

## زمین‌شیمی افق‌های فسفات کوه سفید و بناری در جنوب‌غرب ایران

هوشنگ پورکاسب، کاظم دمیری<sup>\*</sup>، علیرضا زراسوندی، عباس چرچی

گروه زمین‌شناسی، دانشگاه شهید چمران، اهواز، ایران

(دریافت مقاله: ۸۹/۶/۲۹، نسخه نهایی: ۸۹/۱۱/۸)

چکیده: افق‌های فسفات کوه سفید و بناری در زون ساده چین خورده‌ی زاگرس، در سازند پابده قرار گرفته‌اند. در این راستا چندین نمونه برای آزمایش ICP-MS از این دو افق‌های فسفاتی برداشت شدند. نتایج آزمایش ICP-MS نشان داد که اکسیدهای اصلی به صورت کانسار  $\text{CaO} > \text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{P}_2\text{O}_5$  موجود در دو افق کوه سفید و بناری اندک بوده و به ترتیب ۲/۱ و ۱/۹۵ درصد است. مرکز REE در شکل‌گیری فسفات کوه سفید بالا ولی در مورد فسفات بناری اندک است. الگوی REE نسبت به شیل میانگین یک بیهنجاری منفی در Ce و غنی شدگی در MREE را نشان می‌دهد. بیهنجاری منفی Ce الگوی مشابه آب دریا را نشان می‌دهد. غنی شدگی در MREE به همبافتهای آهن دار نسبت داده می‌شود، به طوری که وقتی همبافت-ها در شرایط احیایی قرار گرفتند به درون خلل و فرج وارد شده و باعث غنی شدگی MREE می‌شوند. بیهنجاری منفی Ce و غنی شدگی MREE نشان‌دهنده‌ی این است که عناصر نادر خاکی از آب دریا تأمین شده‌اند.

**واژه‌های کلیدی:** فسفات؛ زمین‌شیمی؛ عناصر کمیاب؛ عناصر نادر خاکی.

کانی اصلی باشد [۳]. با توجه به اهمیت فسفات، زمین‌شیمی افق‌های فسفات کوه سفید و بناری در این پژوهش مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

### زمین‌شناسی

افق‌های فسفات متعددی در جنوب‌غربی کشور رخنمون دارند. براساس اطلاعات در دسترس، غالب بررسی‌های صورت گرفته روی این افق‌ها، بخصوص منطقه‌ی مورد بررسی، بیشتر در قالب طرح‌های پی‌جوبی زمینی بوده و به زمین‌شیمی این ذخایر کمتر پرداخته شده است که از جمله‌ی آن‌ها می‌توان به شناسایی اولین لایه‌ی گرهکدار فسفات در بالاترین لایه‌های آوسن در تنگ شویر (۲۵ کیلومتری شمال شرقی کازرون) اشاره کرد.

### مقدمه

فسفات‌های دریایی به عنوان یکی از سنگ‌های مناسب برای رمزگشایی اثرهای زمین‌شیمیایی (محتوی و الگوی REE، همچنین بیهنجاری Ce) معرفی شده‌اند [۱]. این سنگ‌ها معمولاً الگوهای تغییرات بالایی در این عناصر نشان می‌دهند که ناشی از ترکیب و مقدار مواد همراه، محیط رسوبی، شرایط اکسایشی-کاوشی آب دریا و آب نفوذی، pH، سن و عمق آب است [۲]. بر این اساس می‌توان از REE‌ها به عنوان نشانگر محیط دریایی استفاده کرد. هر عنصر در سنگ‌های فسفاتی بازتاب دهنده‌ی یک گروه کانیایی خاص، مانند جانشینی در کانی‌های اصلی فسفاتی (مانند گروه آپاتیت)، جذب سطحی در کانی‌ها (مانند رس) یا حضور در کانی‌های ناشی از هوازدگی

\* نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۷۹۳۴۹۲۵۴، پست الکترونیکی: Damiri2121@gmail.com

گسلش صورت پذیرفته در اثر عوامل زمین ساختی است که آثار آن در افق‌ها قابل مشاهده‌اند، و عامل اصلی رخنمون ماده-معدنی نیز به شمار می‌روند.

شایان ذکر است، پدیده‌ی زمین‌لغز به میزان زیاد بر گستره‌ی مورد بررسی اثر گذاشته، به طوری که بخش گستردۀ‌ای بهوسیله‌ی توده‌های عظیمی از آهک‌های نابرجای سازند آسماری پوشیده شده است. پدیده‌ی گسلش نیز گستره‌ی کانسار را تحت تاثیر قرار داده و گسل‌های طولی و عرضی متعددی موجب جایه‌جاتی ماده‌ی معدنی شده است.

### روش کار

برای بررسی‌های زمین‌شیمیایی، ۱۴ نمونه از دو افق فسفاتی در کوه سفید و بناری انتخاب و به آزمایشگاه ACME در کانادا، برای آزمایش به روش ICP-MS ارسال شدند که نتایج حاصل از آزمایش شیمیایی عناصر اصلی، عناصر فرعی و نادر خاکی نمونه‌های سنگ آهک فسفاتی، شیل و فسفریت مناطق مورد بررسی در جدول (۱) آورده شده‌اند. لازم به یادآوری است که نمونه برداری از افق فسفاتی کوه سفید در یک دنباله‌ی عمودی (دنباله‌ی چینه‌ای) و در افق فسفات بناری به یک رخنمون لایه‌ای - عدسی شکل محدود بوده است. در این پژوهش، غلظت عناصر نادر خاکی در سنگ‌های فسفاتی نسبت به ترکیب شیل میانگین امریکای شمالی (North American Shale Composite: NASC)، بهنجار شده است.

### بحث و بررسی عناصر اصلی

تشکیل دهنده‌های اصلی کانسنگ فسفاتی عبارتند از اکسیدهای  $\text{CaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  و  $\text{P}_2\text{O}_5$  در کوه سفید و بناری به ترتیب بین ۲/۱ و ۱/۹۵ درصد است اگر نمونه‌ی KS-2 را که بالاترین میزان  $\text{P}_2\text{O}_5$  را دارد (درصد ۱۲/۷۶) به عنوان نمونه‌ی اصلی ماده‌ی معدنی در نظر بگیریم نسبت  $\text{P}_2\text{O}_5$  به  $\text{CaO}$  برابر است با ۱/۳/۴.

یکی از کاربردهای این دو اکسید بهمراه  $\text{TiO}_2$  در تعیین محیط رسوبی است، بهطوری که با استفاده از نمودار  $\text{TiO}_2$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$  نسبت به  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  می‌توان محیط رسوبی را در زمان تهنشست [۷]، مشخص کرد. با توجه به شکل (۲)، برای افق فسفاتی بناری یک رخساره‌ی پلاژیک تعیین می‌شود در حالی که برای کوه سفید دو محیط تشخیص داده شده‌اند که یکی رخساره‌ی ساحلی و دیگری رخساره‌ی

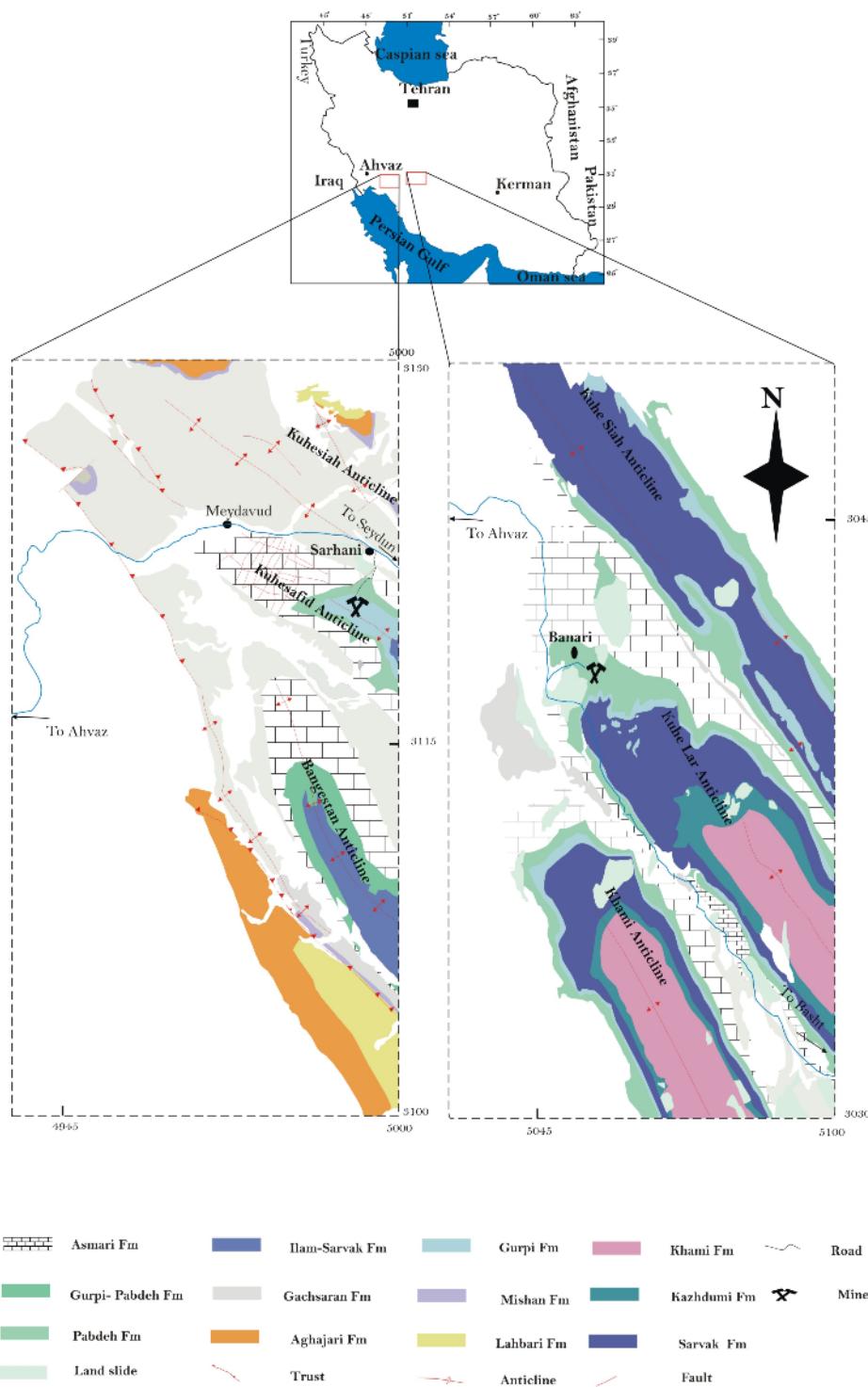
اشاره کرد. همچنین در دهه‌ی ۷۰ میلادی، کار پی‌جويی فسفات بهوسیله‌ی شرکت ملی پتروشیمی در افق‌های شناخته شده‌ی زاگرس، البرز و ایران مرکزی صورت گرفته است، در همین راستا سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور در قالب طرح اکتشاف سراسری ذخایر معدنی که بخشی از آن به فسفات وابسته بود، اقدام به شناسایی ذخایر فسفات کرده است [۴]. با استفاده از سنجش از دور و GIS پتانسیل‌یابی و شناسایی کانسارهای فسفات در جنوب‌غربی کشور نیز مورد توجه بوده است [۵]، علاوه بر این دمیری در سال ۱۳۸۹ در قالب پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد خود به بررسی زمین‌شناسی، زمین‌شیمی و زایش فسفات در جنوب‌غربی کشور پرداخته است [۶]. در این پژوهش دو افق فسفات کوه سفید و بناری مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

افق فسفات کوه سفید در فاصله‌ی ۱۷۰ کیلومتری شرق شهرستان اهواز و در ۳۰ کیلومتری شمال شرقی شهرستان رامهرمز و نزدیک روستای سرهانی قرار گرفته است. موقعیت جغرافیایی این منطقه در طول جغرافیایی  $54^{\circ} 48'$  و عرض جغرافیایی  $31^{\circ} 55' 47'$  واقع شده است. از نظر زمین‌ساختی، این کانسار در بخش جنوب‌غربی زاگرس چین خورده‌ی ساده‌ی تاقدیس بنگستان (در جنوب) و کوه سیاه (در شمال) و در بخش فرسایش یافته‌ی تاقدیس کوه سفید (طول تاقدیس حدود ۸۰ کیلومتر، عرض آن  $9^{\circ}$  کیلومتر و روند عمومی آن  $20^{\circ}$  N $35^{\circ}$  W) قرار گرفته است. این افق به صورت بین لایه‌ای ۰/۱۵ متر طول و ۱/۵ متر ضخامت در شیل‌های سازند پابده قرار دارد.

افق فسفات بناری (۱۵ متر طول و ۵ متر ضخامت)، با مختصات  $30^{\circ} 41' 30''$  شمالی و  $50^{\circ} 47' 31''$  شرقی در شهرستان دهدشت، استان کهکیلویه و بویراحمد، در دماغه شمال‌غربی و یال شمالی تاقدیس کوه لار (طول تقریبی تاقدیس ۶۰ کیلومتر و عرض متوسط ۷ کیلومتر) و در بخش میانی کمربند زاگرس چین خورده قرار گرفته است. تاقدیس کوه لار، تاقدیس نامتلارنی است که بین دو تاقدیس کوه سیاه در شمال و خامی در جنوب قرار گرفته است. بهطور کلی، دو تاقدیس از نظر موقعیت ساختاری از ویژگی‌های کلی زاگرس چین خورده ساده‌پیروی می‌کنند (شکل ۱). افق‌های فسفات به صورت عدسی، با لیتولوژی غالب شیل، مارن، و سنگ آهک برون زد دارند. دلیل عدسی شکل بودن، چین خورده‌گی و

پلازیک قرار می‌گیرند. بنابراین می‌توان یک تغییر محیط از دریای عمیق به محیط کم عمق را در زمان تشکیل افق فسفریتی کوه سفید در زمان ائوسن در نظر گرفت.

پلازیک است. چنانکه در این شکل دیده می‌شود نمونه‌های KS-4، KS-5، KS-6، KS-7 در گستره‌ی رخساره‌ی ساحلی واقع شده‌اند در حالی که KS-2، KS-3 در گستره‌ی رخساره‌ی

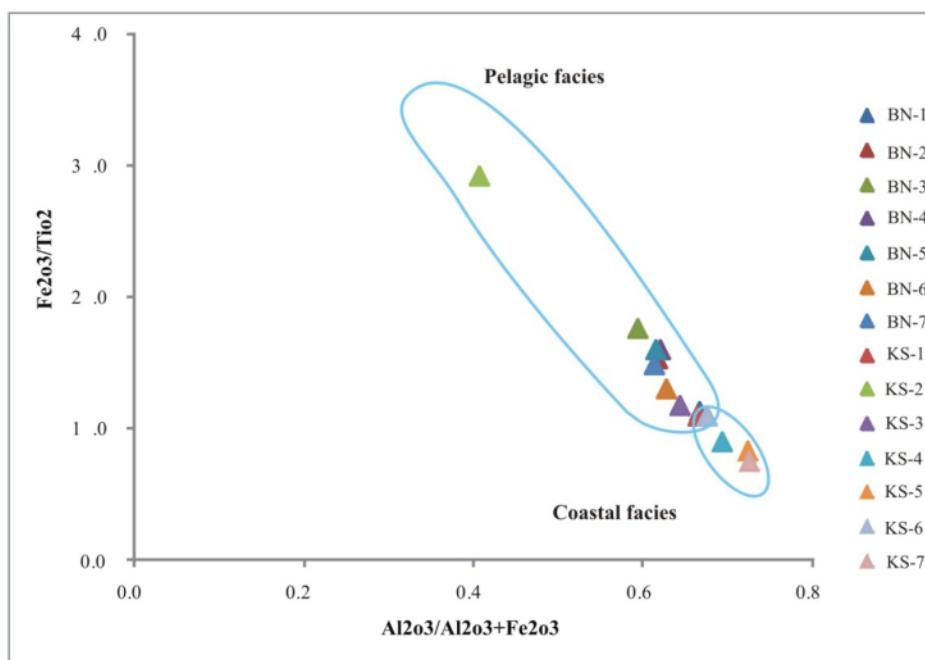


شکل ۱ نقشه‌ی زمین‌شناسی (برگرفته از نقشه‌های یک صد هزار کوه سفید و دهدشت، ترسیم شده به وسیله‌ی شرکت نفت) و موقعیت جغرافیایی مناطق مورد بررسی (مقیاس: ۱:۶۰۰۰۰).



## ادامه جدول ۱

|                                | BN-1   | BN-2  | BN-3   | BN-4  | BN-5 | BN-6  | BN-7  | KS-1  | KS-2   | KS-3  | KS-4  | KS-5  | KS-6  | KS-7 |
|--------------------------------|--------|-------|--------|-------|------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|------|
| La                             | ۱۷,۲   | ۱۳,۹  | ۱۶,۴   | ۷     | ۶,۹  | ۶,۵   | ۶,۴   | ۶,۵   | ۴,۳    | ۶,۲   | ۷,۸   | ۷,۷   | ۶     | ۱۳,۲ |
| Ce                             | ۳,۳    | ۲۴,۷  | ۲۹,۴   | ۱۲,۵  | ۱۲   | ۱۱,۷  | ۱۱,۸  | ۱۲,۱  | ۷۵,۶   | ۱۱,۲  | ۱۵,۲  | ۱۴,۴  | ۱۱,۷  | ۲۸,۵ |
| Pr                             | ۳,۹    | ۳,۱۲  | ۳,۵۹   | ۱,۴۸  | ۱,۴۷ | ۱,۳۸  | ۱,۲۸  | ۱,۳۷  | ۸,۹۵   | ۱,۳۶  | ۱,۷۷  | ۱,۶۹  | ۱,۳۶  | ۳,۳  |
| Nd                             | ۱۴,۹   | ۱۲,۹  | ۱۵,۳   | ۵,۷   | ۶    | ۵,۱   | ۵,۲   | ۵     | ۳۹,۶   | ۵,۵   | ۶,۳   | ۶,۳   | ۵,۴   | ۱۲,۴ |
| Sm                             | ۲,۰۲   | ۲,۹۴  | ۲,۴۲   | ۱,۳۱  | ۱,۲۷ | ۱,۰۸  | ۱,۰۸  | ۱,۱۴  | ۸,۶۳   | ۱,۱۲  | ۱,۳   | ۱,۲۶  | ۰,۹۸  | ۲,۴۱ |
| Eu                             | ۰,۶۶   | ۰,۶۸  | ۰,۸۳   | ۰,۳۳  | ۰,۳۱ | ۰,۲۷  | ۰,۲۶  | ۰,۲۷  | ۲,۱۴   | ۱,۲۷  | ۰,۲۹  | ۰,۲۸  | ۰,۲۲  | ۰,۵۳ |
| Gd                             | ۳,۲    | ۳,۲۶  | ۴,۰۲   | ۱,۵۲  | ۱,۴۴ | ۱,۱۹  | ۰,۱۷  | ۱,۲   | ۱,۰۲۶  | ۱,۱۹  | ۱,۲۹  | ۱,۱۴  | ۱,۰۴  | ۲,۲۱ |
| Tb                             | ۰,۴۷   | ۰,۵۲  | ۰,۶۱   | ۰,۲۲  | ۰,۲۳ | ۰,۱۹  | ۰,۱۹  | ۰,۱۹  | ۱,۶    | ۱,۱۸  | ۰,۲   | ۰,۲   | ۰,۱۶  | ۰,۳۶ |
| Dy                             | ۲,۸۵   | ۲,۹۴  | ۳,۵    | ۱,۳۹  | ۱,۲۶ | ۱,۰۴  | ۱,۰۵  | ۱,۰۷  | ۱,۰۱   | ۱,۰۷  | ۱,۱۹  | ۱,۱   | ۰,۹۴  | ۲,۰۱ |
| Ho                             | ۰,۶    | ۰,۶۴  | ۰,۸۲   | ۰,۳   | ۰,۲۹ | ۰,۲۴  | ۰,۲۵  | ۰,۲۴  | ۲,۲۴   | ۰,۲۴  | ۰,۲۹  | ۰,۲۴  | ۰,۱۹  | ۰,۴۴ |
| Er                             | ۱,۷۲   | ۱,۹۱  | ۲,۳۸   | ۰,۹۵  | ۰,۸۸ | ۰,۷۴  | ۰,۶۹  | ۰,۷۵  | ۲,۲۸   | ۰,۷۳  | ۰,۷۹  | ۰,۷۷  | ۰,۶۱  | ۱,۳۵ |
| Tm                             | ۰,۲۵   | ۰,۲۶  | ۰,۳۳   | ۰,۱۳  | ۰,۱۲ | ۰,۱   | ۰,۱   | ۰,۱   | ۰,۸۸   | ۰,۱۱  | ۰,۱۱  | ۰,۱۱  | ۰,۰۸  | ۰,۲  |
| Yb                             | ۱,۴۶   | ۰,۵۶  | ۱,۸۹   | ۰,۸   | ۰,۸  | ۰,۶۳  | ۰,۶۵  | ۰,۶۳  | ۰,۲۱   | ۰,۷   | ۰,۷۱  | ۰,۷۲  | ۰,۴۹  | ۱,۲۸ |
| Lu                             | ۰,۲۵   | ۰,۲۵  | ۰,۳۲   | ۰,۱۳  | ۰,۱۳ | ۰,۱   | ۰,۱   | ۰,۱۱  | ۰,۸۴   | ۰,۱۱  | ۰,۱۱  | ۰,۱۱  | ۰,۸۰  | ۰,۲۱ |
| Y                              | ۲۲,۴   | ۲۷,۷  | ۳۴,۳   | ۱۳,۱  | ۱۲,۴ | ۹,۹   | ۱۰,۳  | ۱۰,۶  | ۱۱,۰۲  | ۱۰,۶  | ۸,۵   | ۷,۶   | ۶,۸   | ۱۳,۲ |
| $\Sigma \text{REE} + \text{Y}$ | ۱۰,۶۹۲ | ۹۷,۲۸ | ۱۱۷,۱۱ | ۴۶,۸۷ | ۴۵,۵ | ۴۰,۱۶ | ۳۹,۵۲ | ۴۱,۲۷ | ۲۲۵,۵۳ | ۴۰,۵۸ | ۴۵,۷۸ | ۴۳,۶۲ | ۲۶,۰۵ | ۸۲,۸ |



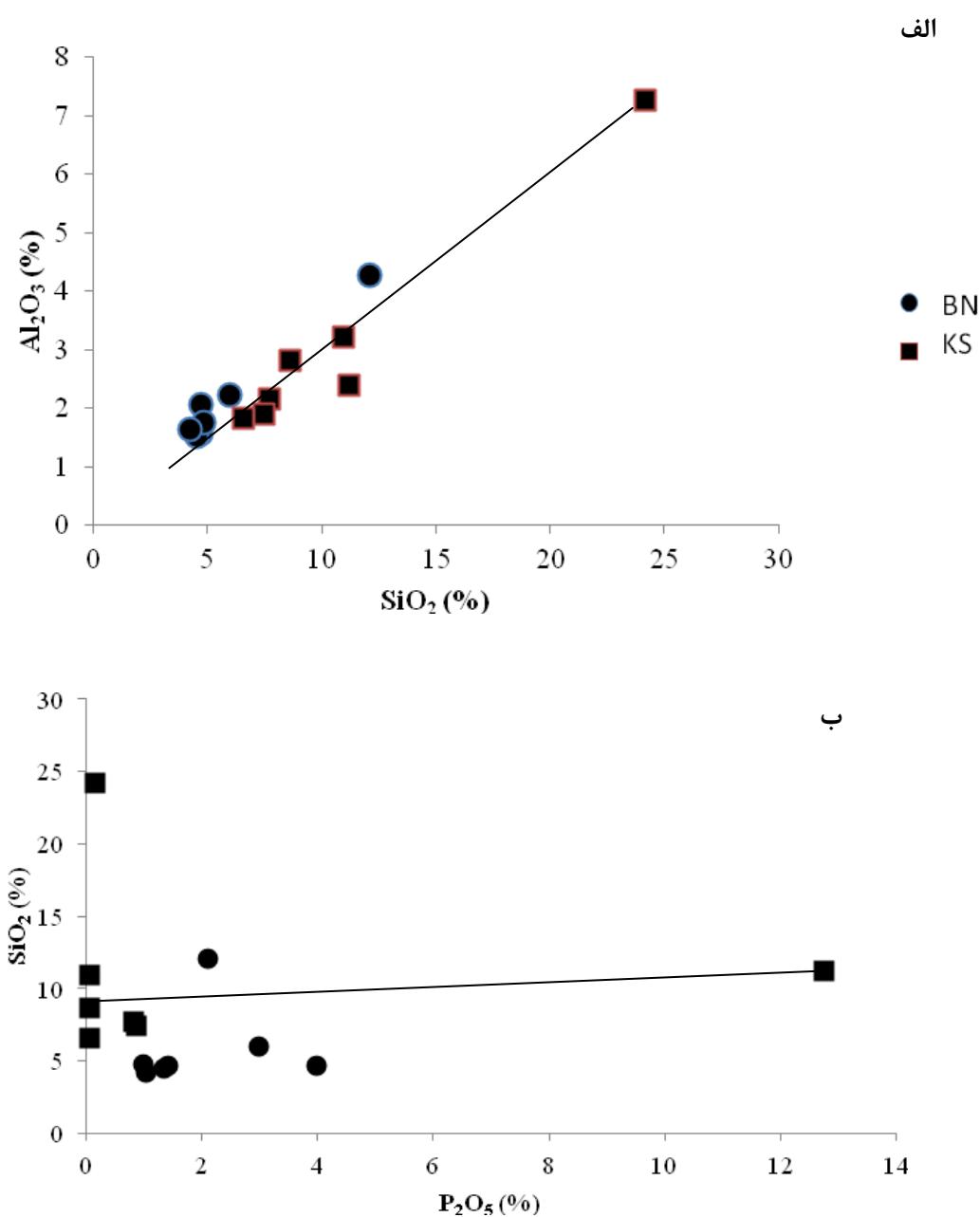
شکل ۲ نمودار  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  نسبت به  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  برای دو افق فسفاتی کوه سفید و بناری در سازند پابده. گستره‌های ترسیم شده بر اساس [۷] انجام شده است.

باشد [۹]. میزان تمرکز  $\text{SiO}_2$  در کوه سفید و بناری (بایانگین ۱۰,۹۴ برای کوه سفید و ۵,۸۶ درصد برای بناری) به

تمرکز  $\text{SiO}_2$  اساساً می‌تواند حاصل حضور کوارتز آواری [۸] و یا حضور کانی‌های رسی مانند کائولینیت همراه با گلاکونیت

در کانی‌های رسی هستند [۱۰]. میزان (Loss on L.O.I) در نمونه‌های بررسی شده بسیار بالاست به طوری که در تمام نمونه‌ها به جز KS-2 (درصد) بیشتر از ۳۰ درصد است. این میزان بالای L.O.I بیشتر به حضور کانی‌های هیدراتی، کربنات‌ها، کانی‌های رسی و حضور هالوژن‌ها (مانند F و Cl)، در نمونه‌های فسفاتی نسبت داده می‌شود [۱۱].

ترتیب بین ۶/۵۶ - ۲۴/۱۷ و ۱۲/۰۷-۴/۲۴ متغیر است (جدول ۱). همبستگی  $\text{SiO}_2$  نسبت به  $\text{P}_2\text{O}_5$  همبستگی منفی ملایمی را بین این دو اکسید نشان می‌دهد، در حالی که نمودار  $\text{SiO}_2$  نسبت به  $\text{Al}_2\text{O}_3$  همبستگی منفی معناداری دارد (شکل ۳). استنباطی که از این شکل‌ها می‌شود این است که  $\text{SiO}_2$  و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  خاستگاه یکسانی دارند و احتمالاً نشان دهنده‌ی تمرکز



شکل ۳ (الف) رابطه‌ی مستقیم تغییرات آلمینیوم و سیلیسیم (ب) همبستگی منفی بین  $\text{SiO}_2$  نسبت به  $\text{P}_2\text{O}_5$

### عناصر نادر خاکی

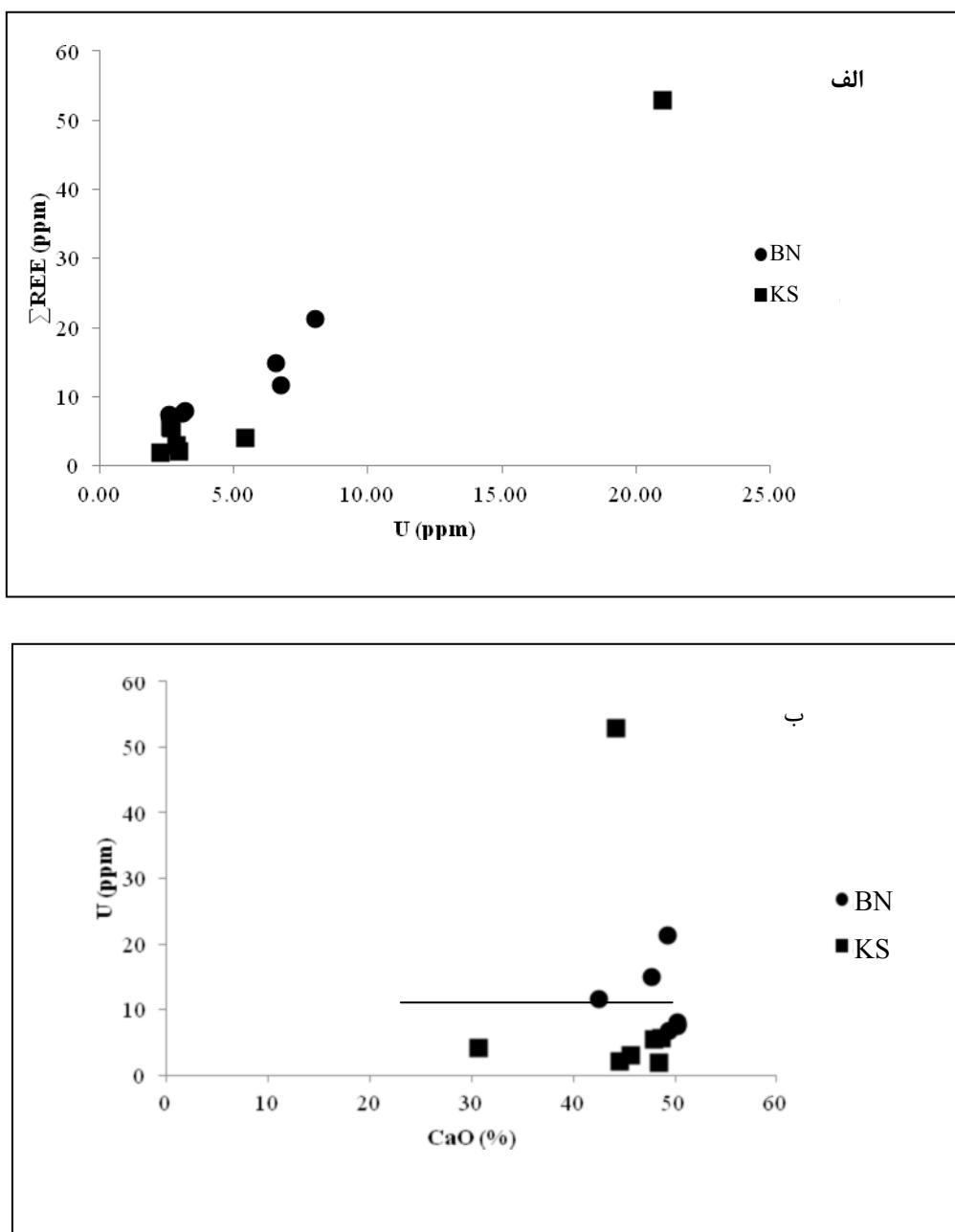
عناصر نادر خاکی معمولاً به صورت غلظت - عدد اتمی تعریف می‌شود که در آن غلظتها نسبت به داده‌های شیل میانگین و به صورت لگاریتم بر پایه  $10$  به کار می‌رود. REE‌ها شامل سری فلزات با عدد اتمی  $57$  تا  $71$  یعنی La تا Lu هستند [۱۶]. همه‌ی عناصر REE دارای ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی مشابهی هستند. دلیل آن این است که همه‌ی آن‌ها دارای یون-های پایدار  $^{+3}$  هستند که اندازه‌های مشابهی دارند، تعداد کمی از عناصر REE دارای حالت اکسایشی غیر از  $^{+3}$  هستند که مهم‌ترین آنها در زمین‌شناسی عبارتند از  $\text{Eu}^{2+}$  و  $\text{Ce}^{3+}$ . این دو کاتیون نسبت به حالت اکسایشی  $^{+3}$  به ترتیب دارای اندازه کوچکتر و بزرگتری هستند. REE‌ها اختلاف‌هایی در رفتار زمین‌شیمیایی خود دارند که دلیل آن کاهش یکنواخت اندازه-یونی با افزایش عدد اتمی است [۸].

### Ce بیهنجاری

آب دریا غنی شدگی تدریجی را از REE سبک به سنگین و بیهنجاری منفی را در Ce نشان می‌دهد. این بی-هنجاری به وسیله  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$  بیان و مقادیر بالاتر از  $1$  بی-هنجاری مثبت و مقادیر کمتر از  $1$  بیهنجاری منفی خوانده می‌شود [۸]. بیهنجاری منفی Ce نشان دهنده‌ی این است که REE‌ها در زمان تشکیل فسفات‌ها از آب دریا تامین شده‌اند. مقدار Ce از برون‌یابی Ce بر اساس غلظت La و Nd به دست می‌آید ( $\text{Ce}/\text{Ce}^* = \text{Ce}_n/\sqrt{[(La)(Nd)]}$ ). که  $n$  در این فرمول نشان دهنده Ce بیهنجار شده با شیل میانگین Ce (NASC) است [۱۷]. بیهنجاری Ce در پاسخ به اکسایش  $\text{CeO}_2$  به  $\text{Ce}^{4+}$  و ته نشینی  $\text{Ce}^{4+}$  از محلول به صورت  $^{+3}$  صورت می‌گیرد [۱۸] و در پی آن شسته و در نتیجه یک بیهنجاری منفی Ce را ایجاد می‌کند. بیهنجاری Ce در کانی-های درجای دریایی بوسیله عمق کنترل می‌شود و در آب-های کم عمق تهی شدگی و در بخش‌های عمیق‌تر غنی شدگی نشان می‌دهد [۱۹]. ولی بنابر نظر [۲۰] در کانی‌های گروه آپاتیت بیهنجاری Ce به طور مستقیم تحت تاثیر شرایط Oxic آب دریا قرار دارد.

### عناصر کمیاب

تحرک عناصر کمیاب به وسیله‌ی تغییرات کانی‌شناختی کنترل می‌شود. به طور کلی این عناصر به سه دسته‌ی ۱) عناصر متحرک (ناسازگار) مانند K, Sr, Rb و Ba, ۲) عناصر نامتحرک (سازگار) مانند Ti, REE, Sc, Y, Th, Zr, P, Nb, Ti, ۳) فلزهای واسطه (مانند Zn, Cu) تقسیم می‌شوند [۸]. کانسارهای فسفات محتوى مقدارهای متفاوتی از عناصر نادر مانند, Pb, Cr, V, As, U, Se, Cd, Hg, Sr, Cu, Zn, Mo, Ni و عناصر نادر خاکی هستند. حضور چنین عناصری در فسفیت‌ها را می‌توان به ساختار آپاتیت، ماده‌ی آلی و یا به هر دو نسبت داد [۱۲]. اورانیوم در سطح زمین رفتار زمین-شیمیایی متفاوتی دارد، در حالی که در سنگ‌های فسفاتی همبستگی مثبتی بین U و تمرکز فسفات دیده می‌شود. غنی شدگی REE و U در فسفات‌ها یا در نتیجه‌ی جانشینی یکریخت به جای یون  $\text{Ca}^{+2}$  در شبکه‌ی کانی فسفاتی صورت می‌گیرد، و یا به صورت جذب شده در سطح کانی‌ها وجود دارد ولی فاکتورهای دیگری در غنی شدگی آن می‌توانند اثر گذار باشند [۱۳]. برای اینکه مشخص شود غنی شدگی اورانیوم با فسفات‌ها ارتباط دارد، باید میزان ماده‌ی آلی در نمونه‌ها نیز مشخص شود، زیرا ماده‌ی آلی نیز از موادی است که باعث تمرکز اورانیوم می‌شود ولی [۱۳] با بررسی ارتباط بین اورانیوم و کربن آلی فسفیریت‌های Napo در کشور اکوادور نشان دادند همبستگی ضعیفی بین این دو وجود دارد و به عقیده‌ی آن‌ها تمرکز اورانیوم در فسفات و لایه‌ی شیلی با آپاتیت وابسته است. تمرکز U در نمونه‌های مورد بررسی بیشتر از ppm (NASC) (۲۶ ppm) است، ولی از میانگین فسفیریت‌های جهان (۱۲۰ ppm) پایین‌تر است [۱۱-۱۴]. همبستگی مثبتی بین U و  $\sum\text{REE}$  و  $\text{Pb}_2\text{O}_5$  بیانگر این است که اورانیوم و REE‌ها خاستگاه، مشترکی در فسفیریت‌ها دارند، در مقابل بین اورانیوم و CaO ارتباطی وجود ندارد (شکل ۴). تمرکز ماده‌ی آلی و اورانیوم معمولاً در محیط‌های دریایی به محتوای بالای تولیدهای زیستی و نوسان-های کربن آلی وابسته‌اند [۱۵].



شکل ۴ الف- ارتباط مستقیم بین تغییرات U و  $\sum\text{REE}$ ها خاستگاه مشترکی در فسفوفیت‌ها دارند  
ب- رابطهٔ معکوس بین U و CaO متعکس کنندهٔ عدم ارتباط بین آن‌ها است

مدرن بهنجار شده با شیل قابل تشخیص‌اند، عبارتند از بیهنجاری منفی Ce و دیگری تهی شدگی نسبی HREE، که این الگو در فسفات‌های رسوبی بناری نیز مشاهده می‌شود [۱۹]. در این شکل مشاهده می‌شود که دو الگوی توزیع REE متفاوت، ولی با روند تقریباً یکسان وجود دارند. از این الگوها می‌توان گفت که شرایطی که در زمان تشکیل فسفوفیت‌ها حاکم

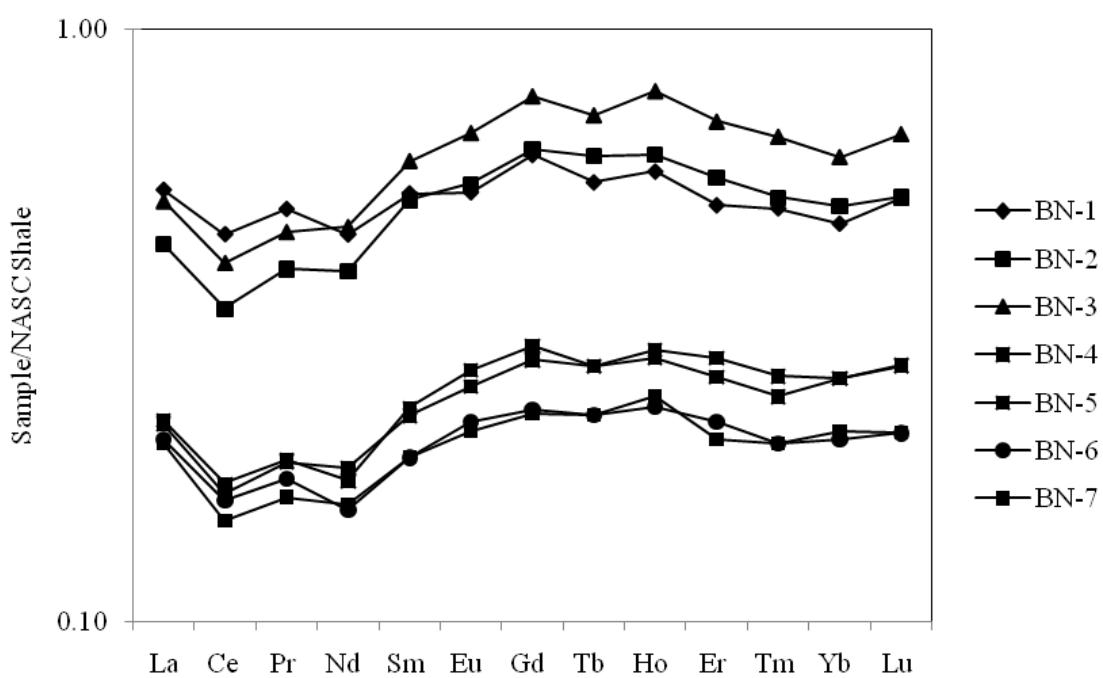
الگوی REE کانسار فسفات بناری در شکل (۵) الگوی پراکنش ۷ نمونه برداشت شده از افق فسفات بناری، بهنجار شده با NASC مشخص شده‌اند. به طور کلی غنی شدگی  $\sum\text{REE}$  بسیار پایین است و الگوهای REE بهنجار شده به NASC، در گستره‌ی بین  $<0.001$  تا  $>1$  قرار می‌گیرند. دو ویژگی اصلی که به وسیلهٔ الگوهای REE دریایی

نسبت به HREE و یک بیهنجاری منفی Ce در نمونه‌ی KS-2 وجود دارد. این بیهنجاری منفی نشان دهنده‌ی همان شرایطی است که در زمان تشکیل فسفریت‌ها بر گستره‌ی آب دریای آن زمان نیز وجود داشته است.

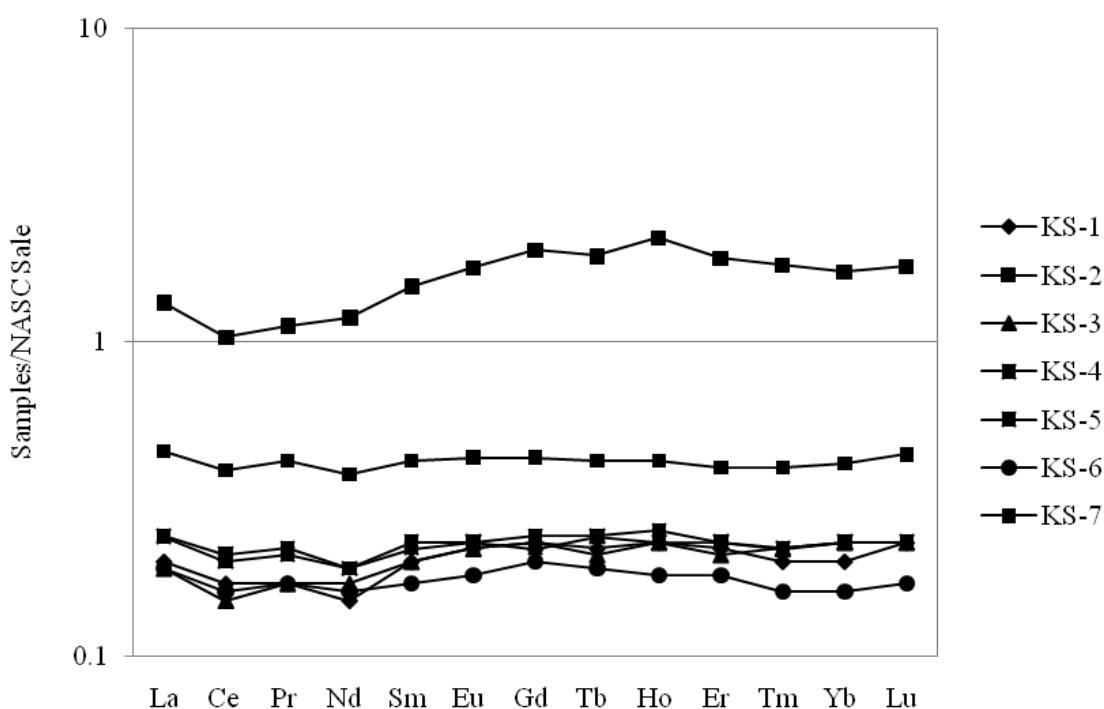
تفات‌بین دو کانسار در میزان تمرکز عناصر نادر خاکی در نمونه‌ی KS-2 و الگوی REE مسطح نمونه‌های KS-1, KS-4, KS-5, KS-6 و KS-7 است، اما تهی شدگی LREE نسبت به HREE و غنی شدگی MREE هر چند به طور جزئ در تمام نمونه‌ها وجود دارد ولی الگوی مسطح موجود در نمونه‌های کانسار فسفات کوه سفید خود دلیلی بر خاستگاه دریایی رسوب‌هاست. تهی شدگی HREE می‌تواند نشانگر<sup>(۱)</sup> تاثیر تغییر و تبدیل در طی دیاژنز،<sup>(۲)</sup> تاثیر فرآیند هوازدگی باشد، و<sup>(۳)</sup> یا اینکه آب دریای اولیه، الگوی REE مختلفی را در تاریخ زمین‌شناسی، طی فرایند شکل‌گیری لایه‌های فسفات داشته است<sup>[۱]</sup>. چنانکه در شکل (۶) مشاهده می‌شود تهی شدگی HREE در KS-2 نسبت به بقیه‌ی نمونه‌ها زیادتر است. این تهی شدگی نمی‌تواند ناشی از هوازدگی سطحی باشد.

بوده همان شرایطی است که بر گستره‌ی آب دریای آن زمان نیز وجود داشته است. بیهنجاری منفی Ce نشان می‌دهد که این بیهنجاری منفی نشانگر الگوی مشابه با آب دریا در زمان شکل‌گیری فسفات‌هاست که به صورت یک تهی شدگی بسیار اندک LREE نسبت به HREE و یک غنی شدگی از MREE‌ها به LREE نسبت به LREE و HREE دیده می‌شود. از LREE‌ها به MREE‌ها یک شب مثبت قابل مشاهده است که در نمونه BN-3 بیشتر است و دو عنصر Ho و Gd غنای بالای نسبت به نمونه‌های دیگر دارند. پدیده‌ی قابل توجه دیگر در این شکل برآمدگی MREE‌ها، ناشی از انحلال کانی‌های آهن‌دار حمل کننده‌ی آن‌هاست که در شرایط کاملاً احیایی (شرایط احیایی بیشتر) و متعاقب آن ورود REE به درون خلل و فرج‌های کانی‌های فسفاتی در آن به صورت خود زا شکل گرفته‌اند<sup>[۲۱]</sup>.

**الگوی REE کانسار فسفات کوه سفید**  
الگوی REE نمونه‌های کوه سفید در شکل (۶) رسم شده است، در این الگو مشاهده می‌شود که یک تهی شدگی در



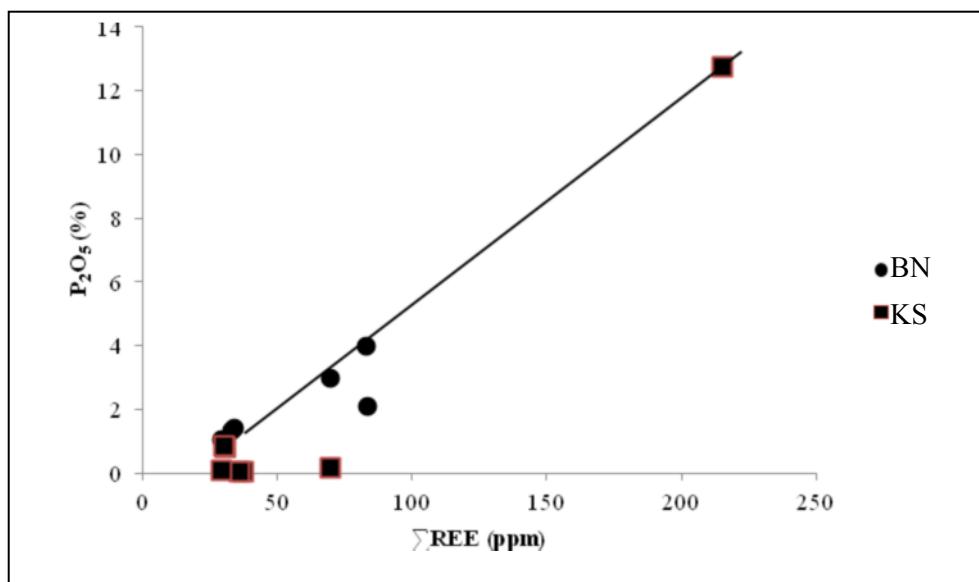
شکل ۵ الگوی تغییرات REE بهنجار شده نسبت به NASC<sup>[۱۷]</sup> برای کانسار فسفات بناری، یک غنی شدگی در MREE نشان می‌دهد، LREE نسبت به HREE بهطور جزئی تهی شدگی دارد و Ce نیز یک بیهنجاری منفی نشان می‌دهد. این بیهنجاری منفی نشان دهنده‌ی شرایط آب دریای اولیه در زمان شکل‌گیری فسفات‌های مورد بررسی است.



شکل ۶ الگوی تغییرات REE بهنجار شده نسبت به NASC [۱۷] کانسار فسفات کوه سفید.

ترکیب شدن آن با کانی‌های رسی و تخریب کانی‌های محتوای REE، ممکن است باعث تمرکز بیشتر این عناصر شود [۲۲]. با توجه به مطالب پاد شده می‌توان گفت تهنشینی REE و  $\text{PO}_4^{3-}$  محدود به شرایط بدون اکسیژن است. [۱۶] معتقد است که طی رسویگذاری آپاتیت از آب دریا، بخشی از کلسیم به وسیله REE‌های سه ظرفیتی جایگزین می‌شود. در این حالت جانشینی به دو فاکتور زمین‌شیمیایی (مانند توانایی جانشینی عناصر در محیطی که آپاتیت تشکیل می‌شود) و شیمی بلور (مانند ظرفیت ساختار آپاتیت برای پذیرش یون‌های خارجی) بستگی دارد [۱۲]. تبدیل سیلیس زیست نهاد به کوارتز نیز ممکن است اندکی ترکیب REE را تغییر دهد [۲۳]. بررسی شیل‌های دارای ماده‌ی آلی و گرهک‌های فسفاتی در Kansas و Oklahoma پیشنهاد می‌کند قارچ و باکتری‌های موجود در فسفریت، به طور انتخابی باعث غنی شدگی MREE شده است [۲۴] همچنین ماده‌ی آلی موجود در شیل میزبان و لایه اکسی - هیدروکسیدی که در اطراف دانه‌ها و گرهک‌های فسفاتی وجود دارد در غنی شدگی MREE می‌توانند نقش داشته باشند [۱۸]. به طور کلی غنی شدگی در MREE را می‌توان به عنوان عدم تاثیر دیاژنز بر فسفریت‌ها در نظر گرفت [۱۹].

نقش شرایط دریایی و کانی‌ای در پراکندگی REE خاستگاه دریایی که در تشکیل کانی‌های محتوی REE نقش دارد، با سه زون مشخص می‌شود، که عبارت اند از: ۱) زون نیمه اکسیژن ۲) زون کاهش سولفات ۳) زون متانوژن باکتریایی [۲۲]. REE در فسفات‌ها به صورت درجا، در رسبوب-ها و احتمالاً در منطقه‌ی کاهش سولفات و متانوژن باکتریایی رسبوب می‌کند. بیشتر عناصر REE و Y در فلوئورآپاتیت، که کانی اصلی فسفاتی در دو کانسار فسفات مورد بررسی است، تمرکز یافته‌اند [۱۴]. از طرف دیگر به دلیل اینکه بین  $\text{P}_2\text{O}_5$  و REE همبستگی مثبت وجود دارد (شکل ۷) می‌توان به این نتیجه رسید که کانی فلوئورآپاتیت، حمل کننده‌ی اصلی REE‌هاست [۲۱]. به عبارت دیگر ساختار باز منشوری و ششگوشی فلوئورآپاتیت و مشابه بودن شعاع یونی REE‌ها با Ca، باعث جایگزینی یکریختی آن‌ها و در نتیجه غنی‌شدگی بالای این عناصر می‌شود [۱]. با توجه به حضور فراوان اکسید آهن در نمونه‌های دارای کانی‌های فسفاتی، می‌توان نتیجه گرفت که غنی شدگی در REE‌ها در کانسار فسفات بناری و نمونه‌ی KS-2 به دلیل حضور کانی‌های آهن‌دار است. افزایش سریع در میزان فسفات آب نفوذی در پی تخریب ماده‌ی آلی و



شکل ۷ همبستگی مثبت بین  $\text{P}_2\text{O}_5$  و REE نشان دهنده مشابه بودن شرایط حمل در محیط رسوبی است.

بیهنجاری منفی Ce و غنی‌شدگی MREE مبین تامین REE از آب دریا است.

#### مراجع

- [1] Chunhua Shi., Ruizhong Hu, "REE geochemistry of Early Cambrian phosphorites from Gezhongwu Formation at Zhijin", Guizhou Province, China, Chinese Journal of Geochemistry, 24 (2005) 2.
- [2] Jarvis I., Burnett W.C., Nathan Y., Almbaydin F.S.M., Attia A.K.M., Castro L.N., Flicoteaux R., Hilmy M.E., Husain V., Qutawnah A.A., Zanin Y.N., "Phosphorite geochemistry: state of the art and environmental concerns.", Eclogae Geologicae Helvetiae, 87 (1994) 643–700.
- [3] Shao-Yong Jiang, Zhao Hai-Xiang, Chen Yong-Quan, Yang Tao, Yang Jing-Hong, Ling Hong-Fei, "Trace and rare earth element geochemistry of phosphate nodules from the lower Cambrian black shale sequence in Mufu Mountain of Nanjing", Jiangsu province, Chin. Chemical Geology, (2007) 584-604.
- [4] هلالات، بلورچی، "زمین‌شناسی ایران، فسفات ۱۹"، انتشارات سازمان زمین‌شناسی، (۱۳۷۲) ۳۶۲ صفحه.
- [5] صابری ع، "بارزسازی و پتانسیل یابی کانسارهای فسفات در محدوده‌ی استان فارس تا خوزستان با استفاده از سنجش از

#### برداشت

۱- اکسید اصلی در نمونه‌های مورد بررسی CaO است. میزان  $\text{P}_2\text{O}_5$  در دو افق محدود بوده و میانگین آن کمتر از ۲٪ درصد است که از نظر اقتصادی مقرر به صرفه نیست. رسم نمودار  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$  نسبت به  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  یک تغییر در شرایط محیط تشکیل از پلاژیک به ساحل را نشان می‌دهد.

۲- بیشترین میزان عناصر کمیاب در افق فسفات کوه سفید وجود دارد، حضور این عناصر به ساختار کانی آپاتیت نسبت داده می‌شود.

۳- غنی‌شدگی  $\Sigma\text{REE}$  در دو کانسار بسیار پایین است و الگوهای REE بهنجار شده به NASC در افق‌های فسفات‌دار بیهنجاری منفی Ce و غنی‌شدگی MREE را نشان می‌دهند.

۴- بیهنجاری منفی Ce الگوی مشابه آب دریا و غنی‌شدگی MREE شرایط احیایی یا شرایط بدون اکسیژن را در زمان شکل گیری افق‌های فسفات نشان می‌دهند. در میزان MREE بهنجار شده افق‌های فسفاتی در حال تشکیل، وارد می‌شوند و به وسیله همبافت‌های آهن‌دار از بستر دریا جمع شده و پس از انحلال آن‌ها در شرایط کامل‌اً احیایی، MREE به داخل خلل و فرجی که کانی‌های فسفاتی در حال تشکیل، وارد می‌شوند و به این دلیل MREE افزایش می‌یابد.

- related variations in geochemistry of Phosphorite", from the Negev, Chemical Geology, 189 (2002) 213-230.*
- [16] Dubinin A. V., "Geochemistry of Rare Earth Elements in the Ocean, Lithology and Mineral Resources", 39 (2004) 289-307.
- [17] Gromet L.P., Dymek R.F., Haskin L.A., Korotev R.L., "the "North American shale composite": its compilation, major and trace element characteristics. Geochimica ET Cosmochimica Acta, 48 (1984) 2469–2482.
- [18] Chen Duo Fu, Dong Wei Quan, Liang Qi, "Chen Guang Qian, Xian Pei Chen, Possible REE constrains on the depositional and diagenetic environment of Doushantuo Formation phosphorites containing the earliest metazoan fauna, Chemical Geology", 201 (2003) 103-118.
- [19] Shields G., Stille P., "Diagenetic constrains on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: an isotopic and REE study of Cambrian phosphorites.", Chem. Geol, 175 (2001) 29-48.
- [20] Mcarthur J.M., Walsh J.N., "Rare- Earth Geochemistry of phosphorites", Chem. Geol, 47 (1984) 340-390.
- [21] Wigley, "Rochelle and Compton S. John, Oligocene to Holocene glauconite-phosphorite grains from the Head of the Cape Canyon on the western margin of South Africa.", Deep-SEA RESEARCH PART II, 54 (2007) 1375-1395.
- [22] Rasmussen Birger, "early – diagenetic REE-phosphate minerals in marine sandstones: a major sink for oceanic phosphorus.", American Journal of Science, 296 (1996) 601-632.
- [23] Piper D.Z., Perkins R.B., Rowe H.D., "Rare-earth elements in the Permian Phosphoria Formation: Paleo proxies of ocean geochemistry", Deep-Sea Research 54(2007) 1396-1413.
- [24] Kidder D.L., Eddy-Dilek C.A., "Rare earth element variation in phosphate nodules from midcontinent Pennsylvanian cyclothsems", Sedimentary Research 64 (1994) 584-592.
- دور و GIS، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه شهید چمران اهواز، (۱۳۸۸) ۱۶۴ صفحه.
- [۶] دمیری ک، "زمین شناسی، زمین شیمی و زایش رخدادهای فسفات سازند پابده در جنوب غرب ایران"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه شهید چمران اهواز، (۱۳۸۹) ۱۴۶ صفحه.
- [7] Fazio A.M., Scasso R.A., Castro L.N., Carey S., "Geochemistry of rare earth elements in early-diagenetic Miocene phosphatic concretions of Patagonia, Argentina: Phosphogenetic implications", deep-Sea Research II, 54 (2007) 1414-1432.
- [۸] کریمزاده ثمرین ع، "کاربرد داده های ژئوشیمیایی، تالیف: هاگ، روینسون، انتشارات دانشگاه تبریز، (۱۳۸۱) ۴۵۰ صفحه.
- [۹] ملک قاسمی ف، سیمونز ت، اسلامسکی م، "زمین شناسی فسفات های رسویی"، انتشارات فروغ آزادی، چاپ اول (۱۳۸۲) ۳۵۳ صفحه.
- [10] Knight I., "Robin, Phosphates and phosphogenesis in the Gault Clay (Albin) of the Angola-Paris Basin", Cretaceous Researc, 20 (1999) 507-521.
- [11] Stamatakis G., "Michael, Phosphate deposits of Neogene age in Greece. Mineralogy, Geochemistry and genetic implications.", Chemie der Erde, 64 (2004) 329-357.
- [12] Wael Saied A. M., "Geology of the early paleogene phosphorite deposits of northwestern Saudi Arabia King Fahd university of Petroleum & Minerals", Dhahran, Saudi Arabia (1996) 399.
- [13] Brookfield M. E., Hemmings D. P., Van Straaten P., "Pale environments and origin of the sedimentary phosphates of the Napo formation", 28 (2009) 180-192.
- [14] Altschuler Z. S., "the geochemistry of trace elements in marine phosphorites, Society of economic paleontogists and Mineralogists publication", 29 (1980) 19-30.
- [15] Soudry David, "Ehrlich Sarah, Olga Yoffe and Nathan Yaacov, Uranium Oxidation state and