

کانی‌شناسی و زمین‌شیمی عناصر نادر خاکی افق فسفاتی دلیر (جنوب غرب چالوس، استان مازندران)

مرتضی چشمه‌سری^۱، علی عابدینی^{۱*}، اکرم علیزاده^۱، سید محمد موسوی^۲

^۱ گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه ارومیه، ارومیه، کد پستی ۵۷۱۵۳

^۲ امور منابع آب شهرستان نور، استان مازندران

دریافت مقاله: ۱۳۹۰/۱۲/۲۱، پذیرش: ۱۳۹۱/۱/۳۰

چکیده

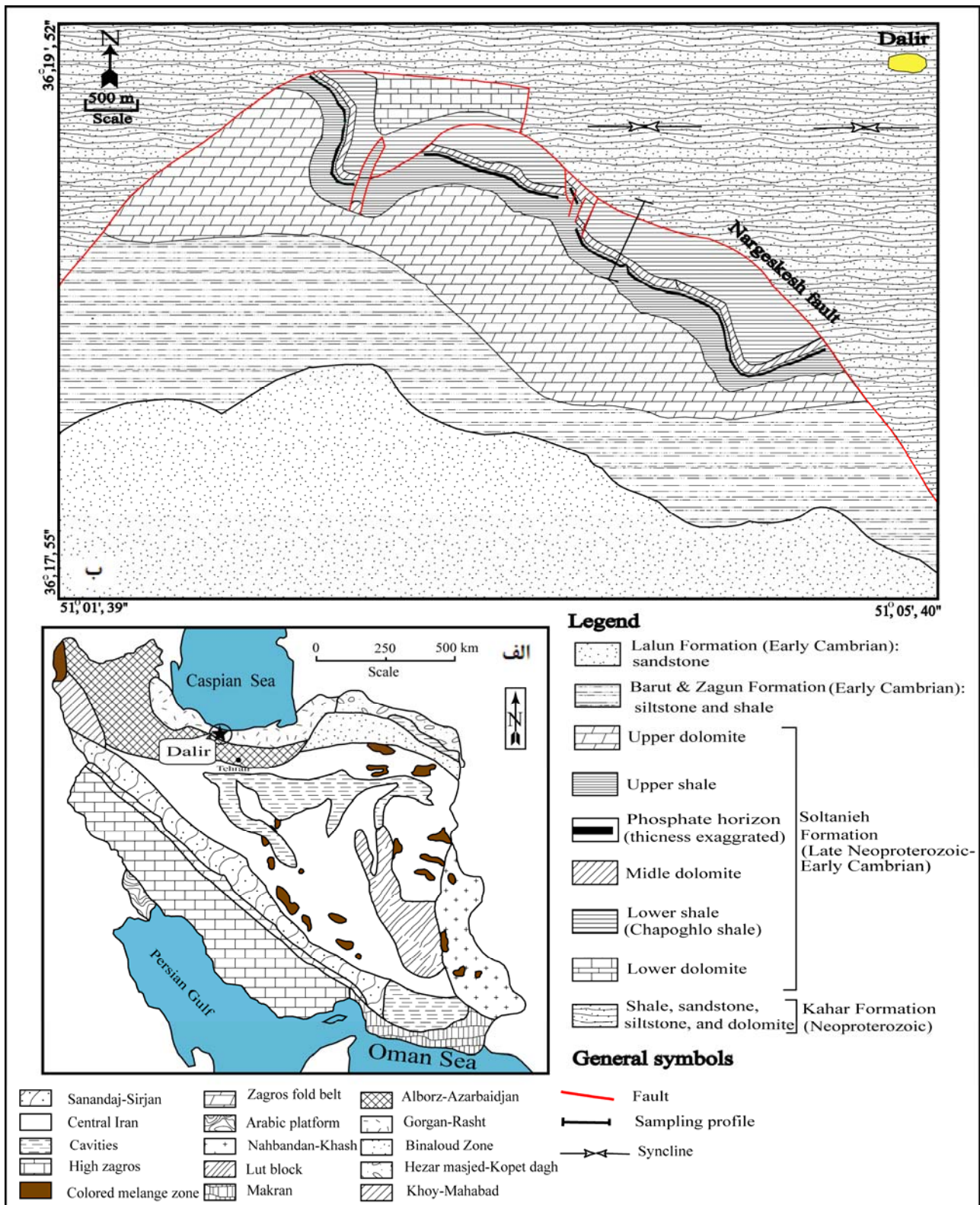
افق فسفاتی دلیر در فاصله ۵۷ کیلومتری جنوب غرب چالوس، استان مازندران واقع می‌باشد. این افق به صورت چینه‌سان در شیل بالایی سازند سلطانیه (نئوپروتروزوئیک بالایی- کامبرین زیرین) گسترش یافته است. بر اساس یافته‌های کانی‌شناسی، کانیهای اصلی افق فسفاتی کلسیت، فلئور آپاتیت، دولومیت، کوارتز، پیریت، مسکویت و ایلیت هستند. شواهد میکروسکوپی نظیر وجود فابریک شبیه به فابریک گروموس دلالت بر نقش ارزنده فرآیندهای دیاژنتیک و فشارهای دینامیکی در تکامل این افق دارد. الگوی توزیع REEs به هنجار شده به PAAS تفریق ضعیف از LREEEs و HREEEs و بی‌هنجاری منفی Ce در طی فسفات‌زایی را روشن می‌سازند. تلفیق نتایج به دست آمده از مطالعات کانی‌شناسی و زمین‌شیمیایی پیشنهاد می‌کنند که رفتار و توزیع REEs تحت تأثیر عواملی نظیر دیاژنز، جذب ترجیحی، حضور و تخریب مواد آلی، پتانسیل اکسیداسیون- احیا و عملکرد آبهای منفذی قرار گرفته است. ملاحظات زمین‌شیمیایی بیشتر نشان می‌دهند که کانیهای فلئور آپاتیت، زینوتایم، مسکویت، اکسیدهای منگنز و ایلیت میزبانان احتمالی REEs می‌باشند.

واژه‌های کلیدی: افق فسفاتی، سازند سلطانیه، عناصر نادرخاکی، زمین‌شیمی، دلیر.

مقدمه

نهشته فسفاتی را در منطقه دلیر گزارش کرده‌اند. صالحی سیاوشانی و همکاران [۳]، نمدالیان و همکاران [۴] و صمدی [۵] به ترتیب مبادرت به بررسی اکتشافی مقدماتی و نیمه تفصیلی ذخیره فسفاتی و زمین‌شناسی منطقه دلیر ورزیده‌اند. افزون بر مطالعات یاد شده، بررسیهای ایزوتوپ کربن و اکسیژن بر روی افق فسفاتی این منطقه و سنگهای درون‌گیر آنها مورد توجه پژوهشگران علوم زمین [۶ و ۷] قرار گرفته است. در سالهای اخیر کارهای تحقیقاتی گسترده‌ای بر روی سیماهای کانی‌شناسی و رفتار و توزیع عناصر نادر خاکی در این تیپ ذخایر معدنی در نقاط مختلف دنیا صورت گرفته است [۸، ۹، ۱۰، ۱۱، ۱۲ و ۱۳]. علی‌رغم این مطالعات جامع در سطح بین‌الملل، تاکنون مطالعه‌ای از این حیث بر روی افق فسفاتی دلیر انجام نشده است.

منطقه دلیر، به مختصات جغرافیایی "۳۹° ۱' ۵۱" تا "۴۰° ۵' ۵۱" طول شرقی و "۱۷° ۵۵" تا "۱۹° ۳۶" عرض شمالی، در فاصله ۵۷ کیلومتری جنوب غرب شهرستان چالوس، استان مازندران واقع گردیده است. این منطقه بر اساس تقسیمات زون‌های زمین‌ساختی ایران [۱] بخشی از زون ساختاری گرگان- رشت است (شکل ۱ الف). وجود افقی از کانی‌سازی فسفات در درون عضو شیل بالایی سازند سلطانیه (نئوپروتروزوئیک بالایی- کامبرین زیرین) از مهمترین سیماهای زمین‌شناسی اقتصادی منطقه دلیر محسوب می‌شود (شکل ۱ ب). همین امر سبب گردیده است که ویژگیهای زمین‌شناسی این منطقه از دیرباز مورد توجه پژوهشگران داخلی و خارجی قرار بگیرد. افتخارنژاد و همکاران [۲] اولین پژوهشگرانی بوده‌اند که در طی پتانسیل یابی ذخایر فسفاتی در شمال و شمال غرب ایران، وجود افقی از



شکل ۱. الف) موقعیت منطقه دلیر در نقشه زون‌های ساختاری ایران [۱]. ب) نقشه زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه (برگرفته از [۴] با اندکی تغییرات) که در آن موقعیت افق فسفاتی نشان داده شده است.

بحث و بررسی**زمین‌شناسی**

بارزترین واحدهای سنگی منطقه دلیر به ترتیب از قدیم به جدید شامل سازندهای شیلی، ماسه‌سنگی، سیلتستونی و دولومیتی کهر (نئوپروتروزوئیک) شکل (۲ الف)، شیلی و دولومیتی سلطانیه (نئوپروتروزوئیک - کامبرین زیرین)، سیلتستونی و شیلی باروت و زاگون (کامبرین زیرین) و ماسه‌سنگی لالون (کامبرین زیرین) می‌باشند (شکل ۱ ب و ۲ ب). بر اساس بررسیهای صحرایی، در یک مقطع چینه‌شناسی از این منطقه، سازند سلطانیه به ترتیب از پایین به بالا شامل پنج عضو (۱) دولومیت خاکستری تیره زیرین (به ضخامت ۳۰ متر)، (۲) شیل سیلنتی میکادار خاکستری سبز زیرین (به ضخامت ۱۳۵ متر)، (۳) دولومیت میانی با لیتولوژی غالب دولومیت و به مقدار کمتر با بین لایه‌هایی از سنگ آهک و شیل (به ضخامت ۱۱۵ متر)، (۴) شیل سیلنتی میکادار خاکستری سیاه بالایی (به ضخامت ۱۲۰ متر) و (۵) دولومیت بلورین خاکستری بالایی (به ضخامت ۲۸۰ متر) است (شکل ۳). این سازند به صورت صخره‌ساز بخشی از ارتفاعات منطقه را تشکیل می‌دهد. افق فسفاتی در این منطقه شامل ۴ لایه منفصل و چینه‌سان می‌شود که با گسترش طولی بالغ بر ۵/۵ کیلومتر، روند کلی شمال‌غربی - جنوب‌شرقی و ضخامت متغیر از ۳ تا ۴ متر و با یک مرز تقریباً مشخص شکل (۲ پ و ت) در بخش پایینی عضو شیل بالایی سازند سلطانیه توسعه یافته است. از ویژگیهای ریخت‌شناسی این افق فسفاتی می‌توان به رنگ سیاه نمونه‌ها، حضور اشکال لایه‌بندی کاذب ناشی از عملکرد فرآیندهای دیاژنتیک و سختی و چگالی بالای نمونه‌های فسفاتی نسبت به سنگهای درون‌گیر و تغییر در امتداد افق فسفاتی در برخی از بخشها توسط عملکرد گسلهای امتدادی اشاره کرد.

کانی‌شناسی و سنگ‌نگاری

نتایج حاصل از مطالعات میکروسکوپی و آنالیزهای پراش پرتو X (XRD) دلالت بر کانی‌شناسی نسبتاً ساده افق فسفاتی دلیر دارد. عمده کانیهای تشکیل‌دهنده این افق شامل کلسیت، فلورآپاتیت و دولومیت می‌باشند که در مقادیر کمتر توسط کوارتز، پیریت، ایلیت و مسکویت همراهی می‌شوند (شکل ۴).

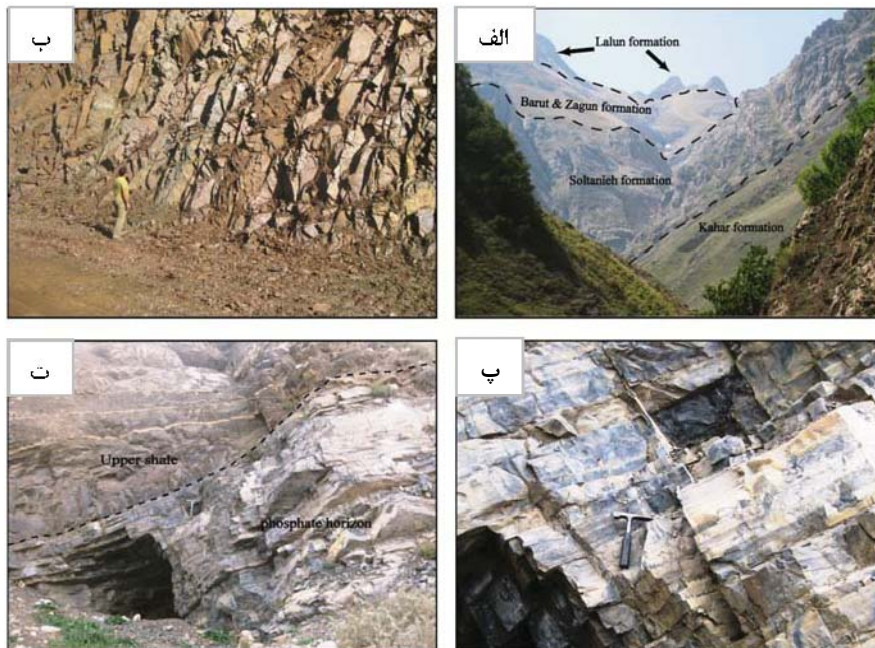
در این پژوهش با تکیه بر نتایج حاصل از مطالعات صحرایی، کانی‌شناسی و زمین‌شیمیایی به بررسی عوامل دخیل در تشکیل و توسعه این افق و عوامل کنترل‌کننده رفتار و توزیع عناصر نادر خاکی در طی فسفات‌زایی پرداخته شده است.

روش تحقیق

این تحقیق در دو بخش صحرایی و آزمایشگاهی انجام گردیده است. در بخش صحرایی، پیمایشهایی به منظور شناخت واحدهای سنگ‌شناختی منطقه، هندسه ماده معدنی و ارتباط آن با سنگهای درون‌گیر و مشخصات ماکروسکوپی نمونه‌های فسفاتی صورت گرفت. با توجه به نتایج به دست آمده از مشاهدات صحرایی، تعداد ۵۰ نمونه فسفاتی به همراه سنگهای درون‌گیرشان در امتداد افق فسفاتی برداشت گردیدند. همچنین نیم‌رخ به ضخامت ۳ متر عمود بر امتداد افق فسفاتی انتخاب و تعداد ۱۰ نمونه از آن با فاصله تقریبی ۳۰ سانتی‌متر نمونه‌برداری شد. برای اطمینان از وجود فسفات در نمونه‌ها در حین نمونه‌گیری آنها با استفاده از محلول مولبیدی وانات آمونیوم آزمایش گردیدند. مطالعات بخش آزمایشگاهی در سه مرحله مختلف و متوالی انجام گردیده است. در مرحله اول، تعداد ۱۷ مقطع نازک - سیقلی از نمونه‌های فسفاتی تهیه و با استفاده از میکروسکپ مورد مطالعه قرار گرفتند. در مرحله دوم، به منظور تعیین فازهای کانیایی نامشخص مبادرت به انجام آنالیزهای پراش پرتو X (XRD) به تعداد ۵ نمونه گردید. در مرحله سوم، جهت بررسیهای زمین‌شیمیایی تعداد ۱۰ نمونه فسفاتی از پروفیل نمونه‌گیری شده به روشهای طیف سنجی جرمی پلاسمای انتشار اتمی (ICP-ES) و طیف سنج جرمی پلاسمای جهت شده القایی (ICP-MS) (با کد آنالیزی 4A4B) به ترتیب برای تعیین مقادیر عناصر اصلی، فرعی، عناصر جزئی و نادر خاکی توسط آزمایشگاههای شرکت ACME کشور کانادا آنالیز گردیدند. برای تعیین مقادیر عناصر نادر خاکی حدود ۰/۲ گرم از هر نمونه با متابورات تترابورات لیتیم ترکیب و در اسید نیتریک حل گردیدند. مقادیر LOI نمونه‌های یاد شده توسط اندازه‌گیری وزن نمونه -ها قبل و بعد حرارت دادن (۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت) توسط شرکت مذکور تعیین شدند. نتایج آنالیزهای شیمیایی انجام شده به همراه محدوده آشکارسازی عناصر در جدول (۱) آمده است.

جدول ۱. نتایج آنالیز شیمیایی ICP-ES و ICP-MS در نمونه‌های فسفاتی مورد مطالعه همراه با مقادیر LOI، نسبت‌های عنصری و محدوده آشکارسازی عناصر.

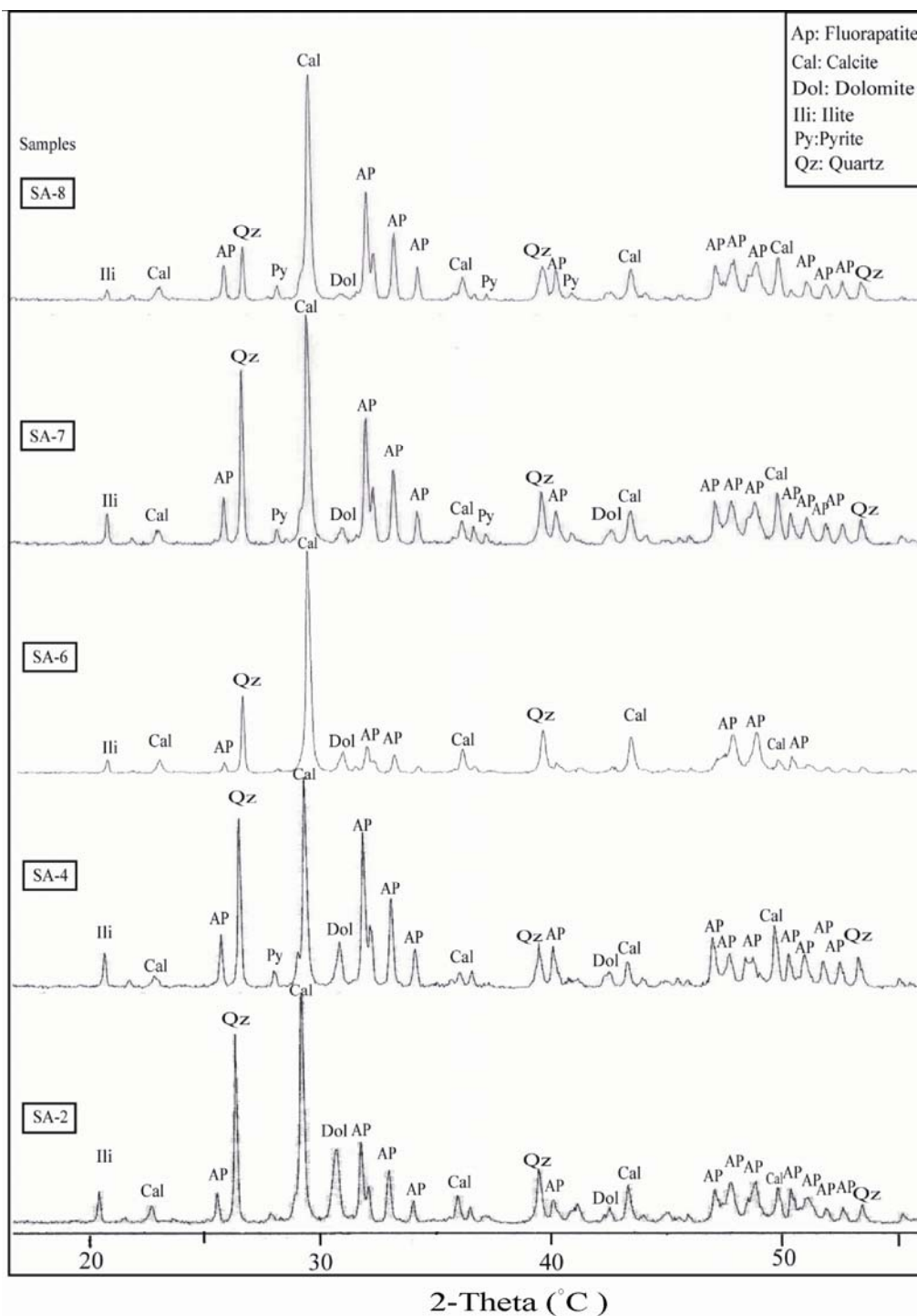
	Detection Limit	SA -1	SA -2	SA -3	SA -4	SA -5	SA -6	SA -7	SA -8	SA -9	SA -10
(Wt%)											
SiO ₂	۰/۰۱	۱۳/۷۷	۱۸/۸۴	۱۳/۳۶	۲۲/۶۷	۵۳/۰۲	۱۰/۱۷	۲۵/۰۱	۸/۵۱	۱۱/۳۸	۱۳/۷۳
Al ₂ O ₃	۰/۰۱	۰/۵۲	۱/۵۷	۰/۸	۲/۱۴	۷/۵۴	۰/۵۷	۲/۱۷	۰/۶۱	۱/۰۴	۰/۶۹
Fe ₂ O ₃	۰/۰۴	۰/۹۵	۱/۴۳	۰/۵۶	۱/۸۲	۲/۴۴	۰/۹۶	۲/۰۶	۰/۳۶	۲/۱۶	۴/۳۱
CaO	۰/۰۱	۴۵/۰۹	۳۵/۷۷	۴۶/۴۱	۳۷/۴۵	۱۵/۰۶	۴۷/۹۱	۳۶/۳۵	۴۸/۶۸	۴۱/۲۱	۲۹/۵۴
Na ₂ O	۰/۰۱	۰/۰۷	۰/۰۸	۰/۰۶	۰/۱۴	۰/۰۹	۰/۱	۰/۱۳	۰/۱۳	۰/۰۷	۰/۰۶
K ₂ O	۰/۰۱	۰/۱۸	۰/۵۲	۰/۲۷	۰/۷	۲/۴۱	۰/۱۹	۰/۷۶	۰/۲۱	۰/۳۴	۰/۱۹
TiO ₂	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۸	۰/۰۳	۰/۱	۰/۳۲	۰/۰۳	۰/۱۱	۰/۰۳	۰/۰۵	۰/۰۴
P ₂ O ₅	۰/۰۱	۷/۹۱	۸/۱۴	۷/۲۵	۱۸/۵	۷/۵۱	۱۱/۶۴	۱۴/۷۵	۱۷/۴۴	۶/۷۳	۵/۴
MnO	۰/۰۱	۰/۱	۰/۱۴	۰/۱۵	۰/۰۹	۰/۰۵	۰/۱	۰/۰۹	۰/۰۹	۰/۱۹	۰/۲۹
LOI	۰/۰۱	۲۹/۳	۲۷/۳	۳۰/۲	۱۴/۱	۹/۱	۲۷	۱۶/۴	۲۱/۶	۳۱/۸	۳۳/۴
Sum	-	۹۹/۶۵	۹۹/۷۷	۹۹/۸۶	۹۹/۸	۹۹/۸۳	۹۹/۷۵	۹۹/۸۱	۹۹/۸۱	۹۹/۵۳	۹۹/۷۵
(ppm)											
Ba	۱	۱۸۵	۲۴۲	۱۹۶	۳۷۸	۲۹۴	۳۱۲	۲۵۶	۵۶۷	۲۱۱۵	۴۳
Sc	۱	n.d	۱	۱	۲	۶	n.d	۳	n.d	n.d	n.d
Nb	۰/۱	۱/۱	۱/۳	۱/۱	۹۱	۷/۷	۰/۷	۲	۰/۹	۲/۸	۱/۳
Th	۰/۲	۰/۶	۱/۵	۰/۸	۲	۷/۴	۰/۴	۲/۱	۰/۷	۱/۲	۰/۸
Zr	۰/۱	۸/۴	۰/۱۹	۱۳	۲۵/۷	۷۸/۲	۹/۴	۳۰/۲	۱۳/۴	۲۰/۹	۱۴/۷
U	۰/۱	۳/۰	۴/۹	۲/۶	۸/۲	۸/۳	۴/۲	۷/۹	۷/۱	۴/۱	۲/۱
Sr	۰/۵	۵۶۶/۷	۵۹۸	۴۹۳/۲	۷۰۶/۳	۴۸۷/۴	۱۳۲۷/۵	۷۱۶/۵	۱۲۵۴/۵	۹۴۳/۶	۲۰۹/۱
Ga	۰/۵	۱/۳	۲/۲	۱/۹	۳/۰	۱۱/۱	۱/۲	۳/۳	۱/۲	۲/۰	۱/۳
Hf	۰/۱	۰/۵	۱/۰	۰/۴	۰/۷	۲/۳	۰/۴	۰/۹	۰/۳	۰/۶	۰/۴
Ba	۱	۱۸۵	۲۴۲	۱۹۶	۳۷۸	۲۹۴	۳۱۲	۲۵۶	۵۶۷	۲۱۱۵	۴۳
Co	۰/۲	۰/۸	۲/۰	۱/۷	۳/۷	۵/۹	۱/۱	۳/۳	۱/۶	۱/۶	۰/۶
Cs	۰/۱	۰/۳	۰/۸	۰/۴	۱/۰	۲/۸	۰/۳	۰/۸	۰/۳	۰/۴	۰/۴
Nb	۰/۱	۱/۱	۱/۳	۱/۱	۱/۹	۷/۷	۰/۷	۲/۰	۰/۹	۲/۸	۱/۳
Y	۰/۱	۴۲/۱	۴۸/۶	۴۱	۱۰۷	۹۱/۵	۱۰۰/۸	۱۲۰/۵	۱۳۴/۲	۷۳/۱	۳۶/۲
La	۰/۱	۲۲/۶	۲۶/۵	۲۳/۹	۴۶/۲	۴۹/۱	۴۱/۵	۵۸/۸	۶۹/۴	۴۰/۹	۱۹/۳
Ce	۰/۱	۱۰/۴	۲۰/۴	۲۵/۵	۲۲/۸	۴۲/۵	۱۴/۹	۳۰/۲	۴۸/۵	۳۰/۳	۱۰/۹
Pr	۰/۰۲	۳/۰۵	۴/۷۷	۴/۷۵	۷/۳۸	۹/۳۸	۵/۶۹	۸/۸۹	۱۰/۸۳	۶/۵۲	۳/۱۱
Nd	۰/۳	۱۲/۹	۱۹/۵	۲۲/۸	۳۶/۸	۴۳/۶	۲۷	۴۲	۴۹/۳	۳۶/۸	۱۲/۸
Sm	۰/۰۵	۲/۱۷	۳/۲۴	۳/۶۸	۶/۰۲	۷/۳۵	۴/۳۱	۶/۹۲	۶/۷۵	۴/۰۶	۲/۳
Eu	۰/۰۲	۰/۵۴	۳/۷۹	۰/۸۱	۱/۵۱	۱/۵۲	۱/۱۹	۱/۷۳	۱/۹۶	۱/۱۳	۰/۵۶
Gd	۰/۰۵	۲/۷۸	۴/۴۳	۴/۰۸	۷/۹۵	۸/۹۱	۶/۳۶	۲/۲۸	۱۰/۱۱	۶/۰۸	۲/۷۹
Tb	۰/۰۱	۰/۴۵	۰/۶۵	۰/۶۸	۱/۲۲	۱/۳۶	۱/۰۴	۱/۴۴	۱/۵۲	۰/۸۶	۰/۴۳
Dy	۰/۰۵	۳/۱۵	۴/۷۷	۴/۷۵	۸/۷۸	۸/۷۷	۷/۷۶	۱۰/۳۴	۸/۵۶	۶/۳۸	۲/۸۴
Ho	۰/۰۲	۰/۷۴	۱/۱۴	۰/۸۸	۲/۱	۱/۹۶	۱/۸۶	۲/۴۱	۲/۳۲	۱/۳۵	۰/۶۶
Er	۰/۰۳	۲/۱۸	۳/۰۴	۲/۵۲	۵/۷۲	۵/۳۱	۵/۲۸	۶/۴۸	۷/۰۱	۳/۸۲	۱/۸
Tm	۰/۰۳	۰/۲۹	۰/۴	۰/۳۲	۰/۷۷	۰/۶۸	۰/۷۴	۰/۸۷	۰/۸۱	۰/۵۶	۰/۲۵
Yb	۰/۰۵	۱/۷۴	۲/۴	۱/۶۶	۴/۲	۳/۷۲	۴/۰۲	۴/۸۸	۴/۲۹	۲/۷۵	۱/۲۳
Lu	۰/۰۱	۰/۲۸	۰/۳۷	۰/۲۳	۰/۶۱	۰/۵۳	۰/۶۱	۰/۷۱	۰/۶۸	۰/۴۹	۰/۲
Eu/Eu*	-	۱/۰۴	۰/۹۸	۰/۹۸	۱/۰۳	۰/۸۸	۱/۰۷	۱/۰۲	۱/۱۲	۱/۰۷	۱/۰۴
Ce/Ce*	-	۰/۲۸	۰/۴۲	۰/۵۵	۰/۲۸	۰/۴۵	۰/۲۲	۰/۳۰	۰/۴۰	۰/۴۲	۰/۳۲
Pr/Pr*	-	۱/۳۵	۱/۳۰	۱/۰۸	۱/۲۲	۱/۱۷	۱/۳۱	۱/۲۴	۱/۱۹	۱/۲۶	۱/۳۷
Y/Y*	-	۲/۲	۱/۶۶	۱/۶	۱/۹۸	۱/۷۶	۲/۱۱	۱/۹۲	۲/۳۸	۱/۹۹	۲/۱۱
La/Yb	-	۱۲/۹۹	۱۱/۰۴	۱۴/۴۰	۱۱	۱۳/۲	۱۰/۳۲	۱۲/۰۵	۱۶/۱۸	۱۴/۸۷	۱۵/۶۹
ΣREE	-	۱۰۵/۳۷	۱۴۱	۱۳۷/۵۶	۲۵۹/۰۶	۲۷۶/۱۹	۲۲۳/۰۶	۳۰۵/۴۰	۳۵۶/۲۴	۲۰۵/۱	۹۵/۳۷



شکل ۲. تصاویر صحرایی از منطقه مورد مطالعه. (الف) نمایی از سازندهای کهر، سلطانیه، باروت، زاگون، و لالون. دید به سمت جنوب، (ب) برون‌زدی شیل‌های سازند کهر دید به سمت شمال، (پ) نمایی از افق فسفاتی منطقه (ت) افق فسفاتی و مرز آن با شیل بالایی سازند سلطانیه در نیم‌رخ مورد مطالعه

Age	Formation	Member	Thickness (m)		
Lower Cambrian	Soltanieh	Upper dolomite	280		Gray crystalline dolomite
		Upper shale	120		Black gray silty micaceous shale
		Middle dolomite	115		Phosphate horizon
					Dark-gray cherty dolomite, limestone, and shale
Upper Neoproterozoic	Kahar	Lower shale	135		Green-gray silty-micaceous shale
		Lower dolomite	30		Dark- gray dolomite Shale, sandstone, and siltstone

شکل ۳. ستون چینه‌شناسی منطقه مورد مطالعه، برگرفته از [۶ و ۷] با اندکی تغییرات که در آن موقعیت افق فسفاتی مشخص گردیده است.



شکل ۴. نمودارهای پراش پرتو X (XRD) در نمونه‌های فسفاتی مورد مطالعه.

فسفاتی) پراکنده در زمینه بین ذرات مشاهده می‌گردد (شکل ۵ الف و ۵ ب). عملکرد فرآیندهای انحلال فشاری در بین ذرات و وجود فابریکی مشابه با فابریک گروموس در تمام مقاطع قابل تشخیص است (حد و مرز نامشخص و نامنظم زمینه میکرایتی و سیمان اسپارایتی، تبدیل پلوئیدها و زمینه

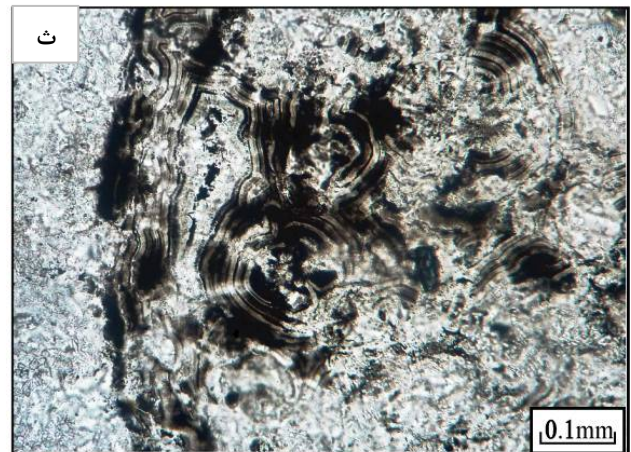
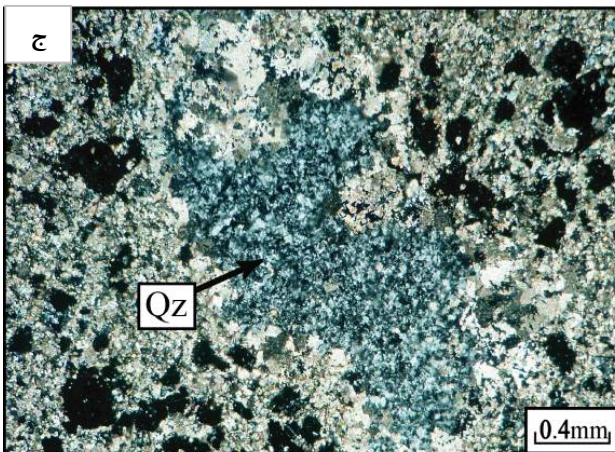
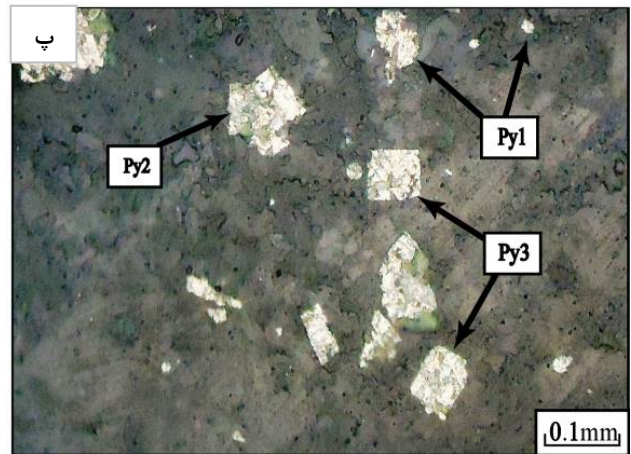
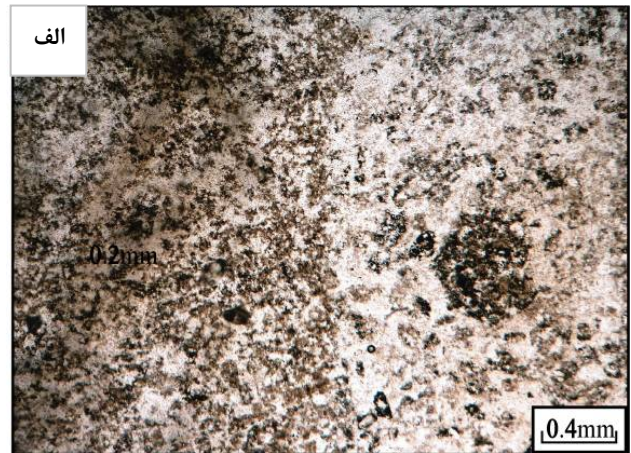
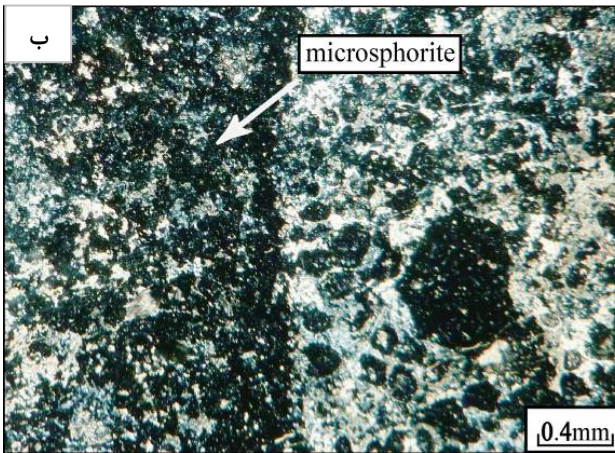
با توجه به مطالعات سنگ‌نگاری، دولومیت و کلسیت با خواص نوری تقریباً مشابه بخش عمده فابریک نمونه‌های فسفاتی را تشکیل می‌دهند. فلورآپاتیت به رنگ قهوه‌ای خرمایی و به صورت ایزوتروپ به دو شکل ذرات پلوئیدی پراکنده در متن و میکروسفوریت‌های (گلپهای درج‌زای میکروکریستالین

فلوئور آپاتیت تبدیل شده است [۱۷ و ۱۸]. از ویژگیهای بارز کانی‌شناسی افق فسفاتی حضور کانی کوارتز است. با توجه به این‌که غلظت سیلیس و موجودات با پوسته سیلیسی در آبهای پرکامبرین بیشتر از حال حاضر بوده و شرایط تشکیل مشابهی برای برخی از چرت‌ها با نهشته‌های رسوبی و ذخایر فسفاته جوان همراه وجود دارد [۱۹]، می‌توان ادعا کرد که کوارتزهای ریز بلور موجود در نمونه‌ها در ابتدا به احتمال فراوان سیلیس‌های بی‌شکلی بوده‌اند که در طی فرآیندهای دیاژنتیک به دلیل ناپایداری سیلیس به فرم کوارتزهای ریز بلور در فابریک سنگ متبلور شده‌اند. شاهد میکروسکوپی این ادعا وجود قالبهای فسفیل سیلیسی در مقاطع است.

زمین‌شیمی عناصر نادر خاکی (REE)

آنالیزهای شیمیایی نشان می‌دهند که مقدار $\sum \text{REE}$ در نمونه‌های فسفاتی نیم‌رخ مورد مطالعه از ۹۵/۳۷ تا ۳۵۶/۲۴ ppm متغیر بوده و میانگین $\sum \text{REE}$ افق فسفاتی در حدود ۱۹۹/۹۰ ppm است. مقدار میانگین $\sum \text{REE}$ در افق فسفاتی مورد مطالعه از میانگین $\sum \text{REE}$ آبهای اقیانوسی ($< 100 \text{ ppm}$) بیشتر بوده ولی نسبت به مقدار میانگین $\sum \text{REE}$ فسفیت‌ها (۶۲۲ ppm) [۱۶] تهی‌شدگی قابل ملاحظه نشان می‌دهد. با توجه به یافته‌های شیمیایی، ترتیب فراوانی REE‌ها در نیم‌رخ مورد مطالعه به صورت $\text{La} > \text{Nd} > \text{Ce} > \text{Pr} > \text{Dy} > \text{Gd} > \text{Sm} > \text{Er} > \text{Yb} > \text{Ho} > \text{Eu} > \text{Tb} > \text{Tm} > \text{Lu}$ می‌باشد (جدول ۱). محاسبات ضرایب همبستگی رتبه‌ای اسپیرمن [۲۰] بین REE‌ها نشان می‌دهند که بین عناصر نادر خاکی همبستگی‌های مثبت و متوسط تا خوبی وجود دارد ($R > 0.55$) (جدول ۲). نسبت La/Yb در نمونه‌های مورد مطالعه گستره‌ای از ۱۰/۳۲ تا ۱۶/۱۸ را نشان می‌دهد که دلالت بر تفریق و غنی‌شدگی LREEs از HREEs در طی فسفات‌زایی دارد (جدول ۱). الگوی توزیع REE‌های به‌هنجار شده به شیل بعد آرکئن استرالیا (PAAS) شکل (۶ الف) یک الگوی تقریباً محدب همراه با بی‌هنجاری منفی Ce را نمایش می‌دهد. مقایسه این الگو شکل (۶ الف) با الگوی ارائه شده برای آبهای فاقد اکسیژن اقیانوس اطلس [۲۱] شکل (۶ ب) روند عمومی مشابهی را نشان می‌دهد، با این تفاوت که HREE‌ها در نمونه‌های مورد مطالعه در مقایسه با آبهای فاقد اکسیژن اقیانوس اطلس با یک تهی‌شدگی مشخص شده همراه شده‌اند.

میکرایتی از حاشیه به سیمان میکرواسپارایتی (شکل ۵ پ). پیریت با فراوانی کمتر از ۵ درصد اغلب به صورت خطی و بعضاً به صورت پراکنده و به شکل دانه‌های منفرد بی‌شکل (فرامبوئیدال)، نیمه‌شکل‌دار و شکل‌دار در نمونه‌ها قابل تشخیص است (شکل ۵ ت). این کانی در پلوئیدها و قالب فسفیل‌ها حضور دارد و در نمونه‌های مربوط به بخشهای فوقانی پروفیل فسفاتی مورد مطالعه از تمرکز بالایی برخوردار است. به نظر می‌رسد پیریت‌های بی‌شکل در این افق در طی تجزیه سریع رسوب اولیه و پیریت‌های شکل‌دار در نتیجه تجزیه آهسته تمرکزات موضعی مواد آلی تشکیل شده‌اند [۱۴]. کوارتز در نمونه‌های فسفاتی به صورت رگه‌چه‌های ریز بلور در داخل آلوک‌ها و زمینه و یا به صورت پرکننده فضاهای خالی دیده می‌شود (شکل ۵ ج). مسکویت در نمونه‌های فسفاتی در مقادیر خیلی کم و آن هم به شکل پولکهای ریز قابل تشخیص است. برخی از پلوئیدهای موجود در نمونه‌های مورد مطالعه توسط آبهای منفذی به صورت شکل‌های متحدالمرکز در آمده‌اند (شکل ۵ ث). بر اساس مطالعات سنگ‌نگاری، نمونه‌های فسفاتی بر اساس طبقه‌بندی رخساره سنگی [۱۵] ترکیبی در حد پل‌فسفانایت و میکروسفوریت همراه با باطله بیرونی و درونی کربناته-کوارتزی دارند. شاخصهای میکروسکوپی نمونه‌های فسفاتی نظیر تخلخل کم بین ذرات، عملکرد فرآیندهای انحلال فشاری در بین ذرات، وجود فابریکی مشابه با فابریک گروموس و حضور پولکهای ریز کانی مسکویت نشان می‌دهند که فرآیندهای دیاژنتیک و فشارهای دینامیک تأثیرات مهمی در تکامل و توسعه افق فسفاتی دلبر ایفا کرده‌اند [۱۶]. با توجه به کربناته بودن سنگهای میزبان افق فسفاتی انتظار بر این است که فرانکولیت کانیهای اصلی فسفردار افق مورد مطالعه باشد، اما نتایج آنالیزهای پراش پرتو X (XRD) نشان می‌دهند که به جای فرانکولیت، فلوئور آپاتیت در نمونه‌های فسفاتی حضور دارد. با در نظر گرفتن شواهد میکروسکوپی مبنی بر تأثیر شدید فرآیندهای دیاژنز و تنشهای ساختمانی در تکامل این نهشته و سن بالای افق فسفاتی (کامبرین زیرین) می‌توان استنباط کرد که کانی فسفاتی اصلی افق مورد مطالعه در هنگام تشکیل کربناتوفلورآپاتیت بوده که بعداً در اثر فرآیندهای کربن‌زدایی ناشی از فشارهای دیاژنتیکی و زمین‌ساختی و تأثیرات گرادیان زمین‌گرمایی و حرارت ناشی از سوخت و ساز مواد آلی به



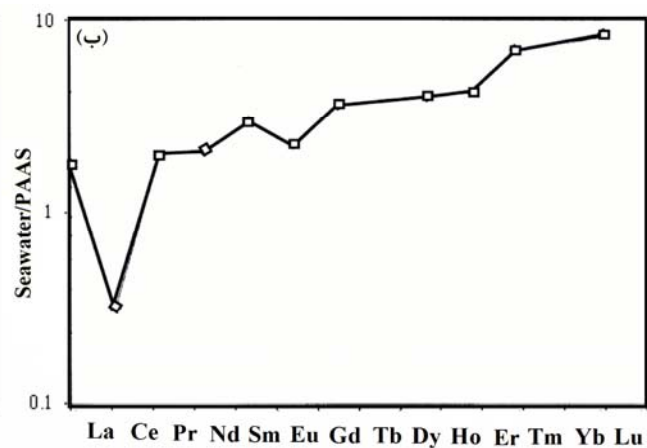
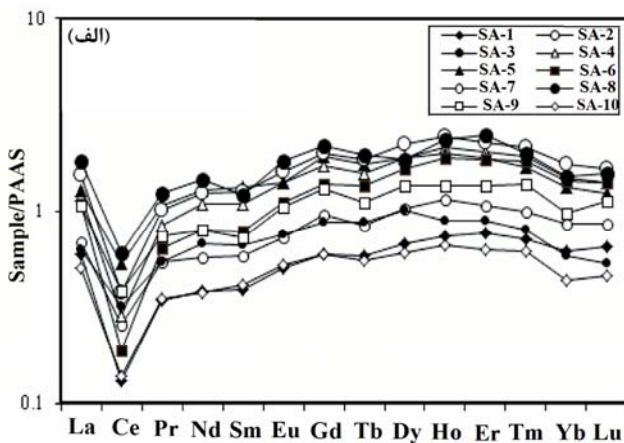
شکل ۵. تصاویر مقاطع میکروسکوپی از نمونه‌های فسفاتی مورد مطالعه. (الف و ب) میکروسفوریست به همراه فسفاتهای پلوئیدی با فابریکی مشابه با فابریک گروموس به ترتیب در نور PPL و XPL، (پ) پیریت‌های فرامبوئیدال (Py1)، نیمه شکل‌دار (Py2) و بی‌شکل (Py3) در نمونه‌های فسفاتی نور XPL، (ت) پیریت‌های فرامبوئیدال با روند خطی نور XPL، (ث) تأثیر آبهای منفذی در برخی از پلوئیدها و تشکیل اشکال متحدالمرکز، نور PPL و (ج) کوارتزهای ریز بلور متبلور در نمونه‌های فسفاتی، نور XPL.

شدید فرآیندهای دیاژنتیکی و وجود قالب فسیل و حضور پیریت در نمونه‌های مورد مطالعه) به نظر می‌رسد هر دو پدیده در شکل‌گیری الگوی توزیع REEها در افق فسفاتی دلیر ایفای نقش نموده‌اند. مطالعات ایزوتوپی بر روی افق فسفاتی دلیر [۶ و ۷] نیز تأیید کننده تأثیر عوامل دیاژنتیکی در تکوین نهشته فسفاتی مورد مطالعه است.

این الگو در اغلب فسفریت‌های قدیمی‌تر از مزوزوئیک معمول بوده و به الگوهای توزیع کلاهی شکل (Hat shape) و ناقوسی شکل (Bell shape) معروف می‌باشد. الگوی مشاهده شده به عقیده [۲۲ و ۲۳] به ترتیب شاخص محیطهای دیاژنتیکی و ناشی از جذب ترجیحی REEs توسط مواد آلی و انتقال آنها به کانی فسفاتی (آپاتیت) در طی مراحل اولیه دیاژنز توسط آبهای منفذی است. با توجه به یافته‌های سنگ‌نگاری (عملکرد

جدول ۲. ضرایب همبستگی اسپیرمن بین REEها در نمونه‌های فسفاتی مورد مطالعه.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	۱/۰۰													
Ce	۰/۷۷	۱/۰۰												
Pr	۰/۹۶	۰/۸۷	۱/۰۰											
Nd	۰/۹۸	۰/۸۲	۰/۹۶	۱/۰۰										
Sm	۰/۹۳	۰/۷۸	۰/۹۴	۰/۹۵	۱/۰۰									
Eu	۰/۹۸	۰/۸۱	۰/۹۶	۰/۹۸	۰/۹۰	۱/۰۰								
Gd	۰/۹۹	۰/۷۸	۰/۹۸	۰/۹۶	۰/۹۴	۰/۹۹	۱/۰۰							
Tb	۰/۹۹	۰/۷۹	۰/۹۵	۰/۹۹	۰/۹۴	۰/۹۹	۰/۹۸	۱/۰۰						
Dy	۰/۹۲	۰/۶۱	۰/۸۷	۰/۸۸	۰/۹۲	۰/۹۴	۰/۹۰	۰/۹۰	۱/۰۰					
Ho	۰/۹۸	۰/۶۸	۰/۹۲	۰/۹۳	۰/۹۰	۰/۹۵	۰/۹۶	۰/۹۶	۰/۹۶	۱/۰۰				
Er	۰/۹۹	۰/۷۲	۰/۹۴	۰/۹۵	۰/۸۹	۰/۹۶	۰/۹۸	۰/۹۸	۰/۹۳	۰/۹۹	۱/۰۰			
Tm	۰/۹۵	۰/۶۱	۰/۸۷	۰/۸۹	۰/۸۵	۰/۹۳	۰/۹۴	۰/۹۴	۰/۹۴	۰/۹۹	۰/۹۸	۱/۰۰		
Yb	۰/۹۴	۰/۵۵	۰/۸۴	۰/۸۷	۰/۸۲	۰/۸۹	۰/۹۴	۰/۹۲	۰/۹۳	۰/۹۸	۰/۹۶	۰/۹۹	۱/۰۰	
Lu	۰/۹۴	۰/۵۵	۰/۸۳	۰/۸۶	۰/۸۱	۰/۸۹	۰/۹۱	۰/۹۱	۰/۹۱	۰/۹۷	۰/۹۵	۰/۹۷	۰/۹۸	۱/۰۰



شکل ۶. الف) الگوی تغییرات REEهای به‌هم‌نجان شده به ترکیب PAAS در نمونه‌های فسفاتی مورد مطالعه و ب) مقایسه آن با الگوی تغییرات REEها در آبهای فاقد اکسیژن اقیانوس اطلس [۲۱].

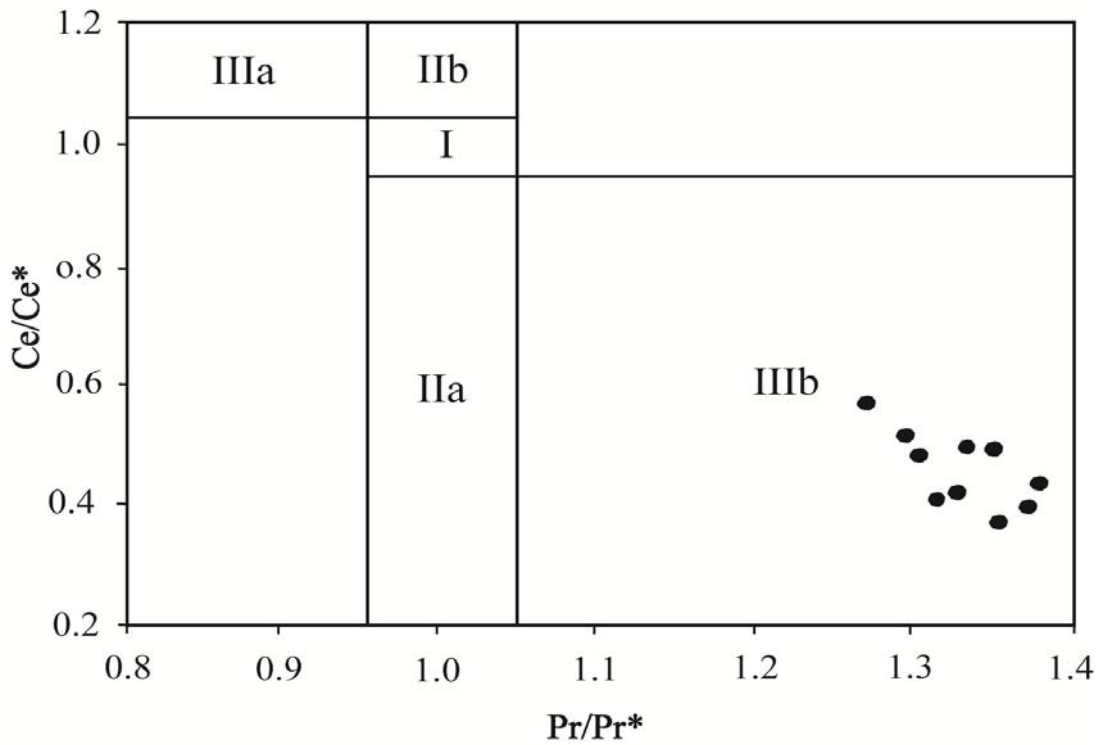
تفسیر بی‌هنجاریهای Eu، Ce، Pr، Y و نسبت‌های REEها

در این پژوهش برای محاسبه مقادیر بی‌هنجاریهای Eu، Ce، Pr و Y نمونه‌های فسفاتی به ترتیب از روابط زیراستفاده گردید [۲۴]:

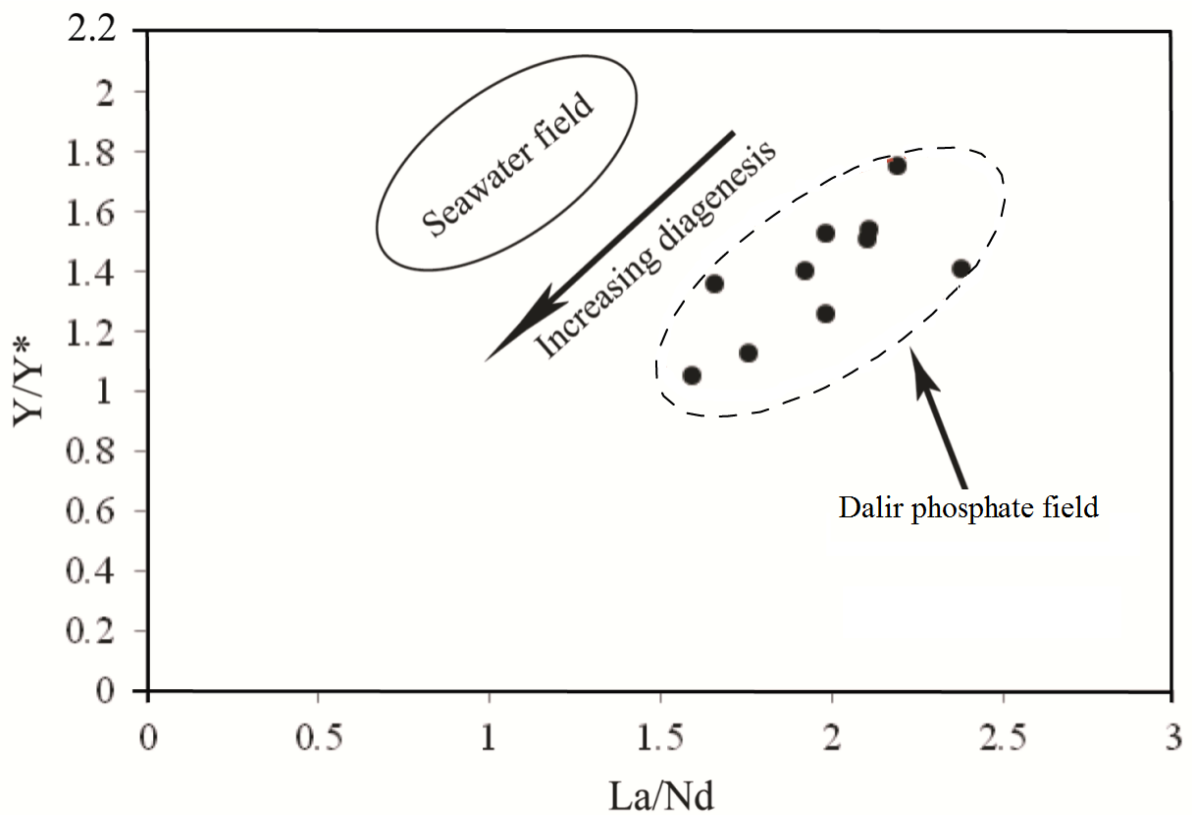
$$\begin{aligned} \text{Eu}/\text{Eu}^* &= [(\text{Eu}_N)/\sqrt{\text{Sm}_N \times \text{Gd}_N}] \\ \text{Ce}/\text{Ce}^* &= (2\text{Ce}_N)/(\text{La}_N + \text{Pr}_N) \\ \text{Pr}/\text{Pr}^* &= (2\text{Pr}_N)/(\text{Ce}_N + \text{Nd}_N) \\ \text{Y}/\text{Y}^* &= (2\text{Y}_N)/(\text{Dy}_N + \text{Ho}_N) \end{aligned}$$

در روابط مذکور حرف N به هنجار شدن عناصر نسبت به ترکیب شیل بعد آرکئن استرالیا (PAAS) [۲۵] را نشان می‌دهد. نتایج محاسبات انجام شده نشان می‌دهد که دامنه بی‌هنجاریهای Eu، Ce، Pr و Y در نمونه‌های فسفاتی به ترتیب از ۰/۸۸ تا ۱/۱۲، ۰/۲۲ تا ۰/۵۵، ۱/۰۸ تا ۱/۳۷ و ۱/۶۰ تا ۲/۳۸ متغیر می‌باشد (جدول ۱). دامنه تغییرات نزدیک به ۱ برای بی‌هنجاری Eu مبین محیط تشکیل خنثی تا اندکی اسیدی برای نهشته فسفاتی مورد مطالعه می‌باشد. در این مطالعه برای تشخیص عوامل ایجاد کننده بی‌هنجاری منفی Ce در نهشته فسفاتی از شاخصهای مختلف زمین‌شیمیایی استفاده گردید. همبستگیهای منفی بین Ce/Ce^* با Dy_N/Sm_N و $\sum \text{REE}$ می‌تواند برای تشخیص تأثیر فرآیندهای دیاژنتیک نهشته‌های فسفاتی به کار رود [۲۲]. همچنین همبستگیهای مثبت و بالای Ce/Ce^* با La_N/Sm_N می‌تواند به عنوان یک شاخص زمین‌شیمیایی بسیار مناسب برای تشخیص عملکرد فرآیندهای دیاژنتیکی در فسفریت‌ها استفاده شود [۲۲]. با توجه به همبستگی منفی و متوسط بین Ce/Ce^* با Dy_N/Sm_N ($R = -0/58$)، همبستگی منفی و خوب بین Ce/Ce^* با $\sum \text{REE}$ ($R = -0/86$) و همبستگی مثبت و بیش از Ce/Ce^* با La_N/Sm_N ($R = 0/50$) بین نمونه‌های مورد مطالعه تأثیر عوامل دیاژنتیکی در تکوین نهشته فسفاتی محرز است. افزون بر این، بی‌هنجاری منفی Ce نشان دهنده حاکم بودن محیط فاقد اکسیژن در طی روند تکامل نهشته دلیر می‌باشد که به نظر می‌رسد ناشی از تخریب مواد آلی پس از ته‌نشینی نهشته باشد. برخی از مطالعات نشان می‌دهند که رخداد بی‌هنجاری منفی Ce در نهشته‌های فسفاتی می‌تواند در ارتباط با فراوانی غیر عادی La باشد نه در ارتباط با محیط تشکیل [۲۱]. در این مطالعه برای بررسی ارتباط رخداد بی‌هنجاری منفی Ce با فراوانی La در نهشته فسفاتی دلیر، از نمودار دو Ce/Ce^* -

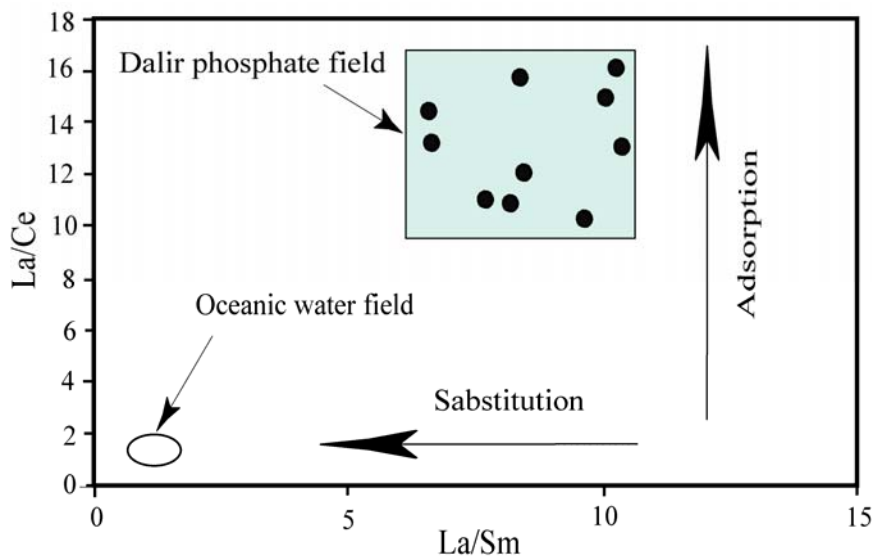
Pr/Pr^* استفاده گردید (شکل ۷) [۲۱]. در این نمودار، I محدود به بدون بی‌هنجاری Ce و La، IIa محدود به بی‌هنجاری مثبت La و بدون بی‌هنجاری Ce، IIb محدود به بی‌هنجاری منفی La و بدون بی‌هنجاری Ce، IIIa محدود به بی‌هنجاری مثبت Ce و IIIb محدود به بی‌هنجاری منفی Ce می‌باشد. ترسیم یافته‌های مربوط به نهشته فسفاتی دلیر بر روی نمودار مذکور محدود به بی‌هنجاری منفی Ce را برای نمونه‌های نشان می‌دهد. قرارگیری نمونه‌ها در محدوده مذکور حاکی از مرتبط بودن تهی‌شدگی شدید Ce با محیط تشکیل بوده و تأثیر غنی‌شدگی La را در رخداد بی‌هنجاری منفی Ce رد می‌کند. در مورد رخداد بی‌هنجاری نادر و منفی Yb اطلاعات ترمودینامیکی کمی در دسترس است. این بی‌هنجاری منفی از سیلیکات‌ها و فسفات‌های شهاب‌سنگهای آهنی گزارش شده است [۲۴]. مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که بی‌هنجاری منفی Y می‌تواند در ارتباط با فشارش در محیط و شرایط احیایی شدید در محیط تشکیل باشد [۲۴ و ۲۵]. وجود نقش عوامل مذکور در رخداد بی‌هنجاری منفی Y با رخداد بی‌هنجاری منفی Ce در نمونه‌های فسفاتی (نشان‌دهنده محیط تشکیل فاقد اکسیژن) و شواهدی میکروسکوپی مبنی بر عملکرد فشارهای دیاژنتیکی و زمین‌ساختی در تکوین نهشته مطابقت دارد. افزون بر تفاسیر یاد شده، ترسیم یافته‌های زمین‌شیمیایی نمونه‌های مورد مطالعه در نمودار دو متغیره Y/Y^* با La/Nd [۱۷] هم‌سویی کاهش بی‌هنجاریهای Y و کاهش نسبت La/Nd با افزایش شدت فرآیندهای دیاژنتز را در طی تکوین نهشته فسفاتی آشکار می‌کند (شکل ۸). استفاده از نمودار دو متغیره $\text{La}/\text{Sm} - \text{La}/\text{Ce}$ [۱۷] (شکل ۹) و ترسیم نسبت‌های مذکور نمونه‌های آنالیز شده بر روی آن حکایت از آن دارد که فرآیند جذب ترجیحی نسبت به فرآیند جان‌نشینی سازوکار مهمتر و مؤثرتری برای تثبیت REEها در نهشته مورد مطالعه بوده است. با توجه به مقادیر خیلی بالای La/Ce و La/Sm در نمونه‌های مورد مطالعه نسبت به مقادیر مشابه در آبهای اقیانوسی قدرت بالای فرآیند جذب سطحی و ترجیحی REEها در طی دیاژنتز و آن هم توسط مواد آلی و کانی فلوتور آپاتیت می‌تواند دلیل و مکانیسم بسیار مناسبی برای تفریق REEها در طی فسفات‌زایی در منطقه دلیر باشد [۲۶].



شکل ۷. موقعیت نمونه‌های فسفاتی در نمودار دو متغیره $Pr/Pr^* - Ce/Ce^*$ [۲۱].



شکل ۸. موقعیت نمونه‌های فسفاتی در نمودار دو متغیره $La/Nd - Y/Y^*$ و مقایسه آن با موقعیت آب دریا [۱۷].



شکل ۹. موقعیت نمونه‌های فسفاتی در نمودار دو متغیره $La/Sm - La/Ce$ [۱۷] و مقایسه آن با موقعیت آبهای اقیانوسی عهد حاضر.

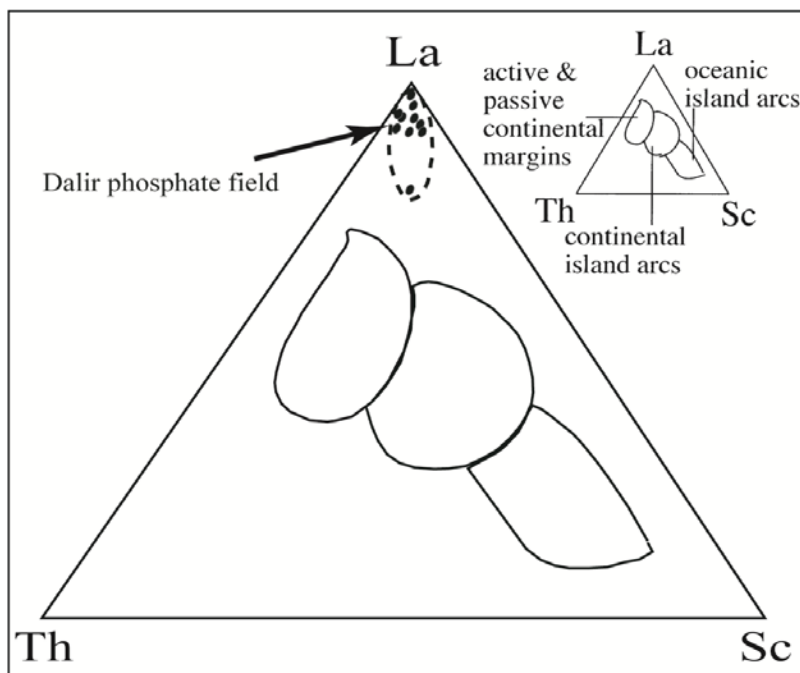
زینوتایم در نمونه‌های فسفاتی می‌باشد. همبستگی مثبت و متوسط تا خوب بین P با REEها ($R = 0.49 - 0.82$) به جز Ce جدول (۳) دلالت بر نقش ارزنده کانی فلئور آپاتیت در تمرکز و تثبیت REEها دارد. با توجه به این موضوع، همبستگی‌های بی‌معنی بین Ca با REEها ($R = 0.02 - 0.24$) می‌تواند به دلیل حضور نسبتاً بالای کانیهای کلسیت و دولومیت در نمونه‌ها باشد. همبستگی‌های مثبت و خوب بین Na با REEها ($R = 0.72 - 0.94$) به جز Ce رخداد جاننشینی شاخص $2Ca^{2+} \rightarrow Na^{+} + REEs^{3+}$ را در طی فسفات زایی پیشنهاد می‌کند. با توجه به شعاع یونی مشابه Na^{+} و Ca^{2+} با REE $^{3+}$ ها و امکان جاننشینی این عناصر در ساختمان آپاتیت [۱۵] می‌توان کانی فلئور آپاتیت را به عنوان کانی اصلی میزبان عناصر نادر خاکی در نهشته فسفاتی دلیر معرفی کرد. استفاده از نمودار سه متغیره La-Th-Sc [۲۷] شکل (۱۰) که معمولاً برای آنالیز منشأ رسوبات و تشخیص محیط تکتونیکی سنگهای رسوبی به کار می‌رود، نشان می‌دهد که نمونه‌های فسفاتی مورد مطالعه در نزدیکی قطب La قرار می‌گیرند. [۲۷] معتقد است که در صورت تجمع نمونه‌های فسفاتی در قطب La، کانیهای فسفاتی میزبان اصلی عناصر نادر خاکی می‌باشند. با توجه به نزدیکی تمرکز نمونه‌های فسفاتی به قطب La در مقایسه با قطب Th و Sc می‌توان دریافت که کانی فلئور آپاتیت میزبان اصلی REEها در نهشته فسفاتی دلیر می‌باشد.

کانیهای میزبان REEها

چندین دسته کانی به عنوان میزبانان REEها در نهشته‌های فسفاتی گزارش شده‌اند که از آن جمله می‌توان به اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و منگنز، کانیهای رسی و آپاتیت اشاره کرد [۱۳]. آنالیزهای XRD انجام شده تنها فازهای کانیایی را در نمونه‌های فسفاتی شناسایی کرده‌اند که فراوانی بالای ۴ درصد داشته‌اند. بنابراین این احتمال وجود دارد که علاوه بر کانیهای شناسایی شده، کانیهای دیگری میزبان REEها در افق فسفاتی باشند که توسط آنالیزهای XRD تشخیص داده نشده‌اند. در این پژوهش به منظور مشخص نمودن کانیهای میزبان REEها مبادرت به محاسبه ضرایب همبستگی رتبه‌ای اسپیرمن [۲۰] بین REEها با برخی از عناصر اصلی و جزئی گردید (جدول ۳). همبستگی مثبت و خوب بین Mn با REEها ($R = 0.73 - 0.82$) به جز Ce جدول (۳) مبین نقش مؤثر اکسیدهای منگنز در تثبیت REEها در این نهشته است. با این حال وجود همبستگی‌های مثبت و بسیار ضعیف بین REEها با Fe ($R = 0.04 - 0.30$) حکایت از آن دارد که برخلاف اکسیدهای منگنز، فازهای کانیایی Fe دار نقشی در تمرکز REEها در این نهشته نداشته‌اند. همبستگی مثبت و متوسط تا خوب بین K با برخی از REEها ($R = 0.44 - 0.73$) جدول (۳) دلالت بر نقش نسبتاً مؤثر کانیهای مسکویت و ایلیت در تمرکز و تثبیت REEها دارد. همبستگی مثبت و متوسط تا خوب بین REEها با Y ($R = 0.59 - 0.99$) مبین حضور احتمالی کانی

جدول ۳. ضرایب همبستگی اسپیرمن بین REEها و برخی از عناصر اصلی، فرعی و جزئی در نمونه‌های فسفاتی مورد مطالعه.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Al	۰/۴۳	۰/۵۰	۰/۵۳	۰/۴۲	۰/۶۱	۰/۴۴	۰/۴۷	۰/۴۱	۰/۶۲	۰/۴۸	۰/۴۱	۰/۳۸	۰/۳۳	۰/۳۰
Fe	۰/۱۲	۰/۲۲	۰/۳۰	۰/۰۹	۰/۲۸	۰/۱۶	۰/۲۱	۰/۰۷	۰/۲۰	۰/۱۲	۰/۰۸	۰/۰۴	۰/۰۵	۰/۰۴
Ca	۰/۱۵	۰/۰۷	۰/۰۲	۰/۱۸	۰/۰۷	۰/۱۵	۰/۰۹	۰/۲۱	۰/۰۴	۰/۱۳	۰/۲۰	۰/۲۲	۰/۲۱	۰/۲۴
Na	۰/۱۸۵	۰/۳۷	۰/۷۵	۰/۷۸	۰/۷۲	۰/۷۸	۰/۸۳	۰/۸۱	۰/۸۹	۰/۹۰	۰/۹۰	۰/۹۱	۰/۹۴	۰/۹۲
K	۰/۵۷	۰/۶۱	۰/۶۴	۰/۵۶	۰/۷۱	۰/۵۷	۰/۵۹	۰/۵۵	۰/۷۳	۰/۶۱	۰/۵۵	۰/۵۲	۰/۴۷	۰/۴۴
P	۰/۷۰	۰/۱۹	۰/۵۴	۰/۶۱	۰/۴۹	۰/۶۱	۰/۶۵	۰/۶۶	۰/۷۱	۰/۷۶	۰/۷۷	۰/۷۹	۰/۸۲	۰/۸۰
Mn	۰/۸۱	۰/۴۶	۰/۷۳	۰/۸۲	۰/۷۹	۰/۷۴	۰/۷۵	۰/۷۹	۰/۸۱	۰/۷۸	۰/۷۸	۰/۷۳	۰/۷۶	۰/۷۴
Sc	۰/۴۲	۰/۳۶	۰/۴۳	۰/۴۳	۰/۶۰	۰/۴۲	۰/۴۲	۰/۴۲	۰/۶۲	۰/۴۷	۰/۳۹	۰/۳۸	۰/۳۳	۰/۳۰
Th	۰/۳۷	۰/۴۶	۰/۴۷	۰/۳۵	۰/۵۴	۰/۳۷	۰/۴۰	۰/۳۴	۰/۵۷	۰/۴۲	۰/۳۵	۰/۳۱	۰/۲۸	۰/۲۴
Zr	۰/۵۰	۰/۵۵	۰/۶۲	۰/۴۸	۰/۶۶	۰/۵۲	۰/۵۵	۰/۴۷	۰/۶۶	۰/۵۴	۰/۴۸	۰/۴۴	۰/۴۲	۰/۳۸
Y	۰/۹۵	۰/۵۹	۰/۸۷	۰/۸۹	۰/۸۱	۰/۹۰	۰/۹۳	۰/۹۳	۰/۸۹	۰/۹۶	۰/۹۸	۰/۹۸	۰/۹۹	۰/۹۸



شکل ۱۰. موقعیت نمونه‌های فسفاتی مورد مطالعه در نمودار سه متغیره La-Th-Sc [۲۷].

نتیجه‌گیری

مهمترین نتایج حاصل از مطالعات کانی‌شناسی و زمین‌شیمی عناصر نادر خاکی افق فسفاتی دلیر عبارتند از:

۱- مطالعات کانی‌شناسی، آنالیزی و سنگ‌نگاری نشان می‌دهند که گسترش و توسعه کانیهای کلسیت، فلورآپاتیت، دولومیت، پیریت، مسکویت، ایلیت و کوارتز در این نهشته در ارتباط با عملکرد فرآیندهای دیاژنتیک، فشارهای دینامیکی و تخریب مواد آلی در طی فسفات‌زایی می‌باشد.

۲- الگوی توزیع REEها به همراه مقادیر بی‌هنجاریهای Eu، Pr، Ce، Y و نسبت‌های Dy_N/Sm_N و La_N/Sm_N در نمونه‌های فسفاتی نشان می‌دهند که شرایط فیزیکی‌شیمیایی محیط تشکیل (pH خنثی تا اندکی اسیدی و شرایط شدید احیایی)، حضور و تخریب مواد ارگانیکی، دیاژنز و عملکرد آبهای منفذی نقشی ارزنده در توسعه این نهشته ایفا نموده‌اند.

۳- بررسی مقادیر نسبت‌های La/Sm و La/Ce در نمونه‌ها نشان می‌دهد که فرآیند جذب سطحی و ترجیحی سازوکار

ocean before the Cambrian Explosion", Earth and Planetary Science Letters 147 (1997) E1-E7.

[۷] ثياب قدسی ع.، "چینه‌نگاری زیستی، شیمیایی، محیط‌های رسوبی رسوبات نئوپروتروزوئیک پسین- کامبرین پیشین در شمال (البرز مرکزی) و شمال غرب ایران (جنوب- شرق زنجان)", رساله دکتری زمین‌شناسی- چینه و فسیل دانشگاه شهید بهشتی، (۱۳۸۵) ص ۱-۲۰۳.

[8] Filippelli G. M., "Phosphate rock formation and marine phosphorus geochemistry: The deep time perspective", Chemosphere 84 (2011) 759-766.

[9] Felitsyn S., Morad S., "REE patterns in latest Neoproterozoic-early Cambrian phosphate concretions and associated organic matter", Chemical Geology 187 (2002) 257-265.

[10] Ounis A., Kocsis L., Chaabani F., Pfeifer H. R., "Rare earth elements and stable isotope geochemistry ($\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$) of phosphorite deposits in the Gafsa Basin, Tunisia", Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 268 (2008) 1-18.

[11] Fakhay A. A., Eid K. A., Mahdy A. A., "Distribution of REE in shales overlying the Abu Tartur phosphorite deposit, Western Desert, Egypt", Journal of Alloys and Compounds 275-277 (1998) 929-933.

[12] Rao V. P., Hegner E., Nagvi S. W. A., Kessarkar P. M., Ahmad S. M., Raju D. S., "Miocene phosphorites from the Murray Ridge, northwestern Arabian Sea", Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 260 (2008) 347-358.

[13] Gnandi K., Tobschall H. J., "Distribution patterns of rare-earth elements and uranium in tertiary sedimentary phosphorites of Hahotoé-Kpogamé, Togo", Journal of African Earth Sciences 37 (2003) 1-10.

[14] Tripathi S. C., "Framboidal pyrite from mussoorie phosphorite and its geological implication", Indian Acad sciences 94 (1985) 315-321

[۱۵] ملک‌قاسمی ف.، سیمونز و.، "زمین‌شناسی فسفات‌های رسوبی (ترجمه)", انتشارات فروغ آزادی، (۱۳۸۲) ص ۱-۲۳۳.

[16] Trappe J., "A nomenclature system for granular phosphate rocks according to depositional texture", Sedimentary geology 145 (2000) 135-145.

بسیار مؤثرتری نسبت به فرآیند جانشینی در تثبیت و تمرکز REE در این نهشته بوده است.

۴- ضرایب همبستگی بین عناصر همراه با مقادیر Th, La و Sc نمونه‌های مورد مطالعه پیشنهاد می‌کنند که فلوتور آپاتیت کانی اصلی تثبیت و تمرکز دهنده REEها در افق فسفاتی دلیر بوده و زینوتایم، مسکویت، ایلیت به همراه اکسیدهای منگنز میزبانان احتمالی بعدی REEها در این نهشته هستند.

۵- نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که عواملی چون pH محیط تشکیل، دیاژنز، جذب سطحی و ترجیحی، تخریب مواد آلی، پتانسیل اکسیداسیون- احیا، کنترل کانیایی و عملکرد آبهای منفذی نقش کنترلی ارزنده‌ای در رفتار عناصر نادر خاکی در طی فسفات‌زایی در منطقه دلیر ایفا کرده‌اند.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و تحصیلات تکمیلی دانشگاه ارومیه برخوردار بوده‌اند، لذا شایسته است نهایت سپاس و قدردانی خود را از آن معاونت ابراز دارند.

منابع

[۱] نبوی م. ح.، "دیباچه‌ای بر زمین‌شناسی ایران"، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، (۱۳۵۵) ص ۱-۱۰۹.

[۲] افتخارنژاد ج.، صمیمی‌نمین م.، نبیان ا.، خسرو ط.، "گزارش اکتشاف فسفات در اینفراکامبرین شمال و شمال غرب ایران"، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، (۱۳۵۷) ص ۱-۱۴۲.

[۳] صالحی سیاوشانی ح.، حسینی‌دوست ج.، آبشاهی ه.، "بررسی مقدماتی اقله‌های فسفات‌دار سازند سلطانیه در منطقه جنوب چالوس"، وزارت معادن و فلزات، (۱۳۶۲) ص ۱-۳۶.

[۴] نمدالیان ع.، ملک‌زاده ل. ا.، صادقی خ.، " گزارش مطالعات نیمه تفصیلی و شرح نقشه دلیر"، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور- طرح اکتشاف فسفات، (۱۳۶۲) ص ۱-۳۵.

[۵] صمدی ب.، "گزارش مرز پرکامبرین- کامبرین در منطقه دلیر، البرز مرکزی"، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، (۱۳۶۲) ص ۱-۴۳.

[6] Kimura H., Matsumoto R., Kakuwa Y., Hamdi B., Zibaseresht H., "The Vendian Cambrian $\delta^{13}C$ record, north Iran: evidence for overturning of the

- concretions and associated organic matter*", Chemical Geology 187 (2002) 257-265.
- [24] Chen D., Dong W., Liang Q., Qian Chen G., Pei Chen X., "Possible REE constraints on the depositional and diagenetic environment of Doushantuo Formation phosphorites containing the earliest metazoan fauna", Chemical Geology 201 (2003) 103-118.
- [25] McLennan S. M., "Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes, Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements", Min. Soc. Am. Rev. Mineral 21 (1989) 169-200.
- [26] 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 54 (2007) 1414-1432.
- [27] Kidder D. L., Krishnaswamy R., Royal H., Mapes M., "Elemental mobility in phosphatic shales during concretion growth and implications for provenance analysis", Chemical Geology 193 (2003) 335-353.
- [17] Gulbrandsen R. A., "Chemical composition of phosphorites of the Phosphoria Formation", Geochimica et Cosmochimica Acta 30 (1966) 769-778.
- [18] Matthews A., "The decarbonation of carbonate-Fluorapatite, Francolite", American Mineralogist 62 (1977) 565-573.
- [19] Tucker M. E., "Sedimentary petrology: An introduction to the origin of sedimentary rocks", Cambridge University Press 2nd ed, (1991) 1-260.
- [20] Rollinson H., "Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation", Longman Scientific and Technical, (1993) 1-352.
- [21] Elderfield H., Greaves M. J., "The rare earth elements in seawater", Nature 296 (1982) 214-219.
- [22] Shields G., Stille P., "Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: An isotopic and REE study of Cambrian phosphorites", Chemical Geology 175 (2001) 29-48.
- [23] Felitsyn S., Morad S., "REE patterns in latest Neoproterozoic-early Cambrian phosphate