

کانی‌شناسی عناصر نادر خاکی در فسفریت‌های معدن جیروود، البرز غربی

محمد یزدی^{۱*}، میلاد نجفی^۲، خالق خشنودی^۳ و مهرداد بهزادی^۴

۱- استاد گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید بهشتی، تهران

۲- کارشناس ارشد زمین‌شناسی اقتصادی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید بهشتی، تهران

۳- استادیار پژوهشکده مواد و چرخه سوخت، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، ایران

۴- دانشیار گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید بهشتی، تهران

نویسنده مسئول: m-yazdi@sbu.ac.ir*

نوع مقاله: پژوهشی

پذیرش: ۹۹/۶/۲۶

دریافت: ۹۹/۲/۱

چکیده

افق فسفات‌زایی معدن جیروود در بخش مرکزی سازند جیروود در مجاورت ارتفاعات دیزین در شمال تهران قرار دارد. رسوبات این سازند با سن دونین پسین اغلب از سنگ‌های آواری نظیر ماسه‌سنگ، شیل ماسه‌ای و آهک‌های ماسه‌ای تشکیل شده است. کانی‌سازی فسفریت اغلب در بخش شیلی آن متمرکز است. مطالعات میکروسکوپ نوری و طیف‌سنج پراش پرتو ایکس (XRD) بر روی نمونه‌های فسفریتی معدن جیروود نشان داد که فلونور آپاتیت کانی اصلی فسفات و کانی‌های باطله همراه آن شامل کوارتز، کلسیت، پیریت، اکسیدهای آهن (اغلب گوتیت) و کانی‌های رسی هستند. نتایج تجزیه کمی دقیق نقطه‌ای (XPM) نشان داد که کانی فلونور آپاتیت، میزان اصلی عناصر نادر خاکی در نمونه‌های فسفریتی معدن جیروود است. موناژیت و در مقادیر خیلی کم زیرکن میزان دیگر عناصر نادر خاکی در این فسفریت‌ها به هستند. مقدار Ce (به عنوان نماینده عناصر نادر خاکی) در دانه‌های آپاتیتی تجزیه شده از ۰/۰۵ تا ۰/۰۸ درصد وزنی متغیر است. مقدار حضور Ce و سایر عناصر نادر خاکی در آپاتیت‌های رسوبی با عواملی نظیر (۱) منشاء اولیه عناصر نادر خاکی؛ (۲) میزان ورود این عناصر به محیط رسوب‌گذاری؛ (۳) مدت زمان تماس آپاتیت‌ها با آب دریا در حین و بعد از تشکیل؛ (۳) ترکیب شیمی آب‌های بین منفذی بعد از تشکیل؛ (۴) همراهی مواد آلی به عنوان یک منشا محلی؛ (۵) شبکه بلوری آپاتیت‌ها و تاثیر رخداد دگرجایی در فسفریت‌ها مرتبط است.

واژه‌های کلیدی: عناصر نادر خاکی، فسفریت، سازند جیروود، شمال ایران

۱- پیشگفتار

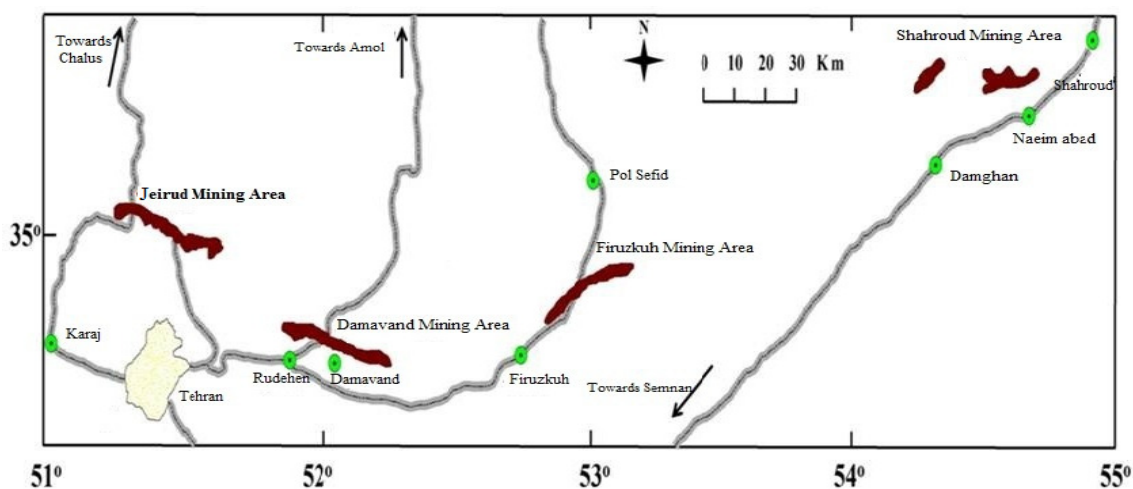
می‌شود (اسلانسکی، ۱۹۸۶). فسفات‌های رسوبی در مناطق و دوره‌های زمانی مختلف در ایران دیده می‌شوند. فسفات‌هایی نظیر فسفات‌های سازند سلطانیه در البرز و ایران مرکزی به سن پروتروزویک پسین- کامبرین پیشین (چشمه‌سری و همکاران، ۲۰۱۳)، فسفریت‌های سازند جیروود در البرز مرکزی به سن دونین (هلالات و بلورچی، ۱۹۸۸) و فسفات‌های رسوبی سازند پایده (پورکاسب و همکاران، ۲۰۱۱) و گورپی (قربانی، ۲۰۱۳) در زاگرس به سن کرتاسه پسین- ترشیاری نمونه‌هایی از رخداد کانی‌زایی فسفات‌های رسوبی در ایران هستند. رسوبات سازند جیروود (دونین پسین) در گستره‌ای به وسعت ۳۰۰ کیلومتر مربع در نیمه جنوبی البرز مرکزی از رشته کوه‌های طالقان در غرب تا ناحیه شاهرود در شرق را می‌پوشانند (شکل ۱). سازند جیروود برای نخستین بار توسط آسرتو (۱۹۶۳) در دره جیروود معرفی شد. مطالعات

فسفریت‌ها مهم‌ترین منبع تولید فسفر در جهان به شمار می‌آیند. فسفریت در متون علمی مختلف مفهوم متفاوتی دارد. از نظر اقتصادی فسفریت به یک سنگ رسوبی گفته می‌شود که بیش از ۵۱ درصد وزنی آن آپاتیت باشد (اسلانسکی، ۱۹۸۶). ذخایر فسفریت در جهان به طور خیلی وسیعی در طول ستون چینه‌شناسی از پرکامبرین تا عهد حاضر گسترش دارند (کوک و مک‌الهنی، ۱۹۷۹). جریان‌های بالارونده مهم‌ترین عامل در رسوب‌گذاری فسفریت‌های معاصر هستند و به طور کلی در عرض‌های جغرافیایی کمتر از ۴۰ درجه ایجاد می‌شوند (کلوی، ۱۹۶۳). آپاتیت‌های رسوبی دارای ترکیب شیمیایی $Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$ هستند که فلونور آپاتیت فراوان‌ترین کانی آن‌ها است (گیلیبرت و پارک، ۱۹۸۶). به آپاتیت‌های رسوبی بی‌شکل و نهان بلور کالوفان گفته

(پل امزبو و همکاران، ۲۰۱۴). با توجه به این که تاکنون در ایران مطالعات بر روی تیپ فسفات‌های آذرین متمرکز بوده است، از این رو و به دلیل ارزش اقتصادی بالا و استراتژیک بودن عناصر نادر خاکی شناخت دقیق کانی‌های میزبان این عناصر در فسفریت‌ها نیز بسیار حائز اهمیت می‌باشد. گرچه مطالعات زیادی در مورد چینه‌شناسی و محیط رسوبی کانسار فسفریت جیروود انجام شده است (آبشاهی و همکاران، ۱۹۹۸؛ هلالات و بلورچی، ۱۹۹۸؛ نمدمالیان، ۱۹۹۹؛ مقدسی، ۲۰۱۶؛ خیره‌کش، ۲۰۱۶). در این مقاله به بررسی کانی‌های میزبان عناصر نادر خاکی در کانسنگ‌های فسفریتی معدن جیروود پرداخته می‌شود.

انجام شده بر روی این نهشته‌ها وجود ذخایر قابل توجهی از فسفات‌های رسوبی در مناطق مختلف این گستره پهناور را نشان می‌دهد (هلالات و بلورچی، ۱۹۸۸). برش الگوی سازند جیروود به عنوان یکی از میزبان‌های مهم فسفریت در ایران، در نزدیکی روستای جیروود در شرق تهران قرار دارد. این سازند از چهار عضو (A, B, C و D) تشکیل شده و با ۷۶۰ متر ضخامت بین سازند میلا و درود قرار گرفته است (آسرتو، ۱۹۶۳).

اخیرا مطالعات جدیدی در زمینه امکان بهره‌گیری از عناصر نادر خاکی در ذخایر تیپ فسفریت توسط پژوهشگران سایر کشورها مانند چین و ایالات متحده آمریکا انجام گرفته و نتایج قابل قبولی بدست آمده است



شکل ۱. موقعیت رسوبات فسفریتی سازند جیروود و راه‌های دسترسی به آن‌ها در نیمه جنوبی البرز مرکزی

۲- زمین‌شناسی

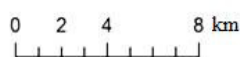
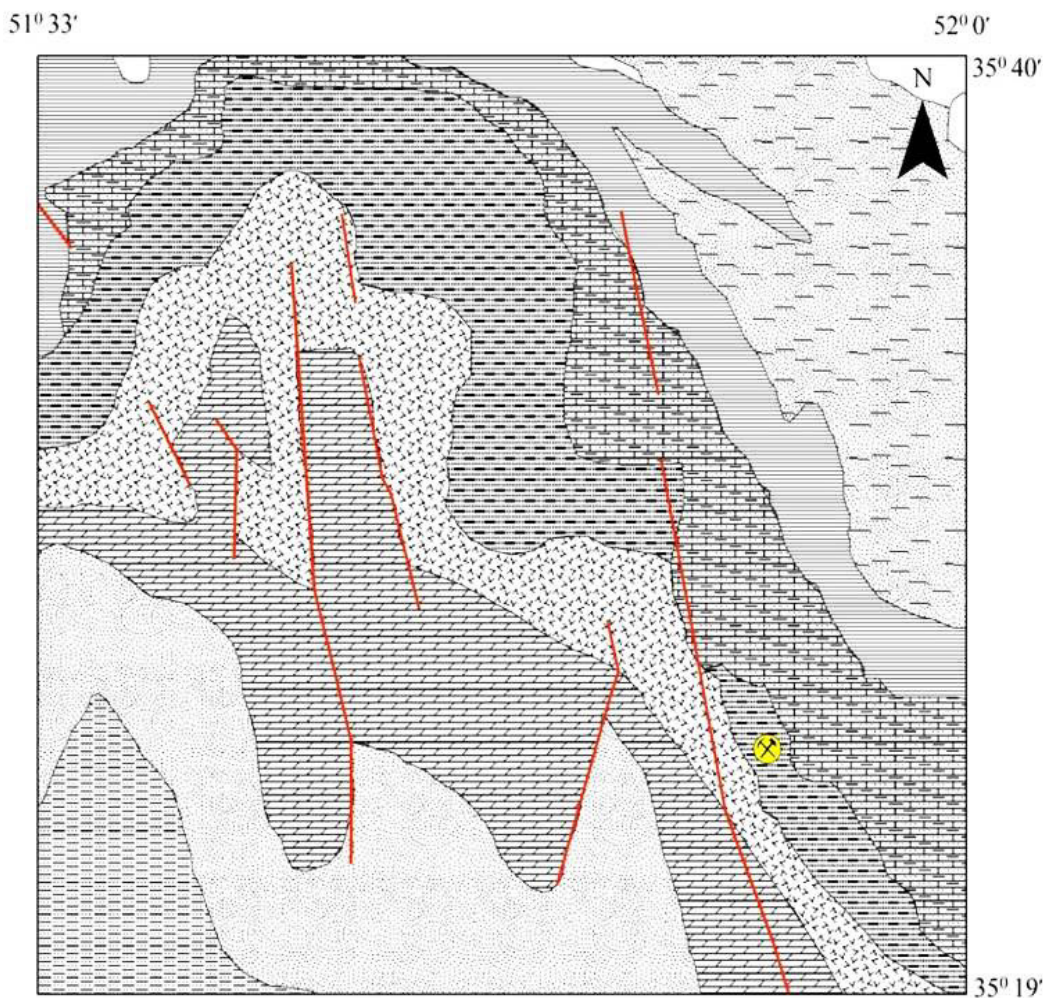
گسل‌های معکوس و راستا امتداد لغز قرار گرفته و جابجایی‌های قابل توجهی را متحمل شده‌اند (نمدمالیان، ۱۹۹۰).

سازند جیروود با ضخامت ۷۶۰ متر از یک سری آهک ماسه‌ای بیوژنیک و البتیک با میان لایه‌های متناوبی از آهک و شیل آهکی تشکیل یافته است؛ و بین سازند میلا و درود قرار گرفته است (هلالات و بلورچی، ۱۹۹۵) (شکل ۳). بر اساس تقسیم‌بندی آسرتو (۱۹۶۳) سازند جیروود به چهار بخش A, B, C و D تقسیم می‌شود. بخش A حدود ۱۴۰ متر ضخامت دارد و شامل ماسه سنگ و شیل‌های تیره‌رنگ با فسیل‌های براکیوپود می‌باشد. در این بخش افق‌های فسفات‌دار وجود دارد. حداکثر ضخامت لایه‌های فسفات‌دار در قسمت‌های

کانسار جیروود با مختصات جغرافیایی $51^{\circ}24'$ تا $51^{\circ}37'E$ و $35^{\circ}59'N$ تا $36^{\circ}01'$ ، یک منطقه فسفاتی در شمال تهران را تشکیل می‌دهد (شکل ۲). این منطقه معدنی در قسمت مرکزی رشته کوه‌های البرز در سازند جیروود قرار گرفته است. این سازند بخشی از یال شمالی چین گسترده با گسترش شرقی- غربی متشکل از رسوبات پالئوزوئیک را تشکیل می‌دهد (نمدمالیان، ۱۹۹۰). روند عمومی لایه‌های رسوبی این سازند در منطقه به تبعیت از ناحیه البرز مرکزی $E-W$ تا $NW-SE$ است. شیب لایه‌های رسوبی این سازند دارای میانگین 40° تا 50° درجه در جهت شمال‌شرق است (نجفی، ۲۰۱۹). این لایه‌های رسوبی در این منطقه تحت تاثیر انواع

شده است و در قسمت بالایی آن میان لایه‌های نازک مارن سیاه رنگ دیده می‌شود. حداکثر ضخامت این بخش ۳۰۰ متر است. باور بر این است که این سازند در یک محیط دریایی کم ژرفا تشکیل شده است (آسرتو، ۱۹۶۶).

مختلف بخش A به حدود ۷۵ متر می‌رسد. بخش B شامل میان لایه‌های بازالتی پلاژیوکلازدار به رنگ خاکستری تیره، شیل، آهک و کنگلومرای درون‌سازندی است. بخش C شامل آهک‌های فسیل‌دار می‌باشد. رسوبات بخش D از آهک سیاه اولیتی و پیزولیتی تشکیل



Legend

Sampling location

Fault

Alluvium

Shemshak Formation

Dorud Formation

Mobarak Formation

Sandstone, Shale, Phosphoric layers } Jeirud Formation (A & B) members

Basaltic flow

Mila Formation

Lalun Sandstone

Zaigun Formation

JURASSIC

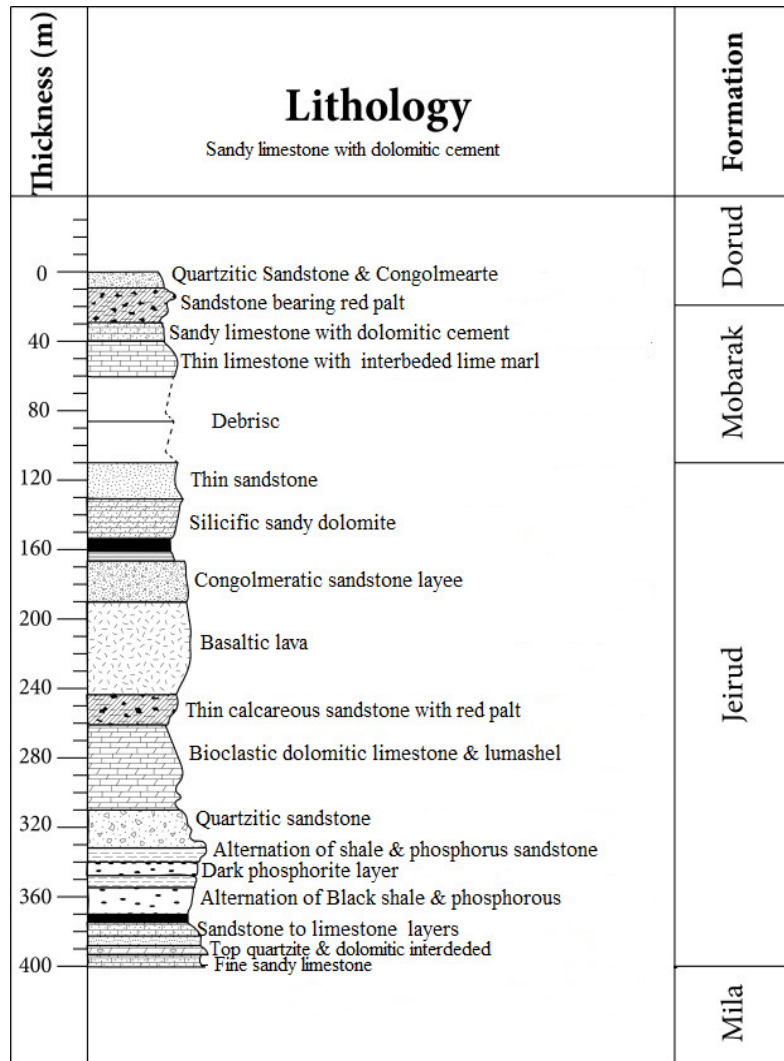
PERMIAN

CARBONIFER

DEVONIAN

CAMBRIAN

شکل ۲. نقشه زمین‌شناسی سازند جیرود و موقعیت مکان نمونه‌برداری



شکل ۳. ستون چینه‌شناسی سازند جیرود در البرز مرکزی و موقعیت افق‌های فسفاتی که در آن به رنگ سیاه نشان داده شده است (هلالات و بلورچی، ۱۹۹۵)

۳- روش پژوهش

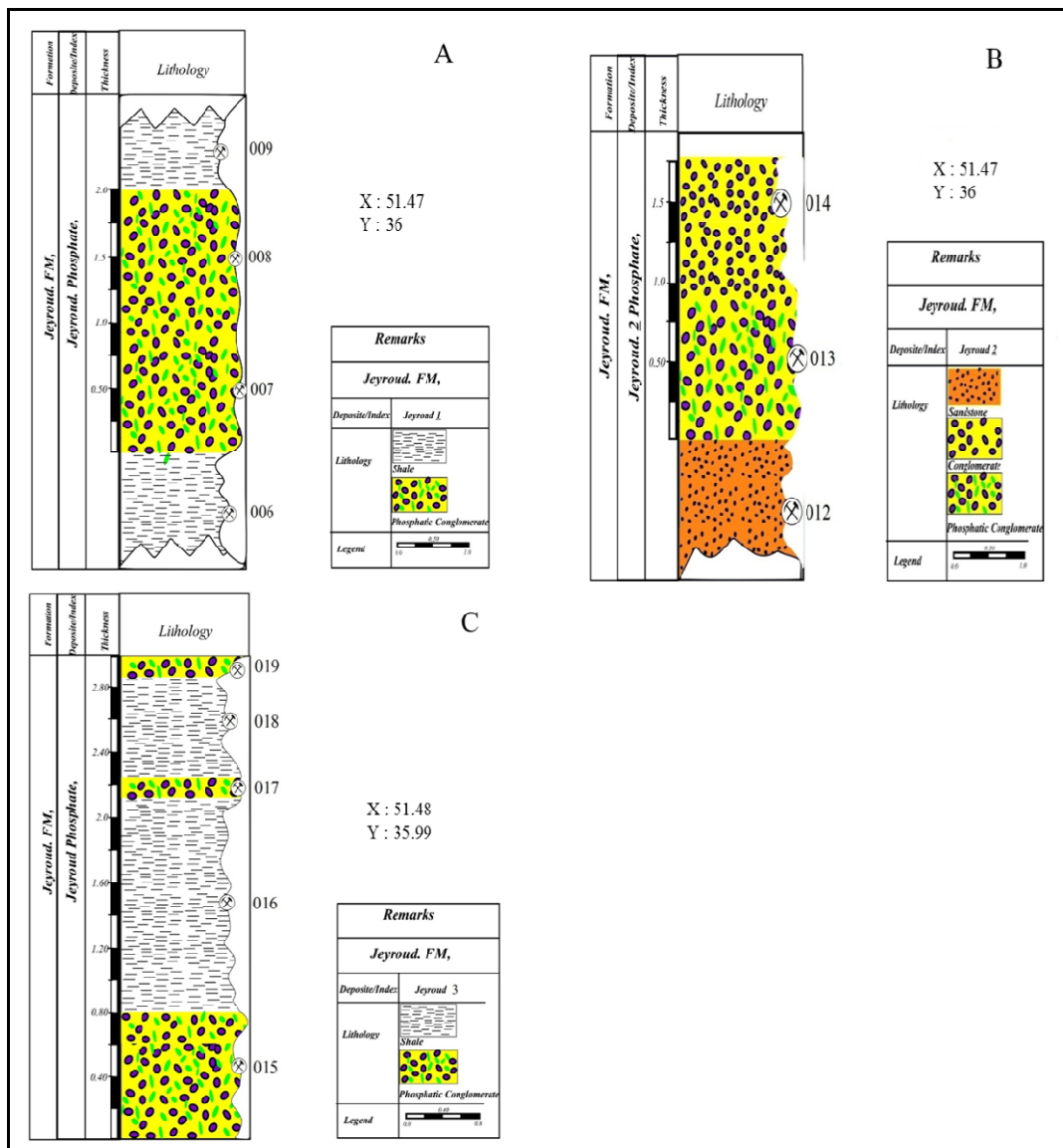
نمونه‌برداری از رخنمون‌ها و هم‌چنین کانسنگ دیو شده در معدن جیرود انجام شد. سپس از رخنمون‌های مورد نمونه‌برداری پروفیل زمین‌شناسی تهیه شد. به منظور مطالعات میکروسکوپی، تعداد ۲۰ نمونه برش‌نازک و ۱۰ نمونه برش‌نازک صیقلی در کارگاه دانشکده علوم‌زمین دانشگاه شهید بهشتی تهیه و مورد مطالعه قرار گرفت. سپس ۲ نمونه از کانسنگ فسفریت برای مطالعات دقیق‌تر کانی‌شناسی، به وسیله دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) در سازمان زمین‌شناسی کشور مورد طیف‌سنجی قرار گرفت. در ضمن ۵ نمونه از مقاطع صیقلی تهیه شده از نمونه‌های مورد مطالعه برای تجزیه کمی دقیق نقطه‌ای

برای شناسایی میزبان عناصر نادر خاکی در فسفریت‌ها و هم‌چنین نحوه توزیع عناصر در دانه‌ها و قطعات فسفاتی، بر پایه استفاده از ریزکاو پرتو ایکس (XPMA) (مدل هوربا XGT-7200) در شرکت کانساران بینالود انجام شد.

به‌طور کلی ۳ پروفیل از ترانشه‌ها و رخنمون‌های افق فسفریتی در این منطقه معدنی مورد مطالعه قرار گرفت. افق‌های نمونه‌برداری مشتمل بر کانسنگ فسفریتی و بخش‌های کمرپایین و کمربالای افق فسفریتی است (شکل‌های ۴- A و ۴- B). نمونه‌های شماره ۱۰ و ۱۱ از دیوی کانسنگ فسفریت برداشت شد. موقعیت نمونه‌ها به‌صورت شماتیک در شکل ۵ (A، B و C) نشان داده

واحدهای شیلی قرار دارند، میزبان افق‌های فسفریتی شده است. در توالی‌های چینه‌شناسی مورد بررسی لایه‌های ماسه‌سنگی و کنگلومرایی که به تناوب در بین

گراولار هستند و از آن‌ها نیز نمونه‌برداری شد.



شکل ۴. توالی‌های چینه‌شناسی از منطقه مورد مطالعه. (A) پروفیل ۱ واقع در معدن جیروود؛ (B) پروفیل ۲ واقع در غرب دره جیروود؛ (C) پروفیل ۳ واقع در غرب دره جیروود و جایگاه افق فسفریتی در آن‌ها

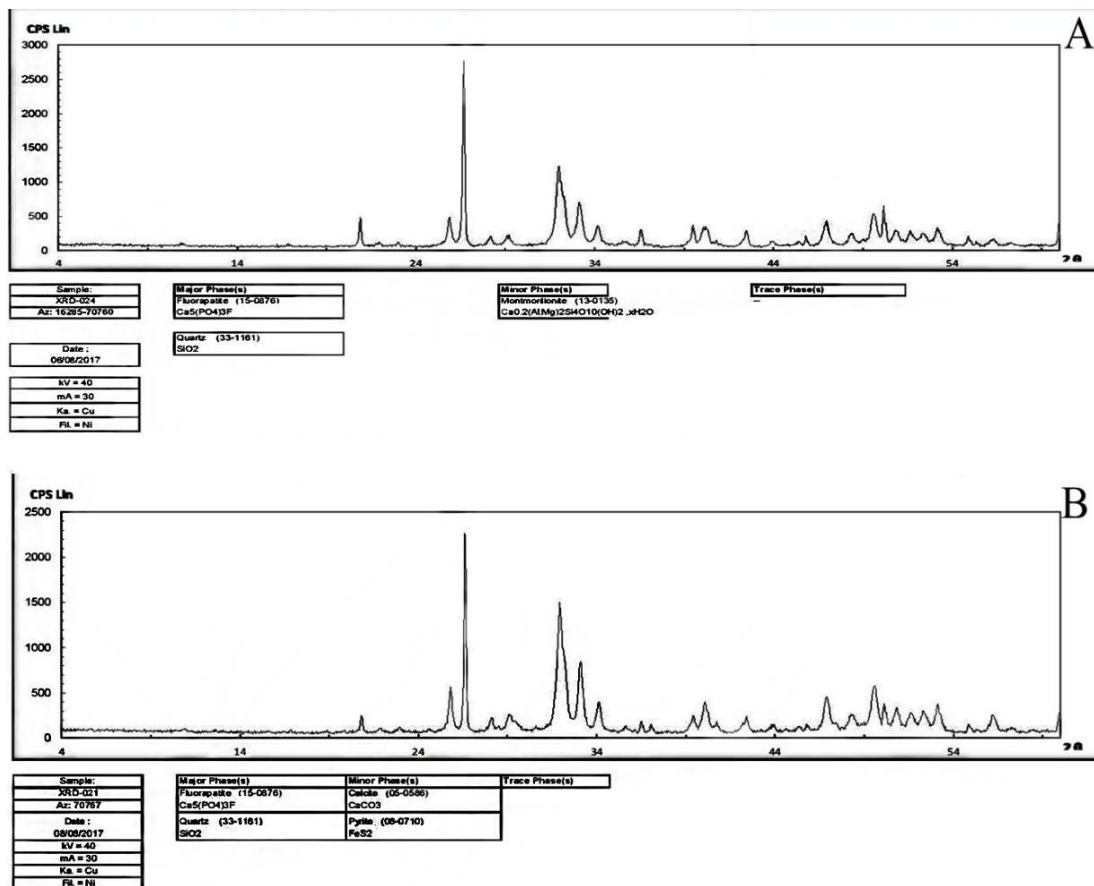
کانی‌های باطله در کانسنگ فسفریت هستند. نتایج *XRD* نمونه‌های کانسنگ فسفریت نشان داد که کانی فسفاته در افق‌های مورد مطالعه از نوع فلوئورآپاتیت به فرمول $Ca_5(PO_4)_3F$ است. باتوجه به این که انتظار می‌رود در سنگ‌های رسوبی کانی فسفاته اصلی کربنات فلوئورآپاتیت (فرانکولیت) باشد (مک‌کلان و کاونبرگ، ۱۹۹۰). حضور غالب فلوئورآپاتیت در افق‌های مذکور را می‌توان به خروج CO_2 از ساختار کربنات فلوئورآپاتیت (فرانکولیت)

۵- کانی‌شناسی

نتایج طیف‌سنج پراش پرتو ایکس (*XRD*) (شکل‌های ۵- A و B) و مطالعات میکروسکوپی نوری بر روی نمونه‌های فسفریتی معدن جیروود نشان می‌دهد که این افق‌ها، کانی‌شناسی ساده‌ای دارند. فلوئورآپاتیت با بیش‌ترین فراوانی و به عنوان کانی‌های اصلی فسفاته، و کانی‌های کوارتز، کلسیت، دولومیت، کانی‌های رسی (مونت‌موریلونیت)، پیریت و اکسیدهای آهن به عنوان

بی‌شکل (به‌صورت کریپتوکریستالین تا میکروکریستالین) به کار برده شده است، که تشخیص نوع کانی از روی خواص نوری امکان‌پذیر نیست (اسلانسکی، ۱۹۸۶). فلوفور آپاتیت به رنگ قهوه‌ای خرمایی، نهان بلور و همسانگرد در نمونه‌های مورد مطالعه یافت می‌شود (شکل ۷- A).

طی فرآیند دیازنز و هم‌چنین هوازنگی مرتبط دانست (مک‌آرتور، ۱۹۸۵). آپاتیت یک کانی بی‌رنگ است و رنگ قهوه‌ای آپاتیت‌ها به دلیل حضور اکسید آهن می‌باشد. از آن جایی که آهن نمی‌تواند وارد شبکه بلوری آپاتیت شود در نتیجه در سطح کانی مستقر شده و باعث تغییر رنگ آن می‌شود. واژه کلوفان (بی‌شکل) برای این گونه آپاتیت



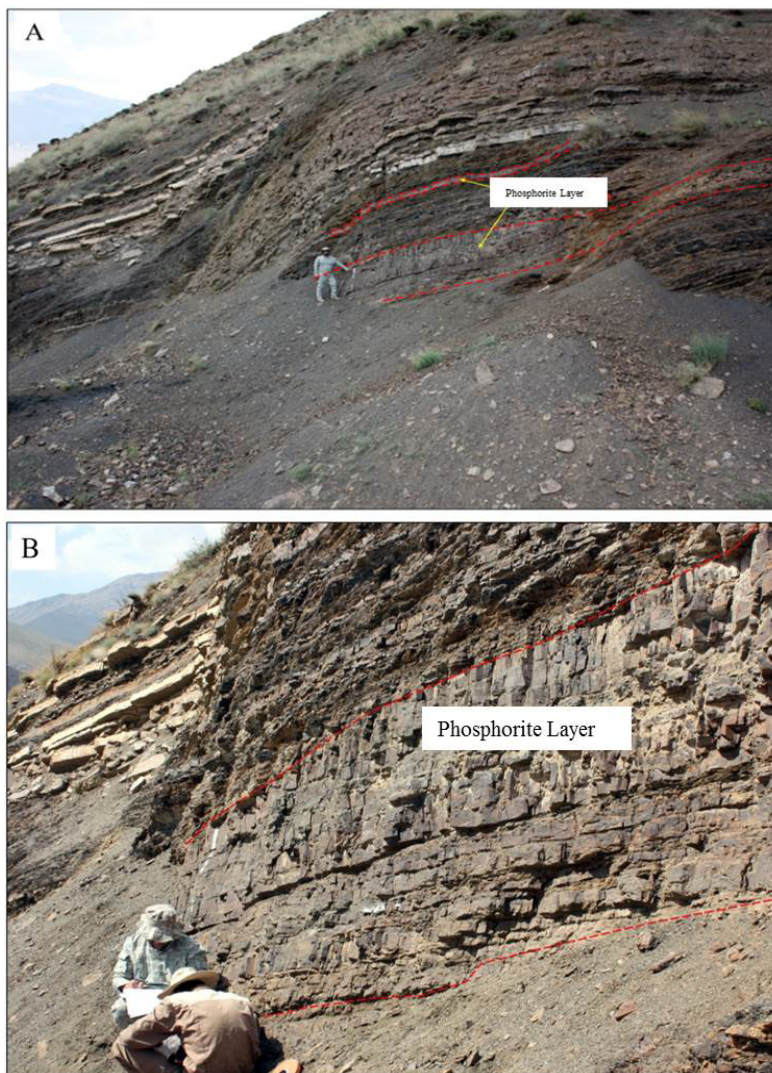
شکل ۵. گراف پراش پرتو ایکس (XRD) از افق‌های فسفریتی معدن جیروود. (A) نمونه ۰۱۳ (کنگلومرای فسفریتی); (B) نمونه ۰۱۰ (کانسنگ فسفریتی)

غیرهوازده به مقدار قابل توجهی وجود دارد؛ و عمدتاً بر اثر هوازنگی به‌طور کامل یا در حاشیه به اکسید آهن (گوتیت) تبدیل شده است. حضور پیریت بین کانی‌های فسفریتی، نشان از احیایی بودن محیط تشکیل فسفریت‌ها می‌باشد (رولیسون، ۱۹۹۸؛ آوادالا، ۲۰۱۰). گوتیت سومین کانی آهن‌دار در افق‌های فسفریتی است. مطالعات کانی‌شناسی میکروسکوپی نشان می‌دهد که گوتیت (گوتیت حاصل دگرسانی پیریت هست) فقط در بخش‌های هوازده وجود دارد و در هیچ کدام از نمونه‌های غیرهوازده مشاهده نشده است. کلسیت و دولومیت از کانی‌های فرعی در

کوارتز از مهم‌ترین اجزاء سنگ‌های فسفریتی در نمونه‌های مورد مطالعه می‌باشد که دامنه تغییرات آن از لحاظ اندازه بسیار گسترده است. دانه‌های کوارتز با ابعاد میلی‌متری زمینه اکثر مقاطع مطالعه شده را تشکیل داده است. اغلب قطعات کوارتزی خوب گردشده و فشرده‌گی آن‌ها را با دانه‌های فسفات‌ه جوش داده است (شکل ۷- B). کانی‌های آهن‌دار شناخته شده در نمونه‌های فسفریتی منطقه عبارتند از پیریت، گوتیت و آنکریت. فراوان‌ترین کانی آهن‌دار در سنگ‌های فسفریتی منطقه است (شکل ۷- C) که هم در سنگ‌های هوازده و هم در سنگ‌های

ذکر شده، کانی‌های مونازیت و زیرکن نیز به مقدار کم در داخل بعضی از نمونه‌ها فسفریتی شناسایی شده‌اند (شکل‌های E-۷ و F-۷).

کانسار فسفریت جیروود هستند. عمده‌ترین کانی کربناته فسفریت جیروود کلسیت می‌باشد که معمولاً سیمان سنگ را تشکیل می‌دهد (شکل D-۷). علاوه بر کانی‌های



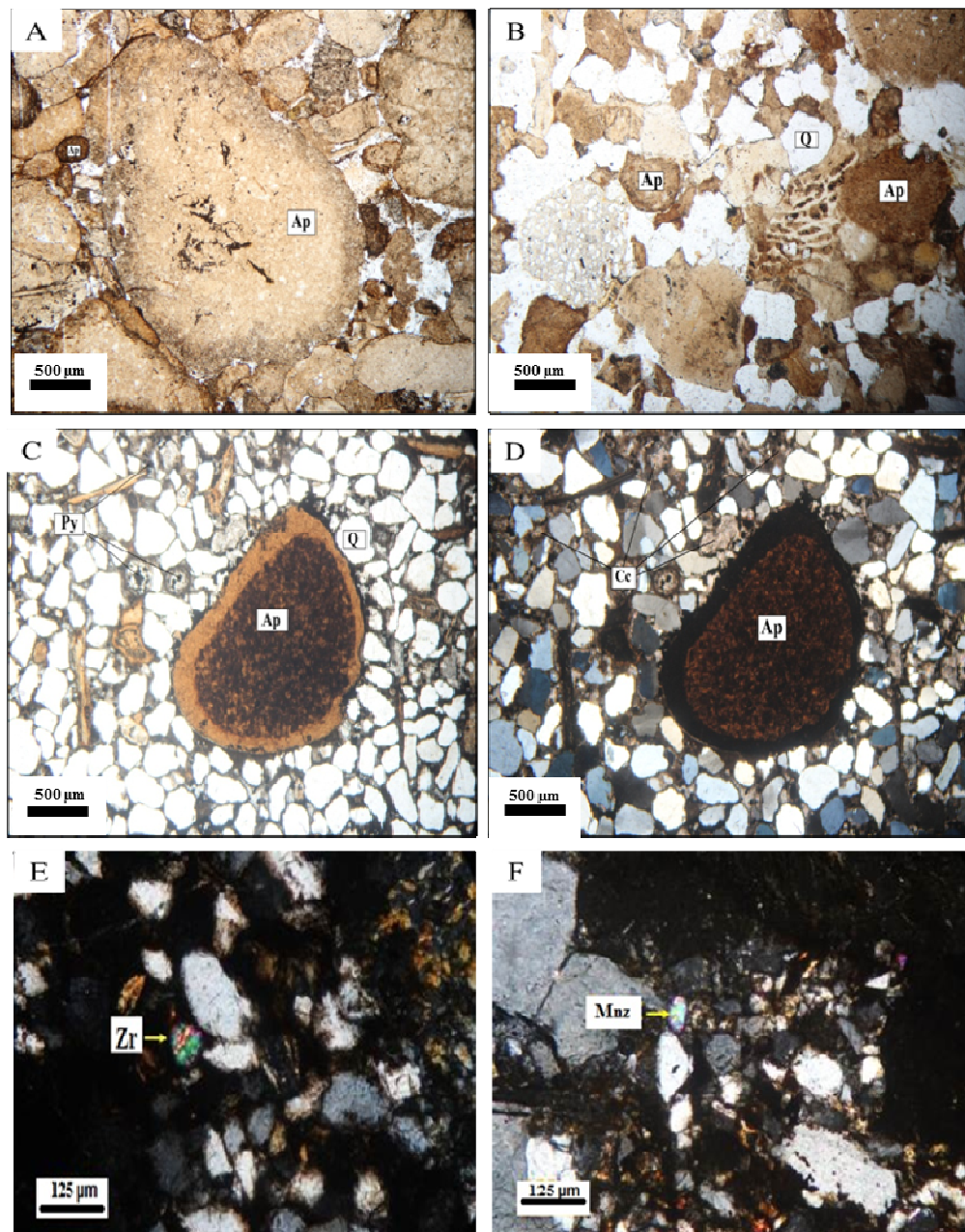
شکل ۶. تصاویر صحرایی از منطقه مورد مطالعه. (A) نمایی دور از لایه‌های فسفریتی معدن جیروود، دید به سمت شمال؛ (B) نمایی نزدیک از لایه فسفریتی ضخیم در منطقه جیروود، دید به سمت شمال غرب

A-۸ (D) در زمینه سنگ حضور دارند. دانه‌های کوارتز ریزدانه که با اندازه حدود سیلت درون قطعات فسفاتی دیده می‌شوند، نشان‌دهنده دوگانه بودن محیط تشکیل آن‌ها است و به عنوان شاهدهی برای رخداد دگرجایی در افق‌های فسفریتی مطرح می‌شوند. دانه‌های ریز و زاویه‌دار کوارتز که درون قطعات فسفاتی حضور دارند در مناطق دورتر از ساحل تشکیل شده‌اند (آبشاهی و همکاران، ۱۹۹۸). در مقابل، دانه‌های درشت کوارتز نشان‌دهنده‌ی

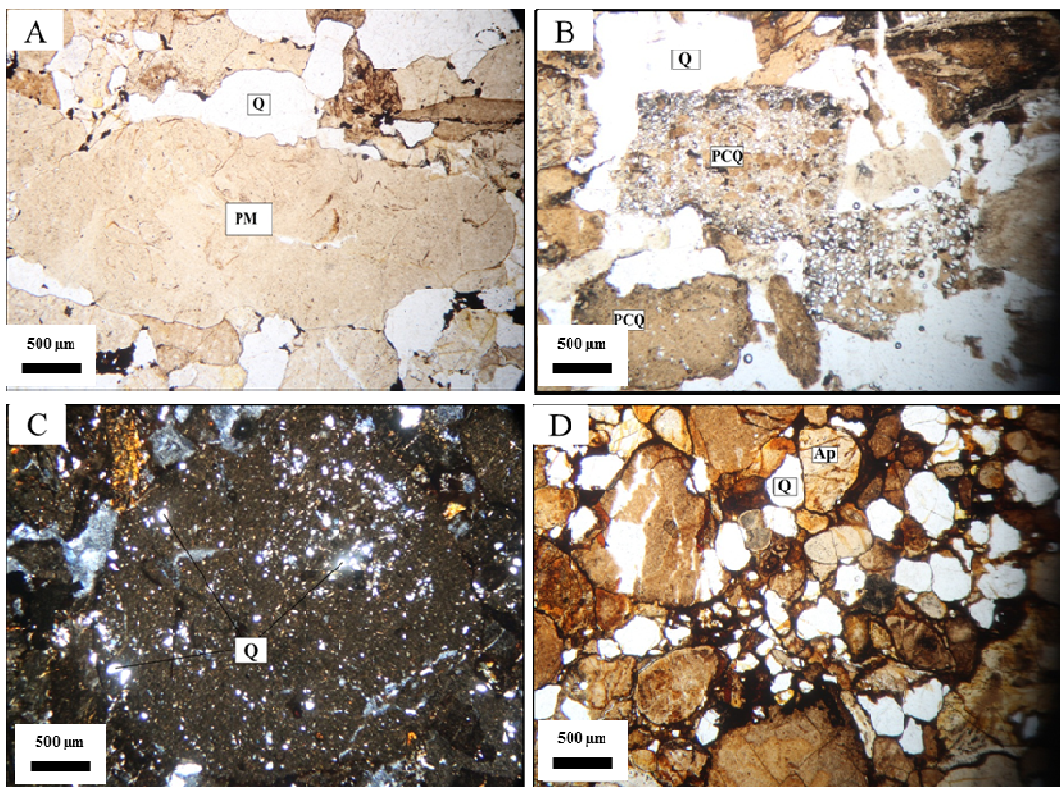
از نظر ساخت و بافت، افق‌های فسفریتی معدن جیروود حاوی قطعات فسفاتی، قطعات غیرفسفاتی و سیمان است. قطعات فسفاتی بیش از ۵۰ درصد حجم سنگ را تشکیل می‌دهند و اغلب شامل قطعات گلی فاقد کوارتز (شکل A-۸)، قطعات فسفاتی حاوی کوارتز (شکل B-۸) و بایوکلست‌های فسفاتی هستند. قطعات غیرفسفاتی عمدتاً کانی کوارتز می‌باشد که به دو صورت ریزدانه درون قطعات فسفاتی (شکل C-۸) و دانه‌های درشت (شکل

(۱۹۶۴)، در نمودارهای سه‌متغیره فلوئورآپاتیت-کربنات-رس (کانی رسی، سربیسیت و مسکوویت) (شکل ۹- A) و فلوئورآپاتیت-کوارتز، چرت-رس (شکل ۹- B). مشخص شده است که به ترتیب فسفریت‌های کوارتزار، ماسه‌سنگ فسفاتی و فسفریت نامیده می‌شوند.

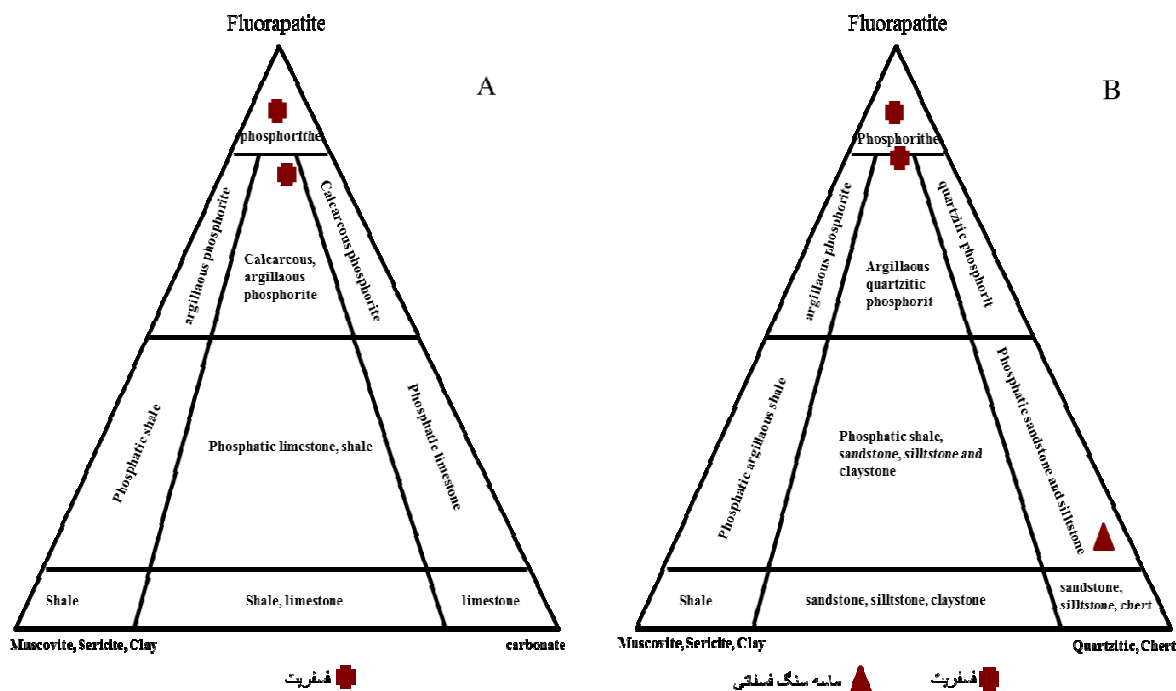
شکل‌گیری این افق‌ها در نزدیک ساحل است (احمد و همکاران، ۲۰۱۴). سایر قطعات غیرفسفاته شامل بایوکلستاها و قطعات کلسیتی می‌باشد. سیمان افق‌های فسفریتی معدن جیروود متنوع و شامل عمدتاً کلسیت، فسفات، اکسید آهن و رس است. جایگاه سنگ‌های فسفریتی معدن جیروود بر پایه طبقه‌بندی میب و هس



شکل ۷. تصاویر میکروسکوپ نوری از نمونه‌های فسفریتی معدن جیروود. A) دانه‌های آپاتیت در مقطع نازک از نمونه فسفریتی معدن جیروود، نمونه ۰۱۷ (Ap: آپاتیت) (PPL); B) دانه‌های کوارتز، نمونه ۰۱۲ (Q: کوارتز) (PPL); C) کانی‌های پیریت، نمونه ۰۱۱ (Py: پیریت) (PPL); D) کانی‌های کلسیت، نمونه ۰۱۱ (Cc: کلسیت) (XPL); E و F) کانی‌های مونازیت و زیرکن، نمونه ۰۱۵ (Mnz: مونازیت و Zr: زیرکن) (XPL)



شکل ۸. تصاویر میکروسکوپ نوری از نمونه‌های فسفریتی معدن جیروود. (A) قطعات فسفات گلی فاقد کوارتز، نمونه ۰۱۴: فسفات گلی (PPL); (B) قطعات فسفات گلی حاوی کوارتز، نمونه ۰۰۸: فسفات گلی (PPL); (C) کوارتز ریزدانه داخل قطعات فسفاتی، نمونه ۰۱۵: کوارتز (Q); (D) دانه‌های درشت کوارتز، نمونه ۰۱۹: کوارتز (PPL)

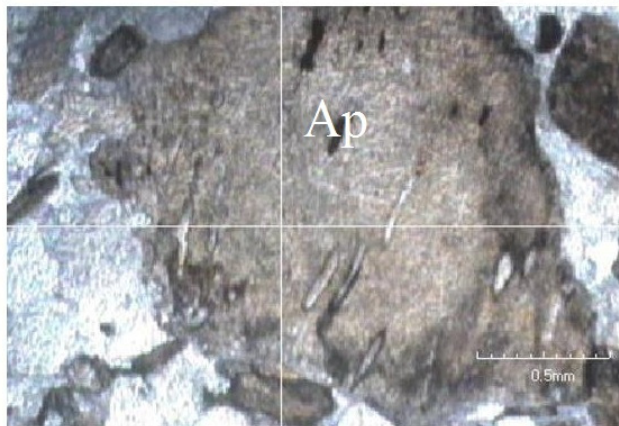
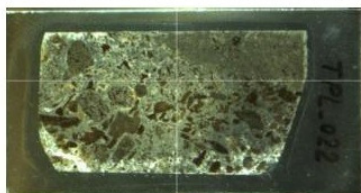
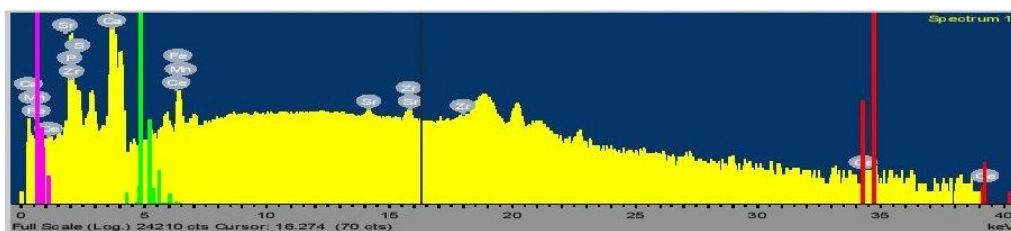


شکل ۹. جایگاه سنگ‌های فسفریتی معدن جیروود طبق طبقه‌بندی میب و هس (۱۹۶۴). (A) نمودار سه‌متغیره فلوئورآپاتیت - کربنات - رس (کانی رسی، سربیسیت و مسکوویت); (B) نمودار سه‌متغیره فلوئورآپاتیت - کوارتز، چرت - رس

۶- بحث

است (کراسکوف، ۱۹۵۵؛ گولبراندسن، ۱۹۶۶). نتایج حاصل از تجزیه کمی دقیق نقطه‌ای و نحوه توزیع عناصر، به ویژه توزیع عناصر نادر خاکی در دانه‌ها و قطعات فسفاتی، با استفاده از میکروپروب اشعه‌ایکس (XPMA) نیز معنادار است. شکل ۱۰ نتایج حاصل از تجزیه نقطه‌ای یک دانه فلوتورآپاتیتی که از کانسنگ فسفریت جیروود برداشت شده را نشان می‌دهد. در این دانه CaO با درصد $۶۴/۲۴$ و هم‌چنین P_2O_5 با $۳۳/۵۳$ درصد وزنی همگی نشانگر یک دانه آپاتیتی می‌باشد. CeO در این آپاتیت $۰/۰۵$ درصد وزنی گزارش شده است که این عنصر به دلیل شعاع یونی یکسان، جایگزین Ca^{+2} در بلور آپاتیت شده است.

فراوان‌ترین عناصر کمیاب در فسفریت‌ها شامل $V, Ba, Sr, Ni, Cr, Zn, Mo, Ag, Se, U$ و عناصر نادر خاکی هستند که در این میان غلظت عناصری نظیر $Ag, As, Cd, La, J, Cr, Mo, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, U$ و Y ممکن است دو برابر باشد (آلتشولر، ۱۹۸۰). ساختمان آپاتیت‌ها امکان یک سری از جانشینی‌ها را فراهم می‌سازد. غلظت عناصر Th, U, Sr و نادرخاکی در ارتباط با خود آپاتیت است؛ به طوری که این عناصر طبق قوانین دیادوکی (شعاع یونی مشابه، خنثی ماندن از نظر الکتریکی و نظایر آن) جانشین یون Ca^{2+} در شبکه آپاتیت می‌شوند، درحالی‌که در کانسارهای فسفریتی که غلظت عناصر $Ag, As, Mo, Ni, V, Zn, Cr, Cu, Sb, Se$ و Cd اغلب در ارتباط با مواد آلی



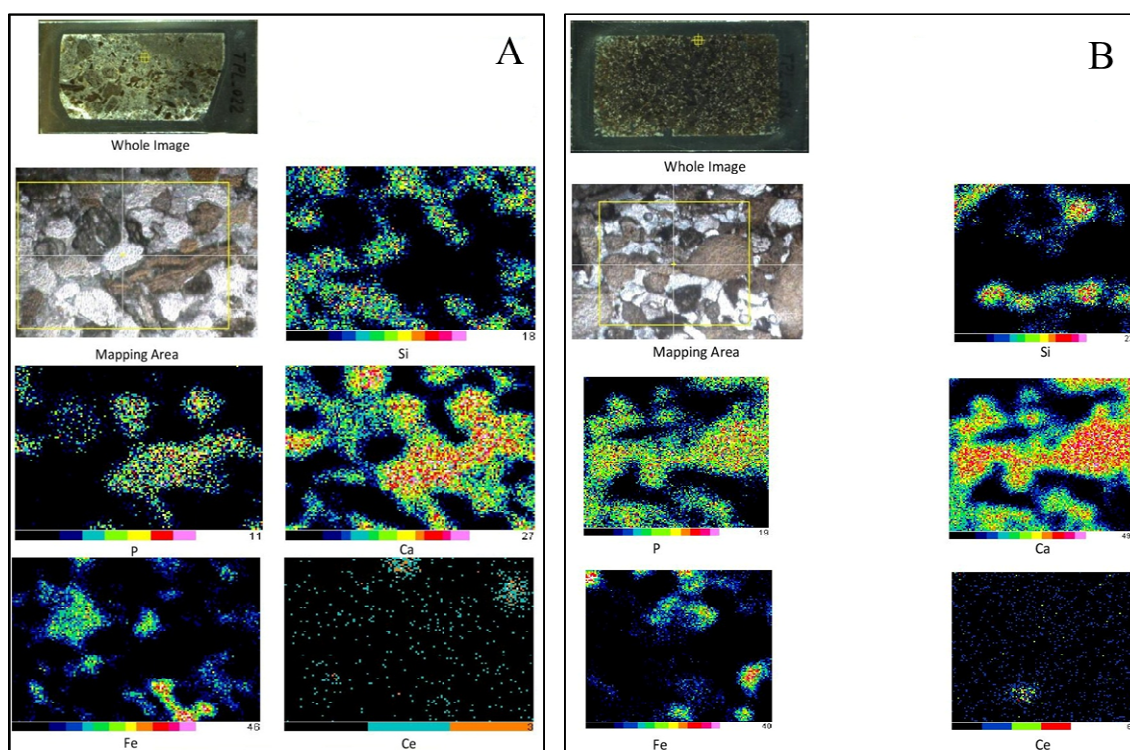
Analysis Position: Cross
 Acquisition Time: 80 [s]
 XGT Dia. 100 [μm]
 X-ray tube vol. 50 [kV]
 Current 1.000 [mA]
 X-ray Path Vacuum(Whole)

Elem.	Line	Mass[%]	Formula	Mass[%]
P	K	14.63	P2O5	33.53
S	K	0.49	SO3	1.22
Ca	K	45.92	CaO	64.24
Mn	K	0.11	MnO2	0.17
Fe	K	0.43	Fe2O3	0.61
Sr	K	0.06	SrO	0.07
Zr	K	0.07	ZrO2	0.1
Ce	L	0.04	CeO2	0.05
O		38.25		

شکل ۱۰. نتایج تجزیه نقطه‌ای دانه فلوتورآپاتیت در نمونه (۰۱) برداشت شده از کانسنگ فسفریت)

عناصر نادر حاکی به جای Ca در شبکه این آپاتیت‌های رسوبی می‌باشد. توزیع Si با کانی‌های کوارتز منطبق است. Si در درون قطعات فسفاتی به صورت میانبار و نقاط ریز و پراکنده مشاهده می‌شود که دلیل آن وجود ذرات ریز کوارتز و کانی‌های رسی در درون قطعات فسفاتی می‌باشد. Fe نیز به صورت نقاط پراکنده و ریز با قطعات فسفاتی و مرز بین قطعات انطباق دارد که نشان از تجمع این عنصر به صورت اکسید در سطح کانی‌های فسفاتی و مرز بین دانه‌ها و همچنین حضور قطعات ریز پیریت در بین قطعات فسفات یا بین دانه‌ها می‌باشد.

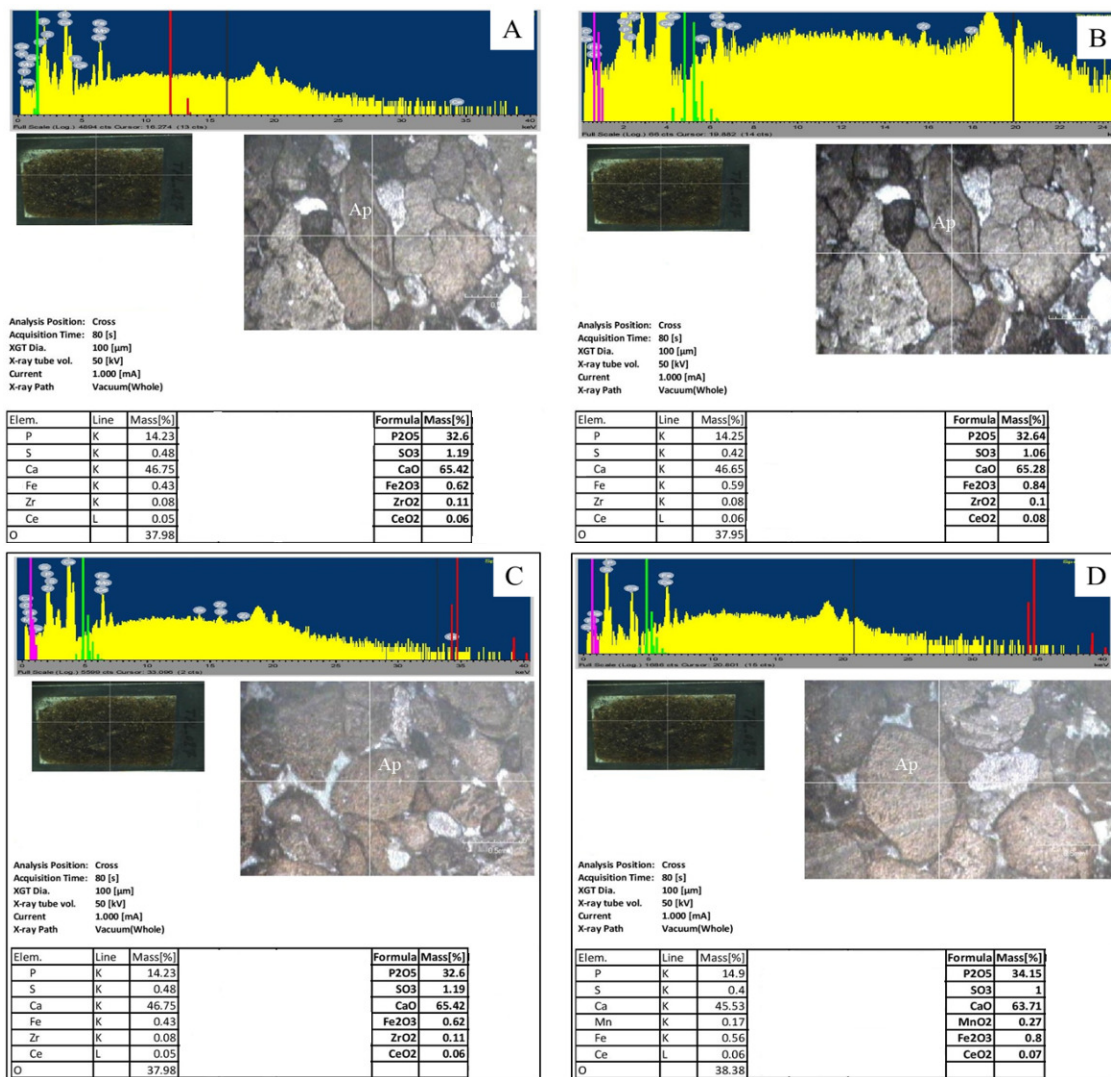
با استفاده از $XPMA$ نقشه عنصری عناصر Fe, P, Ca, Si و Ce از دانه‌های فسفاتی و کوارتزی موجود در نمونه‌های فسفریتی تهیه شده است (شکل‌های ۱۱، A و B). طبق این نتایج در هر دو نمونه پراکندگی عناصر P و Ca به صورت همگن و منطبق با دانه‌های فسفاتی است که بیانگر حضور این عناصر به صورت ترکیب شیمیایی در کانی فلئور آپاتیت است. انطباق توزیع Ca با دانه‌های فسفاتی و فضای بین قطعات بیانگر حضور Ca در شبکه بلوری آپاتیت‌ها و یا کلسیتی بودن جنس سیمان در این نمونه‌ها است. همچنین انطباق توزیع عنصر Ce با پراکندگی قطعات فسفاتی، خود تاییدی بر جانشینی



شکل ۱۱. نقشه عنصری (X -Ray map) از عناصر Si, Ca, P, Fe و Ce جهت نحوه پراکندگی عناصر در کانی‌ها. A نقشه عنصری از بخشی از نمونه ۰۱۱ (کانسنگ دپوشده فسفریتی)؛ B نقشه عنصری از بخشی از نمونه ۰۱۵ (کنگلومرای فسفریتی)

غلظت‌های Fe و Ce می‌تواند تاییدی بر حمل‌شدگی مجدد دانه و تغییر رژیم رسوب‌گذاری باشد. شکل‌های ۱۲، C و D نتایج به دست آمده از تجزیه دانه‌های فلئور آپاتیت مشابه هم را نشان می‌دهد که هر دو از یک نمونه کنگلومرای فسفریتی به دست آمده است. درصد وزنی CaO و P_2O_5 تقریباً در هر دو دانه یکسان است ولی غلظت‌های CeO متفاوت می‌باشد.

شکل‌های ۱۲، A و B ، تجزیه یک قطعه آپاتیتی دارای منطقه‌بندی را نشان می‌دهند. در بخش داخلی که نسبت به بخش خارجی تیره‌تر است CeO ، ۰/۰۶ درصد وزنی و Fe_2O_3 ، ۰/۶۲ درصد وزنی می‌باشد؛ در حالی که CeO و Fe_2O_3 در بخش خارجی به ترتیب ۰/۰۸ و ۰/۸۴ درصد وزنی است. تیرگی بخش داخلی دانه فسفات به دلیل تجمع زیاد اکسیدهای آهن در سطح کانی نسبت به بخش بیرونی دانه می‌باشد که این تفاوت‌ها (تغییر رنگ و



شکل ۱۲. نتایج تجزیه نقطه‌ای دانه‌های آپاتیتی نمونه‌های معدن جیرود. *A* و *B* تجزیه نقطه‌ای دانه آپاتیتی دارای منطقه‌بندی در نمونه ۰۰۸، از جنس کنگلومرای فسفریتی؛ *C* و *D* تجزیه دانه‌های آپاتیت مشابه هم در نمونه ۰۱۷ که از جنس کنگلومرای فسفریتی است.

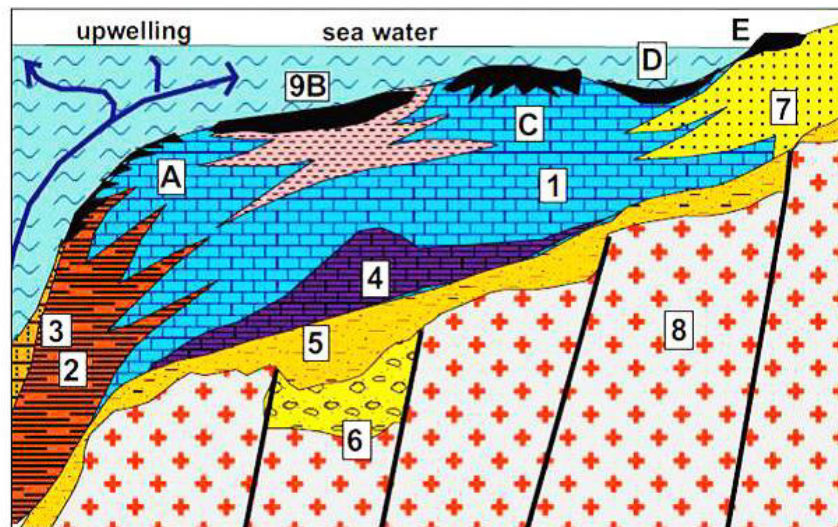
(۱۹۶۶) می‌تواند همانند CO_3^{2-} جایگزین PO_4^{3-} در شبکه آپاتیت‌ها شود. اما قوی‌ترین احتمال حضور پیک‌های Sr حضور کانی‌های ریز پیریت موجود در داخل یا اطراف دانه آپاتیتی می‌باشد. یون‌های Sr^{+2} با شعاع یونی $1/3$ انگستروم و Mn^{+2} شعاع یونی $0/80$ انگستروم به آسانی جایگزین یون Ca^{+2} با شعاع یونی $0/99$ انگستروم می‌شود. پیک‌های عنصر Sr نشان از حضور اندک استرانسیوم آپاتیت به عنوان کانی فسفات در بخشی از این قطعات فسفاتی است. لازم به ذکر است که عناصر Ba و Y به دلیل شعاع یونی نزدیک می‌توانند جایگزین Ca در آپاتیت‌ها شوند؛ البته احتمال حضور کانی پیریت در داخل قطعات فسفاتی نیز وجود دارد. وجود پیک‌های Al و K به

نتایج به‌دست آمده از ریزکاو پرتوایکس در اکثر قطعات فسفاتی، پیک‌هایی از عناصری مثل Fe ، Sr ، Mn ، Ba ، Al ، K ، Cl و Zn با غلظت‌های اندکی نسبت به Ca و P را نشان می‌دهد. همان گونه که ذکر شد، ساختمان آپاتیت‌ها امکان یک سری از جانشینی‌ها را فراهم می‌سازد. عنصر Fe معمولاً وارد شبکه آپاتیت‌ها نمی‌شود. این عنصر به صورت اکسید در سطح بلور مستقر می‌شود و سبب تغییر رنگ بلورهای بی‌رنگ فلورآپاتیت به رنگ قهوه‌ای می‌شود. یک احتمال دیگر که حضور پیک‌های عنصر Fe را توجیح می‌کند برخورد اشعه X با بلورهای ریز کانی پیریت در اطراف یا داخل دانه‌های آپاتیتی است. یون SO_4^{2-} به اعتقاد عده‌ای از مؤلفین (گولبراندسن،

به خاطر وجود کانی‌های آواری ریز زیرکون در داخل قطعات فسفاتی می‌باشد. پیشروی و پسروی آب دریا با تغییرات شیمی آب دریا و همچنین عملکرد امواج ساحلی در جابه‌جایی قطعات فسفیتی با خارج کردن اگزوگانگ (باطله‌های خارج قطعات فسفاتی) و اندوگانگ (باطله‌های داخل قطعات فسفاتی) یا به صورت اپی‌ژنز دانه‌های فسفاتی نشات گرفته از جایگزینی بایوکلست‌ها یا لیتوکلست‌های آهکی قدیمی باعث افزایش تمرکزات فسفیت‌ها در منطقه جیروود شده است (مانند حوضه رسوبی *D* در شکل ۱۳). مطالعات انجام شده برای حوضه رسوبی فسفیت‌های سازند جیروود در منطقه پاقلعه و همچنین نقش پیشروی‌ها و پسروی‌ها و امواج ساحلی در جابه‌جایی و تغلیظ قطعات فسفاتی را نشان می‌دهد (خیره‌کش، ۲۰۱۶). این فرآیندها همچنین می‌توانند توجه مناسبی برای افزایش غلظت عناصر نادر خاکی (*REE*) در فسفیت‌های جیروود (با خروج باطله‌ها در اثر عملکرد امواج) و همچنین تفاوت پراکندگی این عناصر در برخی از دانه‌های فسفیتی باشند.

احتمال قوی‌تر در اثر برخورد اشعه *X* با کانی‌های رسی موجود در داخل قطعه فسفات گلی می‌باشد. پیک‌های *Zr* سازند جیروود با رسوبات آواری و کربناته نشان‌دهنده یک توالی عمیق‌شونده به سمت بالا است که در رمپ قاره‌ای با شیبی ملایم در شمال حاشیه قاره‌ای سرزمین گندوانا نهشته شده است (شرفی و همکاران، ۲۰۱۴). موقعیت فسفات‌های دریایی و گوناگونی آن‌ها در حوضه‌های دریایی حاشیه‌ای به شرح زیر است (لازنیکا، ۲۰۰۶):

(۱) سنگ‌فرش شیب قاره‌ای بالایی؛ به شکل جانشینی کربنات‌ها؛ (۲) فلات قاره برون کرانه‌ای؛ به شکل پلت و سیمان فسفاتی با گلوکونیت؛ (۳) جانشینی تپه‌های کربناتی؛ (۴) پلت‌ها و لایه‌های فسفاتی در حوضه‌های کم ژرفای گرم؛ (۵) زمین‌های سخت ساحلی کم ژرفا؛ به شکل فسفیت‌های دگرجا (شکل ۵-۹). با توجه به گوناگونی نهشته‌های دریایی فسفاتی می‌توان نتیجه گرفت که فسفیت‌های ریزدانه اولیه نهشته فسفات جیروود در اثر عملکرد فرآیند رسوب‌گذاری روی فلات قاره در یک محیط آرام و نسبتاً احیایی تشکیل شده‌اند.



- | | |
|-----------------------------------|----------------|
| 1. Shelf carbonates | 9. Phosphorite |
| 2. Basinal shale-chert | |
| 3. Slope turbidites | |
| 4. Evaporites | |
| 5. Rift-stage arkose, litharenite | |
| 6. Rift-stage basal conglomerate | |
| 7. Beach, barrier, delta sands | |
| 8. Crystalline basement | |
- PHOSPHORITE SITES:
- A. Upper slope pavements, carbonate replacements
 - B. Offshore shelf, pellets and cements with glauconite
 - C. Replacements of carbonate mounds
 - D. Pellets and beds in warm shallow basin
 - E. Shallow coastal hardgrounds, reworked phosphorite

شکل ۱۳. موقعیت فسفات‌های دریایی و گوناگونی آن‌ها در حوضه‌های دریایی حاشیه‌ای (لازنیکا، ۲۰۰۶)

نتیجه‌گیری

محلول‌های گرمایی که به دلیل نفوذ آب سرد اقیانوس از طریق درزه‌ها و شکستگی‌ها به داخل واحدهای سنگی منطقه فرورفته و تحت تاثیر ماگما و با افزایش دما به همراه آب‌های ماگمایی به‌صورت جریان همرفت به چرخش در می‌آیند و عناصر نادر خاکی را با خود شسته و با تشکیل کمپلکس‌ها از دهانه‌های بیرون دمی وارد آب دریا می‌شوند؛ ۲) میزان ورود این عناصر به محیط رسوب‌گذاری؛ ۳) مدت زمان تماس آپاتیت‌ها با آب دریا در حین و بعد از تشکیل؛ ۴) ترکیب شیمی آب‌های بین منفذی بعد از تشکیل آپاتیت‌ها؛ ۵) همراهی مواد آلی با آپاتیت‌ها به عنوان یک منشا محلی؛ ۶) شبکه بلوری آپاتیت‌ها و ۷) تاثیر رخداد دگرجایی در فسفریت‌ها که باعث تغلیظ این عناصر می‌شود.

سپاسگزاری

این پژوهش با حمایت و همکاری کارشناسان و مدیران دانشکده علوم زمین دانشگاه شهید بهشتی، پژوهشگاه سازمان انرژی اتمی، سازمان ایמידرو و کارکنان خدمت معدن فسفات جیروود انجام شد. از همه آن عزیزان سپاسگزاری می‌شود.

منابع

- Ahmad, F. Farouk. S. Abd El-Moghny M. W (2014) A regional stratigraphic correlation for the upper Campanian phosphorites and associated rocks in Egypt and Jordan. *Proceedings of the Geologists' Association*, 360: 1330-1333.
- Altschuler, Z. S (1980) *The geochemistry of trace metals in marine phosphorites: Part 1. Characteristic abundances and enrichment*. In: Bentor, Y. K. (Ed.), *Marine phosphorites. The Society of economic and paleontologist and mineralogists, special publication*, 29: 19-30.
- Arthur Mc, J. M (1985) *Francolite geochemistry and compositional controls during formation, diagenesis, metamorphism and weathering*, *Geochemical et Cosmochimica Acta*, 49: 23-35.
- Assereto, R (1963) *The Paleozoic formations in Central Elburz (Iran) (preliminary note)*. *Rivista Italiana di Paleontologia e Stratigrafia*, 69: 503-543.
- Assereto, R (1966) *Explanatory notes on geological map of upper Dadjerud and Lar valleys (central Elburz, Iran), scale 1: 50 000*. *Instituto di Geologia dell, Universita di Milano, Serie G, Pubblicazione*, 232: 1-86.

مطالعات میکروسکوپ نوری و تجزیه با دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) بر روی نمونه‌های فسفریتی معدن جیروود نشان داد که فلئوئور آپاتیت کانی اصلی فسفات و کوارتز، کلسیت، پیریت، اکسیدهای آهن (بیش‌تر گوتیت) و کانی‌های رسی به عنوان کانی‌های گانگ (باطله) در کانسنگ فسفریت هستند. وجود کانی پیریت در این نمونه‌های فسفریتی بیانگر احیایی بودن محیط تشکیل آن‌ها می‌باشد. این نمونه‌ها حاوی قطعات فسفاتی، غیرفسفاتی و سیمان است. قطعات فسفاتی بیش از ۵۰ درصد حجم سنگ را تشکیل می‌دهند و عمدتاً شامل قطعات گلی فاقد کوارتز، قطعات حاوی کوارتز و بایوکلسیت‌های فسفاتی می‌باشد. شواهدی چون جورشدگی و گردش‌دکی قطعات، وجود منطقه‌بندی در بعضی از گرهک‌های فسفاتی، وجود یک سری قطعات فسفاتی بزرگ‌تر که خود دربرگیرنده تعدادی قطعات فسفاتی کوچک‌تر می‌باشند و هم‌چنین دانه‌های کوارتز ریزدانه که با اندازه حدود سیلت درون قطعات فسفاتی، نشان‌دهنده دوگانه بودن محیط تشکیل آن‌ها و به عنوان شواهدی برای رخداد دگرجایی در این افاق‌های فسفریتی می‌باشند؛ به طوری که دانه‌های ریز که زاویه‌دار هستند و درون قطعات فسفاتی حضور دارند در مناطق دورتر از ساحل و در یک محیط آرام تشکیل شده‌اند (آبشاهی و همکاران، ۱۹۸۸). در مقابل، دانه‌های درشت کوارتز نشان‌دهنده‌ی شکل‌گیری این افاق‌ها در نزدیک ساحل است (احمد و همکاران، ۲۰۱۴). نتایج حاصل از مطالعات XPMa نشان داد که کانی فلئوئور آپاتیت، میزان اصلی عناصر نادر خاکی در نمونه‌های فسفریتی معدن جیروود است. کانی‌های موناژیت و زیرکن که به مقدار کم در این نمونه‌ها حضور دارند، در غلظت‌های متفاوتی می‌توانند حاوی عناصر نادر خاکی باشند. منشا این کانی‌ها آواری و خارج از حوضه رسوبی است که به صورت دانه‌های مجزا یا به‌صورت ادخال ریزدانه در یک کانی دیگر وارد حوضه رسوبی و سنگ‌های فسفریتی شده‌اند. احتمالاً موناژیت و به احتمال خیلی کم زیرکن میزان دیگر عناصر نادر خاکی در این فسفریت‌ها به شمار می‌آیند. تغییرات غلظت Ce و سایر عناصر نادر خاکی در آپاتیت‌های رسوبی مرتبط است با: ۱) منشا عناصر نادر که معمولاً مرتبط است با آتشفشان‌های زیردریایی و یا با عملکرد

- Kelvey Mc, V. E (1963) *Successful New Techniques in Prospecting for Phosphate Deposits; Science, Technology and Development U. S. Pap. for the U. N. Conf. on the application of science and technology for the benefit of less developed areas*, 163-172.
- Laznicka, P (2006) *Giant metallic deposits: Future sources of industrial metals*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 732 pp.
- Moghaddasi, J (2016) *Mineralogy and rare earth elements geochemistry of Jeirud phosphate deposit in Shemshak valley in north Tehran*. *Geosciences, Scientific Quarterly Journal*, 102: 313-324 (in Persian).
- Namadmalian, A (1990) *Petrology of Jeirud Phosphorite North of Tehran*. MSc thesis Islamic Azad university Tehran North Branch. Iran (in Persian).
- Namadmalian, A. Okhovat, M (1999) *Phosphate in Iran*. Geological and Mineral Exploration Organization of Iran (in Persian).
- Najafi, N (2019) *Mineralogy and geochemistry of rare earth elements of the phosphorites of Jeirud Mine (Western Alborz)*. MSc thesis Shahid Beheshti University of Tehran. Iran (in Persian).
- Pourkaseb, H. Demiri, K. Zarasvandi, A. V. And Churchi, A (2011) *Geochemistry of the Sefid Kuh and Benari Phosphate Horizons in Southwestern Iran*. *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy*, 4: 749-760 (in Persian).
- Reynard, B. Lecuyer, C. and Grandjean, P (1999) *Crystal-chemical controls on rare earth element concentrations in fossil biogenic apatites and implications for paleoenvironmental reconstructions*. *Chem. Geol*, 155: 233-241.
- Rollinson, H (1993) *Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation*. Longman Scientific and Technical, 352 pp.
- Shields, G. Stille, P (2001) *Diagenetic constrains on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: An isotopic and REE study of Cambrian phosphorites*. *Chemical Geology*, 175: 29-48.
- Sharafi, A. Mahboubi, R. Moussavi-Harami, H. Mosaddegh, M. Gharaie, H. M (2014) *Trace fossils analysis of fluvial to open marine transitional sediments: Example from the Upper Devonian (Jeirud Formation)*. *Central Alborz. Iran. Palaeoworld*, 23(1): 50-68.
- Slansky, M (1986) *Geology of sedimentary phosphates*. North Oxford Academic, 210pp.
- Awadalla, G. S (2010) *Geochemistry and microprobe investigations of Abu Tartur REE-bearing phosphorite, Western Desert, Egypt*. *Journal of African Earth Sciences*, 57: 431-443.
- Abshahi, M. Jankie Pour, D. Sarafi, M. H (1988) *Semi-detailed report of the phosphate exploration project (Northeast Firoozkooh)* (in Persian).
- Clellan Mc, G. H. and Kauwenbergh, S. J. Van (1990) *Mineralogy of sedimentary apatites*. *Geological Society. London*, 52: 23-31.
- Cook, P. J. and Mc Elhinny, M. W (1979) *A reevaluation of the spatial and temporal distribution of sedimentary phosphate deposits in the light of plate tectonics*. *Econ. Geol*, 74: 315-330.
- Cheshme Sari, M. Abedini, A. Alizade, A. Mousavi, S. M (2013) *Mineralogy and geology of rare earth elements of Dalir phosphate horizons (South West Chalus, Mazandaran Province)*. *Journal of Economic Geology, Mashhad Ferdowsi University of Mashhad. Iran*. 4: 319-333 (in Persian).
- Emsbo, P. McLaughlin, P. Breit, G. Edward, A. Koenig, A (2014) *Rare Earth Elements in Sedimentary Phosphate Deposits: Solution to the Global REE Crisis*. *Gondwana Research*, 1346.
- Gulbrandsen, R. A (1966) *Chemical composition of phosphorites of the Phosphoria Formation*. *Geochim Cosmochim. Acta*, 30: 769-778.
- Ghorbani, M (2013) *The economic geology of Iran, mineral deposits and natural resources*. Springer Netherlands, 569 p.
- Guilbert, J. M. and Park, C. F (1986) *The geology of ore deposits*. W. H. Freeman and Company, New York.
- Halalat, H. Blurchi, M (1988) *Geology of Iran, Phosphate*. Geological Survey of Iran, Book editing plan (in Persian).
- Kazakov, A. V (1939) *the phosphate facies: Orgin of the phosphates and the geologic factors of formation of the deposits; Proc.Sci. Inst.Fert.Insectofung*, 145: 1-106.
- Khirekesh, Z (2016) *Mineralogy and Geochemistry of phosphate rock in Firuzkuh region*. MSc thesis Golestan university of Golestan. Iran (in Persian).
- Khirekesh, Z. Shafiei, B (2015) *Petrology and Geochronology of phosphatic horizons of Geirud Formation in Paqhaleh sections (south of Ghaemshahr, in central Alborz)*. 18th Iran Geological congress. Tarbiat Modares University of Tehran. Iran. (in Persian).
- Mabie, C. P. and Hess, H. C (1964) *Petrographic Study and Classification of Western Phosphate Ores*. Department of the Interior Report of Investigations 6468, 95p.

Mineralogy of rare earth elements of the Jeirud phosphorites, western Alborz

M. Yazdi^{*1}, M. Najafi², K. Khoshnoudi³ and M. Behzadi⁴

1- Prof., Dept., of Geology, Faculty of Earth Sciences, Shahid Beheshti University, Tehran

2- M. Sc. in Economic Geology, Faculty of Earth Sciences, Shahid Beheshti University, Tehran

3- Assist. Prof., Institute for Nuclear Science and Technology, Iran

4- Assoc. Prof., Dept., of Geology, Faculty of Earth Sciences, Shahid Beheshti University, Tehran

** m-yazdi@sbu.ac.ir*

Recieved: 2020/4/20 Accepted: 2020/9/15

Abstract

The phosphorites horizon related to the Jeirud area is located in the central part of the Jeirud Formation, in the northern Tehran. The Late Devonian sediments of this formation is composed mainly of detrital rocks such as sandstone, sandy shale and sandy limestones. Phosphorite mineralization is mainly concentrated in the sandy shale horizon. Optical microscopy and X-ray diffraction (XRD) results showed that fluoroapatite is the main phosphate mineral and other gangues minerals composed of quartz, calcite, pyrite, iron oxides (mostly goethite) and clay minerals. The X-Ray Probe Micro Analysis (XPMA) results showed that fluoroapatite is the main host mineral for REEs. Other REE-bearing minerals include monazite and very rarely zircon. The Ce concentration (as representative of REEs) is highly variable in the decomposed apatite grains and the amount of Ce and other REEs in sedimentary apatite originating from primary rare earth elements. The concentration of REE in this phosphorites are related to the deposition environment, duration of seawater interaction during and after apatite formation, chemical composition of pore-water, organic source, apatite crystal network and the effect of the allogenic events.

Keywords: Rare earth elements, Phosphorite, Jeirud formation, Northern Iran