



زمین‌شیمی اورانیم و عناصر نادر خاکی در افق فسفات سازند جیروود در منطقه فیروزکوه، حوزه البرز مرکزی

سمانه ضیاءپور، خالق خشنودی*

پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۱۱۳۶۵-۸۴۸۶، تهران - ایران

*Email: khoshnoodi78@gmail.com

مقاله‌ی پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۸/۲۸ تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۲/۱/۲۷

چکیده

دو کانسار فسفریت پاقله و گدوک در سازند جیروود (دوینین بالایی) در شمال شرق فیروزکوه در حوزه البرز مرکزی مورد مطالعه قرار گرفت. مطالعات میکروسکوپی نشان داد که فلوئورآپاتیت کانی اصلی فسفات به همراه باطله‌های اصلی کلسیت و کوارتز است. میزان P_2O_5 ، اورانیم و ΣREE در فسفریت پاقله به ترتیب در محدوده ۳۵/۵ تا ۴۱/۲، ۴/۸ تا ۶/۴ و ۶۲۳ تا ۸۰۳/۲ پی‌پی‌ام و در گدوک در محدوده ۱۲/۳ تا ۴۱/۱، ۴/۷ تا ۷/۸ و ۳۶۹/۲ تا ۷۸۴/۸ پی‌پی‌ام متغیر است. الگوی عناصر نادر خاکی بهنجارشده فسفریت‌های فیروزکوه نسبت به ترکیب شیل پساآرکن استرالیا، الگوی محدب بدون ناهنجاری مشخص سریم را نشان می‌دهد که بیانگر وجود شرایط فاقد اکسیژن در محیط دیانرژی تشکیل فسفریت است. مطالعات کانی‌شناسی، زمین‌شیمی و همبستگی مثبت REE ها با P_2O_5 و CaO نشان می‌دهد که کانی فلوئورآپاتیت میزبان اصلی REE در فسفریت‌های فیروزکوه است. عدم غنی‌شدگی اورانیم در فسفریت‌های فیروزکوه احتمالاً به دلیل عدم وجود سنگ منشأ مناسب دارای اورانیم قابل آب‌شویی در خشکی بوده است یا این‌که عدم غنی‌شدگی اورانیم می‌تواند ناشی از شرایط اکسیدان ضعیف اولیه طی فسفات‌زایی باشد که مانع از تبدیل U^{+6} محلول در آب دریا به U^{+4} شده است و اورانیم نتوانسته جانشین کلسیم در شبکه آپاتیت شود.

کلیدواژه‌ها: فسفریت فیروزکوه، فلوئورآپاتیت، اورانیم، عناصر نادر خاکی، سازند جیروود، البرز مرکزی

Geochemistry of Uranium and Rare Earth Elements in the Phosphate Horizon of Jeiroud Formation, Firoozkuh area, Central Alborz Zone

S. Ziapour, K. Khoshnoodi*

Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 11365-3486, Tehran - Iran

Research Article

Received 19.11.2022, Accepted 16.4.2023

Abstract

The Jiroud Formation (Upper Devonian) in the northeast of Firoozkuh in the Central Alborz geotectonic zone contains two phosphorite deposits, including Paghela and Gadok. Microscope studies indicate that fluorapatite is the principal phosphate mineral and calcite and quartz are the principal gang minerals. It is estimated that the P_2O_5 , Uranium, and REE contents of the Paghaleh phosphorite range between 35.5 and 41.2%, 4.8 and 6.4 and 623 to 803.2 ppm, respectively, and those of the Gadok phosphorite range between 12.3 and 41.1%, 4.7 and 7.8 and 369.2 to 784.8 ppm. There are no specific Ce anomalies found in Firoozkuh phosphorites normalized to Post-Archean Australian shales, indicating anoxic conditions in the diagenesis environment during phosphorite formation. Based on mineralogical and geochemical studies as well as the positive correlation of REEs with P_2O_5 and CaO , fluorapatite is the main host mineral for rare earth elements in Firoozkuh phosphorites. Apatite also contains traces of zircon and monazite inclusions, two minerals that host rare earth elements. Firoozkuh phosphorites lack uranium enrichment likely because either there is no suitable source rock on the continent with leachable uranium or because phosphatization was conducted under weak oxidant conditions, which prevented the conversion of U^{+6} dissolved in seawater to U^{+4} , and uranium could not replace calcium within the lattice of apatites.

Keywords: Firoozkuh phosphorite, Fluorapatite, U, REE, Jeiroud Formation, Central Alborz



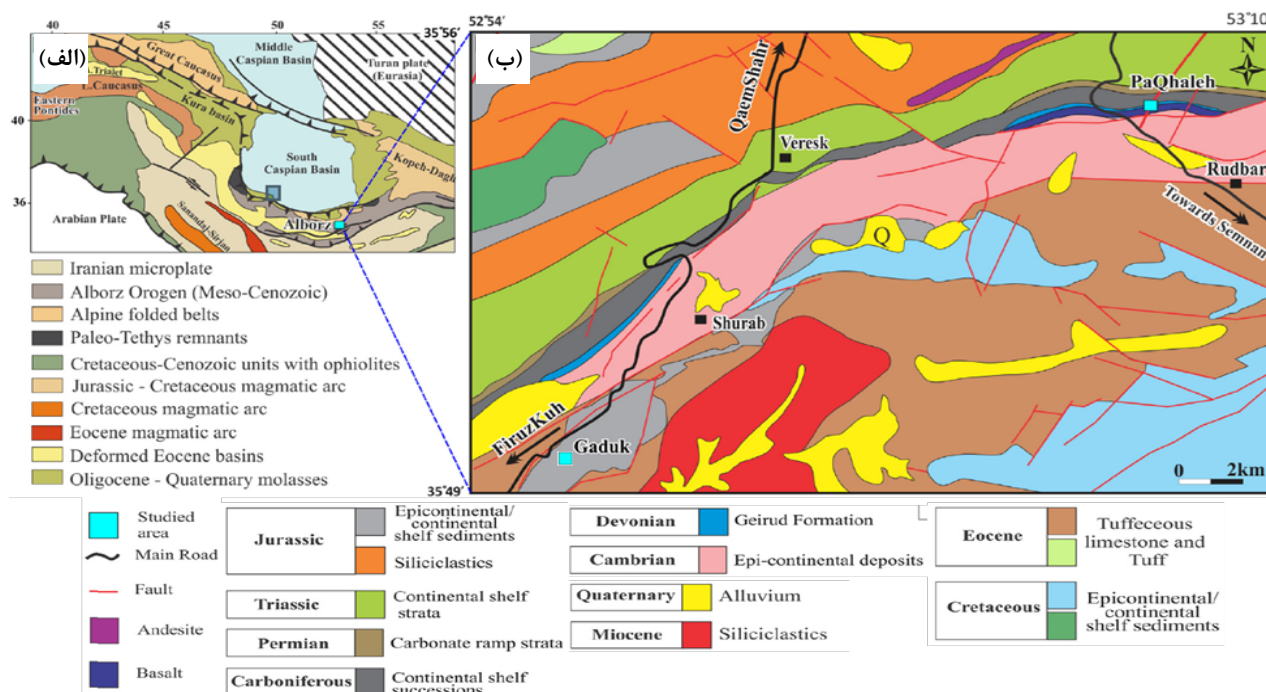
۱. مقدمه

اردوئیسین-سیلورین، دونین بالایی) و کرتاسه بالایی در مرکز، جنوب غربی و شمال ایران تشکیل شده‌اند [۸، ۱۱-۱۳]. مهم‌ترین نهشته‌های فسفات دونین جهان در ایران (سازند جیروود) و ارمنستان یافت شده‌اند [۱۱]. سازند جیروود به سن دونین بالایی در شمال و مرکز ایران گسترش دارد و میزبان اصلی فسفریت‌های رسوبی در حوزه البرز مرکزی است [۱۱-۱۲]. کانی‌سازی فسفات در سازند جیروود بر روی ماسه سنگ‌های کوارتزیته قاعده سازند جیروود در البرز مرکزی همراه است. منطقه فیروزکوه با طول جغرافیایی $52^{\circ}50'$ تا $53^{\circ}15'$ و عرض جغرافیایی $35^{\circ}50'$ تا 36° در ۱۵ کیلومتری شمال شرق فیروزکوه در بخش شرقی رشته کوه‌های البرز مرکزی در استان مازندران قرار دارد (شکل ۱) [۱۱، ۱۴].

اگرچه مطالعات کانی‌شناسی و زمین‌شیمیایی خوبی بر روی فسفریت‌های رسوبی ایران انجام شده است [۸، ۱۵-۲۱]، زمین‌شیمی فسفات‌های سازند جیروود به سن دونین بالایی در منطقه فیروزکوه کم‌تر مورد مطالعه قرار گرفته است [۲۰-۲۱]. پژوهش حاضر بر پایه مشاهدات و برداشت‌های صحرایی، مطالعات میکروسکوپی، کانی‌شناسی و زمین‌شیمی عناصر اصلی، فرعی و نادر خاکی کانسنگ فسفات به بررسی رفتار زمین‌شیمیایی و محیط تشکیل فسفات در کانسارهای پاقله و گدوک در منطقه فیروزکوه پرداخته شده است.

فسفریت‌های دریایی از منابع اصلی تولید فسفر در جهان هستند که در دوران‌های مختلف زمین‌شناسی نهشته شده‌اند و می‌توانند حاوی مقادیر قابل توجهی عناصر کمیاب نظیر اورانیم، وانادیم، کادمیم و عناصر نادر خاکی باشند [۱]. مطالعات گسترده‌ای بر روی ویژگی‌های کانی‌شناسی و زمین‌شیمیایی فسفریت‌های فانروزوئیک جهان طی دهه‌های گذشته صورت گرفته است و فسفریت‌ها را به عنوان منبع مهمی برای عناصر نادر خاکی به صورت محصول جانبی معرفی کرده‌اند [۲-۹]. فسفات به صورت فلوئورآپاتیت کربناتی ریزدانه (فرانکولیت) با فرمول شیمیایی $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ در این نهشته‌ها با متوسط ۴۲ درصد وزنی P_2O_5 یافت می‌شود [۱، ۱۰]. ساختمان شبکه‌ای آپاتیت برای جانشینی برخی عناصر کمیاب مناسب است. عناصر منگنز (Mn)، استرانسیم (Sr)، سرب (Pb)، مولیبدن (Mo)، نیکل (Ni)، وانادیم (V)، کروم (Cr)، اورانیم (U)، ایتیم (Y) و عناصر نادر خاکی می‌توانند جانشین کلسیم در شبکه فرانکولیت شوند. تمرکز بالای اورانیم و عناصر نادر خاکی سبب افزایش ارزش اقتصادی فسفریت‌ها شده و به صورت محصول جانبی در کارخانه تولید کود فسفاته استحصال می‌شوند [۴، ۶-۷].

فسفریت‌های رسوبی فانروزوئیک در ایران به ترتیب فراوانی در زمان‌های پالئوسن-الیگوسن، پالئوزوئیک (کامبرین زیرین،



شکل ۱. الف) نقشه زمین ساختی شمال ایران، ب) نقشه زمین‌شناسی منطقه فیروزکوه و موقعیت کانسارهای گدوک و پاقله [۱۶].



۲. زمین‌شناسی

منطقه فسفاتی فیروزکوه از ۱۵ کیلومتری شمال شرق فیروزکوه شروع و تا حدود ۳۰ کیلومتر به طرف شمال شرق ادامه می‌یابد که شامل سه کانسار فسفات گدوک، چالمیش و پاقلعه می‌باشد. روند ساختمانی منطقه فیروزکوه شمال شرقی - جنوب غربی بوده و شیب لایه‌ها در جهت شمال غربی می‌باشد. از نظر تکتونیکی، این منطقه بخشی از یال شمالی یک تاقدیس با گسترش شرقی - غربی متشکل از رسوبات پالئوزوئیک است که تحت تأثیر عوامل تکتونیکی به بلوک‌ها و قطعات زمین‌شناسی مختلف تقسیم شده است. گسل طولی مشا - فشم مهم‌ترین گسل مؤثر در منطقه است. رشته کوه البرز یکی از پهنه‌های زمین‌شناختی - ساختاری در شمال ایران است که به سه بخش شرقی، مرکزی و غربی تقسیم می‌شود و منطقه فیروزکوه در بخش مرکزی آن واقع شده است [۱۱، ۱۴].

از نظر چینه‌شناسی قدیمی‌ترین سنگ‌های موجود در این ناحیه مربوط به سازند کهر (پرکامبرین) است و پس از آن به ترتیب سازند باروت با گسترش نسبتاً وسیع و سازندهای زاگون و لالون دیده می‌شوند. سازند جیروود در منطقه با یک دگرشیبی فرسایشی بر روی ماسه سنگ و شیل قرمز سازند لالون و سری‌های کم ضخامت ماسه سنگ‌های اردوئین و در قسمت‌های شرقی بر روی دولومیت‌های قهوه‌ای تا خاکستری رنگ بخش زیرین سازند میلا قرار گرفته است. در کانسار پاقلعه، رسوبات سازند جیروود با شیبی به سمت شمال غرب بر روی گدازه‌های بازالتی در قاعده سازند جیروود قرار گرفته است، در حالی که اثری از گدازه‌های بازالتی در گدوک دیده نمی‌شود. آهک‌های تیره رنگ سازند مبارک با سن کربونیفر نیز نهشته‌های دونین بالایی را در منطقه می‌پوشاند. به غیر از سازندهای یادشده، نهشته‌های مربوط به سازند مبارک، درود، روته و الیکا نیز در منطقه رخنمون دارند. در این ناحیه سنگ‌های مربوط به کامبرین بالا، اردوئین، سیلورین و دونین زیرین و میانی و کربنیفر بالا به چشم نمی‌خورد [۱۱، ۱۴].

اولین آثار فسفات‌زایی در منطقه در حدود ۱۵ تا ۲۰ متر بالای ماسه سنگ قاعده سازند جیروود مشاهده می‌شود. در یک ردیف رسوبی متشکل از شیل و ماسه سنگ به ضخامت حداکثر ۵۰ متر سه گروه لایه معدنی اصلی و تعدادی میان لایه‌های کم ضخامت فسفاتی تشکیل یافته‌اند. این سه گروه لایه یا عدسی فسفاتی با فواصل بسیار متغیری نسبت به یک‌دیگر قرار دارند. افق‌های فسفاتی در منطقه فیروزکوه به ضخامت متوسط ۸۰ متر در یک امتداد شرقی - غربی گسترش دارند که براساس

طبقه‌بندی سنگ‌های فسفاتی در گروه‌های فسلیتارنایت باواسپارایت فسفاتی و فسفارودایت قرار می‌گیرند [۱۱، ۱۴]. سنگ فسفات این منطقه، به صورت لایه‌های نازک تا متوسط با ضخامتی بین ۲ تا ۳۰ سانتی‌متر و گاهی ۵۰ سانتی‌متر با گسترش جانبی نه چندان زیاد و اکثراً به صورت عدسی‌هایی با طول‌های مختلف در میان ماسه سنگ‌های آهکی سیلیسی مشاهده می‌گردد. گاهی چندین عدسی و لایه نازک فسفاتی با ضخامت و عیار متفاوت به طور متوالی بر روی هم قرار گرفته و یک لایه فسفات‌دار ظاهراً ممتد که ضخامت آن بعضاً تا ۱۵۰ سانتی‌متر می‌رسد را تشکیل می‌دهد. سنگ‌های فسفاتی سازند جیروود در این منطقه غالباً از نظر رنگ، تیره‌تر از سنگ‌های اطراف هستند و به علت میزان سختی بالا و شکنندگی ویژه خود از سنگ‌های میزبان قابل تمیز است. این لایه‌ها عموماً ماسه سنگی تا کمی آهکی با رنگ سیاه و دانه‌های ریز و درشت فسفاتی هستند که در آن‌ها تشخیص دانه‌های فسفاتی از سایر کانی‌ها به سهولت امکان‌پذیر است و دانه‌های فسفات به اشکال پلتی و ندولی با اندازه‌های مختلف و به طور واضح در آن قابل رویت می‌باشند. خاصیت شکنندگی سنگ‌های فسفاتی که بر اثر ضربه چکش به شکل‌های منشوری خاصی شکسته می‌شوند، یکی از ویژگی‌های ظاهری آن‌هاست که بیش‌تر ناشی از کلوخه‌های سیلیسی - فسفاتی آن می‌باشد و فسیل‌های دوکفه‌ای و براکیوپود و نیز دانه‌های پیریتی غالباً به سادگی قابل تشخیص است [۱۱، ۱۴].

الف: محدوده گدوک: در محدوده گدوک دو افق فسفریتی مورد مطالعه قرار گرفته است. افق بالایی به طور متوسط ۰/۹۷ متر ضخامت با عیار متوسط ۱۶/۷۴٪ P_2O_5 دارد و ذخیره احتمالی معادل ۸/۵ میلیون تن برای آن برآورد شده است. افق پایینی با ضخامت متوسط ۰/۸۵ متر و عیار متوسط ۱۲/۵۲٪ P_2O_5 ، ذخیره‌ای معادل ۹/۸ میلیون تن را در بردارد.

ب: محدوده پاقلعه: زون فسفاتی این بلوک از تعدادی عدسی و لایه ماسه سنگی فسفاتی کوچک و بزرگ با میان لایه‌های شیلی و ماسه سنگی تشکیل یافته که از به‌هم پیوند دادن این عدسی‌ها می‌توان دو لایه معدنی اصلی را در کل زون فسفاتی در نظر گرفت. در محدوده پاقلعه لایه فسفریت با ضخامت متوسط ۰/۷۵ متر و عیار متوسط ۹/۲٪ P_2O_5 ، ذخیره احتمالی به میزان ۷/۹ میلیون تن را دارا می‌باشد [۱۱، ۱۴]



۳. روش پژوهش

نمونه سنگ فسفات از کانسار گدوک و ۳ نمونه سنگ فسفات از کانسار پاقلعه انتخاب و پودر شد. مقادیر اکسیدهای اصلی به روش‌های طیف‌سنجی نشری پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES) و عناصر فرعی، جزیی و نادر خاکی به روش طیف‌سنج جرمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-MS) اندازه‌گیری شدند. نتایج تجزیه‌های انجام شده و برخی پارامترها در جداول ۱ و ۲ ارائه شده است. برای شناخت ارتباط میان غلظت‌های عناصر در نمونه‌های مورد مطالعه از ضریب همبستگی اسپیرمن استفاده شده است (جدول ۳). به منظور بررسی رفتار عناصر فرعی و نادر خاکی در کانسنگ فیروزکوه، مقادیر عناصر نسبت به مقادیر میانگین شیل‌های پساآرکئن (PAAS: Post-Archean Australian shales) [۲۲] بهنجار شده‌اند.

پس از بررسی نقشه‌ها و گزارش‌های پیشین [۸، ۱۱، ۱۲، ۱۴-۲۱]، نمونه‌برداری کانسنگ فسفات فیروزکوه از ۲ پروفیل در کانسار پاقلعه و ۳ پروفیل در کانسار گدوک به فاصله یک متری از رخنمون‌های افق فسفات انجام شد. براین اساس ۳۹ نمونه از افق‌های فسفاتی کانسار گدوک (شکل ۲-الف) و ۹ نمونه از افق‌های فسفاتی کانسار پاقلعه (شکل ۲-ب) برداشت شد. تعداد ۲۵ مقطع نازک-صیقلی به منظور مطالعات میکروسکوپی تهیه شد و تعیین کیفی کانی‌ها به وسیله تجزیه پراش پرتو ایکس (XRD) برای ۲ نمونه کانسنگ فسفات از هریک از کانسارها انجام گردید. بررسی‌های کانی‌شناسی دقیق توسط میکروسکوپ الکترونی انجام شد. اندازه‌گیری‌ها در زمان شمارش ۲۰-۱۵ ثانیه و ولتاژ شتاب‌دهنده ۱۵-۲۰ keV انجام شده است. در نهایت برای بررسی‌های زمین‌شیمیایی، حدود ۵۰۰ گرم از تعداد ۱۰



شکل ۲. الف) برونزد لایه فسفریتی در کانسار گدوک، ب) نمایی نزدیک از افق فسفات در کانسار پاقلعه، دید به سمت شمال.

جدول ۱. نتایج تجزیه شیمیایی نمونه‌های افق فسفاتی فیروزکوه

Sample No.	P ₂ O ₅	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	MnO ₂	TiO ₂	U	Th	Y	Sc
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm
Gad-۰۶۵	۳۴٫۷	۵۷٫۸	۲٫۱	۱۳٫۲	۰٫۴	۰٫۳	۲٫۰	۰٫۳	۰٫۲	۶٫۳	۱۰٫۴	۱۶۸٫۹	۱۴٫۲
Gad-۰۷۰	۲۳٫۳	۳۴٫۰	۱٫۴	۸٫۶	۰٫۳	۰٫۲	۰٫۴	۰٫۲	۰٫۱	۵٫۴	۱۱٫۲	۱۸۱٫۹	۱۶٫۶
Gad-۰۷۴	۴۱٫۱	۵۹٫۲	۲٫۰	۸٫۵	۰٫۴	۰٫۳	۰٫۴	۰٫۱	۰٫۲	۷٫۸	۱۱٫۶	۲۱۱٫۳	۱۵٫۱
Gad-۰۸۰	۱۹٫۰	۲۷٫۳	۲٫۲	۷٫۲	۰٫۵	۰٫۴	۰٫۳	۰٫۱	۰٫۱	۵٫۳	۱۲٫۷	۱۸۶٫۶	۹٫۵
Gad-۰۸۶	۱۲٫۴	۱۹٫۹	۳٫۰	۷٫۶	۰٫۶	۰٫۲	۰٫۴	۰٫۲	۰٫۲	۴٫۹	۱۲٫۹	۱۴۴٫۸	۶٫۲
Gad-۰۹۰	۱۳٫۶	۱۸٫۱	۱۲٫۸	۴٫۴	۲٫۴	۰٫۶	۰٫۶	۰٫۰	۰٫۴	۵٫۸	۱۷٫۳	۱۸۲٫۱	۱۸٫۰
Gad-۰۹۲	۱۲٫۳	۱۶٫۳	۱۵٫۷	۴٫۸	۳٫۲	۰٫۵	۰٫۹	۰٫۰	۰٫۷	۴٫۷	۲۶٫۷	۱۶۲٫۹	۱۶٫۰
Gad-۰۹۵	۱۶٫۹	۳۳٫۸	۲٫۷	۵٫۵	۰٫۵	۰٫۴	۰٫۴	۰٫۲	۰٫۱	۵٫۲	۱۷٫۷	۲۲۲٫۰	۱۱٫۴
Gad-۰۹۶	۳۰٫۵	۴۰٫۷	۱٫۹	۴٫۹	۰٫۴	۰٫۴	۰٫۳	۰٫۱	۰٫۱	۷٫۶	۱۷٫۰	۲۶۷٫۰	۱۳٫۶
Gad-۱۰۰	۳۰٫۵	۴۲٫۱	۱٫۴	۵٫۴	۰٫۳	۰٫۴	۰٫۳	۰٫۱	۰٫۱	۷٫۰	۱۹٫۰	۲۸۹٫۹	۱۱٫۹
Paq-۰۵۹	۳۷٫۶	۶۰٫۶	۰٫۹	۵٫۲	۰٫۲	۰٫۳	۰٫۴	۰٫۱	۰٫۱	۶٫۴	۱۰٫۶	۲۹۰٫۱	۱۶٫۸
Paq-۰۶۱	۴۱٫۲	۶۵٫۹	۱٫۷	۱٫۱	۰٫۴	۰٫۳	۰٫۳	۰٫۱	۰٫۲	۵٫۴	۷٫۷	۲۰۲٫۵	۹٫۲
Paq-۰۸۳	۳۵٫۵	۵۹٫۸	۲٫۴	۱٫۰	۰٫۴	۰٫۳	۰٫۴	۰٫۱	۰٫۲	۴٫۸	۷٫۷	۱۸۷٫۷	۱۲٫۲



جدول ۲. مقادیر عناصر خاکی نادر بر حسب پی‌پی‌ام در نمونه‌های افق فسفاتی فیروزکوه

Sample No.	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er
Gad-۰۶۵	۶۵/۶	۱۷۵/۸	۲۳/۴	۱۰۴/۰	۱۹/۹	۴/۹	۲۲/۴	۴/۳	۲۴/۹	۶/۰	۱۵/۸
Gad-۰۷۰	۵۸/۵	۱۴۹/۹	۲۲/۷	۹۹/۹	۲۱/۷	۴/۲	۱۹/۷	۴/۸	۲۷/۰	۶/۹	۱۶/۹
Gad-۰۷۴	۸۵/۲	۲۱۴/۲	۲۹/۲	۱۲۶/۴	۲۶/۸	۵/۲	۲۷/۸	۵/۸	۳۲/۷	۷/۹	۱۹/۸
Gad-۰۸۰	۵۴/۴	۱۲۹/۸	۱۶/۹	۸۳/۸	۲۰/۸	۴/۶	۲۰/۸	۴/۴	۲۶/۸	۶/۷	۱۷/۳
Gad-۰۸۶	۳۶/۸	۱۳۰/۳	۱۶/۸	۸۶/۱	۱۸/۴	۴/۸	۱۸/۷	۳/۸	۲۱/۹	۵/۲	۱۲/۱
Gad-۰۹۰	73.9	۱۹۸/۳	۲۸/۴	۱۲۲/۲	۳۰/۷	۵/۷	۲۸/۱	۵/۷	۲۹/۷	۷/۲	۱۷/۱
Gad-۰۹۲	۱۰۱/۷	۲۵۶/۵	۳۱/۱	۱۲۸/۷	۲۶/۶	۵/۱	۲۶/۰	۴/۹	۲۷/۲	۶/۵	۱۵/۴
Gad-۰۹۵	۷۵/۵	۲۱۱/۲	۲۸/۳	۱۲۲/۵	۲۹/۲	۵/۲	۲۷/۵	۵/۹	۳۲/۷	۸/۲	۲۰/۰
Gad-۰۹۶	۱۰۶/۶	۲۹۶/۲	۳۶/۷	۱۵۷/۸	۳۴/۰	۶/۶	۳۴/۰	۶/۶	۳۷/۸	۹/۷	۲۳/۸
Gad-۱۰۰	۱۱۴/۲	۲۸۸/۴	۳۶/۵	۱۵۷/۴	۳۱/۹	۶/۳	۳۲/۳	۷/۰	۴۰/۸	۱۰/۱	۲۶/۰
Paq-۰۵۹	۱۱۴/۱	۲۹۶/۰	۳۸/۴	۱۶۵/۶	۲۹/۴	۹/۵	۳۶/۳	۶/۸	۴۰/۶	۹/۸	۲۵/۳
Paq-۰۶۱	۱۱۴/۹	۲۵۰/۸	۲۸/۷	۱۱۹/۹	۲۰/۵	۶/۳	۲۴/۴	۴/۵	۲۶/۵	۶/۵	۱۷/۹
Paq-۰۸۳	۱۰۱/۶	۲۴۵/۹	۲۷/۴	۱۱۷/۳	۲۲/۱	۵/۴	۲۶/۴	۴/۶	۲۶/۷	۶/۷	۱۶/۹
Sample No.	Tm	Yb	Lu	Σ REE	LREE	MREE	HREE	Ce/Ce*	Pr/Pr*	Y/Y*	
Gad-۰۶۵	۲/۹	۱۵/۸	۱/۵	۴۸۷/۱	۳۶۸/۸	۷۶/۳	۴۲/۰	۱/۰۱	۰/۹۷	۱/۰۸	
Gad-۰۷۰	۳/۰	۱۸/۰	۲/۱	۴۵۵/۲	۳۳۱/۰	۷۷/۳	۴۶/۹	۰/۹۱	۱/۰۳	۱/۰۴	
Gad-۰۷۴	۳/۱	۱۹/۵	۲/۲	۶۰۵/۷	۴۵۵/۰	۹۸/۲	۵۲/۵	۰/۹۶	۱/۰۰	۱/۰۲	
Gad-۰۸۰	۳/۳	۱۷/۲	۱/۷	۴۰۸/۲	۲۸۴/۸	۷۷/۳	۴۶/۱	۰/۹۷	۰/۹۰	۱/۰۸	
Gad-۰۸۶	۲/۱	۱۱/۱	۱/۰	۳۶۹/۲	۲۷۰/۰	۶۷/۶	۳۱/۵	۱/۱۴	۰/۸۸	۱/۰۵	
Gad-۰۹۰	۲/۷	۱۵/۳	۱/۵	۵۶۶/۵	۴۲۲/۸	۹۹/۹	۴۳/۹	۰/۹۶	۱/۰۲	۰/۹۶	
Gad-۰۹۲	۲/۶	۱۵/۱	۱/۵	۶۴۸/۸	۵۱۸/۰	۸۹/۸	۴۱/۰	۱/۰۳	۰/۹۷	۰/۹۵	
Gad-۰۹۵	۳/۴	۱۹/۰	۲/۱	۵۹۰/۷	۴۳۷/۵	۱۰۰/۶	۵۲/۶	۱/۰۲	۰/۹۹	۱/۰۵	
Gad-۰۹۶	۴/۱	۲۲/۹	۲/۶	۷۷۹/۴	۵۹۷/۴	۱۱۸/۹	۶۳/۱	۱/۰۶	۰/۹۶	۱/۰۸	
Gad-۱۰۰	۴/۳	۲۷/۰	۲/۸	۷۸۴/۸	۵۹۶/۵	۱۱۸/۲	۷۰/۱	۱/۰۱	۰/۹۷	۱/۱۱	
Paq-۰۵۹	۴/۷	۲۴/۴	۲/۴	۸۰۳/۲	۳۶۸/۸	۷۶/۳	۴۲/۰	۱/۰۱	۰/۹۸	۱/۱۳	
Paq-۰۶۱	۳/۴	۱۷/۷	۱/۷	۶۴۳/۶	۳۳۱/۰	۷۷/۳	۴۶/۹	۱/۰۰	۰/۹۴	۱/۱۹	
Paq-۰۸۳	۳/۲	۱۷/۱	۱/۶	۶۲۳/۰	۴۵۵/۰	۹۸/۲	۵۲/۵	۱/۰۶	۰/۹۲	۱/۰۹	

جدول ۳. ضرایب همبستگی پیرسون برای برخی عناصر در نمونه‌های فسفریت فیروزکوه

	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	MnO ₂	REE	Y
P ₂ O ₅	۱/۰									
Al ₂ O ₃	-۰/۷	۱/۰								
CaO	۰/۹۷	-۰/۷۱	۱/۰							
Fe ₂ O ₃	۰/۳۳	-۰/۱۹	۰/۴۱	۱/۰						
K ₂ O	-۰/۷۲	۰/۹۵	-۰/۷۶	-۰/۱۸	۱/۰					
K ₂ O	-۰/۴۱	۰/۴۲	-۰/۴۷	-۰/۴۴	۰/۴۸	۱/۰				
MgO	-۰/۳۲	۰/۵۱	-۰/۳۱	۰/۱۸	۰/۳۶	۰/۰۳	۱/۰			
MnO ₂	۰/۰۸	-۰/۲۲	۰/۱۷	۰/۷۱	-۰/۲۹	-۰/۶۷	۰/۶۰	۱/۰		
REE	۰/۴۱	-۰/۴۲	۰/۴۵	-۰/۵۴	-۰/۴۳	۰/۳۱	-۰/۲۴	-۰/۴۹	۱/۰	
Y	۰/۵۵	-۰/۶۳	۰/۵۷	-۰/۲۴	-۰/۶۱	۰/۱۷	-۰/۵۷	-۰/۱۶	۰/۷۱	۱/۰

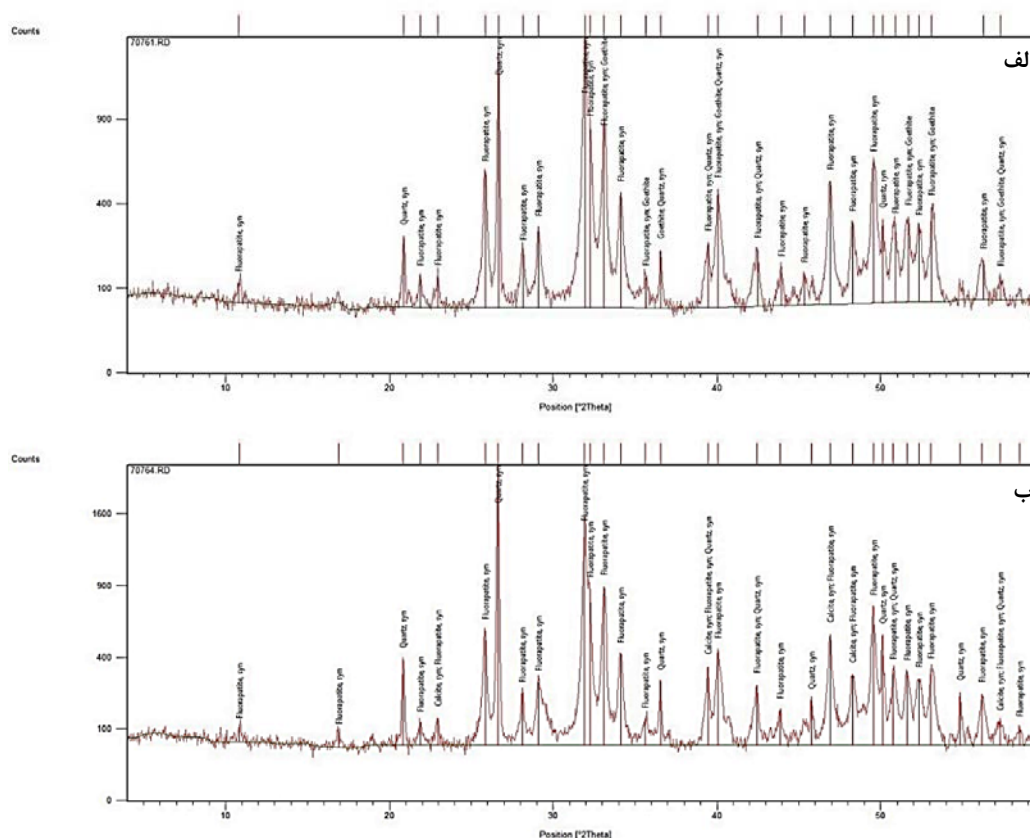


۴. نتایج

۱.۴. کانی‌شناسی

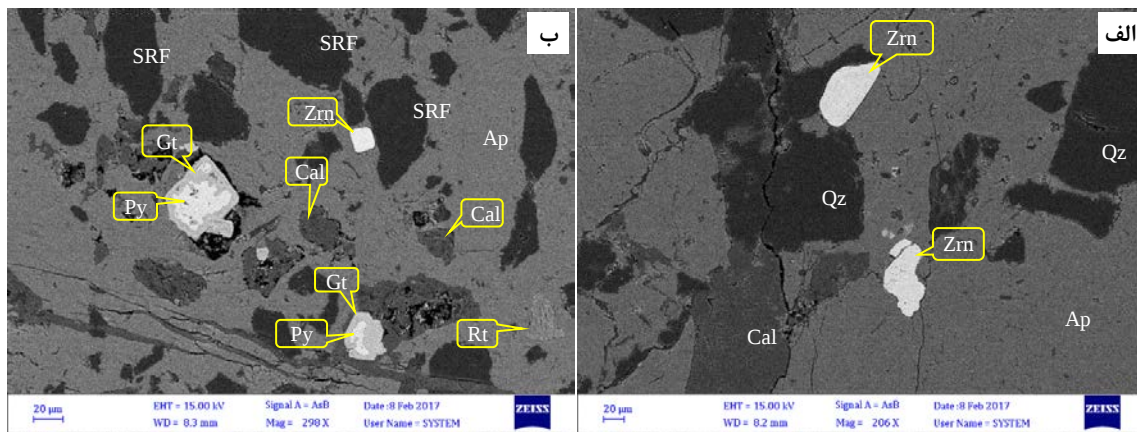
نتایج تجزیه پراش پرتو ایکس (شکل ۳) و مطالعات میکروسکوپ نوری نمونه‌های مورد مطالعه نشان می‌دهد که فسفات عمدتاً از نوع دانه‌های با جورشدگی خوب تا ضعیف بوده و غالباً به صورت فلوئورآپاتیت به فرمول $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ حضور دارد. آپاتیت به شکل کلوغان به رنگ قهوه‌ای تیره تا سیاه و نهان بلور در نمونه‌های مورد مطالعه مشاهده شد. اثراتی از شکستگی در برخی دانه‌های فسفات کانسار گدوک مشاهده می‌شود که توسط کلسیت و گوتیت پر شده‌اند. کانی اصلی فسفات در سنگ‌های رسوبی باید از نوع کربنات فلوئورآپاتیت (فرانکولیت) باشد [۲۳]، ولیکن به دلیل خروج CO_2 از ساختار این کانی طی فرایند دیانژن و هوازدگی [۲۴]، فلوئورآپاتیت کانی اصلی فسفات در فسفریت فیروزکوه است. کلسیت و کوارتز از دیگر کانی‌های اصلی سازنده فسفات‌های فیروزکوه هستند. کوارتز به صورت دانه‌های زاویه‌دار تا نیمه گردشده با ابعاد متغیر مشاهده می‌شود. همچنین مقادیر فرعی از پیریت، زیرکن، ایلیت و دولومیت همراه با مقادیر جزئی روتیل، سیدریت، کائولینیت و مونتموریونیت در کانسنگ فسفات پاقله شناسایی شد (شکل ۴-الف). دیگر کانی‌های شناسایی شده در نمونه‌های فسفات گدوک شامل پیریت، زیرکن، ایلیت و مونتموریونیت در

مقادیر فرعی و فلدسپار، روتیل، باریت، سیدریت، مونازیت و ایلمینیت در مقادیر جزئی هستند (شکل ۵-الف). تشکیل‌دهنده‌های اصلی سیمان این سنگ فسفات گدوک، آپاتیت و کوارتز هستند (شکل ۵-الف). شکستگی‌های دانه‌های فسفاتی توسط کلسیت و پیریت طی فرایند دیانژن پر شده است. پیریت به صورت دانه‌های بی‌شکل تا شکل‌دار منفرد یا تجمعات پراکنده در زمینه سنگ و در دانه‌های فسفات یافت می‌شود و عمدتاً بر اثر هوازدگی از حاشیه به گوتیت تبدیل شده است (شکل ۴-ب و ۵-ب). مقدار اکسیدهای آهن در نمونه‌های فسفات فیروزکوه به مراتب کم‌تر از کانسنگ فسفات منطقه جیرود [۱۷] است. حضور پیریت در افق فسفات فیروزکوه بیانگر شرایط احیایی محیط در زمان تشکیل فسفریت‌ها است [۲۵]. زیرکن به دو شکل دانه‌های آواری و همچنین ادخال در دانه‌های آپاتیت در نمونه‌های مورد مطالعه یافت می‌شود (شکل ۴-الف). در یکی از مقاطع مورد مطالعه از کانسار گدوک، مس و طلای طبیعی آواری مشاهده شد (شکل ۵-ج و د). در یکی از مقاطع مورد مطالعه از کانسار گدوک، کانی حاوی عناصر نادر خاکی، تیتانیم و آهن به صورت ادخال در دانه‌های کوارتز شناسایی شده است (شکل ۵-و).

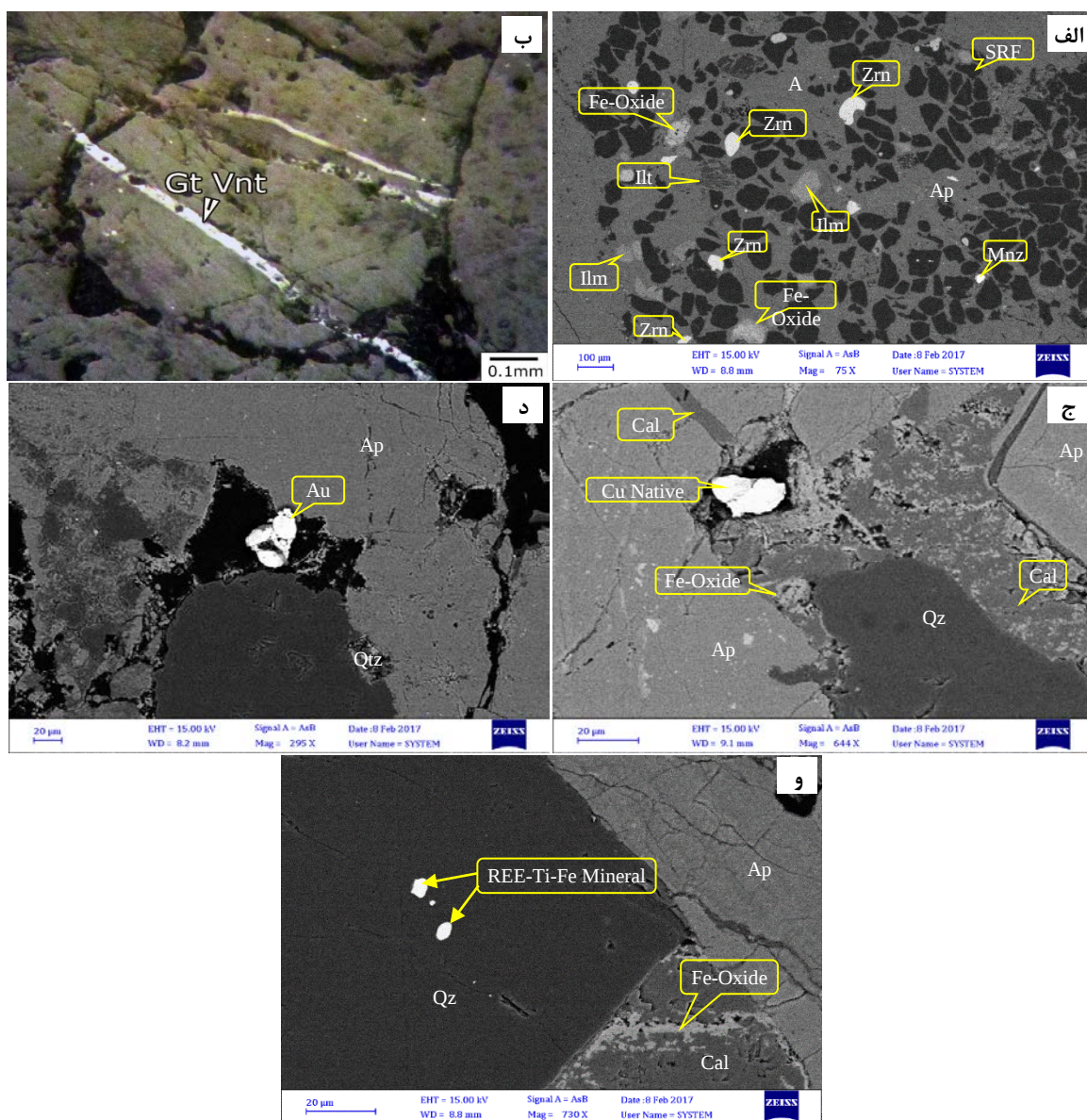


شکل ۳. گراف پراش پرتو ایکس کانسنگ فسفات در کانسارهای الف) گدوک و ب) پاقله.





شکل ۴ تصاویر الکترون‌های پس تابش (BSE) از (الف) دانه‌های آواری زیرکن در سیمان آپاتیتی، (ب) دگرسانی پیریت به گوتیت از حاشیه در کانسنگ فسفات کانسار پاقلعه (Ap): آپاتیت؛ Cal: کلسیت؛ Gt: گوتیت؛ Py: پیریت؛ Qz: کوارتز؛ SRF: قطعات سنگی؛ Rt: روتیل؛ Zrn: زیرکن).



شکل ۵. (الف) تصویر الکترون‌های پس تابش (BSE) از موناژیت و زیرکن آواری در سیمان آپاتیتی، (ب) گوتیت پرکننده شکستگی دانه‌های آپاتیت (PPL)، (ج و د) تصاویر BSE از دانه‌های آواری مس طبیعی و طلا، و (ه) تصویر BSE از ادخال کانی REE-Ti-Fe در کوارتز در کانسنگ فسفات گدوک (Ap): آپاتیت؛ Au: طلا؛ Cal: کلسیت؛ Cu: مس؛ Gt: گوتیت؛ Ilm: ایلمنیت؛ Mnz: موناژیت؛ Qz: کوارتز؛ SRF: قطعات سنگی؛ Zrn: زیرکن).



۲.۴ بررسی فاکتورهای کنترل‌کننده غنی‌شدگی اورانیم در فسفات سازند جبرود

عوامل متعددی در تمرکز اورانیم در فسفریت‌های دریایی نقش اساسی دارند که مهم‌ترین آن‌ها عبارتند از: محیط تشکیل، کانی‌شناسی، محتوای مواد آلی و فسفر، شرایط اکسیداسیون و احیا، pH، شرایط آب و هوایی دیرینه و فرایندهای هوازدگی [۱۷-۱۸]. در فسفریت‌های دریایی لایه‌ای و ندولی با منشأ فلات قاره‌ای، احتمال تمرکز اورانیم نسبت به سایر محیط‌ها بسیار بیش‌تر است. در این بین، محتوای اورانیم در فسفریت‌های لایه‌ای به مراتب بیش‌تر از فسفریت‌های ندولی است [۲۶]. در فسفریت‌های رسوبی دارای غنی‌شدگی اورانیم، همبستگی مثبت مشخصی بین محتوای اورانیم با فسفر و مواد آلی وجود دارد و وجود مواد آلی و فسفات کلسیم (آپاتیت یا فرانکولیت) از عوامل مهم در تمرکز اورانیم در فسفریت‌ها است [۲۷-۲۹]. اورانیم در محیط‌های احیایی می‌تواند به صورت U^{+4} جایگزین Ca^{+2} در ساختار آپاتیت شود [۳، ۶، ۲۷]. محتوای اورانیم محلول در رودخانه‌های نواحی دارای آب و هوای گرم و خشک به دلیل تبخیر شدید و آب‌شویی بالای اورانیم از سنگ‌ها، بالا بوده و در نتیجه انتقال این آب‌ها به دریاها، فسفریت‌های غنی از اورانیم نهشته می‌شوند. در مقابل، در آب و هوای مرطوب با نرخ تبخیر پایین، آب با pH خنثی قادر به شستشوی اورانیم نبوده و امکان انتقال و نهشت اورانیم فراهم نیست [۳۰-۳۱]. اورانیم بر اثر فرایندهای هوازدگی در سطح زمین از ساختار آپاتیت شسته می‌شود و در سطوح عمیق مجدداً وارد شبکه آپاتیت می‌شود و افق‌های غنی از اورانیم در عمق و فقیر از اورانیم در سطح پدید می‌آید [۲، ۲۶].

عیار P_2O_5 در فسفریت‌های سازند جبرود بالا و به طور میانگین ۲۰٪ است [۱۱]. حداقل عیار P_2O_5 در فسفریت‌های فیروزکوه ۱۲٪ است (جدول ۳). کانی اصلی فسفات در فسفریت‌های جبرود، فلوئور آپاتیت است. وجود پیریت در آپاتیت‌ها و زمینه و هم‌چنین حضور شیل سیاه در توالی چینه‌شناسی حاکی از محیط فاقد اکسیژن در زمان تشکیل فسفریت جبرود است [۳، ۶، ۲۷، ۳۰]. جریان‌های بالارونده در دوره دونین، آب‌های سرد غنی از فسفر نواحی عمیق را به محیط‌های کم‌عمق و نزدیک ساحل منتقل نموده و فسفریت‌های سازند جبرود در افق‌ها رسوبی با رخساره قاره‌ای و آب‌های کم‌عمق گرم و نزدیک ساحل در حاشیه غیرفعال اقیانوس پالئوتتیس در آب و هوای گرم و خشک [۳۲] و pH خنثی تا قلیایی (۷/۵-۷/۸) [۳۳] همراه با مواد آلی نهشته

شده‌اند [۳۴]. در اثر هوازدگی، پیریت به گوتیت تبدیل شده است و فسفات‌های سیاه به رنگ قهوه‌ای مایل به قرمز درآمده‌اند. با توجه به شرایط فوق، فسفریت‌های سازند جبرود احتمالاً می‌توانند شرایط لازم برای تمرکز اورانیم را داشته باشند که در ادامه زمین‌شیمی اورانیم بررسی شده است.

۳.۴ زمین‌شیمی عناصر اصلی

براساس نتایج تجزیه شیمیایی نمونه‌های فسفات فیروزکوه (جدول ۱)، میزان P_2O_5 در کانسنگ فسفات پاقله و گدوک به ترتیب از ۳۵/۵ تا ۴۱/۲٪ با میانگین ۳۸/۱٪ و ۱۲/۳٪ تا ۴۱/۱٪ با میانگین ۲۳/۴٪ تغییر می‌کند. مقدار Al_2O_3 در کانسنگ فسفات پاقله از حداقل ۰/۹٪ تا حداکثر ۲/۴٪، میزان Fe_2O_3 از حداقل ۱٪ تا حداکثر ۵/۲٪، CaO از حداقل ۵۹/۸٪ تا حداکثر ۶۵/۹٪ و MgO از ۰/۳٪ تا ۰/۴٪ متغیر است. محتوای Al_2O_3 در کانسنگ فسفات گدوک در بازه ۱/۴ تا ۱۵/۷، میزان Fe_2O_3 از ۴/۴ تا ۱۳/۲، CaO از ۱۶/۳ تا ۵۹/۲ و MgO از ۰/۳ تا ۰/۲٪ تغییر می‌کند. حداکثر میزان TiO_2 و K_2O در نمونه‌های فسفات فیروزکوه به ترتیب ۰/۷ و ۳/۲٪ می‌باشد. میانگین میزان MnO_2 و Na_2O در نمونه‌های فسفات پاقله ۰/۱ و ۰/۳٪ است. حداکثر میزان MnO_2 در نمونه‌های فسفات گدوک ۰/۳٪ است و میزان Na_2O بین ۰/۲ تا ۰/۶٪ است. CaO و P_2O_5 همبستگی مثبت و خوبی نشان می‌دهند (جدول ۳). بیش‌ترین همبستگی مثبت Al_2O_3 با K_2O برقرار است (جدول ۳). هم‌چنین همبستگی CaO با Al_2O_3 ، K_2O و Na_2O منفی است. آهن، منیزیم و منگنز با یک‌دیگر همبستگی مثبت نشان می‌دهند (جدول ۳).

۴.۴ زمین‌شیمی عناصر جزئی

محتوای اورانیم در کانسنگ فسفریتی گدوک و پاقله به ترتیب از ۴/۷ تا ۷/۸ و ۴/۸ تا ۶/۴ پی‌پی‌ام متغیر است. مقادیر توریم، ایتیریم و اسکاندیم در نمونه‌های کانسنگ گدوک به ترتیب در محدوده‌های ۲۶/۷-۱۰/۴، ۲۸۹/۹-۱۴۴/۸ و ۱۸-۶/۲ پی‌پی‌ام تغییر می‌کنند. حداکثر مقادیر توریم، ایتیریم و اسکاندیم در نمونه‌های کانسنگ پاقله به ترتیب ۱۰/۶، ۲۹۰/۱ و ۱۶/۸ پی‌پی‌ام است. نمونه‌های مورد مطالعه، غنی‌شدگی برخی عناصر مانند ایتیریم، استرانسیم و سرب و تهی‌شدگی سزیم، باریم، کبالت، روبیدیم و نیوبیم نسبت به ترکیب PAAS [۲۲] نشان می‌دهند (شکل ۶-الف). فاکتور غنی‌شدگی اورانیم در فسفریت‌های گدوک و پاقله به ترتیب بین ۱/۵-۲/۵ و ۱/۵-۲/۱ است که بیانگر عدم تمرکز مقادیر اقتصادی اورانیم است.



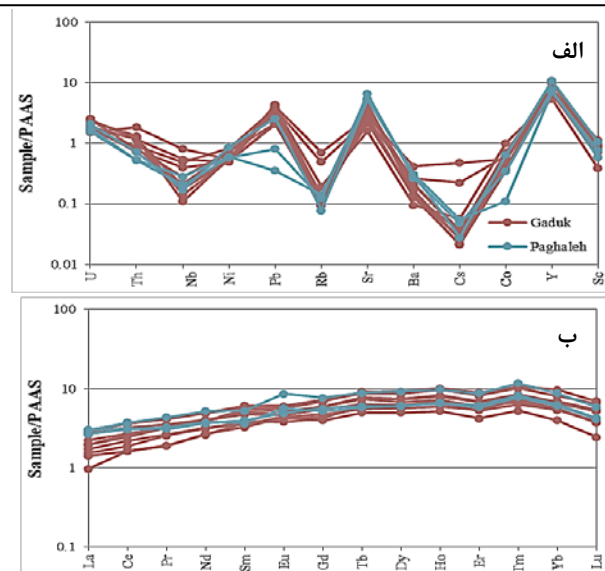
به LREEها در محیط تشکیل فسفریت‌های فیروزکوه است. مقادیر Ce/Ce^* ، Pr/Pr^* و Y/Y^* به ترتیب از روابط $Ce_n / (0.5La_n + 0.5Nd_n)$ ، $2Pr_n / (Ce_n + Nd_n)$ و $2Y_n / (Dy_n + Ho_n)$ [۳۵] محاسبه شده‌اند (جدول ۲).

مقادیر Ce/Ce^* در بازه ۰/۹۱ تا ۱/۱۴ و Eu/Eu^* در بازه ۰/۸۵ تا ۱/۳۵ تغییر می‌کند. الگوی توزیع عناصر نادر خاکی بهنجار شده نسبت به PAAS (شکل ۶-ب)، غنی‌شدگی MREE و HREEها نسبت به LREEها و عدم وجود ناهنجاری سریم را نشان می‌دهد. وجود ناهنجاری واقعی منجر به Pr/Pr^* بزرگ‌تر از یک می‌شود، که در این‌جا مقدار آن کمتر و مساوی یک است و در نتیجه تأییدی بر عدم وجود ناهنجاری سریم است (شکل ۷-الف) [۳۶]. مقدار La/Sm در نمونه‌های فسفریت کانسارهای گدوک (۲-۳/۸) و پاقلعه (۳/۹-۵/۶) خارج از مقادیر آن برای آب‌های اقیانوسی (۰/۶-۱/۶) است. مقادیر نسبت La/Yb در فسفریت کانسار گدوک (۳/۲-۶/۸) و پاقلعه (۴/۷-۶/۵) بسیار بالاتر از مقدار این نسبت در آب‌های اقیانوسی (۰/۲-۰/۵) است. نسبت $(Dy/Sm)_n$ در نمونه‌های مورد مطالعه از ۱/۲۳ تا ۱/۷۶ تغییر می‌کند.

فسفریت‌های فیروزکوه در نمودار $(La/Yb)_n$ در مقابل $(La/Sm)_n$ [۳۷] نسبت به محدوده آب دریا جابه‌جایی نشان می‌دهند (شکل ۷-ب). فسفریت‌های فیروزکوه در نمودار دو متغیره $(La/Nd)_n$ در مقابل Y/Y^* [۳۸]، مقادیر کم‌تری را نشان می‌دهد که بیانگر نقش فرایند دیانژر در تمرکز REEها طی فوسفات‌زایی است (شکل ۷-ج). مقادیر $(La/Sm)_n$ نمونه‌های مورد مطالعه کمتر از ۰/۸۳ است. براساس wright و همکاران [۳۹]، مقدار ۰/۱- برای ناهنجاری سریم به‌دست آمده از رابطه $\log(3Ce_n / (2La_n + Nd_n))$ [۴۰]، تعیین‌کننده شرایط اکسیدان و احیایی در زمان نهشت است. میزان ناهنجاری سریم از این رابطه برای فسفریت‌های فیروزکوه بیش‌تر از ۰/۱- است (شکل ۷-د).

۵. بحث

مهم‌ترین عناصر جزئی موجود در فسفریت‌ها شامل Y، Sr، Ba، V، Cr، Ni، Zn، Mo، U، Pb و REE هستند. فسفریت‌ها به دلیل جانشینی شیمیایی REE^{3+} و Y^{3+} به جای Ca^{2+} طبق قوانین دیادوکی (تشابه شعاع یونی و بار الکتریکی) در شبکه کریستالی آپاتیت از مهم‌ترین منابع عناصر نادر خاکی هستند [۴۱-۴۵]. با توجه به وجود شرایط مطلوب برای تمرکز اورانیم در حین نهشت سازند جیرو، احتمال غنی‌شدگی اورانیم

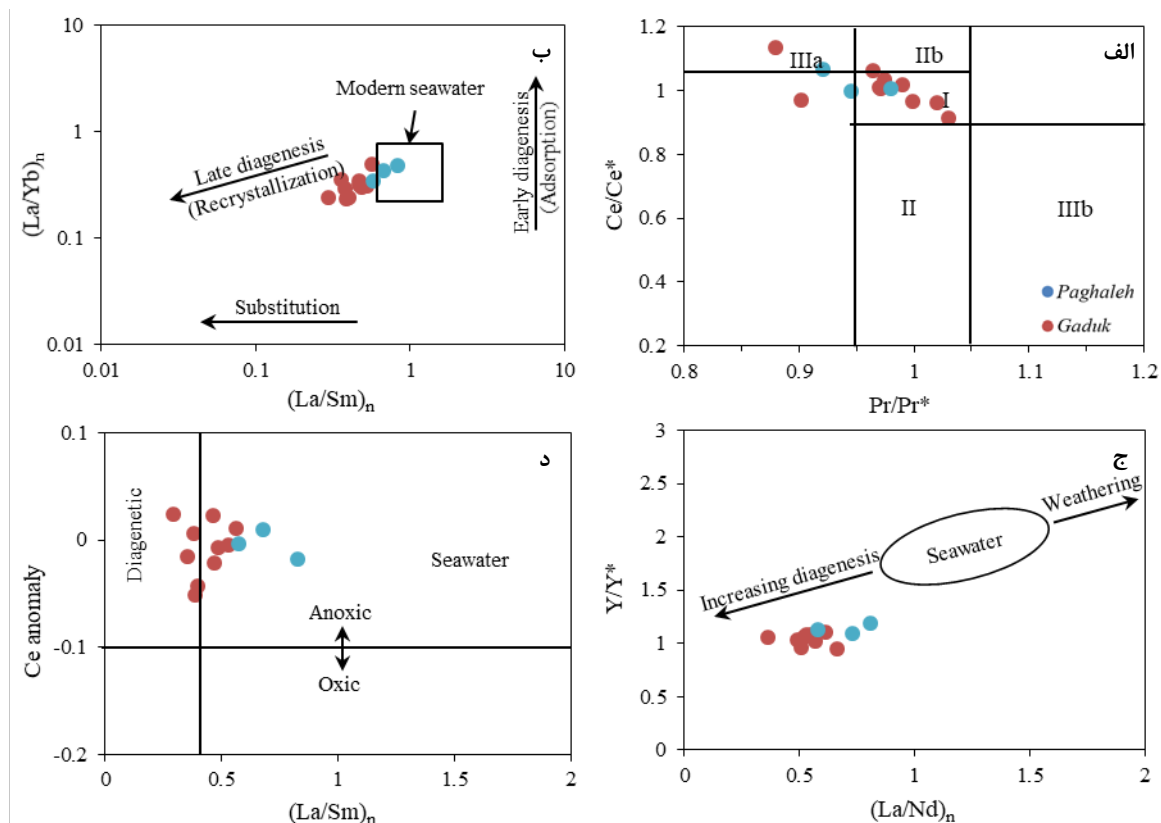


شکل ۶. الف) الگوی عناصر جزئی، ب) الگوی عناصر نادر خاکی بهنجار شده نمونه‌های فسفریت فیروزکوه نسبت به شیل پسا آرکئن.

مقدار $\sum REE$ در فسفریت‌های گدوک و پاقلعه از ۳۶۹/۲ تا ۷۸۴/۸ و ۶۲۳ تا ۸۰۳/۲ پی‌پی‌ام با میانگین ۵۹۶/۶ و ۶۸۹/۹ پی‌پی‌ام متغیر است که از مقدار میانگین عناصر نادر خاکی در فسفات‌های رسوبی (۴۶۲ پی‌پی‌ام) و آب‌های اقیانوسی (< 100) [۳] بیش‌تر است (جدول ۲). بیش‌ترین مقدار عناصر نادر خاکی مربوط به عناصر نادر خاکی سبک و به ویژه Ce با مقدار میانگین ۲۰۵/۱ و ۲۶۴/۲ پی‌پی‌ام در کانسارهای گدوک و پاقلعه است. مقادیر عناصر نادر خاکی سبک (LREE: La-Nd)، متوسط (MREE: Sm-Dy) و سنگین (HREE: Ho-Lu) در کانسنگ فسفریت پاقلعه بین ۲۷۰ تا ۵۹۷/۴، ۶۷/۶ تا ۱۱۸/۹ و ۳۱/۵ تا ۷۰/۱ پی‌پی‌ام با میانگین ۴۲۸/۲، ۹۲/۴ و ۴۹ پی‌پی‌ام است. مقادیر LREE، MREE و HREE در فسفریت‌های گدوک از ۴۹۲/۲ تا ۶۱۴، ۸۲/۱ تا ۱۲۲/۶ و ۴۵/۵ تا ۶۶/۶ پی‌پی‌ام با میانگین ۵۴۰/۲، ۹۶/۷ و ۵۳/۱ پی‌پی‌ام تغییر می‌کند. مقادیر LREEها نسبت به MREE و HREEها در نمونه‌های مورد مطالعه بیش‌تر است. مقادیر LREE/HREE در نمونه‌های فسفات فیروزکوه بالا و بین ۶/۲ تا ۱۲/۶ است.

مطابق با جدول ۳، REE و Y همبستگی مثبت با P_2O_5 و CaO نشان می‌دهد. نسبت Y/Ho در نمونه‌های فسفات کانسار گدوک و پاقلعه از ۲۵/۱ تا ۲۸/۸ (میانگین ۲۷/۱) و ۲۸ تا ۳۰/۹ (میانگین ۲۹/۶) تغییر می‌کند. عناصر نادر خاکی بهنجار شده نسبت به PAAS برای فسفریت‌های فیروزکوه، تفریق ضعیفی نشان می‌دهند و نسبت $(La/Yb)_n$ از ۰/۲۳ تا ۰/۵۰ تغییر می‌کند که بیانگر تفریق و غنی‌شدگی تقریبی HREEها نسبت





شکل ۷. موقعیت نمونه‌های مورد مطالعه در الف) نمودار Ce/Ce^* در مقابل Pr/Pr^* از [۳۶] در محدوده فاقد ناهنجاری Ce . ب) نمودار $(La/Yb)_n$ در مقابل $(La/Sm)_n$ از [۴۰]. ج) نمودار Y/Y^* در مقابل $(La/Nd)_n$ از [۳۷]. د) نمودار ناهنجاری Ce در مقابل $(La/Sm)_n$ از [۴۰].

می‌افتد [۳۷، ۵]. همچنین انحلال ترجیحی آپاتیت در شرایط اسیدی منجر به غنی‌شدگی MREE در ستون آب شده و آپاتیت‌های غنی از MREE نهشته می‌شوند. بنابراین انحلال، رسوب و انتقال مجدد متوالی سبب غنی‌شدگی MREE‌ها در آپاتیت‌های دوباره نهشته شده می‌شود [۴۶]. الگوی توزیع REE‌ها در فسفریت‌های فیروزکوه، یک الگوی محذب همراه با Ce/Ce^* بزرگ‌تر از ۰/۵ است و غنی‌شدگی نسبی MREE‌ها را در مقایسه با HREE و LREE نشان می‌دهند (شکل ۶-ب) که حاکی از محیط‌های دیانژنتیکی، جذب REE‌ها توسط آب‌های منفذی و غنی‌شدگی MREE‌ها در آپاتیت در مراحل اولیه دیانژنز است عناصر نادر خاکی در فسفریت‌ها می‌توانند وارد شبکه بلوری آپاتیت و یا بر روی سطح اکسیدهای آهن و منگنز جذب شوند [۳، ۴۷]. بنابراین، محتوای REE‌ها در طی فرایندهای دیانژنز می‌تواند واجذب شده و MREE‌ها به طور ترجیحی در فسفریت‌ها متمرکز شوند (الگوی محذب) و در نتیجه ناهنجاری سریم کاهش یابد [۳۸، ۴۸]. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت $MREE^{3+}$ از طریق جانشینی با Ca^{2+} در ساختار آپاتیت در مراحل اولیه دیانژنز در فسفریت‌های فیروزکوه غنی شده است [۳۶]. مقادیر بالاتر La/Yb و La/Sm نسبت به

در فسفریت‌های سازند جیروود دارد، اما نتایج تجزیه شیمیایی غنی‌شدگی اورانیم را در این فسفریت‌ها نشان نمی‌دهد. همبستگی مثبت بین CaO ، P_2O_5 ، Y و REE‌ها (جدول ۳) حاکی از آن است که فلوئورآپاتیت میزبان این عناصر در فسفریت‌های فیروزکوه است. هوازگی و دیانژنز سبب تغییر قابل توجه در توزیع REE‌ها در فسفریت‌ها می‌شود، بنابراین زمین‌شیمی REE‌ها می‌تواند محیط نهشت را مشخص کند [۳۷-۳۸، ۴۱، ۴۲]. عناصر نادر خاکی در فسفریت‌های دریایی براساس زمان نهشت ممکن است الگوی رفتاری متفاوتی نشان دهند [۳۸]. الگوی توزیع عناصر نادر خاکی در فسفریت‌های جوان‌تر مشابه با آب دریا بوده و ناهنجاری منفی سریم ($Ce/Ce^* < 0.4$) و غنی‌شدگی عناصر نادر خاکی سنگین را نشان می‌دهند. این فسفریت‌ها معمولاً در محیط‌های کم‌عمق دریایی نهشته شده‌اند. الگوی توزیع عناصر نادر خاکی در فسفریت‌های قدیمی به دلیل فرایندهای دیانژنز و توزیع مجدد عناصر پس از نهشت متفاوت بوده و مقادیر Ce/Ce^* در آن‌ها بزرگ‌تر از ۰/۵ است. غنی‌شدگی MREE‌ها نسبت به LREE‌ها و HREE‌ها به دلیل تبلور مجدد آپاتیت یا جذب در تعادل با آب دریا یا سیالات دیانژنتیکی در فسفریت‌های قدیمی اتفاق



۶. نتیجه‌گیری

کانی اصلی فسفات در فسفریت‌های دونین بالایی (کانسارهای گدوک و پاقلعه) سازند جیرو در حوزه البرز مرکزی، فلئورآپاتیت است. کلسیت و کوارتز دیگر کانی‌های اصلی سازنده کانسنگ فسفریت فیروزکوه هستند (شکل ۳). کانی‌های فرعی در فسفریت پاقلعه شامل پیریت، زیرکن، ایلیت و دولومیت همراه با مقادیر جزئی روتیل، سیدریت، کائولینیت و مونتموریونیت است. کانی‌های فرعی در فسفریت گدوک شامل پیریت، زیرکن، ایلیت و مونتموریونیت همراه با مقادیر جزئی فلدسپار، روتیل، باریت، سیدریت، مونازیت و ایلمنیت هستند. همچنین اذخال‌هایی از کانی حاوی تیتانیم، آهن و عناصر نادر خاکی در دانه‌های کوارتز در کانسنگ فسفریت گدوک وجود دارد (شکل ۵-د). اذخال‌هایی از زیرکن و مونازیت در دانه‌های آپاتیت در فسفریت‌های فیروزکوه حضور دارد. وجود لایه‌های شیل سیاه در توالی چینه‌شناسی، وجود پیریت و مقادیر ناهنجاری سریم (>0.1) در فسفریت‌های فیروزکوه بیانگر شرایط احیایی در زمان تشکیل فسفریت‌ها است.

مقدار ΣREE در فسفریت‌های فیروزکوه از میانگین فسفات‌های رسوبی و آب‌های اقیانوسی بیش‌تر است. میانگین نسبت La/Yb (4.6) در نمونه‌های فسفریت فیروزکوه بالاتر از میانگین آب‌های اقیانوسی است. مقدار ناهنجاری سریم ($0.8-1$) و قرارگیری نمونه‌های فسفریت فیروزکوه در نمودار Ce/Ce^* مقابل Pr/Pr^* در محدوده بدون ناهنجاری بیانگر عدم وجود ناهنجاری واقعی سریم در فسفریت‌های فیروزکوه است. الگوی عناصر نادر خاکی به‌نچار شده نسبت به PAAS برای فسفریت‌های فیروزکوه، یک الگوی محدب بدون ناهنجاری Ce با غنی‌شدگی MREE است که حاکی از شرایط بی‌اکسیژن در محیط دیاژنزی برای تشکیل فسفریت‌ها و جذب REE‌ها در مراحل اولیه دیاژنز است. با توجه به الگوی محدب و مقادیر Y/Ho ، منشأ عناصر نادر خاکی در فسفریت‌های فیروزکوه غیردریایی است.

همبستگی مثبت بین عناصر نادر خاکی با P_2O_5 و CaO و همچنین نتایج حاصل از مطالعات کانی‌شناسی و زمین‌شیمی نشان دادند که کانی فلئورآپاتیت میزبان اصلی عناصر نادر خاکی در فسفریت‌های فیروزکوه است و این عناصر جانشین Ca^{2+} در شبکه کانی شده‌اند. کانی‌های زیرکن و مونازیت نیز که به مقدار کم در نمونه‌های فسفریت حضور دارند، می‌توانند حاوی عناصر نادر خاکی باشند. منشأ این کانی‌ها آواری و خارج از حوضه رسوبی هستند. همچنین اکسیدهای عناصر نادر خاکی-تیتانیم-آهن به صورت جزئی و اذخال در کوارتز از دیگر میزبان‌های عناصر نادر خاکی در فسفریت‌های فیروزکوه هستند.

آب‌های اقیانوسی در نمونه‌های مورد مطالعه حاکی از غنی‌شدگی بیش‌تر این عناصر در مقایسه با آب‌های اقیانوسی عهد حاضر و در نتیجه جذب ترجیحی عناصر نادر خاکی بر آپاتیت‌ها است [۳۷]. فسفات‌های غیردریایی غنی‌شدگی MREE بسیار بالایی نشان می‌دهند [۳۸] و نسبت $(Dy/Sm)_n$ برای فسفریت‌های فیروزکوه حداکثر 1.76 است و غنی‌شدگی MREE نشان نمی‌دهند. در نتیجه فسفریت‌های فیروزکوه منشأ غیردریایی ندارند.

الگوی توزیع محدب REE‌ها در فسفریت‌های فیروزکوه و مقادیر نسبت Y/Ho بیانگر منشأ آواری برای عناصر نادر خاکی است. مقادیر Y/Ho در قاره حدود $30-25$ است، درحالی‌که این نسبت در آب دریاها برابر با 60 می‌باشد [۳۶-۴۸]. نسبت Y/Ho در فسفریت‌های فیروزکوه در بازه 25.1 تا 30.9 تغییر می‌کند که نشان‌دهنده منشأ آواری بخشی از عناصر نادر خاکی در این فسفریت‌ها است که احتمالاً در ساختار کانی زیرکن وجود دارد و بخش دیگر نیز منشأ دریایی دارد. ناهنجاری منفی ضعیف تا مثبت ضعیف سریم ($Ce/Ce^*=0.91-1.14$) و ناهنجاری منفی تا مثبت یوروپیم ($Eu/Eu^*=0.85-1.35$) در فسفریت‌های فیروزکوه حاکی از مخلوط شدن آب‌های بالارونده احیایی با آب اکسیدان کم‌عمق در حین نهشت فسفات است. در نتیجه، خصوصیات آب و شرایط تشکیل فسفات به صورت اکسیدان ضعیف شده و در نهایت U^{6+} نتوانسته به U^{4+} تبدیل و وارد شبکه فرانکولیت شود. حضور پیریت در این فسفات‌ها می‌تواند در مراحل آخر دیاژنز که محیط احیایی شده است، باشد.

ناهنجاری منفی سریم احتمالاً مرتبط با جابه‌جایی مجدد عناصر نادر خاکی در طی دیاژنز است. از طرفی، ناهنجاری منفی سریم می‌تواند ناشی از مقادیر بالای La در فسفریت‌ها باشد [۴۷، ۴۸]. نمودار تغییرات Ce/Ce^* در برابر Pr/Pr^* برای تعیین نوع ناهنجاری Ce به کار می‌رود. در این نمودار، محدوده I فاقد ناهنجاری، IIa ناهنجاری منفی ظاهری سریم به دلیل ناهنجاری مثبت La ، IIIa محدوده ناهنجاری مثبت واقعی سریم و IIIb محدوده ناهنجاری منفی واقعی سریم است [۴۸]. قرار گرفتن نمونه‌های مورد مطالعه در محدوده I در نمودار $(Ce/Ce^*)_N$ مقابل $(Pr/Pr^*)_N$ [۳۶] (شکل ۷-الف) بیانگر عدم وجود ناهنجاری واقعی سریم در فسفریت‌های فیروزکوه است. حضور شیل سیاه در توالی چینه‌شناسی و همچنین حضور پیریت در فسفریت‌های فیروزکوه حاکی از شرایط احیایی در زمان نهشت فسفریت‌های مورد مطالعه است [۴۹، ۵۰]. میزان ناهنجاری سریم در نمونه‌های مورد مطالعه در محدوده شرایط احیایی تشکیل (>0.1) است [۳۹].



8. Abedini A, Calagari A.A. REEs geochemical characteristics of lower Cambrian phosphatic rocks in the Gorgan-Rasht Zone, northern Iran: implications for diagenetic effects and depositional conditions. *J. Afr. Earth Sci.* 2017;135:115.
9. Kechiched R, Laouar R, Bruguier O, Salmi-Laouar S, Kocsis L, Bosch D, Foufou A, Ameer-Zaimeche O, Larit H. Glauconite-bearing sedimentary phosphorites from the Tébéssa region (eastern Algeria): evidence of REE enrichment and geochemical constraints on their origin. *J. Afr. Earth Sci.* 2018;145:190.
10. Dill H.G. The geology of aluminium phosphates and sulphates of the alunite group minerals: a review. *Earth Sci. Rev.* 2001;53:35.
11. Halalat H, Bolourchi M.H. Geology of Iran: Phosphate. 1st ed. (*Geological Survey and Mineral Exploration of Iran, Tehran*. 1994) [In Persian].
12. Ghorbani M. The Economic Geology of Iran-Mineral Deposits and Natural Resources. 1st ed. (*Springer, New York*. 2013).
13. Orris G.J, Dunlap P, Wallis J.C. Phosphate occurrence and potential in the region of Afghanistan, including parts of China, Iran, Pakistan, Tajikistan, Turkmenistan, and Uzbekistan. *U.S. Geological Survey Open-File Report*. 2015;1121:1.
14. Namadmalian A, Okhovat Z, Momenzadeh M. Phosphate in Iran. 1st ed. (*Geological Survey and Mineral Exploration of Iran, Tehran*. 1998) [In Persian].
15. Cheshmehsari M, Abedini A, Alizadeh A, Mousavi S.M. Mineralogy and geochemistry of rare earth elements at the Dalir phosphatic horizon (SW of Chalous, Mazandaran province). *J. Econ. Geol.* 2013;4:319 [In Persian].
16. Salama W, Khirekesh Z, Amini A, Shafiei Bafti B. Diagenetic evolution of the upper Devonian phosphorites. *Alborz Mountain Range. Northern Iran. Sediment. Geol.* 2018;376:90.
17. Khoshnoodi K, Ziapour S. in: Geochemical and Mineralogical Characterization of Uranium and Thorium Deposits. Edited by IAEA (IAEA, Vienna). 2020;93-124.
18. Khoshnoodi K, Ziapour S. Geochemistry of uranium and REEs in Dalir phosphate deposit. Central Alborz zone. *JONSAT*. 2022;44:148 [In Persian].
19. Khoshnoodi K, Ziapour S. Uranium and rare earth elements in the phosphate deposits of the Pabdeh Formation. Zagros Zone. Iran: concentrations and geochemical patterns comparison. *Environ. Earth Sci.* 2022;81:1.
20. Yazdi M, Najafi M, Khoshnoodi K, Behzadi M. Mineralogy of rare earth elements of the Jeirud phosphorites. western Alborz. *Journal of New Findings in Applied Geology*. 2021;29:32 [In Persian].
21. Moghaddasi J. Mineralogy and rare earth elements geochemistry of Jeirud phosphate deposit in Shemshak valley in north Tehran. *Geosciences. Scientific Quarterly Journal*. 2016;102:313 [In Persian].

بررسی فاکتورهای کنترل‌کننده تمرکز اورانیوم در فسفات‌های رسوبی [۱۷] نشان می‌دهد که سازند جیروود شرایط مناسب برای غنی‌شدگی اورانیوم را داشته است. اما مقادیر اورانیوم حاصل از تجزیه شیمیایی در فسفریت‌های گدوک (۴/۷-۷/۸ پی‌پی‌ام) و پاقلعه (۶/۴-۴/۸ پی‌پی‌ام) بیانگر این است که فسفریت‌های سازند جیروود فاقد غنی‌شدگی اورانیوم هستند و استحصال این عنصر به عنوان محصول جانبی امکان‌پذیر نیست. عدم غنی‌شدگی اورانیوم در فسفریت‌های فیروزکوه احتمالاً یا به دلیل عدم وجود سنگ منشأ مناسب دارای اورانیوم قابل آب‌شویی در خشکی (قاره) بوده است که مقادیر قابل توجه اورانیوم نتوانسته به صورت محلول وارد رودخانه‌ها شود و پس از ورود به دریا، اورانیوم مورد نیاز برای ورود به کانی آپاتیت را تأمین کند، یا این‌که عدم غنی‌شدگی اورانیوم می‌تواند ناشی از شرایط اکسیدان ضعیف اولیه طی فسفات‌زایی باشد که مانع از تبدیل U^{+6} محلول در آب دریا به U^{+4} شده است و اورانیوم نتوانسته جانشین کلسیم در شبکه آپاتیت شود.

تشکر و قدردانی

این پژوهش با حمایت‌های مادی و معنوی پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای و مرکز پژوهش‌های کاربردی سازمان زمین‌شناسی انجام شده است و از مسئولین و کارشناسان محترم مربوطه سپاسگزاری می‌شود.

مراجع

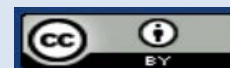
1. Guilbert J.M, Park C.F. The Geology of Ore Deposits. 1st ed. (*Waveland Press, Inc, New York*. 1986).
2. Cathcart J.B. Uranium in Phosphate rock. 1st ed. (*Geological Survey Professional Paper 988-A, U.S. Geological Survey, Washington*. 1978).
3. Altschuler Z.S. The geochemistry of trace elements in marine phosphorites: Part 1, characteristic abundances and enrichment. *Spec. Publ. SEPM*. 1980;29:19.
4. Baturin G.N, Kochenov A.V. Uranium in phosphorites. *Lithol. Miner. Resour.* 2001;36(4):303.
5. Jiang S.Y, Zhao H.X, Chen Y.Q, Yang T, Yang J.H, Ling H.F. Trace and rare earth element geochemistry of phosphate nodules from the lower Cambrian black shale sequence in the Mufu Mountain of Nanjing. *Jiangsu Province, China, Chem. Geol.* 2007;244:584.
6. Abed A.M, Sadaqah R.M. Enrichment of uranium in the uppermost Al-Hisa Phosphorite Formation. Eshidiyya Basin. Southern Jordan. *J. Afr. Earth. Sci.* 2013;77:31.
7. Schnug E, Haneklaus N. Uranium, the hidden treasure in phosphates. *Procedia Eng.* 2014;83:265.



22. Taylor S.R, McLennan S.M. The Continental Crust: Its Composition and Evolution. 1st ed. (Blackwell, Oxford. 1985).
23. McArthur J.M. Francolite geochemistry and compositional controls during formation, diagenesis, metamorphism and weathering. *Geochem, Cosmochim. Acta*. 1985;49:23.
24. McClellan G.H, Van Kauwenbergh S.J. Mineralogy of sedimentary apatites. *Geol. Soc. Lond*. 1990;52:23.
25. Awadalla G.S. Geochemistry and microprobe investigations of Abu Tartur REE-bearing phosphorite. *Western Desert, Egypt, Afr. Earth Sci*. 2010;57:431.
26. Dahlkamp F.J. Uranium Ore Deposits. 1st ed. (Springer- Verlag, Berlin. 1993).
27. Kochenov A.V, Baturin G.N. The paragenesis of organic matter, phosphorus, and uranium in marine sediments. *Lithol. Miner. Resour*. 2002;37(2):107.
28. Lucas J, Abbas M. Uranium in natural phosphorites: Syrian example. *Bull. Sci. Geol. Strasbourg*. 1989;42:223.
29. Bremner J.M. Brief Description of a West-Coast Phosphorite Deposit (Report of Geological Survey of South Africa, 0100, South Africa. 1992).
30. Titayeva N.A. Nuclear Geochemistry. 1st ed. (CRC Press, Florida. 1994).
31. Ostrovskaya G.Y. Uranium in rocks of phosphorite-bearing formations. *Sov. At. Energy*. 1974;36:189.
32. Kohansal Ghadimvand N, Mandalzadeh R. Depositional environment and sequence stratigraphy of Jeiroud Formation in the southern flank of Aynehvarzan- Dalichai anticline. East of Damavand (Central Alborz). *Journal of the Earth*. 2088;3(3):37 [In Persian].
33. Zeebe R.E. History of seawater carbonate chemistry, atmospheric CO₂, and ocean acidification. *Annual Reviews Earth Planet Sci*. 2012;40:141.
34. Kazemi M, Shafiei B, Shamanian G, Amini A. 31th Conference of Earth Science (Geological Survey and Mineral Exploration of Iran, Tehran). 2012;1-8 [In Persian].
35. Morad S, Felitsyn S. Identification of primary Ce-anomaly signatures in fossil biogenic apatite: implication for the Cambrian oceanic anoxia and phosphogenesis. *Sediment. Geol*. 2001;143:259.
36. Bau M, Dulski P. Distribution of yttrium and rare earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations. *Transvaal Supergroup. South Africa. Precambrian Res*. 1996;79:37.
37. Reynard B, Lecuyer C, Grandjean P. Crystal-chemical controls on rare earth element concentrations in fossil biogenic apatites and implications for paleoenvironmental reconstructions. *Chem. Geol*. 1999;155:233.
38. Shields G, Stille P. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: an isotopic and REE study of Cambrian phosphorites. *Chem. Geol*. 2001;175:29.
39. Wright J, Schrader H, Holser W.T. Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1987;51:631.
40. Elderfield H, Greaves M.J. The rare earth elements in seawater. *Nature*. 1982;296:214.
41. Xin H, Jiang S.Y, Yang J.H, Wu H.P, Pi D.H. Rare earth element and Sr-Nd isotope geochemistry of phosphatic rocks in Neoproterozoic Ediacaran Doushantuo Formation in Zhangcunping section from Western Hubei Province. South China. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol*. 2015;440:712.
42. Xin H, Jiang S, Yang J, Wu H, Pi D. Rare earth element geochemistry of phosphatic rocks in Neoproterozoic Ediacaran Doushantuo Formation in Hushan Section from the Yangtze Gorges Area. *South China. J. Earth Sci*. 2016;27:204.
43. Kidder D, Krishnaswamy R, Mapes R.H. Elemental mobility in phosphatic shales during concretion growth and implication for provenance analysis. *Chem. Geol*. 2003;198:335.
44. Simandl G.J, Paradis S, Fajber R. Sedimentary Phosphate Deposits. 1st ed. (British Columbia Ministry of Energy, Mines and Petroleum Resources. 2012).
45. Nriagu J.O, Moore P.B. Phosphate Minerals. 1st ed. (Springer, Berlin. 1984).
46. Li Y, Schieber J. On the origin of a phosphate enriched interval in the Chattanooga Shale (Upper Devonian) of Tennessee-a combined sedimentologic, petrographic, and geochemical study. *Sediment. Geol*. 2015;329:40.
47. Shields G.A, Webb G.E. Has the REE composition of seawater changed over geological time?. *Chem. Geol*. 2004;204:103.
48. Zhao L, Chen Z.Q, Algeo T.J, Chen J, Chen Y, Tong J, Gao S, Zhou L, Hu Z, Liu Y. Rare-earth element patterns in Conodont Albid Crowns: evidence for massive inputs of volcanic ash during the latest Permian biocrisis?. *Glob. Planet. Change*. 2013;105:135.
49. Gamal S.A. Geochemistry and microprobe investigations of Abu Tartur REE-bearing phosphorite. *Western Desert, Egypt, J. Afr. Earth Sci*. 2010;57:431.
50. Baioumy H.M. Effect of the depositional environment on the compositional variations among the phosphorite deposits in Egypt. *Russ. Geol. Geophys*. 2013;54:454.

COPYRIGHTS

©2021 The author(s). This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, as long as the original authors and source are cited. No permission is required from the authors or the publishers.



استناد به این مقاله

ضیاپور، سمانه، خشنودی، خالق. (۱۴۰۳). زمین‌شیمی اورانیم و عناصر نادر خاکی در افق فسفات سازند جیروود در منطقه فیروزکوه، حوزه البرز مرکزی. مجله علوم و فنون هسته‌ای،

دوره ۴۵، شماره ۱، جلد ۱۰۷، بهار ۱۴۰۳، ص ۱۵۵-۱۶۷. DOI: 10.24200/nst.2023.1257.1818 .Url: https://jonsat.nstri.ir/article_1565.html

