

ژئوشیمی عناصر نادر خاکی و پرتوزا در فسفریت‌های معدن جیروود، البرز مرکزی، شمال ایران

میلاذ نجفی^(۱)، محمد یزدی^(۲)، خالق خشنودی^(۳) و مهرداد بهزادی^(۴)

۱. دانش‌آموخته کارشناسی ارشد زمین‌شناسی اقتصادی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید بهشتی، تهران
۲. استاد گروه زمین‌شناسی معدنی و آب، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید بهشتی، تهران
۳. استادیار پژوهشگاه مواد و چرخه سوخت، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، ایران
۴. دانشیار گروه زمین‌شناسی معدنی و آب، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید بهشتی، تهران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۱/۲۱

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۵/۱۴

چکیده

معدن فسفریت جیروود در افق فسفات‌دار سازند جیروود با سن دونین پسین، در بخش مرکزی سازند جیروود و در بخش مرکزی زون زمین‌شناسی البرز مرکزی قرار دارد. این سازند بیشتر از سنگ‌های آواری ماسه سنگ، شیل ماسه‌ای و آهک‌های ماسه‌ای تشکیل شده است. کانی‌سازی فسفریت به‌طور عمده در بخش شیلی آن متمرکز است. این پژوهش در زمینه میزان عیار و امکان بهره‌گیری از عناصر نادر خاکی در این فسفریت‌ها است. در این پژوهش، نمونه‌های سنگی به صورت تصادفی از لایه‌های فسفریتی برداشت شد. این نمونه‌ها برای اندازه‌گیری عناصر اصلی، عناصر فرعی و به خصوص عناصر نادر خاکی، با دستگاه طیف سنج جرمی-پلاسمای جفت شده القایی (ICP-MS) و دستگاه طیف سنج نشری پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES) تجزیه شدند. نتایج تجزیه‌های ژئوشیمیایی نشان داد که میانگین اکسید فسفر در این نمونه‌ها ۲۹/۶۰ درصد است. میانگین غلظت اورانیوم ppm ۴/۹۷ و توریوم ppm ۸/۶۴ است. همچنین نتایج تجزیه‌های ژئوشیمیایی نشان داد که عناصر نادر خاکی در نمونه‌های فسفریتی معدن جیروود، ۳/۱ برابر نسبت به عناصر نادر خاکی در شیل‌های آمریکای شمالی (NASC) و ۲/۶ نسبت شیل‌های پسارکتن استرالیا (PAAS) غنی‌شدگی دارند. الگوهای REE به‌هنجار شده نمونه‌های کانسنگ فسفریت معدن جیروود نسبت به میانگین شیل‌های پسارکتن استرالیا (PAAS) و شیل آمریکای شمالی (NASC) یک الگوی کم و بیش محدب، همراه با بی‌هنجاری مثبت ضعیف Ce و بی‌هنجاری مثبت متوسط Eu را نشان می‌دهند. همچنین در این نمونه‌ها تفریق LREE ها از HREE ها روی داده است که دلیل اصلی آن تاثیر سازوکار جذب ترجیحی و دیاژنز پسین فسفریت‌ها می‌باشد. میزان غنی‌شدگی فسفر و عناصر نادرخاکی در این کانسار از نظر اقتصادی قابل توجه است ولی عناصر پرتوزا به‌طور اصولی غنی‌شدگی خاصی نشان نمی‌دهد.

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

مقدمه

فسفریت‌ها نهشته‌های رسوبی هستند که در حوضه‌های گسترده، کم عمق و پایدار زمین‌ساختی در زمان‌های زمین‌شناسی خاص و در عرض‌های جغرافیایی پایین تشکیل شده و از وسعت زیادی برخوردار هستند. فسفر بدلیل کاربرد وسیع، از منابع معدنی مهم برای هر کشور به حساب می‌آید. به همین دلیل از لحاظ پی‌جویی و اکتشاف، این عنصر مورد توجه زمین‌شناسان است و از برنامه‌اکتشافی مهم برای کشورها و از جمله کشورهای توسعه یافته و در حال توسعه می‌باشد. ذخایر فسفریت در جهان به‌طور خیلی وسیعی در طول ستون چینه‌شناسی از پرکامبرین تا عهد حاضر گسترده شده‌اند (Cook and Mc Elhinny, 1979). فسفات‌های رسوبی در پهنه‌ها و دوره‌های زمانی مختلف در ایران دیده می‌شوند. فسفات‌های سازند سلطانیه در البرز و ایران مرکزی به سن پروتروزویک پسین-کامبرین پیشین (چشمه سری و همکاران، ۱۳۹۱)، فسفریت‌های سازند جیروود در البرز مرکزی به سن دونین (هلالات و بلورچی، ۱۳۷۳) و فسفات‌های رسوبی سازند پابده و گوری در زاگرس به سن کرتاسه پسین-ترشیاری (Ghorbani, 2013) نمونه‌هایی از رخداد کانی‌زایی فسفات در ایران هستند. پی‌جویی اولیه فسفریت در ایران در سال ۱۳۳۰ انجام شده و طی آن برای اولین بار وجود یک لایه فسفریت در ناپیوستگی بین مارن‌های کرتاسه بالایی و مارن‌های ارغوانی پالئوسن پهنه زاگرس گزارش شده است (هلالات و بلورچی، ۱۳۷۳). پی‌جویی اولیه فسفریت در پهنه البرز در تیر ماه ۱۳۴۴ آغاز شد و در نهایت این مطالعات منجر به کشف نهشته‌های فسفریت دونین بالایی در سازند جیروود در کمربند زمین‌شناسی البرز مرکزی شد (هلالات و بلورچی، ۱۳۷۳).

به تازگی مطالعات جدیدی در زمینه امکان بهره‌گیری از عناصر نادر خاکی ذخایر فسفریت توسط پژوهشگران سایر کشورها مانند چین و ایالات متحده آمریکا صورت پذیرفته و نتیجه‌های قابل قبولی حاصل شده است (یزدی و حداد، ۱۳۹۹). در کشور ما این نوع مطالعات بیشتر بر روی فسفات‌های نوع آذرین متمرکز بوده است (معانی جو و همکاران، ۱۳۸۷؛ مختاری، ۱۳۸۴). آزان جا که فسفات‌های رسوبی ایران در زمان‌ها و افق‌های گوناگون چینه‌شناسی

تشکیل یافته‌اند، غنی‌شدگی احتمالی عناصر نادر خاکی در این تیپ از سنگ‌ها می‌تواند، منابع جدیدی از عناصر نادر خاکی در ایران را معرفی کند. این موضوع باعث افزایش ارزش اقتصادی فسفات‌های رسوبی خواهد شد. هدف اصلی نگارش این مقاله، بررسی ویژگی‌های ژئوشیمیایی عناصر نادر خاکی در افق‌های فسفریتی معدن جیروود می‌باشد.

زمین‌شناسی محدوده مورد مطالعه

کانسار جیروود به سن دونین پسین، بخش غربی کمربند فسفات‌های البرز مرکزی را تشکیل می‌دهد (شکل ۱). مقطع شاخص سازند جیروود، در دره جیروود بالا (دره شمشک) در نزدیکی روستای جیروود قرار دارد. از نظر ژئومورفولوژی، این کانسار در پهنه مرتفعی قرار گرفته است؛ به طوری که پایین‌ترین نقطه آن در نزدیکی دره جیروود در ارتفاع حدود ۲۳۵۰ متر و بالاترین نقطه آن در نزدیکی محدوده دکل تلویزیونی با ارتفاع ۳۵۰۰ متر بالاتر از سطح دریا قرار دارد. گسترش جانبی افق معدنی در این کانسار در حدود ۷/۵ کیلومتر و با عرض دو کیلومتر است و در فاصله ۴۵ کیلومتری شمال تهران و در حد فاصل غرب دربندسر تا شرق دهکده جیروود قرار گرفته است. این پهنه معدنی در بخش مرکزی کمربند زمین‌شناسی البرز قرار گرفته است. همچنین این محدوده بخشی از یال شمالی چین‌خورده گسترده نهشته‌های پالئوزوئیک را با گسترش شرقی-غربی تشکیل می‌دهد (نمدالیان اصفهانی، ۱۳۶۸). روند عمومی طبقات رسوبی در پهنه به تبعیت از ناحیه البرز مرکزی، E-W تا NW-SE است و شیب لایه‌ها در بخش مرکزی دارای میانگین ۳۰ درجه در جهت شمال شرق است (نجفی، ۱۳۹۷).

بر اساس نظریه آسرتو (Assereto, 1963)، سازند جیروود از چهار عضو (A، B، C و D) تشکیل شده است و در بین سازند میلا و درود قرار گرفته است (شکل ۲).

ستون چینه‌شناسی بخش A سازند جیروود از پایین به بالا به صورت زیر می‌باشد:

- ۱۴۰ متر ماسه‌سنگ و آهک ماسه‌ای؛
- دو متر شیل خاکستری حاوی فسیل‌های اکریتارک،

گرده و هاگ‌های متعلق به آشکوب آسترونین؛

- ۱۴۰ متر گدازه‌های بازالتی؛

- ۵۵ متر ماسه سنگ، کنگلومرا و سنگ آهک فسیل‌دار.

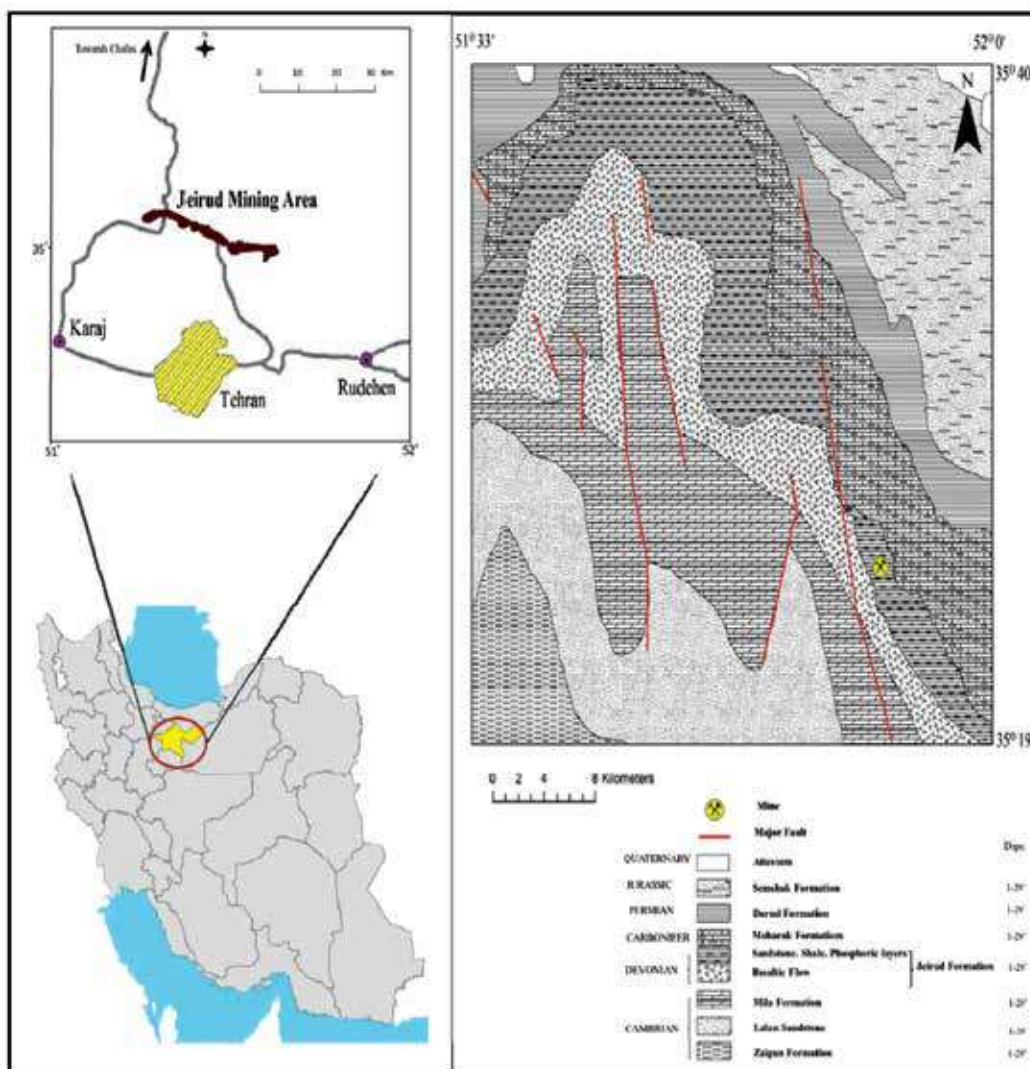
بخش B: دارای آهک تخریبی به رنگ سیاه رنگ اسپاری و بیوژنیک، نازک لایه و دارای فسیل فراوان است، در بخش تحتانی به شکل میان لایه‌ای با شیل‌های مارنی قرار گرفته است.

بخش C: دارای لایه‌های منظم ۴۰ سانتی‌متری با آهک کم و بیش سیاه رنگ خیلی متراکم است، در بخش بالایی به آهک دولومیتی بلورین به رنگ خاکستری روشن با لایه‌بندی نامشخص تا توده‌ای تبدیل می‌شود.

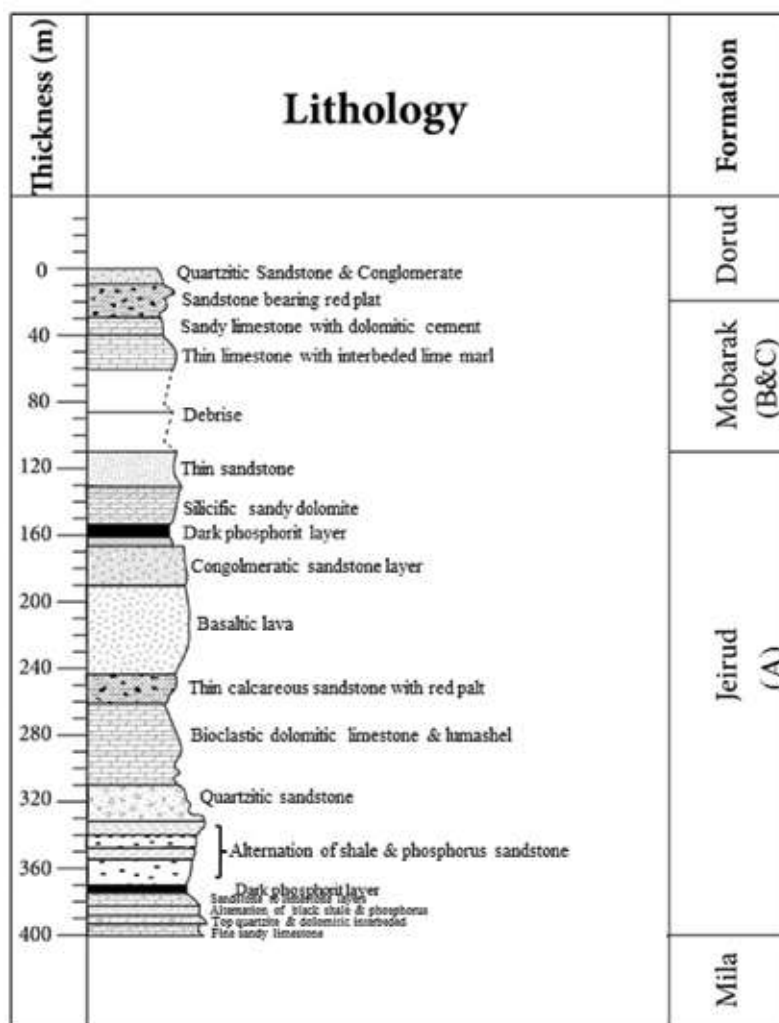
بخش D: رسوبات این بخش از آهک سیاه اوولیتی و پیزولیتی تشکیل یافته است و در بخش بالایی آن، میان

لایه‌های نازک مارن سیاه رنگ دیده می‌شود.

بخش A: تشکیلات جیروود بر اساس پراکیوئودهای موجود در آن به فراسنین و فامنین زیرین نسبت داده شده است. بنا به توصیه کمیته ملی چینه‌شناسی ایران، در حال حاضر واژه‌ی سازند جیروود تنها هم‌ارز با عضو A برش الگو است که معرف سنگ‌های دونین بالایی البرز مرکزی و باختری است. بخش فوقانی سازند جیروود توسط آهک‌های متوسط تا ضخیم لایه فسیل‌دار کربنیفر زیرین (سازند مبارک) پوشیده می‌شوند (این بخش طبق تقسیم‌بندی آسترو مربوط به بخش‌های B و C سازند جیروود است). بخش D در برش الگو وجود ندارد. عضوهای C، B و D به سن کربونیفر قابل قیاس با سازند مبارک است و بنابراین کاربرد ندارد.



شکل ۱. نقشه زمین‌شناسی و موقعیت پهنه معدن جیروود. برگرفته از نقشه زمین‌شناسی تهران با مقیاس ۱:۲۵۰۰۰۰ (حقی‌پور و وحدتی دانشمند، ۱۳۶۵) (سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور)



شکل ۲. ستون چینه‌شناسی سازند جیروود در البرز مرکزی و موقعیت افق‌های فسفریتی که در آن به رنگ سیاه نشان داده شده است (هلالات و بلورچی، ۱۳۷۳)

روش مطالعه

این روش قابلیت تجزیه اکسیدهای اصلی را دارد. در این روش نمونه‌ها در شرکت زراژما با استفاده از لیتیوم متابورات ذوب می‌شوند، سپس محصول ذوب شده با استفاده از اسید نیتریک رقیق، حل شده و اکسیدهای اصلی به روش طیف سنج نشری با پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES) با دستگاه Varian-735 Radial اندازه‌گیری می‌شوند. عناصر نادرخاکی و عناصر فرعی در آزمایشگاه LabWest استرالیا به روش طیف‌سنجی جرمی با پلاسمای جفت شده القایی (ICP-MS) توسط دستگاه Agilent ۴۵۰۰ اندازه‌گیری شدند.

پس از جمع‌آوری اطلاعات از پهنه مورد نظر از طریق مطالعات کتابخانه‌ای و بازدید و برداشت‌های صحرائی، تعیین افق‌های فسفریتی مناسب برای نمونه‌برداری در گستره فسفریتی جیروود انجام شد. نمونه‌برداری از رخنمون‌ها و همچنین از کانسنگ دیپو شده در معدن جیروود انجام گرفت. بر این اساس، ۱۰ نمونه ژئوشیمی سنگی از لایه‌های فسفریتی به صورت تصادفی برای مطالعات ژئوشیمیایی برداشت شد (جدول ۱ و شکل ۳). حدود ۵۰۰ گرم از هر نمونه برای پودر کردن انتخاب و توسط آسیاب دیسکی از نوع آگات پودر شد. پروسه ذوب قلیایی با بکارگیری کمک ذوب لیتیوم متابورات بیشتر عناصر دیرگداز را تجزیه می‌کند.

جدول ۱. مختصات نمونه‌های فسفریتی برداشت شده در معدن جیروود

Sample Name	X	Y
KH-۹۴-Ji-۰۰۷	۵۴۳۷۴۰/۰۱	۳۹۸۳۴۷۱/۹۱۳
KH-۹۴-Ji-۰۰۸	۵۴۳۷۴۰/۰۱	۳۹۸۳۴۷۱/۹۱۳
KH-۹۴-Ji-۰۱۰	۵۴۳۷۴۰/۰۱	۳۹۸۳۴۷۱/۹۱۳
KH-۹۴-Ji-۰۱۱	۵۴۳۷۴۰/۰۱	۳۹۸۳۴۷۱/۹۱۳
KH-۹۴-Ji-۰۱۲	۵۴۲۶۸۴/۰۹۸	۳۹۸۴۳۶۰/۲۲۹
KH-۹۴-Ji-۰۱۳	۵۴۲۶۸۴/۰۹۸	۳۹۸۴۳۶۰/۲۲۹
KH-۹۴-Ji-۰۱۴	۵۴۲۶۸۴/۰۹۸	۳۹۸۴۳۶۰/۲۲۹
KH-۹۴-Ji-۰۱۵	۵۴۲۸۸۴/۸۲۸	۳۹۸۴۲۶۸/۷۸۹
KH-۹۴-Ji-۰۱۷	۵۴۲۸۸۴/۸۲۸	۳۹۸۴۲۶۸/۷۸۹
KH-۹۴-Ji-۰۱۹	۵۴۲۸۸۴/۸۲۸	۳۹۸۴۲۶۸/۷۸۹



شکل ۳. نمایی از لایه‌های فسفریتی معدن جیروود، دید به سمت شمال

زمین‌شیمی عناصر نادر خاکی و پرتوزا

کانسارهای دارای ۲۵ تا ۴۰ درصد فسفات به عنوان ذخایر فسفات با عیار تجاری (اقتصادی) در نظر گرفته می‌شوند. از آن‌جا که یکی دیگر از اهداف این پژوهش بررسی غلظت عناصر پرتوزا نظیر اورانیوم و توریموم در نمونه‌های معدن جیروود است، این عناصر نیز اندازه‌گیری شدند (جدول ۲). غلظت اورانیوم در این نمونه‌ها از حداقل ۴ ppm تا حداکثر

غلظت اکسیدهای عناصر اصلی و همچنین عناصر نادر خاکی سبک^۱ (LREE) و سنگین^۲ (HREE) در نمونه‌های فسفریتی معدن جیروود، در جدول شماره ۲ ارائه شده است. نتایج تجزیه ژئوشیمیایی نشان می‌دهد، میزان P_2O_5 نمونه‌ها از حداقل ۲۶/۳۸ درصد تا حداکثر ۳۲/۸۱ درصد و میانگین آن‌ها ۲۹/۶۰ درصد می‌باشد. این مقدار نشان می‌دهد که میزان P_2O_5 اقتصادی است. در کشور ما به‌طور معمول

1. Light Rare Earth Elements
2. Heavy Rare Earth Elements

همچنین نتایج تجزیه‌های ژئوشیمیایی نشان می‌دهد که عناصر Nd، Ce، La رایج‌ترین لانتانیدها در داخل فسفریت‌های جیروود هستند. میانگین غلظت LREE‌ها در نمونه‌های فسفریتی جیروود، ۴۰۲ ppm و همچنین میانگین غلظت HREE‌ها ۹۴ ppm می‌باشد. مقدار کل غلظت عناصر نادر خاکی (ΣREE) در نمونه‌های تجزیه شده جیروود از حدود ۳۷۲/۱۷ ppm تا ۷۱۳/۴۲ ppm متغیر است که کمی از میانگین مقدار کل عناصر نادر خاکی در فسفریت‌های جهان، ۴۶۲ ppm (Altschuler, 1980) بیشتر است. همچنین مقدار میانگین غلظت ΣREE+Y+Sc در نمونه‌های معدن جیروود حدود ۶۹۹/۹۱ ppm می‌باشد.

محاسبه ضرایب همبستگی اسپیرمن بین عناصر نادر خاکی در نمونه‌های معدن جیروود، نشانگر همبستگی مثبت بسیار قوی عناصر نادر خاکی بایکدیگر است؛ و همچنین وجود ضرایب همبستگی قوی بین عناصر نادر خاکی سبک و فسفر، به علت میزبانی خوب آپاتیت‌ها از عناصر نادر خاکی سبک می‌باشد (جدول ۳).

۶/۷ ppm و میانگین ۴/۹۷ ppm است. همچنین غلظت توریم از حداقل ۳/۹ ppm تا حداکثر ۱۶/۹۴ ppm و میانگین ۸/۶۴ ppm می‌باشد.

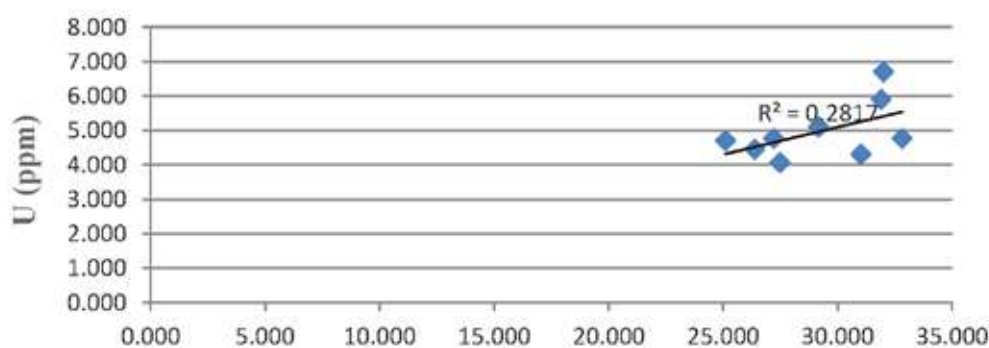
تمرکزات U، Th و عناصر نادر خاکی در ارتباط با خود آپاتیت است، به طوری که این عناصر طبق قوانین دیادوکی جانشین یون Ca^{+2} در شبکه آپاتیت می‌شوند (Gulbrandsen, 1966). به طور کلی نمونه‌های فسفریتی معدن جیروود از نظر اورانیوم و توریم فقیر هستند. بررسی ارتباط اورانیوم و P_2O_5 در نمونه‌های مورد بررسی حاکی از همبستگی خوب بین آنها می‌باشد که بیانگر پتانسیل مناسب فاز فسفات به منظور جذب اورانیوم است (شکل ۴). U^{+6} به دلیل شباهت یونی می‌تواند در ساختمان فرانکولیت جانشین Ca^{+2} شود، این موضوع بیانگر وجود شرایط مناسب‌تر برای جانشینی U^{+6} با Ca^{+2} در ساختمان بلوری فسفریت‌های رسوبی می‌باشد (یزدی و خشنودی، ۱۳۸۵). اما به دلیل در دسترس نبودن این عنصر در زمان رسوب‌گذاری فاز فسفات، غنی‌شدگی کمتری در فسفریت‌های جیروود نشان می‌دهد.

جدول ۲. نتایج تجزیه شیمیایی اکسیدهای اصلی، عناصر فرعی و عناصر نادر خاکی در نمونه‌های فسفریتی معدن جیروود

Sample Name	KH-94- Ji-007	KH-94- Ji-008	KH-94- Ji-010	KH-94- Ji-011	KH-94- Ji-012	KH-94- Ji-013	KH-94- Ji-014	KH-94- Ji-015	KH-94- Ji-017	KH-94- Ji-019
	(%Wt)									
SiO ₂	۱۶۰۳۷	۷۱۳۰	۱۴۰۵۷	۱۰۷۴۷	۲۱۶۷۲	۲۲۰۸۵۹	۴۱۶۹۰	۰۸۱۳	۳۰۴۱۶	۸۰۵۴
TiO ₂	۰۱۱۸	۰۰۸۸	۰۲۲۵	۰۰۷۷	۰۰۷۳	۰۰۸۵	۰۰۵۱	۰۱۴۳	۰۱۲۸	۰۱۴۱
Al ₂ O ₃	۲۰۸۸۲	۲۰۷۷	۵۰۸۷۳	۱۶۱۸	۱۰۸۴۴	۲۰۷۳۶	۱۰۸۹۸	۲۰۲۸۴	۲۰۶۸۶	۳۰۶۵۱
FeO	۴۰۳۹۱	۵۰۷۹۱	۵۰۱۷۵	۶۰۴۳	۴۰۲۰۱	۵۰۷۰	۶۰۷۸۴	۱۱۰۲۰۴	۷۰۲۰۵	۵۰۵۵۵
MnO ₂	۰۳۲۲۳	۰۴۴۰	۰۳۲۷	۰۶۳۳	۰۱۶۸	۰۱۴۰	۰۴۰۸	۱۰۹	۰۵۲۰	۰۲۷۲
MgO	۰۱۹۱	۰۱۹۱	۰۷۲۶	۲۰۲۱۶	۰۲۴۳	۰۲۴۸	۰۲۵۴	۰۳۵۳	۰۲۷۲	۰۲۶۳
CaO	۳۵۰۲۱۶	۳۹۰۹۱۳	۳۴۰۸۸۷	۳۹۰۵۷۷	۳۳۰۱۳	۳۲۰۲۴۰	۲۱۰۴۷۹	۴۰۰۴۵۲	۴۲۰۲۴۴	۳۹۰۳۱۴
Na ₂ O	۰۳۲۹	۰۳۹۱	۰۵۰۸	۰۴۸۳	۰۴۴۰	۰۳۶۱	۰۲۳۷	۰۴۵۱	۰۴۳۹	۰۴۱۰
K ₂ O	۰۳۴۰	۰۱۶۲	۰۸۴۰	۰۱۱۹	۰۱۳۶	۰۱۵۹	۰۱۶۱	۰۱۸۳	۰۱۷۹	۰۳۲۰
P ₂ O ₅	۲۹۰۱۷۲	۳۲۰۸۱۶	۲۶۰۳۸۲	۲۷۰۳۸۸	۲۷۰۲۱۰	۲۵۰۱۰۳	۱۶۰۳۷	۳۲۰۰۹	۳۱۰۹۰۹	۳۱۰۱۹
So ₃	۳۰۹۳۲	۴۰۹۴۵	۳۰۶۳۴	۳۰۱۷۸	۴۰۳۱۶	۳۰۱۳۰	۴۰۷۲۴	۴۰۱۷۶	۳۰۸۹۶	۳۰۶۹۸
LOI	۶۰۹۲۱	۵۰۹۳۴	۷۰۲۳۴	۷۰۶۵۳	۶۰۴۱۳	۷۰۶۸۴	۷۰۱۱۵	۶۰۶۷۷	۶۰۹۱۱	۷۰۱۴۴
Total	۹۹۰۸۵۳	۹۹۰۸۷۹	۹۹۰۸۶۸	۹۹۰۷۳۱	۹۹۰۷۲۹	۹۹۰۸۱۴	۹۹۰۸۳۹	۹۹۰۸۵۳	۹۹۰۸۰۷	۹۹۰۸۴۲
	ppm									
La (ppm)	۸۵۰۸۰۷	۷۸۰۹۵۵	۶۷۰۲۰۲	۶۳۰۳۵۲	۷۸۰۵۶۷	۷۸۰۲۵۴	۳۱۰۸۲۸	۹۹۰۴۴۰	۱۰۷۰۲۵۲	۷۰۰۱۳۴
Ce (ppm)	۱۷۵۰۲۹۸	۱۵۱۰۶۹۸	۱۳۹۰۶۸۲	۱۲۸۰۴۴۰	۱۶۸۰۰۱۹	۱۸۳۰۱۷۵	۵۴۰۳۱۸	۲۴۴۰۷۴۵	۲۴۸۰۶۷۶	۱۴۷۰۰۵۲
Pr (ppm)	۲۰۰۲۳۱	۱۸۰۴۶۴	۱۶۰۴۷۰	۱۵۰۵۳۰	۲۰۰۲۰۲	۲۳۰۷۴۳	۶۰۶۴۶	۳۲۰۴۳۹	۳۰۰۱۲۱	۱۷۰۱۵۳
Nd (ppm)	۹۵۰۵۳۳	۸۷۰۲۸۴	۷۳۰۶۷۳	۷۴۰۸۷۴	۹۵۰۵۲۲	۱۱۰۰۹۶	۲۷۰۳۷	۱۵۵۰۳۱	۱۳۴۰۳۶۷	۷۷۰۶۸۴
Sm (ppm)	۱۷۰۳۵۹	۱۵۰۸۷۳	۱۳۰۲۱۸	۱۳۰۶۹۸	۱۸۰۱۷۵	۲۱۰۲۶۷	۴۰۰۳	۲۹۰۱۸۲	۲۵۰۶۸۵	۱۳۰۸۲۷
Eu (ppm)	۳۰۱۸۰	۳۰۱۱۷	۲۰۵۷۷	۳۰۹۲۸	۴۰۸۲۶	۵۰۳۷۶	۱۰۳۵۷	۷۰۴۴۸	۵۰۱۱۷	۲۰۸۱۳
Gd (ppm)	۱۵۰۲۱۲	۱۵۰۱۸۶	۱۲۰۶۲۱	۱۵۰۱۹۶	۲۰۰۲۴۳	۲۳۰۸۵۰	۶۰۲۲۱	۳۱۰۷۰۰	۲۲۰۱۵۲	۱۱۰۲۷۶
Tb (ppm)	۴۰۳۰۴	۳۰۹۳۷	۳۰۲۲۵	۲۰۶۶۹	۳۰۷۸۵	۴۰۲۸۶	۰۰۹۷۷	۵۰۸۱۰	۵۰۸۸۲	۳۰۰۵۰
Dy (ppm)	۲۳۰۶۰۹	۲۱۰۶۱۲	۱۷۰۵۳۱	۱۸۰۴۸۳	۲۴۰۷۰۵	۲۸۰۶۵۰	۶۰۵۴۲	۳۹۰۰۵۱	۳۲۰۷۳۲	۱۷۰۵۴۱
Ho (ppm)	۶۰۳۴۲	۵۰۶۹۱	۴۰۴۹۴	۵۰۰۱۶	۶۰۸۳۷	۷۰۵۱۹	۱۰۸۹۸	۱۰۰۱۲۶	۹۰۲۷۶	۵۰۱۹۸
Er (ppm)	۱۵۰۲۲۰	۱۳۰۳۱۷	۱۰۰۸۸۵	۱۲۰۰۷۶	۱۶۰۱۱۱	۱۷۰۷۱۳	۴۰۴۹۲	۲۲۰۵۱۷	۲۲۰۲۳۳	۱۲۰۳۹۲

ادامه جدول ۲.

Sample Name	KH-94- Ji-007	KH-94- Ji-008	KH-94- Ji-010	KH-94- Ji-011	KH-94- Ji-012	KH-94- Ji-013	KH-94- Ji-014	KH-94- Ji-015	KH-94- Ji-017	KH-94- Ji-019
Tm (ppm)	۳/۴۳۵	۳/۱۰۸	۲/۴۵۷	۲/۵۷۶	۳/۴۸۰	۳/۷۳۷	۰/۹۴۸	۴/۹۷۱	۴/۳۴۰	۲/۳۹۱
Yb (ppm)	۱۷/۶۷۸	۱۵/۴۴۴	۱۲/۷۳۵	۱۴/۹۲۸	۱۹/۴۰۰	۲۱/۳۶۰	۵/۷۹۲	۲۷/۴۱۱	۲۳/۷۸۱	۱۳/۸۲۱
Lu (ppm)	۱/۹۵۶	۱/۶۹۴	۱/۳۳۴	۱/۴۰۹	۱/۹۱۵	۲/۰۱۸	۰/۵۴۹	۲/۵۴۶	۲/۴۳۱	۱/۳۹۵
ΣREE	۴۸۵/۶۶۴	۴۳۵/۳۸۰	۳۷۸/۱۰۴	۳۷۲/۱۷۰	۴۸۲/۳۰۰	۵۳۱/۰۴۴	۱۵۳/۴۰۸	۷۱۳/۴۱۵	۶۷۴/۰۴۵	۳۹۵/۷۲۶
Y (ppm)	۱۷۸/۴۷۱	۱۵۶/۴۵۱	۱۲۵/۷۴۹	۱۵۴/۴۱۸	۱۹۵/۸۰۰	۲۰۹/۶۶۴	۶۲/۸۶۷	۲۷۵/۷۸۷	۲۵۷/۰۶۰	۱۵۳/۵۳۴
Sc (ppm)	۱۴/۹۲۳	۱۳/۷۵۷	۱۳/۰۳۵	۱۱/۷۰۶	۱۲/۵۹۰	۱۳/۳۳۱	۴/۹۷۴	۱۹/۰۴۰	۱۴/۹۹۲	۱۰/۹۸۵
ΣREE+Y+Sc	۶۷۹/۰۵۷	۶۰۵/۵۸۸	۵۱۶/۸۸۸	۵۳۸/۲۹۷	۶۹۰/۷۹۲	۷۵۴/۰۲۹	۲۲۱/۲۴۹	۱۰۰۸/۲۴۳	۹۴۶/۰۹۸	۵۶۰/۲۴۵
ΣLREE(La-Gd)	۴۱۳/۱۲۰	۳۷۰/۵۷۷	۳۲۵/۴۴۳	۳۱۵/۰۱۶	۴۰۶/۰۹۵	۴۴۵/۷۶۲	۱۳۲/۲۰۰	۵۹۹/۹۸۵	۵۷۳/۳۷۰	۳۳۹/۹۳۸
ΣHREE(Tb-Lu)	۷۲/۵۴۴	۶۴/۸۰۳	۵۲/۶۶۱	۵۷/۱۵۶	۷۶/۲۳۳	۸۵/۲۸۲	۲۱/۱۹۸	۱۱۳/۴۳۱	۱۰۰/۶۷۶	۵۵/۷۸۸
La/Sm	۴/۹۴۳	۴/۹۷۴	۵/۰۸۴	۴/۶۲۵	۴/۱۹۸	۳/۶۸۰	۶/۶۲۷	۳/۴۰۸	۴/۱۷۶	۵/۰۲۲
Sm/Yb	۰/۹۸۲	۱/۰۲۸	۱/۰۳۸	۰/۹۱۸	۰/۹۶۵	۰/۹۹۶	۰/۸۲۹	۱/۰۶۵	۱/۰۸۰	۱/۰۰۰
La/Yb	۴/۸۵۴	۵/۱۱۲	۵/۲۷۷	۴/۲۴۴	۴/۰۵۰	۳/۶۶۴	۵/۴۹۵	۳/۶۲۸	۴/۵۱۰	۵/۰۴۴
La/Nd	۰/۸۹۸	۰/۹۰۵	۰/۹۱۲	۰/۸۴۶	۰/۸۲۲	۰/۷۱۱	۱/۱۷۷	۰/۶۴۱	۰/۷۹۸	۰/۹۰۳
Ce/Ce*	۱/۸۵	۱/۸۳۱	۱/۸۶۷	۱/۸۴۳	۱/۸۶۱	۱/۸۷۴	۰/۸۶۰	۱/۸۷۵	۱/۸۹	۱/۸۶
Pr/Pr*	۰/۹۳	۰/۹۳۳	۰/۹۶۹	۰/۹۲	۰/۹۲۸	۰/۹۶۹	۱/۰۱۳	۰/۹۶۰۷	۰/۹۶۲	۰/۹۳۸
Y/Y*	۱/۱۹۸	۱/۱۶	۱/۱۶۷۴	۱/۳۱	۱/۳۳۶	۱/۱۷۵	۱/۴۵۸	۱/۱۴	۱/۲	۱/۳۱۲
Eu/Eu*	۰/۹۲	۰/۹۴۶	۰/۹۵	۱/۲۸۵	۱/۱۶۹	۱/۱۲۱	۱/۱۷۹	۱/۱۵۵۱	۱/۰۱۲	۱/۰۶۳
ppm										
U (ppm)	۵/۱۰۰	۴/۷۷۳	۴/۴۵۷	۴/۰۶۲	۴/۷۷۴	۴/۷۰۶	۲/۱۶۷	۶/۷۱۲	۵/۹۱۴	۴/۳۰۷
Th (ppm)	۸۵۵۷	۶/۹۷۴	۷/۸۲۰	۵/۴۲۷	۳/۹۹۰	۸/۸۱۹	۲/۴۰۰	۱۲/۰۱۷	۱۶/۹۵۶	۷/۲۴۲
Cr (ppm)	۲۷/۰۱۳	۲۲/۵۶۴	۴۵/۰۰۷	۱۶/۹۹۸	۳۱/۵۶۳	۲۹/۵۳۱	۴۹/۰۷۶	۲۶/۲۲۵	۲۳/۹۶۵	۳۵/۹۴۷
Zn (ppm)	۲۸/۳۰۰	۲۸/۴۰۰	۲۹/۴۴۹	۲۷/۲۵۷	۲۶/۳۷۲	۴۹/۱۷۲	۹۰/۲۰۴	۶۷/۱۰۴	۱۲۹/۵۷۰	۴۶۹/۰۸۱
Sr (ppm)	۸۹۶/۹۰۵	۱۰۰۵/۰۰۰	۱۰۵۹/۰۸۷	۱۰۴۵/۷۶۴	۸۴۳/۲۵۳	۷۶۱/۶۵۳	۴۲۵/۹۱۱	۹۹۳/۰۲۲	۱۰۵۹/۱۷۴	۹۵۵/۵۳۰
Ti (ppm)	۷۰۸/۸۳۹	۵۲۶/۵۲۵	۱۳۴۷/۵۰۶	۴۶۱/۷۶۱	۴۴۰/۲۱۹	۵۱۱/۲۱۰	۳۰۷/۶۸۳	۸۵۴/۸۰۸	۷۶۹/۵۶۴	۸۴۷/۰۹۷
Ag (ppm)	۰/۳۷۵	۰/۳۷۵	۰/۳۷۵	۰/۳۷۵	۰/۳۷۵	۰/۳۷۵	۰/۳۷۵	۰/۳۷۵	۰/۳۷۵	۰/۳۷۵
Au (ppm)	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵
Ba (ppm)	۱۵۳/۸۳۸	۴۱۸/۴۰۷	۱۳۰/۸۳۳	۱۲۱۴/۴۷۴	۸۱۷/۳۲۰	۱۷۱/۸۸۷	۱۸۴/۶۲۲	۱۹۴/۳۸۳	۱۵۶/۸۰۶	۱۹۹/۱۳۹
Be (ppm)	۳/۶۳۲	۳/۳۹۲	۳/۷۴۷	۲/۳۱۱	۲/۹۹۳	۲/۴۵۷	۱/۵۷۷	۲/۸۸۰	۳/۴۵۸	۳/۱۹۴
Bi (ppm)	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵
Cd (ppm)	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵
Co (ppm)	۱۰/۲۱۸	۱۲/۲۶۸	۱۲/۶۱۰	۱۳/۶۰۱	۱۳/۳۰۳	۱۲/۳۵۸	۷/۵۱۷	۴/۰۵۰۵	۲۷/۴۸۷	۱۲/۱۹۵
Cs (ppm)	۱/۰۱۰	۰/۵۱۵	۲/۶۳۴	۰/۲۹۲	۰/۳۸۹	۰/۴۵۱	۰/۲۴۴	۱/۲۳۹	۰/۷۱۷	۰/۹۰۱
Cu (ppm)	۱۹/۸۸۷	۱۷/۳۲۳	۱۶/۱۳۸	۱۹/۵۸۷	۲۸/۵۱۱	۲۷/۴۳۸	۱۴/۸۸۷	۵۰/۸۲۲	۳۴/۴۰۰	۱۸/۲۳۸
Ga (ppm)	۶/۹۵۶	۶/۲۱۲	۹/۸۲۰	۵/۶۴۰	۶/۰۶۶	۶/۳۰۳	۴/۷۱۱	۷/۸۵۶	۷/۱۶۱	۶/۵۵۲
Ge (ppm)	۳/۷۵۰	۳/۷۵۰	۳/۷۵۰	۳/۷۵۰	۳/۷۵۰	۳/۷۵۰	۳/۷۵۰	۳/۷۵۰	۳/۷۵۰	۳/۷۵۰
Hf (ppm)	۰/۷۴۴	۰/۶۶۱	۰/۹۰۷	۰/۴۸۴	۰/۴۴۰	۰/۶۱۷	۰/۱۷۴	۰/۹۲۷	۱/۰۰۸	۰/۵۱۸
Hg (ppm)	۰/۱۵۰	۰/۱۵۰	۰/۱۵۰	۰/۱۵۰	۰/۱۵۰	۰/۱۵۰	۰/۱۵۰	۰/۱۵۰	۰/۱۵۰	۰/۱۵۰
In (ppm)	۰/۰۱۷	۰/۰۲۲	۰/۰۱۶	۰/۰۱۵	۰/۰۱۸	۰/۰۲۱	۰/۰۱۸	۰/۱۳۷	۰/۰۲۰	۰/۰۱۶
Ir (ppm)	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵
Mo (ppm)	۰/۸۵۳	۰/۷۶۲	۰/۶۴۰	۰/۶۳۰	۰/۹۹۶	۰/۷۸۷	۰/۶۵۵	۱/۷۶۲	۱/۳۵۲	۰/۶۴۴
Nb (ppm)	۳/۹۰۷	۲/۴۸۰	۶/۵۲۸	۲/۵۸۵	۱/۸۶۹	۲/۵۷۹	۱/۲۵۵	۳/۱۲۳	۳/۹۹۷	۳/۲۴۹
Ni (ppm)	۲۹/۱۲۵	۳۱/۰۵	۳۵/۹۶۷	۵۰/۹۱۴	۳۷/۱۷۱	۳۰/۳۳۳	۲۸/۴۰۰	۸۷/۴۶۷	۵۵/۶۸۲	۳۲/۱۶۲
Os (ppm)	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵
Pb (ppm)	۹۰/۲۳۲	۸۶/۰۰۶	۴۶/۱۹۶	۵۵/۶۶۰	۷۷/۵۳۳	۷۳/۲۵۸	۲۵/۶۷۲	۹۷/۸۰۶	۹۶/۰۷۱	۷۶/۸۴۰
Pt (ppm)	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵
Rb (ppm)	۱۹/۴۸۹	۱۳/۳۰۸	۳۵/۶۷۶	۱۴/۸۳۹	۱۵/۸۶۴	۱۳/۸۰۰	۱۶/۶۰۵	۱۸/۰۵۱	۱۷/۶۰۹	۲۲/۸۱۴
Re (ppm)	۰/۰۰۸	۰/۰۰۸	۰/۰۰۸	۰/۰۰۸	۰/۰۰۸	۰/۰۰۸	۰/۰۰۸	۰/۰۰۸	۰/۰۰۸	۰/۰۰۸
Rh (ppm)	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵
Ru (ppm)	۰/۲۲۲	۰/۶۴۸	۰/۶۶۸	۰/۵۵۶	۰/۳۸۴	۰/۲۲۱	۰/۴۱۳	۰/۰۷۵	۰/۱۸۳	۰/۳۲۱
Sb (ppm)	۰/۲۴۷	۰/۲۲۶	۰/۲۴۱	۰/۲۱۶	۰/۲۵۸	۰/۲۲۴	۰/۲۲۵	۰/۳۱۸	۰/۳۵۴	۰/۳۲۱
Sn (ppm)	۱/۱۳۰	۱/۰۲۴	۱/۳۷۷	۰/۶۷۸	۰/۶۷۰	۰/۹۰۷	۱/۲۷۷	۰/۸۵۴	۱/۱۷۷	۱/۰۹۹
Ta (ppm)	۰/۲۲۳	۰/۱۶۱	۰/۳۶۰	۰/۱۳۰	۰/۳۲۸	۰/۱۹۰	۰/۳۲۸	۰/۲۶۴	۰/۲۳۱	۰/۱۵۷
Te (ppm)	۰/۳۷۵	۰/۳۷۵	۰/۳۷۵	۰/۳۷۵	۰/۳۷۵	۰/۳۷۵	۰/۳۷۵	۰/۳۷۵	۰/۳۷۵	۰/۳۷۵
Tl (ppm)	۰/۳۸۱	۰/۴۰۹	۰/۵۴۵	۰/۴۴۳	۰/۳۰۵	۰/۲۱۹	۰/۱۲۳	۰/۳۲۱	۰/۳۱۰	۰/۲۶۲
W (ppm)	۰/۸۲۳	۰/۵۲۳	۰/۶۲۷	۰/۱۹۰	۰/۵۵۹	۰/۴۷۲	۱/۱۲۷	۰/۳۶۶	۰/۵۵۰	۰/۵۷۲



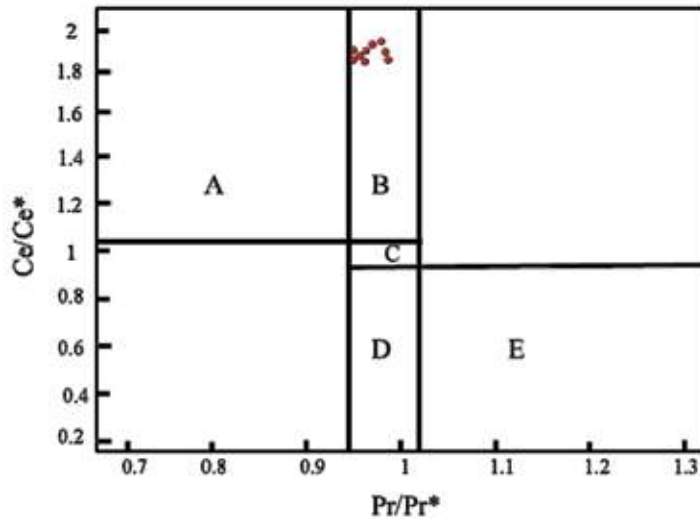
شکل ۴. نمودار همبستگی عیار U با عیار P₂O₅

جدول ۳. ضرایب همبستگی اسپیرمن برای عناصر نادر خاکی و فسفر در نمونه‌های معدن جیروود

	P	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
P	۱														
La	۰/۷۱	۱													
Ce	۰/۴۷	۰/۹۲	۱												
Pr	۰/۴۸	۰/۹۰	۰/۹۹	۱											
Nd	۰/۵۰	۰/۸۹	۰/۹۸	۰/۹۹	۱										
Sm	۰/۴۸	۰/۸۷	۰/۹۶	۰/۹۸	۰/۹۹	۱									
Eu	۰/۳۱	۰/۶۵	۰/۸۲	۰/۸۴	۰/۸۹	۰/۹۲	۱								
Gd	۰/۲۷	۰/۷۱	۰/۸۷	۰/۸۹	۰/۹۲	۰/۹۳	۰/۹۸	۱							
Tb	۰/۵۴	۰/۹۵	۰/۹۶	۰/۹۵	۰/۹۳	۰/۸۹	۰/۷۲	۰/۸۱	۱						
Dy	۰/۴۵	۰/۸۴	۰/۹۴	۰/۹۵	۰/۹۸	۰/۹۹	۰/۹۵	۰/۹۶	۰/۸۸	۱					
Ho	۰/۴۸	۰/۸۷	۰/۹۶	۰/۹۸	۰/۹۹	۱	۰/۹۲	۰/۹۳	۰/۸۹	۰/۹۹	۱				
Er	۰/۴۸	۰/۸۷	۰/۹۶	۰/۹۸	۰/۹۹	۱	۰/۹۲	۰/۹۳	۰/۸۹	۰/۹۹	۱	۱			
Tm	۰/۴۱	۰/۸۳	۰/۹۳	۰/۹۴	۰/۹۵	۰/۹۶	۰/۹۴	۰/۹۸	۰/۸۹	۰/۹۹	۰/۹۶	۰/۹۶	۱		
Yb	۰/۴۵	۰/۸۴	۰/۹۴	۰/۹۵	۰/۹۸	۰/۹۹	۰/۹۵	۰/۹۶	۰/۸۸	۱/۰۰	۰/۹۹	۰/۹۹	۰/۹۹	۱	
Lu	۰/۴۸	۰/۸۷	۰/۹۵	۰/۹۶	۰/۹۹	۰/۹۸	۰/۹۳	۰/۹۵	۰/۹۲	۰/۹۹	۰/۹۸	۰/۹۸	۰/۹۸	۰/۹۸	۱

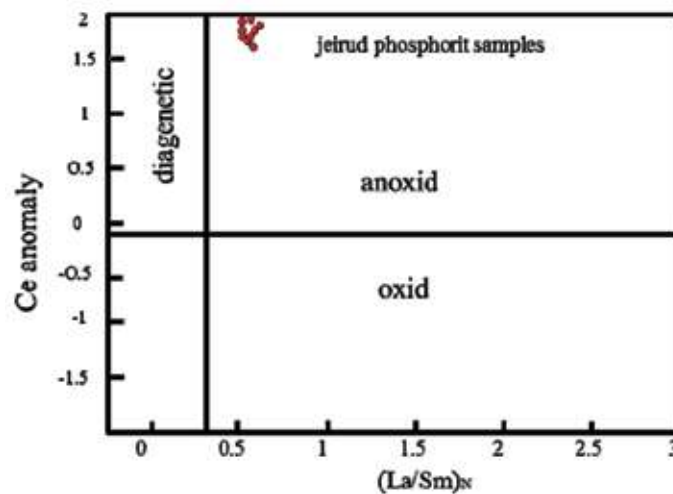
برای بررسی ناهنجاری Ce در نمونه‌های مورد مطالعه، از نمودار دو متغیره $Ce/Ce^* - Pr/Pr^*$ استفاده شده است (Bau and Dulski, 1996) (شکل ۵). ناهنجاری (Ce anomaly) و (Pr anomaly) از روابط $(McLennan, 1989) = Ce/Ce^*/3Ce_N(2La_N+Nd_N)$ و $(Bau and Dulski, 1996) Pr/Pr^* = (Ce_N+Nd_N) NrP 2$ به دست آمده است. نمونه‌های معدن جیروود در محدوده B قرار می‌گیرند. فقدان ناهنجاری منفی واقعی Ce بیانگر شرایط بی‌هوازی در تشکیل افق‌های فسفریتی است (Chen et al., 2003).

دامنه تغییرات ناهنجاری سربوم (Ce/Ce^*) در نمونه‌های جیروود، بین ۰/۹۲ تا ۱/۰۱ می‌باشد (جدول ۲). این نسبت نشان می‌دهد، در واقع سربوم در این نمونه‌های فسفریتی دارای تغییرهای زیادی نیست. میانگین مقادیر ناهنجاری‌های یوروییوم (Eu/Eu^*) ، ایتریوم (Y/Y^*) و پرومتیوم (Pr/Pr^*) به ترتیب ۰/۹۴، ۱/۲۱، ۱/۰۷ می‌باشد (جدول ۲). ناهنجاری Eu و Y از روابط $Eu/Eu^* = Eu_N(Sm_N+Gd_N)^{0.5}$ (McLennan, 1989) و $Y/Y^* = NY_2 / (Dy+Ho)$ (Bau and Dulski, 1996) محاسبه شده است. ناهنجاری Ce می‌تواند با فراوانی یا تهی‌شدگی La مرتبط باشد نه با محیط تشکیل (Elderfield and Greaves, 1982).



شکل ۵. جایگاه نمونه‌های معدن جیروود در نمودار دو متغیره $Ce/Ce^* - Pr/Pr^*$ (Bau and Dulski, 1996)؛ A) محدوده ناهنجاری مثبت (B؛ Ce) محدوده ناهنجاری منفی La و بدون ناهنجاری Ce؛ C) محدوده فاقد ناهنجاری Ce و La؛ D) محدوده ناهنجاری مثبت La و بدون ناهنجاری Ce (محدوده‌ای که ناهنجاری La مثبت موجب ناهنجاری Ce منفی ظاهری می‌شود) و محدوده E مربوط به ناهنجاری منفی می‌باشد

مقادیر $Ce_{anomaly} < -0.1$ نشان‌دهنده شرایط اکسیدان و $Ce_{anomaly} > 0.1$ نمایانگر شرایط غیراکسیدان می‌باشد (Wright et al., 1987). با توجه به نمودار $Ce_{anomaly} - (La/Sm)_N$ افق‌های فسفریتی معدن جیروود با میزان $(La/Sm)_N$ بیشتر از ۰/۳۵، رسوب‌گذاری در محیط دریایی با شرایط بی‌هوازی و نزدیک به محیط دیاژنتیک را تجربه کرده‌اند (Gomez-Peral et al., 2014) (شکل ۶).



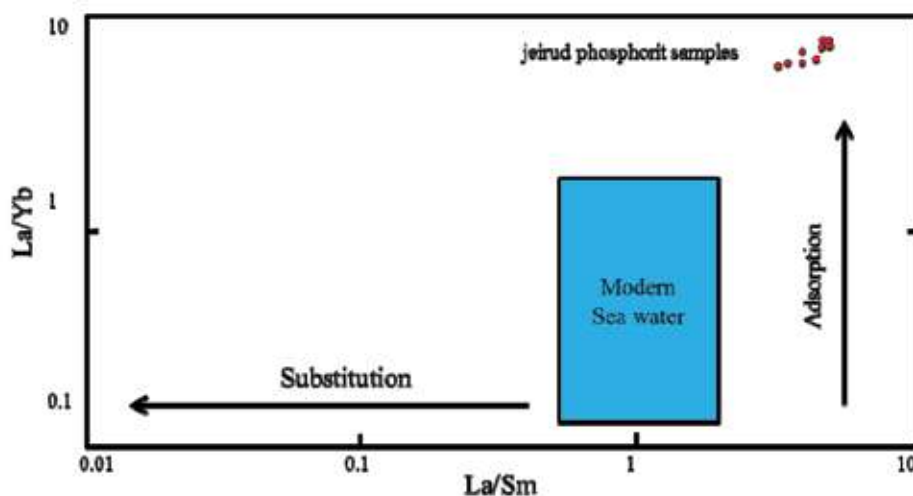
شکل ۶. نمودار $Ce_{anomaly} - (La/Sm)_N$ و جایگاه نمونه‌های معدن جیروود در محیط تشکیل افق‌های فسفریتی غیر اکسیدان (Wright et al., 1987)

ناهنجاری منفی شدید Ce از ویژگی‌های شاخص الگوی REE در آب‌های بدون اکسیژن اقیانوس اطلس است (Elderfield and Greaves, 1982). این الگو در بیشتر فسفریت‌های کهن‌تر از مزوزویک معمول است و می‌تواند نشان‌دهنده محیط‌های دیاژنتیک (Shields and Stille, 2002) و یا ناشی از جذب ترجیحی عناصر نادر خاکی توسط مواد آلی و انتقال آنها توسط آب‌های منفذی به کانی‌فسفاتی مانند آپاتیت در هنگام مراحل اولیه دیاژنز باشد (Felitsyn and Morad, 2002). وجود قالب فسیل، فشردگی قطعات و حضور کانی پیریت در نمونه‌های فسفریتی

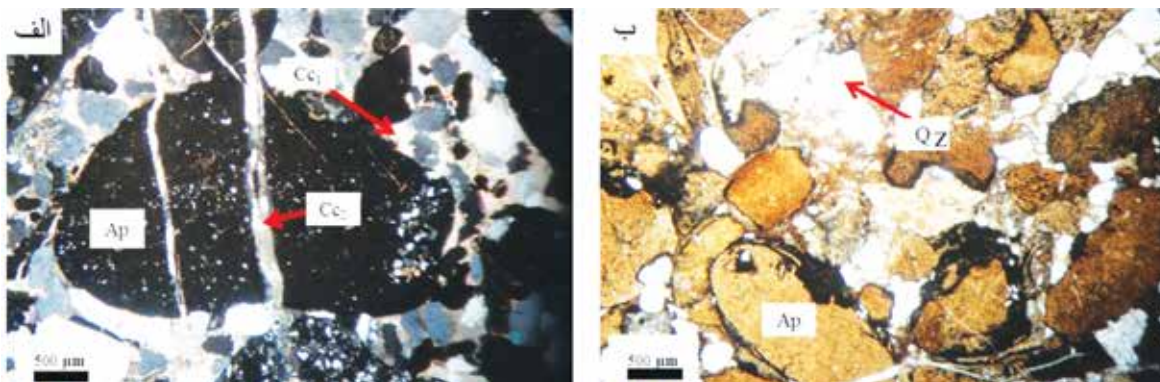
عوامل شیمیایی بلور را مطالعه کردند که می‌تواند بر تفریق REE میان آپاتیت و آب مؤثر باشند. آنها دریافتند، اگر جذب REE روی آپاتیت بر جازاد، سازوکار اصلی تفریق باشد، به دلیل جذب ترجیحی REEها، مقادیر La/Yb در مقایسه با آب دریا افزایش خواهد یافت؛ ولی تغییرات قابل توجهی در مقادیر La/Sm دیده نخواهد شد. از سوی دیگر، اگر جانشینی توسط تبلور دوباره، فرآیند اصلی در مشارکت REEها در شبکه بلوری آپاتیت باشد، نسبت La/Sm کاهش قابل توجهی خواهد یافت و یک الگوی زنگی شکل دیده خواهد شد. نسبت La/Yb نمونه‌های جیروود بین ۳/۶۲ تا ۵/۲۷ و نسبت La/Sm بین ۳/۴۰ تا ۵/۰۸ متغیر است (جدول ۲)، که نسبت به آب‌های اقیانوسی عهد حاضر، مقدار بالایی را نشان می‌دهد و بیانگر تاثیر و اهمیت سازوکار جذب ترجیحی در تفریق REEها در هنگام تشکیل و یا دیاژن‌های بعدی فسفات‌های پهنه می‌باشد (شکل ۷). مشاهده سطح محدب و مژرس بین دانه‌ها، خمیده شدن قطعات استخوانی، تبلور مجدد دانه‌های کوارتز و وجود دو نسل کلسیت بیانگر تاثیر دیاژن در افق‌های فسفریتی پهنه می‌باشد و نمی‌توان تنها فرایند جذب ترجیحی را در تفریق REEها دانست (شکل ۸). تاثیر پیشرفت فرایند دیاژن در افق‌های فسفریتی با کاهش ناهنجاری Y و La/Nd قابل تایید است (Shields and Stille, 2002) (شکل ۹).

معدن جیروود و دیگر شواهد سنگ‌نگاری بیانگر تاثیر رخداد دیاژن در سنگ‌های پهنه جیروود است و همچنین نشان می‌دهد، شاید هر دو پدیده یعنی جذب ترجیحی و دیاژن در شکل‌گیری الگوی توزیع عناصر نادر خاکی پهنه نقش داشته‌اند.

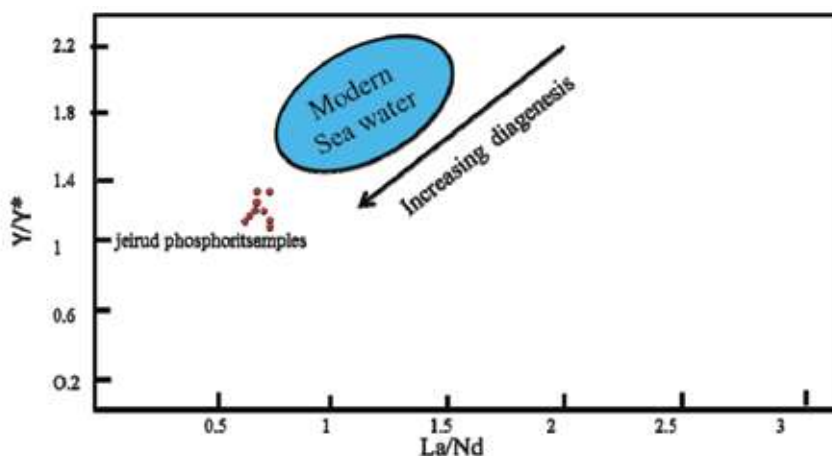
تغییرات الگو و غلظت REE در نهشته‌های فسفریتی را می‌توان توسط سه سازوکار توضیح داد (Awadalla, 2010):
 ۱) پیوستگی کمی منشأ گرفته از آب دریا بدون تفریق؛
 ۲) وجود سازوکار جذبی، توسط ویژگی‌های شیمیایی سطح بلور کنترل می‌شود؛
 ۳) وجود سازوکار جانشینی، توسط ویژگی‌های شیمیایی کل بلور کنترل می‌شود. دو سازوکار اول، الگوی REE آپاتیت‌های بیوژنتیک را کنترل می‌کنند، تنها تحت تاثیر دیاژن ضعیف یا آغازین قرار گرفته‌اند. سازوکار سوم، الگوی REE آپاتیت‌های بیوژنتیک را کنترل می‌کند، تحت تاثیر تبلور دوباره در حضور آب‌های شیرین یا اقیانوسی در هنگام دیاژن‌های بعدی قرار گرفته باشند (Reynard et al., 1999). نمودار La/Yb-La/Sm می‌تواند برای نشان دادن اثرات تفریقی مورد انتظار در مکانیسم‌های جذب و جانشینی، همچنین تاثیر پیشرفت فرایند دیاژن در افق فسفاتی استفاده شود (Reynard et al., 1999) (شکل ۷). نسبت La/Sm و La/Yb در آب‌های اقیانوسی عهد حاضر به ترتیب میان ۰/۲ تا ۰/۵ و ۰/۶ تا ۱/۶ متغیر و کم و بیش همگن است (Reynard et al., 1999). این پژوهشگران



شکل ۷. نمودار تغییرات نسبت La/Yb در برابر La/Sm برای نمونه‌های معدن جیروود. مقادیر La/Sm و La/Yb برای آب‌های ساحلی و اقیانوسی عهد حاضر از رینارد و همکاران (Reynard et al., 1999) بر گرفته شده است



شکل ۸. الف و ب) تصاویر میکروسکوپی نوری از کانی‌های فلوئورآپاتیت، کوارتز و کلسیت اولیه و ثانویه در مقطع نازک از نمونه‌های فسفریتی معدن جیروود؛ الف) نمونه شماره ۰۱۷ (PPL)؛ ب) نمونه شماره ۰۱۱ (XPL)؛ (Ap): آپاتیت؛ Qz: کوارتز؛ Cc1: کلسیت اولیه؛ Cc2: کلسیت ثانویه)



شکل ۹. موقعیت نمونه‌های معدن جیروود در نمودار $Y/N^* - La/Nd$ و مقایسه آن با موقعیت آب دریا (Shields and Stille, 2002)

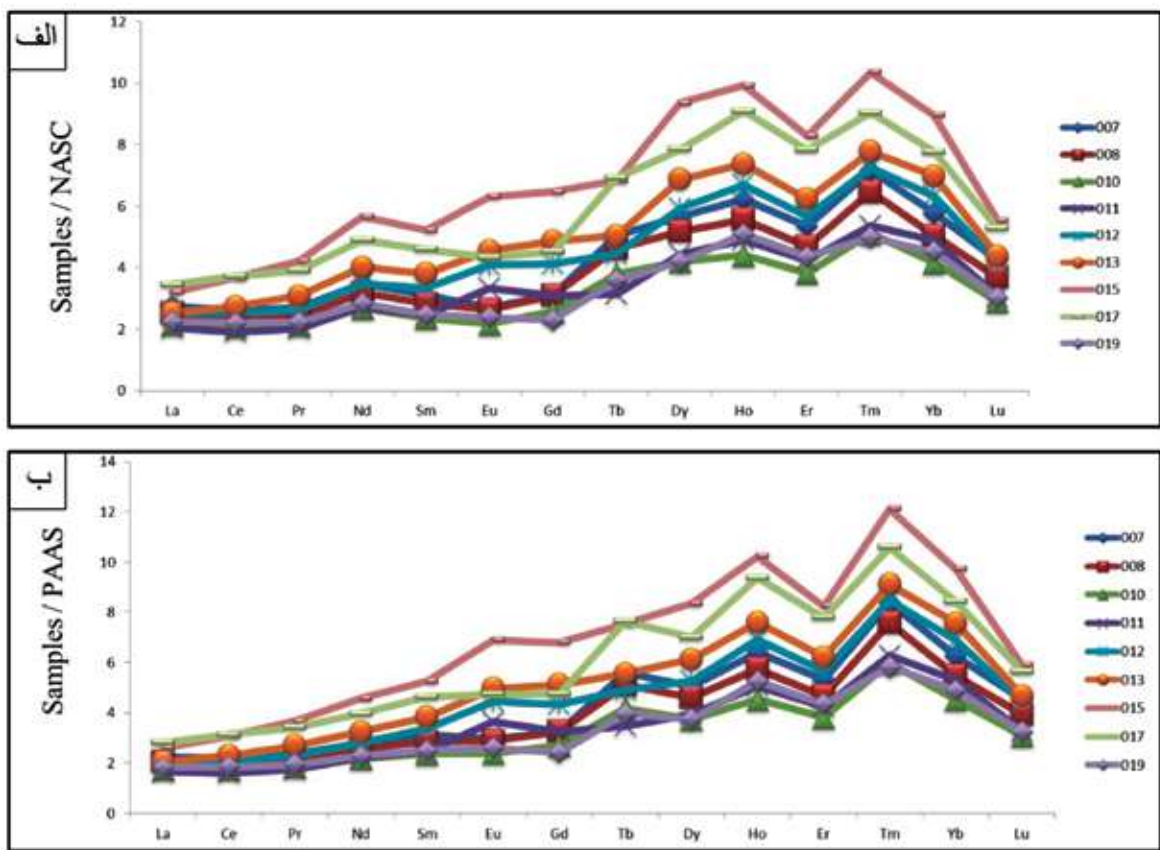
دریایی (Altschuler, 1980) و همچنین آب دریا (Hogdahl et al., 1968) نسبت به شیل آمریکای شمالی، نشان از الگوی کم و بیش یکسان و غنی‌شدگی مشابه عناصر نادر خاکی در فسفریت‌های معدن جیروود با میانگین فسفریت‌های دریایی و همچنین تهی‌شدگی آشکار آب دریا از این عناصر می‌باشد (جدول ۴ و شکل ۱۱).

باتوجه به الگوی REE نمونه‌های فسفریتی مورد مطالعه، نسبت به (PAAS)^۱ و (NASC)^۲، ناهنجاری مثبت Eu را نشان می‌دهد. ناهنجاری مثبت Eu نشان از شرایط احیایی تشکیل فسفریت‌ها می‌باشد (Ogihara, 1999; Kidder et al., 2003). الگوی عناصر نادر خاکی نرمالیزه شده نسبت به PAAS در نمونه‌های

الگوهای REE نرمالیزه شده نمونه‌های فسفریتی معدن جیروود نسبت به میانگین شیل آمریکای شمالی (NASC) و شیل پساآرکئن استرالیا (PAAS) یک الگوی کم و بیش محذب و با روندی صعودی همراه با غنی‌شدگی عناصر نادر خاکی سنگین را نشان می‌دهد (شکل‌های ۱۰-الف و ۱۰-ب)؛ به‌طوری که HREE‌های جیروود نسبت به NASC به‌ترتیب $Gd = 3/7$ ، $Tb = 4/8$ ، $Dy = 5/9$ ، $Ho = 6/5$ ، $Er = 5/6$ ، $Tm = 7/05$ ، $Yb = 6/04$ ، $Lu = 4/02$ برابر غنی‌شدگی دارند. به‌طور میانگین، فاکتور غنی‌شدگی عناصر نادر خاکی در نمونه‌های فسفریتی معدن جیروود، ۳/۱ برابر نسبت به شیل‌های آمریکای شمالی (NASC) و ۲/۶ برابر نسبت به شیل پساآرکئن استرالیا (PAAS) می‌باشد.

براساس مقایسه الگوی نرمالیزه شده عناصر نادر خاکی فسفریت‌های معدن جیروود با میانگین فسفریت‌های

1. Post-Archean Australian Shale
2. North American Shale composit

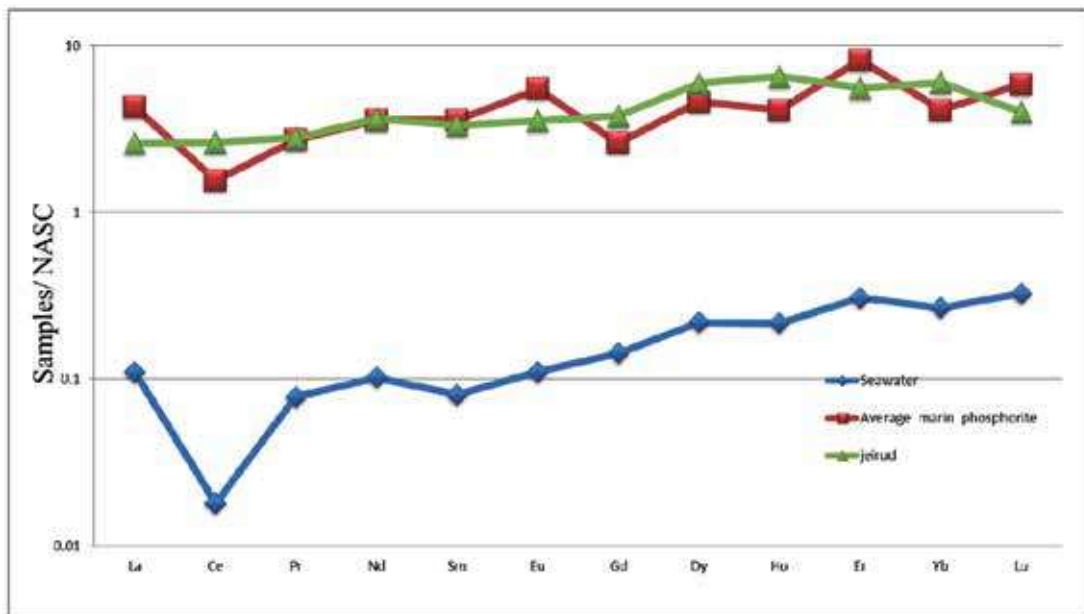


شکل ۱۰. الگوی عناصر نادر خاکی در نمونه‌های معدن جیروود؛ الف) نرمالیزه شده نسبت به شیل آمریکای شمالی (NASC) (Gromet et al., 1984)؛ ب) نرمالیزه شده نسبت به میانگین شیل پساآرکتن (PAAS) (McLennan, 1989)

جدول ۴. میانگین غلظت عناصر نادر خاکی در فسفریت‌های معدن جیروود، فسفریت‌های دریایی (Altschuler, 1980) و همچنین آب دریا (Hogdahl et al., 1968)، نرمالیزه شده به شیل آمریکای شمالی (NASC)

Element (ppm)	Sea water	Average marine phosphorite	Jeirud
La	۰/۱	۴/۲۷	۲/۶
Ce	۰/۰۱	۱/۵۵	۲/۶۴
Pr	۰/۰۷	۲/۷۲	۲/۸
Nd	۰/۱	۳/۵۷	۳/۶۶
Sm	۰/۰۸	۳/۵۷	۳/۳۴
Eu	۰/۱۱	۵/۵	۳/۵۵
Gd	۰/۱۴	۲/۶۱	۳/۷۹
Dy	۰/۲۱	۴/۶	۵/۹۴
Ho	۰/۲۱	۴/۱۱	۶/۵۶
Er	۰/۳	۸/۲	۵/۵۹
Yb	۰/۲۶	۴/۱۱	۶/۰۴
Lu	۰/۳۲	۵/۸۶	۴/۰۲

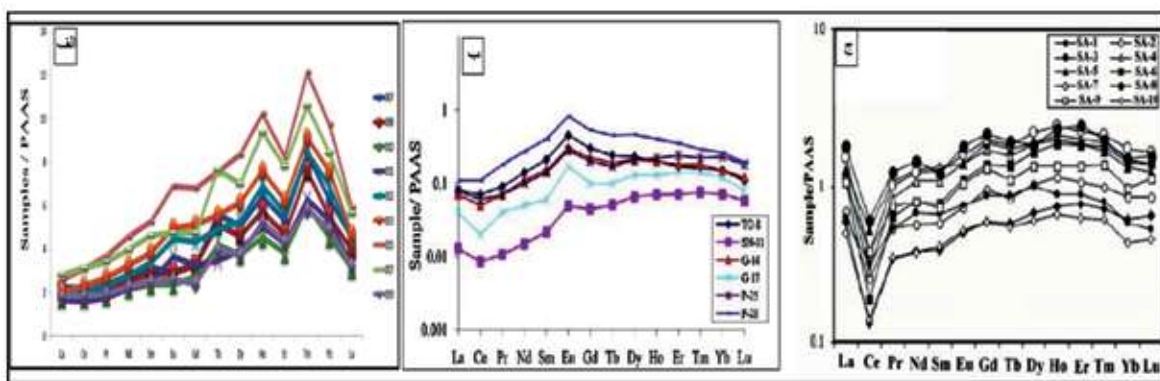
جیروود شباهت زیادی به الگوی REE نهشته‌های بلوک سوناری در ایالت اوتاریپرادش هند (Khan et al., 2012) و همچنین الگوی مشاهده شده در فسفات‌های پهنه دلیر جنوب غرب چالوس مازندران دارد (چشمه سری و همکاران، ۱۳۹۱) (شکل‌های ۱۲-ب و ۱۲-ج). با مقایسه دو الگوی REE نمونه‌های فسفریتی معدن جیروود با فسفات‌های



شکل ۱۱. مقایسه الگوی عناصر نادر خاکی در نمونه‌های فسفریتی معدن جیروود، فسفریت‌های دریایی (Altschuler, 1980) و همچنین آب دریا (Hogdahl et al., 1968)، نرمالیزه شده نسبت به شیل آمریکای شمالی (NASC)

جزر و مدی، رخساره‌های تالاب پشت سدی و رخساره‌های جزایر سدی نهشته شده‌اند (محمد خانی، ۱۳۸۴)؛ و این نهشته‌های مورد مطالعه بیانگر یک سیستم سدی ساحلی در یک محیط فلات قاره ای سیلیسی آواری کم ژرفا در حاشیه جنوبی پالتوتیس می‌باشد (محمد خانی و خزایی، ۱۳۸۴). بنابراین، یکی از دلایل نبود آنومالی منفی Ce در این افق‌ها شاید به دلیل نبود ارتباط کانی‌زایی فسفات با محیط‌های دریایی باز توسط یک تله سدی-ساحلی است.

دلیر نسبت به PAAS در هر دو افق روند غنی شدگی به سمت HREE‌ها می‌باشد (شکل‌های ۱۲-الف و ۱۲-ج). در فسفات‌های پهنه دلیر، ناهنجاری منفی شدید Ce دیده می‌شود، این الگو شاخص فسفریت‌های کهن‌تر از مزوزوییک است (Shields and Stille, 2002). با توجه به این، نهشته‌های سازند جیروود در بر گیرنده سه گروه رخساره‌ای از نهشته‌های سیلیسی، آواری و کربناته است، در سه زیر محیط یک سیستم سدی-ساحلی شامل رخساره‌های پهنه



شکل ۱۲. الگوهای عناصر نادر خاکی نرمالیزه شده به میانگین شیل پساآرکنن؛ الف) نمونه‌های معدن جیروود؛ ب) نمونه‌های فسفریتی نهشته‌های بلوک سوناری در ایالت اوتارپرادش هند (Khan et al., 2012)؛ ج) نمونه‌های افق فسفاتی پهنه دلیر جنوب غرب چالوس مازندران (چشمه سری و همکاران، ۱۳۹۱)

نتیجه‌گیری

(باطله‌های داخل قطعات فسفاتی) یا به‌صورت اپی‌ژنز دانه‌های فسفاتی نشات گرفته از جایگزینی بایوکلیست‌ها یا لیتوکلیست‌های آهکی قدیمی باعث افزایش تمرکز فسفریت‌ها در پهنه جیروود شده است. این فرآیندها همچنین می‌توانند توجیه مناسبی برای افزایش غلظت عناصر نادر خاکی (REE) در فسفریت‌های جیروود و همچنین تفاوت پراکندگی این عناصر در برخی از دانه‌های فسفریتی باشند.

سپاسگزاری

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

منابع

- چشمه سری، م.، عابدینی، ع.، علیزاده، ا. و موسوی، س.م.، ۱۳۹۱. کانی‌شناسی و زمین‌شناسی عناصر نادر خاکی افق فسفاتی دلیر (جنوب غرب چالوس، استان مازندران). مجله زمین‌شناسی اقتصادی، دانشگاه فردوسی مشهد، ۲ (۴)، ۳۱۹-۳۳۳.
- حقی‌پور، ع. و وحدتی دانشمند، ف.، ۱۳۶۵. نقشه زمین‌شناسی تهران با مقیاس ۱:۲۵۰۰۰۰، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور.
- محمدخانی، ح. و خزایی، م.، ۱۳۸۴. محیط رسوبی و چینه‌نگاری سکانسی سازند جیروود در دره مبارک آباد و شمال شرق روستای زایگون (البرز مرکزی). سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، بیست و چهارمین گردهمایی علوم زمین.
- مختاری، م.ع.ا.، ۱۳۸۴. ژئوشیمی عناصر نادر خاکی کانسارهای آهن-آپاتیت ناحیه بافق و مقایسه آن با ژئوشیمی توده‌های سینیتی مجاور و منشأ احتمالی آنها. سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، بیست و چهارمین گردهمایی علوم زمین.
- معانی جو، م.، رسا، ا. و لنتز، د.، ۱۳۸۷. سنگ نگاری و دگرسانی کانسار مس چهل کوره، شمال باختر زاهدان: موازنه جرم و رفتار عناصر نادر کمیاب. فصلنامه

نتایج تجزیه‌های ژئوشیمیایی نشان می‌دهد، میانگین عیار P_2O_5 نمونه‌های فسفریتی ۲۹/۶۰ درصد می‌باشد. این مقادیر نشان می‌دهد که عیار فسفر در این معدن دارای ارزش اقتصادی است. میانگین غلظت اورانیوم ۴/۹۷ ppm و میانگین غلظت توریم ۸/۶۴ ppm است به‌طور کلی نمونه‌های فسفریتی معدن جیروود از نظر اورانیوم و توریم فقیر هستند که می‌توان دلیل آن را در دسترس نبودن این عناصر در زمان رسوب‌گذاری فاز فسفاته دانست.

میانگین مقدار کل عناصر نادر خاکی (ΣREE) در حدود ۴۹۶/۴۳ ppm است که کمی از میانگین مقدار کل عناصر کمیاب خاکی در فسفریت‌های جهان ۴۶۲ ppm (Altschuler, 1980) بیشتر است. الگوهای REE نرمالیزه شده نمونه‌های فسفریتی معدن جیروود نسبت به میانگین شیل آمریکای شمالی (NASC) و شیل پساآرکئن استرالیا (PAAS) یک الگوی کم و بیش محدب و با روندی صعودی همراه با غنی‌شدگی عناصر نادر خاکی سنگین را نشان می‌دهد. مقایسه الگوی نرمالیزه شده عناصر نادر خاکی در فسفریت‌های معدن جیروود، میانگین فسفریت‌های دریایی (Altschuler, 1980) و همچنین آب دریا (Hogdahle et al., 1968) نسبت به شیل آمریکای شمالی NASC، نشان از الگوی کم و بیش یکسان و غنی‌شدگی مشابه عناصر نادر خاکی در فسفریت‌های معدن جیروود و میانگین فسفریت‌های دریایی و همچنین تهی‌شدگی آشکار آب دریا از این عناصر می‌باشد. یکی از دلایل نبود آنومالی منفی Ce در این افق‌ها شاید به دلیل نبود ارتباط کانی‌زایی فسفات با محیط‌های دریایی باز توسط یک تله سدی-ساحلی است.

با توجه به گوناگونی نهشته‌های دریایی فسفاتی می‌توان نتیجه گرفت، نهشته‌های فسفریتی اولیه و ریزدانه سازند جیروود در اثر عملکرد فرایند رسوب‌گذاری روی فلات قاره در یک محیط آرام و به نسبت احیایی تشکیل شده‌اند. پیشروی و پسروی آب دریا با تغییرات شیمی آب دریا و همچنین عملکرد امواج ساحلی در جابه‌جایی قطعات فسفریتی با خارج کردن آگزوگانگ (باطله‌های خارج قطعات فسفاتی) و اندوگانگ

- a Reevaluation of the Spatial and Temporal Distribution of Sedimentary Phosphate Deposits in the light of Plate Tectonics. *economic geology.*, 74: 315-330.
- Elderfield, H. and Greaves, M. J., 1982. The rare earth elements in seawater. *Nature* 296: 214-219.
 - Felitsyn, S. and Morad, S., 2002. REE patterns in latest Neoproterozoic-early Cambrian phosphate concretions and associated organic matter. *Chemical Geology*, 187: 257-265.
 - Ghorbani, M., 2013. The economic geology of Iran, mineral deposits and natural resources. *Springer Geology*, 569 .
 - Gomez-Perala, L. E., Kaufmanb, A. J. and Poiré, D. G., 2014. Paleoenvironmental implications of two phosphogenic events in Neoproterozoic sedimentary successions of the Tandilia System. *Argentina, Precambrian Research*, 252: 88-106.
 - Gulbrandsen, R.A., 1966. Chemical composition of phosphorites of the Phosphoria Formation: *Geochim. E GULBARNDSEN R.A. 1969: Physical composition of phosphorites of the formation of marine apatite economic geology.*, 64 (4) : 365-382.
 - Hogdahl, O. T., Melson, S. and Bowen, V. T., 1968. Neutron activation analysis of lanthanide elements in seawater. *Chemical Geology*, 73: 308-325.
 - Khan, K. F., Dar, S. A. and Saif, A., 2012. Geochemistry of phosphate bearing sedimentary rocks in parts of Sonrai block, Lalitpur District, Uttar Pradesh, India. *Chemie der Erde* 72: 117-125.
 - Kidder, D., Krishnaswamy, R. and Mapes, R. H., 2003. Elemental mobility in phosphatic shales during concretion growth and implication for provenance analysis. *Chemical Geology*, 198: 335.
 - McLennan, S. M., 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance, سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور، ۱۷ (۶۷)، ۸۶-۱۰۱.
 - نجفی، م.، ۱۳۹۷. کانی شناسی و ژئوشیمی عناصر نادر خاکی در فسفریت های معدن جیرود البرز غربی. پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه شهید بهشتی، ۱۹۵.
 - نمدمالیان اصفهانی، ع.، ۱۳۶۸. پترولوژی فسفریت جیرود پهنه شمال تهران، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شمال، ۱۸۶.
 - هلالات، ه. و بلورچی، م.، ۱۳۷۳. زمین شناسی ایران: فسفات. انتشارات سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور، ۳۲۳.
 - یزدی، م. و حداد، ف.، ۱۳۹۹، مقدمه ای بر عناصر نادر خاکی. جهاد دانشگاهی واحد شهید بهشتی، ۱۶۸.
 - یزدی، م. و خشنودی، خ.، ۱۳۸۵، کانسارهای گرمابی اورانیوم. انتشارات سازمان انرژی اتمی، ۲۵۷.
 - Altschuler, Z. S., 1980. The geochemistry of trace metals in marine phosphorites: Part 1. Characteristic abundances and enrichment. In: Bendor, Y. K. (Ed.), *Marine phosphorites. The Society of economic and paleontologist and mineralogists, special publication*, 29: 19-30.
 - Assereto, R., 1963. The Paleozoic formations in Central Elburz (Iran) (preliminary note). *Rivista Italiana di Paleontologia e Stratigrafia*, 69: 503-543.
 - 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.
 - Bau, M. and Dulski, P., 1996. Distribution of yttrium and rare earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations. *Transvaal Supergroup, South Africa. Precambrian Research*, 79: 37-55.
 - Chen, D., Dong, W., Liang, Q., Qian Chen, G. and Pei Chen, X., 2003. Possible REE constraints on the depositional and diagenetic environment of Doushantuo Formation phosphorites containing the earliest metazoan fauna. *Chemical Geology*, 201: 103-118.
 - Cook, P. J. and Mc Elhinny, M. W., 1979.

enance and sedimentary processes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 21: 169-200.

- Ojihara, S., 1999. Geochemical characteristics of phosphorite and carbonate nodules from the Miocene Funakawa Formation, western margin of the Yokote Basin, northeast Japan. *Sedimentary Geology*, 125: 69.

- Peter Gromet L., Larry, A., Randy, L. and Robert, F., 1984. The North American shale composite: Its compilation, major and trace element characteristics-*Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(12): 2469-2482.

- 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. *Chemical Geology*, 155: 233-241.

- Shields G. and Stille P., 2001. Diagenetic constrains on the use of cerium anomalies as paleo-seawater redox proxies: An isotopic and REE study of Cambrian phosphorites. *Chemical Geology*, 175: 29-48.

- Wright, J., Schrader, H. and Holser, W.T., 1987. Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51: 637-64.