

مطالعه کانسار فلوریت قهرآباد بر پایه داده‌های عناصر خاکی کمیاب، جنوب خاور سقز، استان کردستان

مهراد براتی^۱، افشین اگبرپور^۲، ابراهیم طالع فاضل^۱، بابک طلائی^۲ و مسعود مصلحی^۳

^۱ استادیار، گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران
^۲ استادیار، پژوهشکده علوم زمین، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، تهران، ایران
^۳ دانشجوی دکترا، گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران
^۴ کارشناسی ارشد، شرکت مهندسی مشاور پارسی کان کاو، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۶/۲۳ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۱۰/۲۲

چکیده

کانسار فلوریت قهرآباد در ۵۸ کیلومتری جنوب خاور شهرستان سقز، در استان کردستان جای دارد. این کانسار (فلوریت) به شکل عدسی‌های پراکنده، رگه‌ای و رگه‌ای در سنگ‌های کربناتی با سن تریاس جای گرفته است. ۳ نوع فلوریت بنفش، سبز و بی‌رنگ در این کانسار قابل تشخیص و کانی‌های باطله شامل کوارتز، دولومیت، کلسیت و باریت است. میزان عناصر خاکی کمیاب در فلوریت موجود در این کانسار میان ۲۰/۱۸ تا ۴۸/۳۸ ppm است. میزان بیشتر LREEها در فلوریت‌های بنفش و بی‌رنگ، نسبت به فلوریت‌های سبز نشانگر این است که آنها در مراحل اولیه کانی‌سازی شکل گرفته‌اند. محاسبه بی‌هنجاری Eu نشانگر این است که فلوریت‌ها در شرایط قلیایی تا خنثی و تا حدی اکسیدی شکل گرفته‌اند. در پایان با استفاده از مطالعات ژئوشیمی عناصر خاکی کمیاب می‌توان نتیجه گرفت که ذخیره فلوریت قهرآباد محصول فعالیت گرمایی (اپی‌ترمال) است و سیال‌های کانی‌ساز دارای منشأ ماگمایی یا آب فسیل موجود در حوضه رسوبی هستند که با وجود فعالیت‌های آذرین می‌توان این مسئله را توجیه کرد.

کلیدواژه‌ها: قهرآباد، ذخیره فلوریت، میانبرهای سیال، سقز، کردستان.

***نویسنده مسئول:** مهراد براتی

E-mail: Barati@basu.ac.ir

۱- پیش‌نویس

تجزیه شیمیایی شد. در هنگام نمونه‌برداری دقت شد نمونه‌ها از بخش تازه و هوازده نشده انتخاب شوند. همچنین ۱۵ مقطع نازک از نمونه‌های فلوریت، باریت و سنگ میزبان تهیه شد که در نمونه‌های سنگ میزبان به دلیل وجود دولومیت و آهک از روش رنگ‌آمیزی با آلزاین برای تشخیص دولومیت استفاده شده است. موقعیت و ویژگی‌های برداشت نمونه‌ها در جدول ۱ آمده است. داده‌های عناصر خاکی کمیاب با کندیت بر پایه داده‌های Boynton (1984) بهنجار شده‌اند.

۳- موقعیت جغرافیایی و زمین‌شناسی محدوده مورد مطالعه

این منطقه در فاصله ۵۷ کیلومتری جنوب خاور شهرستان سقز و ۱۶۵ کیلومتری شمال باختر شهرستان سنندج جای گرفته و از دید تقسیمات جغرافیایی بخشی از شهر صاحب و بخش سته (از توابع شهرستان سقز) است. منطقه قهرآباد سلیمان در شمال باختر استان کردستان قرار دارد. عرض و طول جغرافیایی کانسار فلوریت قهرآباد به ترتیب $36^{\circ} 01' 3'' N$ و $46^{\circ} 34' 21'' E$ است. این کانسار در گوشه جنوب باختری چهارگوش‌های $1:250000$ تکاب و $1:100000$ چابان (ایرانخواه) جای دارد. در شکل ۱ عکس هوایی محدوده مورد مطالعه و موقعیت آن در برگه ایرانخواه و همچنین ترانسه‌های ۱ و ۲ حفر شده در ذخیره قهرآباد مشخص شده است. شکل ۲ نیز راه‌های دسترسی به منطقه را نشان می‌دهد. این منطقه دارای گوناگونی سازندی و سنگ‌شناختی کمی است. شکل ۳ نقشه زمین‌شناسی محدوده مورد مطالعه را نشان می‌دهد. واحدهای مشخص شده در نقشه زمین‌شناسی به شرح زیر است:

- **واحد mt:** این واحد شامل سنگ‌های دگرگونی غیر قابل تفکیک همچون بیست، فیلیت، میکاشیست، کوارتزیت، آمفیولیت و گنایس همراه با سنگ‌های آتشفشانی اسیدی، دولومیت و سنگ‌آهک‌های بلورین شده است و برونزد آهکی دارای کانی‌سازی را دربر گرفته است و سن این واحدها به ترتیب پیش از پرمین، پرکامبرین و پالئوزویک معرفی شده‌اند (حلفی حسینی، ۱۳۷۸).

- **واحد TRd:** در جنوب روستای قهرآباد دولومیت‌ها و آهک‌های دولومیتی

فلوئور به عنوان یکی از عناصر مهم در صنعت، متالورژی و تولید مواد شیمیایی اهمیت دارد. فلوریت (CaF_2) یکی از کانی‌های صنعتی با ارزش در جهان است که بیش از ۲۰۰ سال از بهره‌برداری آن در دنیا می‌گذرد. این کانی صنعتی کاربردهای بسیاری در صنایع مختلف دارد؛ از این رو مطالعه چگونگی تشکیل این کانی و انواع تپ‌های کانی‌سازی فلوریت اهمیت پیدا می‌کند (طلائی، ۱۳۸۹). با آنکه اثرات مخرب زیست محیطی ترکیب‌های فلوئور ثابت شده است، ولی هیچ ماده دیگری نتوانسته است با داشتن همان ویژگی‌های بالقوه، جانشین فلوریت در صنایع شیمیایی شود. فلوریت بر پایه نوع استفاده در صنایع اسیدسازی، سرامیک یا متالورژی تقسیم‌بندی می‌شود. همچنین این کانی در صنایع مختلفی کاربرد محدود ولی با اهمیت دارد که عبارتند از: صنایع آلومینیم‌سازی، صنایع نوری، صنایع الکترونیک، صنایع نظامی و هسته‌ای، صنایع پزشکی و بهداشتی و صنایع سیمان (طلائی، ۱۳۸۹). به‌جز کانسار مورد مطالعه، می‌توان به کانسارهای فلوریت آتش‌کوه در ۲۰ کیلومتری جنوب خاور دلیجان و پیتاوند در ۷۰ کیلومتری شمال خاور اصفهان در پهنه سنندج سیرجان و همچنین در دیگر مناطق ایران به کانسارهای پاجی‌میانا در ۴۰ کیلومتری خاور ایستگاه راه‌آهن پل‌سفید، کرمهدی در ۱۶۵ کیلومتری جنوب باختری طبس، جویند در ۲۱ کیلومتری شمال باختر گناباد، فلوریت دربندراور کرمان در ۶۶ کیلومتری شمال خاور راور، فلوریت-باریت کمشچه در ۳۳ کیلومتری جنوب خاور نطنز، باریت و فلوریت اردکان در ۳۵ کیلومتری شمال خاور اردکان، فلوریت کیاسر در جنوب خاوری کیاسر و ۱۰ کیلومتری دهکده آراو معدن فلوریت فسخود چنگرزه در ۳۰ کیلومتری جنوب باختری اردستان اشاره کرد (بایگاه ملی داده‌های علوم زمین، ngdir.ir).

۲- روش مطالعه

برای بررسی الگوی تغییرات عناصر خاکی کمیاب در کانسار قهرآباد ۱۵ نمونه از فلوریت، باریت و سنگ میزبان برداشته و به روش ICP-AES در شرکت زرآزما

خاکی کمیاب پیروی نکنند (Hill et al., 2000) که شدت انحراف از حالت بهنجار بستگی به شرایط فیزیکوشیمیایی و همچنین حضور مؤلفه‌های دیگر دارد. برای تعیین شرایط اکسایشی با کاهش بودن محیط تن‌نشینی فلوریت و همچنین داشتن برآوردی از دمای تشکیل کانی، از نسبت Eu/Eu^* طبق معادله ۱ استفاده شد:

$$Eu/Eu^* = Eusample / Euchondrite / \sqrt{[(Sm\ sample / Sm\ chondrite) \times (Gd\ sample / Gd\ chondrite)]} \quad (1)$$

برای تعیین احیایی (Eh پایین) یا اکسیدان (Eh بالا) بودن محیط تن‌نشینی فلوریت، از نسبت Ce/Ce^* طبق معادله ۲ استفاده شد:

$$Ce/Ce^* = (Ce\ sample / Ce\ chondrite) / \sqrt{[(La\ sample / La\ chondrite) + (Pr\ sample / Pr\ chondrite)]} \quad (2)$$

Moller et al. (1976) نشان داد که نسبت عناصر خاکی کمیاب به کلسیم نشانه محیط شیمیایی نهشت و نسبت (HREE/LREE) Tb/La نشانه درجه تفریق آن محیط است؛ از این رو با درجه اطمینان بالایی می‌توان از این نسبت‌ها در مشخص کردن منشأ ذخایر فلوریت استفاده کرد. به‌طور کلی نسبت‌های بالای Tb/Ca در پگماتیت‌ها و نسبت پایین در فلوریت‌هایی با منشأ رسوبی دیده می‌شود که عناصر خاکی کمیاب آنها از آب اقیانوس منشأ گرفته است. فلوریت‌های گرمایی دارای غلظت متوسطی از REE هستند و نسبت Tb/Ca در آنها حد وسط است. از این رو تغییرات Tb/Ca به Tb/La سه محیط پگماتی، گرمایی و رسوبی را از یکدیگر متمایز می‌سازد (Moller et al., 1976).

Bau & Dulsky (1995) نشان دادند که تفریق $Y-Ho$ در محلول‌های فلوریت‌دار به منشأ ارتباطی ندارد و بستگی به پایداری بیشتر کمپلکس فلوریت ایتیم در مقایسه با کمپلکس هولیم دارد؛ از آنجا که Ho راحت‌تر جذب سطحی می‌شود، نسبت Y/Ho تمایل به افزایش در طول مسیر جریان دارد. نسبت La/Ho بسته به سن و رنگ فلوریت‌ها متفاوت است؛ به‌طوری که قدیمی‌ترین آنها دارای بیشترین نسبت La/Ho است. همچنین بنابر این مطالعات، فلوریت‌های یکسان از دید ژئیکمی باید نسبت‌های مشابه Y/Ho و La/Ho و با همبستگی (Correlation) منفی میان این دو نسبت را نشان دهند (Bau & Dulsky, 1995).

با رسم نمودارهای عتکبوتی اطلاعات زیر را می‌توان دریافت:

۱) غنی‌شدگی نسبی از HREEها در فلوریت‌های بی‌رنگ نشانه تبلور در مراحل آخر فعالیت گرمایی است (Mortiani & Preinfalk, 1996) (شکل‌های ۶ و ۷) از آنجا که با پیشرفت تبلور، محلول از LREEها تهی می‌شود. زیرا کمپلکس‌های LREE دارای پایداری کمتری هستند و سریع‌تر وارد شبکه فلوریت می‌شوند. بنابراین با پیشرفت تبلور محلول از HREEها غنی شده و فلوریت‌هایی که در مراحل آخر تشکیل شده‌اند از HREEها نسبت به LREEها غنی هستند (Hill et al., 2000).

۲) فلوریت‌های سبز از HREEها غنی‌شدگی نشان می‌دهند که نشانه تبلور آنها در مرحله آخر فعالیت گرمایی است (Mortiani & Preinfalk, 1996) (شکل‌های ۶ و ۷). ۴) بیشتر فلوریت‌های بنفش، از LREEها غنی‌شدگی نشان می‌دهند که نشانه تبلور آنها در مراحل اولیه است (Mortiani & Preinfalk, 1996) (شکل‌های ۶ و ۷).

۵) همه نمونه‌های فلوریت از ترانسه ۲ غنی‌شدگی از HREE نسبت به LREE را نشان می‌دهند که احتمال دارد دلیل آن، شکل‌گیری در مراحل آخر فعالیت سیال گرمایی باشد (Mortiani & Preinfalk, 1996) (شکل ۷) به جز کانی بارت.

۶) مقایسه عناصر خاکی کمیاب سنگ میزبان با فلوریت‌ها چه از دید مقدار کمی (جدول‌های ۲ و ۳) و چه از دید الگوی نمودار عتکبوتی نشانه متفاوت بودن منشأ این عناصر در فلوریت‌ها و سنگ میزبان است (شکل‌های ۸ و ۹ الف و ب).

مقایسه نسبت‌های $(La/Yb)_{cn}$ و $(Tb/Yb)_{cn}$ در نمونه‌های فلوریت نشان از غنی‌شدگی نسبی بیشتر این نمونه‌ها از عناصر خاکی کمیاب سنگین دارد (جدول ۴). چیرگی نسبی عناصر خاکی کمیاب سبک در نمونه‌های بنفش و

ستبر لایه تا نوده‌ای به رنگ‌های سبز خاکستری تا خاکستری تیره دیده می‌شوند که به‌طور متناوب با شیل‌های سیلتی و آهکی قرار دارند. این سنگ‌ها بدون فسیل و دارای سن تریاس هستند. در این سنگ‌ها، رگه‌ها و رگچه‌هایی از کانی‌سازی‌های فلوریت حضور دارند (خلقی حسرفی، ۱۳۷۸). همبندی این واحد در بخش جنوب روستای قهرآباد با واحد دگرگونی به صورت آشکار (شارپ) است. اما آنچه که در منطقه کمی عجیب به نظر می‌رسد وجود توده آهکی و آهک دولومیتی میزبان کانی‌سازی در منطقه است که با سنگ‌های دگرگونی دربر گرفته شده و هنوز توجه قابل قبولی برای سازوکار وجود چنین توده‌ای در میان سنگ‌های دگرگونی (شست، آمفیولیت، گنیس) بدون تحمل دگرگونی شدید و با حتی متوسط ارائه نشده است.

– **واحدهای Khd و Kss:** در بخش‌هایی از نهشته‌های دگرگونی واحد mt عدسی‌هایی از نهشته‌های کرتاسه پایینی دیده می‌شود که جزو سنگ‌های رسوبی هستند (ماسه‌سنگ و آهک و دولومیت) و دگرگون نشده‌اند (خلقی حسرفی، ۱۳۷۸). به نظر می‌رسد این عدسی‌ها جامانده‌های نهشته‌های کرتاسه پایینی باشند که روی واحد mt نهشته شده‌اند.

– **واحد Qt:** این واحد شامل سنگ‌های آهکی و تراورتن‌های آب شیرین است که این واحد سنگ‌شناختی وسعت بسیار کمی دارد.

کانی فلوریت به شکل توده‌های جدا از هم در سنگ میزبان برشی، با بافت پرکننده فضای خالی و جانیشینی در سنگ میزبان و رگه‌ای در سنگ‌های کربناتی واحد TRd دیده می‌شوند. گاه، فلوریت‌های بسیار ریز به حالت برشی شده و رگه‌های گسیخته دیده می‌شوند که نشان از وجود گسایش و عملکرد فرایندهای زمین‌ساختی در محل دارد (شکل ۴) و به‌صورت درهم‌رشدی با بارت و جانیشینی سنگ میزبان دیده می‌شوند (شکل ۵). از دید بلورشناختی، بیشتر فلوریت‌های رشد کرده در فضای خالی، درشت‌بلور هستند؛ حالت بلوری کامل خود را دارند و به‌صورت هرمی شکسته می‌شوند. ابعاد کانی‌سازی بیشتر محدود به رگه‌هایی با عرض تا ۱ متر قابل رویت در ترانسه‌های حفر شده است؛ اما در سرتاسر محدوده تپه آهکی کانی‌سازی دیده نمی‌شود و بنا بر مشاهدات صحرائی تعداد رگه‌ها بسیار محدود و انگشت شمار است. حالت تاوینی (وجود چند رنگ در یک بلور فلوریت) در تشکیل فلوریت در طی تکامل سیال گرمایی در برخی از نمونه‌ها دیده می‌شود.

بیشترین فراوانی فلوریت‌ها مربوط به انواع سبز رنگ در رگه موجود در دامنه شمالی است و در رگه دامنه جنوبی پس از بارت، فلوریت‌های بنفش بیشترین فراوانی را دارند. کانی باطله به‌طور چیره کلسیت است که با به‌صورت متبلور و با به‌صورت آهک در منطقه دیده می‌شود.

۴- مطالعات ژئوشیمیایی عناصر خاکی کمیاب در کانسار قهرآباد

جانیشینی شیمیایی عناصر خاکی کمیاب در فلوریت (CaF_2) به مقدار کم و به‌طور معمول در حد ppm رخ می‌دهد. عناصر خاکی کمیاب مهم‌ترین عناصر جانیشین شونده به‌جای کلسیم در ساختار درونی فلوریت هستند (Ehya, 2012)؛ به همین دلیل بررسی این عناصر در فلوریت‌های منطقه معدنی اهمیت قابل توجهی دارد. جدول‌های ۲، ۳ و ۴ میزان عناصر خاکی کمیاب در فلوریت‌ها و نسبت‌های مورد نیاز برای محاسبات آمده در ادامه این مقاله را نشان می‌دهد. (Mortiani & Preinfalk, 1996) به‌طور تجربی ثابت کردند که فلوریت‌هایی که در مراحل اولیه تا میانی تبلور ایجاد می‌شوند بیشتر از عناصر خاکی کمیاب سبک غنی می‌شوند که علت این امر مربوط به ثابت‌های پایداری عناصر خاکی کمیاب است که به‌طور سیستماتیک از La تا Lu افزایش می‌یابد. از این رو فلوریتی که در مراحل اولیه کانه‌زایی تشکیل می‌شود از La غنی و از Tb فقیر است؛ برای محاسبه این متغیر نسبت‌های $(La/Yb)_{cn}$ و $(Tb/Yb)_{cn}$ و (Ce/Yb) در نمونه‌های فلوریت محاسبه می‌شوند (جدول ۴). در حالت کلی دو عنصر Eu و Ce به علت داشتن ظرفیت‌های متغیر ممکن است از روند تغییرات دیگر عناصر

به‌طور کلی فلوریت‌هایی که دارای غلظت بالایی از عناصر خاکی کمیاب سنگین هستند بیشتر از محلول‌هایی تبلور می‌یابند که در آنها آتیون‌های کمپلکس‌کننده وجود دارد. عناصر خاکی کمیاب در این محلول‌ها بیشتر به صورت کمپلکس‌های SO_4^{2-} ، Cl^- ، OH^- و CO_3^{2-} حمل می‌شوند. از سوی دیگر فلوریتی که در مراحل آخر کانه‌زایی ایجاد می‌شود، بیشتر از عناصر خاکی کمیاب سنگین غنی می‌شود؛ زیرا با پیشرفت تبلور، غلظت و فعالیت فلوریت در محلول کاهش می‌یابد و در نتیجه سبب تجزیه کمپلکس‌های عناصر خاکی کمیاب سنگین می‌شود (Strong et al., 1984). بنابراین چنانچه فلوریت از محلول‌هایی با ترکیب کمپلکس‌نشین شده باشد، همه عناصر خاکی کمیاب باید غنی‌شدگی نشان دهند. از این رو بر پایه داده‌های موجود می‌توان گفت که فلوریت‌های بی‌رنگ و سبز تراشه ۲، از این محلول‌ها نشین شده‌اند زیرا این نمونه‌ها از عنصر Tb غنی و با بک روند به سوی Lu نپه‌شدگی نشان می‌دهند. در مورد عناصر خاکی کمیاب سبک نیز چنین وضعیتی به چشم می‌خورد؛ به‌طوری که برخی از این عناصر همانند La تهی‌شدگی و به سوی Eu روندی زیگزاگی و با بیشتر غنی‌شدگی نشان می‌دهند. چنین وضعیتی را هنگامی می‌توان انتظار داشت که فلوریت‌هایی که از پیش وجود داشته‌اند متحرک شوند و در هنگام مهاجرت از درون رسوبات کربناتی از La تهی شوند؛ در صورتی که Tb در همان فاز ثابت باقی می‌ماند (Bellanca et al., 1985). در منطقه بلور وجه‌دار با شکل بلوری کامل از فلوریت بی‌رنگ درون حفرات ایجاد شده است که می‌توان آن را به بازبلورش (Recrystallization) و تحرک دوباره فلوریت‌های پیشین نسبت داد (Eilmies et al., 1999). (Moller et al., 1976) نیز چنین الگویی تغییراتی را یادآور شده است و آن را به تحرک دوباره و یا دوباره جوان شدن (Rejuvenilization) فلوریت‌های پیشین نسبت می‌دهد. نسبت تغییرات La/Tb به Tb/Ca در فلوریت‌های بی‌رنگ در نمودار مربوط (شکل ۸) نیز به وجود آمدن این فلوریت‌ها را بر اثر تحرک دوباره فلوریت‌های پیشین تأیید می‌کند.

۴-۱. نسبت تغییرات Yb/Ca به Yb/La

(Moller et al., 1976) از تغییرات نسبت‌های Yb/La به Yb/Ca برای تعیین منشأ کانی‌های کلسیم‌دار (کلسیت و فلوریت) در ذخایر سرب و روی خاور آلپ استفاده کردند. هرچه شدت تداخل یا واکنش سیال با سنگ میزبان بیشتر باشد، نسبت Yb/Ca به نسبت ثابت باقی می‌ماند (شکل ۹). فلوریت‌هایی که در اثر تحرک دوباره ذخایر پیشین ایجاد شده‌اند معمولاً دارای مقادیر بالایی از نسبت Yb/La هستند و نسبت Yb/Ca در آنها گستره ناچیزی از تغییرات را دربر می‌گیرد و از این رو جابه‌جایی افقی آنها در این نمودار بیشتر از دیگر نمونه‌هاست (شکل ۹). هر گونه جابه‌جایی در محل فرارگیری نقاط نشان‌دهنده نوع فرایند چیره در محیط نه‌نشست است. هدف از به کارگیری این نمودار، تعیین نسل فلوریت‌های تشکیل شده است. این نمودار، تفریق ناچیز و کم‌ویش بکسان REE را در هنگام نه‌نشست فلوریت‌های تبلور یافته در مراحل اولیه کانی‌زایی در قهرآباد نشان می‌دهد.

۴-۲. مسیر حرکت و تکامل سیال

بنابر مطالعات (Bosze & Rakovan, 2002)، مسیر حرکت و تکامل سیال گرمایی در فلوریت‌های با سنگ میزبان کربناتی را می‌توان در نمودار نسبت Ca/F در برابر نسبت (LREE/HREE)N که با کندربت بهنجار شده است، نشان داد (شکل ۱۰). که با بررسی موقعیت فرارگیری نمونه‌های فلوریت مورد مطالعه در نمودار دو متغیره (LREE/HREE)N Ca/F چنین به نظر می‌رسد که با حرکت و تکامل سیال گرمایی تغییر مشخصی در میزان Ca/F فلوریت‌های مورد مطالعه دیده نمی‌شود، ولی نسبت (LREE/HREE)N از فلوریت‌های بنفش به سوی فلوریت‌های سبز و بی‌رنگ به ترتیب کاهش می‌یابد.

در قهرآباد نسبت Y/Ho برای هر مرحله کانی‌سازی متفاوت است. همچنین

نمونه‌های بی‌رنگ، نشانگر این مطلب است که این فلوریت‌ها در مراحل اولیه تا میانی تبلور تشکیل شده‌اند که این موضوع با شواهد صحرایی نیز تأیید می‌شود (بنی‌فاطمی و همکاران، ۱۳۹۲؛ شکل ۵). محاسبه بی‌هنجاری Eu (Eu/Eu*) صورت نسبت Eu/Eu* بیان می‌شود و Eu* در آن موقعیت مورد انتظار Eu در نمودار عتکوتی است که از درون بایی موقعیت دو عنصر Sm و Gd به دست می‌آید) در نمونه‌های فلوریت معدن قهرآباد (جدول ۴) نشان می‌دهد که این عنصر در نمونه‌های تراشه ۲، فلوریت سبز تراشه ۱ و نمونه PIG1 کمی بی‌هنجاری مثبت (بیشتر از بک) و در دیگر نمونه‌های فلوریت کمی بی‌هنجاری منفی (کمتر از بک) نشان می‌دهد. بی‌هنجاری منفی Eu هنگامی ظاهر می‌شود که این عنصر به صورت دوظرفیتی در محیط وجود داشته باشد که در این حالت به علت داشتن شعاع یونی بزرگ نمی‌تواند Ca را در شبکه فلوریت جایگزین کند و از این رو بی‌هنجاری منفی نشان می‌دهد. منفی بودن بی‌هنجاری Eu از سوی دیگر نشان‌دهنده پایین بودن فوگاسیته اکسیژن و حاکمیت شرایط کاهنده (Eh منفی) در محیط است. بی‌هنجاری مثبت Eu نیز نشان‌دهنده بالا بودن فوگاسیته اکسیژن و در نتیجه اکسایشی بودن محیط نه‌نشست است (Constantopoulos, 1988). همچنین در موافقی که Eu جانشین Ca در ساختار فلوریت می‌شود، می‌توان بی‌هنجاری مثبت Eu را انتظار داشت. با این حال به باور (Ganzeyev & Stotskov, 1976) همراه بودن بی‌هنجاری مثبت و منفی Eu و یا گسترش ناچیز آن نشان‌دهنده فلیایی و با دست کم خنثی بودن محیط است. بنابراین می‌توان استدلال کرد که چنین شرایطی بر محیط نه‌نشست فلوریت در معدن قهرآباد حاکم بوده است که با توجه به وجود سنگ میزبان آهکی، فلیایی و با خنثی بودن محیط نه‌نشست بعد نیست.

محاسبه بی‌هنجاری عنصر Ce (Ce/Ce*) (جدول ۴) نیز نشان از منفی بودن (کمتر از بک) این بی‌هنجاری در همه نمونه‌های بهنجار شده به غیر از نمونه PIGB1 دارد. در مورد کانسار قهرآباد می‌توان این گونه گفت که وجود سنگ میزبان آهکی (محیط فلیایی) و آمیختگی سیال کانه‌ساز با آب‌های سطحی و جوی (شرایط اکسیدی) عامل بی‌هنجاری منفی Ce در این کانسار است. بررسی نسبت‌های این عنصر در فلوریت‌ها به سنگ میزبان نشانگر تهی‌شدگی این عنصر در فلوریت‌ها نسبت به سنگ میزبان است که تفسیرهای ارائه شده را تأیید می‌کند. بنابراین می‌توان این گونه تصور کرد که Ce در هنگام مهاجرت و واکنش سیال با سنگ آهک از محیط بیرون رفته است و به این خاطر بی‌هنجاری منفی نشان می‌دهد. با رسم نسبت‌های وزنی Tb/Ca و Tb/La در نمونه‌های فلوریت تراشه ۱ در نموداری که به وسیله (Moller et al., 1975) ارائه شده است (شکل ۸) دیده می‌شود که به غیر از سه نمونه از فلوریت‌های سبز و بی‌رنگ از تراشه‌های ۱ و ۲، همه نمونه‌ها در محدوده گرمایی این نمودار قرار می‌گیرند. همان‌گونه که از نمودار پیداست و پیش‌تر نیز گفته شد، میزان عناصر خاکی کمیاب زیاد نیست و پایین بودن مجموع عناصر خاکی کمیاب در نمونه‌های فلوریت می‌تواند در ارتباط با عوامل زیر باشد:

۱) بالا بودن نسبی pH محیط نهشت فلوریت که سبب پایداری کمپلکس‌های این عناصر و بیرون رفتن آنها از محیط می‌شود (Michard, 1989)؛ ۲) واکنش سیال گرمایی با سنگ دوباره کربناتی که موجب افزایش pH سیال می‌شود؛ ۳) پایین بودن نرخ رشد فلوریت (Moller et al., 1998).

به باور (Moller et al., 1976) چنانچه ترتیب و آرایش نقاط در این نمودار در جهت روند تفریق باشد (هر چند به میزان کم)، در این صورت نشان‌دهنده تفریق (Fractionation) عناصر خاکی کمیاب در محلول در هنگام نهشت فلوریت است. همان‌گونه که (Moller et al., 1976) یادآور شده‌اند چنانچه سیال گرمایی سنگ آهک با دولومیت را جانشین کند، در این صورت نسبت Tb/Ca تا حد زیادی کاهش می‌یابد و فلوریت‌های ایجاد شده از این راه به جای فلوریت‌های گرمایی، مشخصه فلوریت‌های رسوبی را نشان خواهند داد (شکل ۸).

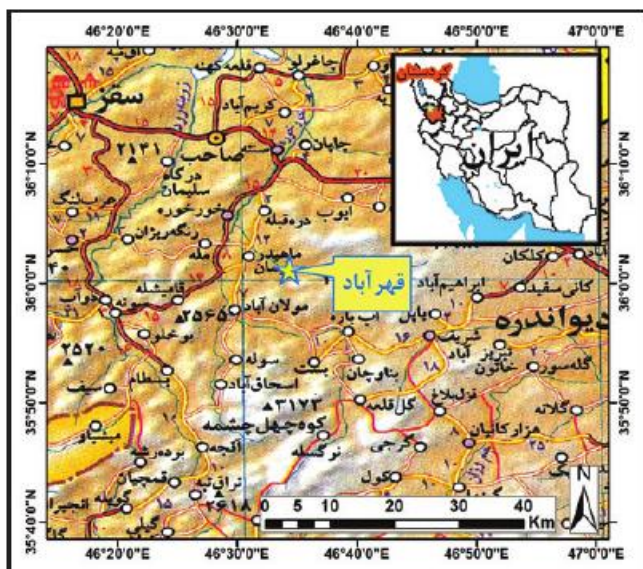
البته اینکه کانی‌سازی محصول مستقیم واکنش HF با سنگ دیواره بوده است یا حاصل واکنش SiF_6 مطالعات بیشتری نیاز دارد. البته در پاسخ این پرسش که چگونه چنین سیال فعالی از دید شیمیایی توانسته است بک مسافت دست کم چند صد متری را درون آهک طی کند باید گفت: در صورتی که سرعت سیر سیال زیاد باشد، سیال در مسافت بیشتری خاصیت خود را حفظ می‌کند و در فاصله دورتری از منشأ خود، فلوریت را برجای می‌گذارد؛ به باور (Wilkinson 2001) در زمان سیر بک سیال گرمایی از راه شکاف‌های سنگ میزبان، محل تماس سیال با سنگ در اثر واکنش تغییر می‌کند و اجازه واکنش بیشتر سیال با سنگ را نمی‌دهد؛ بنابراین سیالی چنین فعال، فرصت سیر بیشتر درون سنگ آهک را پیدا می‌کند. بر پایه مدل پیشنهادی، شوره‌های حوضه‌ای که دارای یون‌های Mg و Ca و Na هستند فلونور و باریم را از واحدهای سنگی و سازندی و یا حتی توده نفوذی شسته‌اند که همان توده نفوذی نیز عامل به گردش در آمدن و بالا آمدگی سیال‌ها از راه پهنه خرد شده گسل‌هاست؛ این سیال‌ها در برخورد با سنگ آهک و آب‌های جوی فلوریت را نه‌نشین می‌کنند، البته به احتمال زیاد توده نفوذی نیز عناصری را به سیال افزوده است که دلیل آن خصلت گرمایی بیشتر نمونه‌های فلوریت است. در اولین مرحله فلوریت‌های بنفش نسل اول از سیال گرمایی دارای فلونور تشکیل می‌شوند سپس تکامل و تفریق سیال گرمایی در دماهای پایین‌تر سبب کاهش فعالیت فلونور و همچنین کاهش عناصر خاکی کمیاب سبک در محلول می‌شود و همچنین فرایندهای تحرک دوباره و بازبلورش، فلوریت‌های سبز و بی‌رنگ نسل دوم را در حفرات و شکاف‌ها شکل می‌دهند. شکل ۱۲ نیز بک مدل نمادین از چگونگی شکل‌گیری این کانسار را نشان می‌دهد.

محدوده کوچک نسبت Y/Ho به همراه نسبت‌های بسیار متغیر La/Ho در فلوریت‌های گرمایی نشانگر این است که این فلوریت‌ها به وسیله فرایندهای پس از تنشت متأثر شده‌اند که شامل از دست رفتن همه یا بخشی از فاز غنی از LREE است (Bau & Dulsky, 1995).

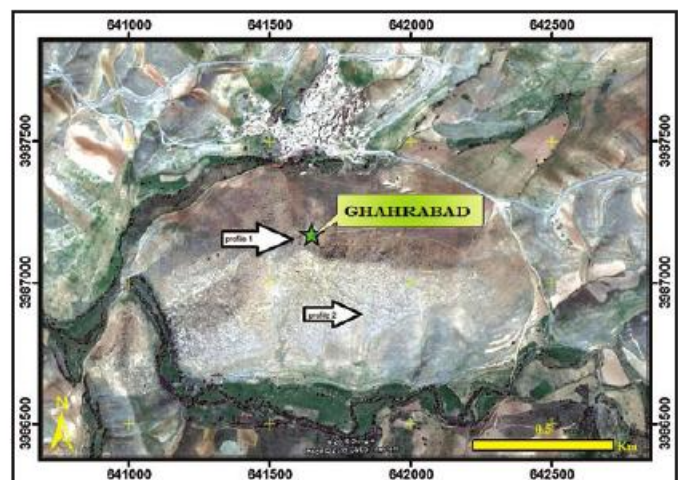
رسم نقاط مربوط به فلوریت‌های قهرآباد در شکل ۱۱ نیز نشان می‌دهد که در تراشه ۱ فلوریت‌های بنفش در مراحل ابتدایی و فلوریت‌های بی‌رنگ و سبز در مراحل بعدی به وجود آمده‌اند. همچنین در تراشه ۲ ابتدا فلوریت بنفش و سپس انواع سبز و بی‌رنگ به وجود آمده‌اند. گستردگی محدوده نسبت‌های La/Ho در فلوریت‌های قهرآباد نشانگر تأثیر فرایندهای پس از تنشت بر این فلوریت‌هاست که شامل تحرک دوباره و تبلور دوباره می‌شود (Bau & Dulsky, 1995) (شکل ۱۱).

۵- نتیجه‌گیری

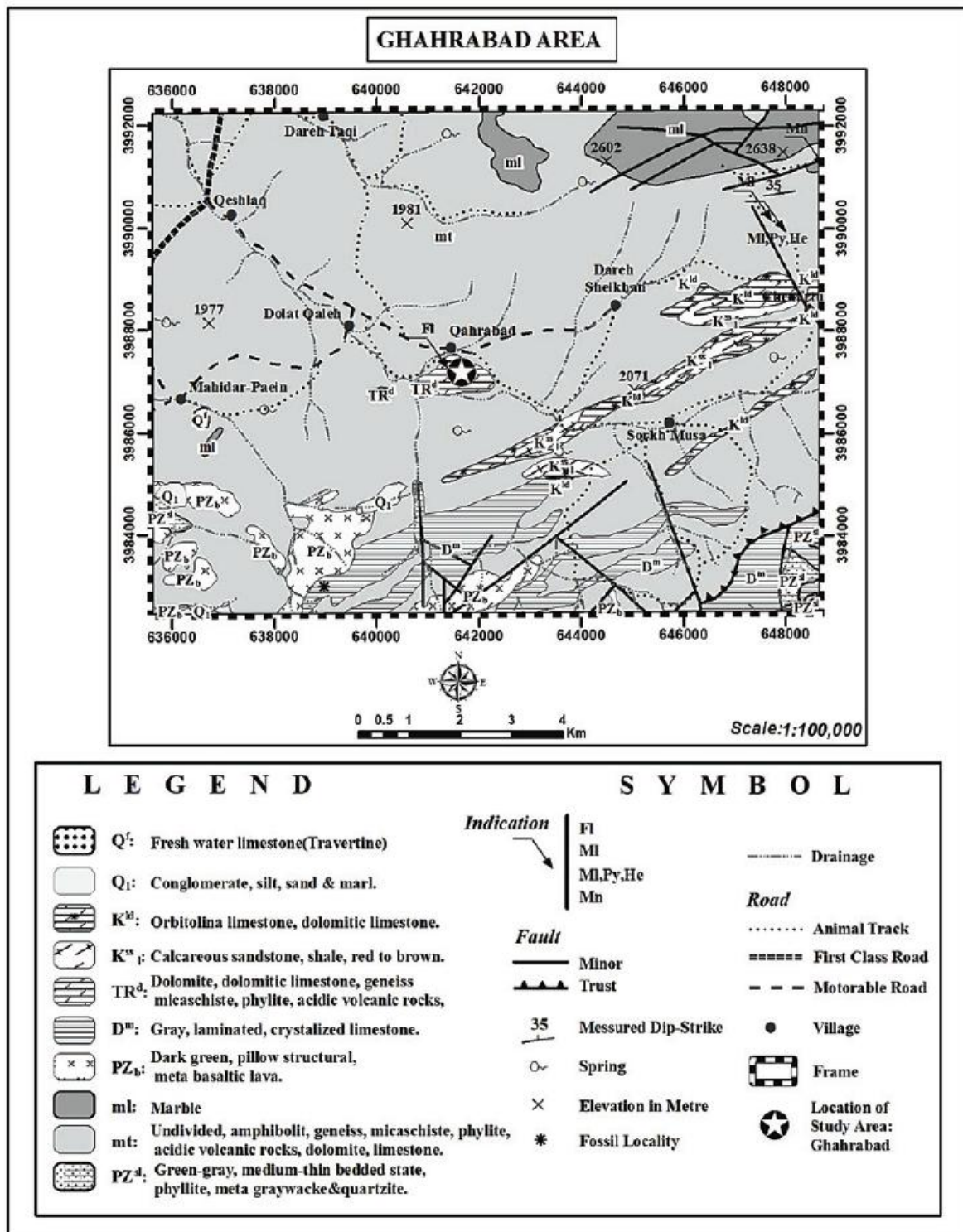
در این پژوهش از ارائه هر گونه مدل قطعی در مورد زایش فلوریت بابت قهرآباد پرهیز شده است؛ ولی بر پایه مطالعات ژئوشیمیایی صورت گرفته، محتمل‌ترین مدل می‌تواند مدل گرمایی به همراه تحرک دوباره باشد؛ به این صورت که سیال‌های دارای فلونور منشأ گرفته از ماگما و یا حوضه رسوبی در هنگام بالا آمدگی از راه پهنه‌های خرد شده گسلی (منطقه به شدت گسل خورده و نکتونیزه است) با آب‌های فرورو و جوی برخورد می‌کنند و ته‌نشست می‌شوند؛ البته چون محدوده مورد نظر بک تپه آهکی است که با سنگ‌های دگرگونی دربر گرفته شده است. سیال‌های دارای HF در هنگام مهاجرت در صورت برخورد با این سنگ‌ها همگی دارای SiF_6 می‌شوند که این ماده نیز در برخورد با آهک و دولومیت نیز فلوریت و سیلیس ایجاد می‌کند؛



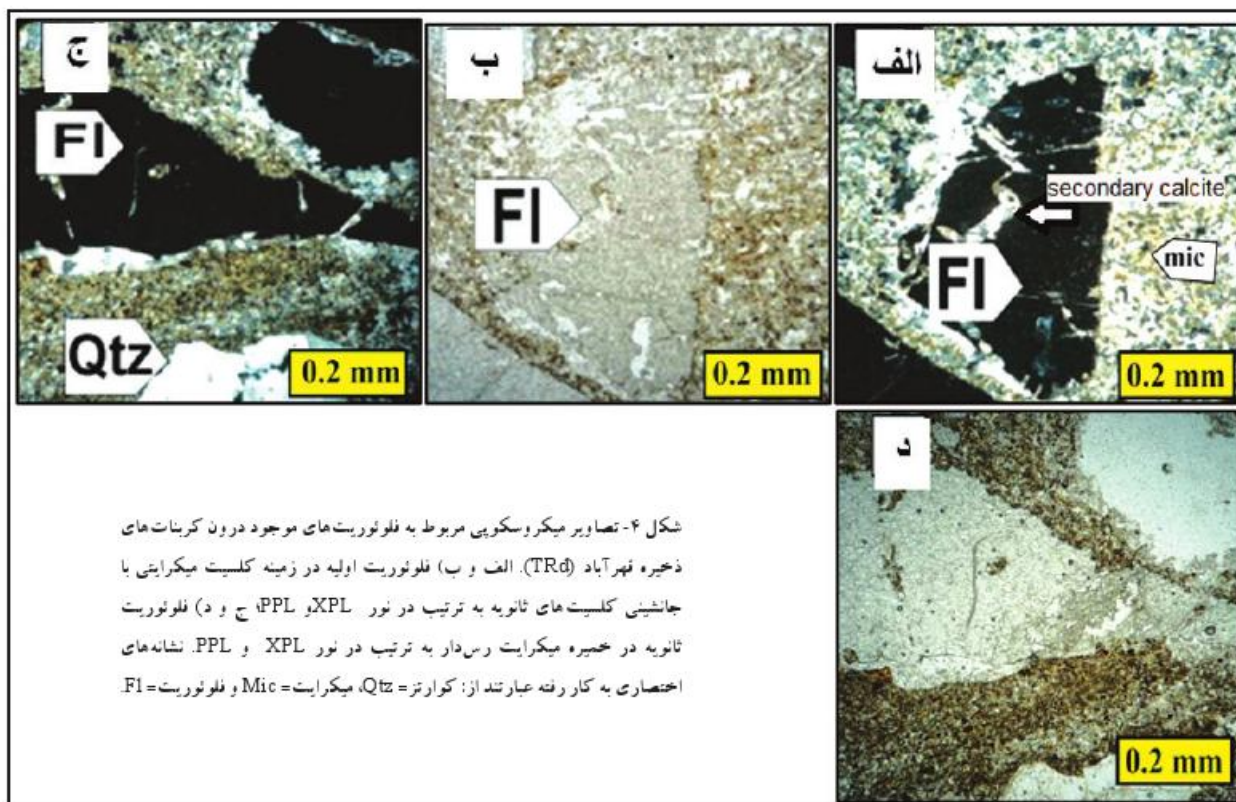
شکل ۲- موقعیت و راه‌های دسترسی به منطقه مورد مطالعه قهرآباد.



شکل ۱- عکس هوایی منطقه مورد مطالعه و موقعیت تراشه‌های ۱ و ۲ (برگرفته از Google earth).



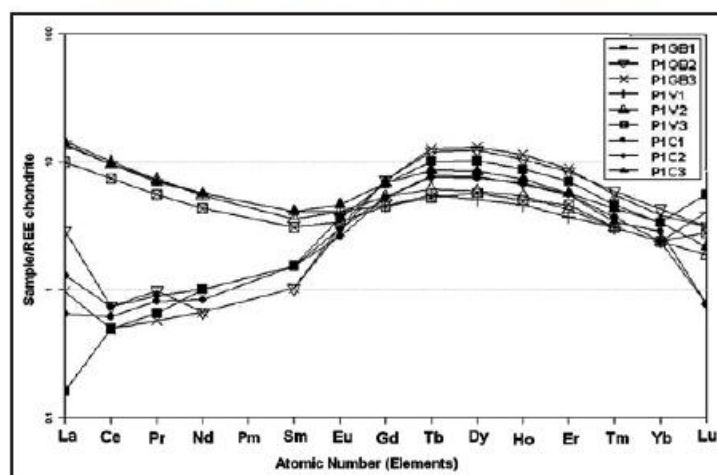
شکل ۳- نقشه زمین شناسی محدوده کانسار فلوریت قهرآباد.

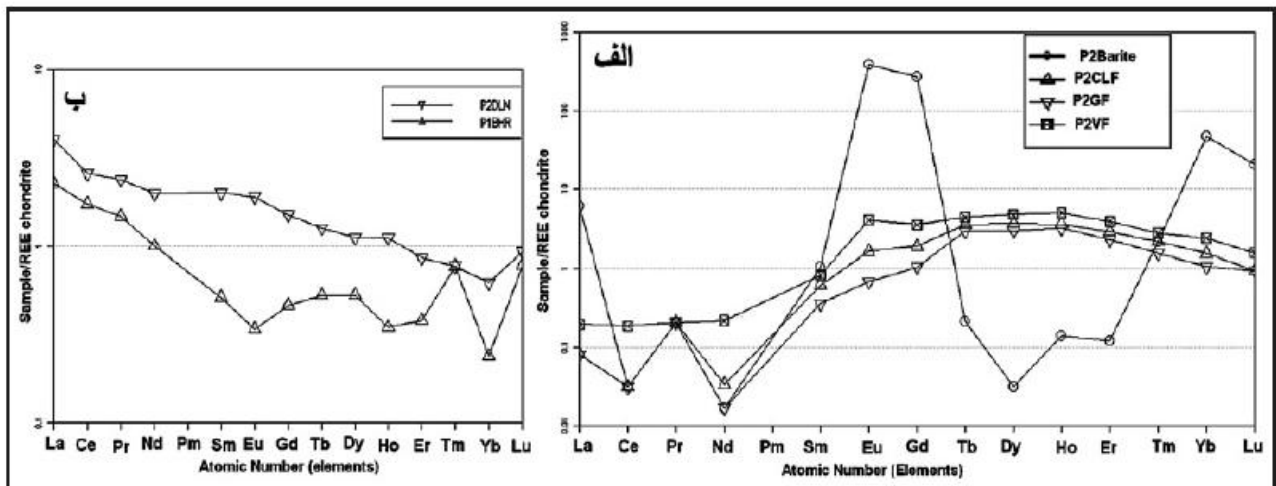


شکل ۵- در هم‌رشدی فلوریت بنفش و کانی باریت در تراشه ۲، VF: فلوریت بنفش.

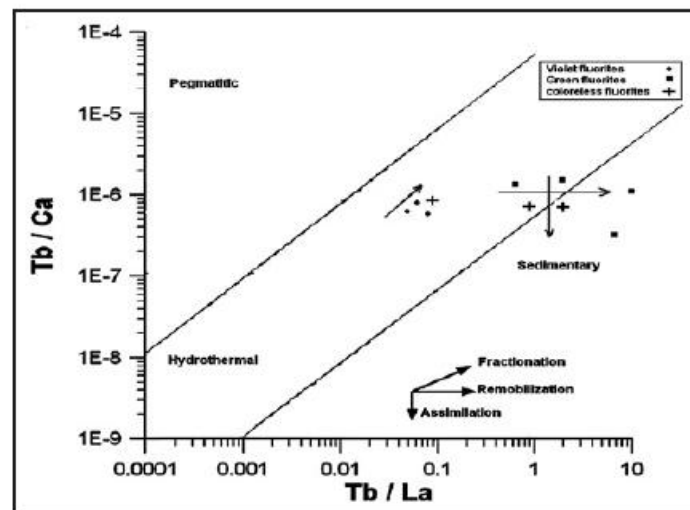


شکل ۶- میزان عناصر خاکی کمیاب در نمونه‌های فلوریت به‌نجار شده با کاندزیت از تراشه ۱ (Boynton, 1984).

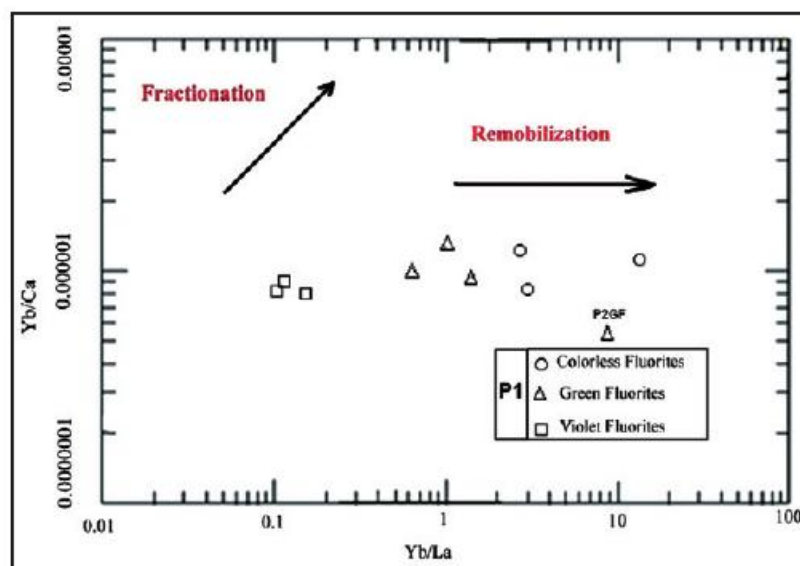




شکل ۷- الف) نمودار عناصر خاکه کیمیا پهنجار شده با کندریت در فلوریت‌ها و باریت از ترانسه ۱۲ ب) نمودار عناصر خاکه کیمیا پهنجار شده با کندریت از سنگ میزان دو ترانسه (Boynnton, 1984).

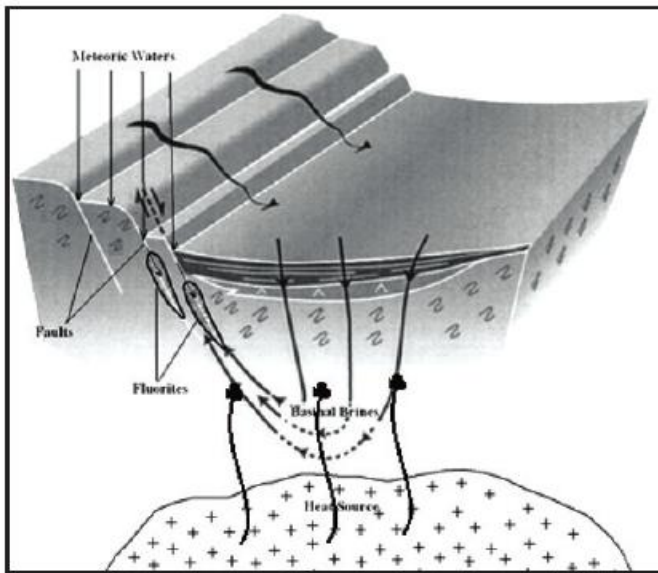
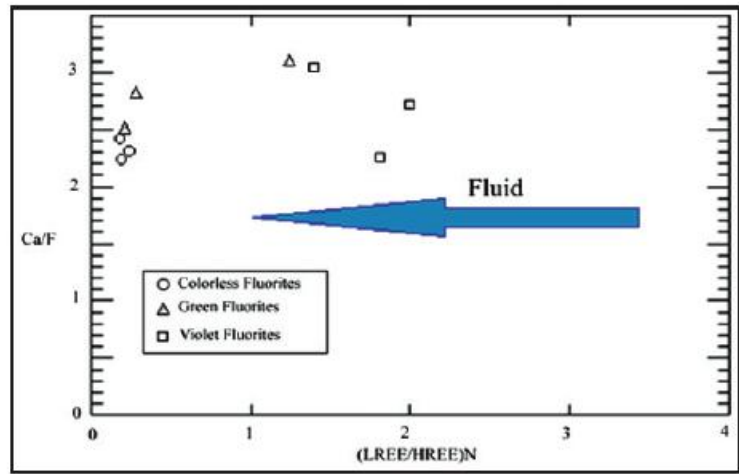


شکل ۸- موقعیت فلوریت‌های ترانسه ۱ در نمودار Tb/La در برابر Tb/Ca و تشخیص فرایندهای اثرگذار بر کانسار (Moller et al., 1976).

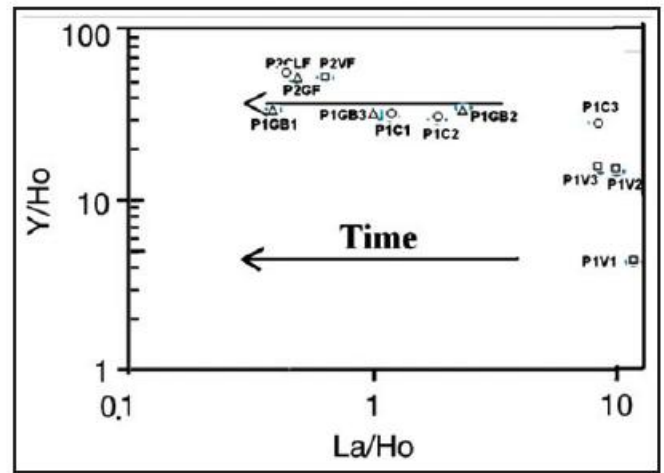


شکل ۹- نمودار Yb/La در برابر Yb/Ca (Moller et al., 1976) برای نمونه‌های فلوریت کانسار فهرآباد.

شکل ۱۰- مسیر حرکت و تکامل سیال گرمایی در انواع فلوریت‌های ذخیره قهرآباد Ca/F (Bosze & Rakovan, 2002)



شکل ۱۲- مدل نمادین پیشنهادی برای تشکیل فلوریت در کانسار قهرآباد، تصویر با الگوگیری از Munoz et al. (1999)



شکل ۱۱- نمودار نسبت La/Ho در برابر Y/Ho و مکان فلوریت‌های قهرآباد (Bau & Dulsky, 1995)

جدول ۱- مختصات و توضیحات نمونه‌های لیژئوشیمیایی برداشت شده از کانسار فلوریت قهرآباد.

نام نمونه	توضیحات	محل نمونه‌برداری	مختصات جغرافیایی و ارتفاع
P1GB1	فلوریت سبز	تراشه ۱	۳۶° ۱' ۸" N ۴۶° ۳۴' ۱۸" E ارتفاع از سطح اقیانوس: ۱۷۷۲ متر
P1GB2			
P1GB3			
P1V1	فلوریت بنفش		
P1V2			
P1V3			
P1C1	فلوریت بی‌رنگ		
P1C2			
P1C3			
P1BHR	سنگ میزان برشی شده	تراشه ۲	۳۶° ۱' ۳" N ۴۶° ۳۴' ۱۹٫۷" E ارتفاع از سطح اقیانوس: ۱۷۸۵ متر
P2Barite	باریت		
P2CLF	فلوریت بی‌رنگ		
P2GF	فلوریت سبز		
P2VF	فلوریت بنفش		
P2DLN	سنگ میزان کربناتی		

جدول ۲- فراوانی عناصر خاکی کمیاب در فلوریت ها و سنگ میزبان تراشه شماره ۱ کانسار فهرآباد (مقادیر بر پایه گرم در تن).

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Y	Yb	Lu	∑ REE
P1GB1	0.05	0.4	0.08	0.6	0.3	0.27	1.74	0.48	3.3	0.63	1.48	0.15	29.60	0.7	0.18	39.96
P1GB2	0.9	0.6	0.12	0.4	0.2	0.23	1.87	0.57	4	0.75	1.77	0.19	36.20	0.9	0.1	48.8
P1GB3	0.3	0.4	0.07	0.4	0.2	0.21	1.85	0.6	4.2	0.82	1.85	0.18	35.40	0.8	0.1	47.38
P1V1	4.5	8.2	0.89	3.4	0.8	0.3	1.18	0.26	1.64	0.33	0.78	0.1	1.60	0.5	0.13	24.61
P1V2	4.2	7.8	0.89	3.3	0.7	0.3	1.38	0.29	1.9	0.39	0.89	0.1	7.30	0.5	0.06	30
P1V3	3.1	6	0.68	2.6	0.6	0.25	1.17	0.25	1.84	0.36	0.97	0.1	7.00	0.5	0.09	25.51
P1C1	0.2	0.5	0.1	0.5	0.3	0.19	1.36	0.37	2.49	0.48	1.17	0.11	20.30	0.6	0.025	28.695
P1C2	0.4	0.6	0.11	0.6	0.3	0.22	1.37	0.36	2.41	0.49	1.18	0.12	19.70	0.5	0.025	28.385
P1C3	4.3	7.8	0.85	3.4	0.8	0.34	1.77	0.41	2.73	0.53	1.2	0.14	20.40	0.7	0.07	45.44
P1BHR	0.7	1.4	0.18	0.6	0.1	0.025	0.12	0.025	0.17	0.025	0.08	0.025	0.25	0.05	0.025	3.775

جدول ۳- فراوانی عناصر خاکی کمیاب در فلوریت ها و سنگ میزبان تراشه شماره ۲ کانسار فهرآباد (مقادیر بر پایه گرم در تن).

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Y	Yb	Lu	∑ REE
P2CLF	0.02	0.025	0.025	0.02	0.12	0.12	0.49	0.17	1.18	0.26	0.61	0.07	21	0.32	0.03	24.965
P2GF	0.02	0.025	0.025	0.01	0.07	0.05	0.27	0.14	0.96	0.23	0.48	0.05	17.1	0.22	0.03	20.185
P2VF	0.06	0.15	0.025	0.13	0.16	0.3	0.92	0.21	1.54	0.36	0.82	0.09	27.3	0.5	0.05	33.115
P2DLN	1.25	2.09	0.29	1.19	0.39	0.14	0.39	0.06	0.36	0.08	0.18	0.02	3.75	0.13	0.03	11.355

جدول ۴- نسبت های مورد نیاز برای عناصر خاکی کمیاب در کانسار فهرآباد.

	∑REE (ppm)	Ca (ppm)	Tb/La	Y/Ho	Tb/Ca	Eu/Eu*	Ce/Ce*	La/Ho	Ce/Yb	(Tb/Yb) _n	(La/Yb) _n
P2CLF	24.965	nd	6.8	80.76	nd	1.51	0.24	0.096	0.08	2.342	0.052
P2GF	20.185	507080	5.6	74.34	2.76E-07	1.11	0.24	0.108	0.11	2.805	0.076
P2VF	33.115	nd	3.5	75.83	nd	2.39	0.93	0.166	0.30	1.851	0.080
P1GB1	39.96	438800	9.6	46.98	1.09E-06	1.14	1.52	0.079	0.57	3.023	0.048
P1GB2	48.8	470900	0.633	48.26	1.21E-06	1.15	0.44	1.2	0.67	2.792	0.674
P1GB3	47.38	460200	2	43.17	1.3E-06	1.06	0.66	0.365	0.50	3.306	0.252
P1V1	24.61	428100	0.057	4.84	6.07E-07	0.94	0.99	13.636	16.40	2.292	6.067
P1V2	30	402300	0.069	18.71	7.21E-07	0.93	0.97	10.769	15.60	2.557	5.663
P1V3	25.51	430200	0.080	19.44	5.81E-07	0.91	0.99	8.611	12.00	2.204	4.18
P1C1	28.695	492400	1.85	42.29	7.51E-07	0.91	0.85	0.416	0.83	2.719	0.224
P1C2	28.385	512400	0.9	40.20	7.03E-07	1.05	0.69	0.816	1.20	3.174	0.539
P1C3	45.44	532400	0.095	38.49	7.7E-07	0.87	0.98	8.113	11.14	2.582	4.141
P2DLN	11.355	262000	0.048	46.87	2.29E-07	1.10	0.84	15.62	16.07	0.46	9.61
P1BHR	3.775	225800	0.035	10	1.11E-07	0.70	0.95	28	28	0.5	14
P2Barite	113.775	nd	0.005	108	-	23.04	0.03	190	0.005	0.005	0.19

کتابنگاری

بنی‌فاطمی، ع، س، مقدسی، س، ح، طالع فاضل، ا، آقاچانی، س، ۱۳۹۲ رخداد کانی‌سازی اپی‌ژنتیک فلوریت باریت (± سولفید) آتش‌کوه (جنوب دلیجان) با میزان کربناته: شواهد زمین‌شناسی کانسار و شیمی سیال، هفدهمین همایش انجمن زمین‌شناسی ایران.
 خلفی خسروی، م، ح، ۱۳۷۸ نقشه زمین‌شناسی ورقه ایرانخواه با مقیاس ۱:۱۰۰۰۰۰، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور.
 طلائی، ب، ۱۳۸۹ بررسی کانی‌شناسی و ژئوشیمی فلوریت قهرآباد، جنوب خاور سقز، استان کردستان، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده علوم، دانشگاه ارومیه، ۱۱۹ ص.

References

- Bau, M. & Dulski, P., 1995- Comparative study of yttrium and rare-earth element behaviors in fluorine-rich hydrothermal fluids. *Contrib. Mineral Petrol.*, Vol. 19: 213-223.
- Bellanca, A., De vivo, B., Lattanzip., M. A. & Neri, R., 1985- Fluid inclusions in fluorite mineralizations of N-W Sicily. 8th Symp. European Current Research on Fluid Inclusions (E.C.R.F.I.), 10-12 April, Gottingen, Abstracts, p. 24. of north-western Sicily. *Chemical Geology.*, Vol. 32: 255-269.
- Bosze, S. & Rakovan, J., 2002- Surface-structure-controlled sectoral zoning of the REEs in fluorite from Long lake, New York, and Bingam, New Mexico, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, Vol. 66: 997-1009.
- Boynton, W. V., 1984- Geochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. In: Henderson, P., (Ed.), REE Geochemistry, Elsevier, Amsterdam, pp. 63-114.
- Constantopoulos, J., 1988- Fluid inclusion and REE geochemistry of fluorite from south- center Idaho, *Econg. Geol.*, Vol. 83: 626-636.
- Ehya, F., 2012- Variation of mineralizing fluids and fractionation of REE during the emplacement of the vein-type fluorite deposit at Bozijan, Markazi Province, Iran. *Journal of Geochemical Exploration.*, Vol. 112: 93-106.
- Ellmies, R., Germann, K., Krupenin, M. T., Möller, P. & Ehtler, H., 1999- The fluorite-sellaite deposits of Suran, Bashkir Mega-anticline, Urals. *Mineral Deposits: Processes to Processing*, 841-844.
- Ganzev, A. A. & Stotskov, Y. P., 1976- REE in fluorites of different origin. *Geokhimiya.*, Vol. 3: 51-56.
- Hill, G. T., Campbell, R. A. & Kyle, R. P., 2000- Geochemistry of Southwestern New Mexico fluorite occurrences implications for precious metals exploration in fluorite-bearing systems: *Journal of Geochemical exploration.*, Vol. 68: 1-20.
- Michard, A., 1989- Rare earth systematics in hydrothermal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, Vol. 53: 745-750.
- Moller, P., Bau, M., Dulski, P. & Luders, V., 1998- REE and Y fractionation in fluorite and Schweizerbart., Stuttgart., pp. 575-592. their bearing on fluorite formation. *Proceedings of the Ninth Quadrennial IAGOD Symposium.*
- Moller, P., Parekh, P. P. & Schneider, H. J., 1976- The application of Tb/Ca -Tb/La abundance ratios to problems of flourspar genesis. *Mineralium Deposita.*, Vol. 11: 111-116.
- Morteani, G. & Preinfalk, C., 1996- REE distribution and REE carriers in laterites formed on the alkaline complexes of Araxá and Catalão (Brazil): In *Rare Earth Minerals: Chemistry, Origin and Ore Deposits.*, Edited by A.P. Jones, F. Wall, and C. T. Williams. Mineralogical Society Series 7. London., Chapman and Hall. 227-255.
- Munoz, M., Boyce, A. J., Corjault-Rade, P., Fallick, A. E. & Tollon, F., 1999- Continental basinal origin of ore fluids from southwestern Massif central fluorite veins (Albigeois, France): evidence from fluid inclusion and stable isotope analyses. *Applied Geochem.*, Vol. 14: 447-458.
- Strong, D. F., Fryer, B. J. & Kerrich, R., 1984- Genesis of the St. Lawrence fluorospar deposits as indicated by fluid inclusion, REE, and isotopic data. *Econ. Geol.*, Vol. 78: 1142-1158.
- Wilkinson, J. J., 2001- Fluid inclusions in hydrothermal ore deposits. *Lithos.*, Vol. 55: 229-272.

Investigations on the Qahr-Abad fluorite deposit Southeast Saqqez, Kurdistan province, based on REE data

M. Barati ^{1*}, A. Akbarpour ², E. Tale Fazel ¹, B. Talal ³ & M. Mouslehi ⁴

¹ Assistant Professor, Department of Geology, Faculty of Earth Sciences, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran

² Assistant Professor, Research Institute for Earth Sciences, Geological Survey of Iran, Tehran, Iran

³ Ph.D. Student, Department of Geology, Faculty of Earth Sciences, Shiraz University, Shiraz, Iran

⁴ M.Sc., Parsi Kan Kav Consulting Engineers Company, Tehran, Iran

Received: 2013 September 14

Accepted: 2016 January 12

Abstract

The Qahr-abad fluorite deposit is located ~58 km southeast of Saqqez city, Kurdistan province. This deposit is developed as scatter lenses, veins, and veinlets (stockwork structure) within carbonate rocks. Violet, green and colorless fluorites are recognized. Quartz, dolomite, calcite and barite are gangues. REE geochemistry of the deposit shows that the REE content of the fluorites lies between 20.18 and 48.38 ppm. The relatively higher concentration of LREEs in violet and colorless fluorites suggests that they formed at the first stages of mineralization. Calculation of Eu anomalies indicates that the fluorites formed in an alkaline to neutral and to some extent oxidizing conditions because the Eu anomaly cover a narrow range around 1. Negative Ce anomaly also confirms the oxidizing conditions for mineralizing fluids. Finally, by the studies of REE geochemistry it can be concluded that the Qahr-Abad fluorite deposit is a product of hydrothermal activity of epithermal type and the mineralizing fluids were of magmatic or a basin fossil fluids origin. Magmatic activities in this district, can explain the hydrothermal nature for the deposit.

Keywords: Qahr-Abad, Fluorite deposit, Fluid inclusions, Saqqez, Kurdistan.

For Persian Version see pages 155 to 164

*Corresponding author: M. Barati; E-mail: Barati@basu.ac.ir