



مقاله پژوهشی

زمین‌شیمی عناصر کمیاب در میزبان گالن‌های موجود در ذخایر فلوتوریت البرز مرکزی، استان مازندران

مهتاب حمزه، بهنام شفیعی بافتی* و هادی عمرانی

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

دریافت مقاله: ۱۳۹۷/۰۹/۱۹، پذیرش: ۱۳۹۸/۰۲/۲۲

چکیده

در سلسله جبال البرز در استان مازندران، رخدادهای متعددی از کانسارهای فلوتوریت با سنگ میزبان کربناته حضور دارند که دارای مقادیر فراوانی از گالن و مقادیر ناچیزی از اسفالریت هستند. دستیابی به توانایی معدنی کانسارهای فلوتوریت از کانی‌سازی عناصر کمیاب و کاربردهای ژنری از اهداف این پژوهش است. بدین منظور، تعداد ۲۶ نمونه خالص گالن از نسل‌های مختلف زایشی (رگه-رگچه‌ای و افشان دانه درشت تا دانه‌ریز) در کانسارهای فلوتوریت کمرپشت، پاچی-میانا و اراء پس از آماده‌سازی، توسط فناوری ICP-MS برای عناصر Sb، As، Ag، Hg، Bi، Cd، Tl، Ga، Se به همراه Cu و Zn تجزیه شدند. داده‌های به دست آمده، نشان داد که گالن به طور نسبی از Sb (حداکثر تا ۲۵۸۱ ppm با میانگین حدود ۶۲۰ ppm) و Ag (حداکثر تا ۷۰ ppm با میانگین ۳۰ ppm) غنی و از دیگر عناصر فقیر هستند و گوناگونی غلظت عناصر کمیاب در گالن‌های افشان و رگه-رگچه‌ای روند معناداری نشان نمی‌دهد. روابط بین عنصری در گالن همبستگی قوی ($r \leq 0.65$) بین Sb-Ag و همبستگی متوسط ($0.4 < r < 0.6$) بین Ag-Cu، Ag-As، Hg-Zn و Ag-Sb را نشان داد. غلظت بالای Ag و Sb در گالن می‌تواند مرتبط با حضور کانی‌های خاص از این عناصر (مانند تتراهیدریت، استفانیت، دیافوریت و تووینیت) به صورت اذخال در گالن میزبان باشد؛ در حالی که بروز غلظت‌های نه چندان زیاد از عناصر Cd و Hg و ارتباط معنادار آنها با غلظت Zn در گالن ($0.5 < r < 0.7$) می‌تواند مربوط به حضور اذخال‌های اسفالریت و پولهموزیت و همچنین جایگزینی ساده هم‌بار الکتریکی بین Pb^{2+} و Cd^{2+} در گالن بوده باشد. با توجه به حضور فراوان گالن (ده‌ها هزار تن) در معادن فلوتوریت مورد بررسی و غلظت نسبتاً بالای Ag و Sb در ساختمان آنها، ارزیابی اقتصادی بازیابی این عناصر از گالن در مقیاس آزمایشگاهی پیشنهاد می‌شود. ارزیابی غلظت عناصر کمیاب در گالن نشان داد که کانسارهای مورد بررسی شباهت بیشتری به کانسارهای نوع دره می‌سی‌سی‌پی غنی از فلوتوریت نسبت به دیگر کانسارهای فلوتوریت با سنگ میزبان کربناته نشان می‌دهند.

واژه‌های کلیدی: عناصر کمیاب، گالن، فلوتوریت، مازندران

مقدمه

به صورت خالص بوده و اغلب میزبان عناصر کمیاب Ag، Sb،

Bi، As، Cd، Se، Hg، Ga، In و Tl در ترکیب است

گالن با ساختار بلوری ساده (کوبیک) به ندرت در طبیعت

اشجال، بایجان و سرچلشک (Alirezaee, 1989; Gorjizad, 1996; Vahabzadeh et al., 2009; Vahabzadeh et al., 2014) در حال حاضر متروکه هستند. با وجود پژوهش‌های ارزشمند گذشته در این کانسارها، ارزش حضور عناصر کمیاب در این کانسارها که دارای سولفیدها، سولفات‌ها و کربنات‌ها هستند، هنوز مشخص نشده است. از آنجا که ایران نیز همانند بیشتر کشورهای دنیا ذخایر قابل ملاحظه‌ای از عناصر کمیاب ندارد؛ لذا ارزیابی توانایی معدنی این عناصر در کانسارهای متعدد سرب-روی (فلوئور-باریم) با سنگ میزبان کربناته ضرورت دارد که برای انجام این موضوع، غلظت عناصر کمیاب در گالن به‌عنوان فراوان‌ترین کانی سولفیدی موجود در سه کانسار مهم و در حال بهره‌برداری پاچی-میانا، کمرپشت و اراء از کانسارهای فلوئوریت-گالن-باریت-سلستین ± اسفالریت البرز مرکزی مورد بررسی قرار گیرد. گالن در این کانسارها در بیشتر موارد به‌صورت رگه‌ای (شکل ۲-A و B)، رگچه‌ای (شکل ۲-C)، دانه پراکنده (شکل ۲-D و F-۲) و پرکننده فضای خالی (شکل ۲-E) ظاهر شده است که به‌طور عمده با باریت همراه است (Nabiloo et al., 2017; Zabihitabar and Shafiei, 2014). در بررسی‌های میکروسکوپی، حضور گالن به‌صورت مجزا و یا با همراهی اسفالریت و پیریت در زمینه‌ای از فلوئوریت (شکل ۳-A، B و C) و جانشین شدن گالن از حاشیه و همچنین در امتداد رخ‌ها توسط سروزیت، برون‌زاد در زمینه‌ای از باریت (شکل ۳-D) مشاهده می‌شود.

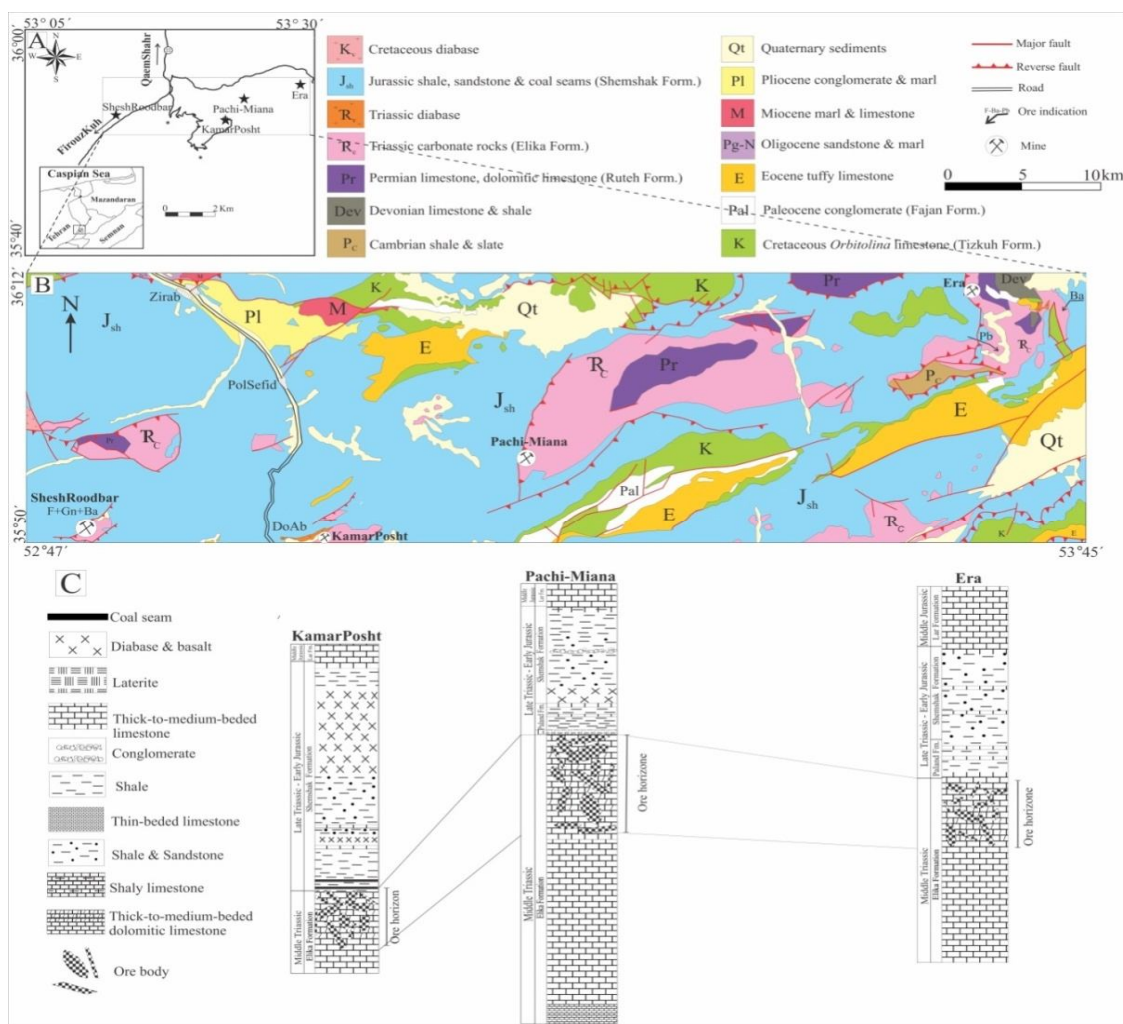
زمین‌شناسی کانسارهای مورد بررسی

کانسار پاچی-میانا: قدیمی‌ترین واحد سنگی در معدن پاچی-میانا، بخش‌های بالایی سازند الیکا با ضخامت زیاد است (تریاس میانی) که ترکیبی از لایه‌های ضخیم آهک توده‌ای سفیدرنگ، آهک خاکستری مایل به آبی و واحد آهک دولومیتی شامل ندول‌های چرتی و لایه‌های آلی تیره است (شکل ۴). این واحد تنها سنگ میزبان برای کانی‌سازی در معدن پاچی-میانا معرفی شده است (Gorjizad, 1996). واحدهای کربناته کانه دار توسط دولومیت‌های سفید-خاکستری و یا آهک‌های

(Ahrens, 1953; Qian, 1987; George et al., 2015). با توجه غلظت کمتر از ۱۰۰ گرم در تن این عناصر در پوسته زمین (Levinson 1980)، ذخایر معدنی قابل ملاحظه‌ای از این عناصر در پوسته زمین تشکیل نشده است و این عناصر به‌طور عمده به‌صورت فرعی در ساختار کانه‌های سولفیدی تمرکز یافته‌اند (Hall and Heyl, 1968; Qian, 1987; Hagni, 1996; Song and Tan, 1996; Ye et al., 2011; George et al., 2015). از آنجا که این عناصر دارای ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی انحصاری هستند و کاربردهای خاصی در صنایع مختلف دارند، استحصال آنها به‌صورت محصول جانبی از فراوری و ذوب کانه‌های سولفیدی میزبان مقرون به صرفه و ارزشمند است (George et al., 2015). در دامنه شمالی البرز مرکزی و در شرق استان مازندران (شکل ۱-A) (مناطق کیاسر، سوادکوه و خطیرکوه)، تعدادی کانسار فلوئوریت (پاچی‌میانا، شش‌رودبار، کمرپشت و اراء) در نوار باریکی به درازای ۸۰ کیلومتر و پهنای ۳۰ کیلومتر (شکل ۱-B) در بخش‌های بالای ستون چینه‌شناسی سازند کربناته الیکا (تریاس میانی) و در زیر واحدهای تخریبی-آلی گروه شمشک (تریاس بالایی- ژوراسیک پایینی) حضور دارند (شکل ۱-C) و دارای کانی‌شناسی ساده فلوئوریت همراه با مقادیر قابل ملاحظه-ای گالن، باریت، سلستین و مقادیر فرعی پیریت، کالکوپریت، اسفالریت و اسمیت‌زونیت هستند (Alirezaee, 1989; Gorjizad, 1996; Shariatmadar, 1999; Rajabi et al., 2013; VahabZadeh et al., 2009; VahabZadeh et al., 2014; Zabihitabar and Shafiei, 2014; Sefidian, 2014; Mehraban et al., 2016; Nabiloo et al., 2017). میدان معدنی فلوئوریت استان مازندران از سال ۱۳۶۹ تولید ماده معدنی را شروع کرده است و ذخایر فلوئوریت در آنها حدود 6×10^5 تن تخمین زده شده است. با توجه به ذخیره کم و هزینه‌های بالا برای معدن‌کاری در ارتفاعات، معدن‌کاری این کانسارها نیمه‌اقتصادی است. برخی از این ذخایر مانند معادن پاچی-میانا (Gorjizad, 1996)، شش‌رودبار (Rastad and Shariatmadar, 2001)، اراء (عالی کلا) و کمرپشت به‌عنوان معادن فعال در حال بهره‌برداری هستند و کانسارهای در اسله،

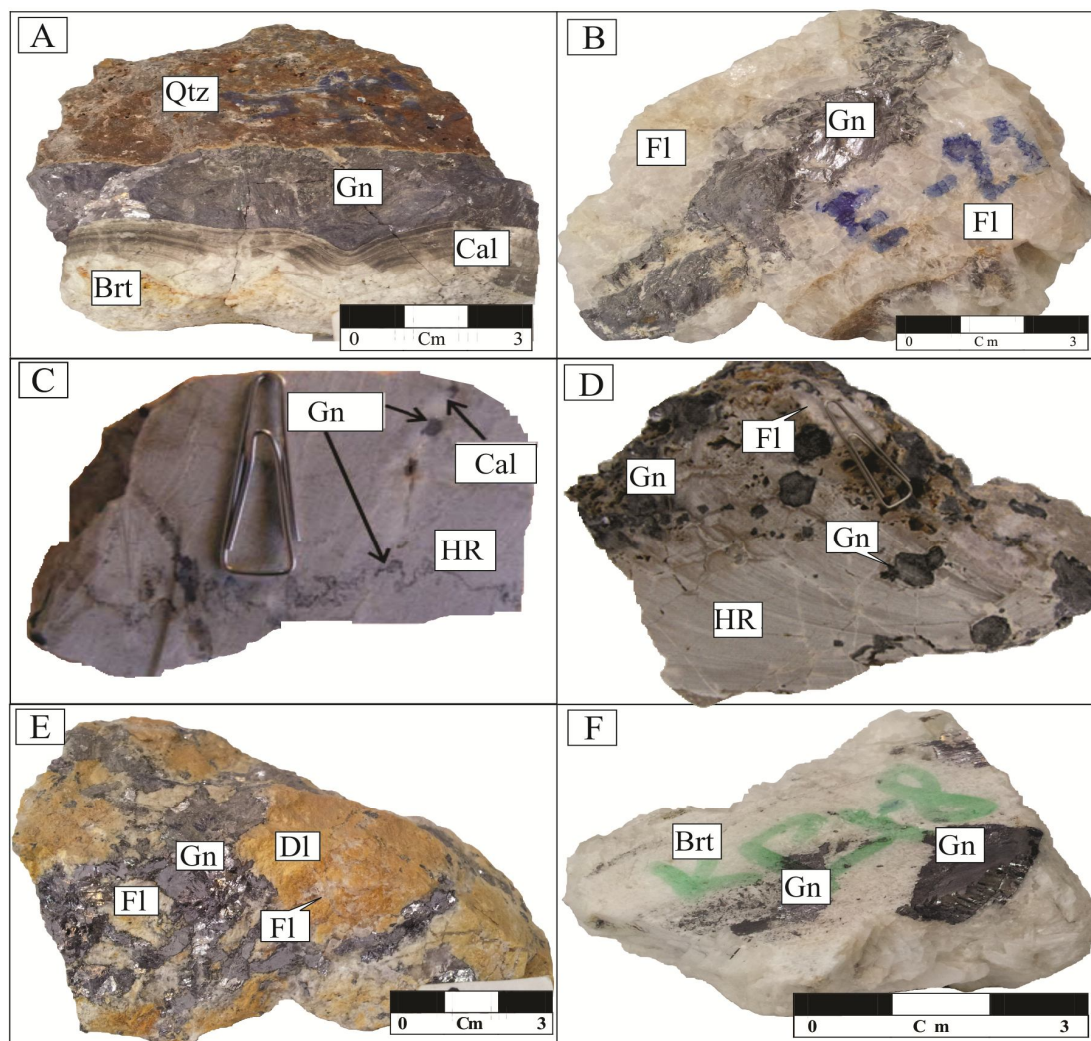
شده‌اند که بالاترین واحد در توالی چینه‌شناسی معدن پاچی‌میانا هستند. جریان‌های گدازه بازالتی و توده‌های کوچک دیابازی در معدن پاچی‌میانا در بالاترین بخش سازند الیکا و در مرز با واحدهای سازند شمشک با سن تریاس بالایی-ژوراسیک زیرین واقع شده‌اند. بنابراین آنها دور از واحدهای کاندار تریاس میانی قرار گرفته و جوان‌تر از واحدهای یادشده هستند.

سیلیسی با تناوب لایه‌های شیل-توف سبز-سیلیکا و در بالای آن جریان واحد لاتریتی (احتمالاً گدازه‌های بازالتی/دیابازی به شدت هوازده) پوشیده شده‌اند. این واحدهای کربناته و طبقات پوشاننده آنها با دگرشیمی فرسایشی توسط لایه‌های سیلیسی آواری سازند شمشک شامل تناوبی از لایه‌های نازک آهک‌شیل-زغال‌سنگ-ماسه‌سنگ با کنگلومرا در قاعده پوشیده



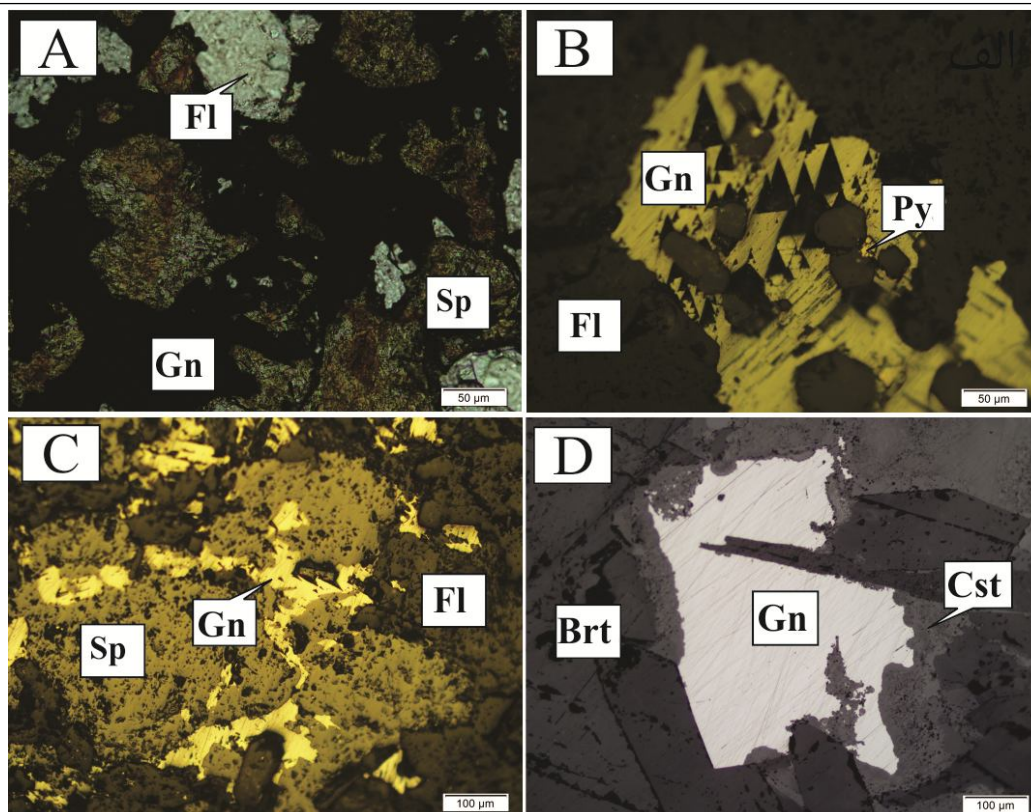
شکل ۱. A: نقشه ساده‌شده راه دسترسی به ناحیه معدنی فلوئوریت البرز مرکزی در شرق استان مازندران، B: موقعیت کانسارهای فلوئوریت میزبان شده در سازند الیکا (تریاس میانی) در مناطق سوادکوه-خطیرکوه-کیاسر در نقشه زمین‌شناسی ساده‌شده ساری با مقیاس ۱:۲۵۰۰۰ (Vahdati, 2014; Zabihitabar et al., 2015; Nabiloo et al., 2017) و C: ستون‌های چینه‌شناسی کانسارهای فلوئوریت در مطالعه حاضر (Sefidian, 2014; Zabihitabar et al., 2015; Nabiloo et al., 2017)

Fig. 1. A: Simplified road map of fluorite ore field of the central Alborz in the east of Mazandaran Province, B: Location of the fluorite deposits hosted in the Elika Formation (Mid Triassic) in the areas of Savadkouh-Khatirkouh-Keyasar indicated in simplified geological map of Sari, 1:250,000 scale (Vahdati Daneshmand and Saeidi 1991, Nabiloo et al. 2017), and C: Stratigraphic columns of fluorite deposits in present study (Sefidian, 2014; Zabihitabar et al., 2015; Nabiloo et al., 2017)



شکل ۲. ساخت و بافت‌های رایج کانی‌سازی گالن در کانسارهای پاچی-میانا، اراء و کمرپشت، A: رگه ضخیم و متراکم از گالن همراه با باریت و کلسیت در سنگ میزبان سیلیسی‌شده در کانسار کمرپشت (کد نمونه: Kp-Mt-5)، B: گالن دانه‌درشت که به صورت رگچه‌های ضخیم، فلوئوریت را در کانسار اراء قطع کرده است (کد نمونه: E-21)، C: بلور مکعبی گالن به عنوان گالن نسل دوم که در رگه کلسیتی قرار گرفته است، به همراه ریز رگچه استیلولایتی دارای کانی‌سازی گالن در کانسار پاچی-میانا، D: گالن دانه متوسط افشان در متن سنگ میزبان آهکی در کانسار پاچی-میانا، E: کانسنگ برشی در کانسار کمرپشت واجد قطعات سنگ آهک دولومیتی میزبان که توسط گالن و فلوئوریت سیمن شده است (کد نمونه: KP-9) و F: گالن توده‌ای افشان داخل باریت در کانسار کمرپشت (کد نمونه: KP-8-1). علایم اختصاری از سایوولا و اشمید (Siivola and Schmid, 2007) اقتباس شده است (Gn: گالن، Brt: باریت، Cal: کلسیت، Qtz: کوارتز، Fl: فلوئوریت، HR: سنگ میزبان، Dl: دولومیت).

Fig. 2. The common fabrics and textures of galena mineralization in Pachi-Miana, Era and KamarPosht deposits, A: Thick and dense vein of galena along with barite and calcite in a silicified host rock in the KamarPosht deposit (sample code: Kp-Mt-5), B: Coarse-grained galena in the form of thick veins that cut fluorite in the Era deposit; (sample code: E-21), C: Cubic crystal of galena as the second generation of galena within the calcite associated with the stillolite texture of galena mineralization in the Pachi-Miana deposit, D: Medium-sized galena as disseminated grains within limestone host rock in the Pachi-Miana deposit, E: Breccia ore in the KamarPosht deposit containing dolomitic limestone fragments of host rock that cemented by galena and fluorite (sample code: KP-9), and F: Massive galena as disseminated grains within barite in the KamarPosht deposit (Sample code: KP-8-1). Abbreviations after Siivola and Schmid (2007) (Gn: Galena, Brt: Barite, Cal: Calcite, Qtz: Quartz, Fl: Fluorite, HR: Host rock, Dl: Dolomite).



شکل ۳. تصاویر میکروسکوپی از نحوه رخداد کانی‌شناسی گالن در کانسارهای پاچی-میانا، اراء و کمرپشت، A: هم‌رشدی گالن و اسفالریت در زمینه‌ای از فلونئوریت، B: همراهی گالن و پیریت در زمینه فلونئوریت، C: گالن به‌صورت بافت پرکننده فضای خالی که اسفالریت را در زمینه‌ای از فلونئوریت احاطه کرده است و D: حضور گالن که از حاشیه به سروزیت تبدیل شده است، در زمینه‌ای از باریت. علائم اختصاری از سایوولا و اشمید (Siivola and Schmid, 2007) اقتباس شده است (Gn: گالن، Sp: اسفالریت، Brt: باریت، Py: پیریت، Fl: فلونئوریت، Cst: سروزیت).

Fig. 3. Photomicrographs from mineralogical mode occurrence of galena in Pachi-Miana, Era and KamarPosht deposits, A: Intergrowth of galena and sphalerite within fluorite, B: Galena and pyrite accompanying in the fluorite groundmass, C: Galena as an open space filling that surrounds the sphalerite in a fluorite groundmass, and D: Galena replaced by cerussite in a barite groundmass. Abbreviations after Siivola and Schmid (2007) (Gn: Galena, Sp: Sphalerite, Brt: Barite, Py: Pyrite, Fl: Fluorite, Cst: Cerussite).

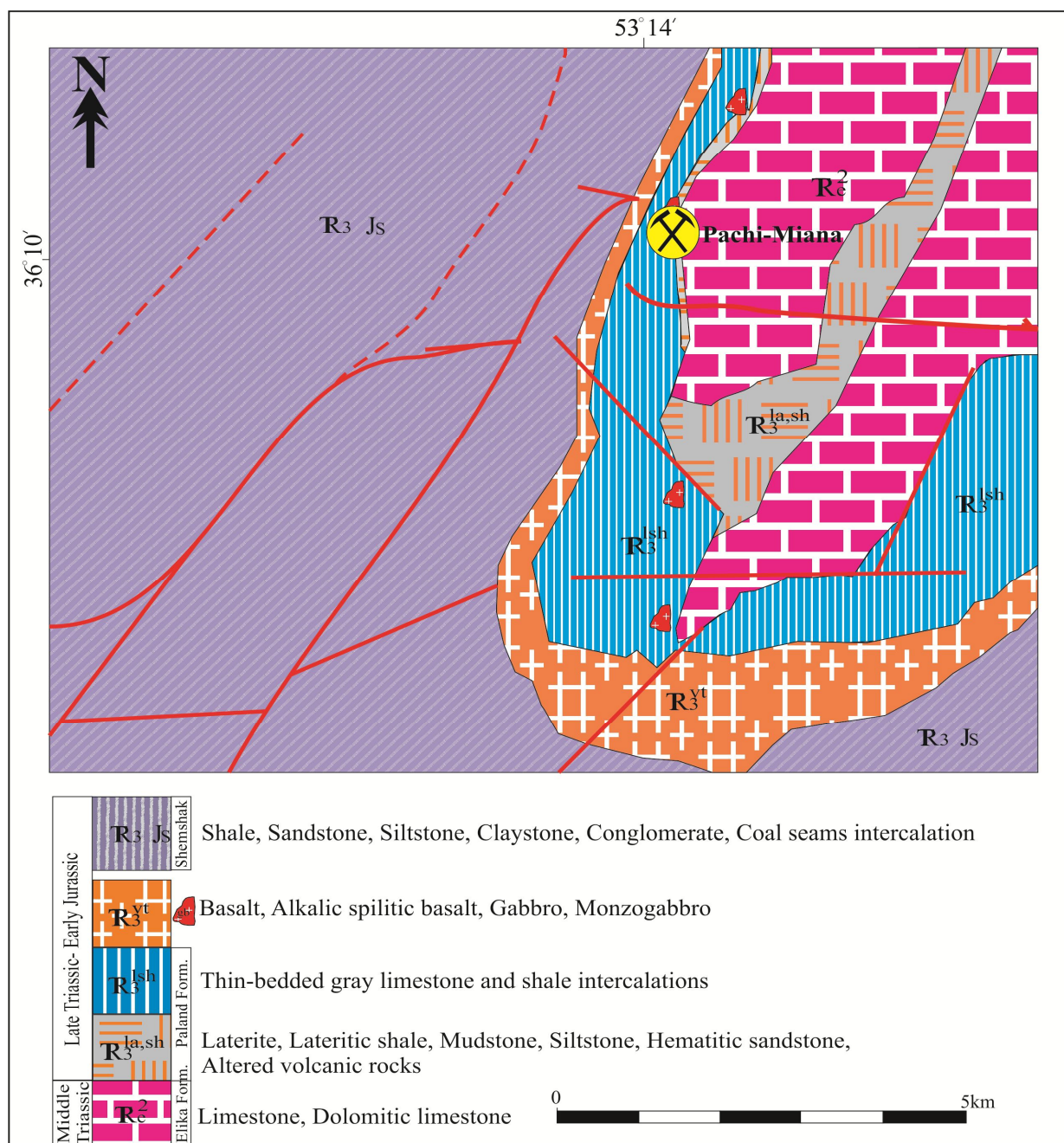
زغال‌دار (حدود ۳۰۰۰ متر ضخامت) از تفاوت‌های شاخص چینه‌شناسی ناحیه کمرپشت با نواحی دیگر در ناحیه معدن‌کاری فلونئوریت مازندران است (شکل ۵). علاوه‌بر معدن کمرپشت، تعدادی معدن متروکه در این منطقه وجود دارد (دو آب شرقی، خارج و شور کچال) که در سنگ‌های کربناته متعلق به بخش‌های بالایی سازند الیکا میزبان شده‌اند.

کانسار اراء: سنگ‌های کربناته سازند الیکا قدیمی‌ترین واحدهای سنگ‌شناسی در ناحیه معدن اراء هستند که مرز فرسایشی هم‌شیب با لایه نازک شیل-دولومیت-ماسه‌سنگ

کانسار کمرپشت: قدیمی‌ترین واحدهای سنگ‌شناسی در منطقه کمرپشت شامل لایه‌های ضخیم سنگ آهک و آهک دولومیتی تریاس میانی سازند الیکا هستند که مستقیماً در تماس با واحدهای شیلی و شیل زغالی سازند شمشک با سن تریاس بالایی-ژوراسیک زیرین است (شکل ۵). سنگ‌های آذرین مافیک متعلق به تریاس بالایی به‌خوبی توسعه یافته‌اند و سطح هم‌شیب با لایه‌های فرسایشی سازند شمشک دارند (شکل ۵). حضور توالی ضخیم سنگ‌های آذرین مافیک تریاس بالایی-ژوراسیک زیرین (حدود ۲۰۰۰ متر ضخامت) و توالی‌های سیلیسی آواری

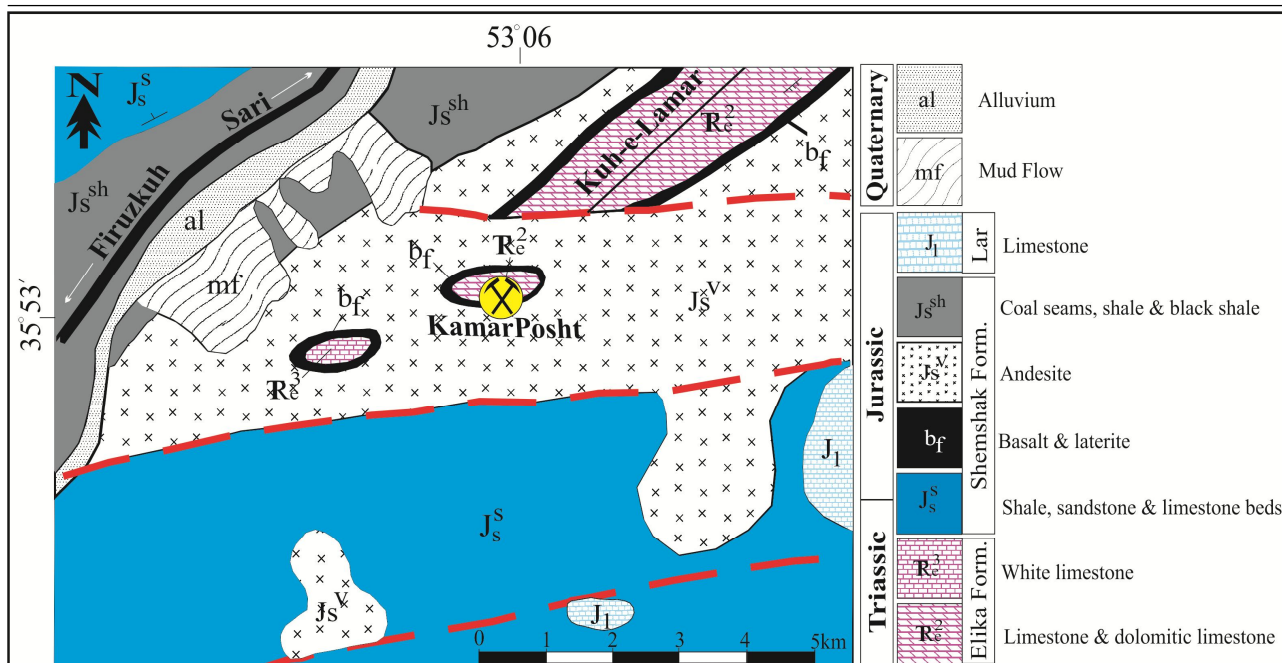
ژوراسیک بالایی (گابرو، دیاباز و یا بازالت) در فاصله کمتر از ۱۰ کیلومتری معدن اراء حضور دارند (شکل ۴). در ناحیه اراء علاوه بر معدن اراء، کانی‌سازی Pb و Ba در لایه‌های کربناته تریاس میانی میزبان شده‌اند.

سازند پالند به سن تریاس بالایی دارند. توالی ضخیم به سن تریاس بالایی-ژوراسیک زیرین که سیلیسی آواری است، در مجاورت سنگ‌های میزبان کربناته واقع شده است. همچنین رخنمون‌هایی جزئی از سنگ‌های آذرین مافیک تریاس بالایی و



شکل ۴. نقشه زمین‌شناسی ساده‌شده محیط پیرامون کانسار پاچی-میانا در یال غربی طاق‌دیس بولا به‌عنوان بخشی از نقشه زمین‌شناسی پل سفید با مقیاس ۱:۱۰۰۰۰۰ (Vahdati Daneshmand, 2003)

Fig. 4. Simplified geological map around the Pachi-Miana fluorite deposit at western slope of Boula anticline as part of geological map of Pole-e-Sefid at 1:100000 scale (Vahdati Daneshmand, 2003)



شکل ۵. نقشه زمین‌شناسی ساده‌شده محیط پیرامون کانسار کمرپشت در طاق‌دیس کوه لامر به‌عنوان بخشی از نقشه زمین‌شناسی سمنان با مقیاس ۱:۱۰۰۰۰۰ (Nabavi, 1987; Nabiloo et al., 2017)

Fig. 5. Simplified geological map around the KamarPosht fluorite deposit at southern slope of Lamar anticline as part of geological map of Semnan at 1:100000 scale (Nabavi, 1987; Nabiloo et al., 2017)

روش مطالعه

برای انجام این پژوهش، نمونه‌برداری بر مبنای تنوع ساختمانی-بافتی و کانی‌شناسی کانسنگ‌ها از ۳ معدن فعال فلوئوریت در منطقه مورد بررسی شامل معادن پاچی-میانا، کمرپشت و اراء انجام شد. مشخصات این کانسنگ‌ها در جدول ۱ خلاصه‌شده است و تصویر تعدادی از آنها در شکل‌های ۲ و ۳ ارائه‌شده است. بعد از خردایش نمونه‌ها تا اندازه آزادشدن گالن از کانسنگ‌ها و بعد از شست‌وشوی نمونه‌های خردشده روی الک، جداسازی و خالص‌سازی گالن به روش جدایش دستی و توسط باینوکولار انجام شد. از نمونه‌ها مقطع صیقلی تهیه شد تا خلوص کانی‌شناسی آنها مورد تأیید قرارگیرد. سپس نمونه‌های خالص از گالن (۲۶ نمونه) به وزن تقریبی ۸ تا ۱۰ گرم در هر نمونه برای سنجش غلظت کمیاب به آزمایشگاه ActLabs کانادا ارسال شدند. نمونه‌ها بعد از پودرشدن و انحلال به روش Aqua Regia با فناوری ICP-MS مورد تجزیه قرار گرفتند. حد تشخیص دستگاه برای عناصر Te, Sb, In, Ga, Bi, Tl و

غلظت ۰/۲ ppm، برای عناصر Ge و As غلظت ۰/۱ ppm، برای Cd و Se غلظت ۰/۰۱ ppm، برای Hg غلظت ۱۰ ppm و برای Ag غلظت ۱ ppm بوده است. داده‌های حاصل از تجزیه شیمیایی نمونه‌های خالص از گالن در جدول ۲ ارائه‌شده است.

بحث و بررسی

بیشترین غلظت عناصر کمیاب در نمونه‌های گالن به‌ترتیب مربوط به Sb (با میانگین ۶۹۲ ppm و حداکثر غلظت ۲۵۳۱ ppm) و Ag (با میانگین ۲۸/۲۴ ppm و حداکثر غلظت ۲۵۳۱ ppm) و کمترین مقدار مربوط به Bi (میانگین ۰/۰۴ ppm) Se (میانگین ۱/۸۹ ppm) و Ga (میانگین ۰/۰۹ ppm) و Tl (میانگین ۰/۳۵ ppm) به‌دست آمد (جدول ۲ و شکل ۷-A). Hg (۱۰ ppm - ۰/۰۶ ppm)، Cd (۲۳ - ۱/۱۴ ppm) و As (۳۶ - ۰/۱ ppm) دامنه گسترده‌ای از غلظت از مقادیر کم تا نسبتاً زیاد را به نمایش گذاشتند (جدول ۲ و شکل ۷-A). مقایسه دامنه غلظت فلزات کمیاب در نمونه‌های گالن بر پایه ویژگی‌های ساخت و

جدول ۱. ویژگی‌های کانی‌شناسی کانسنگ‌های کانسارهای فلئوئوریت پاچی-میانا، اراء و کمرپشت استفاده‌شده در این پژوهش

Table 1. Mineralogical characteristics of ore samples from Pachi-Miana, Era and KamarPosht fluorite deposits used in current study

Ore deposit	Sampel No.	Sample description
KamarPosht	Kp-4-Gn.	Medium-grained galena associated with coarse-grained barite
	Kp-6-Gn.	Fine-grained galena associated with fluorite and barite as open-space filling texture
	Kp-9-Gn.	Coarse-grained galena with fluorite and dolomite
	Kp-10-Gn.	Coarse-grained galena with fluorite and dolomite
	Kp-11-Gn.	Coarse-grained galena with fluorite, barite and dolomite
	Kp-12-Gn.	Vein consisting coarse-grained galena associated with fluorite and dolomite
	Kp-19-Gn.	Coarse-grained galena with fluorite and dolomite
	Kp-Mt-4-Gn.	Massive galena with fluorite, barite and calcite
	Kp-Mt-5-Gn.	Coarse-grained galena vein, calcite and barite associated with silicic alteration
	Kp-Mt-6-Gn.	Coarse-grained galena, calcite and barite associated with silicic alteration
	Kp-Mt-7-Gn.	Coarse- to medium-grained galena associated with silica and dolomite
	Kp-1-8-Gn.	Disseminated coarse-grained galena in a barite groundmass
Pachi-Miana	Pm-8-Gn.	Coarse-grained galena with fluorite
	Pm-17-Gn.	Fine- to medium-grained galena with fluorite and calcite
	Pm-16-Gn.	Coarse- to medium- grained galena with fluorite, calcite and barite
	Pm-37-Gn.	Disseminated coarse-grained galena associated with calcite
	Pm-19-Gn.	Disseminated coarse- to medium-grained galena, fluorite and barite in rock groundmass
	Pm-31-Gn.	Disseminated coarse-grained galena associated with fluorite in rock groundmass
Era	E-17-2-Gn.	Medium-grained galena with fluorite and dolomite
	E-12-8-Gn.	Disseminated coarse-grained galena associated with fluorite and dolomite
	E-12-7-Gn.	Disseminated coarse-grained galena associated with fluorite and dolomite
	E-23-Gn.	Massive coarse-grained galena with fluorite and barite
	E-21-Gn.	Vein consisting coarse-grained galena and fluorite
	E-7-Gn.	Disseminated coarse-grained galena associated with fluorite
	E-15-Gn.	Massive galena associated with fluorite and dolomite
	E-20-Gn.	Coarse- to medium-grained galena in a barite-fluorite groundmass

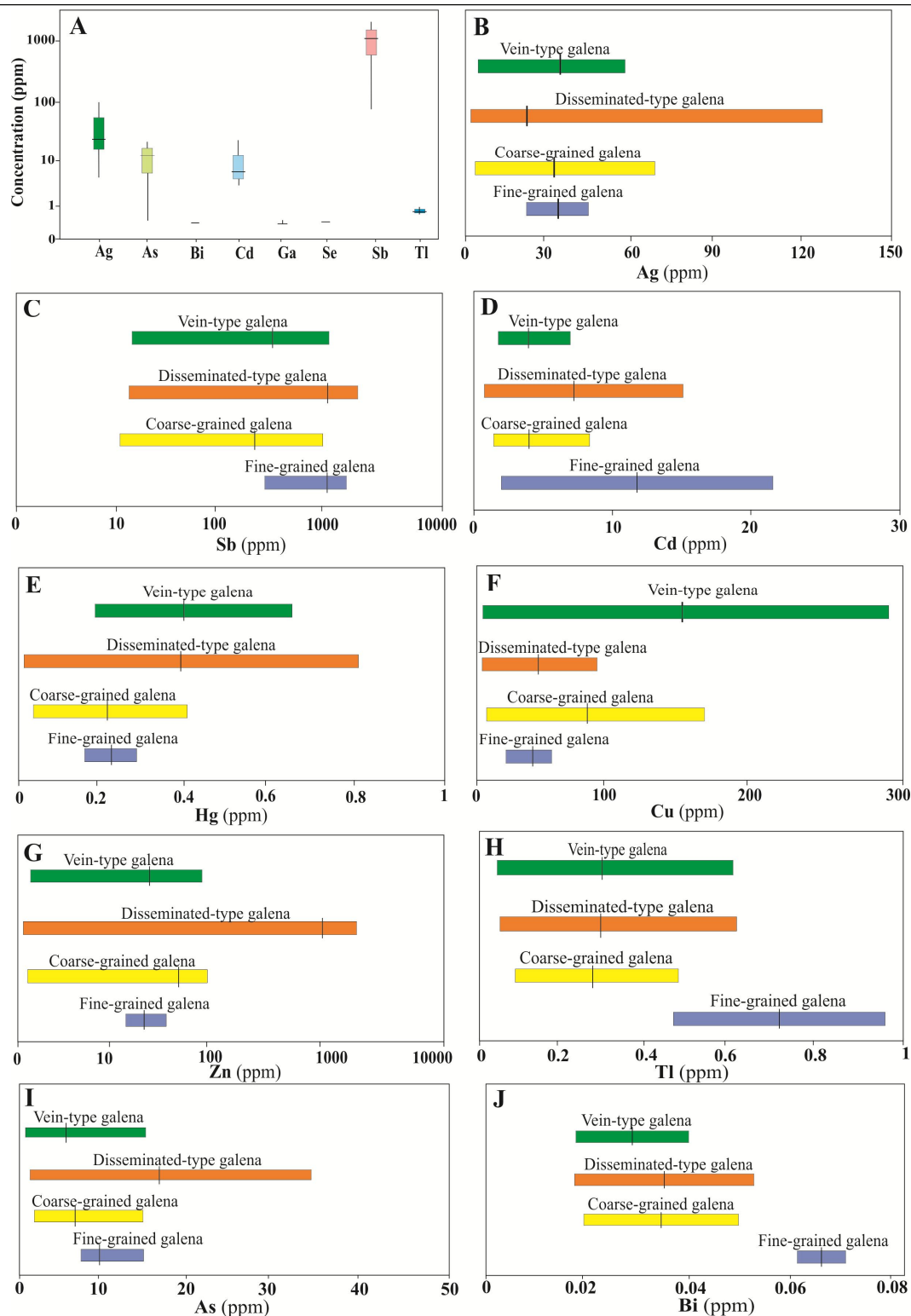
بررسی نزدیک به مقادیر عناصر یادشده در نمونه‌های گالن کانسارهای MVT است؛ اما گالن‌های موردنظر از عناصر Ag، Bi، Cd و As به شدت فقیرتر از گالن‌های این نوع کانسارها هستند (شکل ۸).

مقایسه دامنه غلظت فلزات کمیاب در گالن کانسارهای مورد بررسی با گالن موجود در کانسارهای MVT، SEDEX، Irish و همچنین کانسارهای سرب با سنگ میزبان کربناته ایران مانند نخلک (انارک) و آب‌باغ (جنوب شهر رضا) نشان می‌دهد که غلظت عناصر Sb، Tl، Hg، Se و Cu در گالن‌های مورد

جدول ۲. غلظت عناصر (برحسب ppm) در نمونه‌های گالن کانسارهای فلوئوریت پاچی-میانا، اراء و کمرپشت استفاده شده در این پژوهش

Table 2. Elements concentration (ppm) in galena samples from Pachi-Miana, Era and KamarPosht fluorite deposits used in current study

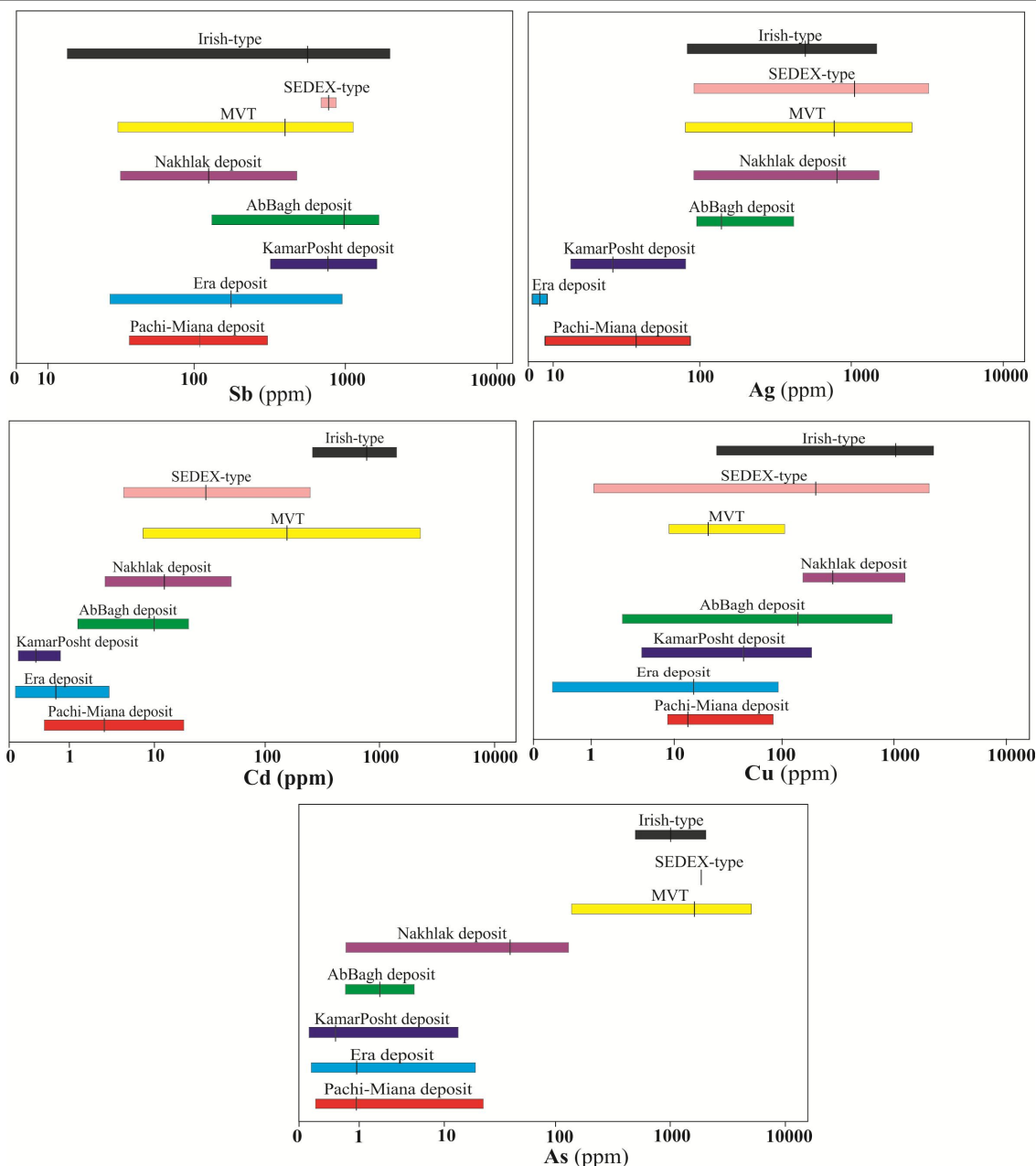
Element Sample No.	Zn	Cu	Tl	Sb	Se	Hg	Ga	Cd	Bi	As	Ag
Kp-6-Gn.	37.8	30.2	0.92	1985	<0.1	0.17	0.16	3.37	0.07	5.5	47
Kp-11-Gn.	34.8	188	0.63	1089	<0.1	0.2	<0.02	6.18	0.03	9	55.1
Pm-17-Gn.	50.9	51	0.53	439	<0.1	0.35	<0.02	23.1	0.06	15.8	26.3
Pm-8-Gn.	10.9	17.2	0.31	694	8.1	0.07	<0.02	5.01	0.03	4	19.6
Pm-37-Gn.	29.1	24.5	0.27	315	<0.1	0.35	<0.02	15.5	0.05	9.4	16.2
E-17-2-Gn.	218	101	0.18	874	<0.1	0.87	<0.02	8.54	0.02	0.9	7.9
Kp-19-Gn.	1.5	88.3	0.33	967	0.4	0.06	<0.02	2.29	<0.02	6	45.3
E-12-8-Gn.	0.4	4.76	0.06	98.9	0.7	0.06	<0.02	1.14	<0.02	0.3	2.8
Kp-10-Gn.	7.1	176	0.25	671	<0.1	0.25	<0.02	3.36	<0.02	12.7	23
Kp-Mt-6-Gn.	5	13.7	0.63	1413	<0.1	0.07	<0.02	6.11	<0.02	2	39.5
E-23-Gn.	0.2	4.31	0.14	13.6	1.6	0.19	<0.02	7.68	0.05	0.8	7.4
E-7-Gn.	3741	125	-	99	-	-	-	13.7	0.04	36	2.9
E-21-Gn.	2.9	1.74	0.05	29.9	0.9	0.22	<0.02	5.29	0.02	0.1	4.12
E-12-7-Gn.	123	7.5	-	145	-	-	-	1.7	0.02	15	2.6
E-15-Gn.	158	7.5	-	41	-	-	-	4.2	0.03	15	4
E-20-Gn.	4.5	2.18	0.09	16.5	1	0.17	0.03	4.59	0.02	<0.1	5.87
Kp-Mt-7-Gn.	132	7.5	-	963	-	-	-	3.9	0.03	15	26.8
Kp-Mt-5-Gn.	106	297	0.15	666	0.6	0.26	0.09	4.23	0.04	2.3	64.2
Kp-Mt-4-Gn.	3.4	18.9	0.52	666	0.8	0.22	0.02	3.34	0.02	3.2	40.7
Kp-1-8-Gn.	7	66.8	0.1	666	1	10	0.04	5.24	0.02	5.5	40.4
Kp-9-Gn.	167	52.2	0.29	666	1.2	0.43	0.15	4.15	0.05	9.4	70.2
Kp-12-Gn.	54	116	-	736	-	-	-	3.2	0.04	15	29.7
Kp-4-Gn.	278	17	-	2581	-	-	-	3.5	0.03	15	60.3
Pm-31-Gn.	56.6	18.7	0.64	467	0.7	0.39	0.18	7.4	0.02	5.2	<1
Pm-16-Gn.	700	99	-	72	-	-	-	6.2	0.05	35	17.5
Pm-19-Gn.	1032	13	-	486	-	-	-	7	0.02	15	28.2
Mean	267.73	65.77	0.35	692.34	1.89	1.20	0.09	6.56	0.04	10.72	28.24
Max.	3741	297	0.92	2581	8.10	10	0.18	23.10	0.07	36	70.20
Min.	0.2	1.74	0.05	13.60	0.40	0.06	0.02	1.14	0.02	0.10	2.60
Clark	125	55	0.45	0.2	0.05	0.08	15	0.2	0.17	1.8	0.07



شکل ۷. A: نمودار جعبه‌ای نشان‌دهنده دامنه غلظت عناصر کمیاب در گالن کانسارهای فلوئوریت پاچی-میانا، اراء و کمرپشت، B، C، D، E، F، G،

H، I و J: مقایسه غلظت عناصر کمیاب در نسل‌های متفاوت گالن در کانسارهای فلوئوریت پاچی-میانا، اراء و کمرپشت

Fig. 7. A: Box plot showing concentration range of trace elements in galena samples from Pachi-Miana, Era and KamarPosht fluorite deposits, B, C, D, E, F, G, H, I and J: Comparative plots showing trace elements concentration in different generations of galena from Pachi-Miana, Era and KamarPosht fluorite deposits



شکل ۸. مقایسه دامنه غلظت فلزات کمیاب در نمونه‌های گالن کانسارهای فلوئوریت پاچی میانا، اراء و کمرپشت با نمونه‌های گالن از کانسارهای Irish، SEDEX، MVT و گالن کانسارهای نخلک و آب‌باغ ایران. داده‌های مربوط به کانسارهای MVT از مونتیرو و همکاران (Monteiro et al., 2006)، کوک و همکاران (Cook et al., 2009) و یی و همکاران (Ye et al., 2011)، داده‌های مربوط به کانسارهای نوع SEDEX از مونتیرو و همکاران (Monteiro et al., 2006)، لاکینگتون و همکاران (Lockington et al., 2014) و جورج و همکاران (George et al., 2015)، داده‌های مربوط به کانسارهای نوع Irish از ویلکینسون و ایری (Wilkinson and Eyre, 2005)، داده‌های مربوط به کانسار نخلک از جزئی و شهاب‌پور (Jazi and Shahabpour, 2010) و داده‌های مربوط به کانسار آب‌باغ از موحدنیا و همکاران (Movahednia et al., 2013) گرفته شده است.

Fig. 8. Comparison between concentration range of trace elements in galena samples from Pachi-Miana, Era and KamarPosht fluorite deposits and those of MVT, SEDEX and Irish-type deposits, Nakhlak and AbBagh deposits of Iran. Data used for MVT deposits from Ye et al. (2011), Cook et al. (2009) and Monteiro et al. (2006); for SEDEX-type deposits from Monteiro et al. (2006), Lockington et al. (2014) and George et al. (2015); for Irish-type deposits from Wilkinson and Eyre (2005); for Nakhlak deposits from Jazi and Shahabpour (2010) and for AbBagh deposit from Movahednia et al. (2013).

برای بررسی ارتباط بین غلظت عناصر در گالن از محاسبه ضریب همبستگی به روش اسپیرمن و رسم نمودارهای دومتغیره استفاده شد (جدول ۳). ضریب همبستگی خطی (r) به‌دست آمده با استفاده از روش اسپیرمن بین غلظت عناصر نشان‌داد که همبستگی مثبت معناداری بین برخی از جفت عناصر در گالن برقرار است (جدول ۳). قوی‌ترین همبستگی مثبت بین $Ag-Tl$ و $Ga-Tl$ برقرار است.

همچنین همبستگی مثبت با درجه متوسط ($0/6 < r < 0/3$) بین جفت عناصر $Ag-Cu$ ، $Ag-As$ ، $Tl-As$ ، $As-Cu$ ، $Bi-As$ ، $Cu-Sb$ ، $Zn-Hg$ ، $Sb-As$ ، $Cd-Hg$ ، $Cu-Zn$ و $Ga-Tl$ برقرار است.

جدول ۳. ضریب همبستگی محاسبه‌شده بین غلظت عناصر کمیاب در نمونه‌های گالن کانسارهای فلوئوریت پاچی-میانا، اراء و کمرپشت

Table 3. Calculated correlation coefficient between trace elements concentration in galena samples of Pachi-Miana, Era and KamarPosht fluorite deposits

	Ag	As	Bi	Cd	Ga	Hg	Sb	Se	Tl	Cu	Zn
Ag	1										
As	0.43	1									
Bi	0.12	0.11	1								
Cd	-0.08	-0.7	0.28	1							
Ga	0.17	0.13	0.21	-0.42	1						
Hg	0.02	0.11	0.15	0.39	0.35	1					
Sb	0.66	0.33	-0.01	-0.27	0.04	-0.21	1				
Se	-0.30	-0.16	-0.22	-0.30	-0.11	-0.14	-0.12	1			
Tl	0.82	0.41	0.52	0.23	0.16	-0.05	0.74	-0.37	1		
Cu	0.43	0.52	0.27	0.10	-0.07	0.10	0.43	-0.46	0.71	1	
Zn	0.09	0.20	0.29	0.23	0.39	0.48	0.11	-0.12	0.30	0.30	1

al., 2008; Renock and Becker, 2011; George et al., 2015). غلظت‌های زیاد Cu ، Fe و Zn در گالن تقریباً ناشی از حضور اذخال‌های میکروسکوپی کالکوپیریت، پیریت و اسفالریت دانسته شده است. سازوکار جانشینی ساده عنصری یا دو عنصری به جای Pb برای عناصر Ag ، Cd ، Hg ، Bi و Sb به صورت $(Cd, Hg)^{2+} \leftrightarrow Pb^{2+}$ یا $Ag^{+} + (Bi, Sb)^{3+} \leftrightarrow 2Pb^{2+}$ مطرح شده است (George et al., 2015). نتایج به‌دست آمده از این پژوهش نشان‌داد که گالن‌های مورد بررسی به‌طور نسبی از Sb و Ag غنی و از As ، Cd ، Bi ، Se ، Ga ،

مطالعه در مورد نحوه رخداد و حضور فلزات کمیاب در گالن، آنها را به‌طور عمده به‌صورت ۱- جانشینی عنصری به جای سرب در ساختار بلوری گالن یا به‌صورت محلول جامد، ۲- اذخال جامد با ترکیب کانی‌شناسی ویژه آن عنصر کمیاب و یا ۳- همراه با اذخال‌های کانی‌های بیگانه حامل عناصر یادشده مانند اسفالریت، تتراهدريت و کالکوپیریت (به‌صورت محلول جامد یا اذخال جامد) در شبکه بلوری گالن نشان‌داده است (Bethke and Barton, 1971; Foord et al., 1988; Lueth et al., 2000; Tauson et al., 2005; Chutas et

Hg و In فقیر هستند. Sb با بیشترین غلظت در گالن‌های مورد بررسی (۶۲۳/۴ppm)، بالاترین ضریب همبستگی را با Ag، Tl، Cu و Sr نشان داد؛ اما همبستگی آن با As ضعیف بود. با توجه به ضرایب همبستگی به دست آمده بین غلظت عناصر یادشده، حضور Sb در گالن می‌تواند به صورت اذخال‌هایی از کانی‌های آنتیموان‌دار مانند تتراهیدریت ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) - تنانتیت ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$)، بولانژریت ($\text{Pb}_5\text{Sb}_8\text{S}_{21}$)، پلازیونیت ($\text{Pb}_5\text{Sb}_8\text{S}_{17}$)، سمسیت ($\text{Pb}_9\text{Sb}_8\text{S}_{21}$)، زینکینیت ($\text{Pb}_6\text{Sb}_{14}\text{S}_{27}$)، منگپینیت ($\text{CuPb}_{13}\text{Sb}_7\text{S}_{24}$)، بورنونیت (PbCuSbS_3) و فاماتینیت (Cu_3SbS_4) استنباط شود. از آنجا که عناصر Cu-Sb-As سازنده تتراهیدریت و تنانتیت هستند؛ لذا به نظر می‌رسد ناخالصی‌های Sb و Cu در گالن‌های مورد بررسی احتمالاً می‌تواند با حضور تتراهیدریت یا فاماتینیدر گالن مرتبط باشند. در نمودارهای Cu-Sb-As، غلظت عناصر یادشده در تعداد زیادی از نمونه‌ها بر روی ضلع Sb-Cu و البته نزدیک به رأس Sb تجمع یافته است که اشاره به رخداد‌های احتمالی Sb به شکل جانشینی عنصری (به جای Pb) و یا ترکیفاماتینیت (Cu_3SbS_4) و تتراهیدریت ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) دارد (شکل ۹-۱۰). از طرف دیگر، توزیع تعدادی از نمونه‌ها داخل نمودار و نزدیک به مرکز آن می‌تواند به حضور فرعی محلول جامد تتراهیدریت - تنانتیت داخل ساختار گالن اشاره داشته باشد. با توجه به غلظت بسیار پایین As در گالن‌های مورد بررسی (متوسط غلظت ۱۰/۸۹ppm) و همبستگی قوی آن با Cu و S حضور آن به صورت اذخال‌های تنانتیت در گالن‌های مورد بررسی محتمل است. این رخداد‌های کانی‌شناسی می‌تواند با غلظت‌های بالای گزارش شده از Cu داخل گالن‌های مورد بررسی توجیه شود (شکل ۹-۱۰). بلکبرن و شوندمن (Blackburn and Schwendeman, 1977) غلظت Cu در گالن را تا میزان ۷۰ppm گزارش کرده‌اند. گالن‌های مورد بررسی به طور متوسط از ۵۷ppm مس برخوردار بودند. همچنین همبستگی Cu با Pb در گالن‌های مورد بررسی بسیار ضعیف بود و Cu قوی‌ترین همبستگی را با Tl و As نشان داد. با توجه به غلظت نسبتاً بالای

Cu در گالن‌های مورد بررسی و روابط آن با عناصر دیگر، حضور اذخال‌های کالکوپریت (شکل ۱۰-۱۰) و تتراهیدریت - تنانتیت در گالن (شکل ۱۰-۱۰) می‌تواند مهم‌ترین دلیل بروز غلظت‌های یادشده از Cu در گالن‌های مورد بررسی باشد و جانشینی Cu به جای Pb در گالن بی‌اهمیت است. Ag با میانگین غلظت ۳۰/۲۹ppm از جمله عناصر فراوان در گالن‌های مورد بررسی است که با As، Sr، Tl، Sb و Cu همبستگی بالایی نشان داد. حضور Ag در گالن به صورت جانشینی Pb با توجه به نزدیکی شعاع یونی آنها به یکدیگر (۱/۲۶ آنگستروم برای Ag و ۱/۲۰ آنگستروم برای Pb) امکان‌پذیر است؛ اما مقدار جانشینی متفاوت بوده و به حضور عناصر واسطه‌ای همچون Sb و Bi بستگی دارد (Chutas et al., 2008; Renock and Becker, 2011). اگر عناصری مانند Bi^{3+} یا Sb^{3+} و کاتیون‌های سه‌ظرفیتی دیگر (در گالن حضور داشته باشند، مقادیر مهمی از Ag از طریق جانشینی دوتایی $\text{Pb}^{2+} \leftrightarrow 3\text{Ag}^+(\text{Bi}, \text{Sb})$ می‌تواند به ساختار گالن اضافه شوند (Chutas et al., 2008; Renock and Becker, 2011). قابلیت انحلال Ag در گالن نشان می‌دهد که غلظت آن به ۹/۴wt.% بین دماهای ۳۵۰ و ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد از طریق سازوکار جانشینی دوتایی می‌رسد (Foord and Shawe, 1989). معمولاً تمرکز Bi و Sb در گالن به صورت اذخال جامد و یا محلول جامد است. برای مثال، این دو عنصر می‌توانند به صورت کانی دیافوریت ($\text{Pb}_2\text{Ag}_3\text{Sb}_3\text{S}_8$) همراه با گالن رخ دهند (Sharp and Buseck, 1993). با این شرایط، جانشینی Ag در گالن به صورت محلول جامد رخ می‌دهد. نتایج پژوهش پرینگ و ویلیامز (Pring and Williams, 1994) نشان داده است که جانشینی Ag در گالن به صورت محلول جامد در غیاب Bi یا Sb به بیشتر از ۰/۱mol درصد نمی‌رسد و در نتیجه اذخال‌های تشکیل شده نقره خالص هستند که هیچ ارتباط بلورشناسی با گالن میزبان ندارند. کانی‌های نقره‌دار معمول به شکل اذخال در گالن شامل نقره خالص (Ag)، آکانتیت و آرژانتیت (Ag_2S)، سولفوسالت‌های نقره مانند پیرآرژریت

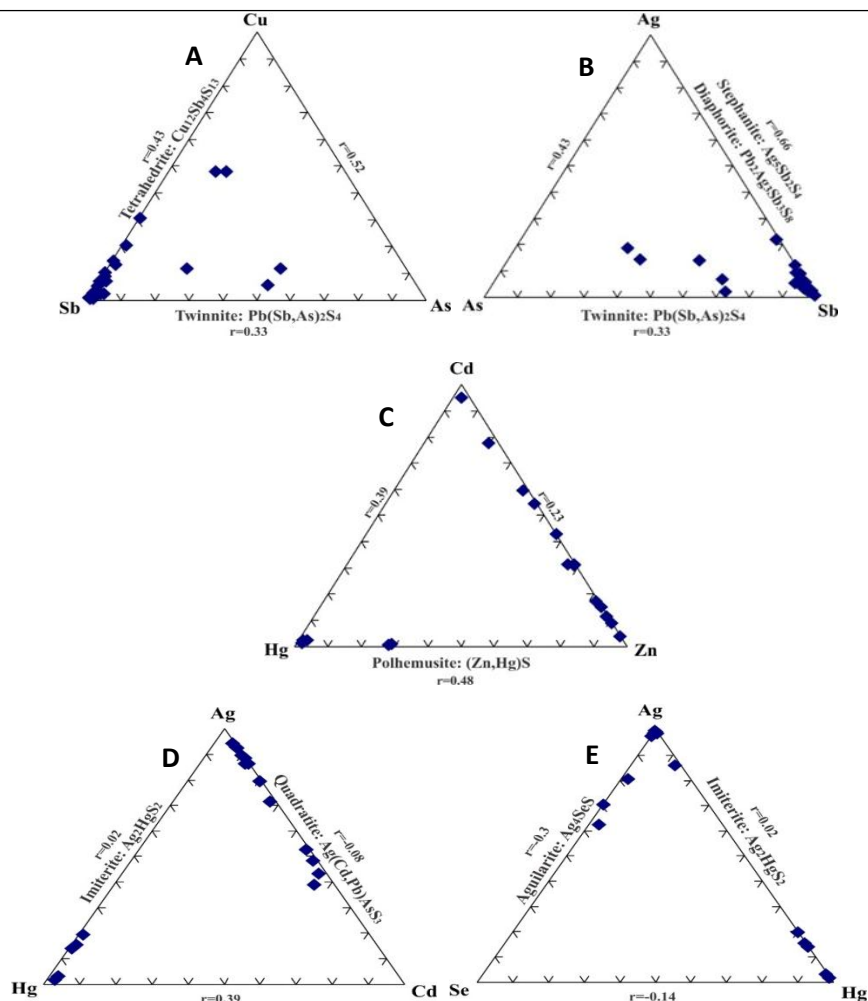
نشان می‌دهد که این خود می‌تواند با غلظت پایین As و همچنین Ag در ساختار گالن‌های مورد بررسی سازگار باشد؛ زیرا در کانسارهای گرمایی تنانیت در مقایسه با تتراهیدریت، میزبان اصلی Ag معرفی شده است (شکل ۹-B). احتمال حضور Ag به صورت اذخال‌هایی از کانی‌های سولفوسالتی Ag-Sb مانند پیرآرژیریت (Ag_3SbS_2)، دیافوریت، پلی‌بازیت ($\text{Ag}_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$)، استنفانیت (Ag_5SbS_4) و استرومیریت (Ag,CuS) شاید سازگار با نمونه‌های گالن دارای غلظت‌های بالا از Ag باشد (Goh et al., 2006) که البته تعداد آنها در این پژوهش ناچیز است. با توجه به توزیع چند نمونه داخل نمودار نزدیک به ضلع As-Sb می‌توان به وجود ترکیباتی از As-Sb در گالن اشاره کرد که ممکن است میزبان‌کننده بخشی از Ag در گالن باشد. این ترکیب به احتمال زیاد محلول جامد تتراهیدریت - تنانیت نقره‌دار است.

Cd و Hg در گالن‌های مورد بررسی از غلظت نسبتاً پایینی (میانگین $6/15 \text{ ppm}$ برای Cd و $0/8 \text{ ppm}$ برای Hg) برخوردار هستند که ضریب همبستگی بالایی را با غلظت Zn در گالن و با یکدیگر نشان داده‌اند. فرناندز و ایزارد (Fernandez and Izard, 2005) کمیت و کیفیت رخداد Cd در گالن را تحت کنترل غلظت Zn و حضور اسفالریت در گالن می‌دانند؛ زیرا Cd تمایل زیادی به تمرکز در اسفالریت به صورت جانشین Zn و تشکیل گرینوکیست (CdS) دارد. بر این اساس، غلظت‌های آشکار شده از Cd در گالن‌های مورد بررسی اغلب می‌تواند به حضور اذخال‌های میکرونی از اسفالریت در گالن مربوط باشند؛ زیرا غلظت‌های قابل ملاحظه‌ای از Zn در گالن‌های مورد بررسی (به‌طور میانگین 267 ppm) وجود دارند. همچنین جانشینی عنصری ساده Cd به جای Pb در شبکه گالن (Tauson et al., 2005) نیز از دیگر موارد حضور Cd در گالن پیشنهاد شده است. پژوهش‌های تاسان و همکاران (Tauson et al., 2005) نشان داده است که حضور Hg در گالن احتمالاً از طریق جانشینی دیادوکی به جای Pb (جانشینی عنصری از نوع محلول جامد) صورت می‌گیرد. همچنین بتکی و بارتون

(Ag_3SbS_2)، دیافوریت، پلی‌بازیت ($\text{Ag}_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$)، استنفانیت (Ag_5SbS_4)، پروستیت (Ag_3AsS_3) و یا به صورت محلول جامد در ساختار تتراهیدریت - تنانیت هستند (Sharp and Buseck, 1993; Lueth et al., 2000; Cook et al., 2007). در این پژوهش همبستگی Ag با Cu، Sb و Tl در ساختار گالن می‌تواند حضور Ag در گالن‌های مورد بررسی را به صورت جانشینی دوتایی و به صورت رخداد‌های بالا تقویت کند. همچنین بر پایه همبستگی‌های یاد شده، Ag در گالن‌های مورد بررسی ممکن است به صورت جایگزینی عنصری از نوع محلول جامد در ساختار تتراهیدریت ارجح‌تر از تنانیت و یا احتمالاً به صورت اذخال‌هایی از سولفوسالت‌های Ag-Sb مانند پیرآرژیریت، دیافوریت، پلی‌بازیت، استنفانیت و استرومیریت رخ داده باشد (Goh et al., 2006). غلظت نسبتاً بالای Ag در برخی از گالن‌ها می‌تواند با حضور اذخال‌های میکرونی آکانتیت توضیح داده شود (Krismer et al., 2011) و اگر دو عنصر Sb و Bi نیز حضور داشته باشند، ممکن است با فازهای انحلال جامد مثل میارژیریت (AgSbS_2) یا متیلدیت (AgBiS_2) همراه شده باشد. شوتاس و همکاران (Chutas et al., 2008) نشان داد که Bi در جانشینی دوتایی مقدم بر Sb است؛ گرچه به ندرت در یک جانشینی دوتایی مشابه با As^{3+} و Ag^+ می‌تواند در گالن جانشین شود. وقتی Sb غالب است، کانی‌های اذخال معمول شامل میارژیریت، استینیت، تلورآنتیمونی و یا سولفوسالت‌های Ag-(Cu)-Pb-Sb هستند. وقتی Bi غالب است، کانی‌های اذخال معمول شامل بیسموتینیت و متیلدیت خواهند بود (George et al., 2015). با توجه به غلظت بسیار اندک Bi در گالن‌های مورد بررسی (میانگین $0/03 \text{ ppm}$)، احتمال حضور Ag به صورت اذخال متیلدیت در آنها نیست. با این تفاسیر و برپایه همبستگی‌های بین Ag و دیگر عناصر می‌توان استنباط کرد که Ag در گالن‌های مورد بررسی احتمالاً به صورت جایگزینی عنصری از نوع محلول جامد در ساختار تتراهیدریت ارجح‌تر از تنانیت رخ داده است. تجمع غلظت عناصر یاد شده در تعدادی از نمونه‌های گالن نزدیک به رأس Sb، حضور تنانیت در گالن‌های مورد بررسی را ضعیف

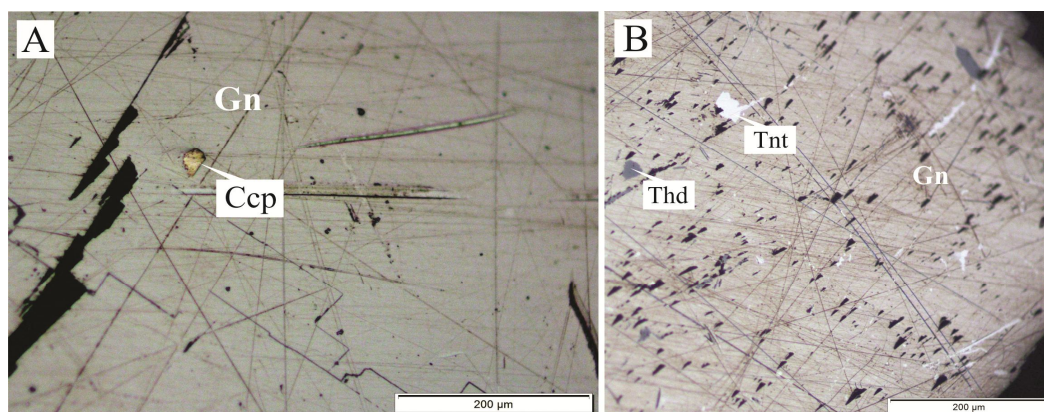
گالن نشان می‌دهد (شکل ۹-D و E). برپایه عدم همبستگی مثبت بین Ag و Se، بعید به نظر می‌رسد که ترکیب Ag_4SeS با توجه به غلظت پایین این عناصر در گالن‌های مورد بررسی وجود داشته باشد. این دو عنصر ممکن است به صورت جانشینی (Ag جانشین Pb و Se جانشین S) در گالن حضور داشته باشند. مقایسه غلظت فلزات کمیاب در گالن کانسارهای فلوئوریت مورد بررسی با سایر انواع مختلف کانساری (Irish-type، SEDEX و MVT) نشان داد که مقدار عناصر کمیابی مانند Sb، Cu، Hg، Tl و Se در گالن‌های مورد بررسی نزدیک به مقادیر عناصر یادشده در نمونه‌های گالن کانسارهای نوع دره می‌سی‌سی‌پی (MVT) است؛ اما در مورد عناصری مانند Ag، Bi، Cd و As به شدت فقیرتر از گالن‌های کانسارهای MVT است. جانشینی و حضور Bi و Sb در گالن، تحت کنترل دمای تشکیل گالن تشخیص داده شده است؛ به طوری که اگر گالن دما بالا باشد، مقدار Bi آن بالا و مقدار Sb آن پایین است (مقدار Sb/Bi کمتر از ۰/۰۶)؛ در حالی که گالن‌های دما پایین دارای Bi کم و Sb زیاد هستند (Marshall and Joensuu, 1961; Malakhov, 1968; Czamanske and Hall, 1975; Song, 1984). به عنوان مثال نسبت Sb به Bi در کانسارهای رسوبی همزاد بسیار بالا بوده و این مسئله به دلیل دمای پایین تشکیل گالن دانسته شده است. از طرف دیگر، لوفتوس-هیلز و سولومون (Loftus-Hills and Solomon, 1967)، مقدار زیاد Se در کانی‌های سولفیدی را مربوط به خاستگاه آتشفشانی و ارتباط آنها با فرایندهای کانی‌سازی دما بالا می‌دانند. غلظت بسیار بالای Sb و غلظت بسیار اندک Bi و Se در نمونه‌های گالن مورد استفاده در این پژوهش سازگار با شرایط دما پایین تشکیل کانسارهای فلوئوریت مورد بررسی (خاستگاه رسوبی‌زاد) و عدم ارتباط منشائی آنها با فعالیت‌های آذرین در منطقه مورد بررسی است که قبلاً توسط نبی‌لو و همکاران (Nabiloo et al., 2017) و مهربان و همکاران (Mehraban et al., 2016) مورد تأکید قرار گرفته است.

(Bethke and Barton, 1971) و تاسان و همکاران (Tauson et al., 2005) نشان داده‌اند که Hg و Cd می‌توانند از طریق محلول جامد وارد گالن شوند. همبستگی مثبت Hg و Cd ($r=0/39$) در این پژوهش می‌تواند جانشینی یادشده را نشان دهد. فورد و همکاران (Foord et al., 1988)، غلظت‌هایی از Hg در گالن را از منطقه Round Mountain and Manhattan Gold در نوادا گزارش داده‌اند. در این پژوهش، Hg موجود در گالن بالاترین ضریب همبستگی را با Zn نشان داده است ($r=0/48$). شاید غلظت‌های بالای Hg در گالن مربوط به حضور اذخال‌های اسفالریت در گالن باشند که در آنها Hg در ساختار اسفالریت به صورت بخشی جانشین Zn شده است. با توجه به شکل ۹-C، نمونه‌های نزدیک به راس Zn حضور احتمالی اسفالریت را در گالن (احتمالاً به صورت اذخال و همچنین جانشینی Zn به جای Pb) نشان می‌دهند؛ در حالی که نمونه‌های توزیع شده در وسط ضلع Zn-Cd را می‌توان به اسفالریت‌های کادمیوم‌دار و نمونه‌های نزدیک به رأس Cd را می‌توان به جانشینی Cd به جای Pb تفسیر کرد. مقدار Hg در گالن‌های مورد بررسی نسبتاً پایین است. در این پژوهش بالاترین غلظت‌های Hg در گالن‌هایی رخ داده است که از بالاترین مقدار Zn برخوردار بودند (غلظت Zn در دو نمونه ۲۱۸ ppm و ۱۰۶ و Hg در این نمونه‌ها ۰/۸۷ ppm و ۰/۴۳ است) و با توجه به همبستگی مثبت بین Zn-Hg، Hg احتمالاً می‌توانسته به صورت کانی پولهموزیت ($ZnHgS$) یا اسفالریت جیوه‌دار در گالن‌های مورد بررسی حضور داشته باشد. این تفسیر سازگار با غلظت پایین جیوه در گالن‌های مورد بررسی نیز هست. در نمودار Ag-Cd-Hg (شکل ۹-D)، با توجه به تمرکز تعدادی از نمونه‌ها نزدیک به رأس Ag و همچنین نبود همبستگی بین Ag و Cd بخشی از Ag احتمالاً به صورت جانشینی با Pb یا به صورت اذخال‌های آرژانتیت (Ag_2S) یا Ag خالص در گالن نیز حضور دارد. در نمودارهای Ag-Cd-Hg و Ag-Se-Hg با توجه به نبود همبستگی بین Hg و Ag نمونه‌های تجمع یافته نزدیک به رأس Hg احتمالاً حضور Hg را به صورت HgS (اذخال) در



شکل ۹. فازهای کانی‌شناسی استنباط شده برای عناصر کمیاب در نمونه‌های گالن کانسارهای فلوئوریت پاچی-میانا، اراء و کمرپشت

Fig. 9. Mineralogical phases inferred for specific metals in galena samples of Pachi-Miana, Era and KamarPosht fluorite deposits



شکل ۱۰. حضور ادخال‌های کالکوپیریت، تتراهیدریت و تنانتیت در نمونه‌هایی از گالن کانسارهای فلوئوریت A: کمرپشت و B: پاچی-میانا. علایم اختصاری از سایوولا و اشمید (Siivola and Schmid, 2007) (Gn: گالن، Ccp: کالکوپیریت، Thd: تتراهیدریت، Tnt: تنانتیت).

Fig. 10. Presence of chalcopyrite, tetrahydrite and tenantite inclusions in galena samples from A: KamarPosht, and B: Pachi-Miana deposits. Abbreviations after Siivola and Schmid (2007) (Gn: Galena, Ccp: Chalcopyrite, Thd: Tetrahydrite, Tnt: Tenantite).

نتیجه‌گیری

آنچه می‌توان از پژوهش زمین‌شیمی عناصر کمیاب در کانسارهای فلوتوریت با سنگ میزبان کربناته تریاس میانی در البرز مرکزی عنوان نتیجه‌گیری نهایی ارائه کرد، عبارتند از:

(۱) گالن به‌عنوان کانی اصلی و غالب سولفیدی در کانسارهای مورد بررسی، فقط غلظت‌های نسبتاً بالایی از Sb (با غلظت میانگین ۶۲۳ppm) و Ag (با غلظت میانگین ۳۰ppm) را نشان داد. با توجه به فراوانی گالن در این کانسارها، ارزش حضور این فلزات در گالن به‌عنوان محصولات جانبی کانسارهای فلوتوریت مورد بررسی فقط بعد از انجام فرایندهای بازیابی آنها در مقیاس آزمایشگاهی مشخص خواهد شد.

(۲) غلظت عناصر کمیاب و فرعی در گالن‌های مورد بررسی، ارتباط واضحی با همیافت (کانی‌های همراه با گالن) و نحوه رخداد گالن در کانسنگ‌ها (رگچه‌ای، افشان، رگه‌ای و نظایر آن) نشان‌داد و در بیشتر موارد غلظت عناصر مورد بررسی در رخدادهای مختلف گالن با همدیگر هم‌پوشانی داشتند.

(۳) توزیع عناصر کمیاب و فرعی در گالن کانسارهای مورد بررسی به‌خوبی قابل‌مقایسه با داده‌های منتشرشده برای کانسارهای سرب و روی نوع دره می‌سی‌سی‌پی دگرشکل شده مانند نوع آلپی در تریاس اروپاست. غلظت پایین Bi و Se در

گالن‌های مورد استفاده، عدم ارتباط منشأ این کانسارها را با فعالیت‌های آذرین و دمای نسبتاً پایین تشکیل گالن همانند کانسارهای یادشده، نشان می‌دهد.

(۴) تلفیق داده‌های حاصل از غلظت عناصر کمیاب و فرعی و ارتباطات بین غلظت عناصر (ضرایب همبستگی) نشان داد که جانشینی عنصری به جای Pb یا به‌صورت محلول جامد در ساختار بلوری گالن، شکل غالب نحوه رخداد عناصر یادشده در این کانی‌هاست.

(۵) حضور استتباط شده از اذخالی‌های جامد با ترکیب کانی‌شناسی عناصر کمیاب و فرعی مانند تتراهیدریت، تنانتیت، دیافوریت، استفانیت و پولهموزیت در شبکه بلوری گالن فقط می‌توانند توجیه‌کننده غلظت‌های بسیار بالا از برخی عناصر کمیاب و فرعی مانند Ag، Sb، Cd و Hg در گالن‌های مورد بررسی باشد.

(۶) غلظت آشکارشده برای برخی از عناصر کمیاب در گالن مانند Cd و Hg، تحت کنترل میزان بالای Zn در گالن (تا ۳۷۴۱ppm) بوده است. در چنین گالن‌هایی، Zn احتمالاً به‌صورت اذخالی‌های اسفالریتی Cd و Hg دار حضور دارد.

References

- Ahrens, L., 1953. The use of ionization potentials. II. Anion affinity and geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 4(1): 1–29.
- Alirezaee, S., 1989. Contribution to stratigraphy and mode of generation of F-Pb-Ba deposits in Triassic of eastern Alborz. M.Sc. Thesis, Tehran University, Tehran, Iran, 87 pp. (in Persian with English abstract)
- Bethke, P.M. and Barton, P.B., 1971. Distribution of some minor elements between coexisting sulfide minerals. *Economic Geology*, 66(1): 140–163.
- Blackburn, W.H. and Schwendeman, J.F., 1977. Trace element substitution in galena. *The Canadian Mineralogist*, 15(2): 365–377.
- Chutas, N.I., Kress, V.C., Ghiorso, M.S. and Sack, R.O., 2008. A solution model for high-temperature PbS-AgSbS₂-AgBiS₂ galena. *The American Mineralogist*, 93(8):1630–1640.
- Cook, N.J., Ciobanu, C.L., Wagner, T. and Stanley, C.J., 2007. Minerals of the system Bi-Te-Se-S related to the tetradymite archetype: Review of classification and compositional variation. *The Canadian Mineralogist*, 45(3): 665–708.
- Cook, N.J., Ciobanu, C.L., Pring, A., Skinner, W., Shimizu, M. and Danyushevsky, L., 2009. Trace and minor elements in sphalerite: A LA-

- ICPMS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 4(1): 1–29.
- Czamanske, G.K. and Hall, W.E., 1975. The Ag-Bi-Pb-Sb-S-Se-Te mineralogy of the Darwin lead-silver-zinc deposit, southern California. *Economic Geology*, 70(6): 1092–1110.
- Fernandez, P.F.J. and Izard, M.A., 2005. Trace element content in galena and sphalerite from ore deposits of the Alcudia Valley mineral field (Eastern Sierra Morena, Spain). *Journal of Geochemical Exploration*, 86(1): 1–25.
- Foord, E.E. and Shawe, D.R., 1989. The Pb-Bi-Ag-Cu-(Hg) chemistry of galena and some associated sulfosalts; a review and some new data from Colorado, California and Pennsylvania. *The Canadian Mineralogist*, 27(2): 363–382.
- Foord, E.E., Shawe, D.R. and Conklin, N.M., 1988. Coexisting galena, PbSss and sulfosalts: evidence for multiple episodes of mineralization in the Round Mountain and Manhattan gold districts, Nevada. *The Canadian Mineralogist*, 26(2): 355–376.
- George, L., Cook, N.J., Ciobanu, K.L. and Wade, B.P., 2015. Trace and minor elements in galena: A reconnaissance LA-ICP-MS study. *American Mineralogist*, 100(3): 548–569.
- Goh, S.W., Buckley, A.N., Lamb, R.N., Rosenberg, R.A. and Moran, D., 2006. The oxidation states of copper and iron in mineral sulfides, and the oxides formed on initial exposure of chalcopyrite and bornite to air. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(10): 2210–2228.
- Gorjizad, H., 1996. Study on geology, mineralogy, facies analysis and genesis of Pachi Miana fluorite deposit. M.Sc. Thesis, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran, 156 pp. (in Persian with English abstract)
- Hagni, R., 1996. Mineralogy and significance of bornite ores in the Viburnum trend, southeast Missouri Lead district. In: D.F. Sangster (Editor), Carbonate-hosted Lead-Zinc deposits. Special Publication No. 4, Society of Economic Geology, USA, pp. 611–630.
- Hall, W.E. and Heyl, A., 1968. Distribution of minor elements in ore and host rock, Illinois-Kentucky fluorite district and upper Mississippi Valley Zinc-Lead district. *Economic Geology*, 63(4): 655–670.
- Jazi, M. and Shahabpour, J., 2010. Mineralogical, fabric, texture and geochemical characteristics of Nakhlak lead mine. *Journal of Economic Geology*, 2(2): 131–151. (in Persian with English abstract)
- Krismer, M., Vavtar, F., Tropper, P., Sartory, B. and Kaindl, R., 2011. Mineralogy, mineral chemistry and petrology of the Ag-bearing Cu-Fe-Pb-Zn sulfide mineralizations of the Pfunderer Berg (South Tyrol, Italy). *Austrian Journal of Earth Sciences*, 104(1): 36–48.
- Levinson, A.A., 1980. Introduction to Exploration Geochemistry. Applied Publishing, United States, 924 pp.
- Lockington, J.A., Cook, N.J. and Ciobanu, C.L., 2014. Trace and minor elements in sphalerite from metamorphosed sulphide deposits Julian A. *Mineralogy and Petrology*, 108(6): 873–890.
- Loftus-Hills, G. and Solomon, M., 1967. Cobalt, nickel and selenium in sulphides as indicators of genesis. *Mineralium Deposita*, 2(2): 228–242.
- Lueth, V.W., Megaw, P.K.M., Pingitore, N.E. and Goodell, P.C., 2000. Systematic variation in galena solid-solution compositions at Santa Eulalia, Chihuahua, Mexico. *Economic Geology*, 95(8): 1673–1687.
- Malakhov, A.A., 1968. Bismuth and antimony in galenas as indicators of some conditions of ore formation. *Geochemistry International*, 7(9): 1055–1068.
- Marshall, R.R. and Joensuu, O., 1961. Crystal habit and trace element content of some galena. *Economic Geology*, 56(6): 758–771.
- Mehraban, Z., Shafiei, B. and Shamanian, G.H., 2016. REEs geochemistry in fluorite deposits of Erika Formation (East of Mazandaran Province). *Journal of Economic Geology*, 8(1): 201–221. (in Persian with English abstract)
- Monteiro, L.V.S., Bettencourt, J.S., Juliani, C. and de Oliveira, T.F., 2006. Geology, petrography, and mineral chemistry of the Vazante non-sulfide and Ambrosia and Fagundes sulfide-rich carbonate-hosted Zn-(Pb) deposits, Minas Gerais, Brazil. *Ore Geology Reviews*, 28(2): 201–234.
- Movahednia, M., Rastad, A. and Rajabi, A., 2013. Investigation of the Geochemical Properties of Subsurface and Rare Substances of Sphalerite and Galena Minerals in Zinc and Lead Abub Bagh deposit, South of Shahr-e-Reza, Sanandaj

- Sirjan Zone. 18th Symposium of Iranian Geological Society, Tarbiat Modarres University, Tehran, Iran.
- Nabavi, M.H., 1987. Geological Map of Semnan scale 1:100000. Geological Survey of Iran.
- Nabiloo, F., Shafiei, B. and Amini, A. 2017. Diagenetic and post-diagenetic fabrics in Kamarposht fluorite mine (east of Mazandaran province): Explaining and genetic interpretation. *Journal of Economic Geology*, 9(2): 483 – 507. (in Persian with English abstract)
- Pring, A. and Williams, T.B., 1994. A HRTEM study of defects in silver-doped galena. *Mineralogical Magazine*, 58(3): 455–459.
- Qian, Z.H., 1987. Trace elements in galena and sphalerite and their geochemical significance in distinguishing the genetic types of Pb-Zn ore deposits. *Chinese Journal of Geochemistry*, 6(2): 177–190.
- Rajabi, A., Rastad, E. and Cannet, C., 2013. Metallogeny of Permian-Triassic carbonate hosted Zn-Pb and F deposits of Iran: A review for future mineral exploration. *Australian Journal of Earth Sciences*, 60(2): 197–216.
- Rastad, E. and Shariatmadar, A., 2001. Sheshroodbar fluorite deposits, sedimentary and diagenetic fabrics and its depositional environment (Savad Kuh, Mazandaran province). *Scientific Quarterly Journal, GEOSCIENCES*, 10(41–42): 20–38. (in Persian with English abstract)
- Renock, D. and Becker, U., 2011. A first principles study of coupled substitution in galena. *Ore Geology Reviews*, 42(1): 71–83.
- Saeidi, A. and Akbarpour, M.R., 1992. Geological Map of Pol-E-Sefid scale 1:100000. Geological Survey of Iran.
- Sefidian, S., 2014. Geology and mineralogy of Era fluorite mine, southeast of Kiasar, Mazandaran province. M.Sc. Thesis, Golestan University, Gorgan, Iran, 72 pp. (in Persian with English abstract)
- Shariatmadar, A., 1999. Geology and genesis of Sheshroodbar fluorite deposit. M.Sc. Thesis, Tarbiat Modarres University, Tehran, Iran, 230 pp. (in Persian with English abstract)
- Sharp, T.G. and Buseck, P.R., 1993. The distribution of Ag and Sb in galena: Inclusions versus solid solution. *American Mineralogist*, 78(1): 85–90.
- Siivola, J. and Schmid, R., 2007. List of Mineral Abbreviations; Recommendations by the IUGS Subcommission on the Systematics of Metamorphic Rocks. Available at: www.bgs.ac.uk/scmr/home.html
- Song, X., 1984. Minor elements and ore genesis of the Fankou lead-zinc deposit, China. *Mineralium Deposita*, 19(1): 95–104.
- Song, X. and Tan, H., 1996. Geochemical characteristics of the Fankou Pb-Zn deposits, Northern Guangdong, South China. In: D.F. Sangster (Editor), Carbonate-hosted Lead-Zinc deposits. Special Publication No. 4, Society of Economic Geology, USA, pp. 350–355.
- Tauson, V.L., Parkhomenko, I.Y., Babkin, D.N., Men'shikov, V.I. and Lustenberg, E.E., 2005. Cadmium and mercury uptake by galena crystals under hydrothermal growth: A spectroscopic and element thermo-release atomic absorption study. *European Journal of Mineralogy*, 17(4): 599–610.
- Vahabzadeh, G., Khakzad, A., Rasa, I. and Mosavi, M.R., 2009. Study on S isotopes in galena and barite of Savad Kuh fluorite deposits. *Journal of Science (Islamic Azad University)*, 69(18): 99–108. (in Persian with English abstract)
- Vahabzadeh, G., Khakzad, A., Rasa, I. and Mosavi, M.R., 2014. Fluorite REEs geochemistry in fluorite deposits of central Alborz. *New Findings in Applied Geology*, 16(1): 58–70. (in Persian with English abstract)
- Vahdati Daneshmand, F., 2003. Geological Map of Pol-E-Sefid scale 1:100000. Geological Survey of Iran.
- Vahdati Daneshmand, F. and Saeidi, A., 1991. Geological Map of Sari scale 1:250000. Geological Survey of Iran.
- Wilkinson, J.J. and Eyre, S.L., 2005. Ore-forming processes in Irish-type carbonate-hosted Zn-Pb deposits: evidence from mineralogy, chemistry, and isotopic composition of sulfides at the Lisheen Mine. *Economic Geology*, 100(1): 63–86.
- Ye, L., Cook, N.J., Ciobanu, C.L., Liu, Y.P., Zhang, Q., Liu, T.G., Gao, W., Yang, Y.L. and Danyushevskiy, L., 2011. Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: a LA-ICP-MS study. *Ore Geology Reviews*, 39(2): 188–217.

- Zabihitabar, Sh. and Shafiei, B., 2014. Mineralogy and mode occurrence of sulfides, sulfates and carbonates at fluorite mines in East of Mazandaran Province. Quarterly Iranian Journal of Geology, 33(1): 62–78. (in Persian with English abstract)
- Zabihitabar, Sh., Shafiei, B. and Mirnejad, H., 2015. Sulfur source tracing of sulfide and sulfate minerals in fluorite deposits of Elika Formation (East of Mazandaran Province): Implications of sulfur isotope. Quarterly Iranian Journal of Geology, 35 (3): 75–92. (in Persian with English abstract)



Trace elements geochemistry of galena in fluorite deposits from central Alborz, Mazandaran Province

Mahtab Hamzeh, Behnam Shafiei Bafti* and Hadi Omrani

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

Submitted: Dec. 10, 2018

Accepted: May 12, 2019

Keywords: *Trace elements, Galena, Fluorite, Mazandaran*

Introduction

Trace elements including As, Sb, Bi, Ga, Ge, In, Hg, Cd, Tl, Se and REEs have special applications in various industries due to their physical and chemical properties. Ore deposits of these metals have not occurred in the Earth's crust, and these elements are mainly hosted in sulfide minerals of Cu, Pb and Zn (Hall and Heyl, 1968; Song and Tan, 1996; Ye et al., 2011; George et al., 2015). Elika Formation (middle Triassic) in central Alborz is host of several carbonate rock-hosted fluorite deposits such as Kamarposht, Pachi-Miana, Shashroodbar and Era (Alirezaee, 1989; Rastad and Shariatmadar, 2001; Rajabi et al., 2013; Vahabzadeh et al., 2014; Zabihitabar and Shafiei, 2014; Mehraban et al. 2016; Nabiloo et al. 2017). Despite previous valuable studies in these deposits, the value of the presence of trace elements in the galena of these deposits has not yet been documented.

Materials and methods

For the current research study, sampling from 3 fluorite mines including Kamarposht, Pachi-Miana and Era was carried out to collect 26 pure galena grains separated from various fluorite ore-types. The samples were analyzed for trace elements at the ICP-MS at Act Labs Ltd., Canada.

Results

The highest concentrations of trace elements in

galena samples were obtained for Sb (with mean 692 ppm and maximum concentration of 2531 ppm) and Ag (with a mean of 24.28 ppm and a maximum concentration of 2531 ppm). The lowest values were obtained for Bi (mean 0.04 ppm), Se (average 1.89 ppm) and Ga (mean 0.9 ppm) and Tl (mean 0.3 ppm). Hg (0.06 – 10 ppm), Cd (1.14 – 23 ppm) and As (0.1 – 36 ppm) exhibited a wide range of concentrations.

The comparison of the trace elements concentration in the studied galena samples with those of the MVT, SEDEX, Irish-type deposits shows that the concentrations of Sb, Tl, Hg, Se and Cu in the studied galena are close to the values for MVT deposits, whereas the studied galena samples are much poorer in Ag, Bi, Cd and As than those of the MVT deposits. There is meaningful relationship between concentrations of some trace elements such as Tl–Ag ($r=0.82$), Tl–Cu ($r=0.71$), Ag–Sb ($r=0.66$), Cu–Ag, Ag – As, Cu–As, Sb – Cu, Hg – Zn, As – Sb, Hg – Cd, Zn – Cu ($0.3 < r < 0.6$).

Discussion

Our data revealed that galena samples are relatively rich in Sb (up to 2581 ppm with an average ~ 620 ppm) and Ag (up to 70 ppm with an average ~ 30 ppm), whereas they are poor in other trace elements. Inter-element relationships in galena show strong correlation between Sb – Ag ($r \geq 0.65$) and moderate correlation between Ag – As, Ag – Cu as well as Hg – Zn ($0.4 < r < 0.6$).

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

Based on our data, high concentration of Sb and Ag in galena could be related to the presence of special minerals (e.g., tetrahedrite, stephanite, diaphorite, twinnite) as inclusion in the host galena, whereas the occurrence of not very high concentrations of Cd and Hg and meaningful relationship with Zn concentrations in galena could be due to the presence of inclusions of sphalerite (ZnS) and polhemusite (ZnHgS) in the galena. Due to the large presence of galena (several tens of thousands) in the studied fluorite mines, and the relatively high concentration of Sb and Ag in the galena samples of these deposits, an assessment of the economic recovery on a laboratory scale of these elements is suggested.

References

- Alirezaee, S., 1989. Contribution to stratigraphy and mode of generation of F-Pb-Ba deposits in Triassic of eastern Alborz. M.Sc. Thesis, Tehran University, Tehran, Iran, 87 pp. (in Persian with English abstract)
- George, L., Cook, N.J., Ciobanu, K.L. and Wade, B.P., 2015. Trace and minor elements in galena: A reconnaissance LA-ICP-MS study. *American Mineralogist*, 100(3): 548–569.
- Hall, W.E. and Heyl, A., 1968. Distribution of minor elements in ore and host rock, Illinois-Kentucky fluorite district and upper Mississippi Valley Zinc-Lead district. *Economic Geology*, 63(4): 655–670.
- Mehraban, Z., Shafiei, B. and Shamanian, G.H., 2016. REEs geochemistry in fluorite deposits of Elika Formation (East of Mazandaran Province). *Journal of Economic Geology*, 8(1): 201–221. (in Persian with English abstract)
- Nabiloo, F., Shafiei, B. and Amini, A. 2017. Diagenetic and post-diagenetic fabrics in Kamarposht fluorite mine (east of Mazandaran province): Explaining and genetic interpretation. *Journal of Economic Geology*, 9(2): 483 – 507. (in Persian with English abstract)
- Rajabi, A., Rastad, E. and Cannet, C., 2013. Metallogeny of Permian-Triassic carbonate hosted Zn-Pb and F deposits of Iran: A review for future mineral exploration. *Australian Journal of Earth Sciences*, 60(2): 197–216.
- Rastad, E. and Shariatmadar, A., 2001. Sheshroodbar fluorite deposits, sedimentary and diagenetic fabrics and its depositional environment (Savad Kuh, Mazandaran province). *Scientific Quarterly Journal, GEOSCIENCES*, 10(41–42): 20–38. (in Persian with English abstract)
- Song, X. and Tan, H., 1996. Geochemical characteristics of the Fankou Pb-Zn deposits, Northern Guangdong, South China. In: D.F. Sangster (Editor), Carbonate-hosted Lead-Zinc deposits. Special Publication No. 4, Society of Economic Geology, USA, pp. 350–355.
- Vahabzadeh, G., Khakzad, A., Rasa, I. and Mosavi, M.R., 2014. Fluorite REEs geochemistry in fluorite deposits of central Alborz. *New Findings in Applied Geology*, 16(1): 58–70. (in Persian with English abstract)
- Ye, L., Cook, N.J., Ciobanu, C.L., Liu, Y.P., Zhang, Q., Liu, T.G., Gao, W., Yang, Y.L. and Danyushevskiy, L., 2011. Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: a LA-ICP-MS study. *Ore Geology Reviews*, 39(2): 188–217.
- Zabihitabar, Sh. and Shafiei, B., 2014. Mineralogy and mode occurrence of sulfides, sulfates and carbonates at fluorite mines in East of Mazandaran Province. *Quarterly Iranian Journal of Geology*, 33(1): 62–78. (in Persian with English abstract)