



## RECOGNITION OF PINAVAND FLUORITE MINES OCCURRENCE BASED ON GEOTHERMOMETRY AND REE DATA

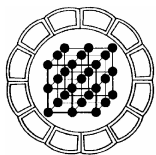
A. Qishlaqi , F. Moore

*Department of Earthsciences, Faculty of Sciences, Shiraz University, P.O.Box 71454  
Email: af.qishlaqi@gmail.com*

(Received: 11/12/2005, received in revised form: 10/6/2006)

**Abstract:** Geochemical studies of the Pinavand Fluorite Mines indicates that fluorite has been deposited from a high salinity, typically low temperature and Mg-rich fluid in two stages: Based on geothermometrical data, at the first stage fluorites were formed at relatively high temperature (85-235°C) and accompanied by host rock replacement (in the form of epigenetic dolomitization). The second stage of fluorite mineralization has occurred at low temperature (65-115 °C) and has formed lodes and vein-likes along the breccia and fault zones. However, the salinity was relatively invariable (15-23 wt% NaCl), suggesting salinity of fluorite-forming fluid was the same at all occurrences. By studying of REE patterns and regarding to some ratios of HREE to LREE, it could be observed that the first stage of fluorites was enriched in LREE revealing mineralization has occurred in early stage of crystallization .In contrast, the second stage of fluorites containing high proportion of HREE were deposited in the last stages of crystallization event. Based on the calculated (Yb/La), (Yb/Ca), (Tb/La) and (Tb/Ca) ratios, two mechanisms could be proposed: assimilation (replacement) for the first type fluorites and remobilization (rejuvenilization) for fluorites of the second stage.

**Keywords:** *Pinavand Fluorite Mines, Geothermometry ,Rare Earth Elements*



## تشخیص نحوه رخداد و مراحل تشکیل معادن فلوریت پیناوند بر اساس داده‌های زمین دماسنجی و عناصر نادر خاکی

افشین قشلاقی، فرید مر

شیراز، دانشکده علوم، بخش علوم زمین، صندوق پستی ۷۱۴۵۴

پست الکترونیکی: [af.qishlaqi@gmail.com](mailto:af.qishlaqi@gmail.com)

(دریافت مقاله ۱۳۸۴/۹/۲۰، دریافت نسخه نهایی ۱۳۸۵/۳/۲۰)

**چکیده:** مطالعات زمین شیمیائی در معادن فلوریت پیناوند حاکی از آن است که فلوریت به عنوان کانی اصلی ذخیره از یک شاره شور و غنی از Mg و در دمای پائین و در دو مرحله کاملاً متفاوت ته‌نشست یافته است. بر اساس بررسیهای زمین دماسنجی، فلوریت‌های مرحله اول (پیشین) در دمای به نسبت بالا ( $۸۵-۲۳۵^{\circ}\text{C}$ ) و در ژرفای بیشتر (با میانگین ۲۳۰ متر) تشکیل شده و با جانشینی شدید سنگ دیواره- به صورت دولومیتی شدن اپی ژنتیک- همراه بوده است. در عوض، فلوریت‌های مرحله دوم (پسین) در دمای تقریباً پائین ( $۶۵-۱۱۵^{\circ}\text{C}$ ) و صرفاً به صورت رگه‌ای و شکافه پرکن در زونهای برشی و یا گسل‌های سطوح بالاتر ایجاد شده‌اند. در هر حال، گستره درجه شوری شاره کانه‌زا ثابت باقی مانده است (بین ۲۳-۱۵ درصد وزنی معادل NaCl) که مبین وجود یک شاره واحد در تشکیل هر دو نوع فلوریت است. مطالعه پراکندگی عناصر نادر خاکی REE در تعدادی از نمونه‌های فلوریت پیناوند نیز مؤید چنین امری است، به طوری که محاسبه برخی از نسبت‌های LREE به HREE نشان می‌دهد که فلوریت‌های جانشین (فلوریت‌های پیشین) از عناصر نادر خاکی سبک غنی بوده و در نتیجه در مراحل آغازین تبلور از شاره کانه‌زا نهشت یافته‌اند. از طرف دیگر فلوریت‌های مرحله دوم (پسین) به علت غنی‌شدگی از HREE در مراحل پایانی کانه‌زائی تشکیل یافته‌اند. همچنین مطالعه نسبت تغییرات (Tb/La) به (Tb/Ca) و نسبت‌های (Yb/La) و (Yb/Ca) از یک سو نشان می‌دهد که مجموعه کل عناصر نادر خاکی در این نمونه‌ها اساساً پایین بوده است (به علت جانشینی گسترده سنگ میزبان آهکی) و از سوی دیگر مبین آن است که دو فرایند احتمالی هضم یا جانشینی سنگ دیواره در تشکیل فلوریت‌های مرحله اول و تحرک دوباره در تشکیل فلوریت‌های مرحله دوم دخالت داشته‌اند.

واژه‌های کلیدی: معادن فلوریت پیناوند، زمین دما سنجی، عناصر نادر خاکی

#### مقدمه

از نظر شیمیائی فلوریت ترکیبی از فلئورین (F) با عناصری چون Ca، Na، P و As است. با این حال از نظر کانی‌شناختی فلوریت با فرمول  $\text{CaF}_2$  مهمترین ترکیب فلئورین در طبیعت محسوب می‌شود. این کانی که در صنعت با نام تجاری فلورسپار مشهور است امروزه در سه شاخه مهم صنعتی یعنی صنایع متالورژی (به عنوان گدازآور)، صنایع شیمیائی (در تهیه HF) و در صنایع سرامیک و شیشه (در تهیه شیشه‌های اپال) به کار می‌رود. فلوریت یا به صورت یک محصول فرعی در بسیاری از ذخایر سرب و روی و یا به عنوان یک کانی اصلی در ذخایر گرمابی، پگماتی و یا تهنشستی مشاهده می‌شود. در ایران بیشتر ذخایر فلوریت از نوع گرمابی (و یا به عقیده برخی تهنشستی - دیاژنتیک) بوده و در شمال بلوک طبس، البرز مرکزی، و یا در حاشیه زون ایران مرکزی قرار گرفته‌اند. از جمله مهمترین این ذخایر می‌توان به کمرمهدی (جنوب باختری طبس)، پاچی میانا (البرز مرکزی)، پیناوند (شمال خاوری اصفهان) و آتشکوه (جنوب دلیجان) و ... اشاره کرد. این کار پژوهشی روی معادن فلوریت پیناوند و سه رخداد از ۷ رخداد اصلی آن صورت گرفته است.

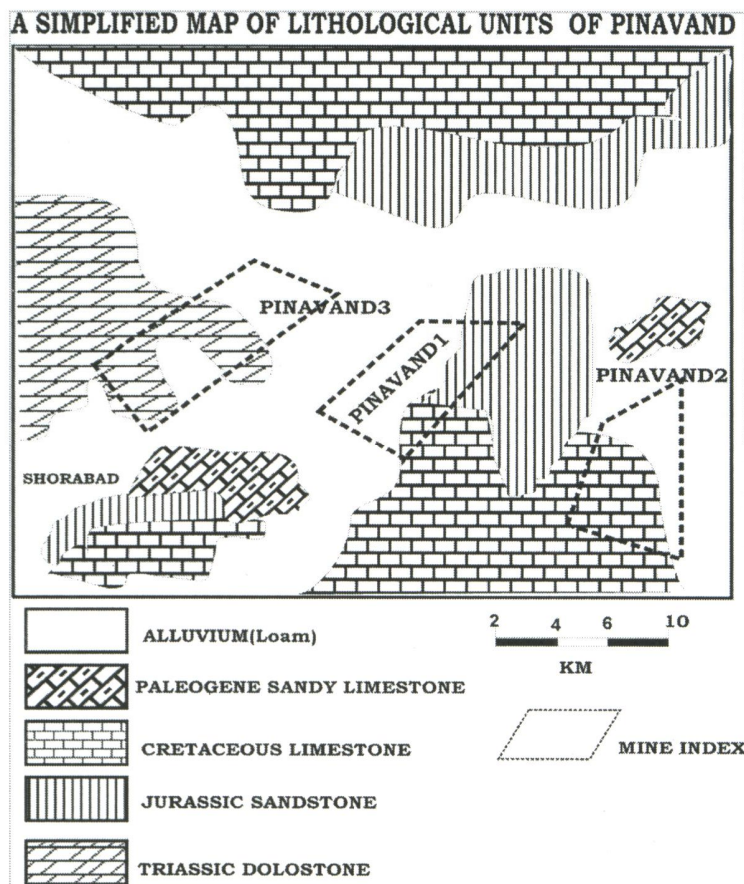
#### زمین شناسی گستره مورد مطالعه

پیناوند و نواحی اطراف آن در شمال خاوری اصفهان و در منتهی الیه جنوب باختری زون ایران مرکزی و زیر نوار آتشفشانی سهند - بزمان قرار گرفته است. ویژگیهای ساختاری و زمین شناختی این منطقه به پیروی از زون ایران مرکزی تحولات مهمی را پشت سر نهاده است؛ به طوری که سه فاز اصلی کوهزائی در این زون یعنی **کیمیرین** پیشین (در تریاس فوقانی)، **کیمیرین** پسین (در حدواسط ژوراسیک و کرتاسه) و لارامید (در پالئوسن)، این منطقه را به شدت تحت تاثیر خود قرار داده‌اند که در این میان فاز کوهزائی لارامید با اعمال تنشهای کششی و با ایجاد گسلهای عمدتاً امتداد لغز، بستر مناسبی را برای انواع کانه زائی (سرب + روی + باریت + فلوریت) در منطقه پیناوند مهیا کرده است. از نظر چینه‌شناختی و در مقایسه کوچکتر، واحدهای سنگ‌شناختی زیر (شکل ۱) در محل هر سه رخداد مورد مطالعه مشاهده می‌شود [۱]:

- ۱- واحدهای دولومیتی تریاس میانی (قابل انطباق با سازند شتری در ایران مرکزی).
- ۲- واحدهای ماسه سنگی (لیت آرنایتی) ژوراسیک (قابل انطباق با سازند شمشک).
- ۳- واحدهای آهکی (آهکهای دولومیتی) کرتاسه زیرین حاوی اربیتولین (قابل انطباق با آهکهای اربیتولین دار ایران مرکزی). توالیهای این واحد، میزبان اصلی کانه‌زائی فلوریت در پیناوند است.
- ۴- واحدهای آهکی و آهک ماسه‌ای پالئوژن و نئوژن.

وجود حداقل سه سیستم گسلی (به ویژه گسلهای امتداد لغز با راستای عمود بر امتداد لغزش) و نیز گسترش گسترده سنگ آهک دولومیتی به عنوان سنگ میزبان اصلی کانه‌زائی باعث شد تا هر دو عامل فیزیکی و شیمیائی کانه‌زائی را در کنترل خود داشته باشند. عوامل

شیمیائی (انحلال پذیری سنگ آهک دولومیتی) جانیشینی سنگ دیواره را در کنترل داشته و حدود آن با نفوذپذیری سنگ دیواره تعیین می‌شود به طوری که این نوع کانه‌زائی در مرز بین سنگهای ژوراسیک و سنگهای آهکی کرتاسه خاتمه می‌یابد. این کانه‌زائی در دو رخداد پیناوند ۱ و ۳ مشاهده می‌شود. عوامل فیزیکی یا ساختاری، کانه‌زائی نوع شکافه پُرکن را موجب شده‌اند. این کانه‌زائی به صورت چند کانیائی (فلوریت، باریت، کلسیت و کوارتز) بوده و به زونهای گسلی و برشی نزدیک به سطح محدود می‌شود. این نوع کانه‌زائی منحصرأ در رخداد معدنی پیناوند ۲ قابل مشاهده است. هر دو حالت کانه‌زائی دیرزاد (ابی ژنتیک) بوده و نسبت به لایه‌های اطراف به صورت ناهمشیب (discordant) نمایان شده‌اند. از نظر ریخت‌شناسی نیز شکل عمده کانه‌زائی، رگه‌سان (vein-like or lode) و تخت (flat) است. [۲، ۳]



شکل ۱ نقشه ساده شده‌ای از واحدهای سنگی رخنمون یافته در پیناوند.

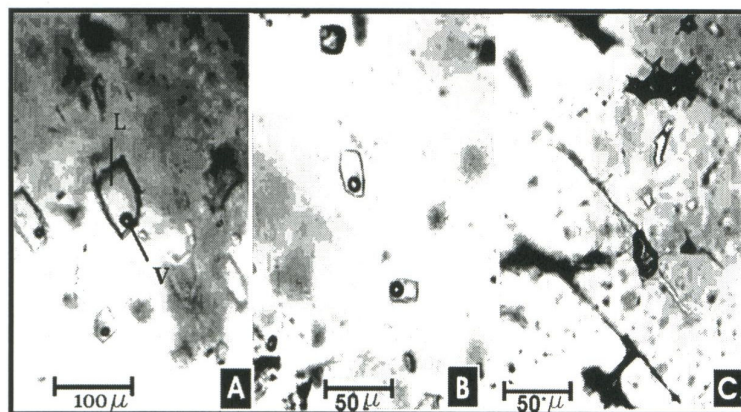
### مطالعات زمین شیمیائی

#### ۱- مطالعات زمین دما سنجی

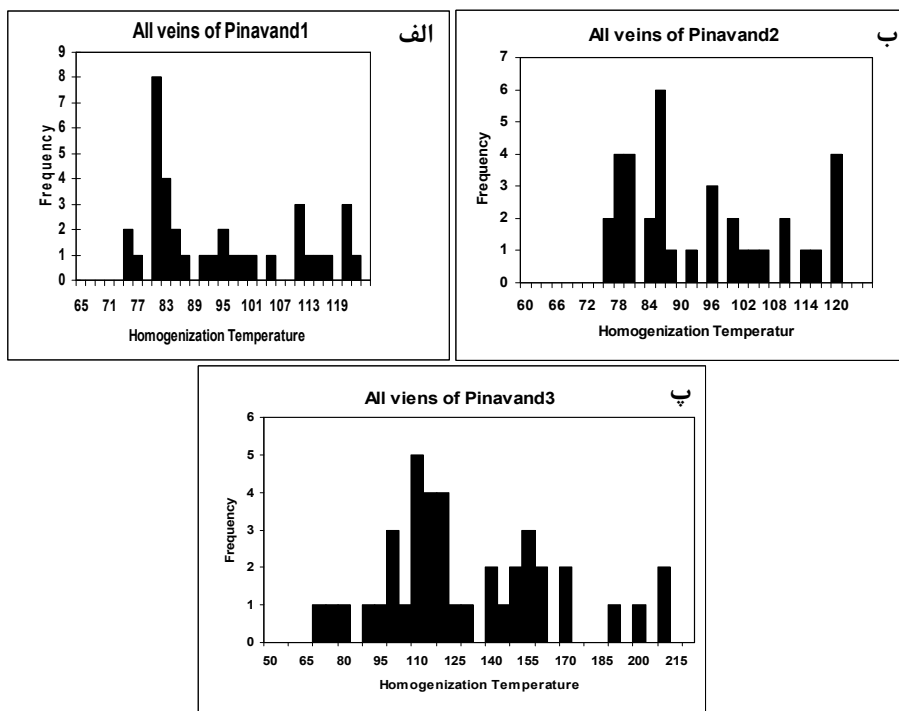
گرماسنجی با استفاده از میانبارهای شاره بیش از هر روش دیگری برای تعیین دمای تشکیل کانسارها مورد استفاده قرار می‌گیرد. این مطالعات همچنین یکی از مطمئن‌ترین روشها در تعیین ترکیب شیمیائی و درجه شوری شاره کانه‌زا است. به منظور نیل به این اهداف بیش از ۱۰۰ مقطع دوبر صیقل از دو نوع اصلی فلوریت یعنی از فلوریت‌های سفید و بنفش از سه رخداد اصلی پیناوند تهیه شدند و در مجموع ۳۵۰ میانبار شماره اولیه و ثانویه کاذب (بر اساس شاخصه‌های ارائه شده توسط رُودر) در آنها مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۲) [۴]. این مطالعات در دو بخش سرمایش و گرمایش صورت گرفت و ضمن آن ۷ نمونه از فلوریت‌های سفید و بنفش نیز به روش خردایش-آبشویی (crushing-leaching) و با دستگاههای AAS و FES مورد تجزیه شیمیائی قرار گرفتند. لازم به توضیح است که نمونه‌های مورد نظر برای این مطالعات در دو مقطع عرضی و طولی و از محل کلیه رگه‌ها و گمانه‌های موجود برداشت شده است.

نتایج مطالعات گرمایش نشان می‌دهد که فلوریت‌های سفید و بنفش پیناوند ۱ و ۲ در گستره‌ای بین ۷۵ تا ۱۲۰ °C به وجود آمده‌اند. میانگین این دما برای پیناوند ۱، ۸۰ درجه سانتیگراد و برای پیناوند ۲، ۸۵ °C است (شکل‌های ۳ الف و ب). همین مطالعات برای نمونه‌های پیناوند ۳ گستره دمای همگن شدگی را بین ۷۰ تا ۲۱۵ °C نشان داد که حداکثر فراوانی در دمائی در حدود ۱۱۰ °C مشاهده می‌شود (شکل ۳ پ). رژیم گرمایی حاکم بر منطقه (که بر اساس تغییرات میانگین دما بر حسب تغییرات عمق در هر سه رخداد رسم شده است) نیز به وضوح نشان می‌دهد که شاخص معدنی پیناوند ۳ در مقایسه با دو رخداد دیگر در دمای بیشتری تشکیل شده است. از آنجا که کانه‌زائی در هر سه شاخص بیشتر به صورت شکافه پرکن و در اعماق کم صورت گرفته است. داده‌های به دست آمده نیاز به تصحیح فشار نداشتند. ( بر اساس داده‌های به دست آمده از حفر گمانه‌ها در پیناوند، حداکثر عمق کانه‌زائی در پیناوند ۲۳۰ متر گزارش شده است).

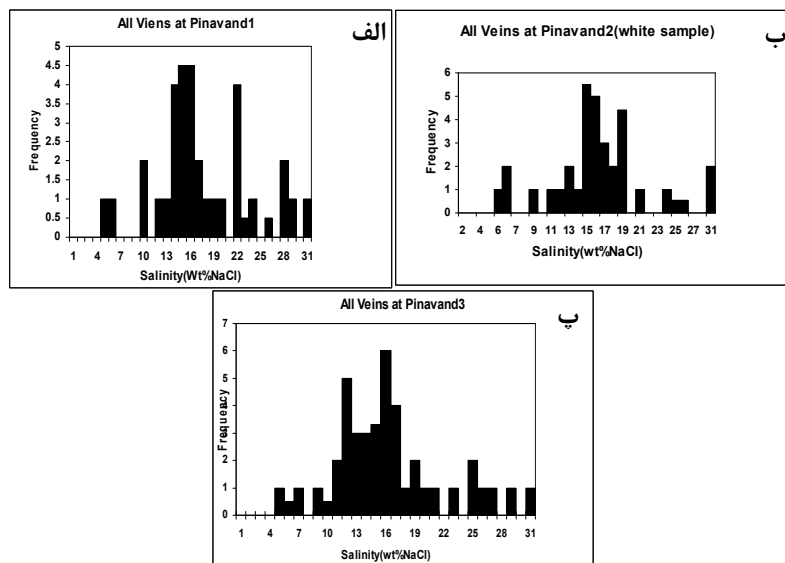
مطالعات سرمایش نیز مشخص می‌سازد که گستره درجه شوری شاره کانه‌زا در هر سه رخداد نسبتاً یکسان بوده و میانگین آن به ۱۵ درصد وزنی معادل NaCl می‌رسد (شکل‌های ۴ الف، ب و پ). دمای یوتکتیک به دست آمده برای این درجه شوری از ۲۳- تا ۵۷- درجه سانتیگراد متغیر است که حد بالائی آن نشان دهنده وجود کاتیون‌هایی (املاح) چون Ca و Mg در آبگون میانبارها است. از این رو به نظر می‌رسد که از نظر کیفی ترکیب شاره کانه‌زا یک سیستم چند هم‌نه‌ای شامل NaCl-H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub>/MgCl<sub>2</sub> باشد.



شکل ۲ نمونه‌هایی از میانبرهای شاره در فلوریت‌های پیناوند (A میانبر شاره اولیه (بزرگنمایی  $\times 500$ ), (B میانبر شاره ثانویه کاذب (بزرگنمایی  $\times 500$ ), (C میانبر شاره ثانویه (بزرگنمایی  $\times 500$ ).



شکل ۳ نمودار تلفیقی دمای همگن شدگی پیناوند ۱ (الف) ، پیناوند ۲ (ب) و پیناوند ۳ (پ).



شکل ۴ نمودار تلفیقی درجه شوری پیناوند ۱ (الف) ، پیناوند ۲ (ب) و پیناوند ۳ (پ).

## ۲- تجزیه به روش خردایش-آبشوئی (Crushing-Leaching)

به منظور تعیین ترکیب کمی و عنصری شماره مسؤل کانه‌زائی، تعداد ۷ نمونه فلوریت سفید و بنفش به روش خردایش-آبشوئی تجزیه شدند (جدول ۱). سپس محلول حاصل از آبشوئی (leachate) به روشهای طیف‌سنجی جذب اتمی AAS (برای عناصر Ca, Mg و Fe) و طیف‌سنجی نشر شعله‌ای FES (برای عناصر K و Na) تجزیه شده و مقادیر این عناصر بر حسب PPM به دست آمدند. نتایج این روش نشان می‌دهد که شماره کانه‌زا از Ca, Mg و Na غنی بوده و از Fe و K به نسبت تهی است. بدیهی است که درجه شوری یک شماره متأثر از وجود املاح در آن است و طبعاً هر چه مقدار این املاح بیشتر باشد درجه شوری افزایش و در نتیجه دمای یوتکتیک آن کاهش می‌یابد [۵] که این امر با نتایج حاصل از مطالعات سرمایش همخوانی دارد.

## ۳- مطالعه ترکیب عناصر نادر خاکی REE

همه عناصر نادر خاکی دارای رفتار ژئوشیمیایی یکسانی هستند. [۶] از این رو چنانچه در رفتار شیمیایی آنها اختلافات کوچکی به وجود آید (به علت کاهش یکنواخت اندازه یونی با افزایش عدد اتمی) می تواند دلیلی بر تفکیک آنها به دنبال برخی فرایندهای ژئوشیمیایی باشد. از این پدیده (تفکیک REE) می توان در پی بردن به نحوه تشکیل کانیها و یا سنگها و یا به طور کلی در تعیین ماهیت فرایندهای زمین شناختی استفاده کرد. [۷] بنابر قوانین جایگزینی عناصر کمیاب، کلسیم موجود در ساختار فلوریت به راحتی با عناصر نادر خاکی (یوپتیم Y و Ce) جایگزین می شود زیرا کلسیم و REE علاوه بر دارا بودن شعاع یونی مشابه، میل ترکیبی یکسانی داشته و یا لیتوفیل هستند. از این رو فلوریت و یا به طور کلی کانیهای حاوی F و Ca را باید میزبان مناسبی برای عناصر نادر خاکی به حساب آورد. [۸] در این کار پژوهشی به منظور مطالعه فراوانی این عناصر در کانی فلوریت (به عنوان کانی اصلی ذخیره) و نیز تشخیص ساز و کارهای احتمالی در کانه زائی مرحله اصلی، تعداد ۶ نمونه فلوریت به روش INAA (فعال سازی نوترونی دستگاهی) در مرکز راکتور مینیاتوری اصفهان تجزیه شدند که نتایج آن در جدول (۲) آورده شده اند. داده های حاصل از این روش نسبت به ترکیب کندریتها (بر اساس داده های Wakita et al, 1971) بهنجار شده اند. لازم به توضیح است که بر اساس بررسیهای انجام گرفته توسط اشنایدر و همکاران [۹] میزان دقت و صحت نتایج حاصل از تجزیه عناصر نادر خاکی در یک کانسار فلوریت چندان تابع تعداد نمونه های برداشت شده نبوده و با تعداد محدودی نمونه نیز می توان به نتایج مطلوبی دست یافت و این بدان علت است که کیفیت داده های REE در کانیهای غیر فلزی کاملاً مستقل از کمیت آنهاست.

جدول ۱ نتایج حاصل از روش خردایش- آبتی روی تعدادی از نمونه های فلوریت (بر حسب ppm).

نمونه	Na	K	Ca	Mg	Na/K	Na/Ca	Ca/Mg
پیناوند ۱ (سفید)	۵۰٫۱	۴٫۴۱	۳۵٫۰۱	۲٫۰۴	۱۱٫۳۶	۱٫۴۳	۱۷٫۱۶
پیناوند ۱ (بنفش)	۸۸٫۹۹	۲٫۴۹	۱۰٫۴۷	۲٫۱۴	۳۵٫۷۴	۸٫۴۹	۴٫۸۹
پیناوند ۲ (سفید)	۴۳٫۱۷	۲٫۰۲	۱۳۹٫۹	۱٫۴۴	۲۱٫۳۷	۰٫۲۶	۱۱۳٫۸۱
پیناوند ۲ (بنفش)	۶۰٫۶۱	۲٫۴۹	۳۸٫۶	۳٫۳۶	۲۴٫۳۴	۱٫۵۷	۱۱٫۴۸
پیناوند ۳ (سفید)	۵۰٫۱۵	۳٫۰۹	۹۸٫۵	۳٫۲۵	۱۶٫۲۲	۰٫۵۳	۳۰٫۳
پیناوند ۳ (بنفش)	۵۱٫۲۲	۵٫۱	۱۹۰٫۱	۱۰٫۱۸	۱۰٫۰۴	۰٫۲۶	۱۸٫۹۷



جدول ۲ میزان عناصر نادر خاکی در ۶ نمونه فلوریت پیناوند (کلیه مقادیر بر حسب ppm).

نمونه	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Tm	Yb	Lu	REE
پیناوند ۱ (سفید)	۰٫۶۴	۱٫۶	۷٫۵	۰٫۰۵	۰٫۰۸	۰٫۸۵	۰٫۱۱	۰٫۲۲	۰٫۴۲	۰٫۲۶	۰٫۰۴	۱۱٫۷۸
پیناوند ۱ (بنفش)	۰٫۵۷	۱٫۶	۱۲٫۳	۰٫۰۸	۰٫۲۳	۰٫۹۳	۰٫۱۳	۰٫۲۰	۰٫۶۵	۰٫۲۷	۰٫۰۴	۱۷٫۱۵
پیناوند ۲ (سفید)	۰٫۰۴	۱٫۶	۷۵	۹۶	۰٫۰۸	۰٫۸۸	۰٫۱۹	۰٫۱۸	۱٫۳	۱۶	۱۲۰	۳۱۱٫۲
پیناوند ۲ (بنفش)	۰٫۰۶	۱٫۷	۸۰	۶۰	۰٫۰۵	۱٫۵۷	۰٫۲۴	۰٫۲۶	۰٫۷۰	۱۳	۹۰	۲۴۷٫۵
پیناوند ۳ (سفید)	۰٫۵۹	۱٫۴	۶٫۷	۰٫۰۶	۰٫۲۱	۰٫۷۸	۰٫۱۵	۰٫۱۹	۰٫۵۴	۰٫۲۳	۰٫۰۳	۱۰٫۸۸
پیناوند ۳ (بنفش)	۰٫۶۷	۱٫۷	۷٫۶	۰٫۰۶	۰٫۲۱	۰٫۷۵	۰٫۲۲	۰٫۱۵	۰٫۶۱	۰٫۲۱	۰٫۰۸	۱۲٫۲۶

### ۳-۱- الگوی تغییرات عناصر نادر خاکی در نمونه‌های سفید و بنفش پیناوند ۱، ۲ و ۳

چنانکه از شکل‌های (۵ الف، ب، پ، ت، ث، و ج) پیداست، روند تغییرات REE در نمونه‌های سفید و بنفش پیناوند ۱ و ۳، کم و بیش به یکدیگر شبیه است. در این میان الگوی تغییرات نمونه‌های پیناوند ۲ با دیگر نمونه‌ها کاملاً متفاوت بوده است که حاکی از تفاوت در ساز و کار تشکیل و نیز تاریخچه پیچیده‌تری برای فلوریت‌های این رخداد است. با بررسی چنین الگوی تغییراتی (از لحاظ کمی و کیفی) می‌توان به موارد ذیل پی‌برد:

الف- پایین بودن مجموع کل عناصر نادر خاکی در نمونه‌های پیناوند ۱ و ۳ و بالا بودن آن در نمونه‌های فلوریت پیناوند ۲. طبق نظر مولر و همکاران [۱۰] پایین بودن مجموع عناصر نادر خاکی در فلوریت نشان دهنده واکنش شاره گرمایی با سنگ دیواره آهکی و افزایش pH شاره است (پدیده جانشینی سنگ دیواره به وسیله شاره کانه‌زا). از طرف دیگر بالا بودن مجموع این عناصر مبین آن است که فلوریت در اثر تحرک دوباره بلورهای قبلی (preexist fluorites) ایجاد شده است.

ب- محاسبه نسبت‌های  $(La/Yb)_n$ ،  $(Tb/Yb)_n$  و  $(Ce/Yb)$  (جدول ۳) نشان دهنده غنی‌شدگی نمونه‌های فلوریت پیناوند ۱ و ۳ از عناصر نادر خاکی سبک و غنی‌شدگی نمونه‌های پیناوند ۲ از عناصر نادر خاکی سنگین است. مولر و همکاران [۱۱] به طور تجربی ثابت کردند که فلوریت‌هایی که در مراحل اولیه تا میانی تبلور، ایجاد می‌شوند از عناصر نادر خاکی سبک غنی بوده و در آنها میزان La بالا و Tb پایین است. در عوض فلوریت‌های مربوط به مراحل پایانی تبلور ترجیحاً از عناصر نادر خاکی سنگین غنی شده‌اند.

پ- محاسبه نسبت‌های Tb/La (معرف میزان تفریق محیط ته‌نشست) و Tb/Ca (معرف محیط شیمیایی نهشت) نشان می‌دهد که تمام نمونه‌های فلوریت پیناوند در گستره ته‌نشستی نمودار مربوطه قرار می‌گیرند (شکل ۶) علت این امر از یک سو پایین رفتن نسبت Tb/Ca در اثر

واکنش شاره گرمایی با سنگ آهک (غنی از Ca) و از سوی دیگر پایین بودن مجموع عناصر نادر خاکی در این نمونه‌هاست.

ت- محاسبه نسبت تغییرات Yb/La و Yb/Ca که تعیین کننده ساز و کار غالب در کانه‌زایی فلوریت است نشان می‌دهد که فلوریت‌های پیناوند ۱ و ۳ (فلوریت‌های جانیشینی) احتمالاً در اثر فرایند هضم یا جانیشینی و فلوریت‌های پیناوند ۲ در اثر فرایند تحرک دوباره (remobilization) ایجاد شده‌اند (شکل ۷).

ث- محاسبه نابهنجاری Eu (که شدت آن به صورت نسبت  $Eu/Eu^*$  بیان می‌شود) مبین آن است که این عنصر در نمونه‌های سفید پیناوند ۱ و ۳ نابهنجاری مثبت و در نمونه بنفش پیناوند ۱ و ۲ نابهنجاری منفی نشان می‌دهد. وجود نابهنجاری مثبت در نمونه‌های فلوریت نشان دهنده جانشین شدن Ca به وسیله Eu در ساختار فلوریت است. با این حال وجود هر دو نابهنجاری مثبت و منفی حاکی از قلیائی بودن محیط نهشت و یا افزایش pH شاره کانه‌زاست [۱۲].

ج- محاسبه نابهنجاری Ce در نمونه‌های فلوریت پیناوند نشان دهنده منفی بودن نابهنجاری این عنصر در کلیه نمونه‌های مورد نظر است. علت چنین رفتاری در نمونه‌های فلوریت پیناوند احتمالاً خروج Ce از محیط در اثر واکنش شاره با سنگ دیواره آهکی و افزایش فوگاسیته اکسیژن است (جدول ۳).

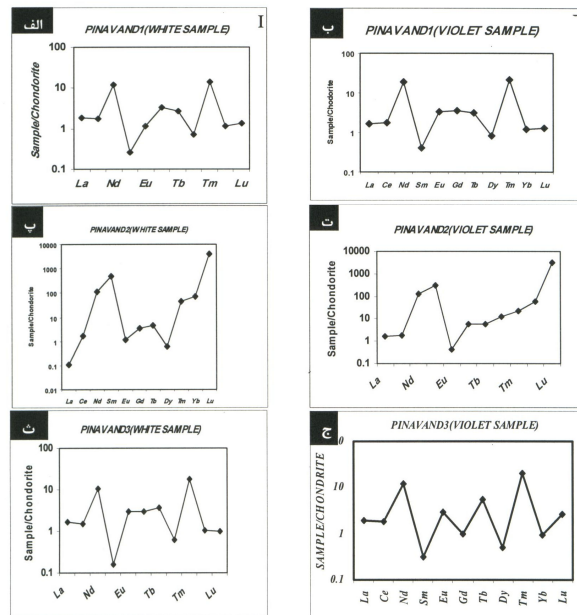
در هر حال به عقیده نگارندگان، الگوی کلی و کیفی تغییرات عناصر نادر خاکی در فلوریت‌های پیناوند را می‌توان (به ترتیب اهمیت) ناشی از یکی از عوامل زیر دانست:

- ۱- توزیع عناصر نادر خاکی بین کانی تبلور یافته و محلول اولیه (محتملترین عامل).
- ۲- بروز تغییرات سیستماتیک در فراوانی عناصر نادر خاکی.
- ۳- ته‌نشین شدن همزمان REE آزاد در شبکه فلوریت.
- ۴- کمپلکس شدن REE در محلول کانه‌زا (نا محتملترین عامل).

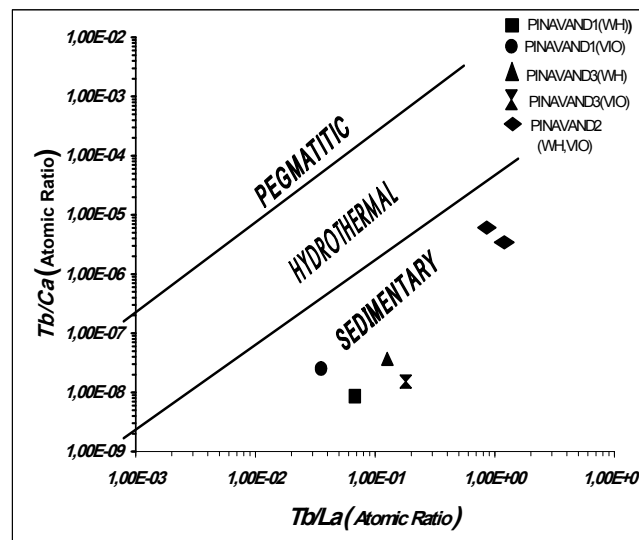
جدول ۳ نسبت برخی از عناصر نادر خاکی و نیز محاسبه نابهنجاری Ce و

نمونه	Ce/La	Tb/La	Tb/Ca	Yb/La	Yb/Ca	(La/Yb) <sub>n</sub>	(Tb/Yb) <sub>n</sub>	Eu/Eu*	Ce Anomaly
پیناوند ۱ (سفید)	۶٫۱۵	۰٫۳۹	$^{۷۰}۱۰ \times ۱٫۸$	۰٫۴۰	$^{۷۰}۱۰ \times ۴$	۱٫۵	۱٫۹۸	۰٫۱	۰٫۲۷
پیناوند ۱ (بنفش)	۵٫۹۲	۰٫۲۲	$^{۷۰}۱۰ \times ۲٫۵$	۰٫۴۷	$^{۷۰}۱۰ \times ۵$	۱٫۳۹	۲٫۲۶	۱٫۵۷	۰٫۱۷
پیناوند ۲ (سفید)	۰٫۱	۴٫۴۱	$^{۷۰}۱۰ \times ۳$	۳۷۲٫۰۹	$^{۷۰}۱۰ \times ۲$	$^{۷۰}۱۰ \times ۱٫۶$	۰٫۰۵	۰٫۰۵	۰٫۰۵
پیناوند ۲ (بنفش)	۰٫۱۳	۳٫۳۹	$^{۷۰}۱۰ \times ۴$	۲۱۳٫۱	$^{۷۰}۱۰ \times ۲٫۲$	$^{۷۰}۱۰ \times ۲٫۸$	۰٫۰۴	۰٫۰۴	۰٫۰۳
پیناوند ۳ (سفید)	۶٫۰۸	۰٫۲۵	$^{۷۰}۱۰ \times ۲$	۰٫۳۸	$^{۷۰}۱۰ \times ۴$	۶٫۰۸	۱٫۵۸	۱٫۵۸	۰٫۲۱
پیناوند ۳ (بنفش)	۸٫۰۹	۰٫۳۲	$^{۷۰}۱۰ \times ۳$	۰٫۳۱	$^{۷۰}۱۰ \times ۳٫۶$	۲٫۰۶	۵٫۷۶	۲٫۶۵	۰٫۲۸

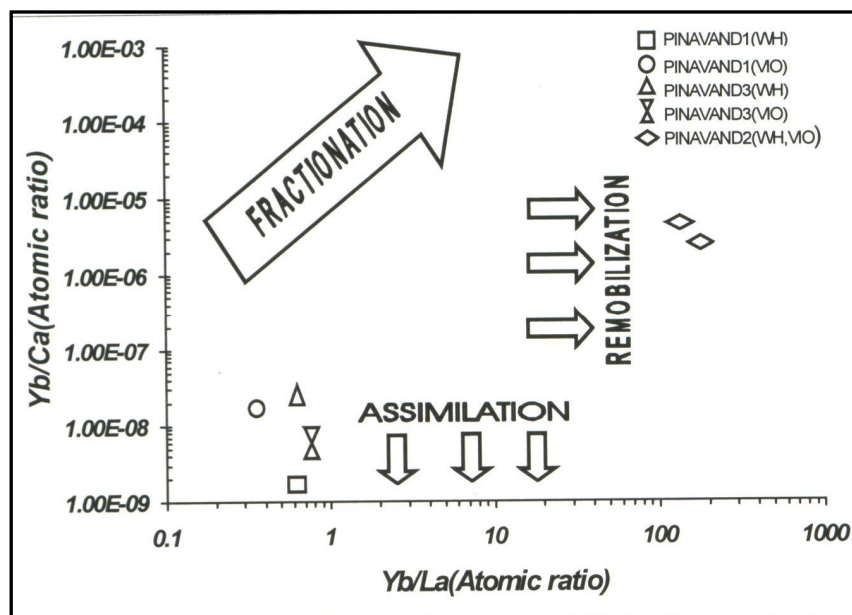
Eu در نمونه‌های فلوریت پیناوند.



شکل ۵ نمودار تغییرات عناصر نادر خاکی در نمونه های سفید پیناوند (الف)، نمونه بنفش پیناوند (ب)، نمونه سفید پیناوند ۲ (پ)، نمونه بنفش پیناوند ۲ (ت)، نمونه سفید پیناوند ۳ (ث) و نمونه بنفش پیناوند ۳ (ج).



شکل ۶ نسبت تغییرات Tb/Ca به Tb/La (نقل از Moller et al, 1976) و قرار گیری نمونه های فلوریت پیناوند در محدوده تهنشستی.



شکل ۷ نسبت تغییرات  $Yb/Ca$  به  $Yb/La$  (نقل از Schneider et al, 1975) و قرارگیری نمونه‌های فلوریت پیناوند ۱ و ۳ در گستره فرایند هضم و نمونه‌های پیناوند ۲ در گستره تحرک دوباره.

#### برداشت

بر اساس مطالعات انجام گرفته در این پژوهش می‌توان نتیجه گرفت که فلوریت‌های پیناوند دست کم در دو مرحله کاملاً متفاوت از یکدیگر تشکیل شده‌اند:

الف - مرحله جانشینی ( کانه‌زائی پیشین): با توجه به بررسی‌های زمین دما سنجی فلوریت‌های این مرحله (رخدادهای معدنی پیناوند ۱ و ۳) در دمای به نسبت بالا ( با میانگین  $110^{\circ}C$ ) و از یک شاره شور و غنی از Mg به وجود آمده و با دگرسانی متاسوماتیک (دولومیتی شدن اپی ژنتیک) همراه بوده‌اند. از نظر زمین شیمیائی، غنی بودن این فلوریت‌ها از عناصر نادر خاکی سبک، بالا بودن نسبت  $Tb/Ca$  و پایین بودن نسبت  $Yb/La$ ، حکایت از آن دارد که فلوریت‌های یاد شده اولاً در مراحل اولیه تبلور ایجاد شدند و ثانیاً فرایند هضم و یا جانشینی سنگ دیواره، ساز و کار احتمالی در تشکیل آنها بوده است.

ب- مرحله شکافه پرکن یا رگهای (کانه‌زائی پسین): که فلوریت‌های مربوط به این مرحله (رخداد معدنی پیناوند<sup>۲</sup>) در دمای پایین (با میانگین °C ۸۰) تشکیل شده‌اند و در امتداد گسلها و شکستگیهای کوچکتر مشاهده می‌شوند. از نظر ترکیب زمین شیمیایی REE، فلوریت‌های این مرحله از عناصر نادر خاکی سنگین به نسبت غنی بوده و در آنها نسبتهای Tb/Ca و Yb/Ca بالاست که مبین نهشت آنها در مراحل آخر تبلور و احتمالاً در اثر فرایند تحرک دوباره فلوریت‌های مرحله پیشین است.

مرجع‌ها

[۱] قشلاقی ا.، "زمین شیمی و زایش معادن فلوریت پیناوند"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه شیراز (۱۳۸۱).

[۲] قشلاقی ا.، "معادن فلوریت پیناوند؛ MVT یا ایبی ترمال؟"، (خلاصه مقاله) بیست و دومین گردهمایی علوم زمین، سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور (۱۳۸۲)

[3] Abromov V., "Report on the results of geological exploration works experienced at the area No:3 Pinavand deposits of fluorite", National Steel Corporation, Techno export USSR, Esfahan Geological Department (1988) 110.

[4] Roedder E., "FLUID INCLUSIONS; Review in Mineralogy", Mineralogical Society of America, Reston, Virginia(1984)

[5] Shepherd T.J., Rankin A.H., Alderton D.H.M., "A PRACTICAL GUIDE TO FLUID INCLUSION STUDIES", New York (1985) 239

[۶] رولینسن هیو ریچارد، "کاربرد داده های ژئوشیمیایی"، برگردان: کریم زاد ثمرین، علیرضا. انتشارات دانشگاه تبریز (۱۳۸۱).

[7] Hill G.T., "Geochemistry of south western New Mexico fluorite occurrences implication for precious metals exploration in fluorite-Bearing system", J. of Geochemical Exploration 68 (2000) 1-20

[8] Constantopoulos C.W., "Fluid inclusion and rare earth element geochemistry of fluorite from south-central", Idaho. Economic Geology (1988) 83 626-636.

[9] Schneider H.J., et al., "Rare earth elements distribution in fluorite and carbonate sediments of East-Alpine mid-triassic in the Nordichle Kalkalpen", Mineralum Deposita (1975) 10 330-344.

[10] Moller P., Dulski P., "La-ICPMS study of REE and Y distribution in fluorite", Mineral deposits Processes to Processing, Rotterdam, Balkana.(1999) 1 1133-1136.

- [11] Moller P., Parekh P.P., Schneider H.J., *"The application of Tb/Ca-Tb/La abundance ratios to problems of fluorspar genesis"*, Mineralum Deposita (1986) 11 111-116.
- [12] Ganzeyev A.A., Satsokov Y.P., *"REE in fluorite of different origin"*, Geochemistry international (1976) 73 51-56