



## بررسی ژئوشیمی و ژنز ذخیره فلئوئوریت قهرآباد، جنوب شرق سقز، استان کردستان

بابک طلایی\*، علی عابدینی

گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

دریافت مقاله: ۱۳۹۰/۸/۱۵، پذیرش: ۱۳۹۰/۱۰/۱۹

### چکیده

ذخیره فلئوئوریت قهرآباد در ۵۸ کیلومتری جنوب شرق سقز در شمال غرب استان کردستان و منتهی‌الیه شمالی زون سنندج-سیرجان از سمت شمال غرب قرار گرفته است. عواملی نظیر تغییر در شرایط فیزیکیوشیمیایی محیط کانی‌سازی (pH و Eh)، تغییر در فشار و دما، دگرسانی، متامورفیسم، اکسیداسیون مواد ارگانیکی، جذب سطحی، فعالیت و انحلال آنیون‌های وابسته، غنی‌شدگی در جازا و شستشوی کانی‌های رسی، نقش مهمی در توزیع عناصر اصلی، جزئی و نادر خاکی و توسعه این ذخیره ایفا نموده‌اند. ملاحظات ژئوشیمیایی بیشتر با استفاده از توزیع عناصر نادر خاکی نشان می‌دهند که مقدار کل عناصر REE در نمونه‌ها کم بوده و فلئوئوریت‌های بنفش در مراحل اولیه کانی‌زایی همراه با غنی‌شدگی عناصر LREE (حاصل هضم و جانشینی سنگ دیواره) و انواع آبی و بی‌رنگ در مراحل تأخیری (پسین) کانی‌زایی همراه با غنی‌شدگی عناصر MREE و HREE (حاصل تبلور و تحرک مجدد) تشکیل شده‌اند. کانی‌سازی فلئوئوریت‌های بنفش در این ذخیره در شرایط نسبتاً اکسیدان و قلیایی و فلئوئوریت‌های بی‌رنگ تا زرد کم‌رنگ و آبی تا آبی مایل به سبز در شرایط نسبتاً احیایی و اسیدی صورت گرفته است. با استفاده از دیاگرام نسبت Tb/Ca در مقابل نسبت Tb/La، می‌توان نتیجه گرفت که فلئوئوریت‌ها از نوع گرمابی بوده و مدل ژنز ذخیره نیز به صورت جانشینی در سنگ‌های کربناته می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: فلئوئوریت، ژئوشیمی عنصری، توزیع عناصر، REE، قهرآباد، سقز.

### مقدمه

سایر نقاط کشور مورد توجه جدی زمین‌شناسان اقتصادی قرار نگرفته است. در این مطالعه سعی گردیده است به تفصیل با تکیه بر آخرین دستاوردهای علمی به دست آمده در سطح دنیا بر روی مسائل ژئوشیمیایی این تیپ ذخیره، با استفاده از ژئوشیمی عنصری، به بررسی عوامل ژئوشیمیایی کنترل کننده توزیع عناصر اصلی، جزئی و نادر خاکی در این منطقه و شرایط فیزیکیوشیمیایی تشکیل آن پرداخته شود.

### روش مطالعه

مطالعه ذخیره فلئوئوریت قهرآباد در دو بخش صحرائی و آزمایشگاهی انجام شده است. در بخش صحرائی، پیمایشهایی در اسفندماه سال ۱۳۸۸ و فروردین ماه سال ۱۳۸۹ جهت بررسی تشکیلات و سازندهای زمین‌شناسی موجود، ژئومتری

منطقه قهرآباد، به مختصات جغرافیایی  $20^{\circ} 33' 46''$  تا  $35^{\circ} 00' 46''$  طول شرقی و  $50' 00'' 36^{\circ}$  تا  $40' 01'' 36^{\circ}$  عرض شمالی در فاصله ۵۸ کیلومتری جنوب شرق سقز در شمال غرب استان کردستان واقع گردیده است (شکل ۱). بر اساس تقسیمات واحدهای زمین‌ساختی ایران، این منطقه بخشی از زون دگرگونی ماگمایی سنندج - سیرجان بوده و از نظر موقعیت زمین‌شناسی در ورقه ۱:۱۰۰۰۰۰ چاپان (ایرانخواه) [۱] قرار دارد. بارزترین ویژگی زمین‌شناسی اقتصادی این منطقه وجود کانی‌سازیهایی از فلئوئوریت به صورت عدسی، رگه‌ای و رگ‌چه‌ای در درون سنگ‌های کربناتی و دولومیتی سازند الیکا (تریاس) می‌باشد [۲]. در سالهای اخیر پژوهشگران زیادی در سطح بین المللی فلئوئوریت‌ها را از منظرهای گوناگون مورد توجه و بررسی قرار داده‌اند، اما تاکنون این تیپ کانی‌سازی نه تنها در منطقه مذکور، بلکه در

بخش دولومیتی، بیشتر نفوذ و تجمع دارد. تشکیل F در ذخایر دولومیتی به نحوی است که در زمان تشکیل محلولهای گرمابی حاصل، مواد F دار ضمن ترکیب با دولومیت و تولید فلوئوریت، فضاها و غارهای موجود را پر نموده و فلوئوریت را در حفرات موجود یا حفرات ناشی از بخار و حرارت و فشار زیاد ته‌نشین کرده است [۴]. وجود بلورهای درشت و خالص فلوئوریت، حاکی از سرد شدن تدریجی آن در داخل حفرات است.

### مطالعات ژئوشیمیایی

در این تحقیق با توجه به گرمابی-رگهای بودن نهشته مورد مطالعه و معلوم بودن سنگ مادر آن (کربناتی-دولومیتی)، جهت بررسی فرآیندهای ژئوشیمیایی حاکم در تشکیل نهشته و نیز شناسایی نقش و رفتار عناصر در فرآیندهای فلوئوریت‌زایی و نحوه تغییرات شیمیایی آنها، نحوه پراکندگی عناصر و عوامل کنترل‌کننده آن، از فرمول ضرایب همبستگی خطی-رتبه‌ای اسپیرمن (Spearman's rank correlation) - [۵] طبق رابطه زیر استفاده شده است.

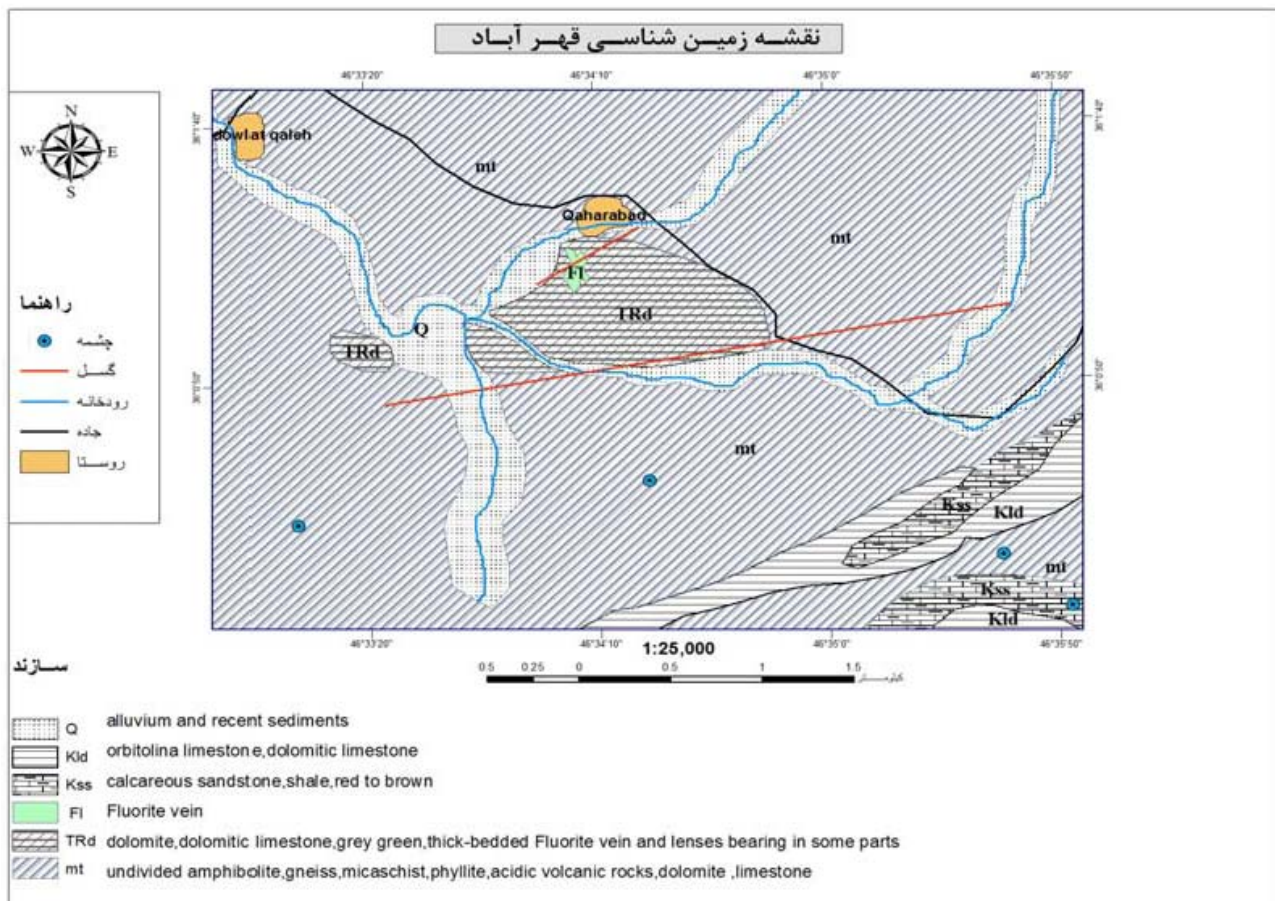
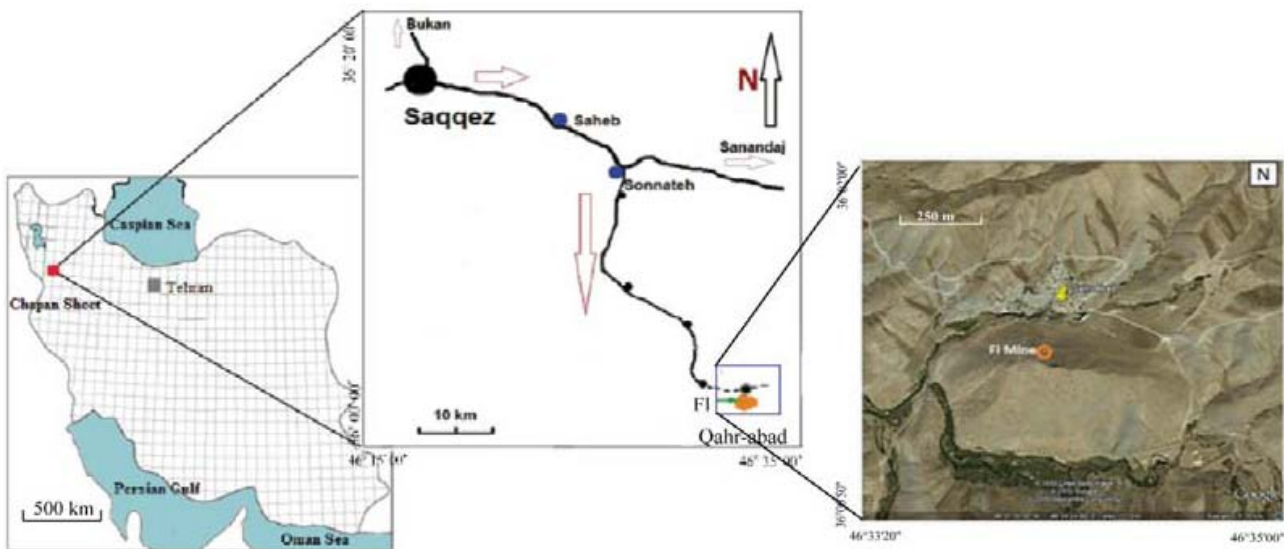
$$R_s = 1 - [6D^2 / n(n^2 - 1)]$$

با توجه به همبستگیهای بین عناصر، مشاهده می‌شود همه عناصر اصلی (غیر از Ca) و عناصر جزئی (غیر از Y)، نسبت به همدیگر همبستگی مثبت نشان می‌دهند. عناصر اصلی (غیر از Ca) نسبت به عناصر جزئی (غیر از Y)، همبستگی مثبت دارند. عناصر اصلی و جزئی نسبت به مقدار کل عناصر نادر خاکی (REE) همبستگی مثبت دارند. عنصر Ca که جزو شاخصهای اصلی ژئوشیمیایی در این مطالعه محسوب می‌شود، نسبت به عناصر اصلی، جزئی و نادر خاکی سبک (LREE) همبستگی منفی نشان می‌دهد و با عناصر F و Y و نادر خاکی سنگین (HREE) تقریباً همبستگی مثبت دارد. عناصر Y و F با عناصر اصلی، جزئی و نادر خاکی سبک همبستگی منفی دارند و با عناصر Ca و نادر خاکی سنگین همبستگی مثبت نشان می‌دهند. عناصری همچون Cr، Na، Hf و Ta چون در هر حال مقدارشان ثابت بوده و تغییر نمی‌کند، هیچ گونه رابطه همبستگی با سایر عناصر ندارند. عناصر نادر خاکی سبک نسبت به نوع سنگین‌تر همبستگی منفی نشان می‌دهند.

ماده معدنی، ویژگیهای ماکروسکوپی انواع تیپ‌های سنگی موجود و ارتباط آنها با هم صورت گرفته است. در این مرحله با توجه به تغییرات سنگ‌شناسی، تعداد ۳۰ نمونه از فلوئوریت‌ها (در ۳ رنگ)، سنگ درون گیر آنها و شیبست‌های اطراف منطقه کانی‌زایی برداشت گردید. نمونه‌برداری بر اساس ارتباط ذخیره با سنگهای درون گیر، روابط صحرائی بین انواع فلوئوریت‌های موجود، پی‌جویی انواع رگ‌ها، رگ‌چه‌ها و عدسیه‌ها، تغییرات افقی و قائم در آنها و نهایتاً شرایط تکتونیکی منطقه و تغییرات فیزیکی در نمونه‌ها انجام گردید. بخش آزمایشگاهی با تهیه و مطالعه ۱۷ مقطع نازک از سنگ میزبان کربناته و فلوئوریت‌ها شروع گردید. متعاقب آن ترکیب شیمیایی عناصر اصلی، فرعی، جزئی و نادر خاکی با تعداد ۱۰ نمونه (۹ نمونه از ۳ تیپ فلوئوریت و ۱ نمونه از سنگ میزبان) به روشهای طیف‌سنجی انتشار اتمی پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP-AES) و طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP-MS) و مقدار فلوئور با ۴ نمونه (یک نمونه از هر تیپ فلوئوریت و یک نمونه از سنگ میزبان) به روش گداخت-الکترودهای یونی انتخابی (Fusion-SIE) در آزمایشگاه شرکت SGS کشور کانادا تعیین گردیدند.

### بحث و بررسی

بخش عمده منطقه را طبقات شیبست و ماسه‌سنگ دگرگونی متعلق به پرکامبرین (mt) تشکیل می‌دهند (شکل ۱). هر سه تیپ فلوئوریت شامل: (۱) بی‌رنگ تا زرد کم‌رنگ، (۲) آبی تا آبی مایل به سبز و (۳) بنفش، در داخل دولومیت‌های پرمین-تریاس (TRd) شکل (۱)، تشکیل شده و به وسیله کانیهای چون کلسیت، دولومیت، کوارتز، رسها، هماتیت و مگنتیت همراهی می‌شود. وجود رنگهای مختلف در فلوئوریت‌ها در ارتباط با عواملی چون جا به جا شدن یونهای کلسیم و فلوئور، جذب و جانشینی عناصر نادر خاکی، جذب یونهای ناخالص و وجود حفره‌های الکترونی پرنشده و تشعشع مواد رادیواکتیو می‌باشد [۳]. با در نظر گرفتن این که دولومیت‌های پرمین-تریاس (TRd) از نظر ساختاری و شیمیایی دارای تخلخل و نفوذپذیری بیشتری نسبت به آهکهای کلسیتی می‌باشند، لذا فلوئور (F) به صورت رگ‌های معدنی ناشی از فازهای آخر تبلور ماگمایی، در درون شکستگیها، همچنین



شکل ۱. موقعیت جغرافیایی و نقشه زمین شناسی ذخیره فلوریت قهرآباد سقز.

در این مطالعه برای بررسی عوامل ژئوشیمیایی کنترل کننده توزیع عناصر اصلی، جزئی و نادر خاکی و شرایط فیزیکوشیمیایی تشکیل فلوریتها مبادرت به محاسبه فاکتور غنی‌شدگی عناصر ( $Enrichment\ Factor =$ )

عنصر Cu به غیر از عنصر Y و REE سنگین، با بقیه عناصر همبستگی منفی داشته و با Ca و F رابطه‌ای ندارد. نتایج آنالیز شیمیایی عنصری انواع نمونه‌ها در جداول (۱ تا ۳) آمده است.

ب) عناصری که در طی شکل‌گیری فلوتوریت‌ها در سیستم غنی شده‌اند. این عناصر شامل F, Ni, Co, Zr و Y می‌باشند.

پ) عناصری که در طی شکل‌گیری فلوتوریت‌ها در سیستم، متحمل فرآیندهای شست و شو و تثبیت شده‌اند. این عناصر شامل Si, Al, Fe, Ca, K, Ti, P, V, Rb, Cs, Ba, Sr, Ga, Th, U, Zn, Nb و REE‌ها می‌باشند.

ت) عناصری که در طی شکل‌گیری فلوتوریت‌ها در سیستم، ثابت مانده‌اند. این عناصر شامل Ta, Cr, Na و Hf می‌باشند.

در ۳ نوع فلوتوریت ((fluorite/carbonate)-1)×100 (بیرنگ تا زرد کم‌رنگ، آبی تا آبی مایل به سبز و بنفش) نسبت به سنگ میزبان کربناتی گردید. با توجه به ترسیم نتایج حاصل از محاسبات عامل غنی‌شدگی به صورت نمودارهای تهی‌شدگی- غنی‌شدگی، رفتار عناصر در طی تشکیل فلوتوریت‌ها را می‌توان به ۴ دسته کلی تقسیم نمود:

الف) عناصری که در طی شکل‌گیری فلوتوریت‌ها از سیستم شسته (تهی) شده‌اند. این عناصر شامل Mg, Mn و Cu می‌باشند.

جدول ۱. نتایج تجزیه شیمیایی نمونه‌های رنگی فلوتوریت و سنگ میزبان کربناته ذخیره قهرآباد سقر از نظر اکسیدهای اصلی و عنصر فلوتور (Wt%) در آزمایشگاه شرکت SGS کانادا.

	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	۱۰
SiO <sub>2</sub>	۰/۱۰	۰/۰۶	۰/۰۲	۳/۸۵	۲/۶۹	۳/۰۲	۰/۰۶	۰/۰۷	۰/۹۳	۰/۰۸
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۰/۰۳	۰/۰۳	۰/۰۲	۱/۷۲	۱/۴۶	۱/۶۷	۰/۰۴	۰/۰۴	۰/۲۹	۰/۰۵
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۰/۰۳	۰/۰۰۵	۰/۰۰۵	۰/۶۹	۰/۸۲	۰/۵۵	۰/۰۰۵	۰/۰۰۵	۰/۸۰	۰/۳۸
CaO	۶۱/۴۰	۶۵/۹۰	۶۴/۴۰	۵۹/۹۰	۵۶/۳۰	۶۰/۲۰	۶۸/۹۰	۷۱/۷۰	۷۴/۵۰	۳۱/۶۰
MgO	۰/۰۱	۰/۰۰۵	۰/۰۰۵	۰/۳۶	۰/۲۰	۰/۲۲	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۲۷	۲۲/۵
Na <sub>2</sub> O	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۰۵
K <sub>2</sub> O	۰/۰۰۵	۰/۰۰۵	۰/۰۰۵	۰/۲۵	۰/۱۵	۰/۱۷	۰/۰۰۵	۰/۰۰۵	۰/۲۶	۰/۰۰۵
TiO <sub>2</sub>	۰/۰۰۵	۰/۰۰۵	۰/۰۰۵	۰/۱۵	۰/۱۱	۰/۱۱	۰/۰۰۵	۰/۰۰۵	۰/۱۴	۰/۰۰۵
MnO	۰/۰۰۵	۰/۰۰۵	۰/۰۰۵	۰/۰۰۵	۰/۰۲	۰/۰۰۵	۰/۰۰۵	۰/۰۰۵	۰/۰۰۵	۰/۰۳
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	۰/۰۰۵	۰/۰۰۵	۰/۰۰۵	۰/۰۷	۰/۰۵	۰/۰۶	۰/۰۰۵	۰/۰۰۵	۰/۰۶	۰/۰۲
F	۲۴/۶۰	۲۶/۲۰	۲۸/۵۰	۲۱/۹۰	۲۴/۷۰	۱۹/۸۰	۲۹/۹۰	۲۵/۳۰	۲۴/۱۰	۰/۳۰۹

۳ و ۱۰: فلوتوریت‌های آبی تا آبی مایل به سبز ۵،۴ و ۶: فلوتوریت‌های بنفش ۸،۷ و ۹: فلوتوریت‌های بی‌رنگ تا زرد کم‌رنگ ۱۰: سنگ میزبان کربناته

جدول ۲. نتایج تجزیه شیمیایی نمونه‌های رنگی فلوریت و سنگ میزبان کربناته ذخیره قهرآباد سقز از نظر عناصر فرعی و جزئی (ppm) در آزمایشگاه شرکت SGS کانادا.

	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	۱۰
U	۰/۰۲۵	۰/۰۲۵	۰/۰۲۵	۱/۰۵	۰/۸۷	۰/۸۲	۰/۰۲۵	۰/۰۲۵	۰/۸۸	۰/۴۰
Th	۰/۱۰	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۵۰	۰/۴۰	۰/۴۰	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۵۰	۰/۰۵
Ba	۵/۰۰	۵/۰۰	۵/۰۰	۱۰/۰۰	۲۰/۰۰	۵/۰۰	۵/۰۰	۵/۰۰	۱۰/۰۰	۵/۰۰
Cu	۲۱/۰۰	۲/۵۰	۲/۵۰	۲/۵۰	۲/۵۰	۲/۵۰	۲/۵۰	۲/۵۰	۲/۵۰	۴۱/۰۰
Hf	۰/۵۰	۰/۵۰	۰/۵۰	۰/۵۰	۰/۵۰	۰/۵۰	۰/۵۰	۰/۵۰	۰/۵۰	۰/۵۰
Co	۰/۹۰	۰/۹۰	۰/۹۰	۵/۷۰	۳/۶۰	۴/۲۰	۰/۸۰	۰/۹۰	۵/۸۰	۰/۷۰
Cr	۵۰/۰۰	۵۰/۰۰	۵۰/۰۰	۵۰/۰۰	۵۰/۰۰	۵۰/۰۰	۵۰/۰۰	۵۰/۰۰	۵۰/۰۰	۵۰/۰۰
Zn	۲/۵۰	۲/۵۰	۲/۵۰	۶۱/۰۰	۱۲۸/۰۰	۶۷/۰۰	۲/۵۰	۲/۵۰	۶۳/۰۰	۲/۵۰
Nb	۰/۵۰	۰/۵۰	۰/۵۰	۵/۰۰	۴/۰۰	۴/۰۰	۰/۵۰	۰/۵۰	۵/۰۰	۰/۵۰
Cs	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۵۰	۰/۳۰	۰/۳۰	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۵۰	۰/۰۵
Rb	۰/۱۰	۰/۳۰	۰/۱۰	۷/۲۰	۴/۴۰	۴/۶۰	۰/۳۰	۰/۳۰	۷/۱۰	۰/۱۰
V	۸/۰۰	۱۱/۰۰	۸/۰۰	۳۵/۰۰	۲۱/۰۰	۲۰/۰۰	۲/۵۰	۵/۰۰	۲۰/۰۰	۸/۰۰
Y	۲۹/۶۰	۳۶/۲۰	۳۵/۴۰	۱/۶۰	۳/۳۰	۲/۸۰	۲۰/۳۰	۱۹/۷۰	۲۰/۴۰	۰/۲۵
Zr	۲/۳۰	۱/۵۰	۰/۲۵	۱۴/۱۰	۹/۷۰	۹/۹۰	۱/۷۰	۰/۲۵	۱۲/۱۰	۰/۲۵
Ni	۱۹/۰۰	۲۰/۰۰	۱۹/۰۰	۳۹/۰۰	۲۷/۰۰	۳۲/۰۰	۱۸/۰۰	۲۲/۰۰	۳۹/۰۰	۹/۰۰
Sr	۳۰/۰۰	۴۰/۰۰	۴۰/۰۰	۹۰/۰۰	۱۰۰/۰۰	۸۰/۰۰	۳۰/۰۰	۳۰/۰۰	۸۰/۰۰	۷۰/۰۰
Ga	۰/۵۰	۰/۵۰	۰/۵۰	۲/۰۰	۱/۰۰	۱/۰۰	۰/۵۰	۰/۵۰	۱/۰۰	۰/۵۰
Ta	۰/۲۵	۰/۲۵	۰/۲۵	۰/۲۵	۰/۲۵	۰/۲۵	۰/۲۵	۰/۲۵	۰/۲۵	۰/۲۵

با توجه به روند غنی‌شدگی عناصر اصلی در انواع فلوریت‌های مورد مطالعه به نظر می‌رسد که فلوریت‌های بنفش در مرحله اولیه کانی‌زایی و فلوریت‌های بی‌رنگ تا زرد کم‌رنگ و آبی تا آبی مایل به سبز در مرحله کانی‌زایی تأخیری تشکیل شده‌اند. زیرا عناصری نظیر Si، Fe، K، Ti و P در فلوریت‌های بنفش نسبت به دو نوع فلوریت دیگر با غنی‌شدگی نسبتاً شدیدی همراه شده‌اند. فلوریت‌های اولیه (نوع بنفش) به دلیل بالا بودن مقدار رس، حاوی مقادیر بالایی Si و Al می‌باشند که بعداً در طی تشکیل فلوریت‌های بی‌رنگ تا زرد کم‌رنگ و آبی تا آبی مایل به سبز با خروج کانیهای رسی از سیستم تهی شده‌اند [۶]. بررسیهای انجام شده نشان داده است که کانیهای رسی نقش ارزنده‌ای در تمرکز عناصری نظیر Fe، K، Ti و P در فلوریت‌ها از طریق فرآیندهای جذب سطحی دارند [۷]. با توجه به همبستگیهای مثبت و خوب بین Si و Al با عناصر مذکور به نظر می‌رسد که توزیع عناصر Fe، K، Ti و P در این ذخیره توسط شست و شوی کانیهای رسی توسط سیالات کانی‌ساز کنترل گردیده است. در این ذخیره خروج Mg از سیستم با گذر از کانی‌زایی اولیه به تأخیری شدیدتر می‌باشد. این مسأله نشان از افزایش فرآیند دولومیت‌زدایی با پیشرفت روند کانی‌زایی در این ذخیره دارد. به نظر می‌رسد غنی‌شدگی Ca در این ذخیره به واسطه افزایش واقعی این عنصر در سیستم نبوده بلکه خروج Mg از سیستم موجبات غنی‌شدگی درج‌زای Ca در سیستم را فراهم نموده است [۸].

با توجه به روند غنی‌شدگی عناصر اصلی در انواع فلوریت‌های مورد مطالعه به نظر می‌رسد که فلوریت‌های بنفش در مرحله اولیه کانی‌زایی و فلوریت‌های بی‌رنگ تا زرد کم‌رنگ و آبی تا آبی مایل به سبز در مرحله کانی‌زایی تأخیری تشکیل شده‌اند. زیرا عناصری نظیر Si، Fe، K، Ti و P در فلوریت‌های بنفش نسبت به دو نوع فلوریت دیگر با غنی‌شدگی نسبتاً شدیدی همراه شده‌اند. فلوریت‌های اولیه (نوع بنفش) به دلیل بالا بودن مقدار رس، حاوی مقادیر بالایی Si و Al می‌باشند که بعداً در طی تشکیل فلوریت‌های بی‌رنگ تا زرد کم‌رنگ و آبی تا آبی مایل به سبز با خروج کانیهای رسی از سیستم تهی شده‌اند [۶]. بررسیهای انجام شده نشان داده است که کانیهای رسی نقش ارزنده‌ای در تمرکز عناصری نظیر

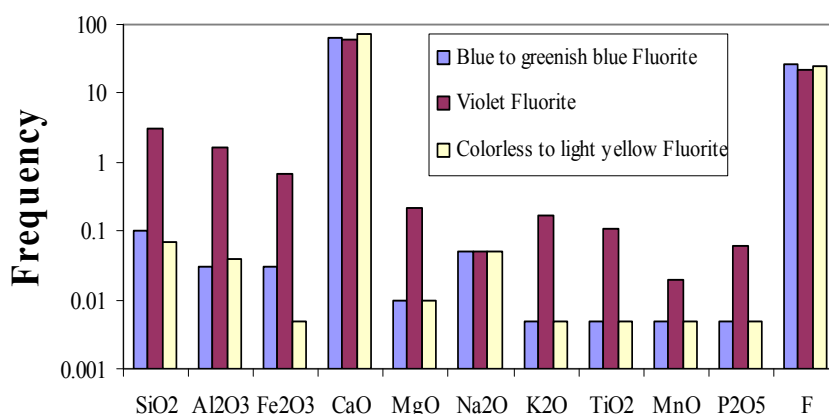
جدول ۳. نتایج تجزیه شیمیایی نمونه‌های رنگی فلئوریت و سنگ میزبان کربناته ذخیره قهرآباد سقز از نظر عناصر نادر خاکی (ppm) در آزمایشگاه شرکت SGS کانادا.

	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	۱۰
<b>La</b>	۰/۰۵	۰/۹۰	۰/۳۰	۴/۵۰	۴/۲۰	۳/۱۰	۰/۲۰	۰/۴۰	۴/۳۰	۰/۷۰
<b>Ce</b>	۰/۴۰	۰/۶۰	۰/۴۰	۸/۲۰	۷/۸۰	۶/۰۰	۰/۵۰	۰/۶۰	۷/۸۰	۱/۴۰
<b>Pr</b>	۰/۰۸	۰/۱۲	۰/۰۷	۰/۸۹	۰/۸۹	۰/۶۸	۰/۱۰	۰/۱۱	۰/۸۵	۰/۱۸
<b>Nd</b>	۰/۶۰	۰/۴۰	۰/۴۰	۳/۴۰	۳/۳۰	۲/۶۰	۰/۵۰	۰/۶۰	۳/۴۰	۰/۶۰
<b>Sm</b>	۰/۳۰	۰/۲۰	۰/۲۰	۰/۸۰	۰/۷۰	۰/۶۰	۰/۳۰	۰/۳۰	۰/۸۰	۰/۱۰
<b>Eu</b>	۰/۲۷	۰/۲۳	۰/۲۱	۰/۳۰	۰/۳۰	۰/۲۵	۰/۱۹	۰/۲۲	۰/۳۴	۰/۰۲۵
<b>Gd</b>	۱/۷۴	۱/۸۷	۱/۸۵	۱/۱۸	۱/۳۸	۱/۱۷	۱/۳۶	۱/۳۷	۱/۷۷	۰/۱۲
<b>Tb</b>	۰/۴۸	۰/۵۷	۰/۶۰	۰/۲۶	۰/۲۹	۰/۲۵	۰/۳۷	۰/۳۶	۰/۴۱	۰/۰۲۵
<b>Dy</b>	۳/۳۰	۴/۰۰	۴/۲۰	۱/۶۴	۱/۹۰	۱/۸۴	۲/۴۹	۲/۴۱	۲/۷۳	۰/۱۷
<b>Ho</b>	۰/۶۳	۰/۷۵	۰/۸۲	۰/۳۳	۰/۳۹	۰/۳۶	۰/۴۸	۰/۴۹	۰/۵۳	۰/۰۲۵
<b>Er</b>	۱/۴۸	۱/۷۷	۱/۸۵	۰/۷۸	۰/۸۹	۰/۹۷	۱/۱۷	۱/۱۸	۱/۲۰	۰/۰۸
<b>Tm</b>	۰/۱۵	۰/۱۹	۰/۱۸	۰/۱۰	۰/۱۰	۰/۱۰	۰/۱۱	۰/۱۲	۰/۱۴	۰/۰۲۵
<b>Yb</b>	۰/۷۰	۰/۹۰	۰/۸۰	۰/۵۰	۰/۵۰	۰/۵۰	۰/۶۰	۰/۵۰	۰/۷۰	۰/۰۵
<b>Lu</b>	۰/۱۸	۰/۱۰	۰/۱۰	۰/۱۳	۰/۰۶	۰/۰۹	۰/۰۲۵	۰/۰۲۵	۰/۰۷	۰/۰۲۵

۲، ۱ و ۳: فلئوریت‌های آبی تا آبی مایل به سبز ۵، ۴ و ۶: فلئوریت‌های بنفش ۷، ۸ و ۹: فلئوریت‌های بی‌رنگ تا زرد کم رنگ ۱۰: سنگ میزبان کربناته

نمودار فراوانی انواع اکسیدهای اصلی به همراه فلئور را در فلئوریت‌های بی‌رنگ تا زرد کم‌رنگ، آبی تا آبی مایل به سبز و بنفش ذخیره قهرآباد نشان می‌دهد. فلئوریت‌های مرحله اولیه کانی‌زایی (نوع بنفش) نسبت به فلئوریت‌های مرحله تأخیری (نوع بی‌رنگ تا زرد کم‌رنگ و آبی تا آبی مایل به سبز) از برخی عناصر جزئی نظیر Ba، U، Th، V، Co، Zn، Nb، Cs، Rb، Zr، Ni، Sr و Ga غنی‌تر می‌باشند (شکل ۳). به نظر می‌رسد در دماهای بالاتر، به دلیل بالا بودن انرژی فعال‌سازی، قابلیت و سرعت پخش عناصر جزئی در ساختار فلئوریت افزایش داشته است. به همین دلیل در فلئوریت‌های مرحله اولیه کانی‌زایی (نوع بنفش)، مقدار عناصر جزئی زیاد می‌باشد. نهایتاً با کاهش تدریجی دما و تحرک، میزان این عناصر در فلئوریت‌های تأخیری کاهش یافته است.

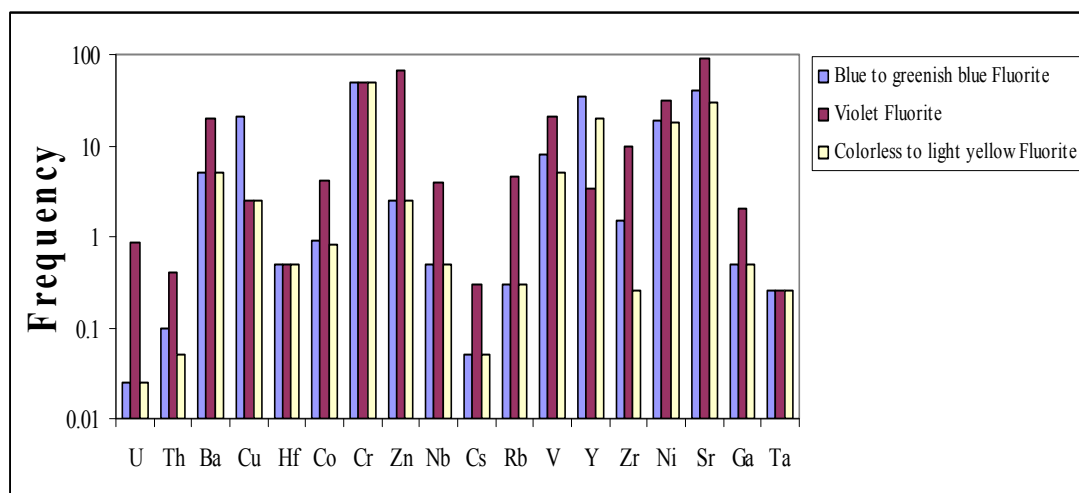
علت تهی‌شدگی Mn در فلئوریت‌های اولیه و تأخیری این است که در طول تفکیک ژئوشیمیایی Co و Mn بین سنگ کربناته با توجه به عواملی چون سرعت پخش، تفکیک و جانشینی عنصر جزئی، Mn وارد شبکه کربنات و Co وارد شبکه فلئوریت می‌گردد که این امر موجبات تهی‌شدگی Mn از سیستم و غنی‌شدگی Co را سبب می‌شود [۹]. همچنین تغییر در شرایط فیزیکوشیمیایی محیط نظیر Eh، pH، دما و فشار موجبات خروج بخشی Mn از سیستم را فراهم نموده است [۱۰]. عنصر فلئور نیز همگام با کلسیم و با داشتن همبستگی مثبت با آن در نمودارها، روند افزایش تدریجی از خود نشان می‌دهد. علت این افزایش تدریجی را به کمپلکس‌سازی بیشتر یون F و تجمع آن در فلئوریت‌های حاصل از سیال گرمایی نسبت می‌دهند [۱۱]. (شکل ۲)



شکل ۲. نمودار فراوانی انواع اکسیدهای اصلی به همراه فلوریت در فلوریت‌های بی‌رنگ تا زرد کم‌رنگ، آبی تا آبی مایل به سبز و بنفش ذخیره قهرآباد.

جزئی بیشتر است. سنگهای میزبان کربناته (آهکها و دولومیت‌ها) و فلوریت‌های اولیه این ویژگیها را دارا می‌باشند. در این شرایط، محیط اکسیدان و قلیایی بوده و فوگاسیته اکسیژن بالاست. فلوریت‌های نوع پگماتیته و گرمابی اولیه در این گروه جای می‌گیرند. به عبارت بهتر در این دسته از فلوریت‌ها نسبت LREE/HREE بزرگتر از ۱، نسبت La/Sm بزرگتر از ۱، نسبت Tb/La کم و در نمودارها روند کاهشی از La به Lu دیده می‌شود. رفته رفته با کاهش دما، عناصر REE تفکیک بیشتری یافته و با یون F کمپلکس‌های پایدارتری را می‌سازند. در نتیجه REE های سنگین‌تر (HREE) غنی‌شدگی، و REE های سبکتر (LREE) تهی‌شدگی نشان می‌دهند. در این مرحله میزان Ca و سیالات CO<sub>2</sub> دار قابل دسترس بیشتر می‌باشد. مقدار عناصر جزئی کمتر بوده و لیتولوژی سنگ میزبان بیشتر از نوع گرمابی (با غنی‌شدگی بیشتر MREEها) و در نهایت رسوبی (با غنی‌شدگی بیشتر HREEها) است. فلوریت‌های مراحل آخر تفکیک و تبلور که در واقع فلوریت‌های اصلی ته‌نشین شده در رگه‌ها و حفرات کربنات‌ها هستند، این ویژگیها را دارند. در این شرایط، محیط احیایی و اسیدی بوده و فوگاسیته اکسیژن پایین است. فلوریت‌های نوع گرمابی ثانویه و رسوبی در این گروه جای می‌گیرند. در این دسته از فلوریت‌ها نسبت LREE/HREE کمتر از ۱، نسبت La/Sm کمتر از ۱، نسبت Tb/La زیاد و روند افزایشی از La به Lu در نمودارها دیده می‌شود. از سنگ میزبان کربناته به سمت فلوریت‌ها، میزان کل REE تا حد نسبی کاهش می‌یابد.

با توجه به نقش مؤثر کانیه‌های رسی در تمرکز عناصری چون Ba, Sr, Zn, Nb, V, Ga, Cs, Rb, U و Th در فلوریت‌ها و همبستگیهای مثبت و خوب بین Si و Al با عناصر جزئی مذکور در فلوریت‌های این ذخیره به نظر می‌رسد که حضور کانیه‌های رسی و شرایط شست و شوی آنها نقشی ارزنده در تمرکز عناصر مذکور در ذخیره فلوریت قهرآباد داشته است. علاوه بر نقش شست و شوی کانیه‌های رسی در خروج عناصر جزئی در طی تکوین فلوریت‌های تأخیری در این ذخیره، به نظر می‌رسد که تخریب و اکسیداسیون مواد ارگانیکی نیز نقش ارزنده‌ای در خروج عناصر جزئی داشته‌اند. با توجه به همبستگی منفی Cu با Si, Al و Ti چنین استنباط می‌شود که خروج Cu از سیستم در ارتباط با فرآیندهایی نظیر دگرسانی و دگرگونی باشد [۱۲]. همبستگی مثبت و خوب بین Zr و Ni با Si و Al نشان می‌دهد که دو عنصر Ni و Zr به واسطه جذب سطحی توسط رس‌ها در سیستم تمرکز حاصل نموده‌اند و کلاً روند غنی‌شدگی دارند [۱۳]. عنصر Y ضمن تکامل سیال گرمابی و تشکیل فلوریت‌های تأخیری، همواره به یون فلوریت چسبیده و رفته رفته به طور همزمان با آن غنی می‌گردد و مقدار آن در فلوریت‌های اولیه کمتر از انواع دیگر است [۱۴]. مطالعات سالت و همکاران [۱۵] نشان می‌دهد که در مراحل اولیه کانی‌زایی در دماهای بالاتر، به دلیل تفکیک کمتر عناصر REE و کمپلکس‌سازی ناپایدارتر با یون F، REE های سبکتر (LREE) غنی‌شدگی و REE های سنگین‌تر (HREE) تهی‌شدگی نشان می‌دهند. در این مرحله میزان Ca کمتری نیز در دسترس بوده و مقدار عناصر



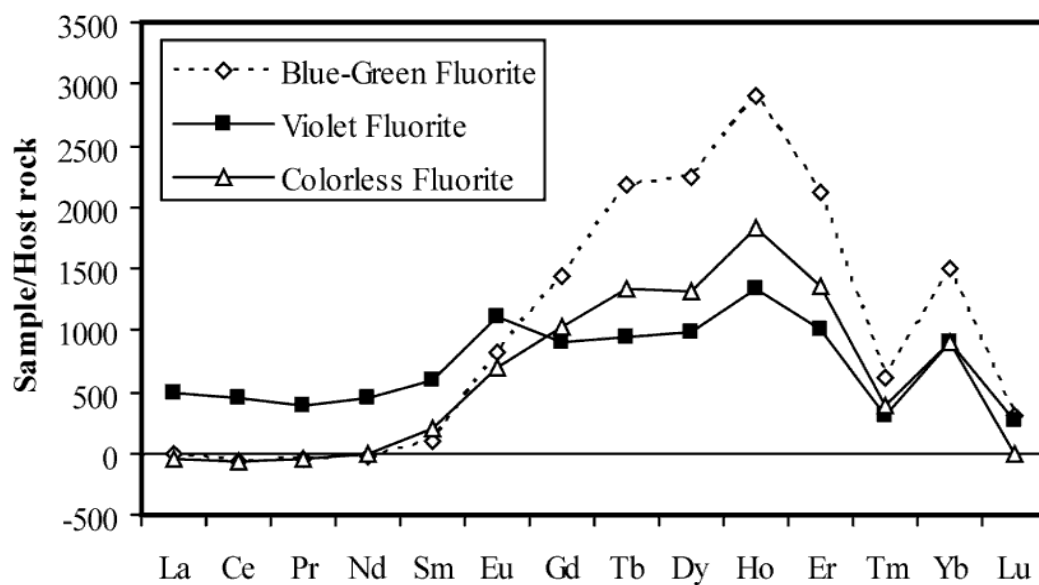
شکل ۳. نمودار فراوانی انواع عناصر فرعی و جزئی در فلئوریت‌های بی‌رنگ تا زرد کم‌رنگ، آبی تا آبی مایل به سبز و بنفش ذخیره قهرآباد.

سپس به سمت فلئوریت‌های تأخیری (بی‌رنگ تا زرد کم‌رنگ و آبی تا آبی مایل به سبز)، هر جا که فرآیند جذب سطحی غالب بوده است LREE با غنی‌شدگی همراه بوده و هر جا که فرآیند کمپلکس‌سازی با یونهای فلئوریدی و کلریدی (به میزان کمتر) غالب بوده، غنی‌شدگی MREE و سپس HREE رخ داده است (شکل ۴). نمودارهای تغییرات مقدار کل REE (روند کاهشی) و توزیع دسته‌ای عناصر REE (سبک، متوسط و سنگین) در نمونه‌های فلئوریتی و سنگ میزبان، نورمالیزه شده نسبت به کندریت [۱۸] در شکل (۵) آمده است. الگوی توزیع عناصر REE در انواع فلئوریت‌های رنگی و سنگ میزبان به گونه‌ای که نسبت به کندریت نورمالیزه شده در شکل (۶) نشان داده شده است، البته در این نمودار از الگوی توزیع میانگین نمونه‌ها (۳ نمونه فلئوریت و ۱ نمونه سنگ میزبان) استفاده شده است. دامنه کم تغییرات آنومالیهای Eu در فلئوریت‌ها و در واقع وجود آنومالیهای مثبت و منفی بسیار کوچک برای Eu نشان می‌دهد که آنها کلاً در شرایط نزدیک به خنثی تشکیل شده‌اند، طوری که با توجه به شکل (۶) می‌توان گفت، تقریباً آنومالی بزرگ و قابل ملاحظه‌ای (مثبت یا منفی) برای Eu در فلئوریت‌ها مشاهده نمی‌شود. آنومالیهای منفی Ce برای فلئوریت‌های سبز-آبی و بی‌رنگ در شکل (۵) نشان می‌دهد که آنها در شرایط احیایی تشکیل شده‌اند، اما برای فلئوریت‌های بنفش آنومالی Ce شاخصی دیده نمی‌شود که نشان می‌دهد این نمونه‌ها در شرایط نزدیک به حدواسط (نه کاملاً اکسیدان و نه کاملاً احیایی) ایجاد شده‌اند.

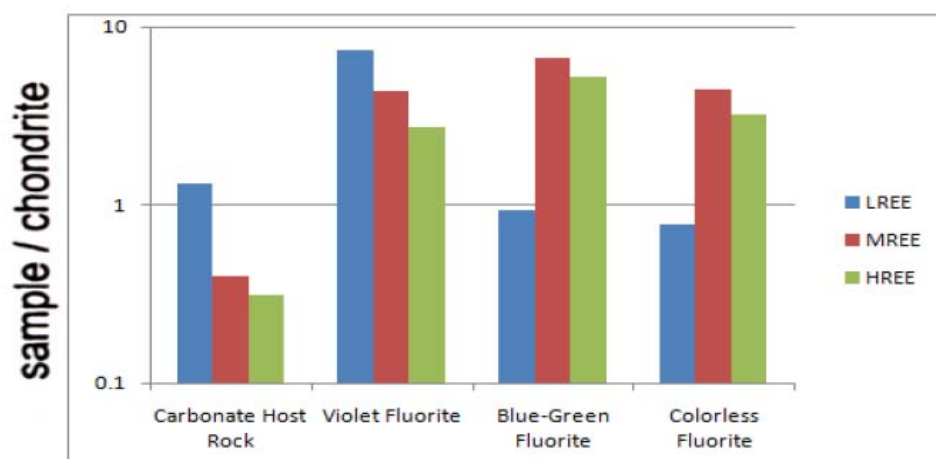
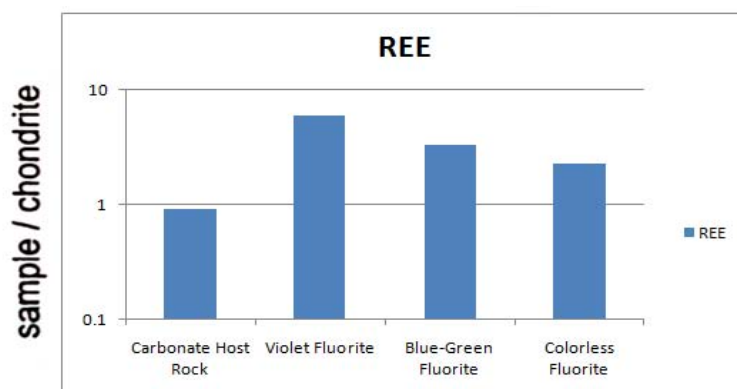
غنی‌شدگی قابل مشاهده در فلئوریت‌های گرمابی، برای عناصر MREE می‌باشد. شرایط pH پایین (اسیدی) باعث تحرک و شست و شوی REE و شرایط pH بالا (قلیایی) باعث ترسیب و ته‌نشینی REE می‌شوند، به همین دلیل است که غلظت REE در محلولهای گرمابی از سنگ میزبان کربناته قلیایی به طرف فلئوریت‌ها با اسیدی شدن محیط، کمتر می‌شود. در شرایط قلیایی، میزان ترسیب و غنی‌شدگی LREE نسبت به HREE بیشتر است [۱۶]. تفکیک فازهای فرعی غنی از LREE (فاز کانایی پاریزیت که غنی از LREE بوده و باعث ته‌نشینی آن در مذاب باقی مانده و غنی‌شدگی MREE و HREE می‌شود و در مراحل اولیه قبل از فلئوریت متبلور می‌شود)، دلیل اصلی ته‌نشینی LREE در فلئوریت‌هاست [۱۷].

با این توصیفات، از مطالعه تغییرات عناصر نادر خاکی در نمونه‌های معدنی ذخیره مورد مطالعه می‌توان گفت که: بررسی روند توزیع REE در فلئوریت‌ها نشان می‌دهد که LREE در فلئوریت‌های بنفش نسبت به دو فلئوریت دیگر در طی تکوین ذخیره با غنی‌شدگی همراه بوده‌اند. این در حالی است که میزان غنی‌شدگی MREE در این تیپ فلئوریت‌ها نسبت به دو فلئوریت دیگر کمتر است. همچنین میزان HREE در فلئوریت‌های بنفش نسبت به فلئوریت‌های آبی تا آبی مایل به سبز و فلئوریت‌های بی‌رنگ تا زرد کم‌رنگ کمتر است. آنچه که محتمل است، این است که در طی روند تفکیک REE و تکامل سیال گرمابی از سنگهای کربناتی درون گیر به سمت فلئوریت‌های اولیه (بنفش) و

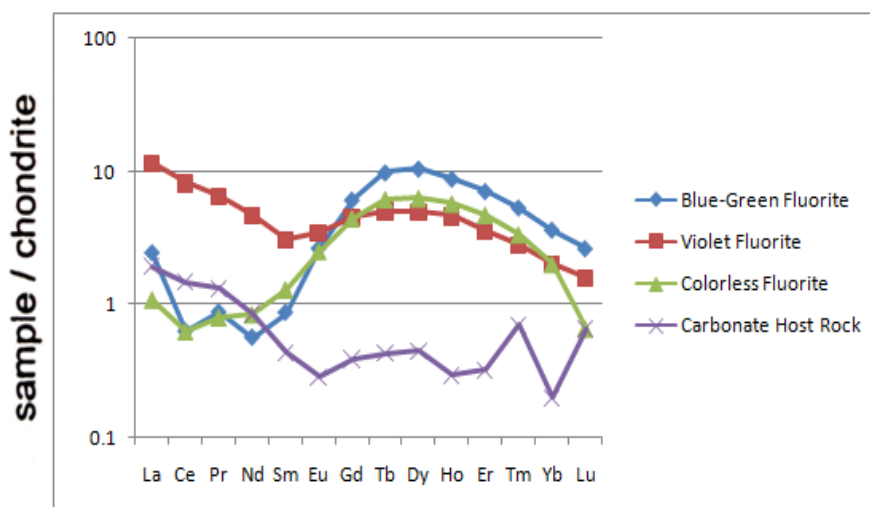




شکل ۴. نمودار تهی شدگی- غنی شدگی عناصر نادر خاکی برای فلئوریت‌های بی‌رنگ تا زرد کم‌رنگ، آبی تا آبی مایل به سبز و بنفش نسبت به سنگ میزبان کربناتی.



شکل ۵. نمودارهای تغییرات مقدار کل REE و توزیع دسته‌ای آنها (سبک، متوسط و سنگین) در نمونه‌های فلئوریتی و سنگ میزبان ذخیره، نورمالیزه شده نسبت به کندریت.

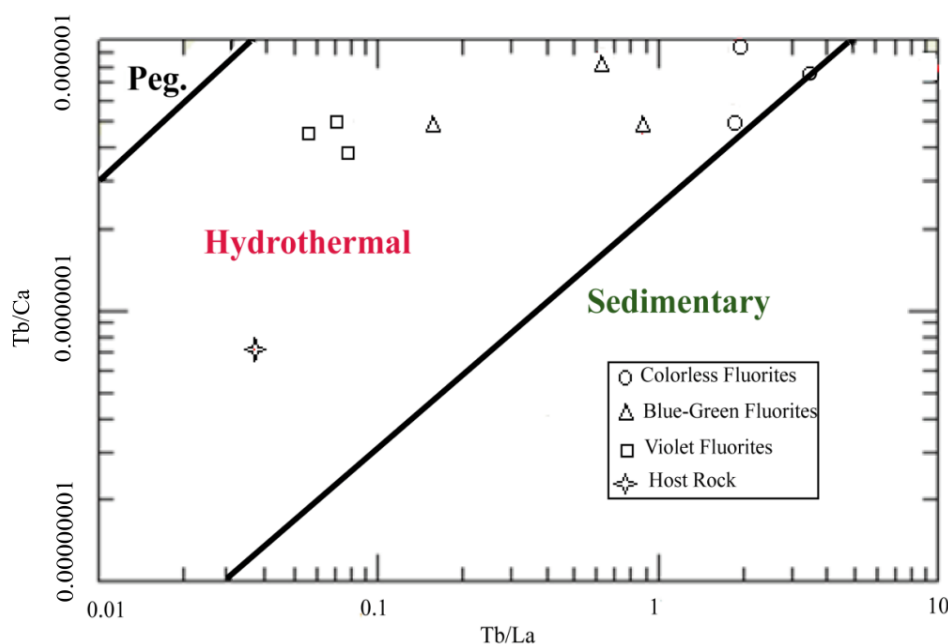


شکل ۶. الگوی توزیع عناصر REE به صورت میانگین در نمونه‌های فلوئوریتی و سنگ میزبان ذخیره قهرآباد، نورمالیزه شده نسبت به کندریت.

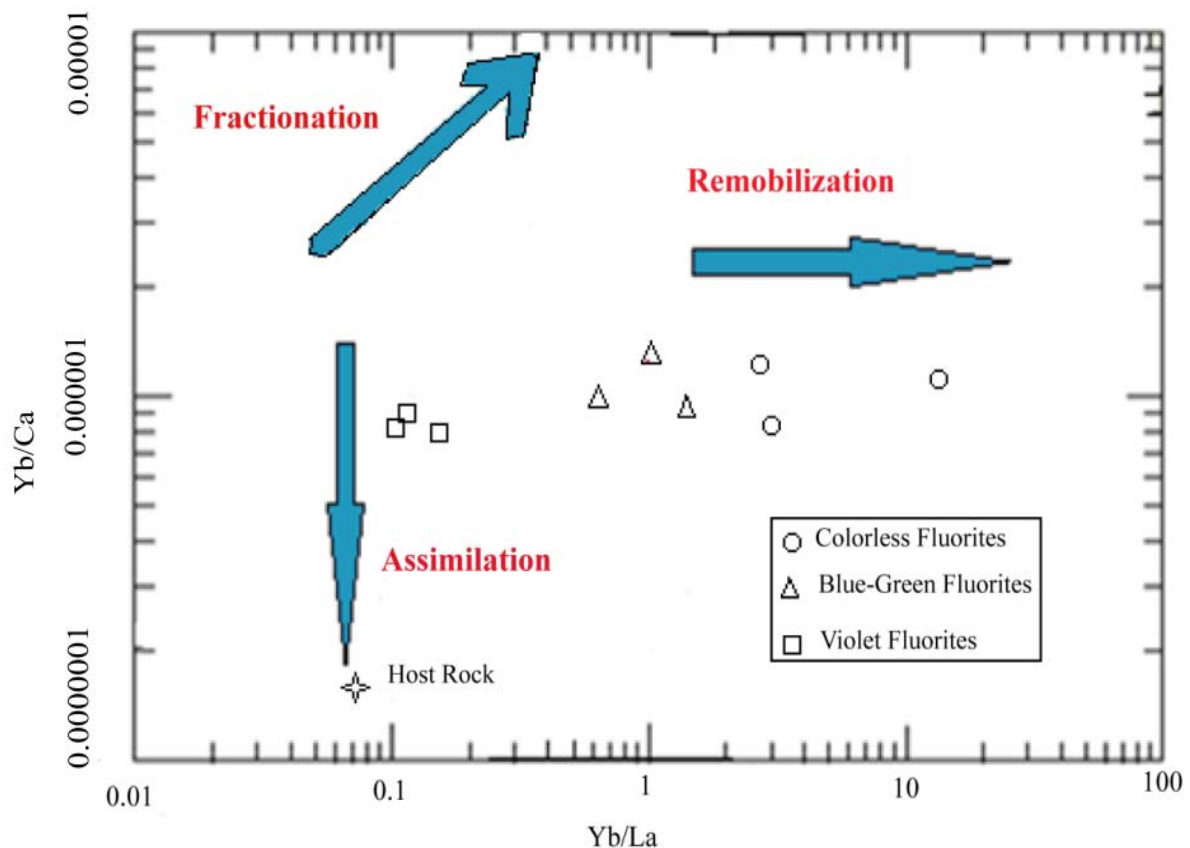
#### منشأ ذخیره

نمودار نسبت  $Tb/Ca$  در مقابل نسبت  $Tb/La$ ، به عنوان شاخص ژنتیکی تفکیک عناصر REE در شبکه فلوئوریت در نظر گرفته می‌شود و نسبت  $Tb/Ca$  شاخص محیط تشکیل فلوئوریت است [۱۹]. پس، هرچه از محیط پگماتیته به سمت گرمایی و رسوبی پیش می‌رویم نسبت  $Tb/Ca$  کمتر و نسبت  $Tb/La$  بیشتر می‌گردد. با توجه به شکل (۷) می‌توان گفت که فلوئوریت‌های ذخیره قهرآباد از نوع گرمایی هستند. همچنین

برای تعیین نسل فلوئوریت‌های تشکیل‌شده (نسل اول، حاصل هضم و جان‌شینی- نسل دوم، حاصل تحرک مجدد) از نمودار تغییرات  $Yb/Ca$  در مقابل  $Yb/La$  استفاده می‌گردد [۲۰]. با رسم این نمودار می‌توان گفت که نمونه‌های بنفش در مراحل اولیه تا میانی تبلور (Early-Middle Stage) و نمونه‌های سبز- آبی و بی‌رنگ در مراحل پایانی تبلور (Late Stage) ایجاد شده‌اند (شکل ۸).



شکل ۷. نمودار  $Tb/Ca$  در مقابل  $Tb/La$  برای فلوئوریت‌های گرمایی ذخیره قهرآباد.



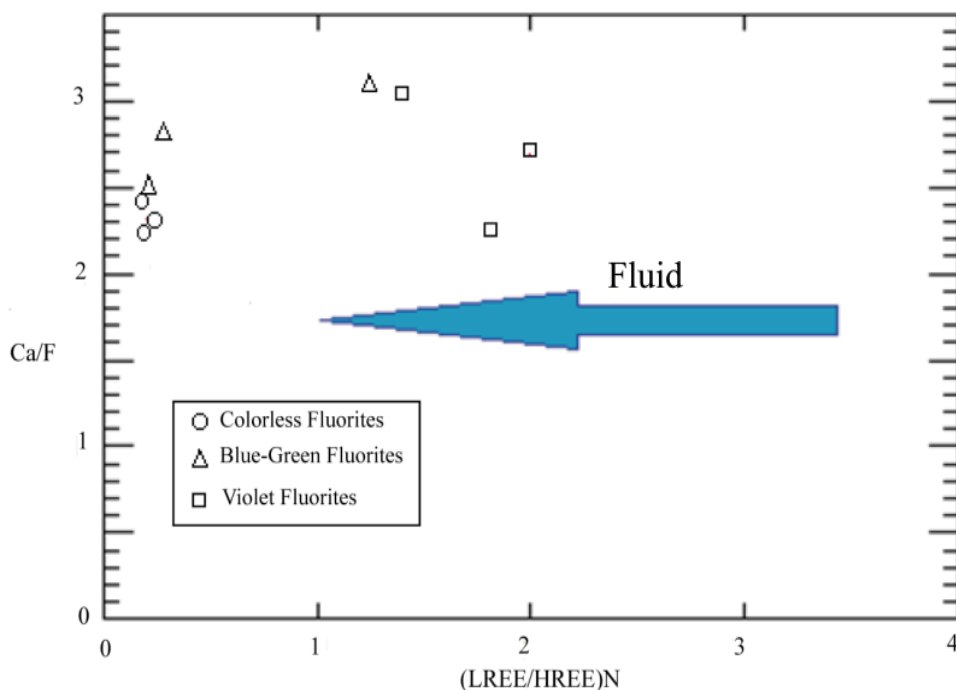
شکل ۸. نمودار Yb/Ca در مقابل Yb/La برای فلوریت‌های گرمایی ذخیره قهرآباد.

میزبان کربناته را می‌توان در نمودار نسبت  $Ca/F$  در مقابل نسبت  $(LREE/HREE)_N$ ، همگام با کاهش مقدار کل REE نشان داد (شکل ۹).

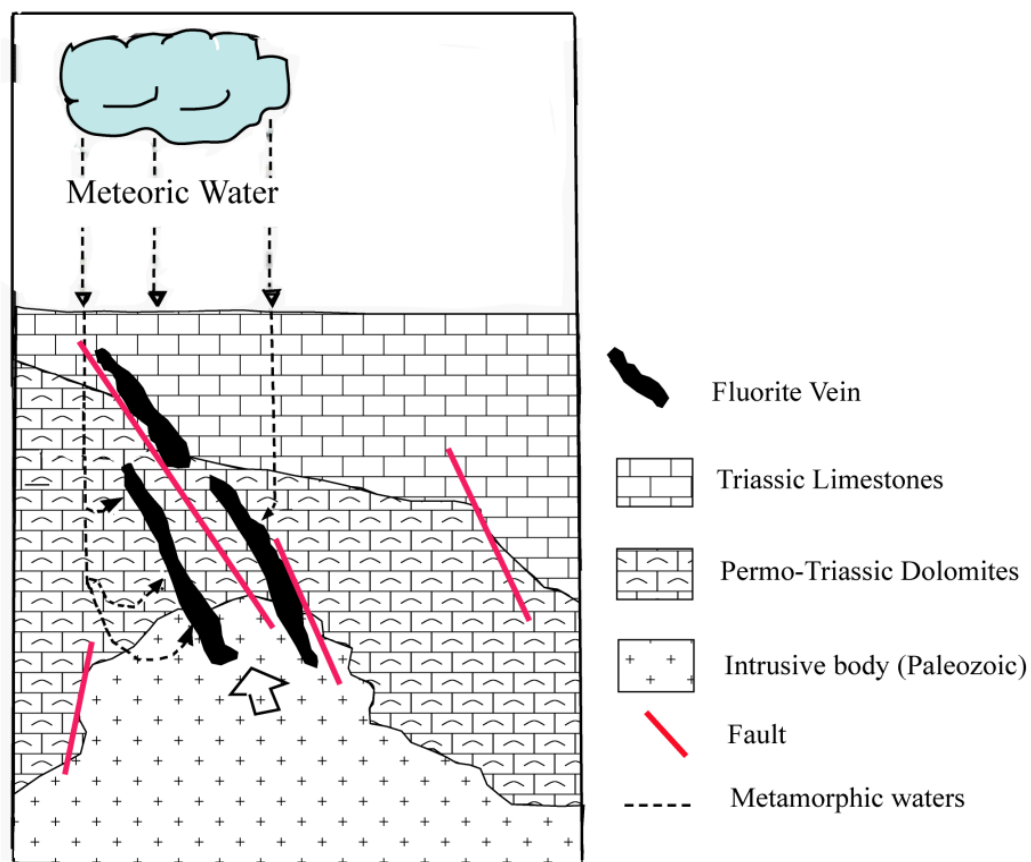
مدل تشکیل ذخیره فلوریت قهرآباد را می‌توان مدل گرمایی (جانیشینی در سنگهای کربناته) در نظر گرفت. در این مدل، ابتدا آبهای جوی چرخیده در عمق با برخورد به توده نفوذی، فلوریت و عناصر نادر خاکی را از آن بیرون کشیده و در اثر واکنش با دولومیت پوششی تحت فشار و دمای بالا، آنها را به صورت فلوریت نسل اول (بنفش) ته‌نشین ساخته است. سپس به دلیل وقوع فرآیندهای تکتونیکی، گسلش و خردشدگی و به تبع آن دگرگونی، آبهای حاصل از دگرگونی در حفرات، شیارها و شکستگیهای سنگ میزبان جایگزین شده و در اثر واکنش با آهکهای رسوبی فوقانی، فلوریت‌های نسل دوم (آبی و بی‌رنگ) را تشکیل داده‌اند (شکل ۱۰).

مراحل اصلی ژنز فلوریت‌ها را در سنگهای درون‌گیر کربناتی می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد [۲۱]:

۱) برهمکنش (Interaction) سیال گرمایی حاوی مقادیر زیادی فلوریت محلول با سنگ دیواره کربناتی در دمای بالا همراه با افزایش pH (به دلیل انحلال، هضم و جانیشینی آن) که نوعی آلتراسیون ایجاد می‌کند و فلوریت‌های بنفش نسل اول تشکیل می‌شوند. این نمونه‌ها از عناصر اصلی، جزئی و نادر خاکی غنی‌اند. ۲) تکامل و تفریق سیال گرمایی در دماهای پایین‌تر، کاهش فعالیت فلوریت محلول و کاهش غلظت عناصر به خصوص عناصر نادر خاکی (تفکیک آنها) همگام با کاهش pH و احیایی شدن محیط (فرآیندهای تبلور و تحرک مجدد - Recrystallization & Remobilization) که باعث تشکیل فلوریت‌های آبی و بی‌رنگ نسل دوم در حفرات و شکافها می‌گردند. بنابر مطالعات بوژه و راکووان [۲۲] مسیر حرکت و تکامل سیال گرمایی در فلوریت‌های با سنگ



شکل ۹. مسیر حرکت و تکامل سیال گرمابی در فلئوریت‌های ذخیره قهرآباد در نمودار Ca/F در مقابل (LREE/HREE)N.



شکل ۱۰. مدل ژنتیکی احتمالی تشکیل ذخیره فلئوریت قهرآباد سقز.

## نتیجه‌گیری

کانادا و سازمان زمین‌شناسی کشور برای انجام آنالیزهای شیمیایی نمونه‌های مورد مطالعه اعلام می‌دارند.

## منابع

- [۱] خلقی خسرقی م. ح.، "نقشه زمین‌شناسی چاپان (ایرانخواه) به مقیاس ۱:۱۰۰۰۰۰"، انتشارات سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، (۱۳۷۸).
- [۲] قربانی م.، "دیباجه‌ای بر زمین‌شناسی اقتصادی ایران"، انتشارات سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، (۱۳۸۱) ۶۹۵ ص.
- [۳] زراسوندی ع. ر.، "اطلس دگرسانی"، انتشارات دانشگاه شهید چمران اهواز، (۱۳۸۶) ۱۲۱ ص.
- [۴] شیدا ب.، "گزارش طرح اکتشاف معدن فلوریت قهرآباد سفز"، سازمان صنایع و معادن استان کردستان، (۱۳۷۲) ۵۸ ص.

- [5] Rollinson H. R., "Using geochemical data: Evaluation, presentation, interpretation", Longman Scientific and Technical (1993) 352.
- [6] Bellanca A., Di Salvo P., Möller P., Neri R., Schley F., "Rare earth and minor elements distribution and petrographic features of fluorites and associated Mesozoic limestones of northwestern Sicily", Chemical Geology 32 (1981) 255-269.
- [7] Gültekin A. H., Örgün Y., Suner F., "Geology, mineralogy and fluid inclusion data of the Kizilcaören fluorite-barite-REE deposit, Eskişehir, Turkey", Journal of Asian Earth Sciences 21 (2003) 365-376.
- [8] Schönenberger J., Köhler J., Markl G., "REE systematics of fluorides, calcite and siderite in peralkaline plutonic rocks from the Gardar province, south Greenland", Chemical Geology 247 (2008) 16-35.
- [9] Sánchez V., Cardellach E., Corbella M., Vindel E., Martín-Crespo T., Boyce A. J., "Variability in fluid sources in the fluorite deposits from Asturias (north Spain): Further evidences from REE, radiogenic (Sr, Sm, Nd) and stable (S, C, O) isotope data", Ore Geology Reviews 37 (2010) 87-100.
- [10] Bau M., Romer R. L., Lüders V., Dulski P., "Tracing element sources of hydrothermal mineral deposits: REE and Y distribution and S-Nd-Pb isotopes in fluorite from MVT deposits in the Pennine Orefield, England", Mineralium Deposita 38 (2003) 992-1008.

منطقه قهرآباد سفز تحت تأثیر سیستم تکتونیکی منطقه قرار گرفته و سه نوع فلوریت رنگی در آن همراه با کانیهایی نظیر کلسیت، دولومیت، کوارتز، رس‌ها، هماتیت و مگنتیت دیده می‌شوند. فرآیند دولومیت زدایی و خروج Mg با پیشرفت روند کانی‌زایی، موجبات غنی‌شدگی درج‌زای Ca در سیستم را فراهم نموده است. با توجه به روند غنی‌شدگی عناصر اصلی و جزئی در انواع فلوریت‌های مورد مطالعه به نظر می‌رسد که فلوریت‌های بنفش در مرحله اولیه کانی‌زایی و فلوریت‌های بی‌رنگ و آبی در مرحله کانی‌زایی تأخیری تشکیل شده‌اند. فلوریت‌های بنفش نسبت به دو نوع فلوریت دیگر از عناصر اصلی و جزئی، غنی‌تر می‌باشند. تجزیه و تحلیل‌های ژئوشیمیایی نشان می‌دهند تغییرات در Eh، pH، فشار و دما همراه با عملکرد فرایندهای دگرسانی، متامورفیزم، اکسیداسیون مواد ارگانیکی، جذب سطحی، فعالیت و انحلال آنیون‌های وابسته، غنی‌شدگی درج‌زای و شست و شوی کانیهایی رسی مهمترین عوامل دخیل در کانی‌سازی این ذخیره بوده‌اند. غنی‌شدگی LREE در این ذخیره به واسطه فرایندهای جذب سطحی (فلوریت‌های اولیه- بنفش) و غنی‌شدگی MREE و HREE توسط فرایندهای کمپلکس‌سازی با آنیونهای فلوریدی و کلریدی (فلوریت‌های تأخیری- آبی و بی‌رنگ) صورت گرفته است. در تعیین نوع ژنز ذخیره فلوریت مورد مطالعه، با رسم نمودار نسبت Tb/Ca در مقابل نسبت Tb/La، مشاهده می‌شود که نمونه‌های فلوریتی ته‌نشین شده، همگی در محدوده گرمابی (هیدروترمال) قرار می‌گیرند. نسبت تغییرات Yb/Ca در مقابل Yb/La برای این ذخیره نشان می‌دهد که نمونه‌های بنفش در مراحل اولیه تا میانی تبلور و نمونه‌های آبی و بی‌رنگ در مراحل پایانی تبلور ایجاد شده‌اند. این نمودار همچنین، تفریق کم عناصر REE طی تکوین ذخیره از انواع اولیه به تأخیری را نشان می‌دهد. با توجه به نحوه ژنز ذخیره، نوع آن را می‌توان گرمابی (جان‌شینی در سنگ‌های کربناته) به حساب آورد. منشأ فلوریت لازم برای ته‌نشینی کانی، توده آذرینی است که در اعماق کم تا متوسط جای گرفته است.

## قدردانی

نویسندگان مقاله مراتب تقدیر و تشکر خود را از شرکت معدنی کان پژوه تهران و آزمایشگاه شرکت SGS واقع در

- [18] Taylor St. R., McLennan S. M., *"The continental crust: Its composition and evolution"*, Blackwell Scientific Publications (1985).
- [19] Möller P., Parekh P. P., Schneider H. J., *"The application of Tb/Ca-Tb/La abundance ratios to problems of fluorite genesis"*, Mineralium Deposita 11 (1977) 111-116.
- [20] Ekambaran V., Brookins D. G., Rosenberg P. E., Emanuel K. M., *"Rare earth element geochemistry of fluorite-carbonate deposits in western Montana, U.S.A"*, Chemical Geology 54 (1986) 319-331.
- [21] Castorina F., Masi U., Padalino G., Palomba M., *"Trace element and Sr-Nd isotopic evidence for the origin of the Sardinian fluorite mineralization (Italy)"*, Applied Geochemistry 23 (2008) 2906-2921.
- [22] Bosze S., Rakovan J., *"Surface structure controlled sectoral zoning of the rare earth elements in fluorite from Long Lake, New York, and Bingham, New Mexico, U.S.A"*, Geochimica et Cosmochimica Acta 66 (2002) 997-1009.
- [11] Sizaret S., Marcoux E., Jebrak M., Touray J. C., *"The Rosignol fluorite vein, Chaillac, France: Multiphase hydrothermal activity and intra-vein sedimentation"*, Economic Geology 99 (2004) 1107-1122.
- [12] Souissi F., Souissi R., Dandurand J. L., *"The Mississippi Valley-type (MVT) fluorite ore at Jebel Stah (Zaghuan District, north-eastern Tunisia): Contribution of REE and Sr isotope geochemistries to the genetic model"*, Ore Geology Reviews 37 (2010) 15-30.
- [13] Yao H. J., Hong F. L., Shao Y. J., Wei Z. S., Hong H. F., Pei N., *"Trace element and Sr-Nd isotope geochemistry of fluorite from the Xiangshan Uranium deposit, southeast China"*, Economic Geology 101 (2006) 1613-1622.
- [14] Cherniak D. J., Zhang X. Y., Wayne N. K., Watson E. B., *"Sr, Y and REE diffusion in fluorite"*, Chemical Geology 181 (2001) 99-111.
- [15] Sallet R., Moritz R., Fontignie D., *"The use of vein fluorite as probe for paleofluid REE and Sr-Nd isotope geochemistry: The Santa Catarina fluorite district, southern Brazil"*, Chemical Geology 223 (2005) 227-248.
- [16] Schwinn G., Markl G., *"REE systematic in hydrothermal fluorite"*, Chemical Geology 216 (2005) 225-248.
- [17] Sasmaz A., Yavuz F., *"REE geochemistry and fluid-inclusion studies of fluorite deposits from the Yaylagözü area (Yıldızeli-Sivas) in central Turkey"*, Chemical Geology 183 (2007) 215-226.