود (Bishady et al., 2019). میانگین غلظت روی در افق‌های فسفریتی کوه‌سفید، کوه‌ریش و شیخ‌هابیل نیز

بیتومینه فسفات دار (Kf-2)، محیط نهشت اکسیدی را نشان می‌دهد. به طور کلی، نمونه‌های فسفریت کوه ریش بدون مواد هیدروکربنی هستند. نمونه‌های فسفات با آغشتگی هیدروکربنی، شیل و همچنین نمونه آهک هیدروکربن دار در فسفریت شیخ‌هابیل، نسبت Ni/Co بزرگ‌تر از ۵ و شرایط رسوبی نیمه‌احیایی تا احیایی را نشان می‌دهند؛ در حالی که دیگر نمونه فسفات و آهک (بدون مواد هیدروکربنی) با مقادیر کمتر از ۵، به نهشت در شرایط اکسیدی اشاره دارد (جدول‌های ۱، ۲ و ۳). نمودار Ni/Co در مقابل V/(V+Ni) برای بررسی شرایط اکسایش-کاهش فسفریت‌های مورد بررسی استفاده شدند (Rimmer, 2004) که نتایج بالا را تأیید می‌کند (شکل ۷). به‌طور کلی، نسبت Ni/Co و نمودار یادشده، تغییر شرایط اکسیدی به نیمه‌احیایی تا احیایی حوضه زاگرس در زمان تشکیل افق فسفریتی را نشان می‌دهد. با این وصف می‌توان اذعان داشت که به صورت اولیه، شرایط اکسیدی در زمان نهشت کانی‌های فسفات حاکم بوده است، سپس در اثر تخریب و تجزیه ترکیبات آلی و کاهش باکتریایی سولفات، شرایط به نیمه‌احیایی تا احیایی تغییر یافته است. به این طریق، شرایط برای نهشت و غنی‌شدن فسفریت‌های مورد بررسی از عناصر کمیاب و ارگانومتال‌ها در افق فسفریت زاگرس فراهم شده است.

صورت فاز آواری از قاره‌ها به حوضه رسوبی است؛ در حالی که عناصر نادر خاکی و عناصر کمیاب به‌ویژه عناصری که حضورشان به مواد آلی مرتبط است، در افق فسفریت زاگرس نسبتاً غنی‌شدگی نشان می‌دهند. به این ترتیب، با توجه به میزان کم ورود مواد آواری از قاره، محتمل‌ترین منشأ برای این عناصر، شیل‌های هیدروکربن دار خاکستری رنگ در ستون چینه‌شناسی و در نتیجه فعالیت‌های میکروارگانیزم‌هاست.

معمولاً و نادیم در مقایسه با نیکل به راحتی در رسوبات تحت شرایط محیطی نیمه‌احیایی تا احیایی، غنی‌شدگی نشان می‌دهد (Yang et al., 2019). بنابراین، برای بررسی شرایط اکسیداسیون-احیا، معمولاً نسبت عناصر کمیاب Ni/Co به عنوان شاخص استفاده می‌شود (Jones and Manning, 1994). طبق نتایج حاصل از محاسبه این نسبت، مقادیر پایین‌تر از ۵ را شاخص محیط اکسیدی و مقادیر بالاتر از ۵ را نیز نشانه محیط نیمه‌احیایی تا احیایی، در نظر می‌گیرند. بر اساس این نسبت، نمونه‌های فسفات و شیل هیدروکربن دار در فسفریت کوه سفید با نسبت Ni/Co بزرگ‌تر از ۵، شرایط رسوبی نیمه‌احیایی تا احیایی را نشان می‌دهند؛ در حالی که نمونه‌های فسفات بدون مواد هیدروکربنی و آهک نیز که مقادیرشان کمتر از ۵ بود، مشخص‌کننده نهشت در شرایط اکسیدی هستند. نسبت Ni/Co در فسفریت کوه ریش، برای تمامی نمونه‌ها به جز شیل



شکل ۷. نمودار تفکیکی Ni/Co در برابر V/(V+Ni) برای فسفریت‌های مورد بررسی افق زاگرس (Rimmer, 2004)

Fig. 7. Discrimination diagram of Ni/Co vs. V/(V+Ni) diagram for studied phosphorites of Zagros horizon (Rimmer, 2004)

ذخایر فسفات رسوبی در ایران در ارتباط با رسوبات دوره‌های پروتروزوئیک - کامبرین، اردوئین - سیلورین، دونین بالایی و کرتاسه - ترشیری هستند. در ایران مرکزی، فسفات آذرین به سن پروتوزوئیک - کامبرین نیز وجود دارد که ویژگی‌های مهم‌ترین ذخایر رسوبی و آذرین ایران در جدول ۴ آورده شده است.

جدول ۴. مقایسه ویژگی‌های فسفریت‌های مورد بررسی کمربند زاگرس و مهم‌ترین کانسارهای فسفات ایران بر اساس داده‌های چشمه‌سری (Cheshmehsari, 2012)، رجب‌زاده و همکاران (Rajabzadeh et al., 2014)، خیره‌کش (Khirekesh, 2016)، ویسه (Voyseh, 2017)

Table 4. Comparison of the characteristics of studied phosphorites of Zagros belt and the most important phosphate deposits in Iran (data from: Cheshmehsari, 2012; Rajabzadeh et al., 2014; Khirekesh, 2016; Voyseh, 2017).

Zones	Ore deposits	Type	Geographical location	lithology	Formation	Age	Grade (wt.%)
Alborz	Dalir		66 km of southern Chalous	Located in upper shale and overlaid by dolomite	Soltanieh	Protozoic-Cambrian	11.6
Central Alborz	Pa-ghaleh	Sedimentary	Northeast of Phirouz-Kuh	Containing two parts of detrital and carbonate	Jeirud	Upper Devonian	9
	Jeirud		58 Km of Northern Tehran	Phosphate horizon is hosted by sandstone and conglomerate		Upper Devonian	9.13
Central Iranian Block	Esfourdi	Igneous	Northeast of Bafgh, Yazd	Apatite horizon close to Iron lens containing Apatite and Iron minerals	Tashk	Protozoic-Cambrian	12
	Kuh-e-Sefid		170 km to the east of Ahvaz	phosphorite mineralization, oxide minerals and hydrocarbon shale bituminous shales,		Cretaceous-Tertiary	12.42
Zagros	Kuh-Rish	Sedimentary	90 km to the east of Behbahan	phosphorite mineralization, phosphorite-bearing limestone and limestone	Pabdeh	Cretaceous-Tertiary	8.93
	Sheykh-Habil		northeast of Dehdasht	gray shale and disc-shaped phosphoritic limestones		Cretaceous-Tertiary	21

کمربند زاگرس چین خورده در مقایسه با دیگر نهشته‌های فسفات ایران بالاتر است و غنی‌شدگی نشان می‌دهد. علاوه بر این، محتوای بالای اورانیوم فسفریت شیخ‌هابیل قابل توجه است. میانگین عناصر کمیاب دیگر در افق فسفریت زاگرس به ویژه نهشته‌های کوه سفید و شیخ‌هابیل، با نهشته‌های پرو و مراکش نسبتاً نزدیکی دارد (جدول ۵). غنی‌شدگی تعدادی از عناصر کمیاب در افق فسفریتی زاگرس، مرتبط با حضور مواد آلی است. این مواد نقشی مهم در جذب سطحی و تمرکز عناصر کمیاب و نادر خاکی در فسفریت‌ها بازی می‌کنند.

ذخایر فسفات کرتاسه - ترشیری به عنوان مهم‌ترین نهشته‌های فسفریتی کشور، اغلب در زاگرس و جنوب غرب ایران (مانند طاق‌دیس خورموج بوشهر، دهدشت، لالی، رامهرمز) یافت می‌شوند (Damiri, 2011). در میان نهشته‌های فسفریتی افق کرتاسه - ترشیری کمربند زاگرس چین خورده نیز پرعیارترین و از نظر شیمیایی با کیفیت‌ترین نهشته فسفریتی، شیخ‌هابیل استان دهدشت است؛ به طوری که دامنه تغییرات عناصر کمیاب و باارزش آن، در حد مطلوب و قابل توجه گزارش شده است (Halalat and Bolourchi, 1994). چنان‌که در جدول ۵ مشاهده می‌شود، محتوای میانگین عناصر کمیاب در افق فسفریتی

جدول ۵. مقایسه میانگین بعضی عناصر کمیاب در نهشته‌های مورد بررسی از افق فسفریت زاگرس، با برخی نهشته‌های ایران و جهان

Table 5. Comparison of the average of some trace elements in studied deposits from Zagros phosphorite horizon with some Iranian deposits and the world

Country	Iran	Iran	Iran	Iran	Iran	Iran	Peru	Morocco
Origins	Sedimentary					Igneous	Sedimentary	
Ore deposit	Kuh-e-Sefid	Kuh-Rish	Sheykh-Habil	Pa-ghaleh ^a	Dalir ^b	Esfourdi ^c	Sechura ^d	Khouribga ^d
U (ppm)	55.144	4.71	105.36	4.3	5.24	11.25	47.35	121.5
Mo (ppm)	13.93	0.99	5.24	1.08	1.09	-	36.44	7.25
Cr (ppm)	109.70	16.85	134.98	23	-	-	144	187.125
Cd (ppm)	13.22	0.240	25.93	<0.01	-	-	21.89	18.25
V (ppm)	59.66	18.13	145.15	30	12.5	91.06	51.55	158.375
Co (ppm)	5.98	2.49	8.02	2.6	4.21	-	9.66	0.5
Ni (ppm)	35.51	7.80	52.27	1.08	11.2	-	16.11	25.25
Sr (ppm)	2615	736	2045	955	709.4	241.48	1239.11	1087
ΣREE +Y (ppm)	124.45	27.042	205.060	731.3	212.1	1487.11	-	-

^a Khirekesh, 2016

^b Cheshmehsari, 2012

^c Rajabzadeh et al., 2014

^d Bech et al., 2010

همانند عناصری از قبیل Sr و U، جایگزین Ca در ساختار فلوئورآپاتیت ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) می‌شوند. اغلب فسفریت‌ها، غنی‌شدگی نسبتاً بالای عناصر نادر خاکی را نشان می‌دهند که به

عناصر نادر خاکی

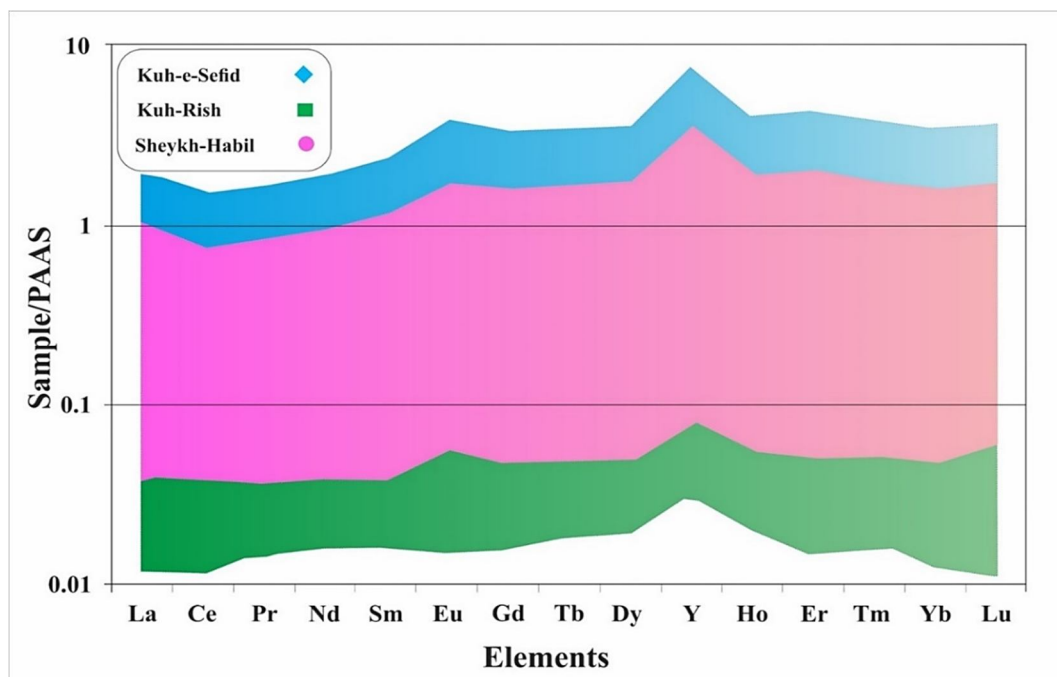
نهشته‌های فسفات دریایی به عنوان یکی از فراوان‌ترین ذخایر عناصر نادر خاکی در جهان در نظر گرفته می‌شوند. REEها

حذف می‌شود. در نهایت آنومالی منفی بالایی را ایجاد می‌کند و ر سوبات حاصل از آن مانند فلئورآپاتیت کربناته (فرانکولیت)، گلوکونیت، اوپال و مواردی مشابه، این آنومالی را نشان می‌دهند. Ce^{4+} حذف شده، به احتمال زیاد جذب سطحی اکسی هیدروکسیدهای منگنز و آهن در اقیانوس‌ها می‌شود (Abed et al., 2016). عناصر نادر خاکی در فسفریت‌ها چه به صورت مستقیم و یا غیرمستقیم از آب دریا توسط تحرک دوباره مواد آواری مرتبط، اکسیدهای فرومنگنز، بقایای زیستی و یا ترکیب این منابع مشتق می‌شوند (Khan et al., 2012). الگوی پراکنش عناصر نادر خاکی، شرایط حاکم بر تشکیل فسفریت‌ها در زمان تشکیل را به خوبی نشان می‌دهد و تغییر فراوانی عناصر LREE را به جذب توسط اکسیدهای آهن و یا کمپلکس‌های آلی نسبت می‌دهند (Tzifas et al., 2014). بیشتر پژوهشگران بر این باورند که REE‌ها در آب دریا محلول هستند و همچنین غلظت LREEs بیشتر از HREEs است؛ زیرا LREEs قبل از HREEs به رسوبات وارد می‌شوند. در نتیجه الگوی ترسیم شده این دسته عناصر در رسوبات، تمایل به سمت راست را نشان می‌دهد (Yang et al., 2019). از آنجایی که الگوی عناصر نادر خاکی و آنومالی Ce در ساختار فلئورآپاتیت کربناته (فرانکولیت)، نزدیک‌ترین شباهت با عناصر نادر خاکی دریا را نشان می‌دهد، بهنجارسازی REE‌ها نسبت به استاندارد شیل پس از آرکئن استرالیا^۱ و برون‌یابی آنومالی Ce از طریق فرمول $Ce^* = 3Ce_n / (2La_n + Nd_n)$ (Wright et al., 1987)، انجام شد. به‌طور کلی، الگوی پراکنش عناصر نادر خاکی در آپاتیت‌ها، اغلب غنی‌شدگی HREE را نشان می‌دهد (Bonnot-Courtois and Fleoteaux, 1989)، همانند شکل ۸ که الگوی فسفریت‌های کمر بند زاگرس نیز این غنی‌شدگی و پیروی از روند الگوی معمول فسفریت‌ها را نشان می‌دهد و می‌توان اذعان داشت که منشأ عناصر نادر خاکی افق فسفریتی زاگرس، آب دریاست. الگوی پراکنش عناصر نادر خاکی نمونه‌های برداشت‌شده از افق فسفریت زاگرس، تهبی‌شدگی

علت فراوانی این عناصر در آب دریا و به تبع آن توانایی ساختار کانی‌های آپاتیتی در حفظ REE‌هاست (Bishady et al., 2019). از این‌رو، رابطه نزدیک میان فسفریت‌ها و فراوانی REE‌ها وجود دارد (Ilyin, 1998; Khan et al., 2012). معمولاً عناصری مانند REE و Y در فلئورآپاتیت، کانی غالب فسفات ترمکز می‌یابد (Altschuler, 1980). به عبارت دیگر، ساختار باز منشوری و هگزاگونال فلئورآپاتیت و مشابه بودن شعاع یونی REE به Ca، باعث جایگزینی ایزومورفیک آنها و در نتیجه غنی‌شدگی بالای این عناصر می‌شود (Shi and Hu, 2019; Zarasvandi et al., 2005). فسفریت‌ها به دلیل آنومالی منفی Ce و مقادیر بالای آنها، به عناصر نادر خاکی گل‌های عمیق کف دریا شباهت دارند (Emsbo et al., 2015). عناصر نادر خاکی به عنوان ابزارهای مهم در تعیین و تشخیص محیط زمین‌شیمیایی در طول تشکیل کانی‌های خودزا و دیاژنزی به کار برده می‌شوند. می‌توان گفت تنوع میزان این عناصر در انواع متفاوت فسفریت‌ها به تغییرات شرایط نهشت یا به مخلوط شدن رسوبات شیمیایی از آب دریا با واریزه‌های مشتق‌شده از قاره مربوط می‌شود (Khan et al., 2012). تمرکز غلظت عناصر یادشده در آپاتیت‌ها نیز طی فرایندهای جذب سطحی و جانشینی که توسط ویژگی‌های شیمیایی سطحی بلور و توده کنترل می‌شود، صورت می‌گیرد. غلظت بالای عناصری چون REE‌ها در قسمت‌هایی از فسفریت که از مواد آلی غنی‌تر است، دیده می‌شود (Tzifas et al., 2014; Zarasvandi et al., 2019). بر اساس رفتار عناصر نادر خاکی، رسوبات دریایی به دو دسته تقسیم می‌شوند: ۱) ذرات با منشأ قاره‌ای و مشتق از آن که به صورت معلق به دریا انتقال می‌یابد. الگوی این دسته از عناصر نادر خاکی تقریباً شبیه به الگوی شیل و مسطح است (Abed et al., 2016). ۲) رسوب مشتق‌شده از بارگذاری محلول به دریا که در آب‌های اکسید، فرایند تفکیک را متحمل شده است. بنابراین سریم (Ce)، به‌طور ویژه از Ce^{3+} محلول به شکل نامحلول Ce^{4+} اکسید می‌شود و از آب دریا

مثبت همه نمونه‌ها به جز آهک بدون مواد هیدروکربنی فسفریت کوه ریش (Kr-14) را نشان می‌دهد.

LREE ها نسبت به HREE ها، آنومالی منفی Ce در تمام نمونه‌های فسفریت‌های مورد بررسی و همچنین آنومالی Eu



شکل ۸. الگوی عناصر نادر خاکی بهنجار شده با PAAS نمونه‌ها در فسفریت‌های کوه سفید، کوه ریش و شیخ‌هابیل از کمربند زاگرس (Pourmad et al., 2012)

Fig. 8. PAAS-normalized REE patterns of the samples in the phosphorites of Kuh-e-Sefid, Kuh-Rish and Sheykh-Habil from Zagros belt (Pourmad et al., 2012)

است (Bonnot-Courtois and Fleoteaux, 1989). ناهنجاری منفی Ce در فسفریت‌ها، معمولاً به عنوان شاخص الگوی مشتق شدن این رسوبات از آب دریا در نظر گرفته می‌شود (Khan et al., 2012). آنومالی Ce شرایط اکسایش- کاهش در زمان رسوب‌گذاری کانسارهای فسفات را نشان می‌دهد و به عنوان شاخصی برای تشخیص محیط نهشت اکسیدی و بدون اکسیژن، در ترسیم جغرافیای دیرینه استفاده می‌شود (Jiang et al., 2007). مقادیر بیشتر از یک این بی‌هنجاری (مثبت)، نشان‌دهنده محیط احیایی و مقادیر منفی و کمتر از یک، شاخص محیط اکسیدی هستند (Taylor and McLennan, 1985). مقادیر آنومالی Ce در فسفریت‌های مورد بررسی از کمربند زاگرس، کمتر از یک و منفی هستند (جدول‌های ۱، ۲ و ۳). این

طبق الگوی REE ها در افق‌های فسفریتی زاگرس، LREE ها به سمت MREE ها دارای شیب مثبت هستند و در میان عناصر مختلف در نمودارهای یاد شده، بیشترین غنی‌شدگی را Er، Y، Ho و Dy (به ترتیب) به خودشان اختصاص داده‌اند. اغلب محتوای بالای عناصر نادر خاکی، تهی‌شدگی Ce و همچنین غنی‌شدگی HREE ها، ویژگی‌های آپاتیت‌های فسفریت‌های با منشأ دریایی به خصوص فسفریت‌های تیتس است که در الگوی پراکنش هر سه فسفریت مورد بررسی مشاهده می‌شود. به‌طور کلی، می‌توان گفت آنومالی منفی Ce نشان‌دهنده این است که REE ها در زمان تشکیل فسفات‌ها از آب دریا تأمین شده‌اند و معمولاً حضور آنومالی منفی Ce در فسفریت‌ها به عنوان نشانگر الگوی مشتق شده از آب دریا در نظر گرفته شده

منفدی باشد. از سوی دیگر، حفظ ناهنجاری Ce منفی نشان می‌دهد که آب دریای اکسیدی بر رسوبات کم‌عمق که در آن فرانکولیت تشکیل شده است، تأثیر داشته است و چرخه مجدد شرایط اکسایش-کاهش فعال عناصر نادر خاکی به عمق رسوبات بیشتر هدایت می‌شود (Ye et al., 2020). نسبت Y/Ho مؤلفه‌ای مفید در ارائه اطلاعات در رابطه با تأثیر محتوای سیلیکا کلاستیک تخریبی است. تفکیک نسبت Y/Ho اغلب به علت تفاوت واکنشی ذرات دریایی انجام می‌شود. جایی که Ho نسبت به Y توسط ذرات اکسی هیدروکسید آهن منگنز در شرایط دریایی، بیشتر زودده می‌شود (Kechiched et al., 2020). نمونه‌های فسفریت کوه سفید، کوه ریش و شیخ‌هاییل به ترتیب، نسبت Y/Ho با دامنه بین ۳۴/۰۴ تا ۵۶/۲۴، ۳۰/۵۳ تا ۴۷/۴۴ و ۳۶/۶۴ تا ۴۹/۵۱ را نشان می‌دهند که در محدوده مقادیر آب دریا قرار دارد و اینکه میزان ورود مواد به صورت فاز آواری از قاره‌ها به حوضه نهشت افق فسفریتی کمر بند زاگرس خیلی کم و محدود رخ داده است (Kechiched et al., 2020). نسبت La/Yb به عنوان شاخص میزان تفکیک‌شدگی عناصر نادر خاکی در نمونه‌های افق فسفریتی زاگرس استفاده شده است که نسبت به دست آمده، نشان‌دهنده غنی‌شدگی نسبی LREEها به HREEهاست (جدول‌های ۱، ۲ و ۳). نسبت (La/Yb)_n فسفریت‌های کوه سفید، کوه ریش و شیخ‌هاییل (به ترتیب)، بین ۰/۵ تا ۰/۸، ۰/۶ تا ۱/۴۶ و ۰/۷ تا ۰/۹ و نسبت (La/Sm)_n نیز به ترتیب، محدوده‌ای بین ۰/۷ تا ۱/۳، ۰/۶ و ۱/۰۲ تا ۱/۱۰ در نمونه‌های نهشته‌های کوه سفید، کوه ریش و شیخ‌هاییل به خود اختصاص داده است. محدوده نسبت‌های نام‌برده در آب دریا‌های عهد حاضر به ترتیب ۰/۲ تا ۰/۵ و ۰/۶ تا ۱/۶ است. بنابراین دامنه نسبت (La/Sm)_n نمونه‌های مناطق مورد بررسی در محدوده آب دریا‌های عهد حاضر قرار می‌گیرد (شکل ۹-A)؛ در حالی که نسبت (La/Yb)_n بالاتر از دامنه مشخص این نسبت برای آب دریا‌های عهد حاضر است. افزایش محدوده (La/Yb)_n نسبت به آب دریا بیانگر جذب ترجیحی LREEها بدون تغییر در میزان نسبت (La/Sm)_n است. معمولاً تبلور

موضوع بیانگر شرایط اکسیدی زمان تشکیل فسفریت‌هاست (تفکیک Ce^{3+} به Ce^{4+} و سپس نهشت Ce^{4+} در آب دریای اکسیدی یا احتمالاً با محتوای اکسیژن کم) که شرایط آب اکسیدی اقیانوس نئوتیس در زمان نهشت را تأیید می‌کند (Abed et al., 2016). برون‌یابی و محاسبه آنومالی Eu از طریق فرمول $Eu/Eu^* = Eu_n / (Sm_n \times Gd_n)^{1/2}$ (Chen et al., 2006)، برای نمونه‌های فسفریت‌های مورد بررسی نشان می‌دهد که تمامی نمونه‌های این سه فسفریت به جز آهک بدون مواد هیدروکربنی فسفریت کوه ریش (Kr-14)، بی‌هنجاری مثبت نشان می‌دهند (جدول‌های ۱، ۲ و ۳).

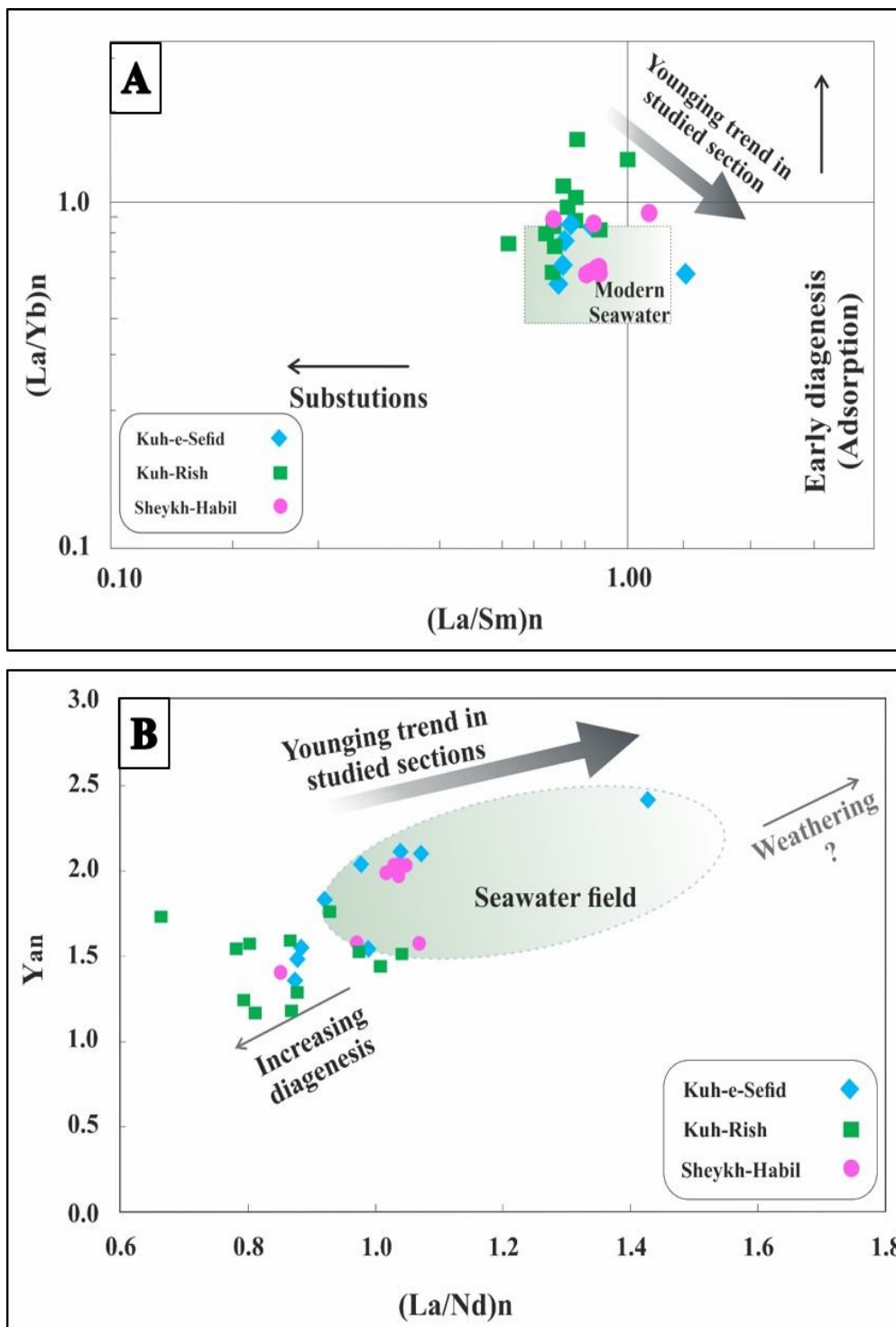
آنومالی مثبت Eu به نهشت تحت شرایط کاهش شدید اشاره دارد (Jiang et al., 2007). در شرایط کاهش، در نتیجه تخریب مواد آلی، به سرعت کمترین میزان اکسیژن مصرف می‌شود و شرایط مطلوب برای کاهش Eu^{3+} به Eu^{2+} فراهم می‌شود. از این رو، Eu^{2+} به درون ساختار فلونورآپاتیت وارد می‌شود و با توجه به شباهت شعاع یونی ($1/01 A^\circ$) ممکن است جایگزین Ca شود. محدوده آنومالی Eu نشان می‌دهد که محیط رسوبی از نیمه‌اکسیدی تا احیایی متغیر است (Jiang et al., 2007). آنومالی مثبت Eu به نهشت تحت شرایط کاهش شدید اشاره دارد و برای برخی رخدادهای فسفریتی و فسفریت‌هایی غنی از مواد آلی گزارش شده است (Kidder et al., 2003; Jiang et al., 2007). آنومالی‌های Ce و Eu در فسفریت‌های کرتاسه بالایی، تشکیل آنها تحت شرایط کاهش و تغییرات پس از نهشت این عناصر را نشان می‌دهد (Bishady et al., 2019). بنابراین آنومالی‌های مزبور در نهشته‌های مورد بررسی کمر بند زاگرس، تغییر شرایط محیط از اکسیدی تا نیمه احیایی-احیایی حوضه رسوبی زاگرس در زمان نهشت فسفریت‌های کرتاسه-ترشیری را به تصویر می‌کشد.

غنی‌شدگی HREEها، تهی‌شدگی Ce و محتوای بالای نسبت Y/Ho (جدول‌های ۱، ۲ و ۳)، با تأثیر فرایندهای دیاژنزی سازگار نیست و ویژگی‌های آب دریا را نشان می‌دهد که می‌تواند گویای تبادلات شدید آب‌های عمیق اقیانوسی و آب

غنی از این عناصر در فسفریت‌های کوه سفید، کوه ریش و شیخ‌هاییل از کمر بند کوه‌زایی زاگرس با مهم‌ترین نهشته‌های فسفات‌ها ایران (شکل ۱۰-A) (Cheshmehsari, 2012; Rajabzadeh et al., 2014; Khirekesh, 2016) و داده‌های میانگین برخی فسفات‌های دیگر نقاط جهان به شکل مقایسه‌ای ارائه شده است (شکل ۱۰-B) (Baturin and Kochenov, 2001; Bech et al., 2010; Zarasvandi et al., 2019). چنان که در شکل ۱۰ مشهود است، الگوی پراکندگی عناصر کمیاب افق‌های مورد بررسی از زاگرس به فسفریت‌های ایران و دنیا شباهت دارد. به خصوص از لحاظ تمرکز اورانیوم، سلنیوم و کادمیم که علت را می‌توان به شبکه بلوری آپاتیت مرتبط دانست. با توجه به شکل ۱۰-A، محتوای عناصر کمیاب در فسفریت‌های مورد بررسی کمر بند زاگرس در مقایسه با چند نهشته فسفات‌ها ایران بالاتر است و غنی‌شدگی نشان می‌دهد. در این میان، محتوای بالای اورانیوم و کادمیم به ویژه در فسفریت شیخ‌هاییل، قابل توجه است. به‌طور کلی، کانی عمده کانسارهای فسفریتی، فلونور آپاتیت است که با توجه به ساختار بازتر و وسیع‌تر نسبت به آپاتیت، قادر به جذب و تمرکز بالاتر عناصر کمیاب است. علاوه بر عناصر بالا، آنومالی بالای استرانسیوم، مولیبدن، روی و وانادیوم نیز مشاهده می‌شود. میزان بالای ارگانومتال‌هایی چون اورانیوم و مولیبدن به حضور و مشارکت در شبکه بلوری آپاتیت در حضور مواد آلی مرتبط است (Tzifas et al., 2014). این نمودار آنومالی نسبتاً ضعیف عناصری مانند Ni، Pb را هم نشان می‌دهد. ضمن اینکه تمام فسفریت‌های ایران و جهان غلظت بالای Se را دارا هستند (Tzifas et al., 2014; Zarasvandi et al., 2019). طبق نمودارهای مزبور، عنصر تورنیوم به علت ورود به حوضه به صورت فاز آواری (Abed et al., 2016)، کمترین میزان تمرکز در میان عناصر فسفریت‌های مورد بررسی را به خود اختصاص داده است

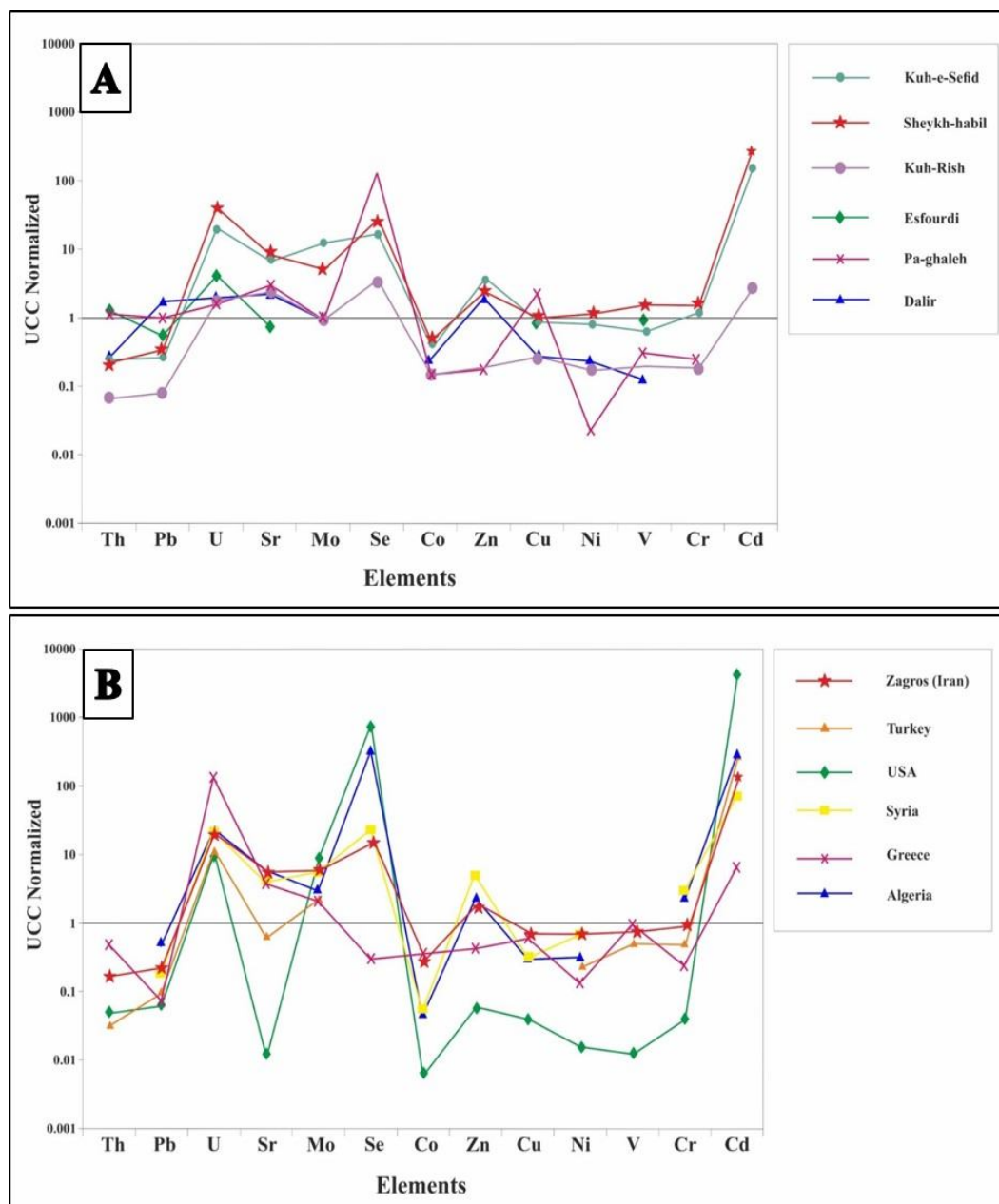
مجدد سبب افزایش نسبت $(La/Sm)_n$ می‌شود که در فسفریت‌های مورد بررسی، افزایش نسبت مزبور در مقایسه با محدوده معمول آب دریای عهد حاضر دیده نمی‌شود (Reynard et al., 1999; Fazio et al., 2007). با این وصف، می‌توان اذعان داشت که نمونه‌های مورد بررسی افق‌های فسفریتی زاگرس، اغلب از آب دریا پس از نهشت یا از آب‌های منفذی پس از دفن، مشتق شده‌اند و این امر بر عدم تأثیر دیاژنز در این افق فسفریتی، صحت می‌گذارد (Kechiched et al., 2020). علاوه بر این، نمودار $(La/Sm)_n$ در مقابل $(La/Yb)_n$ ، نشان می‌دهد که بیشتر نمونه‌های فسفریت‌های مورد بررسی، در محدوده آب دریا‌های عهد حاضر تعلق دارند؛ در حالی که نمونه‌های آهکی و شیلی این نهشته‌ها، نزدیک و یا خارج از محدوده قرار گرفته‌اند که احتمالاً بیانگر جذب در طول دیاژنز اولیه است (Kechiched et al., 2020). نمودار $(La/Nd)_n$ در برابر آنومالی Y، برای ارزیابی تغییرات پس از رسوب‌گذاری در طول چرخش سیال کانه‌زا، مورد استفاده قرار گرفته است. این مؤلفه‌ها تحت تأثیر شرایط اکسایش-کاهش قرار نمی‌گیرد و ناهنجاری‌های مثبت را در آب‌دریا نشان می‌دهد؛ اما بزرگی این آنومالی‌ها ممکن است تحت تأثیر فرایندهای دیاژنتیکی کاهش یابد. آنومالی Y از طریق فرمول $Y/Y^* = 2Yn/(Dyn+Hon)$ برون‌یابی شد (Fazio et al., 2007). نمودار $(La/Yb)_n$ در مقابل ناهنجاری Y ترسیم شده برای نمونه‌های فسفریت‌های مورد بررسی، نشان می‌دهد که تمامی نمونه‌های فسفریتی افق زاگرس و نمونه زون اکسیدی فسفریت کوه سفید در زمینه مرتبط با آب دریا قرار دارند. همچنین نمونه زون اکسیدی تمایل به هوازگی را نشان می‌دهد. دیگر نمونه‌های آهکی و شیلی در هر سه نهشته، نزدیک و یا خارج از محدوده مرتبط با آب دریا قرار گرفته‌اند، این نمونه‌ها، به ویژه آهک‌های کوه‌ریش، به سمت افزایش دیاژنز تمایل نشان می‌دهد (شکل ۹-B).

شکل ۱۰ عناصر کمیاب نرمالیز شده با پوسته قاره‌ای بالایی^۱ در انواع کانسارهای فسفات‌ها ایران و جهان را نشان می‌دهد. نمونه‌های



شکل ۹. A: نمودار دوتایی $(La/Sm)_n$ در مقابل $(La/Yb)_n$ برای فسفریت‌های کوه سفید، کوه ریش و شیخ‌هابیل از کمربند زاگرس (Reynard et al., 1999; Fazio et al., 2007; Kechiched et al., 2020) و B: نمودار دوتایی $(La/Nd)_n$ در برابر آنومالی Y (Fazio et al., 2007) برای فسفریت‌های مورد بررسی زاگرس

Fig. 9. A: Binary diagram of $(La/Sm)_n$ versus $(La/Yb)_n$ for phosphorites of Kuh-e-Sefid, Kuh-Rish and Sheikh-Habil from Zagros belt (Reynard et al., 1999; Fazio et al., 2007; Kechiched et al., 2020), and B: Binary diagram of $(La/Nd)_n$ vs. Y anomaly for studied phosphorites of Zagros (Fazio et al., 2007)



شکل ۱۰. A: نمودار پراکنده‌گی عناصر کمیاب افق فسفریتی زاگرس، در مقایسه با فسفات‌های ایران (Cheshmehsari, 2012; Rajabzadeh et al., 2014; Khirekesh, 2016) و B: فسفریت‌های دیگر نقاط جهان (Soudry et al., 2002; Imamoglu et al., 2009; Bech et al., 2010; Baioumy, 2011; Tzifas et al., 2014; Zarasvandi et al., 2019)

Fig. 10. A: Scatter diagram of trace elements of the Zagros phosphoritic horizon compared with Iranian phosphates (Cheshmehsari, 2012; Rajabzadeh et al., 2014; Khirekesh, 2016), and B: Other phosphoites of the world (Soudry et al., 2002; Imamoglu et al., 2009; Bech et al., 2010; Baioumy, 2011; Tzifas et al., 2014; Zarasvandi et al., 2019)

نتیجه‌گیری

زاگرس، پهنه وسیع در یایی با محیط کم‌عمق، در نظر گرفته

می‌شود که اغلب تحت تأثیر فرایندهای زمین‌ساختی، چرخه‌های

(۱) به‌طور کلی، محیط رسوبی در ارتباط با تشکیل افق فسفریتی

۴) شیل بیتومینه در توالی چینه‌شناسی، حضور پیریت‌های فرامبوئیدال فراوان درون اجزای فسفات‌ها و در زمینه مقاطع مورد بررسی از افق فسفریتی زاگرس و همچنین استفاده از نسبت Ni/Co و نمودار $V/(V+Ni)$ در برابر Ni/Co، شرایط احیایی ثانویه را در حوضه تشکیل افق فسفریتی زاگرس نشان می‌دهد. ۵) الگوی پراکنش REE بهنجار شده نسبت به شیل پس از آرکن استرالیا، غنی‌شدگی HREEها، آنومالی منفی Ce در تمام نمونه‌ها و همچنین آنومالی مثبت Eu برای تمام نمونه‌های فسفریتی مورد بررسی به جز آهک بدون مواد هیدروکربنی فسفریت کوه‌ریش (Kr-14) را متصور می‌سازد که بیانگر نوسان‌های شرایط اکسیدی-احیایی در طول زمان رسوب‌گذاری افق فسفریتی زاگرس است.

۶) نمودار $(La/Sm)_n$ در مقابل $(La/Yb)_n$ نشان می‌دهد که تمامی نمونه‌های فسفریتی افق زاگرس به همراه نمونه مربوط به زون اکسیدی فسفریت کوه‌سفید، در محدوده آب دریا‌های عهد حاضر تعلق دارند؛ در حالی که دیگر نمونه‌های آهک و شیل این نهشته‌ها نزدیک و خارج از محدوده قرار گرفته‌اند که احتمالاً بیانگر جذب در طول دیاژنز اولیه است. نمودار $(La/Yb)_n$ در مقابل ناهنجاری Y بیانگر آن است که تمامی نمونه‌های فسفریت و نمونه زون اکسیدی فسفریت کوه‌سفید، مرتبط به آب دریا هستند. تمایل به هوازگی نمونه زون اکسیدی نیز مشاهده می‌شود؛ اما دیگر نمونه‌های آهکی و شیلی در افق فسفریتی مورد بررسی، نزدیک و یا خارج از محدوده مرتبط با آب دریا قرار گرفته‌اند. این نمونه‌ها به ویژه آهک‌های کوه‌ریش، به سمت افزایش دیاژنز تمایل نشان می‌دهند.

۷) الگوی پراکندگی عناصر کمیاب افق فسفریتی کمر بند زاگرس چین خورده، به فسفریت‌های ایران و جهان مشابه است. فسفریت‌های مورد نظر، تمرکز بالای عناصری چون اورانیوم، سلنیوم و کادمیم را به علت ارتباط با شبکه ساختاری آپاتیت، نشان می‌دهند. معمولاً الگوی بهنجار شده عناصر نادر خاکی افق فسفریتی زاگرس به میزبانی سازند پابده، روندی مشابه دریا‌های

متعدد پیش‌روی و پس‌روی آب دریا قرار گرفته است. معمولاً کانی‌های فسفات‌ها از آب‌های منفذی موجود در مجاورت مرز مشترک آب-رسوب و به‌ویژه در حواشی مرز بالایی منطقه با حداقل اکسیژن، نهشته می‌شوند. ضمن اینکه، افزایش محتوای فسفر اقیانوس‌ها نسبت به عمق، توسط جریان‌های بالارو (فراچاهندگی)، و انتقال این فسفر به آب‌های گرم سطحی در حواشی حوضه‌ها، امکان تشکیل فسفات را میسر می‌سازد.

۲) اجزای فسفات‌ها افق فسفریتی کوه‌زایی زاگرس، اغلب به صورت پلت‌های فسفات‌ها با سیمان اسپارایتی، ائیدهای متقارن تا کشیده در اثر فشارهای ناشی از دیاژنز، اینتراکلاست‌های بیضی و تخم‌مرغی شکل، باقی مانده خرده‌های استخوان ماهی و میکروفسیل‌های فرلوان و همچنین آپاتیت اتوژن (پرکننده منافذ و حفره‌های فسیل‌ها) است. بافت غالب نمونه‌های فسفریت‌های کوه‌سفید و کوه‌ریش از وکستون تا پکستون متغیر است؛ در حالی که فسفریت شیخ‌هابیل اغلب دارای بافت پکستونی تا گرینستونی است. با توجه به میکروفسیل‌های موجود در مقاطع مورد بررسی، سن افق فسفریتی زاگرس، ائوسن تا الیگوسن در نظر گرفته می‌شود.

۳) نتیجه آنالیز زمین‌شیمیایی افق فسفریتی زاگرس، همبستگی مثبت میان V، Sr، Co، U و REE با P را نشان می‌دهد که بیانگر خاستگاه مشترک برای این عناصر است؛ به‌طوری که انتقال آنها در محیط دریایی تحت شرایط یکسان، توسط کانی فلونور آپاتیت صورت گرفته است. همچنین غلظت‌های زیاد U و REE در فلونور آپاتیت، نشان‌دهنده تغییر شرایط به نیمه احیایی تا احیایی حوضه نهشت افق فسفریتی مورد بررسی به ویژه فسفریت شیخ‌هابیل است. همچنین، نتایج زمین‌شیمیایی، ورود محدود مواد آواری از قاره‌ها به افق فسفریتی زاگرس را نشان می‌دهد؛ در حالی که، مواد آلی ره‌اشده به آب منفذی توسط میکروارگانیسم‌ها، از شیل هیدروکربن‌دار توالی چینه‌شناسی زاگرس، محتمل‌ترین منشأ عناصر نادر خاکی و کمیاب افق فسفریت زاگرس است.

حضور مواد آلی بیشتر، غنی‌شدگی بالاتر عناصر کمیاب و نادر خاکی مشاهده می‌شود.

قدردانی

از مرکز مطالعات و همکاری علمی بین‌المللی وزارت علوم، تحقیقات و فناوری و صندوق پژوهشگران جوان برای حمایت‌های مالی و همچنین از حمایت مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه شهید چمران اهواز در قالب پژوهانه (No: SCU.EG99.582) قدردانی می‌شود.

باز را نشان می‌دهد که بیانگر محیط رسوب گذاری مرتبط با دریای باز برای این افق است.

۸) افق فسفریتی کرتاسه-ترشیری زاگرس در ایران، به عنوان عمده فسفریت پرعیار کشور، مقادیر بالای فلزات باارزش و اقتصادی را داراست. به نظر می‌رسد، شرایط اکسایش-کاهش محیطی، بر تحول سازوکارهای زایشی اجزای فسفات و عناصر همراه، در فسفریت‌های مورد بررسی از کمربند زاگرس تأثیر گذاشته است. به این ترتیب در افق فسفریت زاگرس نسبت به دیگر نهشته‌های فسفات ایران و فسفریت شیخ هابیل در مقایسه با نهشته‌های دیگر افق زاگرس، با نشانه‌های شرایط احیایی تر و

References

- Abed, A.M., 2011. Review of Uranium in the Jordanian Phosphorites: Distribution, Genesis and Industry. *Journal of Earth and Environmental Sciences*, 4(2): 35–45. Retrieved October 3, 2020 from <https://www.researchgate.net/publication/288959316>
- Abed, A.M., 2013. The eastern Mediterranean phosphorite giants: an interplay between tectonics and upwelling. *GeoArabia*, 18(2): 67–94. Retrieved October 3, 2020 from <https://www.researchgate.net/publication/285695505>
- Abed, A.M., Jaber, O., Alkuisi, M. and Sadaqah, R., 2016. Rare earth elements and uranium geochemistry in the Al-Kora phosphorite province, Late Cretaceous, northwestern Jordan. *Arabian Journal of Geosciences*, 9(3): 187–206. <https://doi.org/10.1007/s12517-015-2135-6>
- Alavi, M., 2007. Structure of the Zagros Fold-Thrust Belt in Iran. *American Journal of Sciences*, 307(9):1064–1095. <https://doi.org/10.2475/09.2007.02>
- Al-Bassam, K.S., 1990. The Akashat phosphate deposits, Iraq. In: A.J. Notholt, R.P. Sheldon and D.F. Davidson (Editors), *Phosphate Deposits of the World, Phosphate Rock Resources*. Cambridge University Press, United Kingdom, pp. 316–322. Retrieved October 3, 2020 from <https://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=6729694>
- Altschuler, Z.S., 1980. The Geochemistry of Trace Elements in Marine Phosphorites Part I. Characteristic Abundances and Enrichment. In: Y.K. Bendor (Editor), *Marine Phosphorites-Geochemistry, Occurrence, Genesis*. SEPM Society for Sedimentary Geology, Reston, pp. 19–30. <https://doi.org/10.2110/pec.80.29.0019>
- Arning, E.T., Luckge, A., Breuer, C., Gussone, N., Birgel, D. and peckmann, J., 2009. Genesis of Phosphorite Crusts off Peru. *Marine Geology*, 262(1–4): 68–81. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2009.03.006>
- Avini, M., 1988. Preliminary report of economic technical Studies of Kuh-Rish phosphate deposit (North Behbahan). Ministry of Industry, Mines and Trade, Tehran, 27 pp. (in Persian with English abstract)

- Awadalla, G.S., 2010. Geochemistry and microprobe investigations of Abu Tartur REE-bearing phosphorite, Western Desert, Egypt. *Journal of African Earth Sciences*, 57(5): 431–443.
<https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2009.11.009>
- Baioumy, H., 2011. Rare earth elements and sulfur and strontium isotopes of upper Cretaceous phosphorites in Egypt. *Cretaceous Research*, 32(3): 368–377.
<https://doi.org/10.1016/j.cretres.2011.01.008>
- Baturin, G.N. and Kochenov, A.V., 2001. Uranium in phosphorites. *Lithology and Mineral Resources*, 36(4): 303–321. Retrieved October 3, 2020 from <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1010406103447>
- Bech, J., Suarez, M., Reverter, F., Tume, P., Sánchez, P., Roca, N. and Lansac, A., 2010. Selenium and other trace element in phosphorites: A comparison between those of the Bayovar-Sechura and other provenances. *Journal of Geochemical Exploration*, 107(2): 146–160.
<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2010.04.002>
- Bishady, A.M., Farag, N.M., Mira, H.I., Elsayey, E.S.H. and Negm, S.H., 2019. A Contribution to the geochemistry of El-sibaiya phosphorite, Nile Valley, Egypt. *Nuclear Sciences Scientific Journal*, 8(1): 39–58.
<https://doi.org/10.21608/nssj.2019.29945>
- Boggs, S., 2009. *Petrology of Sedimentary Rocks*. Cambridge University Press, England, 600 pp. Retrieved October 3, 2020 from <https://www.researchgate.net/publication/281604561>
- Bonnot-Courtois, C. and Fleoteaux, R., 1989. Distribution of Rare-Earth and some trace elements in Tertiary phosphorites from the Senegal Basin and their weathering products. *Chemical Geology*, 75(4): 311–328.
[https://doi.org/10.1016/0009-2541\(89\)90004-1](https://doi.org/10.1016/0009-2541(89)90004-1)
- Brew, G., Barazangi, M., Al-Maleh, A.K. and Sawaf, T., 2001. Tectonics and geologic evolution of Syria. *Georabia*, 6(4): 573–616. Retrieved October 3, 2020 from <https://pubs.geoscienceworld.org/georabia/article/6/4/573/566764/>
- Chen, D., Qing, H., Yan, X. and Li, H., 2006. Hydrothermal venting and basin evolution (Devonian, South China): constraints from rare earth element geochemistry of chert. *Sedimentary Geology*, 183(3–4): 203–216.
<https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2005.09.020>
- Cheshmehsari, M., 2012. The mineralogical and geochemical features of Dalir phosphate index (SW of Chalous – Mazandaran province). M.Sc. Thesis, Urmia University, Urmia, Iran, 91 pp. (in Persian with English abstract)
- Damiri, K., 2011. Geology, Geochemistry and Genesis of the Phosphate Occurrences in the Pabdeh Formation, southwestern Iran. M.Sc. Thesis, Shahid Chamran University, Ahvaz, Iran, 146 pp. (in Persian with English abstract)
- Emsbo, P., Patrick, I., McLaughlin, P.I., Breit, G.N., Du Bray, E.A. and Koenig, A.E., 2015. Rare earth elements in sedimentary phosphate deposits: solution to the global REE crisis? *Gondwana Research*, 27(2): 776–785.
<https://doi.org/10.1016/j.gr.2014.10.008>
- Fazio, A.M., Scasso, R.A., Castro, L.N. and Carey, S., 2007. Geochemistry of rare earth elements in early-diagenetic Miocene phosphatic concretions of Patagonia, Argentina: Phosphogenetic implications. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 54(11–13): 1414–1432.
<https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2007.04.013>
- Fereydouni, Z., 2016. Investigating distribution and behavior of Rare Earth Elements and Uranium in the Kuh-e-sefid phosphate ore deposit, Ramhormoz, Khuzestan. M.Sc. Thesis, Shahid Chamran University, Ahvaz, Iran, 222 pp. (in Persian with English abstract)
- Gabar, A.E., Arabi, M.E. and Khalifa, I.H., 2002. Application of multivariate statistical analyses in the interpretation of geochemical behaviour of uranium in phosphatic rocks in the Red Sea, Nile Valley and Western Desert, Egypt. *Journal of Environmental Radioactivity*, 61(2): 169–190.
[https://doi.org/10.1016/S0265-931X\(01\)00124-2](https://doi.org/10.1016/S0265-931X(01)00124-2)
- Glenn, C.R. and ArThur, M.A., 1988. Petrology and major element geochemistry of Peru margin phosphorites and associated diagenetic minerals: Authigenesis in modern organic-rich sediments. *Marine Geology*, 80, 231–267.
[https://doi.org/10.1016/0025-3227\(88\)90092-8](https://doi.org/10.1016/0025-3227(88)90092-8)
- Halalat, H. and Bolourchi, M., 1994. Geology of Iran: Phosphate. Geological Survey of Iran, Tehran, 362 pp. (in Persian with English abstract)

- Hiatt, E.E., Pufahl, P.K. and Edwards, C.T., 2015. Sedimentary phosphate and associated fossil bacteria in a Paleoproterozoic tidal flat in the 1.85 Ga Michigamme Formation, Michigan, USA. *Sedimentary Geology*, 319: 24–39. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2015.01.006>
- Huang, J.H., Huang, F., Evans, L. and Glasauer, S., 2015. Vanadium: Global (bio) geochemistry. *Chemical Geology*, 417: 68–89. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.09.019>
- Huerta-Diaz, M.A. and Morse, J.W., 1992. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(7): 2681–2702. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90353-K](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90353-K)
- Ilyin, A.V., 1998. Rare-earth geochemistry of ‘old’ phosphorites and probability of syngenetic precipitation and accumulation of phosphate. *Chemical Geology*, 144(3–4): 243–256. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(97\)00134-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(97)00134-4)
- Imamoglu, S.M., Nathan, Y., Hakan, C., Soudry, D. and Glenn, C., 2009. Geochemical, mineralogical and isotopic signatures of the Semikan, West Kasrik “Turkish” phosphorites from the Derik–Mazıdagı–Mardin area, SE Anatolia. *International Journal of Earth Sciences*, 98(7): 1679–1690. <https://doi.org/10.1007/s00531-008-0332-1>
- Jarvis, I., 1980. Geochemistry of phosphatic chalks and hardgrounds from the Santonian to early Campanian (Cretaceous) of northern France. *Journal of the Geological Society*, 137(6): 705–721. <https://doi.org/10.1144/gsjgs.137.6.0705>
- Jarvis, I., 1992. Sedimentology, geochemistry and origin of phosphate chalks. the upper cretaceous deposits of NW Europe. *Sedimentology* 39(1): 55–97. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.1992.tb01023.x>
- Jiang, S.Y., Zhao, H.X., Chen, Y.Q., Yang, T., Yang, J.H. and Ling, H.F., 2007. Trace and rare earth element geochemistry of phosphate nodules from the lower Cambrian black shale sequence in the Mufu Mountain of Nanjing, Jiangsu province, China. *Chemical Geology*, 244(3–4): 584–604. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.07.010>
- Jones, B. and 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. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)90085-X](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)90085-X)
- Kechiched, R., Laouar, R., Bruguier, O., Kocsis, L., Salmi-Laouar, S., Bosch, D., Ameer-Zaimeche, O., Foufou, A. and Larit, H., 2020. Comprehensive REE+ Y and sensitive redox trace elements of Algerian phosphorites (Tébessa, eastern Algeria): A geochemical study and depositional environments tracking. *Journal of Geochemical Exploration*, 208: 106–396. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2019.106396>
- Khan, K.F., Dar, Sh.A. and Khan, S.A., 2012. Rare earth element (REE) geochemistry of phosphorites of the Sonrai area of Paleoproterozoic Bijawar basin, Uttar Pradesh, India. *Journal of Rare Earths*, 30(5): 507–514. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(12\)60081-7](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60081-7)
- Khirekesh, Z., 2016. Mineralogy and Geochemistry of phosphate rock in Firuzkuh region. M.Sc. Thesis, Golestan University, Gorgan, Iran, 78 pp. (in Persian with English abstract)
- Kidder, D., Krishnaswamy, R. and Mapes, R.H., 2003. Elemental mobility in phosphatic shales during concretion growth and implication for provenance analysis. *Chemical Geology*, 198(3–4): 335–353. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(03\)00036-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(03)00036-6)
- Matter, W.S.A., 1996. Geology of the early paleogene phosphorite deposits of Northwestern Saudi Arabia. Ph.D. Thesis, King Fahd University of Petroleum and Minerals, Saudi Arabia, 380 pp.
- McClellan, G.H., 1980, Mineralogy of carbonate-fluorapatite. *Journal of the Geological Society*, London. 137(6): 675–681. <https://doi.org/10.1144/gsjgs.137.6.0675>
- Morford, J.L. and Emerson, S., 1999. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(11–12): 1735–1750. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00126-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00126-X)
- Okubo, J., Muscente, A.D., Luvizotto, G.L., Uhlein, G.J. and Warren, L.V., 2018. Phosphogenesis, aragonite fan formation and seafloor environments following the Marinoan

- glaciation. *Precambrian Research*, 311: 24–36.
<https://doi.org/10.1016/j.precamres.2018.04.002>
- Pasero, M., Kampf, A.R., Ferraris, C., Pekov, I.V., Rakova, J. and White, T., 2010. Nomenclature of apatite supergroup minerals. *European Journal of Mineralogy*, 22(2): 163–179.
<https://doi.org/10.1127/0935-1221/2010/0022-2022>
- Pourmad, A., Dauphas, N. and Ireland, T.J., 2012. A novel extraction chromatography and MC-ICP-MS technique for rapid analysis of REE, Sc and Y: Revising CI-chondrite and Post-Archean Australian Shale (PAAS) abundances. *Chemical Geology*, 291: 38–54.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.08.011>
- Rajabzadeh, M.A., Hoseini, K. and Moosavinasab, Z., 2014. Mineralogical and geochemical studies on apatites and phosphate host rocks of Esfordi deposit, Yazd province, to determine the origin and geological setting of the apatite. *Journal of Economic Geology*, 6(2): 331–353. (in Persian with English abstract)
- Rakovan, J., Reeder, R.J., Elzinga, E.J., Cherniak, D., Tait, C.D. and Morris, D.E., 2002. Characterization of U(VI) in the apatite structure by X-ray absorption spectroscopy. *Environmental Science & Technology*, 36(14): 3114–3117. Retrieved October 3, 2020 from
<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es015874f>
- Reynard, B., Lecuyer, C. and Grandjean, P., 1999. Crystal-chemical controls on Rare earth element concentrations in fossil biogenic apatites an implication for paleoenvironmental reconstructions. *Chemical Geology*, 155(3–4): 233–241. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(98\)00169-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(98)00169-7)
- Rimmer, S.M., 2004. Geochemical paleoredox indicators in the Devonian–Mississippian black shales, central Appalachian Basin (USA). *Chemical Geology*, 206(3–4): 373–391.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.12.029>
- Robertson, A.H.F. and Dixon J.E., 1984. Introduction: aspects of the geological evolution of the Eastern Mediterranean. In: J.E. Dixon and A.H. Robertson (Editors), *The Geological Evolution of the Eastern Mediterranean*. Geological Society, London, pp. 1–74.
<https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1984.017.01.02>
- Sharland, P.R., Casey, D.M., Davies, R.B., Simmons, M.D. and Sutcliffe, O.E., 2004. Arabian plate sequence stratigraphy–revisions to SP2. *GeoArabia*, 9(1): 199–214. Retrieved October 3, 2020 from
<https://pubs.geoscienceworld.org/geoarabia/article/9/1/199/566966>
- Shi, C.H. and Hu, R.Z., 2005. REE geochemistry of Early Cambrian phosphorites from Gezhongwu Formation at Zhijin, Guizhou Province, China. *Chinese Journal of Geochemistry*, 24(2): 166–172. Retrieved October 3, 2020 from
<https://link.springer.com/article/10.1007/BF02841161>
- Silva, E.F.D., Mlayahb, A., Gomesa, C., Noronhac, F., Charefb, A., Sequeira, C., Estevesd, V. and Marquesd, A.R.F., 2010. Heavy elements in the phosphorite from Kalaat Khasba mine (North-western Tunisia): Potential implications on the environment and human health. *Journal of Hazardous Materials*, 182(1–3): 232–245.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.06.020>
- Slansky, M., 1979. *Geology of Sedimentary Phosphates*. North Oxford Academic, United Kingdom, 210 pp. Retrieved October 3, 2020 from
<https://www.researchgate.net/publication/236431754>
- Soudry, D., Ehrlich, S., Yoffe, O. and Nathan, Y., 2002. Uranium oxidation state and related variations in geochemistry of phosphorites from the Negev (southern Israel). *Chemical Geology*, 189(3–4): 213–230.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00144-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00144-4)
- Soudry, D., Glenn, C.R., Nathan, Y., Segal, I. and VonderHaar, D., 2006. Evolution of Tethyan phosphogenesis along the northern edges of the Arabian–African shield during the Cretaceous–Eocene as deduced from temporal variations of Ca and Nd isotopes and rates of P accumulation. *Earth-Science Reviews*, 78(1–2): 27–57.
<https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2006.03.005>
- Taylor, S.R. and McLennan, S.M., 1985. *Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell, Oxford, 311 pp. Retrieved October 3, 2020 from
<https://www.researchgate.net/publication/313050953>

- Tzifas, I.Tr., Goldelitsas, A., Magganas, A., Anderoulakaki, E., Eleftheriond, G., Mertzimckis, T.J. and Perraki, M., 2014. Uranium-bearing phosphatized limestone of new Greece. *Journal of Geochemical Exploration*, 143: 62–73. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.03.009>
- Varol, B., 1989. Sedimentray Petrography and Origin of Phosphate Peloids of the Mazıdağ-Derik Area (Mardin, Southeast Turkey). *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, 109(109): 65–73. Retrieved October 3, 2020 from <https://dergipark.org.tr/en/pub/bulletinofmre/issue/3928/52267>
- Veeh, H.H., Calvert, S.E. and Price, N.B., 1974. Accumulation of uranium in sediments and phosphorites on the South West African shelf. *Marine Chemistry*, 2(3): 189–202. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(74\)90014-0](https://doi.org/10.1016/0304-4203(74)90014-0)
- Voyseh, S., 2017. The prospecting report of rare earth elements in the sedimentary phosphate horizons of Iran. Geological Survey and Mineral Exploration of Iran, Tehran, 218 pp. (in Persian with English abstract)
- Whitney, D.L. and Evans, B.W., 2010. Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist*, 95(1): 185–187. <https://doi.org/10.2138/am.2010.3371>
- Wright, J., Schrader, H. and Holser, W.T., 1987. Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51(3): 631–644. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90075-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90075-5)
- Yang, H., Xiao, J., Xia, Y., Xie, Z., Tan, Q., Xu, J., Guo, H., He, S. and Wu, S., 2019. Origin of the Ediacaran Weng'an and Kaiyang phosphorite deposits in the Nanhua basin, SW China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 182: 103–931. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2019.103931>
- Ye, Y., Wang, H., Wang, X., Zhai, L., Wu, C. and Zhang, S., 2020. Elemental geochemistry of lower Cambrian phosphate nodules in Guizhou Province, South China: An integrated study by LA-ICP-MS mapping and solution ICP-MS. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 538: 109–459. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2019.109459>
- Zarasvandi, A., Fereydouni, Z., Pourkaseb, H., Sadeghi, M., Mokhtari, B. and Alizadeh, B., 2019. Geochemistry of trace elements and their relations with organic matter in Kuh-e-Sefid phosphorite mineralization, Zagros Mountain, Iran. *Ore Geology Reviews*, 104: 72–87. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.10.013>

COPYRIGHTS

©2021 The author(s). This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, as long as the original authors and source are cited. No permission is required from the authors or the publishers.



How to cite this article

Zarasvandi, A., Fereydouni, Z., Alizadeh, B. and Soleimani, B., 2021. Trace Elements Geochemistry in the Zagros Phosphorite Horizon: New Approach on Deposition and Genesis. *Journal of Economic Geology*, 13(2): 353–386. (in Persian with English abstract) <https://dx.doi.org/10.22067/econg.v13i2.88181>



Trace Elements Geochemistry in the Zagros Phosphorite Horizon: New Approach on Deposition and Genesis

Alireza Zarasvandi*, Zahra Fereydouni, Bahram Alizadeh and Bahman Soleimani

Department of Geology, Faculty of Earth Sciences, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

Submitted: Aug. 10, 2020

Accepted: Oct. 04, 2020

Keywords: Trace elements, Geochemistry, Phosphoritic horizon, Zagros belt

Introduction

Phosphorites are marine sediments of biogenic origin containing 15–20 wt% P₂O₅ and between 50 and 120 ppm U (Boggs, 2009; Tzifas et al., 2014; Zarasvandi et al., 2019). The study of phosphorites, especially trace elements geochemistry, confirms the importance of deposition conditions and diagenesis on the elemental composition of phosphatic minerals. Even more importantly, marine phosphorites are considered to have an economic potential for elements such as REE, Sc, U and Th (Altschuler, 1980). Some trace elements, including Sr, Ba, Se, Mo, Ag, Pb, Zn, V, Cr, Ni, Cu, Cd, and U are commonly found in phosphorites and sediments rich in phosphorus related to the crystal structure of apatite and carrier organic ligands (Tzifas et al., 2014; Zarasvandi et al., 2019). In general, more than seven horizons with an extent of ~400 to 100km have been delineated in the Zagros Mountains. The Zagros phosphorite horizon of Eocene-Oligocene age hosted by the Pabdeh Formation is located in the Zagros fold belt with NW-SE trend (Halalat and Bolourchi, 1994; Zarasvandi et al., 2019). The aim of this study is to investigate the geochemistry of trace elements in order to obtain the deposition and genesis conditions of these elements in the Zagros phosphorite horizon.

Materials and methods

A total of 29 samples were taken from phosphorite, hydrocarbon-bearing shale, phosphorite and limestone and oxide zone of the studied phosphorites of Zagros. Hence, based on

stratigraphy, different samples from Zagros phosphorite horizons were collected from the phosphorites of Kuh-e-Sefid (n=9), Kuh-Rish (n=12) and Sheykh-Habil (n=8). Mineralogical and geochemical studies were carried out using ICP-MS analyses. 20 polished-thin sections were prepared. Mineralogy and petrography of the samples was determined and examined using polarizing-reflected light optical microscopy at the Shahid Chamran University of Ahvaz in Iran. Geochemical studies on mineralized and host rocks of Zagros phosphorite horizon were performed by the ICP-MS technique (Thermo Scientific- X Series II; DL= 0.001 ppb) at the Department of Earth Sciences, Pondicherry University in India.

Results

According to the petrographic studies, phosphorite components and non-phosphorite components mainly consist of pellets, Ooids, intraclasts, fish skeletal fragments, micro-fossils, glauconite, calcite, pyrite, iron-oxide and quartz. Several elements that substitute Ca including rare earth elements and trace elements are suitable for contribution in the carbonate-rich fluorapatite (francolite) crystalline structure. Thus, some oxo-anions such as VO₄, As₂O₄, SO₂, SO₄ and CO₃ can be substituted into PO₄ structure in apatite group lattices (Tzifas et al., 2014; Zarasvandi et al., 2019). Consistently, the Zagros phosphorite horizon exhibits different concentrations of elements such as Sr, REE, Zn, V, Mo, Cr, Cd, Se, As and U. Trace element distribution patterns in the studied phosphorites are similar to phosphorite in

*Corresponding author Email: Zarasvandi_a@scu.ac.ir

Iran and worldwide, especially in terms of concentration of U, Se, and Cd that can be related to apatite group minerals crystal lattice (Tzifas et al., 2014; Zarasvandi et al., 2019). Due the low entrance rate of detrital components from continental to the basin, the most probable source for trace elements is hydrocarbon-bearing shale in the stratigraphic column as a result of activities of microorganisms.

Discussion

Field observation and microscopic studies showed that the phosphorite components occur as authigenic apatite with sparite cement, abundant pellets, ooids of symmetrical to elongated shape due to pressures caused by diagenesis, oval shape intraclasts, fish skeletal fragments and abundant microfossils. In additions to phosphorite and biogenic components, non-phosphorite minerals such as calcite, glauconite, pyrite, iron oxide, and microcrystalline quartz are present.

There are many indications of change in conditions. They include bituminous shale in stratigraphic sequence, presence of abundant framboidal pyrites, PAAS-normalized patterns of REEs, negative Ce anomaly of all samples and positive Eu anomalies of all samples except bituminous shale sample of Kuh-e Rish phosphorite, the Ni/Co ratio and also the diagram of V/(V+Ni) vs. Ni/Co. These indicate changes in conditions from oxides during phosphate deposition into dysoxic to anoxic due to degradation and decomposition of organic compounds by microorganisms and the entry of trace elements such as uranium into the crystalline structure of apatite in the Zagros Basin.

The significant economic potential of organometallic elements especially U and REE is observed in the Zagros phosphorite horizon due to

favorable conditions of dysoxic to anoxic as a result of decomposition of organic compounds and then the entry of the elements into the apatite crystal structure.

References

- Altschuler, Z.S., 1980. The Geochemistry of Trace Elements in Marine Phosphorites Part I. Characteristic Abundances and Enrichment. In: Y.K. Bendor (Editor), Marine Phosphorites-Geochemistry, Occurrence, Genesis. SEPM Society for Sedimentary Geology, Reston, pp. 19–30. <https://doi.org/10.2110/pec.80.29.0019>
- Boggs, S., 2009. Petrology of Sedimentary Rocks. Cambridge University Press, England, 600 pp. Retrieved October 3, 2020 from <https://www.researchgate.net/publication/281604561>
- Halalat, H. and Bolourchi, M., 1994. Geology of Iran: Phosphate. Geological Survey of Iran, Tehran, 362 pp. (in Persian with English abstract)
- Tzifas, I.Tr., Goldelitsas, A., Magganas, A., Anderoulakaki, E., Eleftheriond, G., Mertzimckis, T.J. and Perraki, M., 2014. Uranium-bearing phosphatized limestone of new Greece. Journal of Geochemical Exploration. 143: 62–73. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.03.009>
- Zarasvandi, A., Fereydouni, Z., Pourkaseb, H., Sadeghi, M., Mokhtari, B. and Alizadeh, B., 2019. Geochemistry of trace elements and their relations with organic matter in Kuh-e-Sefid phosphorite mineralization, Zagros Mountain, Iran. Ore Geology Reviews, 104: 72–87. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.10.013>