



"مقاله پژوهشی"

زمین شیمی عناصر نادر خاکی (REE) در کانی‌های باریت و فلوریت کانسار اردکان، استان یزد

ابراهیم انصاری^۱، فرهاد احیاء^{۱*}، قدرت الله رستمی پایدار^۲، سارا ملکی خیمه سری^۱

۱. گروه زمین شناسی، واحد بهبهان، دانشگاه آزاد اسلامی، بهبهان، ایران

۲. گروه زمین شناسی، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

* نویسنده مسئول: ehya.farhad@iau.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۱۲/۰۴ پذیرش نهایی: ۱۴۰۳/۰۲/۰۵)

چکیده

این مطالعه، زمین شیمی عناصر نادر خاکی (REE) در کانی‌های باریت و فلوریت را به منظور تعیین منشأ کانسار باریت اردکان مورد بررسی قرار می‌دهد. کانی سازی باریت به صورت رگه‌ای در دولومیت‌ها و سنگ‌های آهکی سازند شتری به سن تریاس میانی در شمال شرقی شهرستان اردکان در استان یزد رخ داده است. باریت با کانی‌های فرعی فلوریت، کوارتز، اسفالریت، مالاکیت، کریزوکولا و اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و منگنز همراهی می‌شود. ماهیت کانی‌سازی و روابط کانسنگ-سنگ میزبان نشان می‌دهد که کانی‌سازی باریت دیرزاد (اپی ژنتیک) است. تجزیه شیمیایی نمونه‌های باریت و فلوریت بیانگر مقادیر بسیار کم ΣREE (به ترتیب در محدوده‌های ۱۴/۸۰ تا ۱۹/۵۹ ppm و ۰/۱۴ تا ۶/۵۲ ppm) در این کانی‌ها می‌باشد. کم بودن ΣREE و نسبت Ce/La در نمونه‌های باریت تأیید کننده یک منشأ گرمابی (خشکی) برای کانی باریت است. غلظت پایین ΣREE و نمودار نسبت Tb/Ca در مقابل نسبت Tb/La یک منشأ گرمابی را برای کانی فلوریت کانسار اردکان به تأیید می‌رساند. نتیجه آن که داده‌های زمین شیمیایی REE در کانی‌های باریت و فلوریت از یک منشأ گرمابی برای کانسار باریت اردکان حمایت می‌کند.

واژه‌های کلیدی: باریت، فلوریت، عناصر نادر خاکی، زمین شیمی، اردکان

مقدمه

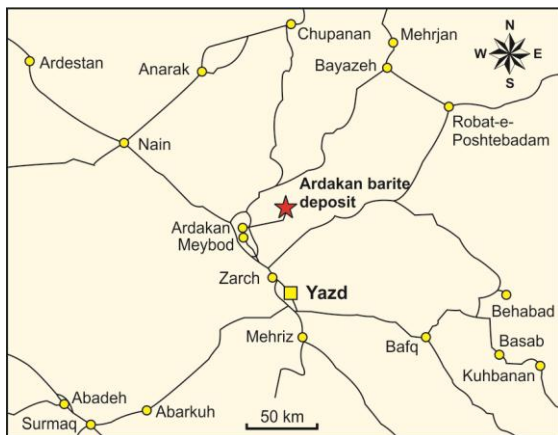
باریت (سولفات باریم، $BaSO_4$) یک کالای معدنی صنعتی است که عمدتاً در حفاری چاه‌های نفت و گاز استفاده می‌شود. سایر کاربردهای جزئی این ماده معدنی شامل استفاده از آن به عنوان افزودنی برای مواد اصطکاکی، رنگ، پلاستیک، لاستیک و سایر محصولات؛ ماده اولیه برای تولید مواد شیمیایی؛ و محافظ در کاربردهای اشعه ایکس و گاما می‌باشد. باریم که ۵۹ درصد وزنی باریت را تشکیل می‌دهد، در لعاب‌های سرامیکی، سایر لعاب‌ها، شیشه‌های اپتیکال، پرایمرها، شعله‌های سیگنالی، سخت‌کننده‌های فولادی، شارهای جوشکاری و انواع محصولات دیگر استفاده می‌شود [۱].

میزان متوسط باریم پوسته قاره ای بالای 0.624% درصد وزنی تخمین زده می‌شود [۲]. باریم در محیط‌های زمین‌شناسی عمدتاً به صورت کاتیون دو ظرفیتی Ba^{2+} وجود دارد. این یون بزرگ‌تر از سایر کاتیون‌های دو ظرفیتی است و در نتیجه باریم به راحتی در کانی‌های سنگ ساز معمولی جای نمی‌گیرد. باریم به طور گسترده‌ای جایگزین کاتیون‌های تقریباً بزرگ Pb^{2+} و Sr^{2+} در کانی‌هایی می‌شود که حاوی این عناصر هستند، و به میزان کم‌تری جایگزین یون‌های کوچک‌تر Ca^{2+} و K^+ می‌شود.

عناصر نادر خاکی (REE) رفتار زمین‌شیمیایی مشابه و منسجم، اما همراه با تفکیک را نشان می‌دهند. این امر احتمالاً نتیجه پایداری حالت اکسیداسیون سه مثبت آن‌ها در محیط‌های زمین‌شناسی، و طیف وسیعی از انواع و اندازه‌های چند وجهی‌های کردینانسیون کاتیونی در کانی‌های سنگ‌ساز است. با این حال، تفکیک تک REEها در طی فرآیندهای زمین‌شناسی رخ می‌دهد و

این با کمبود یا اضافه بودن مقدار Ce و Eu در مقایسه با غلظت REE همسایه آن‌ها در الگوهای REE هنجار شده با کندریت نشان داده می‌شود. این مقادیر اضافه و کمبود معمولاً به عنوان بازتاب اکسیداسیون Ce به ظرفیت چهار و کاهش Eu به حالت دو ظرفیتی توضیح داده می‌شوند [۳]. تصور می‌شود که REEها در محلول‌های آبگین به صورت کمپلکس منتقل می‌شوند، زیرا اکثر نمک‌های REE دارای محصولات با انحلال بسیار کم هستند. پایداری کمپلکس‌های مختلف REE متفاوت است و در نتیجه، عناصر نادر خاکی سنگین (HREE) و Y کمپلکس‌های کربنات، فلورید، اکسالات، کلرید و سولفات پایداری نسبت به عناصر نادر خاکی سبک (LREE) تشکیل می‌دهند. ترکیب REE محلول‌های ماگمایی اولیه به ترکیب و خواص فیزیکی ماگمای در حال تبلور، که تفکیک REE به سیالات در حال تکامل را کنترل می‌کند، مرتبط است. سیالات گرمابی حاصل از یک ماگمای در حال تبلور یا تولید شده از شسته شدن سنگ‌ها در سیستم‌های گرمابی معمولاً دارای محتوای REE کم هستند. به طور کلی، غلظت REE محلول‌های گرمابی با کاهش pH افزایش می‌یابد. توزیع REE (یعنی غنی‌شدگی LREE یا HREE؛ غلظت‌های Eu و Ce) در سیالات گرمابی عمدتاً توسط pH، دما و نوع کمپلکس‌کننده‌های موجود در محلول‌ها کنترل می‌شود. بی‌ثباتی کمپلکس‌های LREE و HREE با تغییرات دما، فشار، pH، قلیابیت یا غلظت عامل کمپلکس‌کننده منجر به تفریق و رسوب REE می‌شود. واکنش این سیالات با آب‌های سطحی و سنگ‌های دیواره ممکن است ترکیب REE محلول‌ها و سنگ‌های همبر واکنش دهنده را تغییر دهد [۳].

کوه سفید دالمه که مشرف به جلگه کویری اردکان می‌باشد، قرار گرفته است.



شکل (۱): موقعیت جغرافیایی و راه‌های دسترسی به کانسار باریت اردکان.

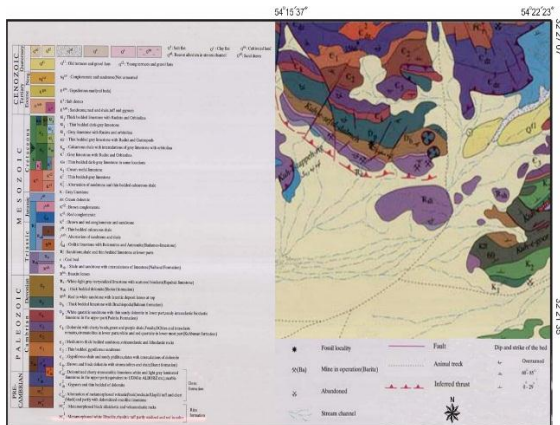
از نظر جایگاه زمین شناسی، کانسار باریت اردکان در پهنه ایران مرکزی واقع است. ناحیه کانسار بخشی از نقشه زمین شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ اردکان [۱۳] است. انواع مختلفی از سنگ‌ها به سن پرکامبرین تا کواترنری در ناحیه کانسار وجود دارد (شکل ۲). قدیمی‌ترین واحدهای سنگی شامل سازند ریزو متشکل از سنگ‌های سیلیسی آواری و آتشفشانی دگرگون شده شامل ریولیت، توف و توف ریولیتی، و سازند دزو متشکل از سنگ‌های کربناته (معمولاً دولومیت دگرگون‌شده)، توف، توف ریولیتی و سایر سنگ‌های آتشفشانی آواری و گاهی شیل‌ها و لایه‌های ماسه‌سنگ، لایه‌های ضخیم گچ و دولومیت نازک لایه، و سنگ آهک دولومیتی استروماتولیتی چرتی به سن پرکامبرین پسین می‌باشند. نهشته‌های پالئوزوئیک متشکل از لایه‌هایی از کامبرین زیرین شامل تناوبی از شیل ماسه‌ای، دولومیت نازک لایه، رگه‌های چرت، کوارتزیت نازک لایه، شیل گچی و آواری، اسلیت و فیلیت، گدازه ریولیتی و توف ریولیتی، ماسه سنگ‌های

در گذشته چندین مطالعه به منظور تعیین منشأ بر روی کانسار باریت اردکان انجام گرفته است [۸-۴]. براساس این مطالعات که در آنها از داده‌های کانی شناسی، دگرسانی، زمین شیمی و میانبرهای سیال استفاده شده است، باریت از محلول‌های گرمابی مشتق از ماگما که گاه با محلول‌های جوی مخلوط شده‌اند، ته نشست شده است. جالب آن که بررسی‌های صحرایی در این مطالعه و نیز نقشه زمین شناسی ناحیه کانسار، هیچ توده ماگمایی که محلول‌های باریت دار از آن تأمین شده باشد را در ناحیه کانسار باریت اردکان نشان نمی‌دهد. به علاوه، تاکنون از زمین شیمی عناصر نادر خاکی به منظور بررسی منشأ این کانسار استفاده نشده است. زمین شیمی عناصر نادر خاکی به عنوان یک ابزار قدرتمند و مفید در مطالعه کانی سازی در شرایط گرمابی شناخته شده و به طور وسیعی برای شناخت منشأ و چگونگی تشکیل کانسارهای باریت در محیط‌های زمین شناسی مختلف نیز استفاده شده است [۹-۱۲]. هدف از این مطالعه، بررسی زمین شیمی عناصر نادر خاکی در کانی‌های باریت و فلوریت در کانسار اردکان به منظور استفاده از این عناصر در تعیین منشأ احتمالی و چگونگی تشکیل این کانسار می‌باشد.

موقعیت جغرافیایی و جایگاه زمین شناسی

کانسار باریت اردکان با مختصات جغرافیایی $28^{\circ} 19' 54''$ طول شرقی و $32^{\circ} 24' 23''$ عرض شمالی در ۳۷ کیلومتری شمال شرقی شهرستان اردکان در استان یزد واقع شده و راه ارتباطی آن با شهر اردکان از طریق ۳۰ کیلومتر جاده آسفalte و ۷ کیلومتر جاده شوسه می‌باشد (شکل ۱). ارتفاع کانسار از سطح دریا بین ۱۴۰۰ تا ۱۷۰۰ متر است. کانسار در دامنه ارتفاعات

نهشته‌ها در ناحیه کانسار باریت اردکان، نهشته‌های کواترنری است که از تراس‌های قدیمی و جوان و مخروط افکنه‌های سنگ‌ریزه‌ای و آبرفت در رودخانه‌ها تشکیل می‌شود (شکل ۲).



شکل (۲): بخشی از نقشه زمین شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ ناحیه کانسار باریت اردکان [۱۳].

کانی سازی باریت در کانسار اردکان به صورت رگه‌های استراتاباند (لایه کران) در سنگ‌های کربناته سازند شتری به سن تریاس میانی رخ می‌دهد. سازند شتری در محل کانی‌سازی باریت دارای درزه‌های فراوان است (شکل ۳). اندازه‌گیری‌های انجام شده بر روی درزه‌های موجود در سازند شتری در ناحیه کانسار نشان می‌دهد که دو سیستم درزه شامل یک سیستم درزه غالب با روند شمال غرب- جنوب شرق، و یک سیستم درزه فرعی با روند شمال شرق- جنوب غرب وجود دارد (شکل ۴). روند سیستم درزه غالب با روند گسل‌های مهم در ناحیه کانسار و نیز روند کانی سازی باریت همخوانی دارد و نشان می‌دهد که درزه‌ها و گسل‌ها به احتمال زیاد در تشکیل کانی‌سازی نقش مهمی داشته‌اند. کانی‌سازی باریت در مقطعی به طول ۵ کیلومتر رخ داده است. در این امتداد، هشت رخنمون از کانی‌سازی باریت وجود دارد که کارگاه‌های

شیلی گچی و ماسه سنگ‌های متاگرایوکی، ماسه‌سنگ‌های متوسط تا ضخیم لایه، مقداری لیتوکلاست و ولکانوکلاست، شیل و ماسه سنگ میکادار دگرگون شده است (شکل ۲). سازند کوهبنان به سن کامبرین زیرین تا میانی دارای سنگ‌شناسی کوارتزیت، دولومیت و دولومیت چرتی، شیل، دولومیت توده‌ای با آثار استروماتولیت و فسیل‌های کفزی است. واحدهای سنگی دونین شامل سازندهای پادها و بهرام است. سازند پادها به سن دونین زیرین عمدتاً از کوارتزیت و ماسه سنگ با میان لایه‌های شیل و دولومیت تشکیل شده است. سازند بهرام به سن دونین بالایی عمدتاً از سنگ‌های آهکی تشکیل شده، اما لایه‌هایی از ماسه‌سنگ آهن دار، توف، لاپیلی توف، بازالت و شیل توفی نیز دارد. رسوبات مزوزوئیک با یک واحد سنگی متشکل از سیلت سنگ و ماسه سنگ به سن تریاس زیرین شروع می‌شود که در قسمت بالایی به لاتریت ختم می‌گردد. تریاس میانی با سازند شتری متشکل از سنگ آهک با افق‌های توف و لاپیلی توف، دولومیت‌ها و آهک‌های دولومیتی مشخص می‌شود. کانی سازی باریت در کانسار اردکان در سنگ‌های کربناته سازند شتری رخ می‌دهد (شکل ۲). واحد سنگی دیگری به سن تریاس میانی، سنگ آهک اسپهک است که از دولومیت نازک تا متوسط لایه و آهک دولومیتی تشکیل شده است. نهشته‌های تریاس بالایی تا ژوراسیک پایینی از یک واحد سنگی متشکل از شیل، ماسه سنگ و سیلت سنگ در تناوب با لایه‌های آهکی تشکیل می‌شود که بوسیله شیل‌های آهکی و لایه‌های نازک آهکی به سن ژوراسیک فوقانی پوشیده می‌شود. واحدهای سنگی کرتاسه شامل سنگ‌های آهکی و شیل‌های آهکی است. جوان‌ترین



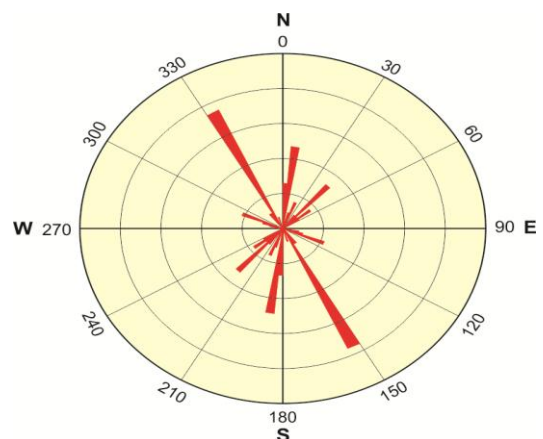
شکل (۵): الف- تصویری از یک کارگاه استخراجی در کانسار باریت اردکان؛ ب- تصویری از سازند شتری در محل کانسار باریت اردکان؛ ج- تصویری از یک توده باریت به رنگ سفید در کانسار باریت اردکان؛ و د- تصویری از کانی فلوریت با رنگ‌های سفید و بنفش در کانسار باریت اردکان.

سازند شتری در مجاورت توده معدنی باریت از دولومیت‌های خاکستری تیره با لایه‌بندی متوسط تا ضخیم، و به مقدار کم‌تر سنگ‌های آهکی تشکیل شده است که رنگ هوازده آن‌ها قهوه‌ای روشن تا کرم است (شکل ۵ ب). کانسنگ در کانسار باریت اردکان از باریت به همراه کانی‌های فلوریت، کوارتز، اسفالریت، مالاکیت، کریزوکولا و اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و منگنز تشکیل شده است. باریت معمولاً بیش از ۹۰ درصد حجم کانسنگ را تشکیل می‌دهد. این کانی اغلب به صورت تکه‌های توده‌ای و بلوری خالص با رنگ‌های سفید، بی‌رنگ و صورتی رخ می‌دهد (شکل ۵ ج). در محل تماس توده معدنی باریت با سنگ دیواره، سنگ میزبان خرد شده توسط باریت به صورت برش سیمانی می‌شود که نشان می‌دهد کانی‌سازی باریت اپی ژنتیک بوده و همزمان یا پس از گسلش رخ داده است. فلوریت به طور محلی به صورت تکه‌های بلوری بی‌رنگ، بنفش کم رنگ تا تیره و سبز کم رنگ دیده می‌شود (شکل ۵ د).

استخراج ماده معدنی در آن‌ها استقرار یافته است (شکل ۵ الف). استخراج به صورت حفاریات سطحی و زیر زمینی انجام شده است. کانی‌سازی در امتداد یک روند شمال غرب-جنوب شرق، به موازات گسل-های اصلی گسترش می‌یابد. طول رگه‌های باریت از چند متر تا چند ده متر و ضخامت آن‌ها از چند ده سانتی‌متر تا چند متر متغیر است. باریت عمدتاً خالص است و دارای وزن مخصوص متوسط $4/2$ می‌باشد. ذخیره قطعی کانسار باریت اردکان ۷۰۵ هزار تن عنوان شده است که ۳۶۵ هزار تن آن استخراج شده و ۳۴۰ هزار تن باقی مانده است [۱۴].



شکل (۳): تصویری از درزه‌های موجود در سازند شتری در محل کانی‌سازی باریت



شکل (۴): نمودار گل سرخی (رز دیاگرام) ناحیه کانسار باریت اردکان.

روش مطالعه

برای تعیین غلظت عناصر نادر خاکی در کانی باریت، تعداد ۸ نمونه از این کانی در آزمایشگاه زرآزما ماهان (کرمان) با استفاده از روش طیف سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-MS) مورد تجزیه قرار گرفت. نمونه‌ها از رگه‌های باریت در محل‌های مختلف جمع‌آوری شد. نمونه‌های انتخابی تا اندازه‌ای که ۸۵ درصد آن‌ها از الک ۲۰۰ مش عبور نماید، پودر شدند. مقدار ۰/۵ گرم از نمونه وزن شده، به روش هضم ۴ اسید (HCl، HNO₃، HClO₄ و HF) حل و سپس اندازه‌گیری گردید.

غلظت عناصر نادر خاکی در ۷ نمونه از کانی فلوریت نیز در آزمایشگاه نوین شیمیار (تهران) با استفاده از روش طیف سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-MS) تعیین شد. نمونه‌های جدا شده تا اندازه‌ای که ۸۵ درصد آن‌ها از الک ۲۰۰ مش عبور کند، پودر گردید. مقدار معینی از نمونه‌های پودر شده به روش هضم ۴ اسید حل و مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. برای تعیین غلظت کلسیم (Ca) در نمونه‌های فلوریت، مقدار ۰/۱ گرم از نمونه‌های پودر شده بوسیله اسید HCl در مجاورت حرارت حل شده و به روش تیتراسیون اندازه‌گیری گردید. عدم قطعیت همه اندازه‌گیری‌ها با استفاده از مواد مرجع در فاصله اطمینان ۹۵ درصد و ضریب اطمینان $k=2$ قرار دارد.

نتایج

غلظت عناصر نادر خاکی در کانی باریت

غلظت REE در نمونه‌های باریت در جدول ۱ ارائه شده است. به استثنای La، Ce، Sm، Eu و Gd، غلظت سایر REE در نمونه‌ها زیر حد تشخیص است. برای REE‌های با غلظت بیش از حد تشخیص، مقادیر

Σ REE کم است و از ۱۴/۸۰ تا ۱۹/۵۹ ppm با مقدار متوسط ۱۶/۹۰ ppm تغییر می‌کند. داده‌های سنسورد (censored) در جدول ۱ نشان می‌دهد که حداکثر غلظت Σ REE برای همه REE‌ها در نمونه‌های باریت تنها می‌تواند حدود ۱ ppm بیش‌تر از این محدوده باشد. از آنجا که REE‌های با غلظت بیش از حد تشخیص، عناصر نادر خاکی سبک (LREE) هستند و غلظت عناصر نادر خاکی سنگین (HREE) در نمونه‌ها زیر حد تشخیص است، نتیجه می‌شود که نمونه‌های باریت غنی از LREE در مقایسه با HREE هستند. نسبت Ce/La در نمونه‌های باریت بین ۴/۰ تا ۶/۵ متغیر است.

غلظت عناصر نادر خاکی در کانی فلوریت

غلظت REE و Ca در نمونه‌های فلوریت در جدول ۲ آمده است. غلظت REE در اکثر نمونه‌های فلوریت کم‌تر از حد تشخیص است. مقادیر Σ REE برای REE‌های با غلظت بیش از حد تشخیص کم است و از ۰/۱۴ تا ۶/۵۲ ppm با مقدار متوسط ۱/۲۶ ppm متغیر است. داده‌های سنسورد در جدول ۲ نشان می‌دهد که حداکثر مقادیر Σ REE برای همه REE‌ها در نمونه‌های فلوریت کم‌تر از ۷ ppm بیش‌تر از این محدوده است. غلظت Ca در نمونه‌های فلوریت از ۴۸/۰۰ تا ۵۱/۱۰ درصد متغیر است. از آنجا که غلظت Tb و La در نمونه‌های فلوریت کم‌تر از حد تشخیص است، برای محاسبه نسبت‌های Tb/La و Tb/Ca، به جای غلظت‌های سنسورد Tb و La، $\frac{3}{4}$ مقادیر حد تشخیص این عناصر جایگزین شده است. مقدار نسبت Tb/Ca در محدوده $10^{-7} \times 1/46$ تا $10^{-7} \times 1/56$ است، در حالی که نسبت Tb/La در نمونه‌های فلوریت ۰/۰۲ می‌باشد.

جدول (۱): غلظت REE در نمونه‌های باریت کانسار اردکان (بر حسب ppm).

Sample	B-3-8	B-3-10	B-4-5	B-4-6	B-5-3	B-5-4	B-6-2	B-6-4
La	2	2	2	2	2	2	2	2
Ce	8	8	10	10	9	8	11	13
Pr	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Nd	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Sm	1.9	2.6	2.4	2.0	2.7	3.0	2.5	0.6
Eu	1.77	2.12	1.97	1.81	2.35	2.57	2.80	0.95
Gd	1.27	1.26	1.27	1.26	1.23	1.23	1.29	1.35
Tb	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Dy	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Ho	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Er	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Tm	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Yb	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Lu	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
ΣREE	14.94	15.98	17.64	17.07	17.28	14.80	19.59	17.90
Ce/La	4	4	5	5	4.5	4	5.5	6.5

جدول (۲): غلظت REE و Ca در نمونه‌های فلوریت کانسار اردکان (بر حسب ppm به استثنای Ca بر حسب %).

Sample	F-3-1	F-3-2	F-3-3	F-3-4	F-3-5	F-3-6	F-4-1
La	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Ce	6.34	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Pr	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.05
Nd	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	0.57	<0.5
Sm	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.08
Eu	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Gd	0.11	<0.1	<0.1	0.14	<0.1	<0.1	0.19
Tb	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Dy	0.07	<0.05	<0.05	0.16	0.07	0.06	0.13
Ho	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Er	<0.1	0.14	0.14	<0.1	0.18	0.4	<0.1
Tm	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Yb	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Lu	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Ca	48.00	51.10	50.00	49.60	48.40	50.00	49.20
ΣREE	6.52	0.14	0.14	0.30	0.25	1.03	0.45
Tb/Ca	1.56×10^{-7}	1.46×10^{-7}	1.50×10^{-7}	1.51×10^{-7}	1.55×10^{-7}	1.50×10^{-7}	1.52×10^{-7}
Tb/La	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02

بحث

ظرفی بین REE‌های مختلف (اغلب بین عناصر نادر خاکی سبک (LREE) و عناصر نادر خاکی سنگین (HREE)) که در ارتباط با تفاوت‌های اندکی در شعاع یونی می‌باشد را مشاهده نمود. بنابراین، ترکیب نهایی REE‌ها در کانی‌های گرمابی این امکان را می‌دهد تا داده‌های مفیدی در مورد تکامل فیزیوشیمیایی سیستم گرمابی، منبع سیال گرمابی و محیط ته نشست کانی‌ها بدست آید [۱۵-۱۸].

الگوی توزیع REE در کانی‌های گرمابی، محصول پیچیده‌ای ناشی از تفکیک REE در حین فروشست (leaching) از سنگ منبع و مهاجرت سیال گرمابی به محل ته نشست کانی‌ها، و تفکیک REE در حین ته نشست کانی‌ها می‌باشد. ماهیت تفکیک REE بوسیله شرایط فیزیوشیمیایی خاصی که در حین هر یک از موارد فوق حکمفرماست، تعیین می‌شود. علی‌رغم ناهنجاری‌های متمایز Ce و Eu، می‌توان تفکیک

۱). بنابراین، نسبت Ce/La نیز نشان می‌دهد که باریت‌های مورد مطالعه منشأ خشکی و نه دریایی دارند.

همانند باریت، غلظت Σ REE در فلوریت نشانگر محیط تشکیل آن است، به طوری که فلوریت‌های با محتوای Σ REE کم به عنوان محصول یک محیط رسوبی تفسیر می‌شوند [۲۲-۱۹]. اگرچه غلظت REE در نمونه‌های فلوریت اکثراً زیر حد تشخیص است، حداکثر مقدار Σ REE بر اساس داده‌های سنسورد کم است (جدول ۲)، که نشان‌دهنده ته نشست فلوریت در یک محیط رسوبی است. این نتیجه‌گیری بوسیله این واقعیت که سنگ‌های میزبان کانسنگ در کانسار اردکان سنگ‌های رسوبی کربناتی هستند، تأیید می‌شود. علاوه بر این، نمودار Tb/Ca در مقابل Tb/La (شکل ۶) به عنوان یک نمودار متمایز کننده برای تشخیص فلوریت‌های با گرایش رسوبی، گرمابی و پگماتیته از یکدیگر استفاده می‌شود [۲۴-۲۳]. همه نقاط داده‌های نمونه‌های فلوریت در نمودار شکل ۶ در محدوده گرمابی رسم شده‌اند که نشان‌دهنده منشأ گرمابی برای کانی فلوریت در کانسار اردکان است. اگرچه نسبت Tb/Ca و Tb/La برای نمونه‌های فلوریت از طریق جایگزینی داده‌های Tb و La سنسورد با $\frac{3}{4}$ حد تشخیص این عناصر محاسبه شده است، داده‌های سنسورد نشان می‌دهد که تمام مقادیر واقعی غلظت‌های Tb و La، فلوریت‌ها را در محدوده گرمابی رسم می‌کند. نتیجه‌گیری در مورد منشأ گرمابی باریت و فلوریت در کانسار باریت اردکان براساس زمین شیمی REE، کاملاً با یکدیگر سازگار است.

از آنجا که غلظت اکثر REE در نمونه‌های باریت کانسار اردکان کم‌تر از حد تشخیص است، الگوهای REE بهنجار شده با کندریت برای نمونه‌های باریت ناقص و غیرقابل استفاده هستند، به همین دلیل تهیه نشده‌اند. با این وجود، دو نکته را می‌توان از داده‌های REE در نمونه‌های باریت استنباط کرد: اول این که غلظت Σ REE در این نمونه‌ها کم است و دوم آن که آن‌ها غنی از LREE در مقایسه با HREE هستند. غنی‌شدگی باریت از LREE در مقایسه با HREE یک پدیده رایج است و از این واقعیت ناشی می‌شود که شباهت بیش‌تر شعاع یونی LREE به Ba^{2+} در حین جایگزینی REE در ساختار باریت، منجر به تمرکز LREE در باریت می‌شود [۹].

غلظت Σ REE در باریت می‌تواند به عنوان معیاری برای تعیین منشأ باریت استفاده شود، به طوری که باریت‌های خشکی و گرمابی غلظت Σ REE کم‌تری در مقایسه با باریت‌های عمیق دریایی دارند. مقدار REE در باریت‌های دریایی به طور کلی ۱۰ تا ۱۰۰ برابر بیش‌تر از باریت‌های تشکیل شده در خشکی است [۹، ۱۱]. بر اساس غلظت Σ REE، باریت کانسار اردکان دارای منشأ گرمابی (خشکی) و نه عمیق دریایی است، زیرا دارای محتوای Σ REE پایین است (۱۹/۵۹-۱۴/۸۰ ppm؛ جدول ۱). یکی دیگر از شاخص‌های زمین شیمیایی که برای تمایز بین باریت‌های دریایی و خشکی استفاده می‌شود، نسبت Ce/La است. این نسبت در باریت‌های عمیق دریایی مشابه آب دریا است (<۱)، در حالی که در باریت‌های خشکی (باریت‌های رگه‌ای) مشابه سنگ‌های بازیک و رس‌هاست (>۱) [۹]. نسبت Ce/La در نمونه‌های باریت کانسار اردکان از ۴/۰ تا ۶/۵ متغیر است (جدول

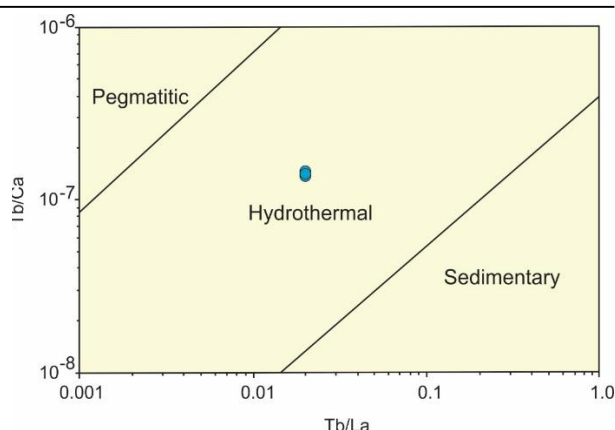
گرمایی برای آن‌هاست. بنابراین، براساس داده‌های زمین شیمیایی REE می‌توان یک منشأ گرمایی برای کانی‌های باریت و فلوریت در کانسار باریت اردکان در نظر گرفت.

سپاسگزاری

این تحقیق به عنوان بخشی از فعالیت‌های پژوهشی لازم برای اخذ درجه دکتري زمین‌شناسی اقتصادی نویسنده اول از دانشگاه آزاد اسلامی واحد بهبهان انجام شده است. از داوران محترم فصلنامه کاربرد شیمی در محیط زیست که با پیشنهادات خود باعث بهبود کیفیت این مقاله شدند، سپاسگزاری می‌شود.

منابع

- [1] Johnson, C.A., Piatak, N.M., Miller, M.M., 2017, Barite (Barium), chap. D of Schulz, K.J., DeYoung, J.H., Jr., Seal, R.R., II, and Bradley, D.C., eds., Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply: U.S. Geological Survey Professional Paper 1802, p. D1–D18.
- [2] Rudnick, R.L., Gao, S., 2003, Composition of the continental crust, in Rudnick, R.L., ed., The crust, v. 3 of Holland, H.D., and Turekian, K.K., eds., Treatise on geochemistry, v. 3: Oxford, United Kingdom, Elsevier-Pergamon, p. 1–64.
- [3] Lottermoser, B.G., 1992, Rare earth elements and hydrothermal ore formation processes. *Ore Geology Reviews* 7, 25-41.
- [۴] قاسم پور، ع.، ۱۳۷۶، بررسی زمین‌شناسی اقتصادی کانسارهای باریت اردکان و حوضه دشت ده (شرق-شمال شرق یزد). پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه شهید بهشتی، ۱۴۰ صفحه.
- [۵] شکاری فرد، ع.، ۱۳۷۸، بررسی نحوه تشکیل کانسار باریت اردکان از دیدگاه ژئوشیمیایی و نگرشی ویژه بر دگرسانی کالکوپیریت. پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تهران، ۱۵۰ صفحه.



شکل (۶): نمودار Tb/Ca در مقابل Tb/La برای نمونه‌های فلوریت کانسار اردکان [۲۴-۲۳].

نتیجه‌گیری

سنگ‌های میزبان کانی‌سازی باریت در کانسار اردکان، دولومیت‌ها و به مقدار کم‌تر سنگ‌های آهکی سازند شتری به سن تریاس میانی است. کانی‌سازی به صورت رگه‌های استراتاباند (لایه کران) با روند شمال غرب-جنوب شرق رخ می‌دهد. کانسنگ از باریت به همراه کانی‌های فرعی فلوریت، کوارتز، اسفالریت، مالاکیت، کریزوکولا و اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و منگنز تشکیل شده است. نحوه کانی‌سازی باریت و ارتباط آن با سنگ‌های میزبان نشان می‌دهد که کانی‌سازی دارای منشأ غیرهمزاد (اپی ژنتیک) می‌باشد. مقادیر $\sum REE$ در نمونه‌های باریت و فلوریت بسیار کم است. غلظت پایین $\sum REE$ و نسبت Ce/La در نمونه‌های باریت یک منشأ گرمایی (خشکی) و نه دریایی را برای آن‌ها به اثبات می‌رساند. مقادیر کم $\sum REE$ در نمونه‌های فلوریت نیز نشان‌دهنده ته‌نشست آن‌ها در یک محیط رسوبی است که بوسیله سنگ‌های میزبان کربناتی کانسنگ در کانسار اردکان تأیید می‌گردد. نمونه‌های فلوریت در نمودار Tb/Ca در مقابل Tb/La در محدوده گرمایی قرار می‌گیرند که نشان‌دهنده منشأ

- Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol.: 53, 745-750.
- [16] Bau, M., Möller, P., 1991, REE systematics as source of information on minerogenesis. In Pagel M. and Leroy J.L. (eds.): Source, transport and deposition of metals, Balkema, Rotterdam, 17-20.
- [17] Bau, M., Möller, P., 1992, Rare earth element fractionation in metamorphogenic hydrothermal calcite, magnesite and siderite, Mineralogy and Petrology, Vol.: 45, 231-246.
- [18] Möller, P., 1998, Europium anomalies in hydrothermal minerals: kinetic versus thermodynamic interpretation. Proceedings of the Ninth Quadrennial IAGOD Symposium. Schweizerbart, Stuttgart, pp. 239-246.
- [19] Hill, G.T., Andrew, R.C., Philip, R.K., 2000, Geochemistry of southwestern New Mexico fluorite occurrences: implications for precious metals exploration in fluorite-bearing systems. Journal of Geochemical Exploration 68, 1-20.
- [20] Ronchi, L.H., Tauray, J.C., Michard, A., Dardenne, M.A., 1993, The Ribeira fluorite district, Southern Brazil: geological and geochemical (REE, Sm-Nd isotopes) characteristics. Mineralium Deposita 28, 240-252.
- [21] Sasmaz, A., Önal, A., Sagioglu, A., Önal, M., Akgul, B., 2005, Origin and nature of the mineralizing fluids of thrust zone fluorites in Celikhan (Adiyaman, Eastern Turkey): a geochemical approach. Geochemical Journal 39, 131-139.
- [22] 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 112, 93-106.
- [23] Möller, P., Parekh, P.P., Schneider, H.J., 1976, The application of Tb/Ca-Tb/La abundance ratios to problems of fluor spar genesis. Mineralium Deposita 11, 111-116.
- [24] Möller, P., Morteani, G., 1983, On the chemical fractionation of REE during the formation of Ca-minerals and its application to problems of the genesis of ore deposits. In: Augustithis, S. (Ed.), The Significance of Trace Elements in Solving Petrogenetic Problems, pp. 747-791. Athens.
- [6] Rahimpour Bonab, H., Shekarifard, A., 2002, Barite Ore Deposits in the Central Iran - Ardakan Province: Genesis and Alterations. Iranian Int. J. Sci. 3, 69-91.
- [7] شکاری فرد، ع.، رحیم پور بناب، ح.، روح شهباز، ج.، ۱۳۸۳، دگرسانی کانی‌های سولفیدی در کانسار باریت- کالکوپیریت اردکان. مجله بلور شناسی و کانی شناسی ایران، جلد ۱۲، صفحات ۱۵۸-۱۴۳.
- [8] شکاری فرد، ع.، رحیم پور بناب، ح.، سید امامی، ک.، ۱۳۸۴، کانه شناسی و ژئوشیمی کانی‌های ثانوی مس در رگه‌های باریت- کالکوپیریت کانسار باریت اردکان. علوم زمین، شماره ۵۷، صفحات ۶۷-۵۶.
- [9] Guichard, F., Church, T.M., Treuil, M., Jaffrezic, H., 1979, Rare earths in barites: distribution and effects on aqueous partitioning. Geochimica et Cosmochimica Acta 49, 983-997.
- [10] Ehya, F., 2012, Rare earth element and stable isotope (O, S) geochemistry of barite from the Bijgan deposit, Markazi Province, Iran. Mineral. Petrol. 104, 81-93.
- [11] Dora, M.L., Roy, S.K., Khan, M., Randive, K., Kanungo, D.R., Barik, R., Kaushik, C.S., Bari, S.H., Pattanayak, R.S., Krishna, K.V.S., Mayachar, G.K., 2022, Rift-induced structurally controlled hydrothermal barite veins in 1.6 Ga granite, Western Bastar Craton, Central India: Constraints from fluid inclusions, REE geochemistry, sulfur and strontium isotopes studies. Ore Geology Reviews, 148, 105050.
- [12] Kalantar Hormozi, H., Ehya, F., Rostami Paydar, G., Maleki Kheymehsari, S. 2023, Formation of barite in the Ab Torsh deposit, Kerman province, Iran: Insights from rare earth elements, O and S isotopes, and fluid inclusions. Geochemistry, 126024.
- [13] Yousefi, M., Jafarian, M.B. (compilers), 2005, Geological map of Iran 1:100000 series sheet No. 6854 (Ardakan). Geological Survey of Iran, Tehran, Iran.
- [۱۴] ابراهیمی نیا، ج.، ۱۳۹۸، طرح بهره برداری معدن باریت اردکان. شرکت باریت فلات ایران، ۴۰ صفحه.
- [15] Michard A (1989) Rare earth element systematics in hydrothermal fluids,

“Research article”**Geochemistry of rare earth elements (REE) in barite and fluorite minerals from the Ardakan deposit, Yazd province****Ebrahim Ansari**

Department of Geology, Behbahan Branch, Islamic Azad University, Behbahan, Iran

Farhad Ehya*

Department of Geology, Behbahan Branch, Islamic Azad University, Behbahan, Iran

Ghodratollah Rostami Paydar

Department of Geology, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran

Sara maliki kheyme sari

Department of Geology, Behbahan Branch, Islamic Azad University, Behbahan, Iran

Abstract

This study investigates the geochemistry of rare earth elements (REE) in barite and fluorite minerals to determine the origin of the Ardakan barite deposit. Barite mineralization occurred in the form of veins in dolomites and limestones of the middle triassic Shotori Formation in the northeast of Ardakan city in Yazd province. barite is accompanied by the subordinate minerals fluorite, quartz, sphalerite, malachite, chrysocolla as well as iron and manganese oxides and hydroxides. the nature of the mineralization and the relationships between ore and host rock indicate that the barite mineralization is epigenetic. Chemical analysis of the barite and fluorite samples shows very low levels of Σ REE in these minerals (ranging from 14.80 to 19.59 ppm and 0.14 to 6.52 ppm, respectively). low Σ REE and Ce/La ratios in barite samples confirm a hydrothermal (terrestrial) origin of the barite. the low Σ REE concentration and the Tb/Ca vs. Tb/La diagram confirm a hydrothermal origin of the fluorite from the Ardakan deposit. as a result, the geochemical REE data in barite and fluorite minerals indicate a hydrothermal origin of the Ardakan barite deposit.

Keywords: Barite, Fluorite, Rare earth elements, Geochemistry, Ardakan