

# Application de l'effet tétrade des lanthanides comme indicateur géochimique pour identifier les générations de fluorite: une étude de cas du gisement de fluorite de Laal-Kan, dans le nord-ouest de l'Iran

Comptes Rendus. Géoscience, Tome 352 (2020) no. 1, pp. 43-58.

Mansour Rezaei Azizi ; Ali Abedini ; Samad Alipour

(traduction post-éditée par N. Bacaër, suggestions d'amélioration : nicolas.bacaer@ird.fr)



## Résumé

Le gisement de fluorite de Laal-Kan est situé dans la marge nord de la ceinture métamorphique de Sanandaj-Sirjan et de l'arc magmatique d'Urmia-Dokhtar, au nord-ouest de l'Iran. La minéralisation de fluorite sous forme de remplissage à ciel ouvert, de veines et de veinules s'est déposée dans la zone de contact entre le schiste hautement métamorphosé, le gneiss, l'amphibolite de l'âge paléozoïque et le calcaire du Jangutaran de l'âge précambrien. L'apparition de l'effet tétrade convexe et les valeurs de tétrade calculées indiquent que les minéralisations de fluorite de stade précoce et tardif présentent divers comportements géochimiques, qui sont soutenus par les diagrammes bivariés comprenant  $T_1$ ,  $T_3$  et  $T_4$  les uns par rapport aux autres et certains paramètres géochimiques tels que les rapports La / Ho, Y / Ho et Zr / Hf. On peut donc en déduire que la fluorite s'est probablement formée en deux étapes à partir de fluides hydrothermaux de composition relativement constante. L'interaction fluide-roche lors du dépôt de fluorite et du complexe REE-F était probablement le principal mécanisme de l'apparition de l'effet tétrade.

## 1. Introduction

Les lanthanides et Y connus sous le nom d'éléments de terres rares (REE) se produisent généralement à l'état d'oxydation trivalent ( $\text{Ln}^{3+}$ ) sauf Ce ( $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{4+}$ ) et Eu ( $\text{Eu}^{2+}$  et  $\text{Eu}^{3+}$ ), qui affichent des comportements au cours des processus géochimiques dans un large éventail d'environnements géologiques [Bau et Dulski 1995 ; Shannon 1976]. Cette caractéristique des REE a été utilisée comme indicateur géochimique pour l'étude des gisements de minerai et l'interprétation des processus géochimiques associés lors de la formation de gisements tels que les gisements de fluorite [Abedini et al. 2019 a ; Ackerman 2005 ; Akgul 2015 ; Deng et coll. 2014 ; Dill et coll. 2016 ; Sasmaz et Yavuz 2007 ; Sasmaz et coll. 2018 ; Williams et coll. 2015]. Les lanthanides sont un groupe cohérent d'éléments dont les rayons ioniques diminuent progressivement avec l'augmentation du nombre atomique de La (1,03 Å) à Lu (0,86 Å), ce que l'on appelle la contraction des lanthanides [Shannon 1976]. Ces spécifications les amènent à afficher des comportements similaires et des schémas de distribution graphiquement lisses dans les études géochimiques indiquant leur caractéristique de contrôle de charge et de rayon [Bau 1996].

Ces irrégularités ont été interprétées comme l'existence et l'occurrence du phénomène d'effet tétrade dans les processus géochimiques [Abedini et al. 2018 a, b, c ; Kawabe 1995 ; Lee et coll. 2013 ; Masuda et coll. 1987 ; Takahashi et coll. 2002], qui ont été rapportés pour la première fois par Fidelis et Siekierski [1966]. Les lanthanides tétrades sont connus sous le nom de quatre groupes distincts dont La – Nd (première tétrade), Pm – Gd (deuxième tétrade), Gd – Ho (troisième tétrade) et Er – Lu (quatrième tétrade) correspondent à 1/4, 1/2, 3/4 et électrons pleins de 4orbitale dans les éléments lanthanides [Jahn et al. 2001].

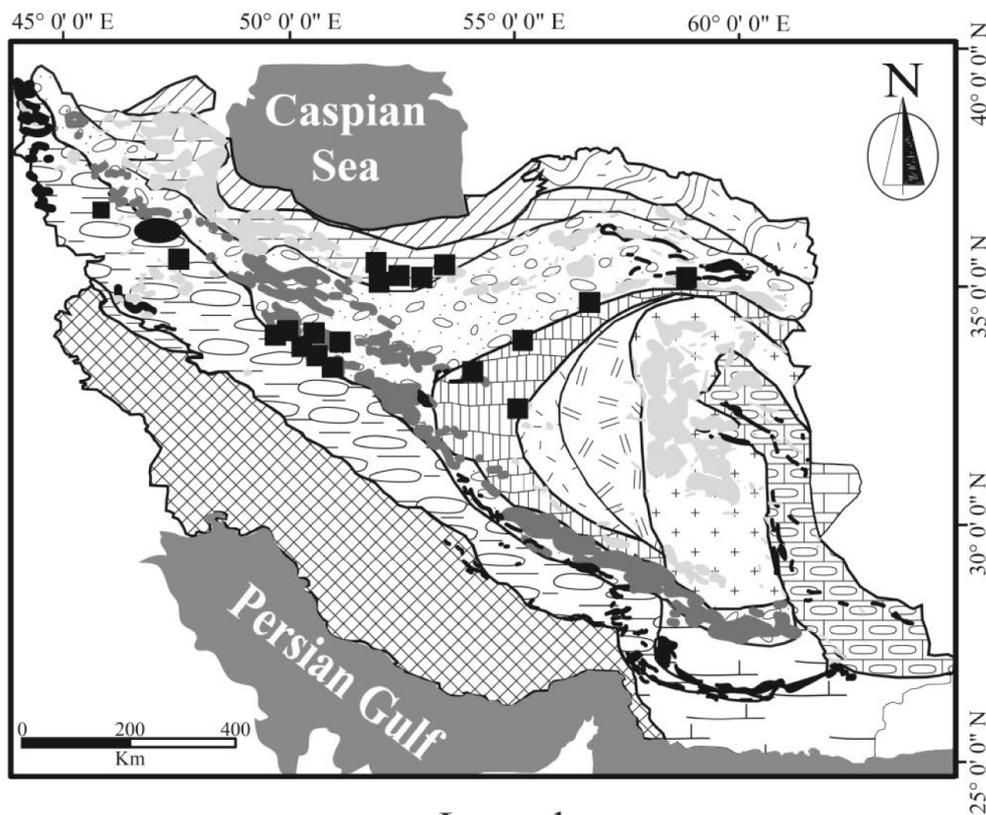
Comme on peut le voir, Gd est un élément commun entre les deuxième et troisième tétrades. L'effet tétrade est un autre facteur qui contrôle la distribution REE à côté d'autres facteurs tels que le pH des fluides / solutions, le piégeage, les phases minérales et la stabilité du complexe REE [McLennan 1994 ; Sasmaz et coll. 2005 ; Veksler et coll. 2005 ].

Sur la base des travaux récents, la forme des courbes REE normalisées à effet tétrade peut être classée en quatre groupes [Abedini et Rezaei Azizi 2019 ; Abedini et coll. 2019 b ; Feng et coll. 2014 ; Minamim et coll. 1998 ; Nardi et coll. 2012]: (1) concave ou de type W indicatif pour les dépôts à basse température, (2) convexe ou de type M se produisent généralement dans des systèmes magmatiques ou apparentés, (3) conjugué convexe-concave ou de type W-M et enfin (4) motif en zigzag, qui peut être lié à l'occurrence incomplète de l'effet tétrade. Des études antérieures ont proposé des mécanismes basés sur la mécanique quantique pour l'apparition de l'effet tétrade tels que les rapports néphélauxétiques, l'énergie de spin pour le couplage, la configuration électronique des lanthanides et l'énergie libre de Gibbs [Jorgensen 1970 ; Kawabe et coll. 1999 ; Masuda et coll. 1994 ; Nugent 1970 ].

Les gisements de fluorite en Iran atteignent 30 avec une réserve de plus de 3,4 millions de tonnes. Certains de ces gisements sont situés sur la ceinture métamorphique de Sanandaj-Sirjan comprenant Qahr Abad, Bagher Abad, Darreh Badem, Atash Kuh et Laal-Kan [Alipour et al. 2015 ; Ehya 2012 ; Rezaei Azizi et coll. 2018 b ]. Dans cet article, nous nous sommes concentrés sur le comportement des ETR et de certains oligo-éléments avec un accent sur l'occurrence de l'effet tétrade dans les échantillons de fluorite pour limiter la différence entre les précipitations de fluorite de stade précoce et tardif dans le gisement de fluorite hydrothermal du district de Laal-Kan.

## **2. Paramètres géologiques**

Des études antérieures ont indiqué que de nombreux gisements de Zn – Pb et de fluorite-barytine se sont formés aux marges de la zone centrale iranienne [Rajabi et al. 2012 ]. Basé sur la carte de géologie structurale de l'Iran [Aghanabati 1998 ; Alavi 1991 ], le gisement de fluorite de Laal-Kan est situé à ~90 km à l'ouest de la ville de Zanjan, au nord-ouest de l'Iran dans la zone de contact de la ceinture métamorphique de Sanandaj-Sirjan et de l'arc magmatique d'Urmia-Dokhtar [Gilg et al. 2006 ; Richards et coll. 2006 ] et une mine de Zn – Pb Angouran mondialement connue est située à ~500 m au sud du gisement de fluorite (figure 1 ).



### Legend

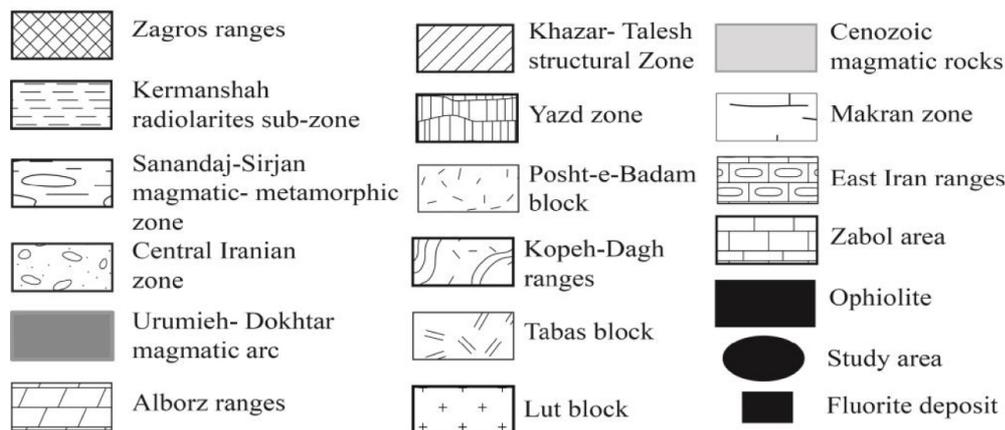


Figure 1. Carte structurale simplifiée de l'Iran [Alavi 1991 ; Aghanabati 1998 ] indiquant l'emplacement de Laal-Kan et de certains gisements de fluorite.

La carte géologique simplifiée du district d'étude (Figure 2 ) montre que diverses lithologies du Précambrien au Quaternaire se développent dans ce district [Babakhani et Ghalamghash 1990]. Ces lithologies des plus anciennes aux plus jeunes peuvent être résumées comme suit: (1) la Formation de Kahar comprenant micaschist, gneiss, amphibolite et quartzite de l'âge néoprotozoïque, (2) une lave ultramafique-mafique métamorphosée et calcaire dolomitique-calcaire (Jangutaran Limestone) de l'âge précambrien, (3) une alternance très métamorphosée de schiste, gneiss, marbre et amphibolite de l'âge paléozoïque, (4) quartzdiorite, diorite, gabbro et granite de l'âge triasique-jurassique, (5) la formation Lower Red incluant le grès , conglomérats et marnes gypsifères de l'ère Oligocène – Miocène, (6) alternance de marnes, grès, siltstone et mudstone de l'ère Oligocène – Miocène, (7) brèche volcanique andésitique de l'ère Oligocène – Miocène, (8) dacitique-ignibritique laves et laves porphyritiques andésitiques de l'âge oligocène-miocène,

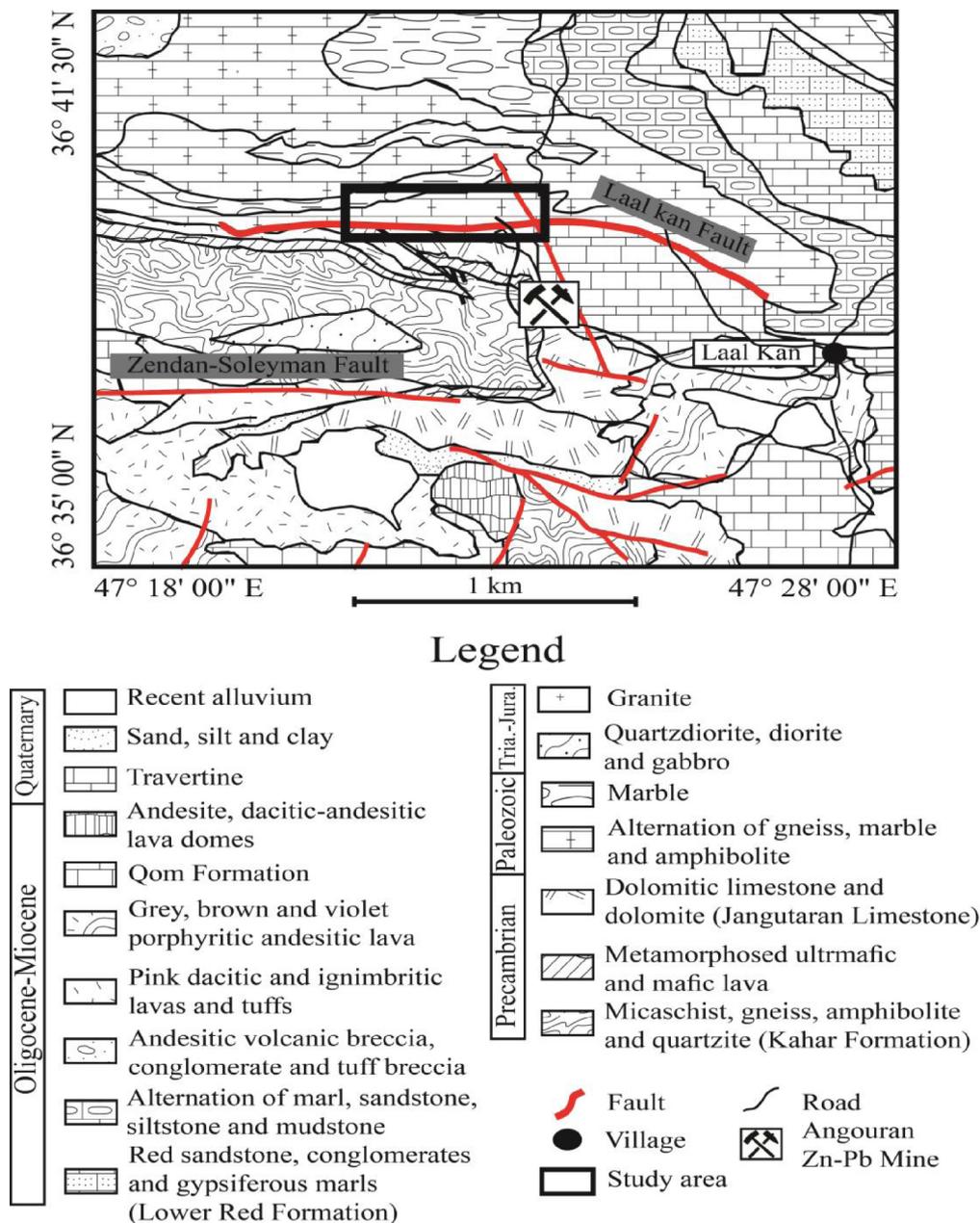


Figure 2. Carte géologique simplifiée du district d'étude (d'après Babakhani et Ghalamghash [ 1990 ]).

Les observations sur le terrain révèlent que la minéralisation de fluorite sous forme de comblements, veines et veinules en espace ouvert se trouve dans la zone de contact entre le schiste hautement métamorphosé, le gneiss, l'amphibolite de l'âge paléozoïque et le calcaire du Jangutaran de l'âge précambrien [Rezaei Azizi et al. 2018 b ]), qui s'est déposé le long et / ou parallèlement à la faille de Laal-Kan dans une tendance WE (figure 2 ). L'existence d'une relation étroite entre le système de failles et la minéralisation souligne que les systèmes structuraux ont joué un rôle important en tant que voies de soulèvement des fluides hydrothermaux [Rezaei Azizi et al. 2018 b]. La minéralisation de fluorite dans ce gisement a une épaisseur variable de quelques centimètres à ~4 m. Les observations sur le terrain indiquent que le contact entre la minéralisation et les roches hôtes est relativement net sans altération significative. Les couleurs blanches, fumées et violettes sont les plus abondantes que l'on puisse voir dans le district d'étude.

### 3. Échantillonnage et méthodes d'analyse

Trente-sept échantillons de fluorite de couleur blanche, fumée et violette des lieux excavés du gisement ont été collectés pour des études pétrographiques. Afin d'éviter toute altération probable et / ou interaction paroi-roche au cours de nos études, quinze sections minces d'échantillons de fluorite (dans toutes les couleurs disponibles) ont été préparées et étudiées à l'aide d'un microscope pétrographique dans le département de géologie de l'Université d'Urmia pour déterminer le minéral disponible. phases et leur relation génétique.

Pour l'analyse chimique, pour éviter toute contamination, tous les grains de fluorite ont été séparés des roches hôtes par cueillette à la main au microscope binoculaire dans le département de géologie de l'Université d'Urmia. Au total, onze échantillons de fluorite (pureté > 99%) du district d'étude dans diverses couleurs, y compris le blanc (# 2), le fumé (# 2) et le violet (# 7) ont été analysés en utilisant la spectrométrie de masse à plasma inductif (ICP-MS) technique pour déterminer la trace et la concentration de REE à Zarazma Zangan Iranian Co, Iran.

Pour l'analyse chimique, tous les échantillons préparés ont été broyés à moins de -80 mesh après séchage à une température inférieure à 60 ° C. 250 g d'échantillons de fluorite ont été réduits en poudre à moins de -150 mesh à l'aide d'un moulin à anneaux en acier et 0,2 g de ceux-ci. les échantillons de fluorite préparés ont été pesés. 1,5 g de lithium borate ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) a été ajouté à chacun des échantillons de fluorite et chauffé à 980 ° C pendant ~ 30 min. Après refroidissement de ces échantillons, chacun d'eux a été dissous dans 100 ml d'acide nitrique (5%). Pour mesurer la quantité de traces et de REE dans chaque échantillon, ils ont versé dans un tube à essai en polypropylène. La mesure de la perte au feu (LOI) a été calculée par la quantité de perte de poids d'un échantillon de 1 g avant et après chauffage à 950 ° C pendant ~90 min. L'étalonnage et les étalons ont également été effectués pour contrôler pendant les processus d'analyse. Les limites de détection pour les éléments analysés, y compris les traces et les REE, variaient de 0,02 à 5 ppm.

## 4. Résultats

### 4.1. Pétrographie

Les études de minéralogie dans les échantillons de fluorite de ce district ont montré que la fluorite, le quartz et les oxydes de Fe, principalement de l'hématite, étaient les principales phases minérales des échantillons, mais que la barytine, la calcite, l'hémimorphite et les argiles étaient les phases minérales mineures.

Sur la base des observations sur le terrain, la minéralisation de fluorite sous forme de comblements à ciel ouvert, de veines et de veinules constituées de cristaux massifs et à grains relativement grossiers, qui présentent un contact relativement net avec le schiste (roche hôte). L'hémimorphite et les oxydes de fer sont des phases minérales mineures relativement abondantes qui peuvent être distinguées dans la zone des supergènes en raison de l'altération.

Les études indiquent que la minéralisation de fluorite s'est probablement formée en deux étapes différentes. Les cristaux de fluorite de stade précoce sont caractérisés par de gros cristaux massifs à grains grossiers et massifs euhédriques à subédriques (Figure 3 a, b). Ces études ont également indiqué que les activités tectoniques ont provoqué la formation de micro-fractures dans les cristaux de fluorite de stade précoce. Ces fractures ont été remplies d'oxydes de fer et de phases minérales argileuses au cours des processus d'altération (Figure 3 c, d). Les cristaux de fluorite de stade précoce étaient également associés à du quartz euhédrique à subhédrique de première génération (Figure 3e, f). La fluorite de stade avancé est caractérisée par des cristaux de fluorite à grains fins subhédriques à anédriques, qui se sont formés dans les fractures des cristaux de fluorite de stade précoce et / ou du schiste (roche hôte) à une certaine distance du remplissage et des cavités en espace ouvert le district d'étude (Figure 4 a, b). La fluorite de stade avancé dans ce district est associée à du quartz subédrique à anhédrique à grains fins (Figure 4 c, d) et à l'hémimorphite (Figure 4 e, f).

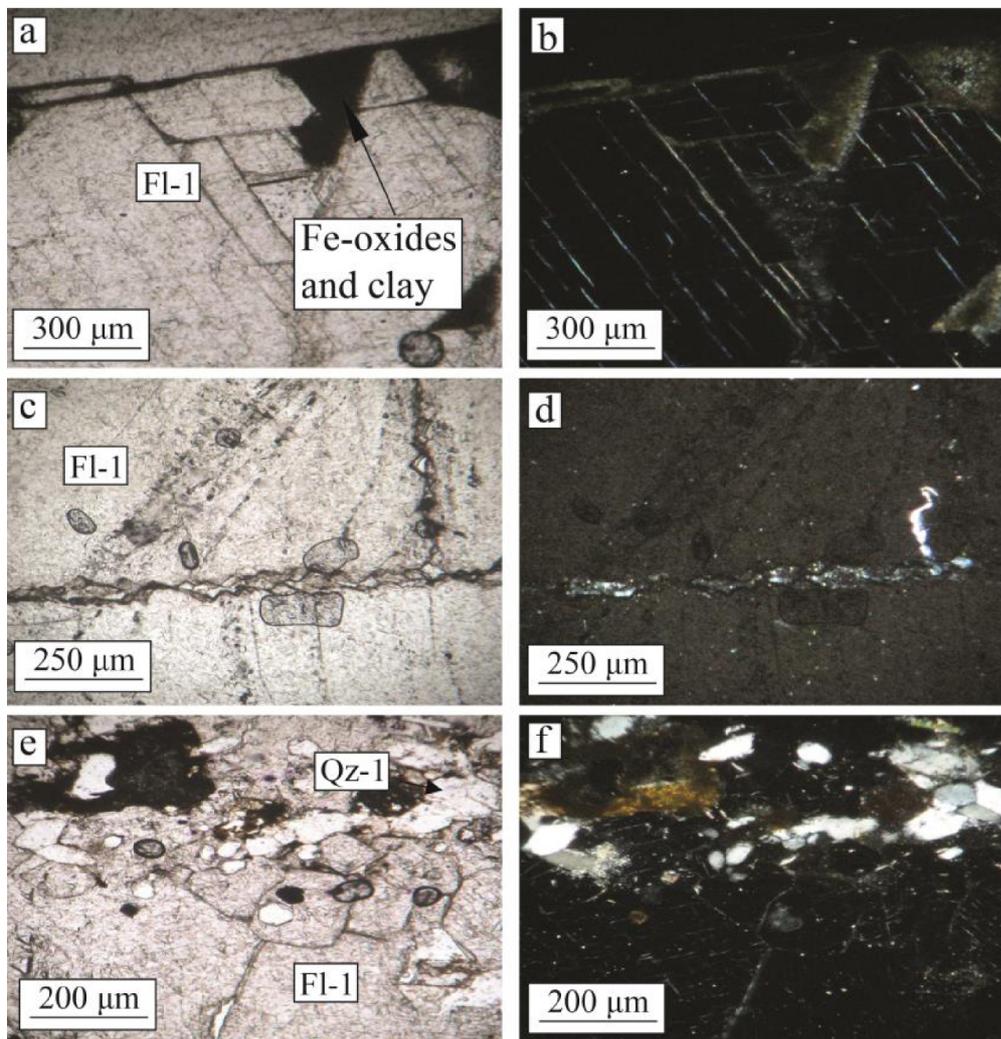


Figure 3. Photomicrographies de la minéralisation de fluorite de stade précoce dans le gisement Laal-Kan. (a) et (b) de la fluorite de stade précoce à gros grains et massive (Fl-1) remplie d'oxydes de Fe et de minéraux argileux sous des lumières ppl et xpl, respectivement. (c) et (d) l'apparition de micro-fractures dans les fluorites de stade précoce (Fl-1) remplies de quartz et de calcite sous des lumières ppl et xpl, respectivement. (e) et (f) cristaux de quartz euhédrique à subédrique de première génération (Qz-1) dans le stade précoce de fluorite Fl-1) sous des lumières ppl et xpl, respectivement. Fl = fluorite et Qz = quartz. Les abréviations sont tirées de Whitney et Evans [ 2010 ].

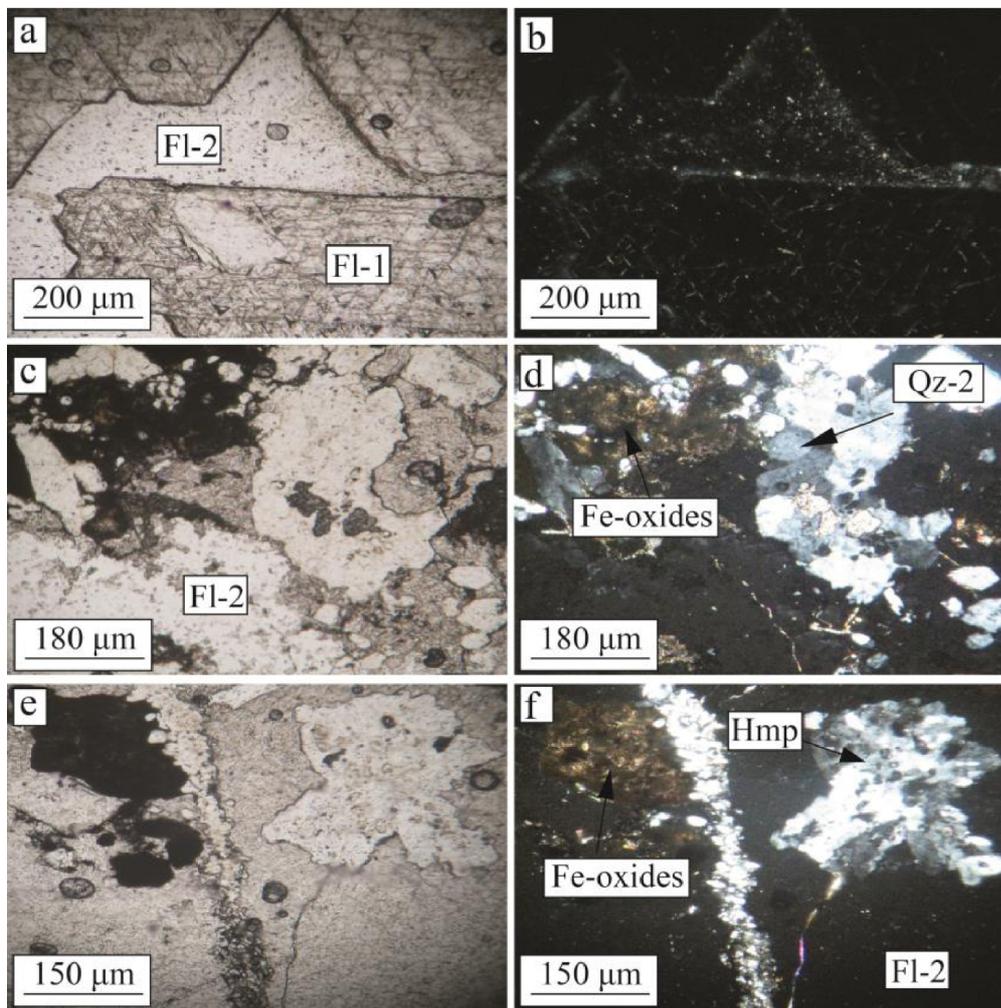


Figure 4. Photomicrographies de la minéralisation de fluorite de stade avancé dans le gisement Laal-Kan. (a) et (b) fluorite de stade précoce (Fl-1) et fluorite de stade avancé (Fl-2) à grains grossiers et massifs sous des lumières ppl et xpl, respectivement. (c) et (d) Fe-oxydes et quartz subédrique à anhédrique à grains fins associés aux fluorites de stade tardif (Fl-2) sous des lumières ppl et xpl, respectivement. (e) et (f) hémimorphite en association avec la fluorite de stade avancé (Fl-2) sous les lumières ppl et xpl, respectivement. Fl = fluorite, Hmp = hémimorphite et Qz = quartz. Les abréviations sont tirées de Whitney et Evans [ 2010 ].

## 4.2. Géochimie

Les concentrations de certaines traces et de REE pour les échantillons de fluorite dans le gisement de fluorite Laal-Kan sont présentées au tableau 1 . Comme le montre ce tableau, les concentrations de Y, Hf et Zr varient entre 6,1–8,3, 0,65–1,61 et 0,8–4,7 ppm, respectivement. Les valeurs REE totales des échantillons analysés varient également dans la plage de 4,16 à 25,67 ppm. Le tableau 2 répertorie également les ratios géochimiques calculés pour les échantillons de fluorite dans le district d'étude. Le rapport Zr / Hf est compris entre 0,5 et 4,75. Les valeurs de rapport Y / Ho et La / Ho pour les échantillons de fluorite varient de 24,4 à 52,31 et de 2,88 à 24,92, respectivement.

Tableau 1. Les valeurs de concentration (en ppm) de certaines traces et REE pour les échantillons de fluorite dans le gisement de fluorite de Laal-Kan

Element	White fluorite		Smoky fluorite		Violet fluorite						
	WF.1	WF.2	SF.1	SF.2	VF.1	VF.2	VF.3	VF.4	VF.5	VF.6	VF.7
	Fl-1	Fl-2	Fl-1	Fl-1	Fl-1	Fl-2	Fl-2	Fl-2	Fl-2	Fl-2	Fl-1
Y	6.7	8.3	6.5	7.2	6.4	6.6	6.7	7.2	6.8	6.8	6.1
Hf	0.81	0.65	0.78	0.97	1.34	1.58	1.61	1.48	1.39	1.17	0.83
Zr	3.8	1.5	3.5	4.1	4.7	1.8	0.8	2.1	0.9	1.6	3.6
La	4.72	1.2	5.98	5.1	4.04	0.82	0.49	0.7	0.4	0.48	3.45
Ce	7.89	3.08	10.06	9.11	7.07	2.04	2.08	2.39	1.3	1.15	6.51
Pr	0.93	0.31	1.09	1.02	0.86	0.2	0.18	0.21	0.13	0.11	0.9
Nd	3.58	0.95	3.98	3.65	3.25	0.63	0.57	0.69	0.4	0.36	2.98
Sm	0.87	0.19	0.82	0.75	0.64	0.18	0.21	0.19	0.16	0.14	0.59
Eu	0.23	0.05	0.26	0.23	0.22	0.04	0.03	0.04	0.04	0.04	0.19
Gd	0.53	0.25	0.49	0.52	0.49	0.2	0.23	0.22	0.18	0.2	0.49
Tb	0.08	0.06	0.06	0.05	0.07	0.05	0.06	0.05	0.04	0.04	0.05
Dy	0.72	0.6	0.64	0.74	0.74	0.63	0.62	0.53	0.43	0.51	0.66
Ho	0.26	0.2	0.24	0.23	0.22	0.19	0.17	0.15	0.13	0.14	0.25
Er	0.84	0.65	0.98	0.81	0.92	0.64	0.6	0.53	0.43	0.5	0.89
Tm	0.12	0.12	0.14	0.13	0.14	0.11	0.1	0.09	0.07	0.08	0.15
Yb	0.75	0.69	0.84	0.85	0.76	0.58	0.51	0.47	0.4	0.46	1.02
Lu	0.08	0.06	0.09	0.08	0.08	0.05	0.05	0.04	0.05	0.04	0.1
ΣREE	21.6	8.41	25.67	23.27	19.5	6.36	5.9	6.3	4.16	4.25	18.23

Fl-1 = early stage fluorite and Fl-2 = late stage fluorite.

Tableau 2. Les rapports géochimiques calculés (rapports de masse) pour les échantillons de fluorite dans le gisement de fluorite Laal-Kan

Ratios	Fluorite blanche		Fluorite fumée		Violet fluorite						
	WF.1	WF.2	SF.1	SF.2	VF.1	VF.2	VF.3	VF.4	VF.5	VF.6	VF.7
Zr / Hf	4.75	2.31	4.49	4.23	3.51	1.14	0.50	1.42	0.65	1.37	4.34
Y / Ho	25.77	27.08	36.09	29.09	24.40	28.00	34.74	39.41	48.00	52.31	48.57
La / Ho	18.15	24.92	22.17	18.36	13.80	6.00	4.32	2.88	4.67	3.08	3.43

## 5. Discussion

### 5.1. Géochimie REE

La distribution des ETR au cours des processus géochimiques dépend fortement de certaines conditions paléo physico-chimiques telles que le pH, Eh, la température des fluides / solutions, la fugacité de l'oxygène dans l'environnement, l'interaction eau / roche et la stabilité du complexe REE [Abedini et al. 2011 ; Bau et coll. 2003 ; Castorina et coll. 2008 ; Khosravi et coll. 2017 ; Levresse et coll. 2011 ; Nkoumbou et coll. 2017 ; Rezaei Azizi et coll. 2018 a ; Sasmaz et coll. 2005 ; Tassongwa et coll. 2017]. La fluorite en tant que minéral informatif a été signalée dans un large éventail de gisements et d'environnements géologiques qui peuvent être utilisés pour contraindre les conditions paléo physico-chimiques lors des études géochimiques [Coşanay et al. 2017 ; Schwinn et Markl 2005 ].

Statistiquement, les valeurs médianes de la concentration de REE dans les échantillons de fluorite du district d'étude sont de 8,41 ppm avec un écart type égal à 8,5 ppm. La valeur élevée des valeurs calculées de l'écart type signifie que le modèle de distribution pour Σ REE dans les échantillons de fluorite n'est pas une distribution normale [Edjabou et al. 2017 ]. Comme le montre la figure 5a , les modèles de distribution montrent deux pics différents qui peuvent être liés à différentes populations en raison de changements dans

les conditions géochimiques pendant la formation de la fluorite [Abedini et Rezaei Azizi 2019 ; Badel et coll. 2011]. Les grappes ont été classées en deux populations en raison de relations géologiques, géochimiques et mathématiques (figures 5 b, c). La première population comprend les échantillons de fluorite qui sont caractérisés par un  $\Sigma$  REE faible avec des valeurs d'écart-type médianes et égales respectivement à 6,1 et 1,5 ppm. Le deuxième groupe d'échantillons a des valeurs plus élevées des valeurs médiane et de l'écart type égales respectivement à 21,6 et 2,9 ppm.

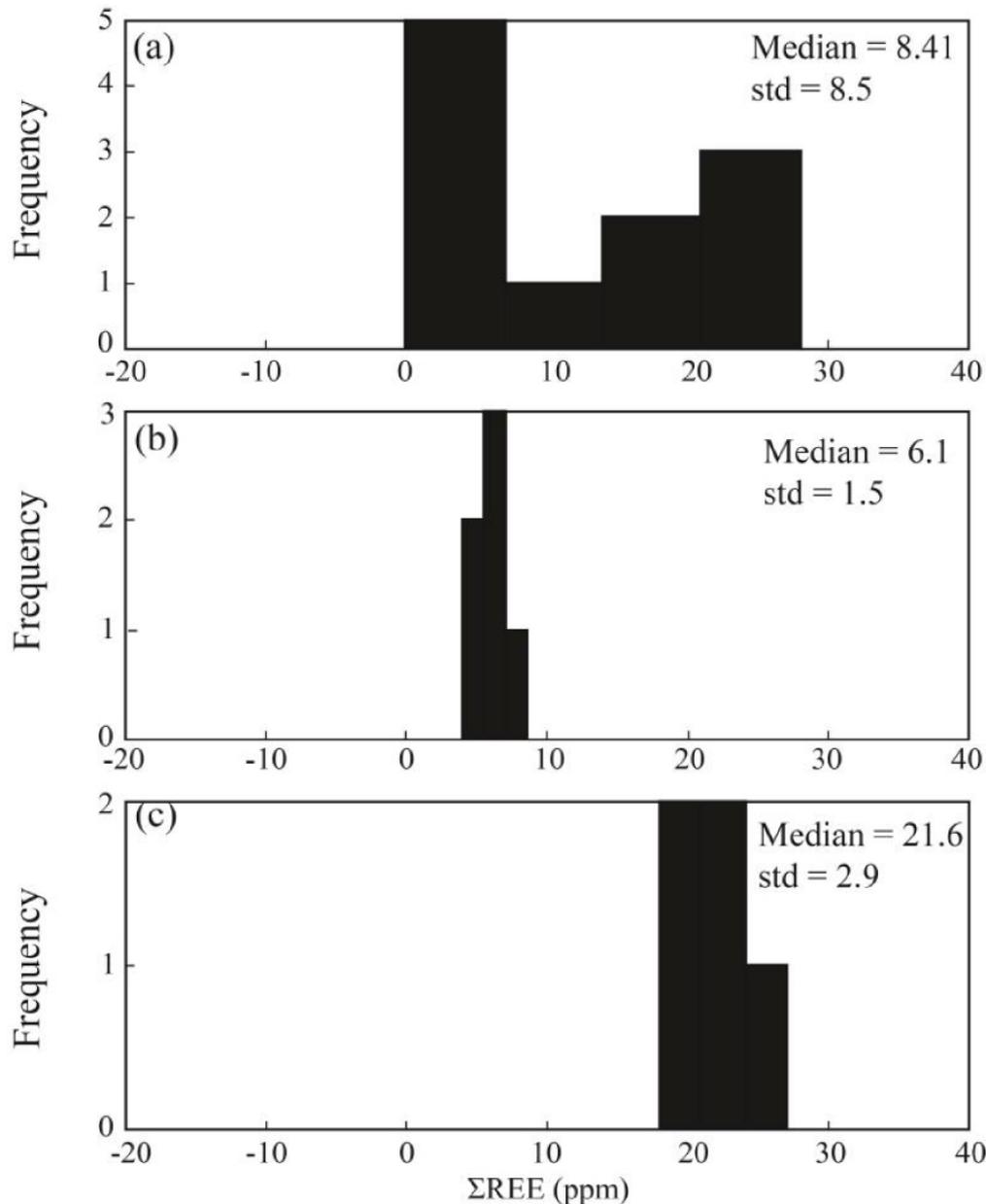


Figure 5. Les diagrammes de fréquence pour  $\Sigma$  REE (ppm) dans les échantillons de fluorite dans le district de Laal-Kan. (a)  $\Sigma$  REE, (b) première population de  $\Sigma$  REE (F1-1) et (c) deuxième population (F1-2) de  $\Sigma$  REE.

## 5.2. Effet t'étrade

Les modèles REE normalisés par la chondrite pour les échantillons de fluorite sont illustrés à la figure 6 . Des études antérieures ont montré que la minéralisation de fluorite de stade précoce (figure 6 a) est caractérisée par un enrichissement en LREE par rapport à HREE, tandis que les minéralisations de stade tardif (figure 6 b) sont caractérisées par une déplétion de LREE [Rezaei Azizi et al. 2018 b ]. Le point remarquable de ces schémas est l'apparition de l'effet tétrade dans les échantillons de fluorite du gisement Laal-Kan. Les échantillons de fluorite de stade précoce et tardif présentent une forme convexe dans les motifs REE normalisés par la chondrite. Dans cet article, les valeurs de l'effet tétrade dans chaque groupe ont été calculées par ( 1 ) proposé par Monecke et al. [2002].

$$T_i = \sqrt{\frac{1}{2} \times \left( \left[ \frac{X_{Bi}}{\sqrt[3]{(X_{Ai}^2 \times X_{Di})}} - 1 \right]^2 + \left[ \frac{X_{Ci}}{\sqrt[3]{(X_{Di}^2 \times X_{Ai})}} - 1 \right]^2 \right)} \quad (1)$$

Dans cette équation,  $X_{Bi}$  et  $X_{Ci}$  sont les concentrations des deux éléments centraux de la tétrade individuelle, et  $X_{Ai}$  et  $X_{Di}$  les concentrations des premier et quatrième lanthanides de la même tétrade, respectivement et  $T_i$  ( $i = 1 - 4$ ) donne les valeurs pour chaque tétrade. Si tous les éléments tétrade sont sur la ligne droite,  $T_i$  sera égal à zéro et des valeurs  $T_i$  supérieures à zéro indiquent l'apparition d'un effet tétrade dans les courbes normalisées. Il est à noter que Pm radioactif ne se produit pas dans les environnements géologiques, donc le calcul de la deuxième tétrade est impossible [McLennan1994]. Le tableau 3 répertorie les valeurs calculées pour chaque tétrade dans les échantillons de fluorite du gisement étudié. Selon ces résultats, les échantillons de fluorite de stade précoce sont caractérisés par des valeurs  $T_1$  faible,  $T_3$  élevée et  $T_4$  faible, tandis que dans les échantillons de fluorite de stade avancé, les valeurs  $T_1$ ,  $T_3$  et  $T_4$  sont respectivement élevées, faibles et élevées. Les figures 7 illustrent les diagrammes bivariés des valeurs de l'effet tétrade dans les échantillons de fluorite. Comme le montrent ces figures, la première tétrade a une corrélation négative par rapport aux troisièmes valeurs de tétrade (Figure 7une). Ces tendances peuvent être observées à la fois dans les valeurs de l'effet tétrade premier contre quatrième et troisième contre quatrième dans ces échantillons (Figure 7 b, c).

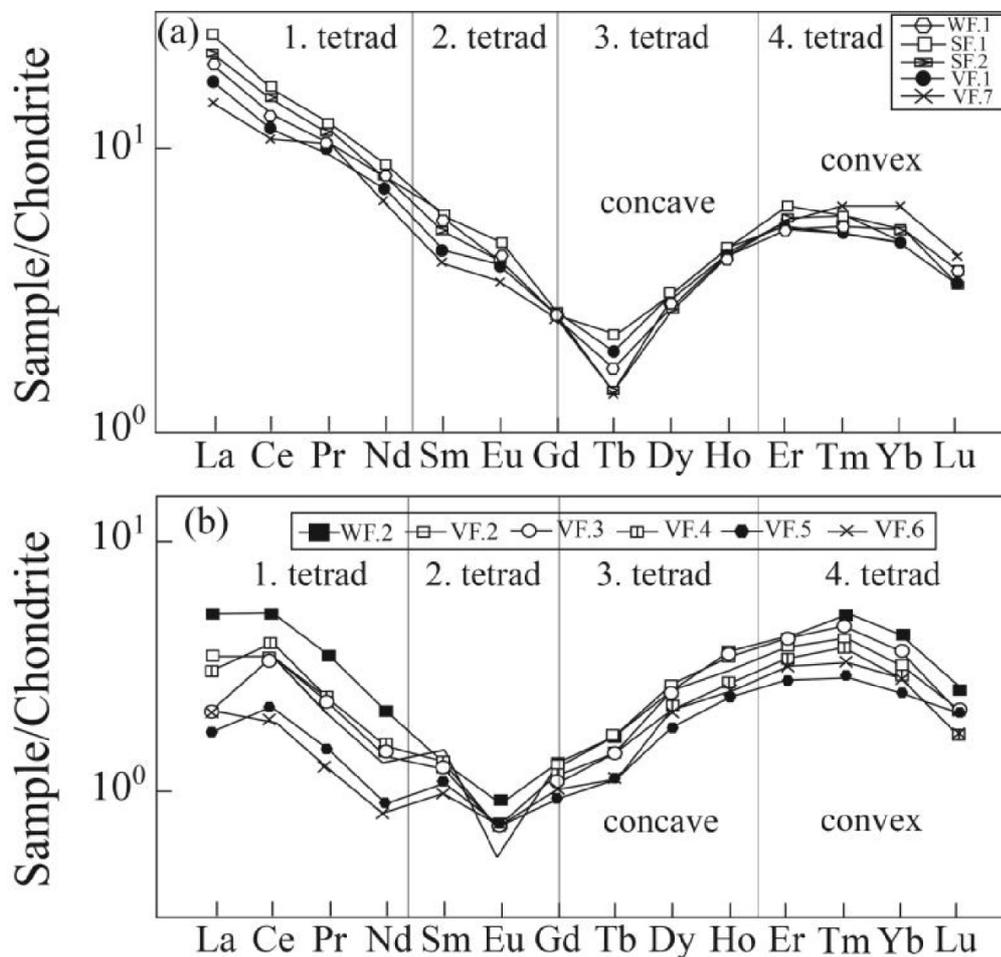


Figure 6. Les modèles REE normalisés par la chondrite pour les échantillons de fluorite indiquant les champs de tétrade dans le gisement de fluorite de Laal-Kan. (a) les échantillons de fluorite de stade précoce et (b) les échantillons de fluorite de stade avancé. Les valeurs de normalisation proviennent d'Anders et Grevesse [ 1989 ].



Figure 7. Les diagrammes bivariés des valeurs calculées de l'effet tétrade dans les échantillons de fluorite du gisement de fluorite de Laal-Kan. (a)  $T_1$  contre  $T_3$ , (b)  $T_1$  contre  $T_4$  et (c)  $T_3$  contre  $T_4$ .

Tableau 3. Les valeurs calculées pour la tétrade individuelle dans les échantillons de fluorite du gisement de fluorite Laal-Kan

Valeurs	Fluorite blanche		Fluorite fumée		Violet fluorite						
	WF.1	WF.2	SF.1	SF.2	VF.1	VF.2	VF.3	VF.4	VF.5	VF.6	VF.7
T <sub>1</sub>	0.08	0.29	0.05	0.03	0.06	0.26	0.72	0.50	0.47	0.22	0.13
T <sub>3</sub>	0.28	0.06	0.37	0.40	0.25	0.12	0.11	0.08	0.09	0.17	0.43
T <sub>4</sub>	0.16	0.44	0.15	0.31	0.19	0.40	0.30	0.40	0.14	0.35	0.31

### 5.3. Mécanisme d'apparition de l'effet tétrade

Sur la base des recherches précédentes, le mécanisme géochimique le plus significatif pour l'apparition de l'effet tétrade dans divers gisements peut être classé comme suit [Abedini et al. 2017 ; Badanina et coll. 2010 ; Cao et coll. 2013 ; Irber 1999 ; Kawabe 1995 ; Monecke et coll. 2007 ; Nardi et coll. 2012 ; Pan 1997 ; Rezaei Azizi et coll. 2017]: (1) fraction de phase minérale lors de la mise en place d'un système igné, (2) la présence de complexe F dans le fluide / solution, (3) l'interaction du fluide et de la fonte dans le système hydrothermal et (4) les processus d'altération, y compris hydrothermal et / ou aux intempéries.

Le fractionnement des phases minérales dans les systèmes ignés et l'interaction des fluides hydrothermaux avec les roches hôtes pendant le soulèvement peuvent générer un phénomène d'effet tétrade convexe (type M) remarquable dans les phases minérales séparées du système [Lee et al. 2013 ; McLennan 1994 ; Wu et coll. 2011 ]. Comme le montre la figure 6 , les motifs REE normalisés en chondrite dans ce dépôt ont un effet tétrade convexe prononcé (type M), en particulier dans les troisième et quatrième tétrades. Les études pétrographiques et minéralogiques indiquent que l'absence de phases minérales telles que le grenat, la monazite et l'apatite dans les échantillons de fluorite du district d'étude ne peut probablement pas être responsable de l'apparition d'un effet tétrade convexe [McLennan 1994; Pan 1997 ].

La figure 8 illustre la corrélation entre les valeurs de l'effet tétrade  $T_1$  dans les échantillons de fluorite et certains rapports géochimiques. Comme le montre la figure 8a , les échantillons de fluorite de stade précoce sont caractérisés par des valeurs d'effet tétrade  $T_1$  relativement faibles et des rapports La / Ho élevés, tandis que les valeurs d'effet tétrade  $T_1$  affichent une gamme élevée / large et des rapports La / Ho très faibles qui peuvent être due au fractionnement du LREE lors de la migration des fluides hydrothermaux [Bau et Dulski 1995 ; Coşanay et coll. 2017 ]. Pendant ce temps, le diagramme bivarié des valeurs de l'effet tétrade  $T_1$  par rapport aux rapports Zr / Hf dans les échantillons étudiés (Figure 8b) indiquent que les échantillons de fluorite de stade précoce ont une corrélation relativement positive, mais que ceux de stade avancé ont une corrélation négative. Cela signifie que les fluides hydrothermaux à pH relativement bas ont probablement joué un rôle important lors de la précipitation des fluides hydrothermaux au stade précoce et que les fluides hydrothermaux à pH élevé étaient probablement responsables de la précipitation des fluides à un stade avancé en raison de l'interaction des fluides acides avec les roches hôtes carbonatées pendant la migration des fluides [ Rezaei Azizi et coll. 2018 b ].



Figure 8. Les diagrammes bivariés des valeurs de l'effet tétrade  $T_1$  pour les échantillons de fluorite par rapport aux rapports (a) La / Ho, (b) Zr / Hf et Y / Ho dans le gisement de fluorite Laal-Kan.

Les rapports Y / Ho dans les échantillons étudiés affichent de larges gammes de chondritique à superchondritique (figure 8 c). Les rapports Y / Ho plus élevés dans le minéral de fluorite sont un indicateur du rôle de l'existence de ligands tels que  $F^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $Cl^-$ ,  $OH^-$  et  $CO_3^{2-}$  dans les fluides hydrothermaux [Migdisov et al. 2016 ]. Au cours de la minéralisation de fluorite, les fluides hydrothermaux riches en F provoquent le plus grand rapport Y / Ho de fluorite, mais les fluides riches en carbonate provoquent la précipitation de la fluorite à faible rapport Y / Ho [Bühn et al. 2003 ]. Les études d'inclusions de fluides dans ce district ont révélé que la composition des fluides hydrothermaux était relativement constante pendant le stade précoce et tardif de la fluorite [Rezaei Azizi et al. 2018 b ]. Cela signifie que le complexe REE en présence de ligands F et carbonate était probablement responsable de l'apparition d'un effet tétrade dans la précipitation de fluorite. La figure 9 montre le  $T_3$  par rapport au  $T_4$  valeurs de l'effet

tétrade pour les échantillons de fluorite dans les gisements de Laal-Kan. Comme le montre cette figure, les échantillons de fluorite de stade précoce et tardif sont également observés dans deux champs différents et séparés. Les échantillons de fluorite au stade précoce sont caractérisés par des valeurs de  $T_3$  élevées, mais les échantillons de stade tardif avec des valeurs de  $T_3$  faibles. Ces paramètres indiquent que les distributions de REE dans la fluorite étaient probablement contrôlées par un phénomène d'effet tétrade dans ce district. Par conséquent, on peut en déduire que les valeurs de l'effet tétrade dans la minéralisation de fluorite peuvent être utilisées comme un bon et puissant indicateur géochimique pour interpréter les conditions physico-chimiques et les processus géochimiques dans ces types de gisements.



Figure 9. Diagramme bivarié des valeurs de l'effet tétrade  $T_3$  vers  $T_4$  pour les échantillons de fluorite dans le district de Laal-Kan.

## 6. Conclusions

Sur la base des études pétrographiques, de l'analyse chimique, des valeurs calculées de la première, troisième et quatrième tétrade, du comportement REE, des rapports Y / Ho, Zr / Hf et La / Ho dans les fluorites du gisement de fluorite Laal-Kan, les conclusions peuvent être résumées comme suit :

1. Les études pétrographiques indiquent que la minéralisation de fluorite s'est probablement produite à deux stades différents, y compris la fluorite de stade précoce et les stades tardifs, qui se caractérisent respectivement par des cristaux à gros grains / massifs et à grains fins.
2. Les courbes de distribution REE normalisées en chondrite des échantillons de fluorite présentent des courbures à effet tétrade convexe (type M) remarquables, ce qui indique une origine hydrothermale / ignée dans les fluides responsables des précipitations de fluorite.
3. Sur la base de la relation entre les valeurs de l'effet tétrade et certains rapports géochimiques tels que La / Ho, Y / Ho et Zr / Hf, on peut conclure que l'interaction entre les fluides hydrothermaux et les roches hôtes carbonatées et le complexe REE-F était probablement la principale mécanisme pour l'apparition du phénomène d'effet tétrade dans le district d'étude.
4. Les corrélations entre les valeurs d'effet tétrade  $T_1$ ,  $T_3$  et  $T_4$  des échantillons de fluorite avec des paramètres géochimiques et les données antérieures d'inclusions fluides soutiennent l'idée que la minéralisation de fluorite dans ce gisement était probablement formée à partir d'un fluide de composition relativement constante en différentes étapes.
5. La séparation des échantillons de fluorite de stade précoce et tardif dans les diagrammes bivariés tels que  $T_1$ ,  $T_3$  et  $T_4$  par rapport à La / Ho, Y / Ho et Zr / Hf peut être un bon et puissant indicateur géochimique pour étudier et interpréter les processus géochimiques lors du dépôt de fluorite.

## Remerciements

Ce travail a été entièrement soutenu financièrement par le Bureau des adjoints de recherche et d'enseignement complémentaire de l'Université d'Urmia. Nous tenons à exprimer nos remerciements et notre appréciation aux autorités de ce bureau. Notre gratitude va en outre au professeur Vincent Courtillot, à la Dre Marguerite Godard et à deux autres relecteurs anonymes pour avoir révisé notre manuscrit et fait des commentaires critiques et des suggestions précieuses qui ont définitivement amélioré la qualité de ce travail.

## Bibliographie

- [Abedini and Rezaei Azizi, 2019] A. Abedini; M. Rezaei Azizi The Hizeh-Jan kaolin deposit of NW Iran: the tetrad effect in REE distribution patterns, *Acta Geol. Sin. Engl.*, Volume 93 (2019), pp. 74-87
- [Abedini et al., 2011] A. Abedini; A. A. Calagari; M. Akbari Geochemistry and genesis of Mehredjan bentonite deposit, southeast of Khor, Isfahan province, *J. Geopersia.*, Volume 1 (2011), pp. 47-58
- [Abedini et al., 2017] A. Abedini; M. Rezaei Azizi; A. A. Calagari; M. Cheshmehsari Rare earth element geochemistry and tetrad effects of the Dalir phosphatic shales, northern Iran, *N. Jb. Geol. Paläont. Abh.*, Volume 286 (2017), pp. 169-188
- [Abedini et al., 2018a] A. Abedini; A. A. Calagari; M. Rezaei Azizi The tetrad-effect in rare earth elements distribution patterns of titanium-rich bauxites: evidence from the Kanigorgeh deposit, NW

Iran, *J. Geochem. Explor.*, Volume 186 (2018a), pp. 129-142

- [Abedini et al., 2018b] A. Abedini; M. Rezaei Azizi; A. A. Calagari Lanthanide tetrad effect in limestone: a tool to environment analysis of the Ruteh Formation, NW Iran, *Acta Geodyn. Geomater.*, Volume 15 (2018b), pp. 229-246
- [Abedini et al., 2018c] A. Abedini; M. Rezaei Azizi; A. A. Calagari The lanthanide tetrad effect in argillic alteration: an example from the Jizvan district, northern Iran, *Acta Geol. Sin. Engl.*, Volume 92 (2018c), pp. 1468-1485
- [Abedini et al., 2019a] A. Abedini; M. Rezaei Azizi; A. A. Calagari REE tetrad effect as a powerful indicator of formation conditions of karst bauxites: a case study of the Shahindezh deposit, NW Iran, *Acta Geol. Sin. Engl.*, Volume 93 (2019a), pp. 912-927
- [Abedini et al., 2019b] A. Abedini; M. Rezaei Azizi; A. A. Calagari REE Mobility and tetrad effects in bauxites: an example from the Kanisheeteh deposit, NW Iran, *Acta Geodyn. Geomater.*, Volume 15 (2019b), pp. 229-246
- [Ackerman, 2005] L. Ackerman Magmatic vs. hydrothermal origin of fluorites from Vlastejovice Bohemian massif, *J. Czech Geol. Soc.*, Volume 50 (2005), pp. 35-41
- [Aghanabati, 1998] A. Aghanabati Major sedimentary and structural units of Iran (map), *J. Geosci.*, Volume 7 (1998), p. 29-30
- [Akgul, 2015] B. Akgul Geochemical associations between fluorite mineralization and A-type shoshonitic magmatism in the Kebane Elazig area, East Anatolia, Turkey, *J. Afr. Earth Sci.*, Volume 111 (2015), pp. 222-230
- [Alavi, 1991] M. Alavi Sedimentary and structural characteristics of the Paleo-Tethys remnants in northeastern Iran, *Geol. Soc. Am. Bull.*, Volume 103 (1991), pp. 983-992
- [Alipour et al., 2015] S. Alipour; A. Abedini; B. Talaie Geochemical characteristics of the Qahr-Abad fluorite deposit, southeast of Saqez, western Iran, *Arab. J. Geosci.*, Volume 8 (2015), pp. 7309-7320
- [Anders and Grevesse, 1989] E. Anders; N. Grevesse Abundances of the elements: meteoritic and solar, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Volume 53 (1989), pp. 187-214
- [Babakhani and Ghalamghash, 1990] A. R. Babakhani; J. Ghalamghash Geological Map of Iran, 1:100,000 Series Sheet Takht-e-Soleiman, Geological Survey of Iran, Tehran, 1990
- [Badanina et al., 2010] E. V. Badanina; L. F. Syritso; E. V. Volkova; R. Thomas; R. B. Trumbull Composition of Li-F granite melt and its evolution during the formation of the ore-bearing Orlovka massif in Eastern Transbaikalia, *Petrology*, Volume 18 (2010), pp. 131-157
- [Badel et al., 2011] M. Badel; S. Angorani; M. Shariat Panahi The application of median indicator kriging and neural network in modeling mixed population in an iron ore deposit, *Comput. Geosci.*, Volume 37 (2011), pp. 530-540
- [Bau and Dulski, 1995] M. Bau; P. Dulski Comparative study of yttrium and rare earth element behaviours in fluorine-rich hydrothermal fluids, *Contrib. Mineral. Petrol.*, Volume 119 (1995), pp. 213-223
- [Bau et al., 2003] M. Bau; R. L. Romer; V. Lüders; P. Dulski Tracing element sources of hydrothermal mineral deposits: REE and Y distribution and Sr-Nd-Pb isotopes in fluorite from MVT deposits in the Pennine Orefield, England, *Miner. Depos.*, Volume 38 (2003), pp. 992-1008
- [Bau, 1996] M. Bau Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect, *Contrib. Mineral. Petrol.*, Volume 123 (1996), pp. 323-333
- [Bühn et al., 2003] B. Bühn; J. Scsneider; P. Dulski; A. H. Rankin Fluid-rock interaction during progressive migration of carbonatitic fluids, derived from small-scale trace element and Sr, Pb isotope distribution in hydrothermal fluorite, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Volume 67 (2003), pp. 4577-4595
- [Cao et al., 2013] M. J. Cao; Q. F. Zhou; K. Z. Qin; D. M. Tang; N. J. Evans The tetrad effect and geochemistry of apatite from the Altay Koktokay No. 3 pegmatite, Xinjiang, China: implications for pegmatite petrogenesis, *Mineral. Petrol.*, Volume 107 (2013), pp. 985-1005
- [Castorina et al., 2008] F. Castorina; U. Masi; G. Padalino; M. Palomba Trace-element and Sr-Nd isotopic evidence for the origin of the Sardinian fluorite mineralization (Italy), *Appl. Geochem.*, Volume 23 (2008), pp. 2906-2921
- [Coşanay et al., 2017] P. Coşanay; E. Kirat; N. Çevik; C. Kızıllkanat; H. Mutlu; S. Koç Geochemical, microthermometric, and isotopic constraints on the origin of fluorite deposits in central Anatolia, Turkey, *Turk. J. Earth Sci.*, Volume 26 (2017), pp. 206-226
- [Deng et al., 2014] X. H. Deng; Y. J. Chen; J. M. Yao; L. Bagas; H. S. Tang Fluorite REE-Y (REY) geochemistry of the ca. 850 Ma Tumen molybdenite-fluorite deposit, eastern Qinling, China: constraints on ore genesis, *Ore Geol. Rev.*, Volume 63 (2014), pp. 532-543

- [Dill et al., 2016] H. G. Dill; L. I. Luna; N. Nolte; B. T. Hansen Chemical, isotopic and mineralogical characteristics of volcanogenic epithermal fluorite deposits on the Permo-Mesozoic foreland of the Andean volcanic arc in Patagonia (Argentina), *Chem. Erde.*, Volume 76/2 (2016), pp. 275-297
- [Edjabou et al., 2017] M. E. Edjabou; J. A. Martín-Fernández; C. Scheutz; T. F. Astrup Statistical analysis of solid waste composition data: arithmetic mean, standard deviation and correlation coefficients, *Waste Manag.*, Volume 69 (2017), pp. 13-23
- [Ehya, 2012] F. Ehya Variation of mineralizing fluids and fractionation of REE during the emplacement of the vein-type fluorite deposit at Bozijan, markazi province, Iran, *J. Geochem. Explor.*, Volume 112 (2012), pp. 93-106
- [Feng et al., 2014] J. L. Feng; Z. H. Zhao; F. Chen; H. P. Hu Rare earth elements in sinters from the geothermal waters (hot springs) on the Tibetan Plateau, China, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, Volume 287 (2014), pp. 1-11
- [Fidelis and Siekierski, 1966] I. Fidelis; S. Siekierski The regularities in stability constants of some rare earth complexes, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Volume 28 (1966), pp. 185-188
- [Gilg et al., 2006] H. A. Gilg; M. Boni; G. Balassone Marble-hosted sulfide ores in the Angouran Zn-(Pb-Ag) deposit, NW Iran: interaction of sedimentary brines with a metamorphic core complex, *Miner. Depos.*, Volume 41 (2006), pp. 1-16
- [Irber, 1999] W. Irber The lanthanide tetrad effect and its correlation with K/Rb, Eu/Eu\*, Sr/Eu, Y/Ho, and Zr/Hf of evolving peraluminous granite suites, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Volume 63 (1999), pp. 489-508
- [Jahn et al., 2001] B. M. Jahn; F. Wu; R. Capdevila; F. Martineau; Z. Zhao; Y. Wang Highly evolved juvenile granites with tetrad REE patterns: the Woduhe and Baerzhe granites from the Great Xing'an Mountains in NE China, *Lithos*, Volume 59 (2001), pp. 171-198
- [Jorgensen, 1970] C. K. Jorgensen The "tetrad effect" of Peppard is a variation of the nephelauxetic ratio in the third decimal, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Volume 32 (1970), p. 3127-3128
- [Kawabe et al., 1999] I. Kawabe; A. Ohta; S. Ishii; M. tokumura; K. Miyauchi REE partitioning between Fe-Mn oxyhydroxide precipitates and weakly acid NaCl solutions: convex tetrad effect and fractionation of Y and Sc from heavy lanthanides, *Geochem. J.*, Volume 33 (1999), pp. 167-180
- [Kawabe, 1995] I. Kawabe Tetrad effects and fine structures of REE abundance patterns of granitic and rhyolitic rocks: ICP-AES determinations of REE and Y in eight GSJ reference rocks, *Geochem. J.*, Volume 29 (1995), pp. 213-230
- [Khosravi et al., 2017] M. Khosravi; A. Abedini; S. Alipour; G. Mongelli The Darzi-Vali bauxite deposit, West-Azarbaidjan Province, Iran: critical metals distribution and parental affinities, *J. Afr. Earth. Sci.*, Volume 129 (2017), pp. 960-997
- [Lee et al., 2013] S. G. Lee; Y. Asahara; T. Tanaka; S. R. Lee; T. Lee Geochemical significance of the Rb-Sr, La-Ce and Sm-Nd isotope systems in A-type rocks with REE tetrad patterns and negative Eu and Ce anomalies: the Cretaceous Muamsa and Weolaksan granites, South Korea, *Chem. Erde.*, Volume 73 (2013), pp. 75-88
- [Levresse et al., 2011] G. Levresse; J. Tritlla; J. G. Solorio-Mungua; V. Valencia; P. J. P. Linares Fluid inclusions and U/Pb dating of the El Pilote Fluorite skarn occurrence: metallogenic implications, *C. R. Geosci.*, Volume 343 (2011), pp. 342-350
- [Masuda et al., 1987] A. Masuda; O. Kawakami; Y. Dohmoto; T. Takenaka Lanthanide tetrad effects in nature: two mutually opposite types W and M, *Geochem. J.*, Volume 21 (1987), pp. 119-124
- [Masuda et al., 1994] A. Masuda; N. Matsuda; M. Minami; H. Yamamoto Approximate estimation of the degree of lanthanide tetrad effect from precise but partially void data measured by isotope dilution and an electron configuration model to explain the tetrad phenomenon, *Proc. Jpn. Acad. B*, Volume 70 (1994), pp. 169-174
- [McLennan, 1994] S. M. McLennan Rare earth element geochemistry and the "tetrad" effect, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Volume 58 (1994), pp. 2025-2033
- [Migdisov et al., 2016] A. Migdisov; A. E. Williams-Jones; J. Brugger; F. A. Caporuscio Hydrothermal transport, deposition, and fractionation of the REE: experimental data and thermodynamic calculations, *Chem. Geol.*, Volume 439 (2016), pp. 13-42
- [Minamim et al., 1998] M. Minamim; A. Masuda; K. Takahashi; M. Adachi; H. Shimizu Y-Ho fractionation and lanthanide tetrad effect observed in cherts, *Geochem. J.*, Volume 32 (1998), pp. 405-419
- [Monecke et al., 2002] T. Monecke; U. Kempe; J. Monecke; M. Sala; D. Wolf Tetrad effect in rare earth element distribution patterns: a method of quantification with application to rock and mineral

samples from granite-related rare metal deposits, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Volume 66 (2002), pp. 1185-1196

- [Monecke et al., 2007] T. Monecke; P. Dulski; U. Kempe Origin of convex tetrads in rare earth element patterns of hydrothermally altered siliceous igneous rocks from the Zinnwald Sn-W deposit, Germany, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Volume 71 (2007), pp. 335-353
- [Nardi et al., 2012] L. V. S. Nardi; M. L. L. Formoso; K. Jarvis; L. Oliveira; A. C. Bastos Neto; E. Fontana REE, Y, Nb, U, and Th contents and tetrad effect in zircon from a magmatic-hydrothermal F-rich system of Sn-rare metalecrolite mineralized granites from the Pitinga Mine, Amazonia, Brazil, *J. South Am. Earth Sci.*, Volume 33 (2012), pp. 34-42
- [Nkoumbou et al., 2017] C. Nkoumbou; F. C. Gentry; J. T. Numbem; Y. V. B. E. Lobe; C. S. N. Keyamfe Petrology and geochemistry of REE-rich Mafe' banded iron formations (Bafia group, Cameroon), *C. R. Geosci.*, Volume 349 (2017), pp. 165-174
- [Nugent, 1970] L. J. Nugent Theory of the tetrad effect in the lanthanide (III) and actinide (III) series, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Volume 32 (1970), pp. 3485-3491
- [Pan, 1997] Y. M. Pan Controls on the fractionation of isoivalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf and lanthanide tetrad effect- a discussion of the article by M. Bau (1996), *Contrib. Mineral. Petrol.*, Volume 128 (1997), pp. 405-408
- [Rajabi et al., 2012] A. Rajabi; E. Rastad; C. Canet Metallogeny of Cretaceous carbonate-hosted Zn-Pb deposits of Iran: geotectonic setting and data integration for future mineral exploration, *Int. Geol. Rev.*, Volume 54 (2012), pp. 1649-1672
- [Rezaei Azizi et al., 2017] M. Rezaei Azizi; A. Abedini; S. Alipour; S. Niroomand; A. Sasmaz; B. Talaei Rare earth element geochemistry and tetrad effects in fluorites: A case study from the Qahr-Abad deposit, Iran, *N. Jb. Geol. Paläont. Abh.*, Volume 383 (2017), pp. 255-273
- [Rezaei Azizi et al., 2018a] M. Rezaei Azizi; A. Abedini; S. Alipour; H. Bagheri REE geochemical characteristics and fluid inclusion studies of the Bagher-Abad fluorite deposit, Central Iran, *N. Jb. Miner. Abh.*, Volume 195 (2018a), pp. 247-263
- [Rezaei Azizi et al., 2018b] M. Rezaei Azizi; A. Abedini; S. Alipour; H. Bagheri The Laal-Kan fluorite deposit, Zanjan Province, NW Iran: Constraints on REE geochemistry and fluid-inclusions, *Arab. J. Geosci.*, Volume 11 (2018b) no. 719, pp. 1-16
- [Richards et al., 2006] J. P. Richards; D. Wilkinson; T. H. Ullrich Geology of the Sari Gunay epithermal gold deposit, northwest Iran, *Econ. Geol.*, Volume 101 (2006), pp. 1455-1496
- [Sasmaz and Yavuz, 2007] A. Sasmaz; F. Yavuz REE geochemistry and fluid-inclusion studies of fluorite deposits from the Yaylagözü area (Yıldızeli-Sivas) in Central Turkey, *N. Jb. Miner. Abh.*, Volume 183 (2007) no. 2, pp. 215-226
- [Sasmaz et al., 2005] A. Sasmaz; A. Önal; A. Sagiroglu; M. Önal; B. Akgul Origin and nature of the mineralizing fluids of thrust zone fluorites in Celikhan (Adiyaman, Eastern Turkey): a geochemical approach, *Geochem. J.*, Volume 39 (2005), pp. 131-139
- [Sasmaz et al., 2018] A. Sasmaz; N. Kryuchenko; E. Zhovinsky; V. Suyarko; N. Konakci; B. Akgul Major, trace and rare earth element (REE) geochemistry of different colored fluorites in the Bobrynets region, Ukraine, *Ore Geol. Rev.*, Volume 102 (2018), pp. 338-350
- [Schwinn and Markl, 2005] G. Schwinn; G. Markl REE systematics in hydrothermal fluorite, *Chem. Geol.*, Volume 216 (2005), pp. 235-248
- [Shannon, 1976] R. D. Shannon Revised effective ionic radii and systematic studies of inter atomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. B*, Volume 25 (1976), pp. 925-946
- [Takahashi et al., 2002] Y. Takahashi; H. Yoshida; N. Sato; K. Hama; Y. Yusa; H. Shimizu W- and M-type tetrad effects in REE patterns for water-rock systems in the Tono uranium deposit, central Japan, *Chem. Geol.*, Volume 184 (2002), pp. 311-335
- [Tassongwa et al., 2017] B. Tassongwa; F. Eba; D. Njoya; J. N. Tchakounte; N. Jeudong; C. Nkoumbou; D. Njopwouo Physico-chemistry and geochemistry of Balengou clay deposit (West Cameroon) with inference to an argillic hydrothermal alteration, *C. R. Geosci.*, Volume 349 (2017), pp. 212-222
- [Veksler et al., 2005] I. V. Veksler; A. M. Dorfman; M. Kamenetsky; P. Dulski; D. Dingwell Partitioning of lanthanides and Y between immiscible silicate and fluoride melts, fluorite and cryolite and the origin of the lanthanide tetrad effect in igneous systems, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Volume 69 (2005), pp. 2847-2860
- [Whitney and Evans, 2010] D. L. Whitney; B. W. Evans Abbreviations for names of rock-forming minerals, *Am. Mineral.*, Volume 95 (2010), pp. 185-187

- [Williams et al., 2015] M. R. Williams; D. A. Holwell; R. M. Lilly; G. N. D. Case; I. McDonald Mineralogical and fluid characteristics of the fluorite-rich Monakoff and E1 Cu-Au deposits, Cloncurry region, Queensland, Australia: implications for regional F-Ba-rich IOCG mineralization, *Ore Geol. Rev.*, Volume 64 (2015), pp. 103-127
- [Wu et al., 2011] C. Z. Wu; S. H. Liu; L. X. Gu; Z. Z. Zhang; R. X. Lei Formation mechanism of the lanthanide tetrad effect for a topaz and amazonite-bearing leucogranite pluton in eastern Xinjiang, NW China, *J. Asian Earth Sci.*, Volume 42 (2011), pp. 903-916