Shahid Chamran University of Ahvaz
OPEN ACCESS Adv. Appl. Geol. Summer 2026, Vol. 16(2): 234 - 262

Research Article

Rare Earth Elements in Phosphatic Horizons of Bahram Formation in Hutk Section, East Zarand, Kerman Province; Economic Importance and Genetic Applications

Mahla Doustmohammadi[1], Behnam Shafiei Bafti [1]*, Hamed Zand Moghadam[1], Amin Afsahi[2]

1- Geology Department, Faculty of Science, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran
2- Arses Development of Mines and Industries Company, Tehran, Iran

Abstract
The present study aims to evaluate the mineral potential of rare earth elements (REEs) in phosphate horizons of the Bahram Formation in Hutk Section, east of Zarand, Kerman province, and their economic importance as well as their genesis for the first time. Based on the 18 wt% P_2O_5 borderline concentration, these horizons can be separated into two groups: phosphatic limestone and phosphorite in terms of petrology and phosphorus concentration. Based on microscopic studies and XRD analysis, calcite, dolomite, quartz, fluorapatite, and goethite are the most abundant minerals identified in the studied horizons. Phosphorites have shown extractable geochemical anomalies of ΣREEs up to ~ 3700 ppm, and in phosphatic limestone ΣREEs reached up to ~ 750 ppm with the highest enrichment for light rare earth elements (LREEs). A strong positive correlation coefficient between P_2O_5 and REEs concentrations (r = 0.84) in this study indicates that fluorapatite is the probable host for REEs in the studied phosphatic horizons. The studied phosphorites have shown positive Ce (0.88 to 1.33) and Eu (1.03 to 1.44) anomalies, indicating the deposition of phosphate and associated REEs under semi-reduced conditions, which is confirmed by their close spatial association with silicate-type oolitic iron horizons and black shales. Based on the present study, the phosphatic and phosphorite rocks of the Bahram Formation in the Hutk section have high mineral potential for the extraction of REEs. These deposits have considerable potential for the simultaneous recovery of phosphorus and rare earth elements.

Keywords: *Rare earth elements, Phosphate, Devonian, Bahram Formation, Kerman*

1-Introduction

Determination of the bulk chemical composition of the samples, especially in terms of phosphorus concentration (weight percent P_2O_5) as well as the concentration of rare earth elements and other elements. The bulk mineralogy of the samples was analyzed by XRD, and the chemical composition of the samples was analyzed by XRF and ICP-MS. The petrography of the samples was performed using a polarizing optical microscope. Based on the P_2O_5 content and petrographic results, the samples were separated into two groups: phosphatic (P_2O_5 between 1 and 18 wt%) and phosphoritic (P_2O_5 more than 18 wt%) samples, and the results of mineralogical and geochemical analysis data for these two groups were described and analyzed.

2-Results and discussion

Phosphorite samples, which include 3 samples, have P_2O_5 concentrations ranging from 21 to 27 wt% and total REE concentrations ranging from 1185 to 3694 ppm, with an average of 2222 ppm, which are higher than the average seawater (700 ppm; Hein et al., 2016). Total LREEs (La-Ce-Pr-Nd) concentrations in these samples range from 704 to 2342 ppm, total MREEs (Sm-Eu-Gd-Y) concentrations range from 352 to 977 ppm, and total HREEs (Tr-Dy-Er-Tm-Yb-Lu-Sc) concentrations range from 129 to 375 ppm. U concentrations in these samples range from Clark values (ppm5) to threshold-grade values (12ppm). The

* Corresponding author: behnam.shafiei@gmail.com
DOI: 10.22055/aag.2026.52321.2575
Received: 2026-07-19
Accepted: 2026-09-09

ISSN: 2717-0764

same situation applies to Th (up to 14 ppm). The Ce/Ce* ratios are 1.1 to 1.33; the Eu/Eu* ratios are 1.17 to 1.44 in these samples. Phosphate components in phosphorite horizons are often present as abundant phosphate pellets with sparite cement, ooids, brachiopod shells and spines, gastropod remains, and echinoderms, which are light yellow to dark brown in color. In addition to phosphate and bioclasts (BC), non-phosphate minerals such as quartz, calcite, and dolomite are also visible. Phosphate microclasts (MC) account for approximately 5%, phosphate particles for approximately 85%, and bioclasts for 10% of the total phosphate particles, which mainly consist of phosphated residues.

The phosphate samples, which include 4 samples, have P_2O_5 concentrations ranging from 1.04 to 13.92 wt% and total REE concentrations ranging from 119 ppm to 756 ppm, with an average of 361, which are lower than the average seawater (700 ppm). The total LREE concentrations in these samples range from 79 ppm to 438 ppm, the total MREE concentrations range from 30 ppm to 231 ppm, and the total HREE concentrations range from 10 ppm to 88 ppm. The phosphate samples show low concentrations of U (max. 3 ppm) and Th (max. 6 ppm), ranging from values below the Clarke values to values close to the Clarke values for these elements. The Ce/Ce* ratios are 0.88 to 1.07, and the Eu/Eu* ratios are 1.03 to 1.33 in these samples. These samples were actually phosphatic limestones in which the phosphate particles and fragments were mainly ovoid in shape, scattered phosphate and carbonate bioclasts from brachiopods, bryozoans, brachiopod spines, and echinoderms, and about 40% are feldspars; 25% are lithoclasts containing 10% quartz. The phosphate clasts are angular to elliptical, and their size varies from sand to gravel. Most of the phosphate mudclasts and lithoclasts are pale brown in color and isotropic and usually lack internal structure. In all samples, there are traces of fractures filled with calcite, dolomite, quartz, and phosphate in the phosphate pellets. Other phosphate components, as well as traces of bay corrosion resulting from selective dissolution, indicate diagenetic pressures.

Phosphorites and phosphate rocks in the lower siliciclastic and upper carbonate parts of the Bahram Formation represent a shallow, upward-facing sequence deposited in a nearshore, mixed-energy, wave- and tidal-dominated environment, from estuarine to open marine environments, on a gently sloping continental ramp at the northern margin of Gondwana (Sharafi et al., 2016). These two members may reflect two major progradational-regressive cycles during the Famennian sea-level changes (Becker et al., 2012). Each cycle begins with marine advance, which is suitable for the deposition of organic matter and phosphates, and the cycle ends with a lowering of sea level, which leads to erosion, sieving, re-transportation of sediments, and an increase in the density of phosphate particles (Salama et al., 2018). Hassani et al., (2020) have considered phosphate deposits in the Sarashk and Hutk sections of the Bahram Formation in northern Kerman to be the result of (1) direct deposition of phosphorites from upwelling currents and the flourishing of life on the continental shelf, (2) the poisoning of continental shelf waters due to oxygen deficiency caused by the flourishing of biological communities and their subsequent high mortality, and (3) the result of diagenesis. Given the abundant fossil content and phosphate bioclasts in the phosphate horizon of the Hutk section of the Bahram Formation, the origin of phosphorus in these deposits could have been similar to that in the Zagros phosphorite deposits. The origin of phosphorus in the Zagros phosphorite horizon has been attributed to microbial decomposition of organic compounds under conditions of rising sea levels and subsequent release of phosphate organic compounds into pore waters (Zarasvandi et al., 2021).

The distribution pattern of REEs well reflects the conditions governing the formation of phosphorites at the time of formation (Tzifas et al., 2014). Changes in Eu anomalies (Eu/Eu*) indicate conditions varying from oxygenic to anoxic (Jiang et al., 2007; Zarasvandi et al., 2019). Phosphorites and phosphate rocks of the Bahram Formation show slightly positive Eu anomalies with Eu/Eu* ranging from 1.3 to 1.44. The presence of calcite and dolomite in the phosphorites and phosphate rocks of the Bahram Formation suggests that the pH was likely above 8 (Garrels and Christ, 1965). Therefore, the pH was probably high enough to allow the reduction of Eu^{+3} to Eu^{+2}. In the Bled El Hadba phosphorites, substitution with Ca+2 in phases such as “francolite” and other elements of glauconite minerals, in addition to adsorption, are the main mechanisms controlling the adsorption of REEs and other trace elements (such as Sr and U) (Laouar et al., 2024). The substitution of rare earth cations in fluorapatite can be evaluated as a mechanism for the enrichment of these elements by examining the correlation between the essential structural components of fluorapatite and other elements that are positively correlated with P_2O_5. Given the similar ionic radius of Ca and REEs and the positive correlation between REEs and P_2O_5 ($r = 0.84$) in the studied phosphate and

ISSN: 2717-0764
CC BY

phosphorite samples, as well as the positive correlation between U and P_2O_5 (r = 0.92), the main minerals containing U and REEs in the Bahram Formation are most likely fluorapatite. Organic matter seems to be essential for phosphatization because it provides a source of phosphate and energy for oxidation-reduction changes (Jarvis, 1992). In the phosphates of the Zagros zone, high concentrations of REEs have been reported in parts of the phosphorites that were richer in organic matter. These materials play an important role in the surface adsorption and concentration of trace and rare earth elements in phosphorites (Tzifas et al., 2014; Zarasvandi et al., 2019).

3-Conclusions

1. The phosphate horizons of the Bahram Formation in the Hutk section can be divided into two petrological groups, phosphorite and lime phosphate, based on the weight percentage of P_2O_5.
2. Based on microscopic studies and general mineralogy based on XRD analysis, calcite, dolomite, quartz, fluorapatite, and goethite are the most abundant minerals identified in the studied samples in both phosphate rock and phosphorite groups.
3. Microscopic studies on the studied phosphorite samples showed that the phosphate components in the phosphorite and phosphatic horizons are often in the form of abundant phosphate pellets with sparite cement, ooids, shells and brachiopod spines, gastropod remains, and echinoderms that appear in light yellow to dark brown.
4. Phosphorites with a P_2O_5 content of more than 18 wt% to 27 wt% had extractable geochemical anomalies of rare earth elements (from more than 1000 ppm to about 3700 ppm for ΣREEs), while phosphatic limes with a P_2O_5 content of less than 1 to 18 wt% exhibited significant geochemical anomalies of rare earth elements (up to about 750 ppm for ΣREEs).
5. Among these elements, LREEs in both phosphate and phosphorite sample groups have shown enrichment up to about 2 times compared to MREEs and up to about 4 times compared to HREEs, and both petrological groups are devoid of U and Th and insignificant.
6. The normalized pattern of rare earth element concentrations in phosphate horizons relative to the values of the mentioned elements in the Australian Post-Archaean shale, in all profiles related to phosphorite samples, Eu and Ce have exhibited a weak to moderate positive anomaly, while in profiles related to phosphate samples, Eu has shown a weak positive anomaly but Ce has shown no anomaly to a weak negative anomaly. The positive anomaly in all phosphorite samples indicates a change in conditions from oxidic at the time of phosphate deposition to semi-reductive-reduced due to the destruction and decomposition of organic compounds by microorganisms and the provision of conditions for the entry of trace elements into the apatite crystal structure.
7. The moderate to strong positive correlation coefficients obtained between phosphorus concentration and REEs in this study suggest that fluorapatite is a probable rare earth element-bearing phase in the phosphate horizons of the Bahram Formation in the Hutk section. Accordingly, the phosphate and phosphorite rocks of the Bahram Formation in the Hutk section have high mineral potential for the extraction of REEs.

The phosphorite deposits of the Bahram Formation in the Hutk section may be considered a potential economic source of rare earth elements (REEs) and phosphorus, and their exploitation potential could be evaluated through further exploration and beneficiation studies.

4-References

Balaram, V., 2023a. Potential Future Alternative Resources for Rare Earth Elements: Opportunities and Challenges. Minerals 13, 425. https://doi.org/10.3390/min13030425

Balaram, V., Rahaman, W., Roy, P., 2022. Recent advances in MC-ICP-MS applications in Earth and environmental sciences: Challenges and solutions. Geosystems and Geoenvironment 1, 100019. https://doi.org/10.1016/j.geogeo.2021.100019

Balaram, V., Santosh, M., Satyanarayanan, M., Srinivas, N., Gupta, H., 2024. Lithium: A review of applications, occurrence, exploration, extraction, recycling, analysis, and environmental impact. Geoscience Frontiers 15, 101868. https://doi.org/10.1016/j.gsf.2024.101868

ISSN: 2717-0764

Batapola, N., Ratnayake, N., Abeysinghe, B., Premasiri, R., Dushyantha, N., Ilankoon, I.M.S.K., Chandrajith, R., Rohitha, S., Dissanayake, K., Dharmaratne, P., Ratnayake, A.S., Dilshara, P., 2023. The potential of REEs in the Eppawala Phosphate Deposit, Sri Lanka: REE enrichment, mineralization, and economic significance. Environmental Earth Sciences 82, 446. https://doi.org/10.1007/s12665-023-11135-3

Becker, R.T., Gradstein, F.M., Hammer, O., 2012. The Devonian Period. In: Gradstein, F.M., Ogg, J.G., Schmitz, M.D., Ogg, G.M. (Eds.), The Geologic Time Scale 2012. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, pp. 559–601. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59425-9.00022-6

Bishop, B.A., Robbins, L.J., 2024. Using machine learning to identify indicators of rare earth element enrichment in sedimentary strata with applications for metal prospectivity. Journal of Geochemical Exploration 258, 107388. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2024.107388

Chinkaka, E., Klinger, J.M., Davis, K.F., Bianco, F., 2023. Unexpected expansion of rare-earth element mining activities in the Myanmar–China border region. Remote Sensing 15, 4597. https://doi.org/10.3390/rs15184597

Dar, S.A., Balaram, V., Roy, P., Mir, A.R., Javed, M., Teja, M.S., 2025. Phosphorite deposits: A promising unconventional resource for rare earth elements. Geoscience Frontiers 16, 102044. https://doi.org/10.1016/j.gsf.2025.102044

Dastanpour, M., 1996. The Devonian System in Iran: A review. Geological Magazine 133, 159–170. https://doi.org/10.1017/S0016756800008670

Dastanpour, M., 1999. The stratigraphy and geochemistry of Late Devonian phosphatic rocks in Kerman. Research Journal of University of Isfahan 13, 59-72.

Dimitrijevic, M.D., 1973. Geology of Kerman Region. Geological Survey of Iran, Report No. Yu/52, Tehran, 334 pp.

Garrels, R.M., Christ, C.L., 1965. Solutions, Minerals, and Equilibria. Harper & Row, New York, 450 pp.

Geological Organization of Iran, 2017. Exploration of Rare Earth Elements in Iran and Exploration of Rare Earth Elements in Phosphate Horizons of Iran. Geological Survey of Iran, Tehran, 234 pp.

Haneklaus, N.H., Mwalongo, D.A., Lisuma, J.B., Amasi, A.I., Mwimanzi, J., Bituh, T., Ćirić, J., Nowak, J., Ryszko, U., Rusek, P., Maged, A., Bilal, E., Bellefqih, H., Qamouche, K., Ait Brahim, J., Beniazza, R., Mazouz, H., van der Merwe, E.M., Truter, W., Kyomuhimbo, H.D., Wacławek, S., 2024. Rare earth elements and uranium in Minjingu phosphate fertilizer products: Plant food for thought. Resources, Conservation and Recycling 207, 107694. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2024.107694

Hashmie, A., Rostamnejad, A., Nikbakht, F., Ghorbanie, M., Rezaie, P., Gholamalian, H., 2016. Depositional environments and sequence stratigraphy of the Bahram Formation (middle–late Devonian) in north of Kerman, south-central Iran. Geoscience Frontiers 7, 821–834. https://doi.org/10.1016/j.gsf.2015.07.002

Hassani, M.J., Ameri, H., Honarmand, M., Hosseinipour, F., 2020. The microfacies, sequence stratigraphy and genesis of the Upper Devonian phosphorites in the north of Kerman, SE Iran. Rivista Italiana di Paleontologia e Stratigrafia 126, 847–864. https://doi.org/10.13130/2039-4942/14468

Hein, J.R., Koschinsky, A., Mikesell, M., Mizell, K., Glenn, C.R., Wood, R., 2016. Marine phosphorites as potential resources for heavy rare earth elements and yttrium. Minerals 6, 88. https://doi.org/10.3390/min6030088

Humphries, M., 2013. Rare Earth Elements: The Global Supply Chain. Congressional Research Service, Library of Congress, Washington, DC, USA, 31 pp. R41337.

Jarvis, I., 1992. Sedimentology, geochemistry and origin of phosphate chalks: The Upper Cretaceous deposits of NW Europe. Sedimentology 39, 55–97. https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.1992.tb01023.x

Jiang, S.Y., Zhao, H.X., Chen, Y.Q., Yang, T., Yang, J.H., Ling, H.F., 2007. 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. Chemical Geology 244, 584–604. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.07.010

Kechiched, R., Laouar, R., Bruguier, O., Salmi-Laouar, S., Kocsis, L., Bosch, D., Foufou, A., Ameur-Zaimeche, O., Larit, H., 2018. Glauconite-bearing sedimentary phosphorites from the Tébessa region

ISSN: 2717-0764

(eastern Algeria): Evidence of REE enrichment and geochemical constraints on their origin. Journal of African Earth Sciences 145, 190–200. https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2018.05.018

Kidder, D., Krishnaswamy, P., Mapes, P., 2003. Elemental mobility in phosphatic shales during concretion growth and implications for provenance analysis. Chemical Geology 198, 335–353. https://doi.org/10.1016/S0009-2541(03)00036-6

Laouar, K., Laouar, R., Bruguier, O., Bosch, D., Kechiched, R., Bouhlel, S., Tlili, A., 2024. Geochemistry of Bled El Hadba phosphorites (NE Algeria): Glauconitization process versus REE-enrichment. Journal of Geochemical Exploration 258, 107398. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2024.107398

Salama, W., Khirekesh, Z., Amini, A., Shafiei Bafti, B., 2018. Diagenetic evolution of the Upper Devonian phosphorites, Alborz Mountain Range, northern Iran. Sedimentary Geology 376, 90–112. https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2018.08.001

Santosh, M., Groves, D.I., Yang, C.X., 2024. Habitable planet to sustainable civilization: Global climate change with related clean energy transition reliant on declining critical metal resources. Gondwana Research 130, 220–233. https://doi.org/10.1016/j.gr.2024.01.013

Sharafi, M., Longhitano, S.G., Mahboubi, A., Moussavi-Harami, R., Mosaddegh, H., 2016. Sedimentology of a transgressive mixed-energy (wave/tide-dominated) estuary, Upper Devonian Geirud Formation (Alborz Basin, northern Iran). In: Tessier, B., Reynaud, J.-Y. (Eds.), Contributions to Modern and Ancient Tidal Sedimentology. Wiley, pp. 261–292. https://doi.org/10.1002/9781119218395.ch15

Tzifas, I.Tr., Godelitsas, A., Magganas, A., Androulakaki, E., Eleftheriou, G., Mertzimekis, T.J., Perraki, M., 2014. Uranium-bearing phosphatized limestones of NW Greece. Journal of Geochemical Exploration 143, 62–73. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.03.009

Wang, Z.Y., Fan, H.R., Zhou, L., Yang, K.F., She, H.D., 2020. Carbonatite-related REE deposits: An overview. Minerals 10, 965. https://doi.org/10.3390/min10110965

Wendt, J., Kaufmann, B., Belka, Z., Farsan, N., Karimi Bavandpur, A., 2002. Devonian/Lower Carboniferous stratigraphy, facies patterns and palaeogeography of Iran. Part I. Southeastern Iran. Acta Geologica Polonica 52, 129–168.

Wu, S., Wang, L., Zhang, P., El-Shall, H., Moudgil, B., Huang, X., Zhao, L., Zhang, L., Feng, Z., 2018. Simultaneous recovery of rare earths and uranium from wet process phosphoric acid using solvent extraction with D2EHPA. Hydrometallurgy 175, 109–116. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.10.025

Zarasvandi, A., Fereydouni, Z., Alizadeh, B., Absar, N., Dutt Shukla, A., Qaim Raza, M., Ashok, M., Zentilli, M., 2021. Phosphogenesis in the Zagros Fold-Thrust Belt, Iran: The link between the Tethyan paleoenvironment and phosphate ore deposition. Ore Geology Reviews 139, 104563. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2021.104563

Zarasvandi, A., Fereydouni, Z., Pourkaseb, H., Sadeghi, M., Mokhtari, B., Alizadeh, B., 2019. Geochemistry of trace elements and their relations with organic matter in Kuh-e-Sefid phosphorite mineralization, Zagros Mountain, Iran. Ore Geology Reviews 104, 72–87. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.10.013

HOW TO CITE THIS ARTICLE:
Doustmohammadi, M., Shafiei Bafti, B., Zand Moghadam, H., Afsahi, A., 2026. Rare Earth Elements in Phosphatic Horizons of Bahram Formation in Hutk Section, East Zarand, Kerman Province; Economic Importance and Genetic Applications. Adv. Appl. Geol. 16 (2), 234-262.
DOI: 10.22055/aag.2026.52321.2575
https://aag.scu.ac.ir/article_20920.html

©2026 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

ISSN: 2717-0764

مقاله پژوهشی

عناصر نادر خاکی در افق‌های فسفاتی سازند بهرام در بُرش هوتک، شرق زرند، استان کرمان؛ اهمیت اقتصادی و کاربردهای پیدایشی

مهلا دوست محمدی
گروه زمین شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران
بهنام شفیعی بافتی*
گروه زمین شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران
حامد زند مقدم
گروه زمین شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران
امین افصحی
شرکت توسعه معادن و صنایع آرسس، تهران، ایران
behnam.shafiei@gmail.com
تاریخ دریافت: ۱۴۰۵/۰۴/۲۸ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵/۰۶/۰۶

چکیده

هدف از این مطالعه، ارزیابی پتانسیل معدنی عناصر نادر خاکی (REEs) در افق‌های فسفاتی سازند بهرام در بُرش هوتک، شرق زرند، استان کرمان و اهمیت اقتصادی و کاربردهای پیدایشی این افق‌ها برای اولین بار است. بر اساس مرز غلظتی ۱۸ درصد وزنی P_2O_5 این افق‌ها از نظر سنگ‌شناسی و غلظت فسفر به دو گروه آهک فسفاتی و فسفریت قابل تفکیک هستند. بر پایه‌ی مطالعات میکروسکوپی و آنالیز XRD ، کلسیت، دولومیت، کوارتز، فلوئورآپاتیت و گوتیت فراوانترین کانی‌های شناسایی شده در این افق‌ها می‌باشد. فسفریت‌ها از بی‌هنجاری زمین‌شیمیایی قابل استخراج از عناصر نادر خاکی تا حدود ۳۷۰۰ppm و در سنگ‌های فسفاتی تا حدود ۷۵۰ppm برای ΣREEs برخوردار بودند و از میان این عناصر، عناصر نادر خاکی سبک (LREEs) بیشترین غنی‌شدگی را نشان داده‌اند. ضرایب همبستگی مثبت قوی بدست آمده بین غلظت فسفر و غلظت عناصر نادر خاکی (r=۰/۸۴) در این مطالعه پیشنهاد می‌کند که فلوئورآپاتیت میزبان احتمالی عناصر نادر خاکی در این افق‌ها می‌باشد. فسفریت‌های مورد مطالعه، آنومالی مثبت Ce (۰/۸۸ تا ۱/۳۳) و Eu (۱/۰۳ تا ۱/۴۴) را به نمایش گذاشته‌اند که نشان‌دهنده نهشت فسفات و عناصر نادر خاکی همراه در شرایط نیمه احیایی-احیایی می‌باشد که همراهی مکانی نزدیک آن‌ها به افق‌های آهن اُالیتی نوع سیلیکاتی و شیل‌های سیاه تایید می‌شود. بر پایه پژوهش حاضر، سنگ‌های فسفاتی و فسفریتی سازند بهرام در بُرش هوتک از پتانسیل معدنی بالایی برای استحصال عناصر نادر خاکی برخوردار می‌باشند. این نهشته‌ها پتانسیل بالقوه‌ای برای بهره‌برداری هم‌زمان از فسفر و عناصر نادر خاکی دارند.

واژه‌های کلیدی: *عناصر نادر خاکی، فسفات، دونین، سازند بهرام، کرمان*

۱- مقدمه

از دو دهه گذشته تقاضا برای اکتشاف و فرآوری عناصر راهبردی به‌طور مداوم در حال افزایش است و از میان این عناصر علاقه‌ی فزاینده‌ای به عناصر نادر خاکی (REEs) وجود دارد که نقش مهمی درصنعت و فناوری ایفا می‌کنند (Humphries, 2013; Kechiched et al., 2018; Balaram et al., 2024; Santosh et al., 2024). ذخایر عناصر نادر خاکی در تمام سطح جهان پراکنده شده‌اند، اما در حال حاضر به دلیل کاهش منابع اقتصادی با کمبود مواجه هستند. تولیدکنندگان اصلی سنگ معدن عناصر نادر خاکی شامل چین، ایالات متحده، میانمار، استرالیا و تایلند هستند (U.S. Geological Survey, 2026). نکته قابل توجه این است که میانمار شاهد افزایش فعالیت استخراج عناصر نادر خاکی در سال ۲۰۲۳ بوده است (Chinkaka et al., 2023). منابع معدنی اولیه عناصر نادر خاکی عبارتند از سنگ‌های آذرین قلیایی، کربناتیت‌ها، پگماتیت‌ها، رگه‌ها، کانسارهای مس-طلا- اکسید آهن و

کانسارهای اسکارن (Wang et al., 2020; Balaram et al., 2022). علاوه بر این‌ها، پسماند حاصل از استحصال آلومینیوم از بوکسیت‌ها (Nouri Nav et al., 2022)، و باطله‌های حاصل از ذغال‌شویی و تولید کُک از ذغال‌سنگ‌ها (Sadati and Hosseinkhani, 2023) از جمله منابع معدنی ممکن برای استحصال عناصر نادر خاکی مطرح هستند. ماسه‌های ساحلی بدلیل وجود حاوی کانی‌هایی مانند مونازیت، روتیل، ایلمنیت، زیرکن، گارنت و سیلیمانیت و همچنین رس‌ها ممکن است غنی از عناصر نادر خاکی باشند (Sengupta and Van Gosen, 2016; Papadopoulos et al., 2019). علاوه بر این منابع ثانویه، فسفریت‌ها از جمله منابع جایگزین امیدوارکننده عناصر نادر خاکی است (Kato et al., 2011; Balaram, 2023a; Bishop and Robbins, 2024; Dar et al., 2025). ذخایر فسفریت رسوبی متعددی شناسایی شده‌اند که غنی شدگی فوق‌العاده‌ای در عناصر نادر خاکی و ایتریم (> ppm ۱۰۰۰) نشان می‌دهند، به ویژه از دوره پرکامبرین تا کامبرین (Yang et al., 2021a; Yang et al., 2021b; Wu et al., 2022) ، پالئوسن تا ائوسن (Laouar et al., 2024) و دونین پسین (Zhang, 2015; Ma et al., 2024). غلظت عناصر نادر خاکی در سنگ معدن فسفات متفاوت است اما معمولاً بالاتر از ppm ۱۰۰۰۰ نیست (Habashi, 1985)، در سنگ معدن مجتمع معدنی-شیمیایی کاتالائو در برزیل غلظت عناصر نادر خاکی بسیار بالا (ppm ۱۶۶۵۰) گزارش شده است. این امر کاملاً غیرمعمول است، زیرا اکثر سنگ‌های فسفات در سطح جهان (به‌ویژه اکثر سنگ‌های فسفات با منشأ رسوبی) غلظت‌هایی تا ppm ۵۰۰ را نشان می‌دهند (Haneklaus et al., 2024).

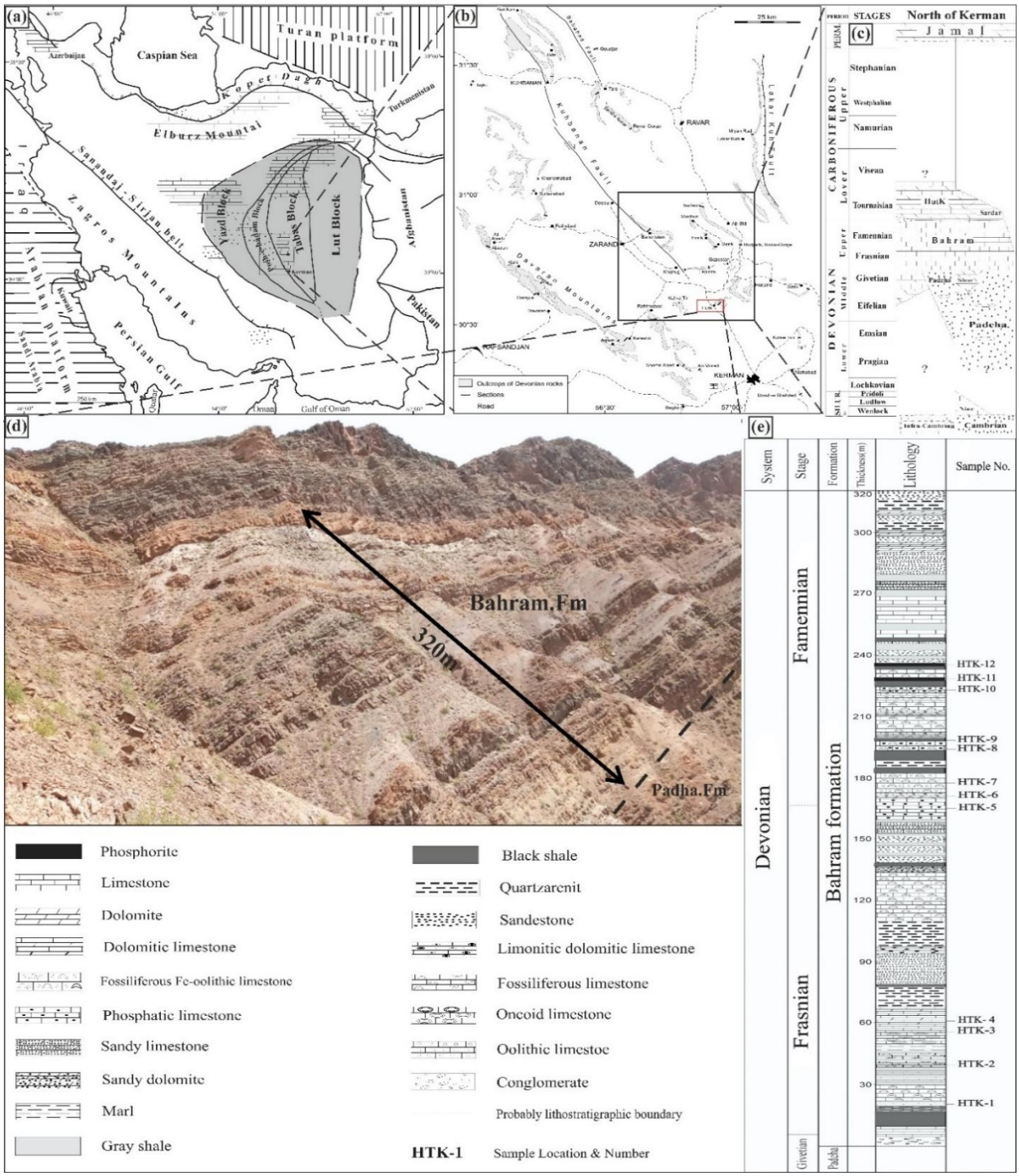
فسفریت یا فسفاتیت بعنوان سنگ رسوبی شیمیایی/زیست شیمیایی با حداقل ۱۸ درصد وزنی P_2O_5 و ۵۰ درصد حجمی کانی فسفاته به صورت کانی‌های کالوفان (فاز نامتبلور)، آپاتیت و فرانکولیت (بصورت مخفی بلور تا متبلور)، از منابع معدنی فرعی عناصر نادر خاکی می‌باشد که می‌توانند در طی فرایند تشکیل واجد مقادیر زیادی REEs شوند (Kidder et al., 2003; Wu et al., 2018). ذخایر فسفات غنی از عناصر نادر خاکی Zhijin در چین از سنگ‌های فسفاته بایوکلاستدار و سنگ‌های فسفاته و دولومیت‌های فسفردار تشکیل شده است. این سنگ‌ها غنی از کانی‌های فسفاته مانند آپاتیت و کالوفان هستند (Xiong et al., 2024). ذخیره فسفات (EPD) Eppawalaدر سریلانکا بعنوان منبع معدنی ممکن برای بازیابی عناصر نادر خاکی به عنوان یک محصول جانبی در نظر گرفته می‌شود. میانگین غلظت عناصر نادر خاکی در این ذخیره بین ppm ۲۵۰۰ تا ppm ۶۰۹۲ است. آنالیزهای کانی‌شناسی نشان داد که کانی‌های اصلی عناصر نادر خاکی در EPD، کانی‌های گروه آپاتیت هستند (Batapola et al., 2023). اخیراً مطالعات جدیدی در زمینه امکان تولید عناصر نادر خاکی از ذخایر فسفاتی توسط پژوهشگران سایر کشورها مانند چین و ایالات متحده آمریکا صورت پذیرفته و نتایج قابل قبولی حاصل گردیده است.

در ایران، مطالعات پیشین حداکثر مجموع غلظت عناصر نادر خاکی (∑REEs) در فسفات‌های رسوبی را حدود ppm۱۰۰۰ برای فسفاتیت‌های زمان پالئوسن در پهنه زاگرس و ppm ۱۱۰۰ برای فسفاتیت‌های زمان دونین در پهنه البرز گزارش کرده است (Geological Survey of Iran, 2017). نهشته‌های فسفاتی دونین در ایران مرکزی عمدتاً در سازند کربناتی بهرام و در شمال استان کرمان شناسایی شده است (Dimitrijevic, 1973; Dastanpour 1996, 1999; Wendt et al., 2002; Hashemi et al., 2016; Hassani et al., 2020;). یکی از بهترین بُرش‌هایی که سازند بهرام با میان لایه‌های فسفاتی در آنجا شناسایی شده است بُرش هوتک (Hutk section) در ۳۰ کیلومتری شمال شهر کرمان (در موقعیت جغرافیایی 56° 56′ 42.34”E - 30°34′16,84”N) است که در مجاورت روستای هوتک از توابع شهرستان زرند واقع شده است (شکل ۱). علیرغم انجام مطالعات ارزشمند گذشته (Salama et al., 2018; Zarasvandi et al., 2019)، تاکنون گزارشی از غلظت عناصر نادر خاکی در نهشته‌های فسفاتی سازند بهرام منتشر نشده است، در نتیجه اهمیت و پتانسیل معدنی این نهشته‌ها از وجود عناصر نادر خاکی نامشخص است. مقاله حاضر، گزارش اولین ارزیابی از پتانسیل معدنی عناصر نادر خاکی سازند بهرام در استان کرمان می‌باشد که اهمیت این نهشته‌ها را بعنوان منبع معدنی احتمالی برای عناصر مذکور مشخص کرده است. علاوه بر این، شرایط محیطی رسوبگذاری نهشته‌های فسفاتی دونین در شمال کرمان و غنی‌شدگی آن‌ها از عناصر نادر خاکی با استفاده از زمین‌شیمی عناصر مذکور مورد بحث قرار گرفته است تا جنبه‌های پیدایشی

کاربرد عناصر نادر خاکی در محیط‌های رسوبی بیش از پیش آشکار شود.

۲- زمین‌شناسی و چینه‌شناسی منطقه مورد پژوهش

شمال کرمان از سمت غرب به شرق، بخش‌هایی از بلوک‌های یزد، طبس و لوت را بعنوان زیرپهنه‌های پهنه ایران مرکزی را شامل می‌شود که عمدتاً شامل سنگ‌های رسوبی سکوی قاره‌ایپالئوزوئیک-مزوزوئیک ایران می‌باشند (شکل۱-a). در شمال کرمان، سازندهای زمین‌شناسی از اینفراکامبرین تا کرتاسه قابل مشاهده هستند که این منطقه را به بهشت چینه‌شناسی ایران بدل ساخته است. از جمله مهمترین و گسترده‌ترین توالی‌های رسوبی موجود در شمال کرمان، سازندهای متعلق به دونین می‌باشد که در کرمان بنام سازند بهرام شناخته شده است (Wendt et al., 2002, 2005) (شکل۱-b). برخلاف سازندهای پادها و سیبزار که به دلیل عدم رسوب‌گذاری، در برخی از نقاط ایران وجود ندارند (برای مثال، در البرز مرکزی)، رسوبات سازند بهرام یا معادل‌های آن (اگر قبل از پیشروی پرمین فرسایش نیافته باشند) در سراسر شمال، مرکز و شرق ایران وجود دارند. آن‌ها منعکس‌کننده رسوب‌گذاری در یک دریای باز کم‌عمق با هجوم آواری محلی از مناطق زمینی فرسایش یافته نزدیک و شرایط موقتاً محدود هستند (Wendt et al., 2002; Wendt et al., 2005; Hashmie et al., 2016; Hassani et al., 2020). به‌طورکلی، سنگ‌های آهکی سازند بهرام بسیار فسیل‌دار هستند و حاوی کنودونت‌ها، براکیوپودها، تنتاکولیت‌ها، کرینوئیدها، بریوزوئن‌ها، مرجان‌های روگوزی و تابولاته، استروماتوپوروئیدها، تریلوبیت‌ها و نرم‌تنان نادر می‌باشند. سازند بهرام شامل بازه زمانی اواخر میانه و کل دونین بالایی است (Wendt et al., 2002). سازند بهرام بین دو سازند پادها در قسمت زیرین و سردر در قسمت بالایی قرار دارد (شکل۱-c). سازند بهرام در بُرش هوتک رخنمون کامل و قابل توجهی داشته و ضخامتی حدود ۳۲۰ متر دارد (شکل۱-d). این بُرش با میکروکنگلومرای قرمزرنگ قاعده‌ای نازک لایه و سپس آهک قهوه‌ای و خاکستری تیره (در مجموع ۳/۵ متر) که با مرز تدریجی بر روی سازند آواری قرمز رنگ پادها قرار گرفته آغاز می‌شود (شکل۱-e). بر روی این لایه‌ها، شیل سیاه، آهک مارنی و آهک نازک‌لایه‌ی میکرایتی به ضخامت ۲ متر قرار گرفته است (شکل۱-e). تناوب لایه‌های شیل و آهک‌های پُرفسیل (کرینوئید) به ضخامت حدود ۱۲ متر که بر روی آن مارن سفید رنگ فسیل‌دار قرار دارد لایه‌های قبلی را می‌پوشاند. واحد کوارتزآرنایت با ضخامت ۶ متر بر روی سنگ آهک‌های دولومیتی، آهک‌هایی با مشخصه‌ی زیستی و آهک میکرایتی به ضخامت ۲ متر و همچنین آهک آنکوئیدی به همراه مرجان به ضخامت ۴ متر قرار گرفته است و یک لایه‌ی نازک ۱ متری آهک روی این توالی‌ها را پوشانده است (شکل۱-e؛ شکل۲-a). واحد ماسه‌سنگی به ضخامت ۱۵متر روی لایه‌ی کوارتزآرنایت با ضخامت ۱۰ متر قرار دارد. سپس آهک فسیل دار با چرخه‌های ریز شونده با ضخامت ۲۰ متر (شکل۲-b) و بعد از آن تناوب لایه‌های شیل و آهک و همچنین آهک ماسه‌ای حضور دارند (شکل۱-e؛ شکل۲-c). ابتدا آهک‌های ریپلی همراه با میان لایه‌های فسفاتی و لایه‌های اُالیتی آهن‌دار قرار دارد که احتمالا مرز فراسنین- فامنین می‌باشد (شکل۱-e). آهک تیره با مشخصه‌ی زیستی با اُالیت‌های آهن به ضخامت ۲ متر، سپس آهک‌های فسیل‌دار با لایه‌های اُالیتی آهن‌دار به ضخامت ۵ متر قرارگرفته است. تناوب کوارتزآرنایت و شیل سیاه به ضخامت ۸ متر قبل از آهک‌های فسیل‌دار ضخیم لایه تا متوسط لایه همراه با خورده‌های فسفات به ضخامت ۲ متر حضور دارد. یک لایه ۰/۵ متری شیل سیاه روی این توالی‌ها قرار گرفته است (شکل۱-e؛ شکل۲-d). حدود ۲۴ متر تناوب لایه‌های آهک اُالیتی و آهک فسیل‌دار متوسط تا ضخیم لایه همراه با لایه بندی موازی و مورب حضور دارد. لایه ۰/۵ متری آهکی ریپل با میان لایه‌های فسفاتی بین آهک پُرفسیل که نشان دهنده‌ی محیط کم عمق (۱۰متر) و تکرار شونده که احتمالا ریورک هستند قرار گرفته است (شکل۱-e؛ شکل۲-e و f). بالای شیل سیاه ۱ متری و پایین آهک با مشخصه‌ی زیستی یک لایه ی نازک فسفریتی به ضخامت ۰/۷ تا ۰/۸ متر حضور دارد (شکل۲-g). حدود ۳/۵ متر بالاتر ازاین لایه مجدد یک لایه ی فسفریتی نازک به ضخامت ۰/۲ متر قرار گرفته است. تناوب لایه‌های شیل، آهک، ماسه سنگ تا حدود ۳۰ متر در این قسمت برداشت شده است. بر روی این توالی‌ها مجموعه‌ای به ضخامت ۳۵ تا ۴۰ متر ماسه‌سنگ سفید رنگ نازک لایه ، ۴ لایه نازک دولومیتی و کوارتز آرنایت با میان لایه‌های زرد رنگ دولومیتی که ضخامت این میان لایه‌ها بین ۰/۵ تا ۲۰ متر است حضور دارد (شکل۱-e).



شکل ۱- (a) جایگاه زمین‌شناسی شمال کرمان در پهنه‌بندی زمین‌شناسی ایران، (b) پراکندگی جغرافیایی سازند بهرام (دونین بالایی) در شمال کرمان، (c) چینه‌شناسی ناحیه‌ای سازند بهرام در شمال کرمان، (d) تصویر میدانی از سازند بهرام در بُرش هوتک، و (e) ستون چینه‌شناسی سازند بهرام در بُرش هوتک و موقعیت نمونه‌های برداشت شده در مطالعه حاضر (با تغییرات از Wendt et al., 2002).

Fig. 1. (a) Geological setting of northern Kerman in the geological zones of Iran, (b) Geographical distribution of the Bahram Formation (Upper Devonian) in the north of Kerman, (c) Regional stratigraphy of the Bahram Formation in the north of Kerman, (d) Field photograph of the Bahram Formation in the Hutk section, and (e) Stratigraphic column of the Bahram Formation in the Hutk section and location of the samples taken in the present study (modified from Wendt et al., 2002).

۳- مواد و روش‌ها

بعد از شناسایی افق‌های فسفاتی و فسفریتی در بُرش مورد مطالعه (شکل۱-d)، تعداد ۱۴ نمونه از این افق‌ها برداشت شد. نمونه‌ها ابتدا مورد بُرش قرار گرفتند تا ساخت و بافت آن‌ها بویژه از نظر رخداد کانی‌ها و قطعات فسفاتی مشخص و مستندسازی شوند. سپس، بخشی از نمونه‌ها به منظور انجام آنالیزهای کانی‌شناسی و زمین‌شیمیایی مورد خردایش و نرمایش و بخشی دیگر مورد تهیه مقطع نازک قرار گرفتند. پودر نمونه‌ها برای کانی‌شناسی کُلی (Bulk mineralogy) و تعیین ترکیب شیمیایی کُلی نمونه‌ها بویژه از نظر غلظت فسفر (درصد وزنیP_2O_5) و همچنین غلظت عناصر نادر خاکی و دیگر عناصر به آزمایشگاه زرآزما ماهان کرمان ارسال شدند. کانی‌شناسی کُلی نمونه‌ها با آنالیز دستگاهی XRD (جدول ۱) و ترکیب شیمیایی نمونه‌ها با XRF و ICP-MS (جدول ۲) انجام شد. پتروگرافی نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ نوری پلاریزان و با هدف کانی‌شناسی، ساخت و بافت کانی‌ها و قطعات فسفاتی انجام پذیرفت. بر اساس میزان P_2O_5 و نتایج سنگ‌شناسی، نمونه‌ها به دو گروه نمونه‌های فسفاتی (نمونه‌های با P_2O_5 بین ۱ تا ۱۸ درصد وزنی) و فسفریتی (نمونه‌های با P_2O_5 بیش از ۱۸ درصد وزنی) تفکیک گردیدند و نتایج حاصل از داده‌های آنالیز کانی‌شناسی و زمین‌شیمیایی برای این دو گروه تشریح و تحلیل گردید.

۴- نتایج

۴-۱- زمین‌شیمی

برپایه داده‌های حاصل از آنالیز شیمی کُل (XRF) نمونه‌های برداشت شده از بُرش هوتک، تعداد ۷ نمونه غلظت فسفر (درصد وزنی P_2O_5) بیش از ۱ تا ۲۷ درصد وزنی را نشان دادند که بر اساس مرز غلظتی ۱۸ درصد وزنی P_2O_5 برای تفکیک فسفریت‌ها از سنگ‌های فسفاتی، ۴ نمونه در گروه سنگ‌های فسفاتی (نمونه‌های HTK-7, HTK-8, HTK-9, HTK-11-2) و ۳ نمونه در گروه فسفریتی یا فسفاتیتی (نمونه‌های HTK-10, HTK-11-1, HTK-12) گروه‌بندی شدند.

نمونه‌های فسفاتی: غلظت P2O5 در این نمونه‌ها از ۱/۰۴ تا ۱۳/۹۲ درصد وزنی و مجموع غلظت عناصر نادر خاکی (ΣREEs) در این نمونه‌ها از ppm ۱۱۹ تا ppm ۷۵۶ با میانگین ۳۶۱ متغیر است که از میانگین آب دریا (۷۰۰ppm؛ Hein et al., 2016) کمتر هستند. مجموع غلظت عناصر نادر خاکی سبک (La-Ce-Pr-Nd) در این نمونه‌ها از ۷۹ ppm تا ۴۳۸ppm با میانگین ۲۱۳ppm، مجموع غلظت عناصر نادر خاکی متوسط (Sm-Eu-Gd-Y) از ۳۰ppm تا ppm ۲۳۱ با میانگین ppm ۱۰۶و مجموع غلظت عناصر نادر خاکی سنگین (Tr-Dy-Er-Tm-Yb-Lu-Sc) از۱۰ ppm تا ppm ۸۸ با میانگین ppm ۴۲ متغیر است (شکل۴-a – d؛ جدول۳). در مجموع، این نمونه‌ها از عناصر نادر خاکی سبک نسبتاً غنی هستند. همچنین، نمونه‌های فسفاتی، از غلظت پایینU (۰/۶ppm تا ppm ۳ با میانگین ppm ۲) و Th (ppm ۲ تا ۶ ppm با میانگین ppm ۵) در اندازه مقادیر پایین‌تر از کلارک تا مقادیر نزدیک به کلارک این عناصر برخوردارند (شکل ۳). درجه تفکیک عناصر نادر خاکی یعنی نسبت La/Yb در این نمونه‌ها بین۳/۹۴ppm تا ۱۰/۲۲ppm که بسیار بیشتر از نسبت آب اقیانوسی (۰/۲ppm- ۰/۵ppm) است و نسبت La/Sm در این نمونه‌ها بین ۲/۹۸ppmتا ۵/۴۵ppm که نسبت به محدوده آب اقیانوسی (۰/۶ppm تا ۱/۶ppm) مقادیر بیشتری را نشان می‌دهد. آنومالی Ce بین ۰/۰۷ppm - تا ۰/۰۱ppm است. نسبت‌های *Ce/Ce ۰/۸۸ppm تا ۱/۰۷ppm ، نسبت *Eu/Eu ۱/۰۳ppmتا ۱/۳۳ppm و نسبت *Y/Y ۱/۵۴ppm تا ۱/۸۷ppm در این نمونه‌ها می‌باشد، رسم *Y/Y در مقابل La_N/Nd_N در نمودار دوتایی Shields and Stille (2001) نشان داد که نمونه‌های فسفریتی مقادیر پایین‌تری از *Y/Y و LaN/NdN را نسبت به آب دریا با اکسیژن نشان می‌دهند (شکل۵-e ؛ جدول۳).

نمونه‌های فسفریتی: غلظت P_2O_5 در این نمونه‌ها از ۲۱ تا ۲۷ درصد وزنی و مجموع غلظت عناصر نادر خاکی (ΣREEs) در این نمونه‌ها از ppm ۱۱۸۵ تا ppm ۳۶۹۴ با میانگین ppm ۲۲۲۲ متغیر است (شکل۴-a ؛ جدول۳) که از میانگین آب دریا (۷۰۰ppm) بیشتر هستند. مجموع غلظت عناصر نادر خاکی سبک (La-Ce-Pr-Nd) در این نمونه‌ها از ppm ۷۰۴ تا ۲۳۴۲ppm با میانگین ppm ۱۳۶۸، مجموع غلظت عناصر نادر خاکی متوسط (Sm-Eu-Gd-Y) از ppm ۳۵۲ تا ppm ۹۷۷ با میانگین ppm ۶۲۵ و مجموع غلظت عناصر نادر خاکی سنگین (Tr-Dy-Er-Tm-Yb-Lu-Sc) از ppm ۱۲۹ تا ۳۷۵ppm با میانگین ppm ۲۲۹ متغیر است (شکل۴-a -d ؛ جدول۳). غلظت اورانیوم (U) در این نمونه‌ها از مقادیر در اندازه کلارک (ppm ۵) تا مقادیر در حد عیار آستانه‌ای (ppm ۱۲ با

میانگین ۸/۶ ppm) متغیر است که از میانگین جهانی غلظت اورانیوم برای فسفریت‌ها (۱۲۰ ppm؛ Tzifas et al., 2014: Dahlkamp, 2009) بسیار پایین‌تر می‌باشد. همین وضعیت برای توریوم (Th) حاکم است (۳ تا ۱۴ با میانگین ۹ ppm؛ شکل۳). درجه تفکیک عناصر نادر خاکی یعنی نسبت La/Yb در این نمونه‌ها بین ۶/۵ppm تا ۷/۱۵ppm که بسیار بیشتر از نسبت آب اقیانوسی (۰/۲-۰/۵) است و نسبت La/Sm در این نمونه‌ها بین ۳/۷۵ppm تا ۴/۴۸ppm می‌باشد که نسبت به محدوده آب اقیانوسی (۰/۶ppm تا ۱/۶ppm) بیشتر است. آنومالی Ce بین۰/۰۳ppmتا ۰/۰۹ppm است. نسبت‌های Ce/Ce* ۱/۱ppmتا ۱/۳۳ppm، نسبت Eu/Eu* ۱/۱۷ppmتا ۱/۴۴ppm و نسبت Y/Y* ۱/۷۵ppmتا ۱/۹۱ppm در این نمونه‌ها می‌باشد، رسم Y/Y* در مقابل La_N/Nd_N در نمودار دوتایی Shields and Stille (2001) نشان داد که فسفریتی مقادیر پایین‌تری از Y/Y* و La_N/Nd_N را نسبت به آب دریا با اکسیژن نشان می‌دهند (شکل۵-e؛ جدول۳). در نمونه‌های فسفاتی و فسفریتی مورد مطالعه، همبستگی مثبت قوی بدست آمده بین غلظت فسفر و غلظت عناصر نادر خاکی (r=۰/۸۴) و همبستگی مثبت قوی بین U و P_2O_5 با r=۰/۹۱ برقرار است اما این همبستگی مثبت بین Th و P_2O_5 متوسط (r=۰/۵۶) می‌باشد. مقایسه‌ی مقادیر La/Yb، La/Sm، Ce/Ce*، Eu/Eu*، Y/Y* در فسفریت‌های ایران و فسفریت‌ها در جهان نشان میدهد که مقادیر این نسبت‌ها در سازند بهرام بُرش هوتک نسبت به سایر فسفریت‌ها در جهان از مقادیر بالایی برخوردار است (جدول۴).

بهنجارسازی غلظت عناصر نادر خاکی در نمونه‌های فسفریتی و فسفاتی مورد مطالعه نسبت به میانگین شیل پسا آرکئن استرالیا (PAAS) الگوی تقریباً مسطح را برای پروفیل‌های هر دو نوع گروه نمونه به نمایش گذاشته است با این تفاوت که پروفیل‌های نمونه‌های فسفریتی بر فراز پروفیل‌های نمونه‌های فسفاتی واقع شده‌اند که غنی‌شدگی ۳ تا ۳۰ برابری عناصر نادر خاکی در فسفریت‌ها را نسبت به شیل پساآرکئن استرالیا نشان می‌دهد (شکل۵-a). این غنی شدگی برای عناصر نادر خاکی متوسط و سنگین بیشتر از عناصر سبک بوده است (شکل۵-a). در مقابل، تعدادی از نمونه‌های فسفاتی غنی‌شدگی اندک (تا ۲ برابر) و تعدادی دیگر تهی‌شدگی نسبت به شیل پساآرکئن استرالیا نشان داده‌اند (شکل۵-a). در تمامی پروفیل‌های مربوط به نمونه‌های فسفریتی، Eu و Ce آنومالی مثبت ضعیف تا متوسطی را به نمایش گذاشته‌اند، در حالی که در پروفیل‌های مربوط به نمونه‌های فسفاتی، Eu آنومالی مثبت ضعیف اما Ce بدون آنومالی تا آنومالی منفی ضعیف نشان داده است (شکل۵-a). این آنومالی‌ها در پروفیل‌ها با مقادیر عددی بدست آمده از محاسبه نسبت Eu/Eu* و Ce/Ce* در این دو گروه نمونه نیز سازگار بوده است بطوری که در نمونه‌های فسفریتی، Eu/Eu* از ۱/۳ppm تا ۱/۴۴ppm و Ce/Ce* از۱/ppm۱ تا ۱/۳۳ppm بدست آمده است لیکن در نمونه‌های فسفاتی، Eu* از ۱/۰۳ppm تا ۱/۱۷ppmو Ce/Ce* از۰/۹۷ppmتا ۱/۰۸ppm متغیر بوده است (جدول۳).

محاسبه بی‌هنجاری Ce (Ce anomaly) مقادیر مثبت آن را برای نمونه‌های فسفریتی (۰/۰۳ppm تا ۰/۰۹ppm) و مقادیر منفی را برای نمونه‌های فسفاتی (۰/۰۷ppm- تا ۰/۰۳ppm) بدست داده است (جدول ۳). بر این اساس، نمونه‌های فسفریتی در نمودار Ce anomaly – Pr/Pr* در محدوده فسفریت‌های با بی‌هنجاری مثبت واقعی Ce و نمونه‌های فسفاتی در محدوده‌ی سنگ‌های فسفاتی بدون بی‌هنجاری مثبت تا بی‌هنجاری مثبت ظاهری Ce و دارای بی هنجاری منفی ظاهری Ce قرار گرفته‌اند (شکل۵-c). بی‌هنجاری Ce در فسفات‌های جیرود منطقه‌ی شمشک در پهنه البرز بین ۱/۰۱ppm تا ۱/۰۵ppm (Moghaddasi et al., 2016)، و در منطقه‌ی پاقلعه البرز بین۰/۰۸ppm- تا ۰/۰۰۵ppm تا بدون بی‌هنجاری گزارش شده است (Salama et al., 2018).

La_N/Sm_N بهنجارشده با PAAS از ۰/۵ppm برای نمونه‌های فسفاتی تا ۰/۶ppm برای نمونه های فسفریتی بدست آمده است که با توجه به مقادیر منفی ضعیف تا منفی مثبت بدست آمده برای بی‌هنجاری Ce، محیط احیایی تشکیل آن‌ها در دریای دونین بالایی را نشان می‌دهد (شکل۵-d). مقدار La_N/Nd_N از ۰/۷۶ppm در نمونه‌های فسفاتی تا ۰/۸۳ppm در نمونه‌های فسفریتی بدست آمده است. همچنین، بی‌هنجاری Y(Y/Y*) از ۱/۷۳ppm در نمونه‌های فسفاتی تا ۱/۸۴ppm در نمونه های فسفریتی متغیر بوده است که بیانگر نقش فرایند سنگ‌شدگی در تمرکز عناصر نادر خاکی در نهشته های فسفاتی بوده است (شکل۵-d).

محاسبه مقدار تفکیک‌شدگی عناصر نادر خاکی متوسط از سبک $(La/Sm)_N$ و عناصر سنگین از سبک $(La/Yb)_N$ بهنجار

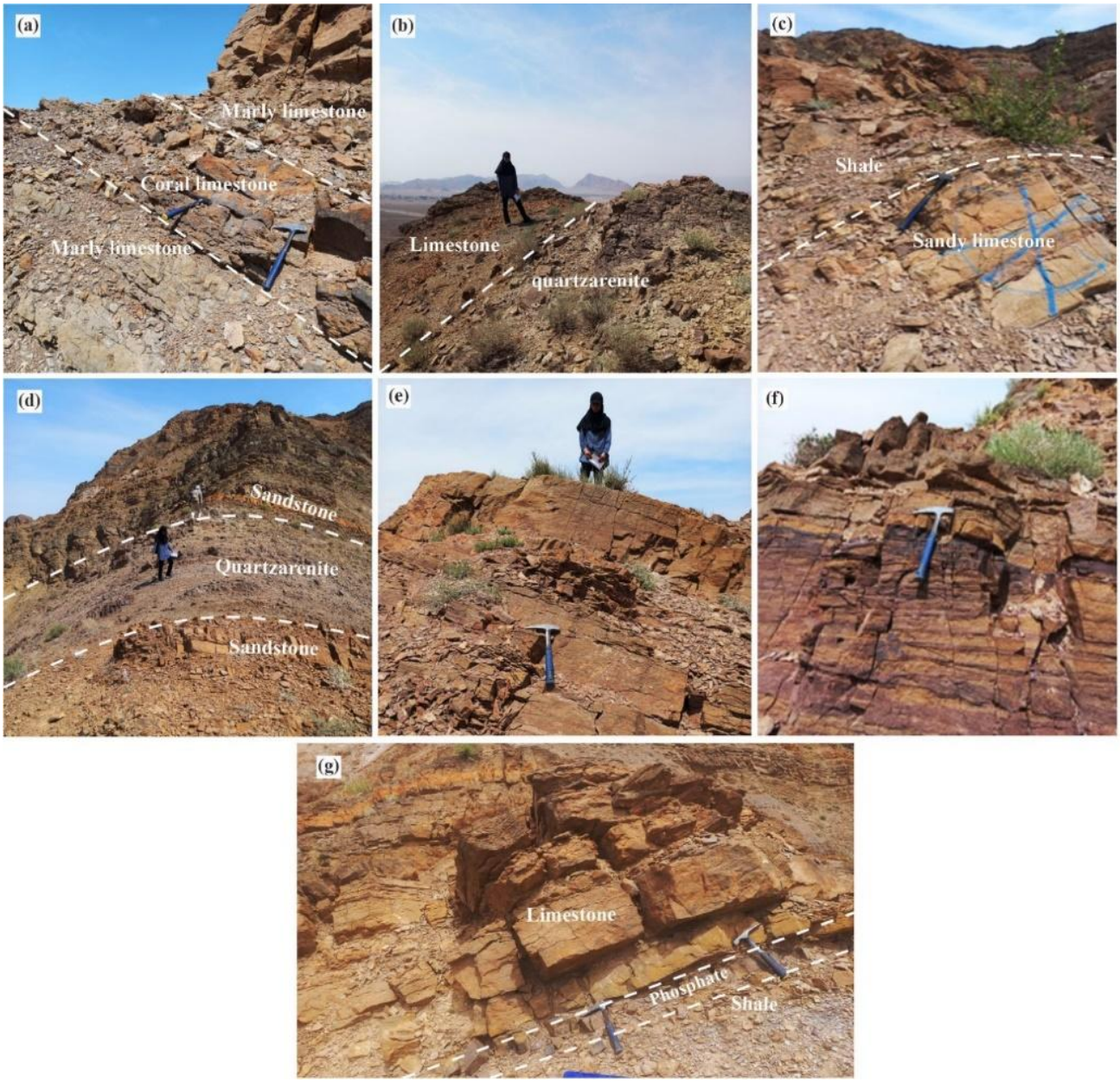
شده با PAAS در فسفریت‌ها (LaN/YbN=۰/۴۸ppm -۰/۵۱ppm -۰/۶۷;ppm LaN/YbN=۰/۲۹ppm) و سنگ‌های فسفاتی (LaN/SmN=۰/۵۵ppm -۰/۷ppm (LaN/SmN=۰/۴۴ppm-۰/۸; مورد مطالعه نشان داد که مقادیر مربوطه از دامنه مقادیر مشخصه آب دریای امروزی (LaN/YbN=۰/۲ppm -۰/۵ppm ;LaN/SmN=۰/۶ppm -۱/۶ppm) کمی فاصله گرفته، سنگ‌های فسفاتی و فسفریت‌ها نزدیک به مرز مشخصه‌ی آب دریا هستند (شکل۵-f).

مقایسه‌ی الگوهای عناصر نادر خاکی بهنجار شده نهشته‌های فسفاتی و فسفریتی مورد مطالعه با فسفات‌های دیگر مناطق ایران و آب دریای امروزی، غنی‌شدگی قابل ملاحظه آن‌ها را از عناصر نادر خاکی همانند دیگر نهشته‌های فسفاتی ایران و بسیار بیشتر از آب دریا نشان داده است (شکل ۵-g).همچنین، مقایسه‌ای بین فسفریت‌های مورد مطالعه در سازند بهرام بُرش هوتک و نهشته‌های فسفاته سایر مناطق در جهان و ایران (جداول ۵ و ۶)، غنی‌شدگی قابل ملاحظه فسفریت‌های سازند بهرام در بُرش هوتک را نسبت به سایر فسفات‌های رسوبی جهان و ایران نشان می‌دهد.

جدول ۱- کانی‌شناسی کُلی نمونه‌های مورد مطالعه برپایه نتایج حاصل از آنالیز پراش پرتو اکس (XRD).

Table 1. Bulk mineralogy of the studied samples based on the results of XRD analysis.

Sample no.	Sample type	Bulk mineralogy based on XRD analysis							
		Major phase				Minor phase			
HTK-7	Phosphatic rock	Calcite	Dolomite	Hematite	-	Fluorapatite	Quartz	Goethite	Chlorite
HTK-8	Phosphatic rock	Calcite	-	-	-	Dolomite	Quartz	Goethite	Fluorapatite
HTK-9	Phosphatic rock	Calcite	Quartz	Fluorapatite	-	Dolomite	Chlorite	-	-
HTK-10	Phosphorite	Calcite	Fluorapatite	Quartz	Chlorite	Dolomite	Goethite	-	-
HTK-11-1	Phosphorite	Fluorapatite	Calcite	Quartz	Chlorite	Goethite	-	-	-
HTK-11-2	Phosphatic rock	Calcite	-	-	-	Quartz	Fluorapatite	Goethite	-
HTK-12	Phosphorite	Fluorapatite	Quartz	-	-	Goethite	Calcite	Kaolinite	Muscovite



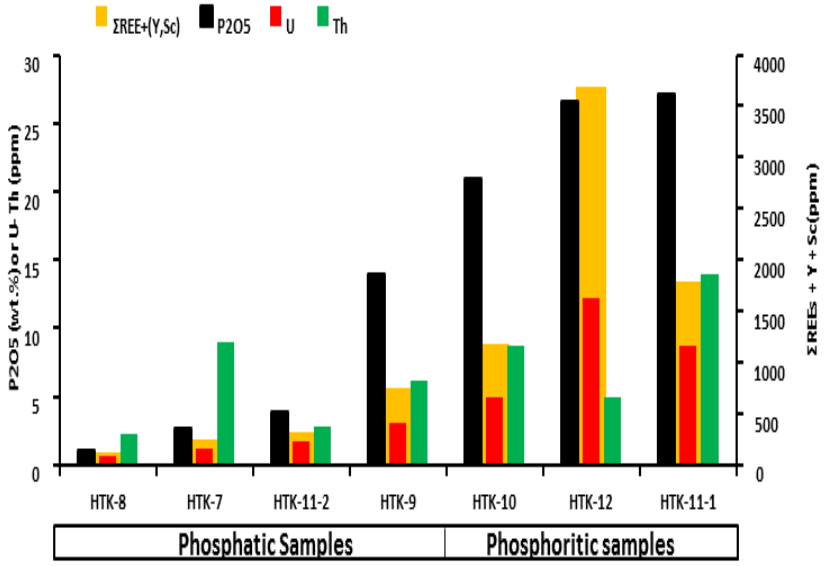
شکل۲- (a) تناوب آهک مارنی و آهک مرجانی و آنکوئیدی در میانه توالی، (b) مرز کوارتزآرنایت و آهک‌های با مشخصه آشفتگی زیستی در ابتدای توالی، (c) آهک‌ماسه‌ای و شیل در میانه توالی، (d) لایه‌های ماسه‌سنگ و کوارتزآرنایت در میانه توالی، (e) مرز بالایی افق آهن اُالیتی و آهک با مشخصه آشفتگی زیستی در میانه توالی، (f) آهک فسیل‌دار دارای آهن اُالیتی با لایه‌بندی مورب، و (g) لایه ۱۰ سانتیمتری فسفریتی (نمونه HTK-11) بالای شیل و زیر آهک با مشخصه آشفتگی زیستی در میانه توالی.

Fig. 2. (a) Alternation of marly limestone and coralline - anchoid limestone in the middle of the sequence, (b) Boundary of quartz-arenite and bioturbated limestones at the beginning of the sequence, (c) Sandy limestone and shale in the middle of the sequence, (d) Sandstone and quartz-arenite layers in the middle of the sequence, (e) Upper boundary of oolitic iron horizon and bioturbated limestone in the middle of the sequence, (f) Fossiliferous oolitic iron-bearing limestone with diagonal bedding and (g) 10 cm phosphorite layer (sample HTK-11) above shale and below bioturbated limestone in the middle of the sequence.

جدول ۲- نتایج حاصل از آنالیز فلوئورسانس پرتو اکس (XRF) و طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP-MS) برای سنجش غلظت فسفر (بصورت درصد وزنی P_2O_5)، عناصر نادر خاکی (ppm)، اورانیوم (ppm) و توریوم (ppm) در نمونه‌های فسفاتی (+) و فسفریتی (*) از سازند بهرام در بُرش هوتک.

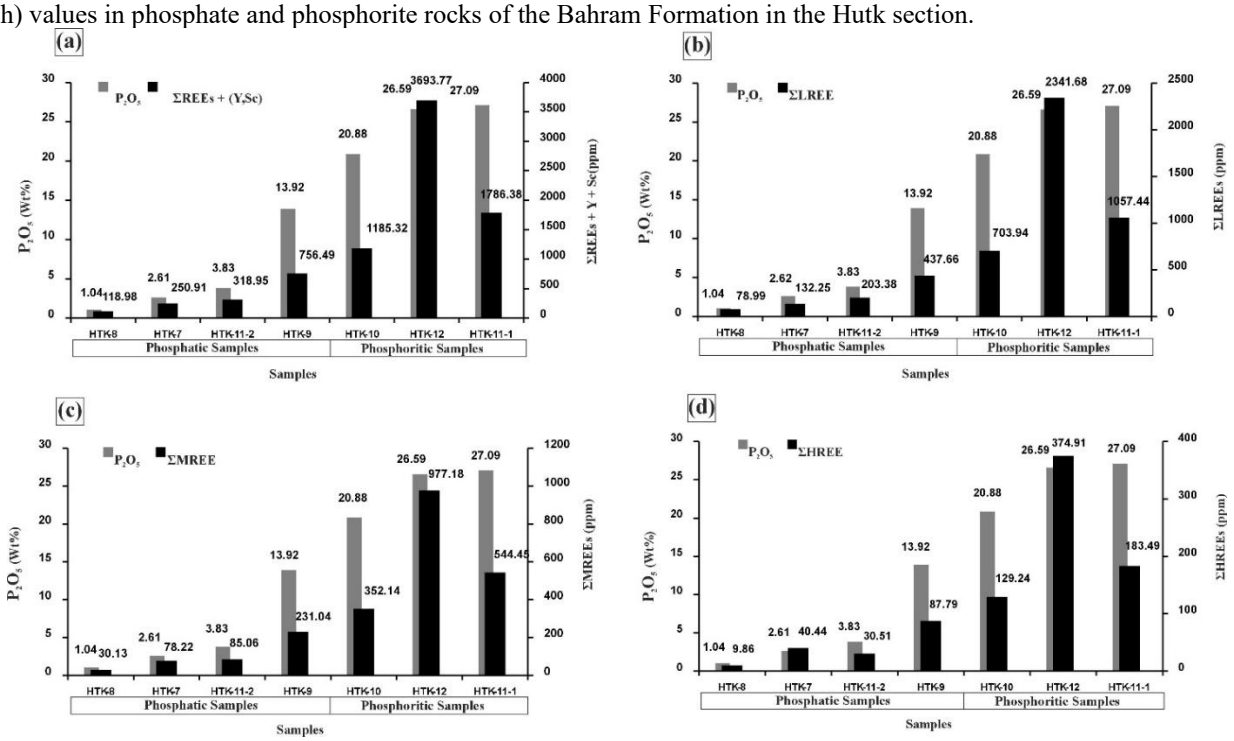
Table 2. Results of the XRF and ICP-MS analysis for assaying of phosphorus (as weight percent P2O5), REEs (ppm), U (ppm), and Th (ppm) in phosphatic (+) and phosphorite (*) samples from the Bahram Formation in the Hutk section.

	Samples								
Elements	+HTK-7	+HTK-8	+HTK-9	*HTK-10	*HTK-11-1	+HTK-11-2	*HTK-12	Average of *phosphorite samples (n=*3*)	Average of +phosphatic samples (n=*4*)
P_2O_5 (wt%)	2.61	1.04	13.92	20.88	27.09	3.83	26.59	24.85	5.35
La	25	19	86	143	228	48	479	283.33	44.5
Ce	63	36	221	359	559	103	1299	739	105.75
Pr	8.65	4.59	25.36	39.24	52.14	10.28	104.98	65.45	12.22
Nd	35.60	19.40	105.30	162.70	219.30	42.10	458.70	280.23	50.6
Sm	8.40	3.70	24.80	38.10	50.90	8.80	105.40	64.8	11.42
Eu	2.16	0.83	7.19	10.97	13.54	2.31	33.62	19.38	3.12
Gd	9.16	3.80	25.55	38.47	56.81	9.65	112.46	69.25	12.04
Tb	1.50	0.40	4.10	6.20	9.20	1.40	21.60	12.33	1.85
Dy	12.40	4.10	31.90	49.30	74.70	11.20	123.80	82.63	14.9
Er	7.40	2.30	18.80	28	44.20	7	74.80	49	8.87
Tm	1	0.40	2.30	3.40	5.30	0.90	9.30	6	1.15
Yb	6.34	1.86	13.39	20.64	31.89	5.01	73.71	42.08	6.65
Lu	0.90	0.30	1.90	2.70	4.30	0.70	6.90	4.63	0.95
Y	58.50	21.8	173.5	264.6	423.20	64.30	725.70	471.17	79.52
SC	10.90	0.50	15.40	19	13.90	4.30	64.80	32.57	7.77
ΣREE+(Y-Sc)	250.91	118.98	756.49	1185.32	1786.38	318.95	3693.77	2221.82	361.33
ΣLREE (La-Ce-Pr-Nd)	132.25	78.99	437.66	703.94	1058.44	203.38	2341.68	1368.02	212.91
ΣMREE (Sm-Eu-Gd-Y)	78.22	30.13	231.04	352.14	544.45	85.06	977.18	624.59	106.11
ΣHREE (Tb-Dy-Er-Tm-Yb-Lu-Sc)	40.44	9.86	87.79	129.24	183.49	30.51	374.91	299.21	42.15
U	1.20	0.60	3.10	4.90	8.70	1.70	12.20	8.6	1.65
Th	9	2.30	6.20	8.70	13.90	2.80	5	9.2	5.07



شکل۳- مقایسه غلظت P_2O_5 (درصد وزنی)، مجموع غلظت عناصر نادر خاکی (ΣREEs)، و مقدار عناصر اورانیوم (U) و توریوم (Th) در سنگ‌های فسفاتی و فسفریتی سازند بهرام در بُرش هوتک.

Fig. 3. Comparison of P_2O_5 (wt%) content, total concentration of rare earth elements (ΣREEs), uranium (U) and thorium (Th) values in phosphate and phosphorite rocks of the Bahram Formation in the Hutk section.



شکل۴- (a) مقایسه غلظت P_2O_5 (درصد وزنی)، مجموع غلظت عناصر نادر خاکی (ΣREEs)، (b) مجموع عناصر نادر خاکی سبک (ΣLREEs)، (c) مجموع عناصر نادر خاکی متوسط (ΣMREEs)، و (d) مجموع عناصر نادر خاکی سنگین (ΣHREEs) در سنگ‌های فسفاتی و فسفریتی سازند بهرام در بُرش هوتک.

Fig. 4. (a) Comparison of P_2O_5 content (wt%), total concentration of rare earth elements (ΣREEs), (b) total concentration of light rare earth elements (ΣLREEs), (c) total concentration of moderate rare earth elements (ΣMREEs), and (d) total concentration of heavy rare earth elements (ΣHREEs) in phosphate and phosphorite rocks of the Bahram Formation in the Hutk section.

جدول ۳- نسبت‌های زمین‌شیمیایی محاسبه شده برای عناصر نادر خاکی در نمونه‌های فسفاتی و فسفریتی از سازند بهرام در بُرش هوتک.

Table 3. Calculated geochemical ratios of REEs in phosphate and phosphorite samples from the Bahram Formation in the Hutk section.

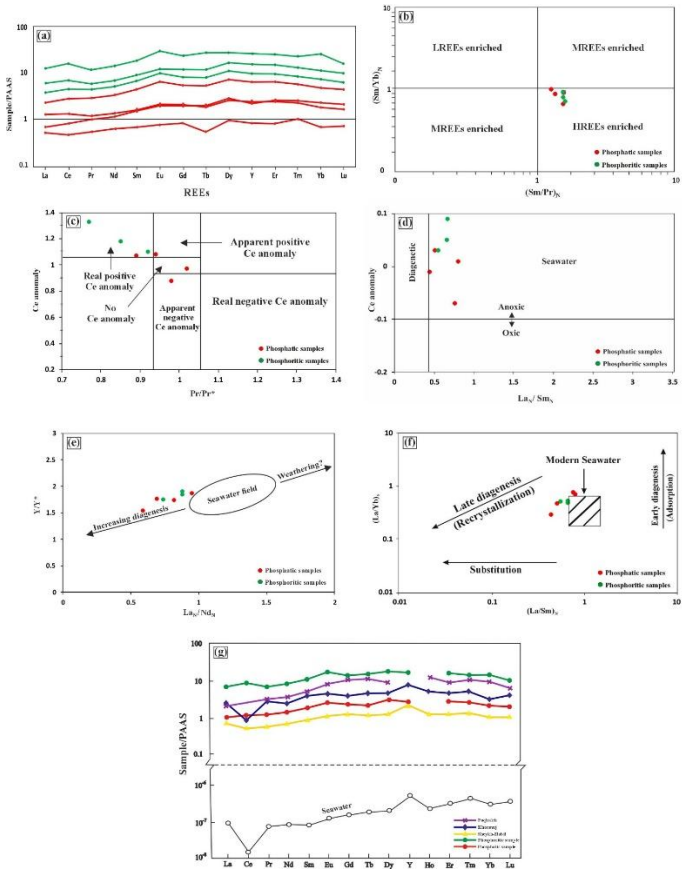
Elemental ratios	+HTK-7	+HTK-8	+HTK-9	*HTK-10	*HTK-11-1	+HTK-11-2	*HTK-12	*Phosphorite samples (n=3)	+Phosphatic samples (n=4)
LREEs/HREEs	3.27	8.01	4.99	5.45	5.77	6.67	6.25	5.82	5.74
La/Sm	2.98	5.14	3.47	3.75	4.48	5.45	4.54	4.26	4.26
$(La/Sm)_N$	0.44	0.76	0.51	0.55	0.66	0.8	0.67	0.63	0.63
La/Nd	0.7	0.98	0.82	0.88	1.04	1.14	1.04	0.99	0.91
La_N/Nd_N	0.59	0.82	0.69	0.74	0.88	0.95	0.88	0.83	0.76
La/Yb	3.94	10.22	6.42	6.93	7.15	9.58	6.5	6.86	7.54
$(La/Yb)_N$	0.29	0.76	0.47	0.51	0.53	0.7	0.48	0.51	0.56
$(Sm/Pr)_N$	1.55	1.27	1.55	1.54	1.55	1.35	1.59	1.56	1.43
$(Sm/Yb)_N$	0.66	1	0.93	0.92	0.8	0.88	0.71	0.81	0.87
Eu/Eu*(1)	1.15	1.03	1.33	1.34	1.17	1.17	1.44	1.32	1.17
Ce/Ce*(2)	0.97	0.88	1.08	1.1	1.18	1.07	1.33	1.2	1
Ce anomaly(3)	-0.01	-0.07	0.03	0.03	0.05	0.01	0.09	0.06	-0.01
Pr/Pr*(4)	1.02	0.98	0.94	0.92	0.85	0.89	0.77	0.85	0.96
Y/Y*(5)	1.54	1.74	1.77	1.75	1.85	1.87	1.91	1.84	1.73

1. $[(Eu_N)/\sqrt{Sm_N \times Gd_N}]$, 2. $2(Ce_N)/(La_N+Pr_N)$, 3. $\log(3Ce_N/(2La_N+Nd_N))$, 4. $(2Pr_N)/(Ce_N+Nd_N)$, 5. $(2Y_N)/(Dy_N+Ho_N)$

جدول ۴- مقایسه‌ی مقادیر La/Yb، La/Sm، Ce/Ce*، Eu/Eu*، Y/Y* در فسفریت‌های ایران و فسفریت‌ها در جهان (Salama et al., 2018; Zarasvandi et al., 2021; Valetich et al., 2022; Haddad et al., 2023; Peng et al., 2025).

Table 4. Comparison of La/Yb, La/Sm, Ce/Ce*, Eu/Eu*, Y/Y* values in Iranian phosphorites and phosphorites around the world (Salama et al., 2018; Zarasvandi et al., 2021; Valetich et al., 2022; Haddad et al., 2023; Peng et al., 2025).

سازند	La/Yb	La/Sm	Ce/Ce*	Eu/Eu*	Y/Y*
Jeirud (Paghaleh)	2.6-5.8	1.5-4.3	0.87-1	1.1-1.56	0.89-1.03
Pabdeh (Khormuj)	9.26-10.58	-	0.24-0.6	0.99-1.61	1.15-1.83
Pabdeh (SheykhHabil)	-	-	0.77-0.97	1.16-1.35	1.40-2.03
Georgina Basin	0.16-1.01	0.27-1.28	0.35-0.89	-	-
South China	-	-	0.32-0.50	0.83-1.33	1.6-3.27
Bahram (Hutk)	6.5-7.15	3.75-4.45	1.1-1.33	1.17-144	1.75-1.91



شکل۵- نمودارهای شاخص عناصر نادر خاکی با کاربرد منشائی در افق‌های فسفاتی مورد مطالعه. (a) پروفیل‌های عناصر نادرخاکی فسفریت‌ها و سنگ‌های فسفاتی سازند بهرام منطقه‌ی هوتک بهنجار شده با شیل پساآرکئن استرالیا (PAAS)، (b) غنی‌شدگی فسفریت‌ها و سنگ‌های فسفاتی مورد مطالعه از عناصر نادر خاکی سنگین و متوسط نسبت به شیل پساآرکئن استرالیا در نمودار $(Sm/Yb)_N$ - $(Sm/Pr)_N$ (نمودار پایه از Kechiched et al., 2016; Samala et al., 2018)، (c) رابطه‌ی Ce anomal و Pr/Pr* (نمودار پایه از Bau and Dulski, 1996) در افق‌های فسفاتی مورد مطالعه؛ فسفریت‌ها بی‌هنجاری مثبت واقعی Ce و سنگ‌های فسفاتی یا عدم بی‌هنجاری و یا بی‌هنجاری منفی Ce را به نمایش گذاشته‌اند، (d) محیط احیایی نهشت سنگ‌های فسفاتی و فسفریت‌های مورد مطالعه بر پایه نمودار La_N/Sm_N- Ce anomaly (نمودار پایه از Morad and Felitsyn 2001)، (e) فاصله گرفتن مشخصه La_N/Nd_N و Y/Y* سنگ‌های فسفاتی و فسفریتی مورد مطالعه از مشخصه La_N/Nd_N و Y/Y* آب دریا و تبعیت روند مشخصه‌های مذکور این نهشته‌ها از روند پیشرفت سنگ‌شدگی آن‌ها (نمودار پایه از Shields and Stille 2001)، (f) تبعیت روند تفکیک‌شدگی عناصر نادر خاکی در نهشته‌های فسفاتی مورد مطالعه از روند مراحل پایانی سنگ‌شدگی این نهشته‌ها (نمودارپایه از Reynard et al., 1999)، و (g) مقایسه‌ی الگوهای عناصر نادر خاکی بهنجار شده نهشته‌های فسفاتی و فسفریتی مورد مطالعه با فسفات‌های دیگر مناطق ایران و آب دریای امروزی (Salama et al., 2018; Zarasvandi et al., 2021; Haddad et al., 2023).

Fig. 5. Ideal plots of REEs with origin application in the studied phosphatic horizons, (a) REEs profiles normalized to Post-Archaean Australian Shale (PAAS) for phosphorites and phosphatic rocks of the Bahram Formation of the Hutk section, (b) Enrichment of the studied phosphorites and phosphate rocks in HREEs and MREEs relative to the Post-Archaean Australian Shale (PAAS) in the $(Sm/Pr)_N$ - $(Sm/Yb)_N$ plot (base diagram from Kechiched et al., 2016; Samala et al., 2018), (c) Ce-anomaly and Pr/Pr* relationship (base diagram from Bau and Dulski, 1996) in the studied phosphate horizons; phosphorites exhibit true positive Ce anomaly while phosphate rocks have shown no Ce anomaly or negative Ce anomaly, (d) Reduced environment for formation of the studied phosphate and phosphorite rocks based on the La_N/Sm_N-Ce anomaly plot (base diagram from Morad and Felitsyn 2001), (e) The deviation of the La_N/Nd_N and Y/Y* signatures of the studied phosphate and phosphorite rocks from those of seawater, and the alignment of these signatures with the progression of diagenesis (base diagram from Shields and Stille 2001), (f) Adherence of the REEs fractionation pattern in the studied phosphatic rocks to the trend of the final stages of their diagenesis (base diagram from Reynard et al., 1999), and (g) Comparison of the normalized REEs patterns of the studied phosphatic and phosphorite rocks with phosphates of other regions of Iran and present-day seawater (Salama et al., 2018; Zarasvandi et al., 2021; Haddad et al., 2023).

جدول۵- مقایسه ویژگی‌های فسفریت‌های سازند بهرام در بُرش هوتک و کانسارهای فسفاته رسوبی در سراسر جهان (Valetich et al., 2022; Laouar et al., 2024; Peng et al., 2025; Wang et al., 2025)

Table 5. Comparison of the characteristics of the phosphorites of the Bahram Formation in the Hutk section and sedimentary phosphate deposits around the world (Valetich et al., 2022; Laouar et al., 2024; Peng et al., 2025; Wang et al., 2025).

deposit	Country	Age	P_2O_5 (wt%)	∑REE (ppm)
South China	China	Early Cambrian	13.21-41.27	52 - 1882
Zhijin	China	Early Cambrian	1.09-37.38	41 - 1960
Bled El Hadba	Algeria	Paleocene-Eocene	17.57-24.08	194 - 1858
Georgina Basin	Australia	Cambrian	23.07-31.09	176 - 1689
Hutk	Iran	Upper Devonian	1.04-27.09	119 - 3694

جدول۶- مقایسه ویژگی‌های فسفریت‌های مورد مطالعه و مهمترین نهشته‌های فسفاته ایران بر اساس داده‌های Hein et al., 2016; Moghaddasi et al., 2016; Salama et al., 2018; Zarasvandi et al., 2021; Haddad et al., 2023; Khoshnoodi and Ziapour, 2023

Table 6. Comparison of the characteristics of the studied phosphorites and the most important phosphate deposits of Iran based on data from Hein et al., 2016; Moghaddasi et al., 2016; Salama et al., 2018; Zarasvandi et al., 2021; Haddad et al., 2023; Khoshnoodi and Ziapour, 2023.

Zones	Formation	Age	Ore deposits	Geographical Location	Lithology	P_2O_5 (wt%)	∑REE (ppm)
Zagros	Pabdeh	Cretaceous - Tertiary	SheykhHabil	Northeast of Dehdasht	Gray shale and phosphorite limestones	21	11 - 332
Zagros	Pabdeh	Cretaceous - Tertiary	Kuh-e-Sefid	East of Ahvaz	Phosphorite mineralization, oxide minerals and hydrocarbon shale	12.42	19-367
Zagros	Pabdeh	Paleocene-Oligocene	Khormuj anticline	Southeast of Bushehr	Limestone with phosphate interlayers	1.5 - 11	102 - 682
Central Alborz	Jeirud	Devonian	Shemshak Valley	Northeast of Tehran	Between the shale and sandstone layers there are phosphate layers.	21 - 27	331 - 570
Central Alborz	Jeirud	Devonian	Paghaleh	Northeast of Firouz-Kuh	Dolomitic limestone, black shale with layers of granular phosphorite	27 - 31	201 - 731
Central Alborz	Soltanieh	Proterozoic -Cambrian	Dalir	Southern Chalous	Shale, black dolomitic lime containing phosphate pellets	5 - 16	46 - 137
Central Iran	Bahram	Upper Devonian	Hutk	Northeast of Kerman	Lime phosphate and phosphorite	1.04 - 27	119 - 3694
			Seawater			22.8-32.2	727

۴-۲-کانی‌شناسی و سنگ‌شناسی

برپایه مطالعات میکروسکوپی و کانی‌شناسی کُلی حاصل از آنالیز XRD، کلسیت، دولومیت، کوارتز، فلوئورآپاتیت و گوتیت فراوانترین کانی‌های شناسایی شده در نمونه‌های مورد مطالعه در هر دو گروه سنگ‌های فسفاتی و فسفریت‌ها می‌باشند (جدول۱). ویژگی‌های کانی‌شناسی و سنگ‌شناسی دو گروه نمونه به تفکیک به شرح زیر ارائه شده است:

نمونه‌های فسفریتی: مطالعات میکروسکوپی بر روی نمونه‌های فسفریتی مورد پژوهش نشان داد که اجزای فسفاته در افق‌های فسفریتی اغلب به صورت پلت‌های فسفاته فراوان با سیمان اسپارایتی، اُائید، صدف‌ها و خار براکیوپود، باقیمانده‌ی گاستروپودا، و خارپوستان است که به رنگ زرد روشن تا قهوه‌ای تیره دیده می‌شوند (شکل۶- a؛ شکل۷-d). علاوه بر اجزاء فسفاته و زیستی (BC)، کانی‌های غیرفسفاته نظیر کوارتز، کلسیت ودولومیت نیز قابل مشاهده هستند (شکل۶-b). ذرات فسفاتی شناسایی شده در فسفریت‌ها عمدتا سیاه، فشرده و به‌طور عمده به شکل بیضوی هستند که دارای کرویت کم می‌باشند. این ذرات توسط سیمان کربناته (کلسیت و دولومیت) و فسفاتی بهم چسبیده‌اند. مادکلاست‌های فسفاته (MC) تقریباً ۵ درصد از کل ذرات فسفاتی را تشکیل می‌دهند و ذرات فسفاته حدود ۸۵ درصد از حجم کل را تشکیل می‌دهند. بایوکلاست‌ها ۱۰ درصد از کُل ذرات فسفاته که عمدتاً شامل بقایای فسفاته شده براکیوپود، دوکفه‌ای‌ها، ساقه‌های کرینوئید و بریوزواها هستند را تشکیل می‌دهند. در نمونه‌ی HTK-12 براکیوپود یک حالت ماکل‌دار پیدا کرده است که احتمالا در اثر فشار حاصل از سنگ‌شدگی به این صورت دیده می‌شود (شکل۶-c). لیتوکلاست‌های فسفاته (LC) و مادکلاست‌های غنی از مواد آلی تیره (MC) با تماس‌های دانه‌ای بخیه‌دار فشرده می‌شوند که در امتداد آن‌ها اکسیدهای آهن تیره رسوب می‌کنند که به آن استیلولایت می‌گویند. استیلولایت‌ها و رگچه‌های انحلالی از آثار انحلال شیمیایی ناشی از سنگ‌شدگی در این نمونه‌ها هستند. استیلولایت‌ها فابریک سنگ، دانه‌ها، سیمان و زمینه را با هم قطع می‌کنند (شکل۶-d). اکسید آهنی که در این استیلولایت‌ها دیده می‌شود ممکن است فسفات بالایی داشته باشند (نمونه HTK-11) (شکل۷-a).

نمونه‌های فسفاتی: این نمونه‌ها در واقع سنگ آهک‌های فسفاته بودند که ذرات و قطعات فسفاتی در آن‌ها عمدتاً به شکل اُائید، بایوکلاست‌های فسفاتی و کربناته پراکنده از براکیوپودها، بریوزواها، خارهای براکیوپودا و خارپوستان بودند (شکل۶-e؛ شکل۷-c-b-a)، و حدود۴۰ درصد گل کلاست، ۲۵ درصد لیتوکلاست‌های حاوی ۱۰ درصد کوارتز، هستند. کلاست‌های فسفاته زاویه‌دار تا بیضوی و اندازه آن‌ها از ماسه تا شن متغیر است. مادکلاست‌های فسفاته دارای اشکال بیضوی یا گرد با حاشیه‌های صاف تا نامنظم هستند. بعضی از این مادکلاست‌ها شکسته شده و با کلسیت پر شده‌اند که نشان دهنده فشار سنگ‌شدگی است. دانه‌های کوارتز خورده شده با یک بافت فشرده، زیرا قبلاً بخش‌هایی از یک دانه کوارتز بزرگ بودند. دانه‌های کوارتز توسط فلورآپاتیت سیمانی شده‌اند و دانه‌ای مشابه لیتوکلاست‌های فسفاتی (LC) تشکیل می‌دهند (شکل۶-f). بیشتر مادکلاست‌های فسفاته و لیتوکلاست‌ها به رنگ قهوه‌ای کم رنگ و ایزوتروپ و معمولاً فاقد ساختار داخلی هستند. مادکلاست‌ها غنی از مواد آلی تیره (MC) با ساختار پلوئیدی داخلی که تماس‌های دانه‌ای بخیه‌دار با لیتوکلاست‌های اطراف (LC) را نشان می‌دهد (شکل۶-g-f؛ شکل۷-h). بایوکلاست‌های فسفاته و کربناته نیز بی‌رنگ تا قهوه‌ای کم رنگ دیده می‌شوند. در تمام نمونه‌ها وجود آثار شکستگی پرشده با کلسیت، دولومیت، کوارتز و فسفات در پلت‌های فسفاته و دیگر اجزاء فسفاته و همچنین آثار خوردگی خلیجی ناشی از انحلال انتخابی نشان‌دهنده فشارهای سنگ‌شدگی است (شکل۶-i-h).

۵- بحث

تشکیل سنگ‌های فسفاتی و فسفریت‌های سازند بهرام در بُرش هوتک را می‌توان بر اساس تغییرات سنگ‌شناسی و بافتی مورد بحث قرار داد. سن دونین پسین (فراسنین-فامنین) برای سازند بهرام بر اساس براکیوپودها (Bozorgnia and Banafti, 1964)، بریوزوآ (Ernst and Mohammadi, 2009)، پالینومورف‌ها (Ghavidel-Syooki, 1995) تریلوبیت‌ها (Wendt et al., 2005) و گونیاتیت‌ها (Dashtban, 1995) به خوبی تعیین شده است. فسفریت‌ها و سنگ‌های فسفاتی در بخش‌های سیلیسی آواری پایینی و کربناتی بالایی سازند بهرام نشان دهنده یک توالی رو به بالا و کم عمق است که در یک محیط نزدیک ساحل با انرژی مختلط، تحت سلطه موج و جزر و مد، از مصب تا محیط‌های دریایی باز، روی یک سکوی قاره‌ای با شیب ملایم در حاشیه شمالی گندوانا رسوب کرده است

(Sharafi et al., 2016). این دو عضو ممکن است منعکس کننده دو چرخه اصلی پیشرونده-پسرونده در طول تغییرات سطح دریا در دوره فامنین باشند (Becker et al., 2012). هر چرخه با پیشروی دریایی شروع می‌شود که این پیشروی برای رسوب گذاری مواد آلی و فسفات‌ها مناسب بوده و چرخه با پایین آمدن سطح دریا پایان می‌یابد که منجر به فرسایش، غربال‌شدن، حمل و نقل مجدد رسوبات و افزایش تراکم خرده‌های فسفاته می‌شود (Salama et al., 2018). برای قسمت آواری پایینی رسوب‌گذاری چرخه‌های ریزشونده کنگلومرایی، ماسه‌سنگی و شیلی نشان دهنده‌ی بالا رفتن سطح دریا بوده که همراه با پیشروی دریایی است. دوره‌های طولانی که بالاترین سطح آب وجود دارد سبب تجزیه‌ی مواد آلی و فسفاته‌ها می‌شود. فسفاتی‌شدن به صورت گل فسفاتی با خرده‌های آلی و دانه‌های آواری رخ می‌دهد (Brookfield et al., 2009; El Ayyat, 2015). کوارتز، موسکوویت، و ایلیت اجزای اصلی با خاستگاه قاره‌ای این سنگ‌ها هستند و احتمالاً از فرسایش مناطق داخلی توسط یک سیستم رودخانه‌ای مشتق شده‌اند و به یک محیط دریایی کم‌عمق منتقل شده و با اجزای آلی و بیوکلاست‌ها ترکیب شده‌اند. Hassani و همکاران (۲۰۲۰) نهشته‌های فسفاته در بُرش‌های سرشک و هوتک از سازند بهرام در شمال کرمان را از نظر خاستگاهی نتیجه (۱) رسوبگذاری مستقیم فسفریت‌ها از جریان‌های بالارونده و شکوفایی حیات موجودات در فلات قاره (به ویژه براکیوپودها و ماهی‌ها)، (۲) سمی‌شدن آب‌های فلات قاره بدلیل کمبود اکسیژن ناشی از شکوفایی جوامع زیستی و متعاقب آن مرگ و میر بالای آن‌ها، و (۳) نتیجه سنگ‌شدگی، دفن پس از رسوب‌گذاری موجودات زنده و سنگ‌شدگی و سیمانی‌شدن متعاقب آن‌ها دانسته است.

با توجه به محتوای فسیلی و بیوکلاست‌های فسفاته فراوان در افق فسفاته بُرش هوتک سازند بهرام، منشا فسفر در این نهشته‌ها می‌تواند همانند منشاء فسفر در نهشته‌های فسفریتی زاگرس بوده باشد. منشأ فسفر در افق فسفریتی زاگرس به تجزیه میکروبی ترکیبات آلی تحت شرایط بالا آمدن آب دریا و متعاقباً آزادسازی ترکیبات آلی فسفاته به آب‌های منفذی نسبت داده شده است (Zarasvandi et al., 2021). مطالعه مذکور، نشان‌دهنده اثرات شرایط محیط دیرینه رسوبی کم‌عمق و پرانرژی موقت برای افق فسفاتی زاگرس بوده است که در محیط‌های سکوی قاره‌ای توسعه‌یافته رخ داده‌اند. شواهدی برای بازسازی و غربال‌شدن دانه‌های فسفاتی، مانند پلت‌ها، اُائیدها، دندان‌ها و قطعات استخوان و فرامینیفرهای فسفاته شده با رویدادهای طوفانی پرانرژی دوره‌ای یا تغییرات غیرعادی سطح دریا سازگار بوده است (Zarasvandi et al., 2021).

پلت‌ها و اووئیدهای فسفاته فسفریت‌های سازند بهرام، نشان ازمحیط پرانرژی، کم عمق و جریان‌های رفت و برگشتی آب دارند. حضور پلت و اُائید در کنار هم در سنگ‌های کربناته شیلی این افق فسفریتی، رسوبگذاری در محیط ساحلی تا کم عمق را نشان می‌دهد. دیگر ذرات فسفاته در افق فسفریتی سازند بهرام، اینتراکلاست‌ها هستند که به عنوان نشانگر خوبی برای تعیین نابرجا بودن محیط‌های رسوبی استفاده می‌شود. وجود دانه‌های گردشده، نیمه گردشده و کشیده در سازند بهرام نشان می‌دهد که اگر چه ممکن است فسفریت‌های ریزدانه اولیه در یک محیط آرام تشکیل شده باشند، ولی جریان‌های ساحلی نقش مهمی در انتقال دوباره آن‌ها داشته‌اند. کانی کوارتز در اندازه‌های سیلت تا ماسه با گردشدگی خوب در افق‌های فسفاتی سازند بهرام دیده می‌شود که بیشتر به علت فشردگی با زمینه فسفاتی به هم جوش خورده‌اند. دانه‌های کوارتز ریزدانه درون قطعات فسفاتی نیز دیده می‌شوند که نشان‌دهنده دوگانه بودن محیط تشکیل آن‌ها و شاهدی برای رخداد دگرجایی در افق‌های فسفاتی هستند. فراوانی مواد آلی در افق‌های فسفاتی که به این سنگ‌ها رنگ تیره‌ای داده است و می‌تواند نشان دهد که با وجود این حقیقت که در حوضه رسوبی جریان‌های بالارو و ساحلی وجود داشته‌اند، فسفاتی شدن در شرایط به نسبت احیایی رخ داده است (Moghaddasi et al., 2016). همراهی مکانی نزدیک این افق‌های فسفاتی به لایه‌های شیل تیره رنگ و همچنین لایه‌های آهن اُالیتی تایید کننده شرایط احیایی تشکیل نهشته‌های فسفاتی در بُرش هوتک سازند بهرام می‌باشد. تشکیل نهشته‌های فسفات دریایی به فرایند فراچاهندگی نسبت داده می‌شود که در آن آب‌های دریایی ژرف و سرد سرشار از فسفر محلول، توسط جریان‌های بالارو به نواحی ساحلی کم ژرفا و گرم می‌رسند و در آنجا موجب رشد و گسترش جانداران دریایی از پلانکتون‌ها و جلبک‌ها گرفته تا نرمتنان صدف‌دار و مهره‌داران می‌شوند. اسکلت و بقایای این موجودات به همراه ته‌نشست مستقیم معدنی آپاتیت می‌تواند پهنه‌های گسترده و ستبری از نهشته‌های فسفاتی فسیلی، اُالیتی، گلوله‌ای، گرهکی یا

میکرایتی موسوم به میکروسفریت ایجاد کند (Guilbert and Park, 1986). فسفر همچنین می‌تواند از بدن در حال فساد موجودات آزاد و به شکل نهان‌بلور ناخالصی از آپاتیت یا کربنات آپاتیت (کالوفان) نهشته شود (Robb, 2005)، ولی احتمالاً جریان‌های ساحلی نقش مهمی در انتقال دوباره آنها به حوضه‌های رسوبی حاشیه‌ای به نسبت بسته با گسترش جانبی محدود و شرایط به نسبت احیایی داشته‌اند.

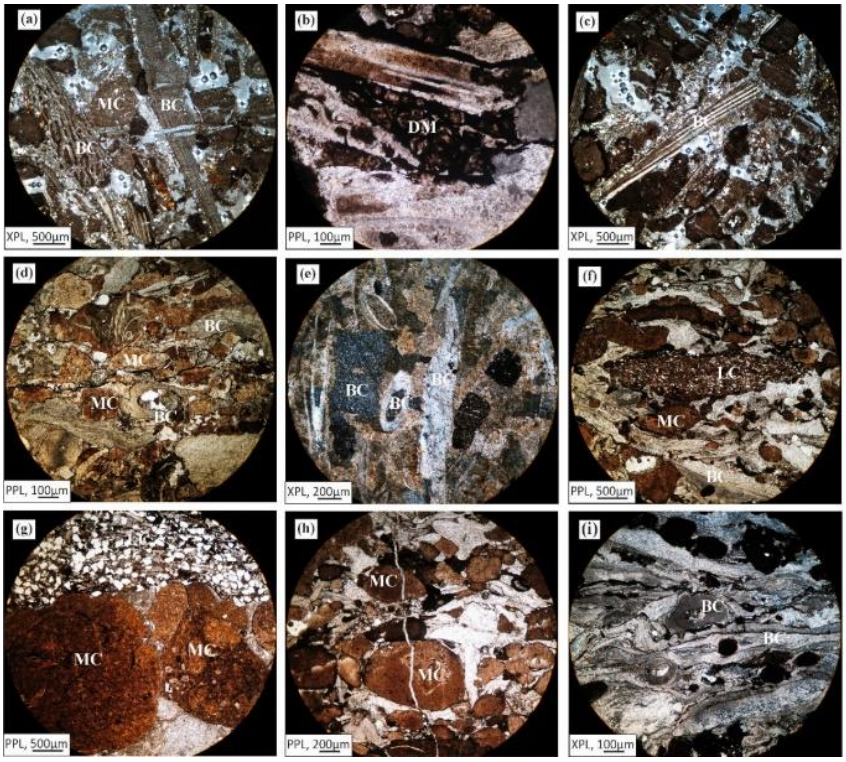
زمین‌شیمی عناصر نادر خاکی به عنوان ابزاری مهم در تعیین و تشخیص محیط زمین شیمیایی تشکیل نهشته‌های فسفاتی به کار برده شده است. تنوع در میزان این عناصر در انواع متفاوت فسفریت‌ها به تغییرات شرایط نهشت یا به مخلوط شدن رسوبات شیمیایی از آب دریا با واریزه‌های مشتق شده از قاره دانسته شده است (Khan et al., 2012). فسفریت‌ها معمولاً غنی‌شدگی نسبتاً بالایی از عناصر نادر خاکی نشان می‌دهند که به فراوانی این عناصر در آب دریا و به تبع آن توانایی ساختار کانی آپاتیت در حفظ عناصر نادر خاکی تفسیر شده است (Bishady et al., 2019). الگوی توزیع عناصر نادر خاکی، شرایط حاکم بر تشکیل فسفریت‌ها در زمان تشکیل را به خوبی نشان می‌دهد و تغییر فراوانی عناصر LREE را به جذب توسط اکسیدهای آهن و یا مجموعه‌های آلی نسبت می‌دهند (Tzifas et al., 2014). مرگ و تجزیه مواد آلی در شرایط احیایی شرایط مساعدی را برای احیای Eu^{+3} به Eu^{+2} ایجاد می‌کند و بنابراین Eu^{+2} می‌تواند به راحتی در جایگاه Ca در ساختار آپاتیت نقش داشته باشد. تغییرات ناهنجاری‌های Eu (Eu/Eu*) نشان دهنده شرایط متغیر از اکسیژن به بی‌اکسیژن است (Jiang et al., 2007; Zarasvandi et al., 2019). فسفریت‌ها و سنگ‌های فسفاتی سازند بهرام آنومالی‌های کمی مثبت Eu با Eu/Eu* از ۱/۳ppm تا ۱/۴۴ppm نشان می‌دهند. ناهنجاری‌های مثبت Eu قبلاً در فسفریت‌ها ثبت شده است و به کاهش Eu^{+3} به Eu^{+2} در محلول آبی تحت شرایط بی‌هوازی به دلیل تجزیه مواد آلی نسبت داده شده است (Kidder et al., 2003; jiang et al., 2007; Zhu et al., 2014) وجود کلسیت و دولومیت در فسفریت‌ها و سنگ‌های فسفاته سازند بهرام نشان می‌دهد که pH به احتمال زیاد بالای ۸ بوده است (Garrels and Christ, 1965). بنابراین، pH احتمالاً به اندازه کافی بالا بوده است که امکان احیای Eu^{+3} به Eu^{+2} را فراهم کرده است La/Sm محاسبه شده نمونه‌های فسفاته و فسفریتی مورد مطالعه از ۲/۹۸ppm تا ۵/۴۵ppm با میانگین۴ متغیر می‌باشد که در محدوده‌ی آب اقیانوسی (۰/۶-۱/۶) قرار نمی‌گیرند. La/Yb از ۳/۹۴ppm تا ۱۰/۲۲ppmبا میانگین۷/۲ متغیر بوده است که بسیار بیشتر از آب اقیانوس (۰/۲-۰/۵) است. نمونه‌های فسفریتی بی‌هنجاری مثبت واقعی Ce و نمونه‌های فسفاتی بی‌هنجاری مثبت تا مثبت ظاهری Ce را نشان داده‌اند که بیانگر تثبیت Ce به صورت Ce^{+3} در محیط احیایی است که در چنین محیطی Ce^{+4} به Ce^{+3} تبدیل شده و مانع از خروج Ce^{+4} از محیط می‌شود.

براساس نتایج آنالیز XRD کلسیت، دولومیت و فلورآپاتیت کانی‌های غالب در این نمونه‌ها هستند. چندین عنصر که جایگزین Ca می‌شوند، از جمله عناصر نادر خاکی و عناصر کمیاب مانند کاتیون‌های تک ظرفیتی (Na^{+}, K^{+})، دو ظرفیتی (Sr^{2+}, Pb^{2+}, Ba^{2+}, Mn^{2+}, Cd^{2+})، سه ظرفیتی (REE^{3+})، چهار ظرفیتی (Th^{4+}, U^{4+}) و شش ظرفیتی (U^{6+})، برای مشارکت در ساختار فلورآپاتیت/فرانکولیت غنی از کربنات ($[Ca^5(PO_4,CO_3)^3(F,OH)]$) مناسب هستند. از این رو برخی از اکسو-آنیون‌ها مانند VO_4، As_2O_4، SO_2، SO_4 و CO_3 می‌توانند در ساختار PO_4 در شبکه‌های گروه آپاتیت جایگزین شوند (Rakovan and Hughes, 2000; Rakovan et al., 2002; Pan and Fleet, 2002; Luo et al., 2009; Tzifas et al., 2014; Tzifas et al., 2016). در فسفریت‌های Bled El Hadba جانشینی با Ca^{+2} موجود در فازهایی مانند "فرانکولیت" و سایر عناصر کانی‌های گلاکونیت، علاوه بر جذب، سازوکارهای اصلی کنترل‌کننده جذب REEها و سایر عناصر کمیاب (مانند Sr و U) می‌باشد (Laouar et al., 2024). می‌توان جایگزینی کاتیون‌های عناصر نادر خاکی در فلورآپاتیت را به عنوان سازوکاری برای غنی‌سازی عناصر مذکور با بررسی همبستگی بین اجزای ساختاری ضروری فلورآپاتیت (عمدتاً P_2O_5) و سایر عناصری که همبستگی مثبت با P_2O_5 دارند، ارزیابی نمود. با توجه به شعاع یونی مشابه Ca و عناصر نادر خاکی و همبستگی مثبت بین عناصر نادر خاکی با P_2O_5 (r=۰/۸۴) در نمونه‌های فسفاتی و فسفریتی مورد مطالعه، و همچنین همبستگی مثبت بینU و P_2O_5 (r=۰/۹۲)، در نتیجه، کانی‌های اصلی حاوی U و عناصر نادر خاکی در سازند بهرام به احتمال زیاد فلورآپاتیت است. تمرکز غلظت عناصر یاد شده در آپاتیت‌ها نیز طی فرایندهای جذب سطحی و جانشینی که

توسط ویژگی‌های شیمیایی سطحی بلور و توده کنترل می‌شود صورت می‌گیرد. به نظر می‌رسد ماده آلی برای فسفاتی شدن ضروری است، زیرا منبع فسفات و انرژی لازم برای تغییرات اکسیداسیون-احیا را فراهم می‌کند (Jarvis, 1992). در فسفات‌های پهنه زاگرس، غلظت بالای عناصر نادر خاکی در قسمت‌هایی از فسفریت‌ها که از مواد آلی غنی‌تر بوده است گزارش شده است. این مواد نقش مهمی در جذب سطحی و تمرکز عناصر کمیاب و نادر خاکی در فسفریت‌ها بازی می‌کنند (Tzifas et al., 2014; Zarasvandi et al., 2019).

۶- جنبه‌های کاربردی مطالعه

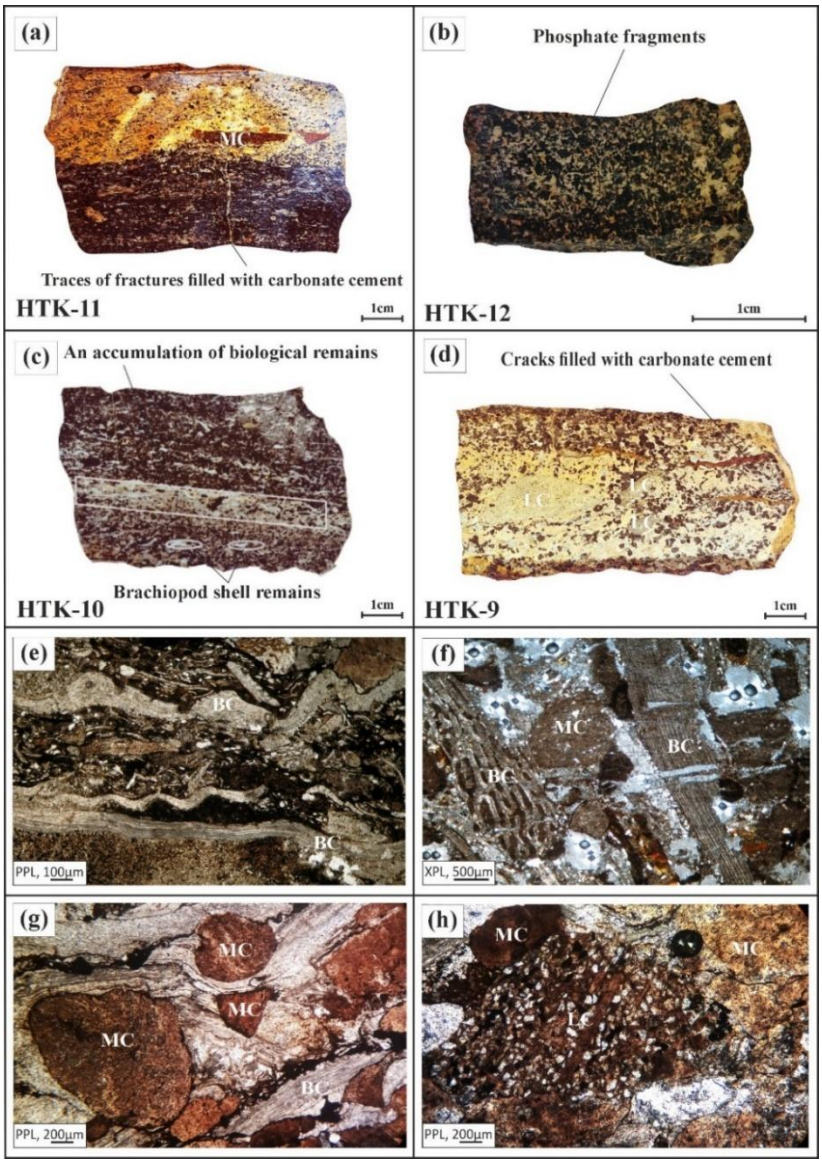
مطالعه حاضر، پتانسیل نهشته‌های فسفریتی سازند بهرام در بُرش هوتک با سن دونین بالایی را برای تأمین تقاضای رو به رشد عناصر نادر خاکی نشان داد. بر این اساس، انجام پروژه‌های اکتشافی برای شناسایی و تعیین ذخیره معدنی و محتوای فسفر و عناصر نادر خاکی این نهشته‌ها در شمال کرمان می‌تواند مورد توجه اکتشاف‌گران مواد معدنی قرار گیرد و از سوی دیگر انجام آزمون‌های فرآوری و هیدرومتالورژیکی بر روی نمونه‌های فسفریتی پُرعیار از عناصر نادر خاکی می‌تواند اهمیت این نهشته‌ها را بعنوان منبع معدنی این عناصر در کشور روشن نماید.



شکل۶- تصاویر میکروسکوپی از سنگ‌های فسفاتی و فسفریتی مورد مطالعه از سازند بهرام در بُرش هوتک. (a) اجزای فسفاته که به صورت پلت، صدف براکیوپود، بقایای گاستروپودا (BC)، اووئید به رنگ قهوه‌ای روشن تا تیره در زمینه اسپارایتی دیده می‌شوند (HTK-12)، (b) دولومیت تبلور مجدد یافته در زمینه (HTK-7)، (c) صدف براکیوپود که حالت ماکل‌دار پیدا کرده است (HTK-12)، (d) استیلولایت در نمونه‌ی فسفریتی HTK-(11)، (e) اجزاء زیستی شامل صدف و خار براکیوپود و خارپوستان(BC) با زمینه کلسیتی (HTK-9)، (f) دانه‌های تخریبی کوارتز که توسط فلورآپاتیت سیمانی شده‌اند و دانه‌ای مشابه لیتوکلاست‌های فسفاتی (LC) را تشکیل داده‌اند (HTK-10)، (g) یک مادکلاست غنی از مواد آلی تیره (MC) با ساختار پلوئیدی داخلی که تماس‌های دانه‌ای بخیه‌دار با لیتوکلاست‌های اطراف (LC) را نشان می‌دهد (HTK-9)، (h) شکستگی ایجاد شده در اجزاء فسفاتی در اثر فشار حاصل از سنگ‌شدگی که توسط سیمان کلسیتی پر شده است (HTK-10)، و (i) آثار انحلال فشاری و تغییر شکل در اجزاء فسفاتی مانند صدف و خار براکیوپود (BC) در اثر فشار حاصل از سنگ‌شدگی دفنی (HTK-10). علائم اختصاری: BC, بایوکلاست. LC , لیتوکلاست.MC ,مادکلاست.DM ،دولومیت (Salama et al., 2018).

Fig. 6. Photomicrographs of the studied phosphatic and phosphorite rocks from the Bahram Formation in the Hutk section. (a) Phosphate components that appear as pellets, brachiopod shells, gastropod remains (BC), ooids characterized by light to dark brown in sparite matrix (HTK-12 sample), (b) Recrystallized dolomite in

the matrix (HTK-7 sample), (c) Brachiopod shells that have become twinned (HTK-12 sample), (d) Stylolite in phosphorite sample (HTK-11 sample), (e) Biogenic components including brachiopod shells and spines as well as echinoderms (BC) in calcite matrix (HTK-9 sample), (f) Detrital quartz grains cemented by fluorapatite and have formed a grain similar to phosphatic lithoclasts (LC)(HTK-10 sample), (g) A dark organic-rich mudclast (MC) with an internal ploidy structure showing sutured grain contacts with surrounding lithoclasts (LC) (HTK-9 sample), (h) Fractures in phosphatic components caused by diagenesis pressure filled by calcite cement (HTK-10), and (i) Effects of compressive dissolution and deformation in phosphatic components such as shells and brachiopod spines (BC) caused by burial diagenetic pressure (HTK-10). Abbreviations: BC, bioclast; LC, lithoclast; MC, mudclast; DM, dolomite (Salama et al., 2018).



شکل۷- (a)، (b)، (c) و (d) تصاویر نمونه دستی نمونه‌های شماره HTK-11, HTK-12, HTK-10, HTK-9. ، (e) تصویر میکروسکوپی نمونه فسفریتی شماره HTK-11 شامل قطعات زیستی و صدف براکیوپودا در زمینه فسفاتی، (f) تصویر میکروسکوپی نمونه فسفریتی شماره HTK-12 حاوی قطعات زیستی و مادکلاست، (g) تصویر میکروسکوپی نمونه فسفریتی شماره HTK-10 حاوی مادکلاست‌ها و قطعات زیستی دگرشکل شده، و (h) تصویر میکروسکوپی نمونه فسفاتی شماره HTK-9 حاوی مادکلاست‌ها و لیتوکلاست‌ها. علائم اختصاری:LC , لیتوکلاست. MC , مادکلاست (Salama et al., 2018).

Fig. 7. (a), (b), (c) and (d) Hand specimen photographs of samples no. HTK-9, HTK-10, HTK-12, HTK-11; (e) Photomicrograph of phosphorite sample no. HTK-11 including biogenic fragments and brachiopod shells in a phosphatic matrix, (f) Photomicrograph of phosphorite sample no. HTK-12 containing biogenic fragments and mudclasts, (g) Photomicrograph of phosphorite sample no. HTK-10 containing deformed mudclasts and biogenic fragments, and (h) Photomicrograph of phosphorite sample no. HTK-9 containing mudclasts and lithoclasts. Abbreviations: LC, Lithoclast; MC, Mudclast (Salama et al., 2018).

۷-نتیجه‌گیری

مطالعه حاضر نشان داد:

۱. افق‌های فسفاتی سازند بهرام در بُرش هوتک بر اساس میزان درصد وزنی P_2O_5 در دو گروه سنگ‌شناسی فسفریت و آهک‌فسفاتی قابل تقسیم‌بندی هستند.

۲. برپایه مطالعات میکروسکوپی و کانی‌شناسی کُلی بر اساس آنالیز XRD، کلسیت، دولومیت، کوارتز، فلوئورآپاتیت و گوتیت فراوان‌ترین کانی‌های شناسایی شده در نمونه‌های مورد مطالعه در هر دو گروه سنگ‌های فسفاتی و فسفریت‌ها می‌باشند.

۳. مطالعات میکروسکوپی بر روی نمونه‌های فسفریتی مورد پژوهش نشان داد که اجزای فسفاته در افق‌های فسفریتی و فسفاتی اغلب به صورت پلت‌های فسفاته فراوان با سیمان اسپارایتی، اُائید، صدف‌ها و خار براکیوپود، باقیمانده‌ی گاستروپودا، و خارپوستان که به رنگ زرد روشن تا قهوه‌ای تیره دیده می‌شوند، هستند.

۴. فسفریت‌ها با عیار بیش از ۱۸ درصد وزنی P_2O_5 تا ۲۷ درصد وزنی، از بی‌هنجاری زمین‌شیمیایی قابل استخراج از عناصر نادر خاکی (از بیش از ۱۰۰۰ppm تا حدود ۳۷۰۰ppm برای ΣREEs) برخوردار بودند، در حالی که آهک‌های فسفاتی با P_2O_5 کمتر از ۱ تا ۱۸ درصد وزنی، بی‌هنجاری‌های زمین‌شیمیایی با اهمیت از عناصر نادر خاکی (تا حدود ۷۵۰ppm برای ΣREEs) را به نمایش گذاشته‌اند.

۵. از میان این عناصر، عناصر سبک (La, Ce, Pr, Nd) در هر دو گروه نمونه‌های فسفاتی و فسفریتی تا حدود ۲ برابر نسبت به عناصر متوسط (Sm, Eu, Gd, Y) و تا حدود ۴ برابر نسبت به عناصر سنگین (Tr, Dy, Er, Tm, Yb, Lu, Sc) غنی‌شدگی نشان داده‌اند و هر دو گروه سنگ شناسی، از اورانیوم (U) و توریوم (Th) تهی و بی‌اهمیت هستند.

۶. الگوی بهنجارشده غلظت عناصر نادر خاکی در افق‌های فسفاتی مورد مطالعه نسبت به مقادیر عناصر مذکور در شیل پساآرکئن استرالیا، در تمامی پروفیل‌های مربوط به نمونه‌های فسفریتی، Eu و Ce آنومالی مثبت ضعیف تا متوسطی را به نمایش گذاشته‌اند، در حالی که در پروفیل‌های مربوط به نمونه‌های فسفاتی، Eu آنومالی مثبت ضعیف اما Ce بدون آنومالی تا آنومالی منفی ضعیف نشان داده است. آنومالی مثبت درهمه نمونه‌های فسفریتی مورد بررسی نشان‌دهنده تغییر شرایط از اکسیدی در زمان نهشت فسفات تا نیمه احیایی-احیایی در اثر تخریب و تجزیه ترکیبات آلی توسط میکروارگانیسم‌ها و فراهم شدن شرایط ورود عناصر کمیاب به ساختار بلوری آپاتیت هستند.

۷. ضرایب همبستگی مثبت متوسط تا قوی بدست آمده بین غلظت فسفر و غلظت عناصر نادر خاکی در این مطالعه پیشنهاد می‌کند که فلوئورآپاتیت فاز احتمالی حامل عناصر نادر خاکی در سنگ‌های فسفاتی و فسفریت‌های سازند بهرام در بُرش هوتک می‌باشد. بر این اساس، سنگ‌های فسفاتی و فسفریتی سازند بهرام در بُرش هوتک از پتانسیل معدنی بالایی برای استحصال عناصر نادر خاکی برخوردار می‌باشند. نهشته‌های فسفریتی سازند بهرام در برش هوتک می‌توانند به‌عنوان یک منبع بالقوه اقتصادی عناصر نادر خاکی و فسفر مورد توجه قرار گرفته و با انجام مطالعات اکتشافی و آزمون‌های فرآوری، قابلیت بهره‌برداری از آن‌ها ارزیابی شود.

سپاسگزاری

این پژوهش از حمایت مالی شرکت توسعه معادن و صنایع آرسس برای تامین هزینه انجام آنالیزهای کانی شناسی و زمین‌شیمیایی برخوردار بوده است. شایسته است نهایت سپاس و قدردانی خود را از مسئولین محترم این شرکت ابراز نماییم. نگارندگان مقاله همچنین از نظرات و پیشنهادات ارزنده و سازنده داوران محترم مجله برای بهبود علمی مقاله حاضر صمیمانه سپاسگزاری می‌نمایند.

مراجع

Balaram, V., 2023a. Potential future alternative resources for rare earth elements: Opportunities and challenges. Minerals 13, 425. https://doi.org/10.3390/min13030425

Balaram, V., Rahaman, W., Roy, P., 2022. Recent advances in MC-ICP-MS applications in Earth and environmental sciences: Challenges and solutions. Geosystems and Geoenvironment 1, 100019. https://doi.org/10.1016/j.geogeo.2021.100019

Balaram, V., Santosh, M., Satyanarayanan, M., Srinivas, N., Gupta, H., 2024. Lithium: A review of applications, occurrence, exploration, extraction, recycling, analysis, and environmental impact. Geoscience Frontiers 15, 101868. https://doi.org/10.1016/j.gsf.2024.101868

Batapola, N., Ratnayake, N.P., Abeysinghe, B., Premasiri, R., Dushyantha, N., Ilankoon, I.M.S.K., Chandrajith, R., Rohitha, S., Dissanayake, K., Dharmaratne, P., Ratnayake, A.S., Dilshara, P., 2023. The potential of REEs in the Eppawala Phosphate Deposit, Sri Lanka: REE enrichment, mineralization, and economic significance. Environmental Earth Sciences 82, 446. https://doi.org/10.1007/s12665-023-11135-3

Bau, M., Dulski, P., 1996. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron formations, Transvaal Supergroup, South Africa. Precambrian Research 79, 37–55. https://doi.org/10.1016/0301-9268(95)00087-9

Becker, R.T., Gradstein, F.M., Hammer, O., 2012. The Devonian Period. In: Gradstein, F.M., Ogg, J.G., Schmitz, M.D., Ogg, G.M. (Eds.), The Geologic Time Scale 2012. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, pp. 559–601. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59425-9.00022-6

Bishady, A.M., Farag, N.M., Mira, H.I., Elsawey, E.S.H., Negm, S.H., 2019. A contribution to the geochemistry of El-Sibaiya phosphorite, Nile Valley, Egypt. Nuclear Sciences Scientific Journal 8, 39–58. https://doi.org/10.21608/nssj.2019.29945

Bishop, B.A., Robbins, L.J., 2024. Using machine learning to identify indicators of rare earth element enrichment in sedimentary strata with applications for metal prospectivity. Journal of Geochemical Exploration 258, 107388. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2024.107388

Bozorgnia, F., Banafti, S., 1964. Microfacies and microorganisms of Paleozoic through Tertiary sediments of some parts of Iran. National Iranian Oil Company, Tehran, Iran, 22 pp., 158 pls.

Brookfield, M.E., Hemmings, D.P., Van Straaten, P., 2009. Paleoenvironments and origin of the sedimentary phosphorites of the Napo Formation (Late Cretaceous, Oriente Basin, Ecuador). Journal of South American Earth Sciences 28, 180–192. https://doi.org/10.1016/j.jsames.2009.02.004

Chinkaka, E., Klinger, J.M., Davis, K.F., Bianco, F., 2023. Unexpected expansion of rare-earth element mining activities in the Myanmar–China border region. Remote Sensing 15, 4597. https://doi.org/10.3390/rs15184597

Dahlkamp, F.J., 2009. Part II: Uranium in Asia – Overview. In: Uranium Deposits of the World: Asia. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 453–478. https://doi.org/10.1007/978-3-540-78558-3_19

Dar, S.A., Balaram, V., Roy, P., Mir, A.R., Javed, M., Teja, M.S., 2025. Phosphorite deposits: A promising unconventional resource for rare earth elements. Geoscience Frontiers 16, 102044. https://doi.org/10.1016/j.gsf.2025.102044

Dashtban, H., 1995. Upper Devonian goniatites (Famennian) from central Alborz. Geosciences, Scientific Quarterly Journal 4(14), 36–43.

Dastanpour, M., 1996. The Devonian System in Iran: A review. Geological Magazine 133, 159–170. https://doi.org/10.1017/S0016756800008670

Dastanpour, M., 1999. The stratigraphy and geochemistry of Late Devonian phosphatic rocks in Kerman. Research Journal of University of Isfahan 13, 59–72.

Dimitrijevic, M.D., 1973. Geology of Kerman Region. Geological Survey of Iran, Report No. Yu/52, Tehran, Iran, 334 pp.

El Ayyat, A.M., 2015. Lithostratigraphy, sedimentology, and cyclicity of the Duwi Formation (Late Cretaceous) at Abu Tartur Plateau, Western Desert of Egypt: Evidence for reworking and redeposition. Arabian Journal of Geosciences 8(1), 99–124. https://doi.org/10.1007/s12517-013-1169-x

Ernst, A., Mohammadi, M., 2009. Stenolaemate bryozoans from the Geirud Formation (Upper Devonian/Lower Carboniferous) of Central Alborz (Iran). Paläontologische Zeitschrift 83, 439–447. https://doi.org/10.1007/s12542-009-0027-3

Garrels, R.M., Christ, C.L., 1965. Solutions, Minerals, and Equilibria. Harper & Row, New York, 450 pp.

Geological Survey of Iran, 2017. Exploration of Rare Earth Elements in Iran and Search for Rare Earth Elements in Phosphate Horizons of Iran. Geological Survey of Iran, 234 pp.

Ghavidel-Syooki, M., 1995. Palynostratigraphy and palaeogeography of a Palaeozoic sequence in the Hassanakdar area, Central Alborz Range, northern Iran. Review of Palaeobotany and Palynology 86, 91–109. https://doi.org/10.1016/0034-6667(94)00100-X

Guilbert, J.M., Park, C.F., 1986. The Geology of Ore Deposits. W.H. Freeman and Company, New York, 985 pp.

Habashi, F., 1985. The recovery of the lanthanides from phosphate rock. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 35, 5–14. https://doi.org/10.1002/jctb.5040350103

Haddad, F., Yazdi, M., Behzadi, M., Yakymchuk, C., Khoshnoodi, K., 2023. Mineralogy, geochemistry, and depositional environment of phosphates in the Pabdeh Formation, Khormuj anticline, SW of Iran. Environmental Earth Sciences 82, 418. https://doi.org/10.1007/s12665-023-11090-z

Haneklaus, N.H., Mwalongo, D.A., Lisuma, J.B., Amasi, A.I.M., Mwimanzi, J., Bituh, T., Ćirić, J., Nowak, J., Ryszko, U., Rusek, P., Maged, A., Bilal, E., Bellefqih, H., Qamouche, K., Ait Brahim, J., Beniazza, R., Mazouz, H., van der Merwe, E.M., Truter, W., Kyomuhimbo, H.D., Brink, H.J., Steiner, G., Bertau, M., Soni, R.S., Patwardhan, A.W., Ghosh, P.K., Kivevele, T.T., Mtei, K., Wacławek, S., 2024. Rare earth elements and uranium in Minjingu phosphate fertilizer products: Plant food for thought. Resources, Conservation and Recycling 207, 107694. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2024.107694

Hashmie, A., Rostamnejad, A., Nikbakht, F., Ghorbanie, M., Rezaie, P., Gholamalian, H., 2016. Depositional environments and sequence stratigraphy of the Bahram Formation (middle–late Devonian) in north of Kerman, south-central Iran. Geoscience Frontiers 7, 821–834. https://doi.org/10.1016/j.gsf.2015.07.002

Hassani, M.J., Ameri, H., Honarmand, M., Hosseinipour, F., 2020. The microfacies, sequence stratigraphy and genesis of the Upper Devonian phosphorites in the north of Kerman, SE Iran. Rivista Italiana di Paleontologia e Stratigrafia 126, 847–864. https://doi.org/10.13130/2039-4942/14468

Hein, J.R., Koschinsky, A., Mikesell, M., Mizell, K., Glenn, C.R., Wood, R., 2016. Marine phosphorites as potential resources for heavy rare earth elements and yttrium. Minerals 6, 88. https://doi.org/10.3390/min6030088

Humphries, M., 2013. Rare Earth Elements: The Global Supply Chain. Congressional Research Service, Library of Congress, Report R41347, Washington, DC, USA, 31 pp.

Jarvis, I., 1992. Sedimentology, geochemistry and origin of phosphate chalks: The Upper Cretaceous deposits of NW Europe. Sedimentology 39, 55–97. https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.1992.tb01023.x

Jiang, S.Y., Zhao, H.X., Chen, Y.Q., Yang, T., Yang, J.H., Ling, H.F., 2007. 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. Chemical Geology 244, 584–604. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.07.010

Kato, Y., Fujinaga, K., Nakamura, K., Takaya, Y., Kitamura, K., Ohta, J., Toda, R., Nakashima, T., Iwamori, H., 2011. Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare-earth elements. Nature Geoscience 4, 535–539. https://doi.org/10.1038/ngeo1185

Kechiched, R., Laouar, R., Bruguier, O., Salmi-Laouar, S., Ameur-Zaimeche, O., Foufou, A., 2016. Preliminary data of REE in Algerian phosphorites: A comparative study and paleo-redox insights. Procedia Engineering 138, 19–29. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.02.048

Kechiched, R., Laouar, R., Bruguier, O., Salmi-Laouar, S., Kocsis, L., Bosch, D., Foufou, A., Ameur-Zaimeche, O., Larit, H., 2018. Glauconite-bearing sedimentary phosphorites from the Tébessa region (eastern Algeria): Evidence of REE enrichment and geochemical constraints on their origin. Journal of African Earth Sciences 145, 190–200. https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2018.05.018

Khan, K.F., Dar, S.A., Khan, S.A., 2012. Rare earth element (REE) geochemistry of phosphorites of the Sonrai area of Paleoproterozoic Bijawar basin, Uttar Pradesh, India. Journal of Rare Earths 30, 507–514. https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60081-7

Khoshnoodi, K., Ziapour, S., 2024. Geochemistry of uranium and rare earth elements in the phosphate horizon of Jeiroud Formation, Firoozkuh area, Central Alborz zone. Journal of Nuclear Science and Technology 45(2), 155–167. https://doi.org/10.24200/nst.2023.127.1818

Kidder, D., Krishnaswamy, P., Mapes, P., 2003. Elemental mobility in phosphatic shales during concretion growth and implications for provenance analysis. Chemical Geology 198, 335–353. https://doi.org/10.1016/S0009-2541(03)00036-6

Laouar, K., Laouar, R., Bruguier, O., Bosch, D., Kechiched, R., Bouhlel, S., Tlili, A., 2024. Geochemistry of Bled El Hadba phosphorites (NE Algeria): Glauconitization process versus REE-enrichment. Journal of Geochemical Exploration 258, 107398. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2024.107398

Luo, Y., Hughes, J.M., Rakovan, J., Pan, Y., 2009. Site preference of U and Th in Cl, F, and Sr apatites. American Mineralogist 94, 345–351. https://doi.org/10.2138/am.2009.3026

Ma, Y., Fan, H., Khan, D., Zhang, F., Zhang, H., Gao, J., Wen, H., He, L., Li, H., Chen, W., Liu, Z., Deng, Y., 2024. Tracing provenance of phosphorite in the Shifang phosphorite deposit: Insights from the genesis of detrital zircon. Ore Geology Reviews 170, 106143. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2024.106143

Moghaddasi, S.J., 2016. Mineralogy and geochemistry of rare earth elements of Jiroud phosphate deposit in Shemshak Valley, north of Tehran. Journal of Earth Sciences 102, 313–324. https://doi.org/10.22071/gsj.2017.44054

Morad, S., Felitsyn, S., 2001. Identification of primary Ce-anomaly signatures in fossil biogenic apatite: Implication for the Cambrian oceanic anoxia and phosphogenesis. Sedimentary Geology 143, 259–264. https://doi.org/10.1016/S0037-0738(01)00093-8

Nouri Nav, F., Kouhestani, H., Mokhtari, M.A.A., Zohdi, A., 2022. Mineralogy, geochemistry and origin of the Qarkhotlou bauxite deposit, southwest of Zanjan. Journal of Advanced Applied Geology 12, 424–450. https://doi.org/10.22055/aag.2021.36773.2210

Pan, Y., Fleet, M.E., 2002. Compositions of the apatite-group minerals: Substitution mechanisms and controlling factors. In: Kohn, M.J., Rakovan, J., Hughes, J.M. (Eds.), Phosphates: Geochemical, Geobiological, and Materials Importance. Reviews in Mineralogy and Geochemistry 48. Mineralogical Society of America, Chantilly, Virginia, pp. 13–50. https://doi.org/10.2138/rmg.2002.48.2

Papadopoulos, A., Tzifas, I.T., Tsikos, H., 2019. The potential for REE and associated critical metals in coastal sand (placer) deposits of Greece: A review. Minerals 9, 469. https://doi.org/10.3390/min9080469

Peng, R., Yang, R., Chen, J., Gao, J., Gao, L., Gao, C., 2025. Biogenic mineralization controls exceptional REY enrichment in Early Cambrian phosphorites from South China. Ore Geology Reviews 178, 106497. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2025.106497

Rakovan, J., Hughes, J.M., 2000. Strontium in the apatite structure: Strontian fluorapatite and belovite-(Ce). The Canadian Mineralogist 38, 839–845. https://doi.org/10.2113/gscanmin.38.4.839

Rakovan, J., Reeder, R.J., Elzinga, E.J., Cherniak, D., Tait, C.D., Morris, D.E., 2002. Characterization of U(VI) in the apatite structure by X-ray absorption spectroscopy. Environmental Science & Technology 36, 3114–3117. https://doi.org/10.1021/es015874f

Reynard, B., Lécuyer, C., Grandjean, P., 1999. Crystal-chemical controls on rare-earth element concentrations in fossil biogenic apatites and implications for paleoenvironmental reconstructions. Chemical Geology 155, 233–241. https://doi.org/10.1016/S0009-2541(98)00169-7

Robb, L., 2005. Introduction to Ore-Forming Processes. Blackwell Publishing, Malden, MA, USA, 373 pp.

Sadati, S.N., Hosseinkhani, A., 2023. Mineralogy and geochemistry of trace and rare earth elements of the Chah Badam Coal mine, Yazd province. Journal of Advanced Applied Geology 13, 600–623. https://doi.org/10.22055/aag.2022.41696.2312

Salama, W., Khirekesh, Z., Amini, A., Shafiei Bafti, B., 2018. Diagenetic evolution of the Upper Devonian phosphorites, Alborz Mountain Range, northern Iran. Sedimentary Geology 376, 90–112. https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2018.08.001

Santosh, M., Groves, D.I., Yang, C.X., 2024. Habitable planet to sustainable civilization: Global climate change with related clean energy transition reliant on declining critical metal resources. Gondwana Research 130, 220–233. https://doi.org/10.1016/j.gr.2024.01.013

Sengupta, D., Van Gosen, B., 2016. Placer-type rare earth element deposits. In: Verplanck, P., Hitzman, M. (Eds.), Reviews in Economic Geology, Vol. 18. Society of Economic Geologists, Littleton, CO, USA, pp. 81–100. https://doi.org/10.5382/Rev.18.04

Sharafi, M., Longhitano, S.G., Mahboubi, A., Moussavi-Harami, R., Mosaddegh, H., 2016. Sedimentology of a transgressive mixed-energy (wave/tide-dominated) estuary, Upper Devonian Geirud Formation (Alborz Basin, northern Iran). In: Tessier, B., Reynaud, J.-Y. (Eds.), Contributions to Modern and Ancient Tidal Sedimentology. Wiley, pp. 261–292. https://doi.org/10.1002/9781119218395.ch15

Shields, G., Stille, P., 2001. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: An isotopic and REE study of Cambrian phosphorites. Chemical Geology 175, 29–48. https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00362-4

Tzifas, I.T., Glasmacher, U.A., Misaelides, P., Godelitsas, A., Gamaletsos, P.N., Göttlicher, J., Francoso de Godoy, D., 2017. Uranium-bearing francolites present in organic-rich limestones of NW Greece: A preliminary study using synchrotron radiation and fission track techniques. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 311, 465–472. https://doi.org/10.1007/s10967-016-4973-4

Tzifas, I.T., Godelitsas, A., Magganas, A., Androulakaki, E., Eleftheriou, G., Mertzimekis, T.J., Perraki, M., 2014. Uranium-bearing phosphatized limestones of NW Greece. Journal of Geochemical Exploration 143, 62–73. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.03.009

U.S. Geological Survey, 2026. Rare earths. In: Mineral Commodity Summaries 2026, pp. 152–153. U.S. Geological Survey, Reston, Virginia, USA. https://doi.org/10.3133/mcs2026

Valetich, M., Zivak, D., Spandler, C., Degeling, H., Grigorescu, M., 2022. REE enrichment of phosphorites: An example of the Cambrian Georgina Basin of Australia. Chemical Geology 588, 120654. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120654

Wang, M., Xie, H., Wang, C., Li, Z., Yang, C., Wang, Y., 2025. Enrichment process of phosphorite type REY based on the structure and geochemical features of the Zhijin Xinhua phosphorite in China. Scientific Reports 15, 22218. https://doi.org/10.1038/s41598-025-05612-x

Wang, Z.Y., Fan, H.R., Zhou, L., Yang, K.F., She, H.D., 2020. Carbonatite-related REE deposits: An overview. Minerals 10, 965. https://doi.org/10.3390/min10110965

Wendt, J., Kaufmann, B., Belka, Z., Farsan, N., Karimi Bavandpur, A., 2002. Devonian/Lower Carboniferous stratigraphy, facies patterns and palaeogeography of Iran. Part I. Southeastern Iran. Acta Geologica Polonica 52, 129–168.

Wendt, J., Kaufmann, B., Belka, Z., Farsan, N., Karimi Bavandpur, A., 2005. Devonian/Lower Carboniferous stratigraphy, facies patterns and palaeogeography of Iran. Part II. Northern and Central Iran. Acta Geologica Polonica 55, 31–97.

Wu, S., Wang, L., Zhang, P., El-Shall, H., Moudgil, B., Huang, X., Zhao, L., Zhang, L., Feng, Z., 2018. Simultaneous recovery of rare earths and uranium from wet process phosphoric acid using solvent extraction with D2EHPA. Hydrometallurgy 175, 109–116. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.10.025

Wu, S.W., Fan, H.F., Xia, Y., Meng, Q.T., Gong, X.X., He, S., Liu, X.Q., Yang, H.Y., Wen, H.J., 2022. Sources of rare earth elements and yttrium in the early Cambrian phosphorites in Zhijin, southwest China. Ore Geology Reviews 150, 105146. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.105146

Xiong, C., Xie, H., Wang, Y., Wang, C., Li, Z., Yang, C., 2024. Microdistribution and mode of rare earth element occurrence in the Zhijin rare earth element-bearing phosphate deposit, Guizhou, China. Minerals 14, 223. https://doi.org/10.3390/min14030223

Yang, H.Y., Xiao, J.F., Xia, Y., Xie, Z.J., Tan, Q.P., Xu, J.B., He, S., Wu, S.W., Liu, X.Q., Gong, X.X., 2021a. Phosphorite generative processes around the Precambrian–Cambrian boundary in South China: An integrated study of Mo and phosphate O isotopic compositions. Geoscience Frontiers 12, 101187. https://doi.org/10.1016/j.gsf.2021.101187

Yang, H.Y., Zhao, Z.F., Xia, Y., Xiao, J.F., 2021b. REY enrichment mechanisms in the early Cambrian phosphorite from South China. Sedimentary Geology 426, 106041. https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2021.106041

Zarasvandi, A., Fereydouni, Z., Alizadeh, B., Absar, N., Dutt Shukla, A., Qaim Raza, M., Ashok, M., Zentilli, M., 2021. Phosphogenesis in the Zagros Fold-Thrust Belt, Iran: The link between the Tethyan

paleoenvironment and phosphate ore deposition. Ore Geology Reviews 139, 104563. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2021.104563

Zarasvandi, A., Fereydouni, Z., Pourkaseb, H., Sadeghi, M., Mokhtari, B., Alizadeh, B., 2019. Geochemistry of trace elements and their relations with organic matter in Kuh-e-Sefid phosphorite mineralization, Zagros Mountain, Iran. Ore Geology Reviews 104, 72–87. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.10.013

Zhang, Y.Y., 2015. The Rare Earth Elements Characteristics and the Comprehensive Utilization Research of Devonian Shifang Phosphate Deposit. M.Sc. thesis. Southwest University of Science and Technology, Mianyang, China.

Zhu, B., Jiang, S.Y., Yang, J.H., Pi, D., Ling, H.F., Chen, Y.Q., 2014. Rare earth element and Sr-Nd isotope geochemistry of phosphate nodules from the Lower Cambrian Niutitang Formation, NW Hunan Province, South China. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 398, 132–143. https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2013.10.002