

## فصل اول:

### کلیات



#### ۱-۱- مقدمه

در طی سال ۱۳۸۵ در حین انجام پی‌جویی کانه‌سازهای مشابه با تیپ طلای خراپه در محدوده ورقه نقده، شمال پسوه در استان آذربایجان غربی، کانه‌سازی فلورین مشاهده شد. براین اساس با بازدید که توسط ریاست محترم گروه اکتشافات فلزی، همچنین معاونت و مدیریت محترم اکتشاف از منطقه به عمل آمد مقرر گردید تا با انجام عملیات صحرایی و نمونه‌گیری شناسایی کم و کیف این ماده معدنی در این منطقه مشخص گردد. بر این اساس انجام عملیات صحرایی در قالب ۲۰ روز کار فیلدی صورت پذیرفته است که نتایج آن در قالب این گزارش آمده است.

#### ۱-۲- تاریخچه فلورین

اسم فلورین و فلوئور اسپار از کلمه لاتین Fluere به معنی جریان یا فلاکس می‌باشد. در سال ۱۵۲۵ استفاده از فلوئور اسپار به عنوان فلاکس مطرح گردید. از سال ۱۵۴۶ به بعد معادن فلورین در حد اقتصادی مورد بهره‌برداری قرار گرفت. قبل از این تاریخ تنها بلورهای درشت فلورین به عنوان زینت و برای ساختن ظروف و مجسمه در برخی از کشورها معمول بوده است.

در سال ۱۶۷۰ حکاکی بر روی شیشه بوسیله فلوئور اسپار ترکیب شده با اسید گزارش شد. مصرف هیدروژن فلوراید در تولید کلر و فلوئور و کربن‌ها به عنوان سردکننده و نیز آلومینیوم فلوراید و کریولیت به عنوان کمک ذوب از سالهای ۱۹۳۰ شروع گردید. جنگ جهانی دوم باعث تحولات عظیمی در زمینه تولید و مصرف هیدروژن در آلکیلاسیون و تولید سوخت هواپیما و در تولید اورانیوم هگزافلوراید به عنوان تغلیظ‌کننده اورانیوم گردید.

آ. ای. فرسمان دانشمند روسی این عنصر را ((همه چیز خور)) خوانده است و بی‌شک تعداد بسیار کمی از اجسام، چه طبیعی و چه ساخته دست انسان، وجود دارند که بتوانند در برابر اثر فلوئور مقاومت کنند. سرگذشت فلوئور خود حاکی از این خصوصیت آن است. به استثنای گازهای نادر، فلوئور آخرین غیرفلزی بود که به صورت آزاد تهیه شد. یکصد سال از تاریخ پیشگویی وجود چنین عنصری گذشت تا آنکه دانشمندان قادر به تولید آن به صورت گازی شدند. شیمیدانان در طی این دوره پانزده بار دست به تهیه آن زدند ولی هر بار کوشش‌هایشان بی‌ثمر ماند و در موارد متعددی حتی جان خود را از دست دادند. در عین حال کانی طبیعی معروف فلوئور یعنی فلورین از زمانهای بسیار دور برای هر



کلکسیونر سنگی آشنا بوده است. نام این کانی بی‌ضرر در دست نوشته‌های مربوط به قرن شانزدهم هم ذکر شده است. در سال ۱۶۷۰ میلادی صنعتگر نومبرگی اشتوانهارد اثر خورنده فلورین را بر شیشه مشاهده کرد.

اشوانهارد و بسیاری دیگر پس از وی معتقد بودند که اچینگ شیشه به خاطر اسید سیلیسیک است، در حالیکه اکنون همه می‌دانیم این اسید فلئوئوریدریک است که بر شیشه اثر می‌کند. یک قرن گذشت تا آنکه شیشه آزمایشاتی بر روی فلورین انجام داد. او دو نوع فلورین سبز و سفید را مورد مطالعه قرار داد. این دانشمند نمونه‌ای پودر شده را همراه با اسید سولفوریک حرارت داد و متوجه شد که سطح داخلی شیشه ظرف آزمایش مات شد و رسوب سفید رنگی بر کف آن نشست. او چنین فرض کرد که فلورین خاک آهک داری اشباع از یک اسید نامعلوم است و با افزودن آب آهک به این اسید فلئوئورینی مصنوعی، مشابه با کانی طبیعی ساخت.

سال ۱۷۷۱ میلادی، یعنی سال جداسازی اسید فلئوئوریدریک را تاریخ کشف فلئوئور در نظر می‌گیرند، گرچه این تاریخ به ندرت مورد تصدیق همگان است. ماهیت اسیدی که شیشه به دست آورد و در آن زمان آن را اسید سوئدی خواند نامشخص ماند. بر سر این موضوع یعنی کشف اسید فلئوئوریدریک توسط شیشه در محافل علمی جنجال بود اما هر سال که می‌گذشت درستی ادعای او بیشتر آشکار می‌شد. به این ترتیب اسید فلئوئوریدریک وارد طبقه‌بندی ترکیبات شیمیایی شد و دانشمندان به تدریج متقاعد شدند که این ترکیب حاوی یک عنصر شیمیایی جدید است. لاووازیه این اندیشه را وقت بخشید و رادیکال اسید فلئوئوریدریک (رادیکال فلئوئوریک (را به عنوان یک جسم ساده وارد «جدول اجسام ساده» کرد. البته لاووازیه به اشتباه فکر می‌کرد که این اسید حاوی اکسیژن است و این اشتباه البته قابل درک است چون در آن زمان شیمیدانان بر این باور بودند که اکسیژن جزء لاینفک همه اسیدهاست.

خلوص اسید به دست آمده به روش شیشه همچنان به عنوان یک مسئله برجای ماند تا آنکه در سال ۱۸۰۹ میلادی، گی لوساک و تار اسید فلئوئوریدریکی نسبتاً خالص به دست آوردند. روش کار آنها این بود که فلورین را با اسید سولفوریک در یک ظرف تقطیر سربی حرارت دادند. هر دوی این دانشمندان در طی آزمایشات خود چندین بار مسموم شدند. یک سال بعد حادثه‌ای مهم در تاریخ کودکی فلئوئور روی داد. دو دانشمند معروف، دیوی انگلیسی و آ. آمپر فرانسوی هر یک مستقلاً ترکیب اسید فلئوئوریدریک را عاری از اکسیژن دانستند. آنها مصرانه می‌اندیشیدند که این اسید ترکیبی مشابه با اسید کلریدریک یعنی ترکیبی شامل هیدروژن و یک عنصر ناشناخته است. دیوی اولین کسی بود که سعی در به دست آوردن فلئوئور خالص کرد، اما نتوانست فلئوئور را به صورت آزاد تهیه کند. وی در مدت دو سال (۱۸۱۳ و ۱۸۱۴ م.) تلاش دو روش را به کار برد. روش الکتروشیمیایی که تا آن



زمان موجب تهیه سدیم، پتاسیم، کلسیم و منیزیم شده بود و روش اثر کلر بر فلئوریدها، الکترولیز اسید فلئوریدریک بی‌نتیجه بود و روش دوم نیز سودی نداشت و بیماری سختی که حاصل کار با ترکیبات فلئور بود. دیوی را واداشت تا آزمایشهایش را متوقف کند. با همه اینها او از جمله اولین کسانی بود که با ترکیبات فلئور بود. دیوی را واداشت تا آزمایشهایش را متوقف کند. با همه اینها او از جمله اولین کسانی بود که جرم اتمی فلئور را تعیین کرد. (عددی که او گزارش کرد ۱۹/۰۶ بود). آزمایشات بی‌ثمر دیوی و بیماری او هشدار و اعلام خطری به دیگر دانشمندان بود و تقریباً به مدت بیست سال هیچ کس در جهت تهیه فلئور آزاد تلاشی نکرد. تنها شاگرد و دستیار معروف دیوی، فارادی در سال ۱۸۳۴ م. (یعنی پس از مرگ دیوی) کوشید تا معمای تهیه فلئور آزاد را حل کند اما او حتی با الکترولیز فلئوریدهای مذاب هم نتوانست به نتیجه‌ای برسد.

در مورد نام فلئور هم باید گفت که آمپر کلمه یونانی فتورس به معنی مخرب را به خاطر فعالیت شیمیایی شدید فلئور انتخاب کرد. اما دیوی کلمه فلئوراین را مشابهت با کلمه «کلرین»، پیشنهاد کرد که البته ما در فارسی به جای این دو، معادل فرانسه آنها یعنی فلئور و کلر را به کار می‌بریم. در سال ۱۸۳۶ میلادی برادران ناکس ایرلندی به قصد حل این مشکل به میدان آمدند. آنها در طی پنج سال آزمایشات خطرناکی انجام دادند که هیچ یک به نتیجه‌ای نرسید. این دو برادر در طول کار به شدت مسموم شدند. و ر.ناکس، یکی از آنها، جان خود را از دست داد. در سال ۱۸۴۶ میلادی پ. لایت، دانشمند بلژیکی و سپس دانشمند فرانسوی د. نیکلس، نیز به سرنوشت برادران ناکس دچار شدند. سرانجام در سالهای ۱۸۵۶-۱۸۵۴ میلادی ای. فرمی استاد «اکول پلی تکنیک پاریس ظاهرأدر تهیه فلئور آزاد موفق شد. او فلئور کلسیم مذاب بی‌آب را تجزیه الکتریکی کرد و در نتیجه کلسیم فلزی بر روی کاتد رسوب کرد در حالی که در آند گازی آزاد شد که چیزی جز فلئور نمی‌توانست باشد. اما دیدن چند حباب کافی نبود. در هر حال ای. فرمی یکی از کاشفان فلئور است و حق او کمتر از شیله نیست. در سال ۱۸۶۹ میلادی دانشمند انگلیسی جی. گور مقادیر کمی فلئور آزاد کرد که بلافاصله با هیدروژن واکنش انفجار آمیزی نشان داد. به همین ترتیب ده محقق دیگر به امید تهیه فلئور آزاد دست به کار شدند که نام آنها در تاریخ ثبت شده است.

سرانجام لحظه‌ای فرارسد که ا. مواسان سرنوشت فلئور را در دستهای خود گرفت. او ابتدا خطاهای پیشینیان خود را تحلیل کرد و به روشنی دریافت که کوششهای فارادی، ای. فرمی و جی. گور به این خاطر به شکست انجامیده است که آنها نمی‌توانسته‌اند بر میل ترکیبی شدید فلئور که باعث ترکیب شدید و آنی فلئور با هر چیزی، از جمله مصالح مصرفی در ساخت ابزار آزمایشگاه، می‌شود فائق آیند. مواسان همچنین بر اشتباه آن دسته از محققین که سعی در جدا کردن فلئور به وسیله اثر کلر بر



فلوئوریدها داشتند واقف بود و می‌دانست که کلر باید اکسید کننده ضعیف‌تری در مقایسه با فلوئور باشد.

مواسان مشکل جدا کردن فلوئور را با استفاده از ظرفی یو شکل حل کرد. او ابتدا از ظرفی پلاتینی استفاده کرد اما بعد به این نتیجه رسید که ظرف مسی باید بسیار مناسب‌تر باشد زیرا نه فلوئور می‌تواند بر فلوئورید مس تشکیل شده بر سطح مس اثر کند و نه فلوئوریدها با آن ترکیب می‌شوند. مواسان این ظرف U شکل مسی را از اسید فلوئوریدریک بی‌آب پر کرد و مقدار کمی بی‌فلوئورید پتاسیم به آن افزود تا محلول هدایت الکتریکی پیدا کند. این ظرف را در یک مخلوط سرد کننده در دمای  $-25^{\circ}\text{C}$  قرار داد و الکترودهای پلاتینی را از درون در پوشهای فلوئورید کلسیم به ظرف وارد کرد. در اثر الکترولیز هیدروژن در کاتد و فلوئور در آنند آزاد شد و او فلوئور را در لوله‌های مسی جمع‌آوری کرد. در روز ۲۶ ژوئن ۱۸۸۶ میلادی "مواسان" اولین آزمایش موفقیت آمیز خود را که ضمن آن در اثر واکنش فلوئور با سیلیسیم شعله‌ای مشاهده کرد انجام داد. پس از آن گزارش محترمانه‌ای به آکادمی علوم پاریس فرستاد و در آن نظرات مختلفی که در مورد ماهیت این کار امکان داشت مطرح شود درج کرد.

ساده‌ترین این نظرات این بود که این کار ممکن است پر و فلوئورید هیدروژن و یا حتی مخلوطی از فلوئورید هیدروژن و ازن باشد. میزان فعالیت این مخلوط آنقدر زیاد بود که اثر شدید آن بر اسید سیلیسیک بلوری را توجیه می‌کرد.

به این ترتیب پس از انجام موفقیت آمیز آزمایش در حضور اعضای آکادمی پاریس همگی گواهی بر موفقیت او دادند و سال ۱۸۸۶ میلادی یعنی سال تهیه فلوئور آزاد سالی تاریخی، مهمتر از روزها و سالهای تاریخی دیگر، در بیوگرافی فلوئور شد.

### ۱-۳- خصوصیات فیزیکی شیمیایی فلورین :

فلورین یک هالوژن گازی است به رنگ زرد متمایل به خاکستری با نماد F، عدد اتمی ۹، وزن اتمی ۱۸/۹۹۸۴، وزن مخصوص ۱/۶۹۶ گرم بر سانتی متر مکعب، نقطه جوش  $188/05$  - درجه سانتی گراد و نقطه ذوب  $52/219$  - درجه سانتی گراد. فلورین در گروه ۱۷ (VA) جدول تناوبی به عنوان هالوژن Halogens بوده و در دوره ۲ قرار دارد (شکل ۱-۱).



Group	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
Period 1	1	2																	2
Period 2	3	4																	10
Period 3	11	12																	18
Period 4	19	20																	36
Period 5	37	38																	54
Period 6	55	56	*																86
Period 7	87	88	**																118
*Lanthanoids																			
**Actinoids																			

Fluorine					
Name, Symbol, Number	fluorine, F, 9				
Chemical series	halogens				
Group, Period, Block	17, 2, p				
Appearance	pale greenish-yellow gas				
Atomic mass	18,9984032(5) g/mol				
Electron configuration	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>				
Electrons per shell	2, 7				
Miscellaneous					
Magnetic ordering	nonmagnetic				
Thermal conductivity	(300 K) 27.7 mW/(m·K)				
CAS registry number	7782-41-4				
Notable isotopes					
Main article: Isotopes of fluorine					
iso	NA	half-life	DM	DE (MeV)	DP
<sup>19</sup> F	100%	F is stable with 10 neutrons			

شکل ۱-۱ - جایگاه فلورین در جدول تناوبی و خصوصیات فیزیکی شیمیایی فلورین

فلوئورین یا فلوئورید کلسیم با چگالی 181/3 گرم بر سانتیمتر مکعب و سختی ۴ به شکل بلورهای ۸ وجهی در طبیعت یافت می‌شود. کانی فلوئورین در صورت خالص بودن دارای نقطه ذوب ۱۴۰۲ درجه سانتیگراد و نقطه جوش ۲۵۱۳ درجه سانتیگراد می‌باشد. مشخصات کامل فیزیکی این کانی در جدول (۱-۱) آورده شده است.



شرح	میزان مشخصه	واحد
وزن ملکولی	۷۸۰۸	درجه سانتیگراد
نقطه ذوب	۱۴۰۲	درجه سانتیگراد
نقطه جوش	۲۵۱۳	W/m.k
هدایت حرارتی بلور در ۲۵ درجه سانتیگراد	۱۰/۹۶	g/i
حلاطت در آب در ۲۵ درجه سانتیگراد	۰/۱۴۶	g/cm <sup>3</sup>
چگالی	۳/۱۸۱	-
سختی در مقیاس موهس	۴	$\Omega / cm$
هدایت الکتریکی در دمای محیط	$۱/۳ \times 10^{-۱۰}$	-
ثابت دی الکتریک در دمای محیط	۶۶۴	Kj/mol
گرمای نهان ذوب	۲۳	-
ضریب تراکم پذیری در ۲۵ درجه سانتیگراد و یک اتمسفر	$۱/۳۲ \times 10^{-۱۰}$	-
تباط حرارتی میانگین در هر درجه کلوین	$۲۲/۳ \times 10^{-۶}$	-
محدوده گلدردمی اپتیکی	۱۵۰-۸۰۰۰	nM
ضریب شکست تور در بلور در ۲۵ درجه سانتیگراد	۱/۴۲۳	-
انرژی در ۲۵ درجه سانتیگراد	۶۸۸۷	KJ / (mol.k)

جدول شماره ۱-۱- مشخصات فیزیکی فلورین

از نظر رنگ فلئورین می‌تواند در حالت بلوری بیرنگ و یا به رنگهای مختلفی همچون زرد، آبی، ارغوانی، سبز، قرمز، سیاه متمایل به ارغوانی یا آبی و قهوه‌ای ظاهر شود. مطالعه طیف جذب نوری بلورهای طبیعی فلئورین نشان داده شده است که رنگ فلئورین از نظر منشاء بر سه قسم می‌باشد.

- رنگ ناشی از وجود حفره‌های الکترونی و تجمع آنها در بلورهای خالص مانند رنگ بنفش آبی.
- رنگ ناشی از جذب عنصر نادر خاکی یا مراکز حفره‌های الکترونی که هنگام فعال سازی بلورهای توسط یونهای ناخالص ظاهر می‌شود. مانند رنگ سبز، صورتی، آبی و زرد.
- رنگ ناشی از وجود هر دو پدیده جذب یونهای ناخالص و وجود حفره‌های الکترونی پرنشده پاره‌ای از فلئورین‌های زرد، سبز، آبی و بنفش در اثر نور ماورای بنفش یا شعله کاتدی از خود خاصیت فلئورسانس نشان میدهند.

همچنین اگر به مدت زیاد در مقابل نور خورشید قرار بگیرد کمرنگ شده و یا تغییر رنگ می‌دهد. بعنوان مثال انواع سبز رنگ این کانی در مقابل نور خورشید ارغوانی می‌شوند. در حال حاضر فقط مقدار کمی فلورین معدنی خالص وجود دارد که نیازی به خالص کردن ندارد. همچنین براساس



ناخالصی‌های فلئور اسپار معدنی، پروسه‌های مختلفی برای بالا بردن درجه خلوص این ماده وجود دارد.

#### ۴-۱- مشخصات بلورشناسی فلورین

فلئور تقریباً همیشه در سیلیکات‌های واحد یون هیدروکسیل و سایر کانیهای پگماتیستی وجود دارد و در آنها جانشین قسمتی از یونهای هیدروکسیل می‌شود و همچنین در بین کانیهای بر مربوط به اگزالاسیون‌های آتشفشانی، تعدادی از بوراتهای فلئوردار وجود دارند.

از این سری می‌توان بسیاری از کانیهای پگماتیستی را نام برد که بصورت کانیهای فلئور نیز معرفی می‌گردند. عنصر فلئور گازی خورنده و به رنگ زرد تیره می‌باشد که منابع اولیه آن در تمام جهان به شکلهای مختلف ترکیب شده با عناصر دیگر پراکنده می‌باشد. مهمترین این مواد فلوریت یا فلئور اسپار می‌باشد. از دیگر کانیهای فلئور می‌توان از توپاز، فلورین ایتریم دار و کریولیت نام برد.

#### • فلئوریت یا فلورین :

این کانی به فرمول  $\text{CaF}_2$  بلورهای بسیار درشت و غالباً مکعبی دارد و گاهی ترکیب این فرم با سطوح اکتائدری و همچنین سطوح دود کائدر و رمبوئیدال و تتراگزائدر {۳۱۰} و سایر فرمها دیده می‌شود.

به ندرت بصورت اکتائدر و یا دود کائدر رمبوئیدال ساده تشکیل می‌شود. نوع پوشش بلور سنگی به حرارت تشکیل آن دارد، مثلاً فرم اکتائدری آن از منشاء پنوماتولیتیک است. ما کلهای تداخلي مکعب‌های آن در جهت {۱۱۱} بسیار زیاد است و بصورت ریز و یا درشت بلور تا مترآکم و اکثر رنگی است. بصورت ساقه‌ای و حتی خوشه‌ای نیز تشکیل می‌شود.

رخ آن در جهت {۱۱۱}، سختی آن ۴ و وزن مخصوص آن  $\frac{3}{1}$  تا  $\frac{3}{2}$  و ضریب انکسار آن  $\frac{1}{434}$  است. دارای جلای شیشه‌ای، بی‌رنگ شفاف تا ملون و کدر است. رنگ آن مخصوصاً در فلورین‌های تیره رنگ شاید مربوط به تشعشعات رادیو اکتیو باشد.

نمونه‌های تیره رنگ آن یک نوع فلئورسانس قوی نشان می‌دهند. در مقابل نور وارده به رنگ آبی و در نوری که از آنها می‌گذرد به رنگ سبز دیده می‌شود. بعد از گرم کردن غالباً فسفر سانس نشان می‌دهد. این کانی هادی الکتریسته و درجه ذوب آن  $1402$  درجه است. با اسید سولفوریک تولید HF می‌کند. فلورین بدبو، به نوعی فلورین تیره رنگ اطلاق می‌شود که در اثر ضربه، بوی مخصوص فلئور از آن استشمام می‌شود. این کانی مانند سایر فلورین‌ها غالباً با مقدار بسیار کمی از کانیهای اورانیوم همراه است.



فلورین کانی بسیار فراوان است. بصورت فرعی در سنگهای درونی اسید و در فضاهاى غده‌ای آنها و به طور فراوان در گماتیت‌ها و سنگهای دگرگونی مجاورتی و همراه سولفیدها دیده می‌شوند. قسمتی از این رگه‌ها غالباً از فلورین خالص تشکیل می‌شود و به صورت بلورهای منظم بی‌رنگ یا رنگی، گاهی بصورت کانی اشباعی هیدروترمال در ماسه سنگها تشکیل می‌گردد. مصرف فلورین ۸۰ درصد بصورت ماده فلوئوردار در صنایع تهیه مواد مختلف (اسید فلوئوریدریک و سایر ترکیبات فلوئور) اهمیت دارد. فلورین‌های بیرنگ در صنایع اپتیک برای تهیه منشورها و عدسی‌ها به کار برده می‌شود. فلورین از نظر ساختن عدسی‌های شیئی اهمیت خاصی دارد.

#### • فلورین‌های ایتريوم دار :

یک نوع فلورین پگماتیتی است که در آن کلسیم به مقدار زیاد بوسیله ایتريوم جانشین شده است و یونهای اضافی لازم F در فضاهاى خالی شبکه وارد می‌شود این نوع فلورین در نروژ و آفریقای جنوبی پیدا شده است .

#### ۱-۵- مشخصات ژئوشیمیایی فلورین

فلورین یکی از عناصر کمیاب و نادری است که در سنگ‌های پوسته زمین یافت می‌شود. فلورین هجدهمین عنصر فراوان در پوسته زمین است و میانگین آن در پوسته زمین در حدود ۳۰۰ پی پی ام است. این عنصر الکترون‌گاتیوترین عنصر جدول تناوبی است و می‌تواند با سایر عناصر ترکیب شود . فلورین مهمترین منبع تأمین فلوئور در طبیعت است. این کانی در سیستم مکعبی متبلور می‌شود و می‌تواند عناصر نادر را در شبکه خود جای دهد. فلوئور در طیف وسیعی از شرایط زمین‌شناسی بوجود می‌آید و در تمام شرایط رسوبی، آذرین و دگرگونی می‌توان یافت شود. این کانی معمولاً با نهشته‌های مهم سرب، روی و باریت همراه است و از این جهت اهمیت خاصی دارد. چرا که پی چوبی و اکتشاف آن می‌تواند به کشف نهشته‌های مذکور نیز منجر شود. همچنین ضمن استخراج و پرعیار کردن این کانی و کانی‌های همراه نیز قابل استحصال است و این خود موجب با ارزش‌تر شدن نهشته‌های فلورین می‌شود. گاهی نیز وجود فلورین، خود موجب ارزشمندتر شدن نهشته‌های دیگر کانی‌ها می‌شود. از این رو بایستی در بررسی‌های فنی - اقتصادی نهشته‌های سرب، روی، باریت و فلورین به کانی‌های همراه توجه خاصی مبذول داشت. زیرا این کانی‌ها ممکن است در اقتصادی شدن یک کانسار، تاثیر بسیاری داشته باشند .

فلوئور موجود در طبیعت، جز در مقادیری ناچیز در موارد رادیواکتیو، به صورت آزاد وجود ندارد. اما به صورت ترکیب با دیگر عناصر به فراوانی دیده می‌شود. مقدار این عنصر در پوسته زمین ۰/۰۶۵ درصد و در سنگهای آذرین، دگرگونی و رسوبی در حدود ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ گرم بر تن است، علت





کمیابی فلئور به صورت آزاد میل ترکیبی شدید آن با دیگر عناصر است به عبارت دیگر به علت نزدیکی شعاعهای یونی یون فلئور ( $0/136$  نانومتر)، یون هیدروکسید ( $0/14$  نانومتر) و یون اکسید ( $0/4$  نانومتر) امکان جایگزینی آنها با هم در کانیهای گوناگون وجود دارد.

در حال حاضر در میان انبوه کانیهای فلئوری فلئورین، مهمترین منبع تأمین کننده فلئور جهان است. اما مقادیر بسیار زیادی فلئور را نیز می‌توان از سنگهای فسفاته بدست آورد. تحقیقات نشان می‌دهد که به عنوان منابع آتی فلئور می‌توان از توپاز، باستنزیت و محصولات جانبی استخراج کانیهای سولفیدی و باریت استفاده نمود.

فلورین از  $51/1$  درصد کلسیم و  $48/9$  درصد فلئور تشکیل شده است. سختی این کانی ۴ و وزن مخصوص آن  $3/2 - 3$  می‌باشد. جلای آن شیشه‌ای و به رنگهای مختلف، بی‌رنگ، زرد، سبز، آبی، بنفش، قرمز و قهوه‌ای دیده می‌شود. ناخالصی‌هایی در فلورین به صورت گاز، مایع و جامد وجود دارد که شامل آب، مواد نفتی، پیریت، مارکاسیت، کالکوپیریت و سایر سولفیدهای فلزی می‌باشد. سریوم و ایتریوم نیز به مقدار کم در بعضی از کانسارها، فلورین را همراهی می‌کند. در فلورین‌های تجارتي ناخالصی‌ها بیشتر کلسیت، کوارتز، باریتین، سلسیتین و سولفیدهای مختلفی است که به شکل کانیهای گانگ ظاهر می‌شوند.

علت کمیابی فلئور به شکل آزاد میل ترکیبی شدید آن با سایر عناصر است. در حال حاضر فلورین مهمترین منبع تأمین کننده فلئور در جهان است ولی در سنگهای فسفاته نیز مقدار زیادی فلئور وجود دارد که می‌تواند به عنوان یکی از منابع تولید کننده فلئور در آینده به حساب آید. فلورین موجود در خاک، بیشتر از سنگ‌های مادر تأمین می‌شود ولیکن فعالیت‌های آتشفشانی در یک منطقه نیز موجب افزایش این عنصر در خاک می‌شوند.

عادی‌ترین شکل این عنصر در آب در PH پایین‌تر از  $3/5$  به صورت فلورین آزاد است. در صورتی که میزان بالای از یون کلسیم در آب‌ها وجود نداشته باشد، تمرکز فلورین در آب بالا خواهد بود. این مسئله به دلیل میل ترکیبی زیاد فلورین با کلسیم و تشکیل فلورایت در محیط است. بنابراین تمرکز فلورین، احتمالاً در آب‌های زیرزمینی که میزان کلسیم در آنها بسیار پایین است و با سنگ‌های دارای بیوتیت و کانی‌های غنی از فلورین در تماسند، بالاست. آب چشمه‌های گرم، فلورین بالایی دارند. شیمی آب مانند شیمی خاک، در بهداشت انسان تأثیر زیادی دارد. شاید بهترین مثال مستند رابطه مثبت بین عناصر نادر در آب و بهداشت، در تأثیر فلورین در کاهش بیماری‌های دندان به ویژه پوسیدگی دندان باشد.



جدول ۱-۲ میانگین عنصر فلئور در سنگهای پوسته زمین بر حسب گرم در تن نشان می دهد.

میانگین پوسته‌ای	گرانیت	دیاباز
۶۲۵	۷۰۰	۲۵۰

جدول شماره ۱-۲- میانگین F در سنگهای پوسته زمین

طبقه‌بندی ژئوشیمیایی عناصر، عنصر فلئور گرایش به گروه لیتوفیل دارد که این مسئله ناشی از وضعیت آرایش الکترونی آنها و محل قرار گرفتن آن در جدول تناوبی دارد. عناصر لیتوفیل هستند که به آسانی با هشت الکترون بیرونی‌ترین پوسته اتم خود تشکیل یون می‌دهند.

جدول ۱-۳ فراوانی عنصر فلئور بر حسب قسمت در میلیون (PPm) در انواع اصلی سنگهای رسوبی نشان می دهد.

کربناتها	ماسه سنگها	شیل ها
۳۳۰	۲۷۰	۷۶۰

جدول شماره ۱-۳- میانگین F در سنگهای رسوبی

میانگین درصد وزنی فراوانی عنصر F در لیتوسفر و سنگهای تشکیل دهنده آن در جدول ۱-۴ نمایش داده است (نقل از اصول اکتشافات ژئوشیمیایی - علی اصغر حسنی پاک)

سنگهای حد واسط	گرانیدوریت	گرانیت	قشر گرانیتی	لیتوسفر قاره‌ای بجز قشر رسوبی
$5 \times 10^{-2}$	$6.3 \times 10^{-1}$	$8.3 \times 10^{-2}$	$7.2 \times 10^{-2}$	$6.3 \times 10^{-2}$
سنگهای کربناتی	سنگ های رسوبی (ماسه سنگ)	شیل	سنگهای اولترابازیک	سنگهای بازیک
$3.3 \times 10^{-1}$	$2.7 \times 10^{-1}$	$7.4 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-2}$	$4 \times 10^{-1}$

جدول شماره ۱-۴- میانگین فراوانی عنصر فلور (F) در سنگهای مختلف

عنصر (F) به همراه Hg, Bi, B, As, Sb, Se و Te که از فرارترین عناصر می‌باشند، در تشخیص قابلیت تحرک عناصر و در مطالعه فرآیندهای هیپوژنی که باعث تغییراتی در ترکیب کانی شناسی سنگ دیواره و پیدایش پاراژنهای حاصل می‌شود از اهمیت فراوانی برخوردارند. همچنین فلئور به همراه کلر و اشکال مختلف یون کربنات که به آسانی مهاجرت می‌کنند، از جمله



تشکیل دهنده‌های محلول هیدروترمال و فوق بحرانی هستند. این تشکیل دهنده‌ها برحسب خواص شیمیائی شان به سه گروه اصلی تقسیم می‌شوند:

- عنصر بازی قوی مانند Na, K و Ca

- عناصر آملفوتر و کمپلکس ساز مانند Al و Sh

- عناصر اسیدی مانند S و Cl, F

به هر حال قابلیت تحرک نسبی عنصر F در محیط‌های ثانویه (سوپرژن) به این ترتیب است که این عنصر در هر شرایط از قبیل اکسید کننده، اسید، خنثی تا قلیائی و احیاء کننده از قابلیت تحرک نسبی بالای برخوردار است.

تمرکز فلئور خصوصاً در سنگهای قلیائی، کربناتیت‌ها و در نهشته‌های فلوریت - هلویت دیده می‌شود و در صورت عدم تمرکز کانی‌های خود فلئور این عنصر در میکاها و هورنبلند تمرکز می‌یابد.

فلئور همچنین به عنوان عنصر معرف و ردیاب برای نهشته‌های کانساری طلا و نقره به کار می‌رود. توانایی ردیابی این عنصر برای کانسارهای غنی از فلئور در محیط‌های خاکی در حد خوب است. وضعیت این عنصر در آب دریا در جدول ۱-۵ نمایش داده شده است.

مدت حضور در اقیانوس (سال)	غلظت ماده حل شده در آب رودخانه‌ها ( $\mu\text{gr} / \text{liter}$ )	گونه حل شده اصلی	غلظت آب دریا ( $\mu\text{gr} / \text{liter}$ )
$5/2 \times 10^6$	۱۰۰	$\text{F}^-$	$1/3 \times 10^{-2}$

جدول شماره ۱-۵- فراوانی فلئور F در آب دریا

فلورین موجود در خاک، بیشتر از سنگ های مادر تأمین می شود ولیکن فعالیت های آتشفشانی در یک منطقه نیز موجب افزایش این عنصر در خاک می شوند.

عادی ترین شکل این عنصر در آب در PH پایین تر از ۳/۵ به صورت فلورین آزاد است. در صورتی که میزان بالایی از یون کلسیم در آب ها وجود نداشته باشد، تمرکز فلورین در آب بالا خواهد بود. این مسئله به دلیل میل ترکیبی زیاد فلورین با کلسیم و تشکیل فلورایت در محیط است. بنابراین تمرکز فلورین، احتمالاً در آب های زیرزمینی که میزان کلسیم در آنها بسیار پایین



است و با سنگ های دارای بیوتیت و کانی های غنی از فلورین در تماسند، بالاست. آب چشمه های گرم، فلورین بالایی دارند .  
شیمی آب مانند شیمی خاک، در بهداشت انسان تأثیر زیادی دارد. شاید بهترین مثال مستند رابطه مثبت بین عناصر نادر در آب و بهداشت، در تأثیر فلورین در کاهش بیماری های دندان به ویژه پوسیدگی دندان باشد.

### ۱-۶- کانی های فلورین

عنصر فلورین در کانی آپاتیت و به میزان بسیار کم در آمفیبول، میکا، اسفن و پیروکسن وجود دارد.

• فلئوریت (فلورایت)  $\text{Flourite}$  کانی اصلی فلورین ، فلئوریت با فرمول شیمیایی  $\text{CaF}_2$  می باشد.

به رنگ های زرد ، سبز ، آبی ، بنفش ، بی رنگ و گاهی تا ارغوانی بوده و در سیستم کوییک متبلور می شود . وزن مخصوص این کانی  $3/18$  و سختی آن ۴ می باشد . این کانی معمولاً فضای خالی بین سایر کانی ها را پر کرده و در طبیعت به صورت رگه ای مشاهده می شود و همراه با کانی های کلسیت - کوارتز - باریت - سلسستین و سولفید های گوناگون همراه است . فلئوریت در صورت خالص بودن  $48/7\%$  فلئور و  $51/3\%$  کلسیم دارد

دیگر کانی هایی فلئور که کمتر رایج هستند، عبارتند از:

• کریولیت ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ )

• اسلایت ( $\text{MgF}_2$ )

• توپاز

• ویلومیت

• باسناسیت

• فلئور آپاتیت

### ۱-۷ - کاربرد فلورین

امروزه فلورین در تهیه اسید فلوریدریک و مشتقات آن و همچنین در صنایع فولاد، سرامیک، ریخته گری، تهیه فروآلیاژها و ... کاربرد دارد.. اسید فلئوریدریک در تهیه کریولیت مصنوعی کاربرد وسیعی داشته و همچنین به عنوان کاتالیست در تهیه سوخت های اکتان بالا، خورنده و صیقل دهنده شیشه و در انرژی اتمی و صنایع پیشرفته مورد استفاده قرار می گیرد.



همچنان که قبلاً نیز بیان شد یکی از مهمترین ترکیبات فلئوئور، آلومینیوم تری فلوراید و کریولیت می‌باشند که در صنایع آلومینیوم سازی از اهمیت خاصی برخوردارند. آلومینیوم تری فلوراید، کریستال سفید رنگی است که به عنوان مکمل الکترولیت در صنایع تولید آلومینیوم مصرف فراوانی دارد. کانی فلئوئور اسپار یکی از مهمترین منابع عنصر فلئوئور بوده که از ترکیب این کانی با اسید سولفوریک، فلورید هیدروژن تولید می‌شود که ماده اولیه برای تولید ترکیبات فلئوئور است. در جدول ۱-۶ ترکیبات عمده فلئوئور و نحوه ساخت آنها آورده شده است.

ردیف	ترکیب شیمیایی	نحوه ساخت صنعتی	خواص	کاربرد و -
فلوئورید سدیم	NaF	۱) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HF} \rightarrow 2\text{NaF} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NaOH} + \text{HF} \rightarrow \text{NaF} + \text{H}_2\text{O}$ ۲) $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SiF}_6 \rightarrow \text{NaF} + \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	پودر بلوری سفید کت. م در آب (۱۲ گرم در ۱۰۰ گرم آب)، از ترکیب سنی است. مصرف ۵۰ تا ۲۵۰ پیکروم آن جهت سمبال و سفارنج می‌کند و مصرف بیش از ۵ تا ۱۰ گرم کتده است. ذ. ۱۹۱۲ °C، ج. ۱۷۰۱ °C	- فلئورید سدیم (کریولیت) - ماده اولیه فلئور و فسفات صنعتی، لایه‌های شیشه ای، در ترکیبات مختلف چوبه چسب، کاتالیزورهای روغن دار و کمک ذوب، اسید شویند فولاد، در صنایع دارو
فلوئورید لیتیم	LiF	$\text{LiOH} + \text{HF} \rightarrow \text{LiF} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{HF} \rightarrow 2\text{LiF} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	کدر، م در آب و حلالهای قلیایی. قابلیت جذب برای تهیه شیشه به فلئوریدهای قلیایی. خشکی، ذ. ۱۸۸۱ °C، ج. ۱۵۸۱ °C	- صنعت سرامیک (کریولیت) - ساخت الکترولیت، صنعت آلومینیوم، ساخت شیشه‌های مورد مصرف در اسپکتروسکوپی، لیزر و مینی‌کریاتورهای لایه نازک
فلوئورید پتاسیم	KF	۱) $\text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{KOH} \rightarrow 2\text{KF} + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	پودر بلوری سفید بسیار چسبناک و طویلت، م در آب (۱۲ گرم در ۱۰۰ گرم آب در ۱۰ °C) و در ۱۸ تا ۲۵۰ پیکروم آن جهت سفارنج و مینرالیزاسیون فلزات در ۱۰۰ گرم اسید فلئوریدریک	- تهیه کمک ذوب در صنایع آلومینیوم، فلئورید سدیم، حالت‌های آرایانه، کاربردهای عمده گریوسیلیکات، اسفنجی، فلورین دار، الکترولیت باتری‌ها، الکترولیت‌های باتری
فلوئورید سدیم	NaF	۱) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HF} \rightarrow 2\text{NaF} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NaOH} + \text{HF} \rightarrow \text{NaF} + \text{H}_2\text{O}$ ۲) $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SiF}_6 \rightarrow \text{NaF} + \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	پودر بلوری سفید کت. م در آب (۱۲ گرم در ۱۰۰ گرم آب)، از ترکیب سنی است. مصرف ۵۰ تا ۲۵۰ پیکروم آن جهت سمبال و سفارنج می‌کند و مصرف بیش از ۵ تا ۱۰ گرم کتده است. ذ. ۱۹۱۲ °C، ج. ۱۷۰۱ °C	- فلئورید سدیم (کریولیت) - ماده اولیه فلئور و فسفات صنعتی، لایه‌های شیشه ای، در ترکیبات مختلف چوبه چسب، کاتالیزورهای روغن دار و کمک ذوب، اسید شویند فولاد، در صنایع دارو
تری فلئورید کربن	CF <sub>4</sub>	واکنش در فاز گاز کربن با فلئور در ۵۵۰ °C تا ۶۶۰ °C با نسبت کربن به فلئور نزدیک به ۱ تا ۳ مقدار CF <sub>4</sub> که همواره تولید می‌شود، کاهش می‌یابد.	گازی بی رنگ، جاذبیت مفید رنگ پلایمی به رنگ ژله، کنتراست است. ذ. ۱۷۳ °C، ج. ۱۶۲ °C، ج. ۱۶۲ °C	- فرآیندهای لازم برای مونته‌های هسته ای، تبدیل اورانیوم به UF <sub>6</sub> در ایزوتوپ، نیجیانی لوله های چاه نفت، تهیه CF <sub>4</sub> به منظور بازیابی فلئورینه کننده ذرات کربن های با پسر لایت، تهیه پنتا فلورید تیتال و نیوم در صنایع آرایانه الکتریکی
فلوئورید کلسیم	CaF <sub>2</sub>	مخلوط در آب و متانول، ذ. ۱۸۲ °C	مخلوط در آب و متانول، ذ. ۱۸۲ °C	- فلئورید کلسیم به عنوان کاتالیزور در پلیمریزاسیون فلئورواتیلن، در داروسازی آب معدنی و آبجو سازی
گاز اسفروئورید گوگرد	SF <sub>6</sub>	ترکیب پتاز گوگرد و گاز فلئور و سپس حذف عناصرهای آن	گازی بی رنگ، بی بو، بی مزه، غیر سمی و غیر قابل اشتعال، با هیدروکسیدها آمونیاک با اسیدهای قوی ترکیب نمی‌شود. ذ. ۱۰۵ °C، ج. ۲۲/۹ °C (-۲۲/۹ °C) - (صنعتی) - دی-الکترونیک خوبی است.	- به عنوان دی-الکترونیک گازی استفاده می‌شود. به خاطر خشتی بودنش به عنوان پتاز ردیاب گازی استفاده می‌شود. به عنوان میردیا به همراه دیگر میردما به کار می‌رود. چگالین آزمون در عملیات نیومونوگرافی " در پزشکی، در ریسکه گرمی منیزیم در لیزرهای شیمیایی و ... به کار می‌رود.
سدیم فلئورید پتروژن		فلئورید سدیم مستقیم آمونیاک در حضور بی فلئورید آمونیم مذاب	در دمای معمولی گازی خشتی است	منبع فلئور در لیزرهای شیمیایی HF/DF تولید N <sub>2</sub> و نیتروژن پتروژن آمونیم فلزی که این مورد اخیر خود در لیزرهای شیمیایی فول به کار می‌رود.

جدول ۱-۶ - ترکیبات مهم فلئوئور، خواص و نحوه ساخت آنها



### ۸-۱- کشورهای عمده تولید کننده فلورین

میزان تولید فلورین در سال ۱۹۹۷ بالغ بر ۴/۸ میلیون تن بوده که از این رقم ۲۱ درصد در کشور مکزیک، ۱۱ درصد در شوروی سابق، ۹ درصد در اسپانیا و هر یک از کشورهای آفریقای جنوبی و فرانسه با ۸ درصد تولید فلورین را به خود اختصاص داده‌اند. در حالیکه تولید جهانی در سال ۱۹۹۸ به ۴ میلیون تن رسیده است. چین ۵۰٪ تولید فلورین را در اختیار دارد، بعد از آن مکزیک، مغولستان، روسیه و آفریقای جنوبی قرار دارند. تمامی تولیدکنندگان بجز آفریقای جنوبی انواع اسید و متالورژی را تولید می‌کنند. تعداد کم تولیدکنندگان بزرگ به تجارت بین‌المللی آن کمک می‌کند. تولید در آمریکا به دلیل افزایش هزینه تولید و واردات ارزان از مکزیک، چین و آفریقای جنوبی متوقف شده است. کشور چین با بیش از ۵۰ درصد در مقام اول و کشور مکزیک با ۱۵ درصد و کشور آفریقای جنوبی با حدود ۴ درصد در رده‌های بعدی قرار دارند.

در سال ۲۰۰۲ تولید جهانی فلورین ۴/۲ میلیون تن بوده است. کشور چین با بیش از ۵۱٪ در مقام اول، مکزیک با حدود ۱۵٪ در مقام دوم و آفریقای جنوبی با حدود ۵/۵٪ از تولید کل جهان در مقام بعدی قرار می‌گیرند.

در جدول ۱-۷ میزان تولید فلورین به تفکیک کشورهای تولید کننده طی سالهای ۱۹۹۸-۱۹۹۱ منعکس شده است.

کشورهای عمده تولید کننده	تولید طی سالهای							
	۱۹۹۱	۱۹۹۲	۱۹۹۳	۱۹۹۴	۱۹۹۵	۱۹۹۶	۱۹۹۷	۱۹۹۸
چین	۱۹۲۰	۱۸۹۰	۲۰۵۰	۱۹۵۰	۱۸۵۰	۱۹۰۰	۲۰۰۰	۲۱۰۰
مکزیک	۳۷۰	۳۸۱	۳۸۲	۳۲۷	۵۲۳	۵۲۳	۵۵۲	۵۹۸
آفریقای جنوبی	۳۷۰	۲۵۹	۲۱۷	۱۷۴	۱۹۵	۲۰۲	۲۰۶	۲۳۸
مغولستان	۳۷۰	۳۷۷	۱۸۰	۱۰۵	۱۳۳	۱۶۵	۱۷۱	۱۶۸
اسپانیا	۱۱۲	۹۶	۸۷	۱۱۳	۱۱۸	۱۱۶	۱۲۵	۱۲۴
فرانسه	۱۸۷	۱۳۰	۱۳۰	۱۳۰	۱۳۰	۱۱۱	۱۰۷	۱۱۰
ایتالیا	۱۰۴	۸۶	۷۱	۷۷	۱۲۵	۱۲۶	۱۰۶	۱۰۷
بنگلستان	۷۷	۷۶	۷۰	۵۸	۵۵	۶۵	۶۴	۶۵
برزیل	۸۱	۸۳	۹۲	۹۱	۸۹	۹۸	۷۸	۷۲
مراکش	۷۴	۸۵	۷۰	۸۵	۱۰۵	۹۵	۱۰۳	۱۰۵
کوبا	۸۸	۸۱	۷۸	۸۹	۷۱	۸۳	۶۸	۶۸
ایران	۱۲	۹	۱۰	۲۲	۲۰	۱۸	۲۰	۲۰
کل جهان	۴۴۰۰	۴۰۰۰	۳۹۰۰	۳۷۰۰	۳۸۰۰	۳۸۰۰	۳۸۰۰	۴۰۰۰

جدول ۱-۷- میزان مصرف فلورین در کشورهای تولید کننده طی سالهای ۱۹۹۸-۱۹۹۱ (هزار تن)

از بین کشورهای مختلف کشورهای مکزیک، فرانسه، آفریقای جنوبی و چین میزان ظرفیت تولید خود را در سال ۱۹۹۰ به حداکثر دو برابر ظرفیت در اوایل دهه ۸۰ رسانده‌اند، که بجز کشور چین،



هیچیک از کشورهای فوق نتوانستند میزان تولید خود را به ظرفیت‌های ایجاد شده برسانند، در حالیکه کشور چین مرتب ظرفیت تولید خود را افزایش داد و میزان تولید متناسباً افزایش داشته است. علت این امر مربوط به مرغوبیت و قیمت مناسب فلورین این کشور ذکر شده است. معادن عمده فلورین جهان در چین، غرب ایالات متحده آمریکا، فرانسه و انگلستان قرار گرفته‌اند. در ترانس بایکال و در نزدیکی شهر مسکو در سمت راست رودخانه اسوگا (Osuga) گانسارهای فلورین را مشاهده کرد. در جدول ۸-۱ میزان تولید بزرگترین کشورهای تولید کننده فلورین را در طی سالهای ۲۰۰۶ و ۲۰۰۷ آورده شده است.

	World Mine Production, Reserves, and Reserve Base:		Reserves <sup>8,9</sup>	Reserve base <sup>8,9</sup>
	Mine production 2006	2007 <sup>e</sup>		
United States	—	—	NA	6,000
China	2,750	2,750	21,000	110,000
France	40	—	10,000	14,000
Kenya	83	90	2,000	3,000
Mexico	938	900	32,000	40,000
Mongolia	388	400	12,000	16,000
Morocco	95	95	NA	NA
Namibia	<sup>10</sup> 130	<sup>10</sup> 130	3,000	5,000
Russia	210	210	Moderate	18,000
South Africa	270	295	41,000	80,000
Spain	132	140	6,000	8,000
Other countries	294	300	110,000	180,000
World total (rounded)	5,330	5,310	240,000	480,000

جدول ۸-۱ - میزان تولید جهانی فلورین طی سالهای ۲۰۰۶ و ۲۰۰۷. منبع: USGS

### ۹-۱ - میزان صادرات فلورین جهان

میزان صادرات جهانی فلورین در این دوره (۱۹۹۸-۱۹۹۱) و (۱۹۹۷-۲۰۰۲) مقدار بزرگی است که بخش اعظم آن توسط کشورهای آفریقای جنوبی، چین، مکزیک، مغولستان، مراکش، کنیا و ایران صورت می‌گیرد (جدول ۹-۱ و ۱۰-۱)

کشور	سال	۱۹۹۱	۱۹۹۲	۱۹۹۳	۱۹۹۴	۱۹۹۵	۱۹۹۶	۱۹۹۷	۱۹۹۸
چین	۹۳۳/۶	۱۱۸۷/۸	۱۳۷۵	۱۲۱۸/۶	۱۲۲۹	۱۱۲۴	۱۱۹۳/۶	۱۳۱۶	
مکزیک	۲۲۵/۲	۱۵۰/۲	۱۱۱/۶	۱۴۷/۵	۲۹۲	۲۵۲	۳۱۷	۳۳۵	
آفریقای جنوبی	۲۴۷	۲۵۰	۲۲۴	۲۴۴	۱۶۶	۱۶۵	۱۸۲	۱۵۳	
مراکش	۷۶	۷۸	۶۰	۱۰۲	۱۱۰	۹۴	۱۱۴	-	
کنیا	-	۸۲	۷۱	۶۲	۵۶	۵۹	۷۲	۴۵	
امریکا	۷۴	۱۴	۱۳	۲۴	۴۷	۸۳	۶۴	۴۶	
مغولستان	-	-	-	۱۷۰	۱۲۹	۱۵۸	۱۴۷	۱۱۳	

منبع: USGS

جدول ۹-۱ - صادرات جهانی فلورین در سال‌های (۱۹۹۸-۱۹۹۱)



کشور	سال	۱۹۹۷	۱۹۹۸	۱۹۹۹	۲۰۰۰	۲۰۰۱	۲۰۰۲
چین		۱۲۹۳۶۷۲	۱۳۱۵۹۷۲	۱۲۲۱۴۹۱	۱۱۹۸۴۷۸	۱۱۰۹۳۸۴	۱۰۰۲۰۲۶
مکزیک		۳۱۷۳۴۱	۳۳۵۲۳۶	۳۵۹۹۳۰	۳۹۸۳۴۳	۳۶۰۴۳۷	۳۶۰۳۲۴
آفریقای جنوبی		۱۸۲۷۱۶	۱۵۳۰۳۱	۱۹۶۶۶۰	۱۴۷۴۶۴	۲۵۹۱۹۹	۲۱۰۰۰۰
مغولستان		۱۴۷۹۰۰	۱۲۱۸۰۰	۱۶۴۱۰۰	۱۹۷۱۰۰	۲۱۹۶۸۵	۱۹۲۵۴۶
کوبا		۷۲۳۰۰	۶۰۸۵۴	۹۳۶۰۲	۱۰۰۰۱۰۲	۱۱۸۸۵۰	۸۵۰۶۵
ایران		-	۵۴۶۰	۱۱۰۴۴	۱۰۹۰۰	۱۵۵۰۷	۳۳۹۴۶
سایر کشورها		۳۴۲۴۵۴	۳۳۱۱۱۳	۳۵۶۲۶۵	۴۰۶۶۹۵	۳۹۲۱۰۲	۳۰۳۴۷۶
جهان		۲۳۵۶۳۸۳	۲۳۲۳۴۶۶	۲۴۰۲۵۹۲	۲۴۵۹۰۸۲	۲۴۷۵۱۶۹	۲۱۹۹۲۳۳

منبع : USGS

جدول ۱-۱- صادرات جهانی فلورین در سال‌های (۱۹۹۷-۲۰۰۲) (تن)

بعد از چین، مکزیک دومین صادر کننده در جهان بوده که بطور متوسط سالیانه بیش از ۲۰۰ هزار تن صادر نموده است. در این ارتباط طی سالهای اخیر سه کشور هنگ کنگ، مغولستان و ازبکستان در بازار صادرات جهانی فلورین حضور پیدا کرده‌اند که در این بین مغولستان با صادرات متوسط ۱۰ هزار تن در سال بازار خوبی را در اختیار گرفته است.

در جدول ۱۱ میزان صادرات فلورین در جهان در پنج کشور برتر از سالهای ۱۹۹۷ تا ۲۰۰۲ مشاهده می‌شود. صادرات طی این سالها (۱۹۹۷-۲۰۰۲) از روند یکسانی برخوردار نبوده است به طوری که تا سال ۱۹۹۸ کاهش صادرات را داریم از ۱۹۹۸ تا ۲۰۰۱ صادرات روند صعودی و در سال ۲۰۰۲ کاهش صادرات را داریم در کل در سال ۲۰۰۲ نسبت به سال ۱۹۹۷ کاهش صادرات در کل جهان مشاهده می‌شود. متوسط صادرات سالیانه طی این سالها ۲/۳۷ میلیون تن بوده است. اطلاعات و آمار مربوط به صادرات جهانی فلورین طی سالهای ۱۹۹۷ تا ۲۰۰۷، نشان می‌دهد که چین با متوسط صادرات سالیانه ۱۱۹۰ هزار تن بزرگترین صادر کننده فلورین در جهان است بعد از چین، مکزیک، با متوسط ۳۵۵ هزار تن دومین صادر کننده در جهان بوده است. آفریقای جنوبی، مغولستان و کنیا در رده‌های بعدی قرار دارند.

#### ۱-۱-۱- میزان صادرات فلورین در ایران

فلورین بصورت فلئوراسپار (با ترکیب حداکثر ۹۷ درصد  $CaF_2$ ) از سال ۱۳۷۶ از کشور صادر شده است. در منابع غیر رسمی صادرات این ماده معدنی را از سال ۱۳۶۸ ذکر کرده‌اند. جدول شماره ۱-۱۱ میزان صادرات فلئوراسپار را بر اساس آمار گمرک جمهوری اسلامی ایران نشان می‌دهد.





شرح	۱۳۷۶	۱۳۷۷	۱۳۷۸	۱۳۷۹
میزان صادرات (تن)	۲۱۶۰	۵۴۶۰	۱۱۰۴۳	۱۰۸۰۸
ارزش ریالی (هزار ریال)	۲۴۰۷۸۶	۱۳۷۲۰۰	۹۵۴۶۰۵	۱۱۴۴۰۰۰
ارزش دلار (دلار)	۴۷۱۳۷۳	۲۶۸۵۸۹	۵۴۳۹۳۵	۶۵۲۰۰۰

جدول شماره ۱-۱۱- میزان صادرات فلورین اسپار

### ۱۱-۱- بررسی قیمت‌های بین‌المللی فلورین

در جدول شماره ۴۶ قیمت فلورین براساس متوسط قیمت واردات سالیانه جهانی طی ۲۰ سال (۱۹۸۳-۱۹۶۳) به تفکیک قیمت جاری و قیمت ثابت بر پایه سال ۱۹۸۳ منعکس گردیده است. همانطور که ملاحظه می‌شود:

(۱) در دهه ۶۰ قیمت جاری هر تن فلورین تقریباً ثابت بوده ولی در دهه ۷۰ شروع به افزایش نموده و این روند تا سال ۱۹۸۳ ادامه داشته است.

(۲) براساس قیمت ثابت سال ۱۹۸۳ قیمت فلورین در دهه ۶۰ روند کاهشی داشته ولی از سال ۱۹۷۰ شروع به افزایش نموده و تا سال ۱۹۷۲ ادامه داشته است. از سال ۱۹۷۳ تا سال ۱۹۷۷ مجدداً رو به کاهش نموده است و در دهه ۸۰ به حدود ۱۹۰ دلار رسید.

(۳) از سال ۱۹۷۱ تا ۱۹۸۳ قیمت فلورین با یک روند صعودی و پر از گذشت دو تا سه سال در دو مقطع زمانی دارای نوسانات به ۱۸۰/۷ دلار رسید (جدول ۱-۱۲).

سال	قیمت جاری	قیمت ثابت بر پایه سال ۱۹۸۳
۱۹۶۳	۴۹/۶	۱۴۸/۷
۱۹۶۴	۶۸/۴	۱۴۲/۲
۱۹۶۵	۴۹/۶	۱۴۴/۳
۱۹۶۶	۴۷/۴	۱۳۲/۳
۱۹۶۷	۴۹/۶	۱۳۵/۵
۱۹۶۸	۵۰/۸	۱۳۲/۲
۱۹۶۹	۵۰/۷	۱۲۵/۸
۱۹۷۰	۵۷/۳	۱۳۵/۵
۱۹۷۱	۶۷/۱	۱۴۸/۷
۱۹۷۲	۷۷/۱	۱۶۶/۴

جدول ۱-۱۳- قیمت فلورین بر اساس متوسط قیمت واردات سالیانه جهانی



۱۵۷/۶	۷۷/۱	۱۹۷۳
۱۴۸/۷	۷۹/۳	۱۹۷۴
۱۴۷/۶	۸۵/۹	۱۹۷۵
۱۵۴/۲	۹۵/۷	۱۹۷۶
۱۶۳/۰	۴۰۵/۸	۱۹۷۷
۱۶۰/۸	۱۱۲/۴	۱۹۷۸
۱۶۰/۸	۱۲۳/۳	۱۹۷۹
۱۸۰/۷	۱۴۹/۸	۱۹۸۰
۱۹۵/۰۵	۱۷۶/۳	۱۹۸۱
۱۹۸/۳	۱۹۰/۶	۱۹۸۲
۱۸۰/۷	۱۸۰/۷	۱۹۸۳

ادامه جدول ۱-۱۲.

قیمت جهانی فلورین براساس صادرات طی سالهای ۱۹۹۶-۲۰۰۰ با نرخ رشد منفی ۲/۳٪، از ۱۰۹ دلار برتن در سال ۱۹۹۶ به ۱۰۶ دلار برتن در سال ۱۹۹۸ و ۹۹ دلار برتن در سال ۲۰۰۰ افزایش یافته است (جدول ۱-۱۳).

قیمت جهانی فلورین براساس واردات طی سالهای ۱۹۹۶-۲۰۰۰ با نرخ رشد منفی ۳/۲٪، از ۱۲۷ دلار برتن در سال ۱۹۹۶ به ۱۲۲ دلار برتن در سال ۱۹۹۸ و ۱۱۱ دلار برتن در سال ۲۰۰۰ افزایش یافته است (جدول ۱-۱۳).

سال	۹۶	۹۷	۹۸	۹۹	۲۰۰۰	نرخ رشد متوسط
قیمت بر حسب صادرات	۱۰۹	۱۰۷	۱۰۶	۹۸	۹۹	- ۲/۳٪
قیمت بر حسب واردات	۱۲۷	۱۲۸	۱۲۲	۱۱۴	۱۱۱	- ۳/۲٪

منبع: BGS

جدول ۱-۱۴ - قیمت جهانی فلورین (براساس صادرات و واردات) طی سالهای ۱۹۹۶-۲۰۰۰ (دلار برتن)

در جدول شماره ۷۵ قیمت جهانی انواع فلورین برای عمده‌ترین کشورهای صادرکننده و تعیین کننده درج شده است. همانطور که ملاحظه می‌گردد:

(۱) قیمت فلورین متالورژیکی در سال ۱۹۹۶ بین ۹۵ تا ۱۱۵ پوند ولی در سال ۲۰۰۱ به ۱۰۰ تا ۱۳۰ پوند رسیده است.



۲) قیمت فلور اسپار کشور چین با روند کاهشی از متوسط ۱۵۰ دلار در سال ۱۹۹۶ به ۱۴۰ دلار در سال ۲۰۰۱ رسیده است.

۳) قیمت سایر فلورین‌ها با روند کاهشی مواجه بوده است.

۴) متوسط قیمت جهانی فلورین در سال ۲۰۰۱ حدود ۱۲۰ دلار بوده است.

جدوا ۱-۱۴ قیمت جهانی فلورین را در طی سالهای ۱۹۹۶-۲۰۰۱ نمایش می‌دهد

ردیف	شرح	۱۹۹۶	۲۰۰۱
۱	فلورین متالورژیکی با حداقل ۸۵ درصد $CaF_2$ درپ انبار در کشور انگلستان	۹۵-۱۱۵ پوند (۷۰٪)	۱۳۰-۱۰۰ پوند
۲	اسید اسپار چینی (کشور چین)، فیلتر کیک مرطوب سیف بندر روتردام انگلستان	۱۵۳-۱۴۵ دلار	۱۴۵-۱۳۰ دلار
۳	اسید اسپار مکزیکی فوب بندر تامپیکو (فیلتر کیک)	۱۱۵-۱۳۵ درصد	۱۳۰-۱۰۵ دلار
۴	فلورین متالورژیکی مکزیکی، فوب بندر تامپیکو	۸۵-۱۰۵ دلار	۸۵-۱۱۵ دلار
۵	فیلتر کیک اسید اسپار	۱۵۰-۱۴۲ دلار	۱۳۲-۱۵۰ دلار
۶	اسید اسپار آفریقای جنوبی - فوب بندر دوربان	۱۲۵-۱۳۵ دلار	۱۰۵-۱۲۵ دلار

جدول ۱-۱۴- قیمت جهانی انواع فلورین

#### ۱۲-۱- بررسی قیمت‌های داخلی فلورین

قیمت جهانی فلورین براساس صادرات طی سالهای ۱۳۶۷-۱۳۸۰ از ۱۲/۷ هزار ریال برتن در سال ۱۳۶۸ به ۲۳۵/۷ هزار ریال برتن در سال ۱۳۷۵ و ۳۲۰/۵ هزار ریال برتن در سال ۱۳۸۰ افزایش یافته است (جدول ۱-۱۵).

بررسی روند قیمت نشان می‌دهد که طی ۱۰ سال گذشته بطور متوسط ۲۱ درصد رشد فزاینده داشته است که در مقایسه با متوسط نرخ تورم می‌توان نتیجه‌گیری کرد که قیمت فلورین در این مدت ثابت باقی مانده است.

در جدول ۱-۱۶ نیز قیمت فلورین وارداتی با انواع مختلف آن طی سالهای ۱۳۷۹-۱۳۷۲ آورده شده است. از بین ترکیبات مختلف فلورین، فلوئورید هیدروژن بطور متوسط بالاترین قیمت را داشته ولی قیمت آن روند کاهشی نشان می‌دهد. این روند کاهشی تقریباً برای کلیه ترکیبات فلورین قابل مشاهده است.



سالهای مورد بررسی	مقدار فروش (تن)	ارزش تولیدات فروش رقه (هزار ریال)	قیمت فلورین
۱۳۶۷	-	-	-
۱۳۶۸	۵۷۷۴	۷۳۳۲۲	۱۲/۷
۱۳۶۹	-	-	-
۱۳۷۰	۸۴۹۹۷	۹۱۴۸۹۶	۱۰/۸
۱۳۷۱	-	-	-
۱۳۷۲	۱۳۴۰۵	۱۳۰۴۲۴۴	۹۷/۲
۱۳۷۳	۲۲۱۹۲	۳۱۳۱۵۴۸	۱۴۱
۱۳۷۴	۲۰۱۵۰	۳۸۳۷۳۹۲	۱۹۰/۴
۱۳۷۵	۱۸۵۶۳	۴۳۷۶۶۲۱	۲۳۵/۷
۱۳۷۶	۱۴۷۳۷	۴۳۰۱۳۴۵	۲۹۱/۸
۱۳۷۷	۲۱۷۷۷	۵۰۰۶۸۸	۲۳۲/۴
۱۳۷۸	۲۶۴۸۹	۶۶۱۱۹۷۹	۲۴۹/۶
۱۳۷۹	۲۵۱۲۲	۱۰۶۷۳۵۷۵	۴۰۳/۶
۱۳۸۰	۲۴۶۸۸	۱۱۱۱۷۵۰۴	۴۲۰/۵

جدول شماره ۱-۱۵- قیمت‌های داخلی فلورین طی سالهای ۱۳۷۶-۱۳۷۷ (تن/هزار تن)

تولید طی سالهای							قیمت ترکیبات مختلف
۷۸	۷۷	۷۶	۷۵	۷۴	۷۳	۷۲	
-	-	-	۶۹۲	-	-	-	فلوئور اسپار وارداتی
-	۴۹	۲۱۸	-	-	-	-	فلوئور اسپار صادراتی
-	۸۶۸	۱۴۷۵	۸۱۳۹	-	-	-	فلوئورید هیدروژن
-	۱۳۷۶	۹۹۶	۱۷۰۰	-	-	-	فلوئور آمونیم
-	۹۲۷	۸۵۰	۹۲۹	-	-	-	فلوئور سیلیکات سدیم و پتاسیم
-	-	-	-	۱۳۷۹	۲۳۹۰	۷۴۴	ترکیبات فلوئور و کمپلکس‌های آن

جدول ۱-۱۶- قیمت ترکیبات مختلف فلوئور وارداتی طی سالهای ۱۳۷۹-۱۳۷۲ (تن/دلار)

### ۱۳-۱- میزان تولید و فرآوری فلورین در ایران

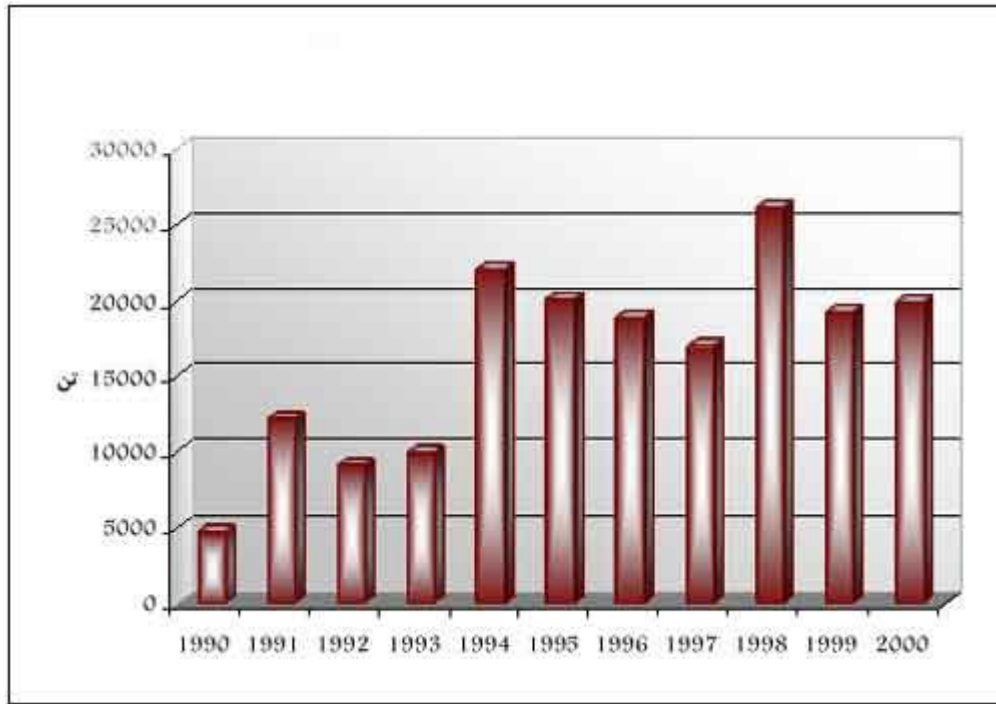
میزان تولید فلورین و روند آن در ایران میانگین تولید فلورین در ایران در این دوره (۱۹۹۰-۲۰۰۰) ۱۶۳۸۲ تن بوده که از ۴۷۶۷ تن در سال ۱۹۹۰ به ۲۲۲۰۴ تن در سال ۱۹۹۴، ۲۶۲۷۵ تن در سال ۱۹۹۸ و ۲۰۰۰۰ تن در سال ۲۰۰۰ افزایش یافته است (جدول ۱-۱۷ و شکل ۱-۲).



سال	۱۹۹۰	۱۹۹۱	۱۹۹۲	۱۹۹۳	۱۹۹۴	۱۹۹۵	۱۹۹۶	۱۹۹۷	۱۹۹۸	۱۹۹۹	۲۰۰۰	۲۰۰۱
تولید فلورین در ایران	۴۷۶۷	۱۲۲۶۰	۹۱۸۲	۱۰۰۰۰	۲۲۲۰۴	۲۰۱۶۳	۱۸۹۲۹	۱۷۰۳۵	۲۶۲۷۵	۱۹۳۸۷	۳۴۶۷۲	۳۴۶۸۸

منبع : World Mineral Statistics

جدول ۱-۱۷- تولید فلورین در ایران در سال های (۱۹۹۰-۲۰۰۰) (تن)



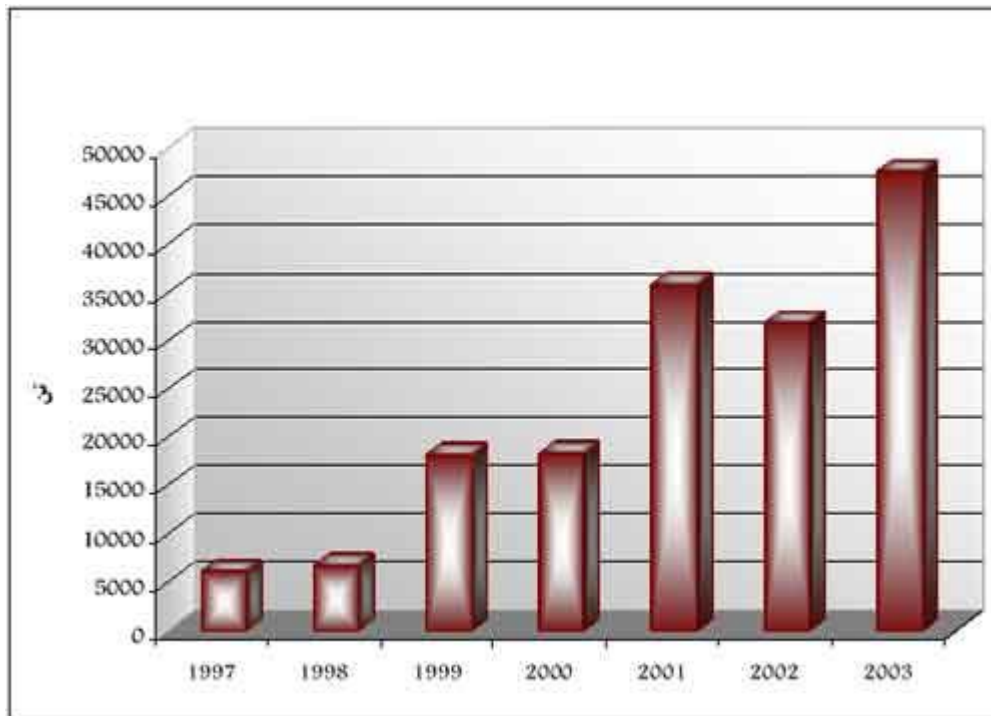
شکل ۱-۲- تولید فلورین در ایران در سال های (۱۹۹۰-۲۰۰۰)

تولید فلورین در ایران در این دوره (۱۹۹۷-۲۰۰۳) از ۶۲۰۰ تن در سال ۱۹۹۷، ۱۸۵۰۰ تن در سال ۲۰۰۰ و ۴۷۷۳۰ تن در سال ۲۰۰۳ افزایش یافته است (جدول ۱-۱۸ و شکل ۱-۳).  
ایران در سال ۲۰۰۰ از نظر میزان تولید فلورین مقام ۱۲ جهان، در سال ۲۰۰۱ مقام ۱۱ جهان، در سال ۲۰۰۲ مقام ۱۷ جهان و در سال ۲۰۰۳ مقام ۱۶ جهان (۹۴٪ تولید جهان) را به خود اختصاص داده است (World Mining Data / Vienna 2003, 2005).

سال	۱۹۹۷	۱۹۹۸	۱۹۹۹	۲۰۰۰	۲۰۰۱	۲۰۰۲	۲۰۰۳	درصد تغییرات ۲۰۰۱-۱۹۹۷	درصد تغییرات ۲۰۰۳-۱۹۹۹
تولید فلورین در ایران	۶۲۰۰	۶۸۰۰	۱۸۲۱۸	۱۸۵۰۰	۳۵۹۸۶	۳۲۰۰۶	۴۷۷۳۰	٪۴۸۰/۴۲	٪۱۶۷/۹۹

منبع: World Mineral Data

جدول ۱-۱۸- تولید فلورین در ایران در سال های (۱۹۹۷-۲۰۰۳) (تن)



شکل ۱-۳- تولید فلورین در ایران در سال های (۱۹۹۷-۲۰۰۳)

کشور ایران با حدود ۳۵ هزار تن تولید در سال ۲۰۰۱ از جایگاه معتبری در میان سایر کشورهای تولید کننده برخوردار نمی‌باشد .

احتمالا در گذشته ماده معدنی فلورین در معادن هیدروترموال فلزی سرب و روی در مایع دیده و شناسایی معدنچیان و معدن شناسان قدیمی قرار گرفته باشد یا حتی در کوره‌های سنتی ذوب سرب و فلزات از آن استفاده شده باشد، آمار آثار و اسنادی که این امر را ثابت کند مشاهده نگردیده است. وجود رگه‌های فلورین و دست نخوردن آنها در معادن قدیمی سرب و روی که آثار شدادی در آنها به چشم می‌خورد مبین این امر است. بعدها و همزمان با ایجاد صنایع ذوب آهن و احداث ذوب آهن اصفهان، ضمن پی‌جویی و اکتشاف و تعیین ذخایر مواد معدنی اولیه مورد نیاز ذوب آهن نظیر ذغالسنگ و سنگ آهن در گزارشات مربوطه بطور پراکنده در بعضی نقاط بخصوص در البرز مرکزی از وجود ماده معدنی فلورین اشاره شده است. سابقه نشان می‌دهد که برای اولین بار گواهینامه روستاهای پاچی و میانا بنام شرکت فلورین شاهین و بخش خصوصی در سال ۱۳۵۲ صادر گردید و سپس بهره‌برداری از معدن به همین شرکت واگذار شد. پس از راه‌اندازی در سال ۱۳۵۴ قسمتی از فلورین مورد نیاز صنایع و ذوب آهن اصفهان از تولید این معدن تأمین و بقیه از طریق واردات تأمین می‌گردید. میزان کلوخه فلورین ۷۰ و ۹۰ درصد فروخته



شده به ذوب آهن اصفهان و سایر صنایع مصرف کننده از سال ۱۳۵۵ تا سال ۱۳۶۵ در جدول ۱-۱  
۱۹ منعکس شده است.

سال	۱۳۵۵	۱۳۵۶	۱۳۵۷	۱۳۵۸	۱۳۵۹	۱۳۶۰	۱۳۶۴	۱۳۶۵	جمع
۷۰ درصد	۹۹۹	۴۰۳۷	۲۷۵۳	۳۶۹۶	۲۵۵۷	۱۲۴۶	۱۰۷۵	۱۴۰۰	۱۸۲۶۳
۹۰ درصد	-	-	-	-	-	۱۴۷	-	۱۰۰	۲۴۷

جدول ۱-۱۹- مقادیر فروخته شده فلورین از معدن پاچی و میانا

در جدول شماره ۱-۲۰ میزان تولید و فروش فلورین از معادن داخلی کشور را همراه با تعداد و مجوز بهره‌برداری درج شده است. همانطور که ملاحظه می‌گردد:

(۱) تعداد معادن در دهه ۷۰ به پنج برابر تعداد معادن در دهه ۶۰ افزایش داشته است.  
(۲) به همین نسبت حداقل تولید برابر مجوزهای بهره‌برداری به حدود دو برابر افزایش رسیده است.  
(۳) میزان تولید پس از طی نوساناتی که در دوره ۱۳۷۲-۱۳۶۷ داشته از سال ۱۳۷۳ شروع به افزایش نموده بطوریکه از حدود ۲۲ هزار تن در سال ۱۳۷۳ به بیش از ۲۶ هزار تن در سال ۱۳۷۸ رسیده است.

(۴) بررسی این اطلاعات نشان می‌دهد که علیرغم افزایش تولید، میزان متوسط تولید برای هر معدن کاهش چشمگیری داشته است؛ بطوریکه متوسط تولید برای هر معدن در سال ۱۳۶۷ معادن حدود ۱۰ هزار تن ولی در سال ۱۳۷۸ به کمتر از ۳ هزار تن رسیده است. علت این امر مربوط به کاهش تولید معادن عمده فلورین ذکر شده است.

(۵) میزان فروش نیز در اواخر دهه ۶۰ و اوایل دهه ۷۰ تقریباً از ۸ برابر در سال ۱۳۶۷ تا ۲ برابر در سال ۱۳۷۴ نسبت به فروش سال ۱۳۷۸ متغیر بوده است. آمار فروش نشان می‌دهد کاهش چشمگیری در روند فروش بوجود آمده که علت عمده آن مربوط به کاهش مشتریان مصرف کننده بویژه صنایع فولادسازی بوده است.

(۶) میزان فروش پس از روند کاهشی طی ۱۰ سال (۱۳۷۶-۱۳۶۷) از سال ۱۳۷۷ با یک نرخ مناسبی شروع به افزایش گذاشته است که احتمالاً مربوط به صنایع جدید مصرف کننده می‌باشد.  
(۷) میزان فروش در سال ۱۳۸۰ نسبت به سال قبل ۱۵/۸٪ افزایش داشته است و پیش‌بینی می‌شود که میزان فروش در سالهای آتی با نرخ مناسبی افزایش پیدا کند.



ردیف	سال	تعداد معادن	محداقل استخراج سالانه	میزان تولید	میزان فروش
۱	۱۳۶۷	۲	۲۰۲۵۰	-	۱۶۸۷۱۱
۲	۱۳۶۸	۲	۱۴۲۵۰	-	۷۲۳۳۲
۳	۱۳۶۹	۴	۴	۴	۴
۴	۱۳۷۰	۵	۴۲۵۰۰	-	۸۴۶۹۷
۵	۱۳۷۱	۳	۲۳۱۰۰	-	۵۲۱۰۹۵
۶	۱۳۷۲	۳	-	۱۱۶۱۰	-
۷	۱۳۷۳	۴	۲۶۵۰۰	۲۲۲۰۴	۲۲۱۹۲
۸	۱۳۷۴	۴	۲۵۵۰۰	۲۰۱۶۳	۲۰۱۵۰
۹	۱۳۷۵	۵	۲۷۵۰۰	۱۸۹۲۹	۱۸۵۶۳
۱۰	۱۳۷۶	۸	۳۳۵۰۰	۱۷۰۳۵	۱۴۷۳۷
۱۱	۱۳۷۷	۱۰	۴۶۴۰۰	۲۶۲۵۰	۲۱۷۷۷
۱۲	۱۳۷۸	۹	۴۰۹۰۰	۲۶۶۵۲	۲۶۴۸۹
۱۳	۱۳۷۹	۱۰	۳۵۱۲۲	۳۵۱۲۲	۲۹۱۹۵
۱۴	۱۳۸۰	۹	۳۴۶۸۸	۳۴۶۸۸	۳۳۸۰۵

منبع: مرکز آمار ایران

جدول ۱-۲۰ - میزان تولید و فروش فلورین در کشور طی سالهای ۱۳۷۶-۷۸ (تن)

جدول شماره ۱-۲۱ میزان تولید فلورین به تفکیک استان‌های دارای معادن فعال فلورین را نشان می‌دهد. در سال ۱۳۷۳ فقط استان‌های خراسان و مازندران دارای معادن فلورین بودند، در حالی که در سال ۱۳۷۷ پنج استان کشور شامل استان‌های خراسان، مازندران، اصفهان، کردستان و مرکزی دارای معادن فلورین بودند.

میزان تولید فلورین در استان خراسان رو به کاهش گذاشته بطوریکه از ۲۰ هزار تن در سال ۱۳۷۳ به حدود ۱۳۵۰۰ تن در سال ۱۳۷۷ رسیده است و این در حالی است که میزان تولید فلورین در استان مازندران فزاینده بوده است. آمار تولید در سال ۱۳۷۹ بجز در استان مرکزی در استان‌های خراسان و مازندران افزایش داشته است.

در سال ۱۳۸۰ استانهای خراسان و مازندران و مرکزی و یزد تنها تولیدکننده‌های فلورین در ایران بودند. در استان خراسان میزان تولید در سال ۸۰ نسبت به سالهای قبل دارای کاهش بسیار قابل توجهی بوده و حدود ۹۲٪ نسبت به سال ۷۹ کاهش داشته است. در استان مازندران تولید در سال ۸۰ نسبت به سال ۷۹ دارای ۲۹٪ افزایش بوده است و در استان مرکزی نیز تولید در سال ۸۰ نسبت به سال قبل ۴۳٪ افزایش داشته است.





سال	خراسان	مازندران	اصفهان	کردستان	مرکزی	یزد
۱۳۷۳	۲۰۰۰۰	۲۲۰۴	-	-	-	-
۱۳۷۴	۱۸۲۴۰	۱۸۹۸	۱۷۷	۲۵	-	-
۱۳۷۵	۱۶۸۷۰	۱۸۲۹	-	۲۳۰	-	-
۱۳۷۶	۱۳۶۸۷	۲۰۳۵	-	۱۳	۱۳۰۰	-
۱۳۷۷	۱۳۵۶۶	۵۶۶۴	۲۵	۲۰	۷۰۰۰	-
۱۳۷۸	۱۳۷۷۷	۵۸۷۵	۸۴۰۰	-	۷۰۰۰	-
۱۳۷۹	۱۹۶۸۰	۹۱۸۰	-	-	۵۸۱۲	-
۱۳۸۰	۱۵۰۰	۶۷۶۰	-	-	۸۳۲۶	۱۸۱۰۲

منبع: مرکز آمار ایران

جدول ۱-۲۱- میزان تولید فلوریندر معادن استان های کشور (تن)

#### ۱۴-۱- انواع کانسارهای فلورین

کانسارهای مهم فلوئوریت ( $CaF_2$ ) عبارتند از:

##### ۱) نوع رگه ای:

رگه های حاوی فلوریت در سنگهای آذرین اسیدی - حد واسطه، دگرگونی و رسوبی گزارش شده است. این رگه ها که معمولاً در طول سنگها یا نواحی برشی بوجود می آیند و ساده تر از هر نهشته دیگر فلورین، قابل شناسایی هستند. کانیهای شاخص همراه با این قبیل نهشته ها، کوارتز، کلسیت یا دیگر کربناتها، باریت، سولفیدهای آهن، سرب و روی است. در بعضی از نهشته های رگه ای مانند نهشته های ناحیه روز یکلارک به نظر می رسد فلوئورین جانشین یک رگه کلسیتی شده باشد. در طول برخی رگه های موجود در سنگهای کربناته در محل برخورد سنگ دیواره با لایه های مناسب فلوئورین جایگزین سنگ دیواره شده و نهشته های قابل استخراج وسیعی را بوجود آورده است. اگرچه ساختهای رگه ای به طور چشمگیری تداوم دارند اما فلوئورین موجود در این ساختها معمولاً به صورت عدسیها و یا بخشهای پرعیاری است که توسط بخشهای کانی سازی نشده یا کم عیار جدا شده اند.

عیار فلوئورین در بخشهای قابل استخراج رگه ها معمولاً بین ۲۵ تا ۸۰ درصد است. عیارهای بالاتر از ۹۰ درصد نیز در مناطق محدودی مشاهده شده است. عرض رگه ها متغیر ( کمتر از ۱ متر تا حداکثر ۱۰ متر) و طول آنها ۵۰ متر تا چند کیلومتر است. عیار اقتصادی رگه ها متغیر و در محدوده ۲۵ تا ۶۵ درصد است.



## ۲) نوع استراتی فرم :

ذخایر فلوریت نوع استراتی فرم در سنگ های کربناته تشکیل می شوند. در محدوده ذخایر فلوریت ایالت الینویز (امریکا) سنگهای آذرین گزارش نشده اند، در صورتی که در ذخایر فلوریت مکزیک که در سنگهای کربناته تشکیل شده اند توده های گرانیت پورفیری نفوذ نموده اند. کانیهای همراه فلوریت عبارتند از: کلسیت، دولومیت، کوارتز، گالن، باریت و سلسیت. عیار فلوریت حداقل ۱۵ درصد است.

## ۳) نوع جانشینی :

این کانسارها به دو دسته جانشینی لایه ای و جانشینی تقسیم می شوند  
الف - نهشته های جانشینی لایه ای شکل در سنگهای کربناته: این نهشته ها بصورت لایه ای در سنگهای کربناته بوجود می آیند. بعضی از لایه های فلورین در طول یا در مجاورت شکستگیهای ساختمانی مانند درزها یا سنگها جانشین می شود. این ارتباط با عارضه های ساختی در بعضی نهشته ها بسیار واضح اما در بعضی دیگر مبهم است. گاه رسوباتی از ماسه سنگها، شیل یا رس نیز بر روی نهشته ها وجود دارد. نهشته های لایه ای ویژگیهای بافتی سنگ مادر از جمله خصوصیت موازی بودن را بطور معمول حفظ می کنند. گاه همراه با کانه لایه لایه شده، شکل بلوری بزرگی از کانه دیده می شود که بنظر می رسد فضاهای خالی حاصل از انحلال سنگهای آهکی را که تحت تأثیر محلول های حاوی کانه یا محلول های مادر بوده است پر کرده باشد. کانیهای همراه با فلورین در نهشته های لایه ای، کلسیت، دولومیت، کواتز، گالن، اسفالریت، پیریت، مارکاسیت و سلسیت هستند. حداقل عیار قابل قبول در این نهشته ها ۱۵ درصد میباشد.

ب - نهشته های جانشینی در سنگهای کربناته: نهشته های جانشینی در نقط تماس با توده های نفوذی ریولیتی در مناطقی از مکزیک بخوبی گسترش یافته اند. بعضی از بزرگترین و پرعیارترین نهشته های فلورین دنیا از این نوع هستند. فلورین موجود در این نهشته ها در ابتدا در تماس با ناحیه دگرگونی نبوده است بلکه در تبعیت از ناحیه تماس بعنوان جایگزین سنگ آهک خروجی از محدوده تماس یا به صورت توده ای و یا به صورت موضعی در تماس با ناحیه دگرگونی قرار گرفته است.

## ۴) نوع استوک ورک :

ذخایر فلوریت نوع استوک ورک در ارتباط با توده های نفوذی نوع گرانیتی بوده و فلورین اغلب بصورت داربستی و پرشدگیها در نواحی برشی و برشی دیده می شود. بیشتر نهشته های غرب آمریکا از این نوع می باشند و گرچه وسعت آنها زیاد ولی عیار آنها معمولاً کم است. نمونه ای از این نهشته ها در نیومکزیکو و کلرادو قرار دارد.



در ناحیه‌ای در بخش ترانسوال آفریقای جنوبی نیز سه منطقه برشی عمودی وجود دارد که دارای رگه‌های فلورین - کربنات در یک امتداد خاوری - باختری می‌باشد. بزرگترین ناحیه این نهشته‌ها، سطحی حدود 12000 متر مربع و ۱۰۰۰ متر عمق دارد و عیار فلورین در آن حدود ۱۴ درصد می‌باشد.

#### ۵) فلوریت همراه با کمپلکس‌های آلکالن - کربناتیتها :

عنصر فلورین به لحاظ ژئوشیمیایی ارتباط نزدیکی به ماگمای آلکالن و کربناتیت دارد. محلولهای ماگمایی غنی از فلورین از سنگهای آلکالن، فوق آلکالن و کربناتیت منشأ می‌گیرند. کانسارهای فلوریت غالباً در ریفتهای داخل قاره‌ها واقع می‌شوند. کانی‌سازی فلوریت در این کمپلکس‌ها یافت می‌شوند اما آنهایی که ارزش اقتصادی دارند با فاصله از توده‌های نفوذی تشکیل شده‌اند. نمونه‌ای از این نهشته‌ها در آفریقای جنوبی قرار دارد. در این نهشته‌ها فلورین در سنگ آهکها و کوارتزیتها یافت شده است که تحت نفوذ سنگ آذرین آلکالن شامل سینیت قرار گرفته و دگرگونی شده است. فلورین در اینجا جایگزین سنگ آهن، مرمر و کوارتزیت برشی و لایه‌ای شده است. آپاتیت و کوارتز کانیهای فرعی هستند که به فراوانی همراه با این نهشته‌ها یافت می‌شود.

#### ۶) نوع برش نفوذی:

محلولهای ماگمایی در شرایط ویژه منجر به تشکیل برش نفوذی می‌شوند. چنانچه این محلول، غنی از فلورین باشد موجب تشکیل ذخیره می‌شود.

#### ۷) فلوریت برجای مانده:

فلوریت موجود در سنگهای گرانیتی، کربناته و یا رگه‌ها تحت تأثیر هوازدگی آزاد شده در محل برجای می‌ماند و دیگر کانیها به دلیل هوازدگی غالباً تغییر کرده و حمل می‌شوند. تمرکزهایی از فلورین در بقایای رسی و ماسه‌ای حاصل از هوازدگی سطحی رگه‌ای در برخی نقاط منابع عمده فلورین متالورژیکی به وجود آورده است. این نوع نهشته‌ها هم شامل نهشته‌هایی آواری است که بالای رگه‌ها را پوشش می‌دهد و هم بخشهای فوقانی رگه‌ها را که به شدت هوازده‌اند و تا عمق ۳۰ متری یا بیشتر گسترش دارند. در بر می‌گیرد. نمونه‌هایی از هوازدگی عمقی کانه را در انگلستان، تایلند، ناحیه آستوریاس در اسپانیای شمالی می‌توان مشاهده کرد.



## ۸) فلوریت همراه با پگماتیتها:

بعضی از پگماتیتها حاوی فلوریتند. در صورت تمرکز فلوریت ذخیره مناسب تشکیل می‌شود. فلورین یک کانی مهم اقتصادی است و اغلب همراه کانی‌های با اهمیتی از قبیل اسفالریت، گالن، باریت و ... دیده می‌شود.

از آنجا که فلورین در محیط‌های مختلف زمین‌شناسی دیده شده است، لذا می‌توان نتیجه گرفت که این کانی می‌تواند در شرایط غیرفیزیکی و شیمیایی مختلف رسوب کند. این کانی از یک طرف به عنوان یک کانیب فرعی در گرانیته‌ها و سنگ‌های آذرین وجود دارد و از طرف دیگر به صورت بلور در ژئودها و به شکل خوشه‌ای در غارهای آهکی دیده می‌شود.

از نقطه نظر تشکیل کانسار در مناطق زیر می‌توان فلورین را جستجو نمود.

• رگه‌های شکافی در انواع سنگها از قبیل آذرین، دگرگونی و رسوبی

• نهشته‌های جانشینی لایه‌ای شکل در سنگهای کربناته

• نهشته‌های جانشینی در سنگهای کربناته در همبری با توده‌های نفوذی آذرین اسیدی

• نهشته‌های داربستی و پرشدگی‌ها در نواحی خرد شده

• نهشته‌های موجود در حاشیه کمپلکس سنگهای آلکالن و کربناتیت

• تمرکزهای بر جاناشی از هوازدگی نهشته‌های اولیه

• محصول فرعی قابل بازیابی در نهشته‌های فلزی

فلورین همچنین در محیط‌های پگماتی، پرشدگی در فضاها، باز، پرشدگی در تنوره‌های برشی و رسوبات دریاچه‌ای دیده شده است. در جدول ۱-۲۲ مشخصات کانسارهای فلورین معروف دنیا را نشان می‌دهد.



نوع کانسار	محل	کانیهای همراه و فرج	عیار CaF <sub>2</sub>
رگهای در سنگهای آذرین متامورفیک و رسوبی	۱- اوسور در شمال شرق اسپانیا ۲- تودکولا در شمال ایتالیا ۳- ذخایر جنب ایلینویز آمریکا	سیلیس، کلسیت با کربناتهای دیگر، سولفورهای آهن، سرب و روی و باریت	۲۵-۸۰ درصد و در برخی از نواحی معدنی بیش از ۹۰٪
جانشینی و لایه ای شکل در سنگهای کربناته	۱- جنوب ایلینویز آمریکا ۲- شمال مکزیک ۳- ترانسوال آفریقای جنوبی	کلسیت، دولومیت، کوارتز، گالن، اسفالریت، پیریت، مارکاسیت، باریت، سلسین	در معادن ایلینویز بیش از ۱۵٪ و در بری نقاط بیش از ۸۵٪
جانشینی در همبری سنگهای آهکی یا سنگهای درونی اسید	۱- ریوورد در سنت لوئیز ۲- معادن استان اوگاجیل در مکزیک	————	خالص ترین فلورین های شناخته شده در دنیا
استوک و رگ در سنگهای خرد شده	۱- معادن کره های زونی در نیومکزیکو ۲- معادن کلرادو ۳- ترانسوال آفریقای جنوبی	————	عیار متوسط معادن ترانسوال ۱۴٪ است
همبری سنگهای کربناته با سنگهای قلیایی	۱- معادن اوکورو سو در جنوب غربی آفریقا ۲- آمیادونگار در هند	آپاتیت، گوارتز	————
کانسارهای باقیمانده	۱- در تایلند ۲- در استرالیا ۳- در ایالات ایلینویز و کنتاکی آمریکا	————	————
کانیهای گانگ	۱- باطله های کارخانه تقلب سرب و روی در نیومکزیکو ۲- باطله های قدیمی در نزدیکی برجا در جنوب اسپانیا	————	عیار اقتصادی ۱۰ تا ۲۰ درصد
دودکش های برشی	۱- در سلسله جبال توماس در ایالت یوتا آمریکا ۲- در نزدیکی بوته در ایالت نوادای آمریکا	————	————

جدول ۱-۲۲- تیپ های مختلف کانسار ی معروف فلورین درجهان



## ۱-۱۵- شرایط تشکیل و ژنز فلورین

همانطور که در بالا هم بحث شد فلوریت در محدوده وسیعی از شرایط زمین‌شناسی تشکیل و مشاهده می‌شود. همچنین به صورت رگه‌های کوارتز فلوتوریت دار در سنگ‌های آذرین، رسوبی و دگرگونه، جانشینی در اسکارن‌ها، در مرکز بخش حاشیه‌ای کربناتیت‌ها، در باطله‌های کانسنگ‌های فلزات پایه و سنگ معدن باریت، جانشینی در سنگ‌های آهکی، رگه‌های پگماتیستی و تنوره‌های برشی دیده می‌شود.

بدین ترتیب به صورت فرعی، کانی‌های اصلی خانواده گرانیت و سنگ‌های نزدیک این خانواده را همراهی می‌کند و به صورت کامل در گرگهک‌ها و آهک‌های داخل غارها یافت می‌شود. بطور کلی نهشته‌های فلوتورین را می‌توان از لحاظ منشأ به دو دسته نهشته‌های برونزاد و نهشته‌های درونزاد تقسیم نمود:

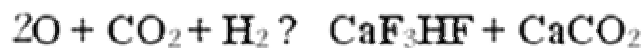
### الف) نهشته‌های برونزاد

این نهشته‌ها بطور عمده به طریق شیمیائی تشکیل می‌شوند و در رسوبات حاصل از خشک شدن حوضه‌های رسوبی و یا چشمه‌های آب معدنی کربناتی (چشمه‌های تراورتنی) شکل می‌گیرند. آب و هوای خشک نقش مهمی در تجمع فلوتورین در رسوبات دارد. مطالعه در مورد این کانی در مناطق خشک، شرایط تشکیل این کانی را مشابه با شرایط تشکیل کانی‌های هالیت، ژیپس و انیدریت ذکر کرده‌اند.

### ب) نهشته‌های درونزاد

این نهشته‌ها بصورت نهشته‌های مرکب در انواع ماگمای اولیه و ماگمای تأخیری تشکیل می‌شود. زیرگروه پنوماتولیتی - هیدروترمالدر سازندهای پگماتیستی، کربناتیتی، اسکارنی، آلبیتی و گرایزنی یافت می‌شود. نمونه شاخص نوع هیدروترمال با کانیهای فلوتورین، کانی برتراندیت همراه است. از آنجا که اکثر ذخایر فلوتورین منشأ هیدروترمال دارند در این جا به شرح مختصری درباره آن اشاره می‌شود.

اسید فلئوئیدریک (HF) موجود در محلولهای هیدروترموال بنا به معادله زیر بر سنگ آهک اثر می‌کند.



واکنش HF با حضور  $2\text{SiO}$  و  $\text{CaCO}_3$  بنا بر معادلات زیر انجام می‌شود:



نهشته‌های هیدروترمال خود به سه دسته نهشته‌های هیپوترمال، مزوترمال و اپی ترمال تقسیم بندی شده‌اند:

### ۱) نهشته‌های هیپوترمال :

این نهشته‌ها معمولاً در محل تماس ماگمای نفوذی مادر با سنگ سقف بوجود آمده است. تشکیل گرازن در گرانیت‌ها و تشکیل اسکارن در سنگ آهک از این جمله می‌باشد. از کانیهای همراه با این نهشته‌ها می‌توان میکاهای بی‌رنگ، تورمالین، کاستریت، توپاز و کریولیت را نام برد. از جمله نهشته‌های این نوع می‌توان نهشته سولونگو در خاور روسیه را نام برد که در آن یک رگه فلئوئورین با ضخامتی برابر با یک تا ۳۵ متر و طولی معادل ۷۰۰ متر در گرانیت گرازنی نفوذ کرده است .

### ۲) نهشته‌های مزوترمال :

این نوع نهشته‌های بسیار فراوانند و نسبت به نهشته‌های هیپوترمال از محل تماس ماگمای نفوذی، سنگ سقف در فاصله دورتری قرار دارند. کانیهای همراه آن، کوارتز (اغلب در گرانیتها)، باریت، کلسیت (اغلب در سنگ آهک) و معمولاً برخی از سولفیدهای مس، سرب، روی و آهن، کانیهای حاوی اورانیوم یا کانیهای حاوی خاکهای نادر (مانند پاریزیت  $\text{CeCa}(\text{CO}_3)\text{F}$  در نفلین سینیت) هستند. این نهشته‌ها از نوع رگه‌ای یا متاسوماتیک هستند. ضخامت رگه‌ها در سنگهای آذرین در مقایسه با سربهای رسوبی که در آن رگه‌ها به صورت موضعی رسوب کرده‌اند ثبات بیشتری دارد. وسعت این رگه‌ها تا چندین هزارمتر مربع می‌رسد. متاسوماتیک‌ها در سنگهای کربناته بصورت زین اسی، تنوره‌ای مانند هستند. کانه ممکن است در این نوع همراه با سنگ دیواره سربستی، سیلیسی یا پیریتی باشد. از آنجا که فلئوئورین در مقایسه با سنگ آهک وزن مخصوص بالاتری دارد. حجم کانسار طی فرآیند متاسوماتیسم کاهش می‌یابد و در نتیجه لایه‌های رویی نهشته نشست می‌کند. بعنوان نمونه از نهشته‌های فلئوئورین مزوترمال، نهشته‌های ایلینویز و کنتاکی در محل برخورد رودهای تنسی و اوهایو را می‌توان نام برد .

### ۳) نهشته‌های اپی ترمال:

این نهشته‌ها اغلب با اپال، کالسدون، کائولینیت، پیریت یا مارکاسیت یا سولفیدهای جیوه و آنتیموان همراه است . چنین نهشته‌های از نظر ساختمان بصورت‌های برشی، نواری یا موازی هم



محور، خوشه‌ای یا شعاعی با بلورهای طویل دیده می‌شوند. در وسط این رگه‌ها اغلب حفره‌ای وجود دارد که جدارهای آن با بلورهای فلئورین، مارکاسیت و دیگر کانیها پوشیده شده است. چنین نهشته‌هایی از رگه‌های فلئورین را می‌توان در نهشته کالانگویی در روسیه مشاهده کرد. این نهشته‌ها در طول گسلی در ماسه سنگها و شیل‌های دوره ژوراسیک بوجود آمده است. در اینجا حرکت در طول سطوح ناهموار گسل، فضاهایی خالی را بوجود آورده است و عدسیهایی از فلئورین تا ضخامت ۷ متر را در خود جای داده است. ضخامت رگه فلئورین در هر عدسی به ۱/۵ متر می‌رسد.

### ۱-۱۶- ذخایر و پتانسیلهای عمده فلورین در ایران

میزان ذخیره قطعی فلورین در ایران در طی این دوره (۱۳۷۳-۱۳۸۰) از ۴۴۳۰۰۰ تن در سال ۱۳۷۳ به ۸۴۴۴۹۲ تن در سال ۱۳۸۰ افزایش یافته است (جدول ۱-۲۳).  
بر اساس اطلاعات مرکز آمار ایران میزان کشف در سال ۱۳۷۸ بیش از ۲ برابر سال ۱۳۷۳ می‌باشد و این در حالی است که میزان تولید پس از روند کاهشی طی سالهای ۱۳۷۴ لغایت ۱۳۷۶ در سال ۱۳۷۸ معادل ۲۰ درصد نسبت به سال ۱۳۷۳ افزایش تولید داشته است. این مقدار ذخیره در سال ۱۳۷۹ به حدود ۵۵۰ هزار تن رسیده است و در سال ۱۳۸۰ نسبت به سال قبل ۵۳٪ افزایش داشته است و به حدود ۸۴۴ هزار تن رسیده است.

سال	۱۳۷۳	۱۳۷۴	۱۳۷۵	۱۳۷۶	۱۳۷۷	۱۳۷۸	۱۳۷۹	۱۳۸۰
کشور	۶۴۳۰۰۰	۸۸۰۰۰۰	۴۱۹۰۰۰	۶۵۰۸۸۶	۶۳۷۹۰۶	۹۳۰۰۲۰	۵۵۰۶۲۸	۸۴۴۴۹۲

منبع: مرکز آمار ایران

جدول ۱-۲۳- میزان تولید فلئورسپار در ایران در سال های ۱۳۷۳-۱۳۸۰ (بر حسب تن)

فلورین در ایران به صورت کانی همراه ذخایر فلزی نظیر سرب و روی در توده‌های آذرین غنی از سیلیسیم و آمونیم، در معادن سرب مازندران بصورت رگچه‌های کوچک، در معدن باریت درین کاشان و همچنین در نزدیکی معادن زغالسنگ زیر آب بصورت رگچه‌های کوچک دیده می‌شود. در جدول ۱-۲۴ مشخصات کانسارهای فلورین همراه با میزان ذخیره آنها درج شده است. همانطور که مشاهده می‌شود براساس این اطلاعات (وزارت صنایع و معادن) جمعاً بیش از ۳/۱ میلیون تن ذخیره احتمالی و بالغ ۱/۵ میلیون تن ذخیره قطعی در کشور وجود دارد که با ارقام مندرج در مرکز آمار ایران متفاوت می‌باشد ولی بهر حال بنظر می‌رسد که میزان ذخیره قطعی فلورین کشف شده در کشور نباید کمتر از ۱ میلیون تن باشد. کانی زائی در کشور در زون ایران مرکزی و زون البرز گزارش شده است





و از نظر موقعیت چینه سازی در آهک‌هایی تریاس متمرکز شده‌اند. قابل ذکر است، علیرغم وجود منابع متعدد فلورین در کشور، هنوز بررسی‌های علمی دقیق و جامعی بر روی آنها صورت نپذیرفته است.

ردیف	نام معدن	محل و موقعیت	میزان ذخیره (تن)	عیار فلورین	مشخصات کانسار و گانه	روش استخراج	بهره‌بردار
۱	معدن فلورین پاجی - میانا	۴۰ کیلومتری شرق ایستگاه راه آهن پل سفید	قطعی: ۳۳۸۰۰۰	۷۳٪ فلورین ۷٪ سرب	استرک و رگه شامل فلورین سرب، کمی پاریتین با گانگ کلسیت	زیرزمینی و روباز	شرکت منطقه‌ای مازندران
۲	معدن فلورین کسر مهدی طیس	۱۶۵ کیلومتری جنوب غربی طیس	قطعی: ۱۲۴۰۰۰ احتمالی: ۹۳۰۰۰۰	بیش از ۷۸٪	رگه ای (پر شدگی شکستگیها) کانسنگ فلورین نسبتاً خالص - در لستهای عمیق تر گالن - مس پاریتین و کوارتز	روپاز - دو طرح توسعه زیر زمینی	شرکت خدمات توسعه مهندسی ایران
۳	معدن فلورین جویمند	۲۱ کیلومتری شمال غرب گناباد	قطعی: ۲۶۰۰۰ احتمالی: ۱۵۰۰۰۰	حدود ۷۸٪	رگه ای	روپاز	شرکت منطقه‌ای خراسان
۴	معدن فلورین پیماوند	۷۰ کیلومتری شمال شرق اصفهان	۸۲۵۰۰۰ ۱۶۰۰۰۰۰	متغیر ۱۵ تا ۷۸٪	رگه‌های - فلورین و پاریتین در کانگ کوارتز	روپاز	شرکت ملی فولاد ایران
۵	معدن فلورین دربند و اور کرمان ۲۰	۶۶ کیلومتری شمال شرق راور	-	-	فلورین همراه با سرب، کلسیت و پاریت	روپاز	شرکت ملی فولاد ایران
۶	معدن پاریتین و فلورین و سرب آتشکوه	۲۰ کیلومتری جنوب شرق دلپجان	-	۷۱-۷۴٪	-	-	-

جدول ۱-۲۴- کانسارهای مهم فلورین با میزان ذخیره



ردیف	نام معدن	محل و موقعیت	میزان ذخیره (تن)	عیار فلورین	مشخصات کانسار و گانه	روش استخراج	بهره‌بردار
۷	کانسار فلورین نهر آباد	۵۷/۵ کیلومتری جنوب شرقی سفر	قطعی: ۱۵۹۰۰ احتمالی: ۲۰۰۰۰	بیش از ۷۹۵	فلورین نسبتاً خالص در آمک و دولومیت مرمری شده		شرکت فلور و بریل
۸	معدن فلورین - باریت گمشده اردستان	۳۳ کیلومتری جنوب شرقی نظنز	قطعی: ۲۴۰۰۰ احتمالی: ۶۰۰۰۰	۷۲۰ تا ۴	استورک و رگه رگه‌های باریتین همراه با فلورین در کانگک سیلیس	روپاز	شرکت باریت ایران
۹	باریت و فلورین اردکان	۳۵ کیلومتری شمال شرقی اردکان یزد	احتمالی: ۲۰۰۰۰		رگچه‌های باریتین و فلورین در کانگک سیلیس	روپاز و زیرزمینی	شرکت باریت ایران
۱۰	معدن سرب و فلورین پالندش رودبار	جنوب غربی زیر آب ۱۴ کیلومتری ایستگاه بارگیری زغالسنگ لتجیر تنگ	-		رگه‌ای - گالن در کانگک فلورین	روپاز و زیرزمینی	شرکت منطقه‌ای مازندران

جدول ۱-۲۴- ادامه

در جدول ۱-۲۵ (جدول ذیل) فهرست معادن فعال فلورین و معادنی که فلورین از آنها به صورت محصول جانبی استحصال می‌شود، به‌همراه میزان ذخیره و استخراج سالیانه آورده شده است.

نام و موقعیت معدن	استان	میزان ذخیره (تن)		میزان استخراج سالیانه (تن) (ظرفیت اسمی)	میزان استخراج واقعی در سال ۷۶ (تن)
		قطعی	احتمالی		
فلورین پاچی میانا ۴۰ کیلومتری شرق پل سفید	مازندران	۳۳۸۰۰۰	-	۱۵۰۰ تن	-
فلورین شش رودبار ۲۸ کیلومتری جنوب زیر آب	مازندران	۴۰۶۸۶	۸۰۰۰۰	۲۰۰۰	۷۹۷
فلورین اراه کیاسر ۹۳ کیلومتری جنوب ساری	مازندران	۱۵۰۰۰	-	۲۰۰۰	۳۰۰
فلورین مینا در اسله ۴۲ کیلومتری جنوب غربی زیر آب	مازندران	۱۵۰۰۰	۳۰۰۰۰	۲۰۰۰	۳۵۰
سرب و فلورین راور	کرمان	۱۰۰۰۰	-	۱۵۰۰	۷۵۰





## ۱-۱۷- روش‌های عمده استخراج فلورین

کانسارهای سطحی با روش‌های استاندارد روباز و توسط اسکرابر و دیگر ماشین‌آلات برداشت می‌شوند. کانسارهای عمیق‌تر بسته به نوع آنها، روش اتاق - پایه برای کانسارهای لایه‌ای و روش زهکشی یا استخراج روباز برای کانسارهای رگه‌ای عمیق‌تر بکار می‌رود. در تعیین روش استخراج مناسب از ذخایر فلورین عواملی نظیر شکل، اندازه، عمق و نوع ذخیره و رفتار تمرکز ماده معدنی در عمق نقش بسیار مهمی را بازی می‌کنند. اطلاعات ژئوتکنیکی نظیر وضعیت سنگ معدنی و سنگهایی درونگیر، گسل‌ها، درزها، آبهای سطحی و عمقی، فشار طبقات نیز باید مورد توجه قرار گیرد.

اطلاعات جغرافیایی به منظور تعیین اثر عواملی نظیر آب و هوا، ریخت‌شناسی، عوامل بازدارنده طبیعی، نیروی انسانی، وجود تأسیسات و امکانات زیربنایی بر روی روش استخراج فلورین نظیر سایر مواد معدنی باید ارزیابی شوند. در نهایت اطلاعات اقتصادی - مالی بر انتخاب روش استخراج تأثیر بسزایی دارند که باید مورد مطالعه قرار گیرند.

در ایالات متحده آمریکا عمدتاً معادن فلورین به طریق زیرزمینی استخراج می‌گردند، گرچه تعداد کمی نیز بصورت روباز بهره‌برداری می‌شوند. در حالیکه اکثر معادن فلورین آفریقای جنوبی به طریق روباز استخراج می‌گردند.

نظر به اینکه اکثر ذخایر فلورین به صورت لایه‌ای یا رگه‌ای و بعضاً به شکل عدسی هستند بسته به شیب تمرکز، از روش روباز و یا زیرزمینی استفاده می‌گردد.

مقاومت سنگهایی درونگیر نیز در انتخاب یکی از دو روش فوق از عوامل مهم به شمار می‌رود. معمولاً در روش زیرزمینی ذخایر لایه‌ای به طریق Room and Pillar و ذخایر رگه‌ای بصورت Shrinkage Stoping استخراج می‌شود.

فلورین در روش استخراج روباز به دو صورت استخراج می‌گردد. برای ذخایر سطحی و هوازده و ذخایری که در عمق کم قرار گرفته‌اند توسط بلدوزر، لودر و برای ذخایری که در عمق بیشتری قرار گرفته‌اند بصورت پلکانی توسط همین ماشین‌آلات و تراک‌های معدنی، استخراج می‌شوند.

بدیهی است در استخراج روباز پلکانی پس از برداشت باطله سطحی، از طریق حفر چال، خرج گذاری و در نهایت آتشیاری پله‌ای استخراج آماده سازی و سپس توسط ماشین‌آلات معدنی استخراج انجام می‌پذیرد.

## ۱-۱۸- اهداف و روشهای مطالعاتی

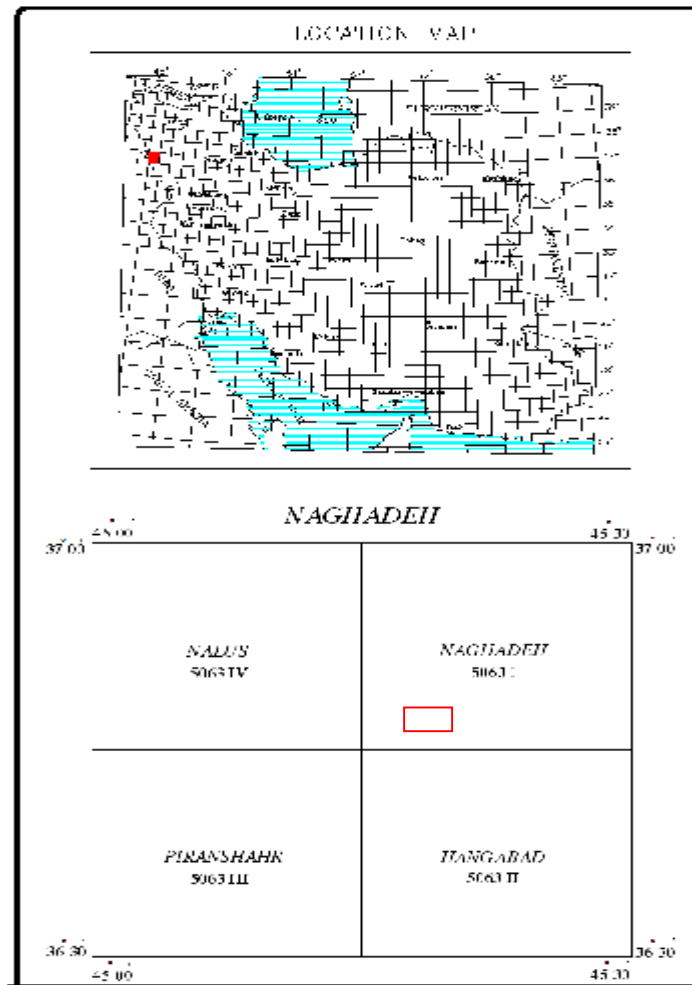
این گزارش بر پایه‌ی مطالعات صحرایی در محدوده اکتشافی پسوه تدوین شده؛ که توسط سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور و در قالب پیجویی فلورین پسوه به منظور پتانسیل یابی این ماده معدنی و عناصر پاراژنری احتمالی در محور پسوه - پیرانشهر انجام گردیده است. اهداف کلی مورد نظر در انجام این گزارش بشرح زیر می‌باشد:

- تهیه‌ی نقشه کروکی نمونه برداری، بر اساس نقشه توپوگرافی محدوده به مساحت ۳۶ کیلومتر مربع. بمنظور پوشش کامل منطقه جهت مطالعه دقیق و پی بردن به وجود کانی سازی فلورین و عناصر پاراژنری احتمالی در این بخش از زون سنندج سیرجان بواسطه اهمیت آن به عنوان یک زون متالورژنیک.
  - انجام آزمایشات، ۹۰ نمونه برای فلورین، ۷۰ نمونه برای عناصر پاراژنری، ۶ نمونه برای مقطع پتروگرافی، ۶ نمونه XRD، و ۲ نمونه فسیل شناسی.
- انجام این تحقیق بر اساس شرح خدمات و اهداف ترسیم شده، طی چند مرحله بشرح ذیل صورت گرفته است:

### الف - جمع‌آوری و مطالعه‌ی منابع و اطلاعات

این منابع و اطلاعات در قالب گزارشها، نقشه‌ها و تصاویر ماهواره ای موجود، جمع‌آوری و مطالعه شده است. با توجه به بکر بودن منطقه، گزارش خاصی که به این منطقه پرداخته باشد در دسترس نبود. این توضیح از مهمترین منابع اطلاعاتی این منطقه، می‌توان به موارد ذیل اشاره کرد.

- ۱- نقشه توپوگرافی ۱:۵۰۰۰۰ منطقه (ورقه ۱:۵۰۰۰۰ نقده). موقعیت برگه مذکور در شکل ۱-۵ نمایش داده شده است. همانطور که در شکل نیز مشهود می‌باشد، کانی سازی فلورین پسوه در جنوب باختر برگه نقده واقع میشود. (شکل ۱-۵)
- ۲- تهیه تصویر ماهواره ای لندست از منطقه پسوه.
- ۳- نقشه زمین شناسی چهارگوش مهاباد. (افتخارنژاد، ۱۹۷۶)
- ۴- نقشه زمین شناسی نقده (۱:۱۰۰۰۰۰) (خدابنده، ۱۳۸۳)
- ۵- گزارش اکتشافات ژئوشیمیایی و کانی سنگین در محدوده برگه ۱:۱۰۰۰۰۰ نقده (مقصودی - ۱۳۸۳) بهره برده شده است.



شکل ۱-۵- موقعیت ورقه ۱:۱۰۰۰۰۰ نقده. برگه های ۵۰۰۰۰:۱ مربوطه.  
موقعیت پسوه بر روی برگه ۵۰۰۰۰:۱ نقده نمایش داده شده است.

### ب - عملیات صحرائی

بمنظور دستیابی به اهدافی که اشاره شد، از اواسط سال ۱۳۸۵، مأموریت‌های صحرائی در قالب ۲ فیلد کاری مستمر بترتیب ذیل به اجرا در آمد:

■ نمونه‌برداری شناسایی به روش نمونه برداری تکه ای بصورت پیمایش های عمود بر روند کانیسازی در شبکه بندی های منظم طراحی شده، جهت مشخص نمودن بخش های پرعیار و برنامه ریزی های بعدی.

■ تهیه نقشه زمین شناسی و معدنی در مقیاس ۱:۵۰۰۰ از محدوده زینون جیان که در قالب نقشه ۱:۵۰۰۰ خراپه گنجانده شده است.

■ نمونه‌برداری شناسایی به روش نمونه برداری تکه ای با استفاده از قلم و چکش در طول دایک سیلیسی - پیریتی و عمود بر روند آن جهت پوشش کامل منطقه و شناسایی مناطق امید



بخش احتمالی طلا دار با توجه به خصوصیات مثبت آن.

## ج - مطالعات آزمایشگاهی

در این مرحله از تحقیق نمونه‌های برداشت شده بمنظور مطالعات مختلف آزمایشگاهی بصورت ذیل دسته بندی شد:

۱ - تعداد ۱۰ نمونه بمنظور تهیهی مقاطع نازک و مطالعات سنگ‌نگاری و فسیل شناسی در مقیاس نقشه های ۱:۵۰۰۰ .

۲ - تعداد ۶ نمونه بمنظور مطالعه کانی پرتونگاری بخشهای دگرسان با روش پراش اشعه‌ی ایکس (XRD).

۴ - تعداد ۹۰ نمونه شناسایی از رگه رگچه های حاوی فلورین و سنگ میزبان آهکی - دولومیتی، در مقاطع مختلف عمود بر روند کانه زایی، بمنظور آنالیز عنصری فلور، طلا، نقره، مس، مولیبدن، سرب و روی و .... جهت بررسی و اطلاع از نحوه ی توزیع و میزان فراوانی عناصر مذکور در بخشهای مختلف محدوده مورد بررسی ..

## د - دسته‌بندی، پردازش داده‌ها و تدوین گزارش

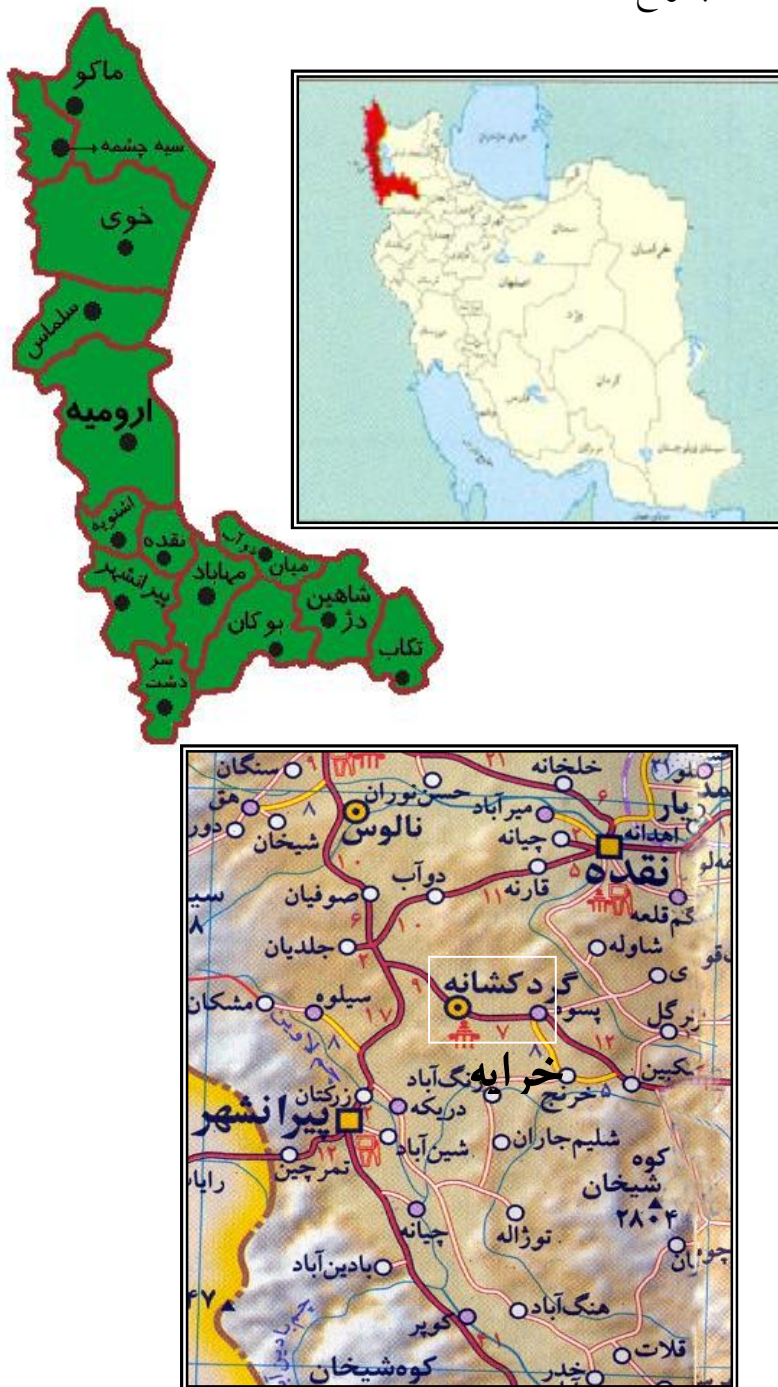
کلیه‌ی داده‌های بدست آمده از برداشتهای صحرائی و مطالعات آزمایشگاهی، همراه با عکسها، دسته‌بندی و سپس با استفاده از نرم‌افزارهای مختلف کامپیوتری از جمله: Word، Photoshop, AutoCAD, Excel و ArcGis ابتدا پردازش، و در نهایت بصورت گزارش موجود تدوین شد.

## ۱۹-۱ - موقعیت جغرافیایی منطقه

محدوده‌ی اکتشافی پسوه از لحاظ تقسیمات کشوری در استان آذربایجان غربی، شهرستان پیرانشهر واقع شده و می‌توان گفت در شمال‌خاوری شهرستان مذکور قرار گرفته است (شکل ۱-۶). نزدیک‌ترین شهرستان به محدوده‌ی مورد مطالعه، پیرانشهر و نزدیکترین بخش به آن پسوه است که در مجاورت خاوری آن واقع شده است. فاصله بخش پسوه تا شهرستان پیرانشهر ۳۵ کیلومتر است.

این شهرستان به سبب مرزی بودن و نزدیکی به ارومیه و قرار گرفتن در مرز شهرستانهای مهاباد، نقده، اشنویه و سردشت از موقعیت تاریخی، اقتصادی، اجتماعی، سیاسی و استراتژیک بسیار ممتازی برخوردار است.

این شهرستان از شمال به نقده و اشنویه؛ از جنوب به سردشت؛ از خاور به مهاباد و از باختر به مرز ایران و عراق محدود می‌شود. مرکز این شهرستان در درازای خاوری ۴۵ درجه و ۸ دقیقه و پهنای شمالی ۳۶ درجه و ۴۲ دقیقه و در ارتفاع ۱۴۶۰ متری از سطح دریا واقع شده است. کوه‌های بلندی چون سیاه کوه در شمال و شیخان در جنوب این منطقه سر برافراشته و از همین کوه‌ها چشمه‌های رود زاب روان است. نشانه معدنی فلورین پسوه با مختصات ۳۶،۴۹ عرض شمالی و ۴۵،۱۹ طول خاوری در شمال بخش پسوه واقع گردیده است، که در منطقه‌ای کوهستانی و در بخشی شمالی از واحد زمین‌ساختی سنندج - سیرجان (اشتوکلین، ۱۹۶۸)، واقع شده است.



شکل ۱-۶- جایگاه استان آذربایجان غربی و موقعیت شهرستان پیرانشهر، راه‌های ارتباطی و موقعیت محدوده فلورین پسوه.

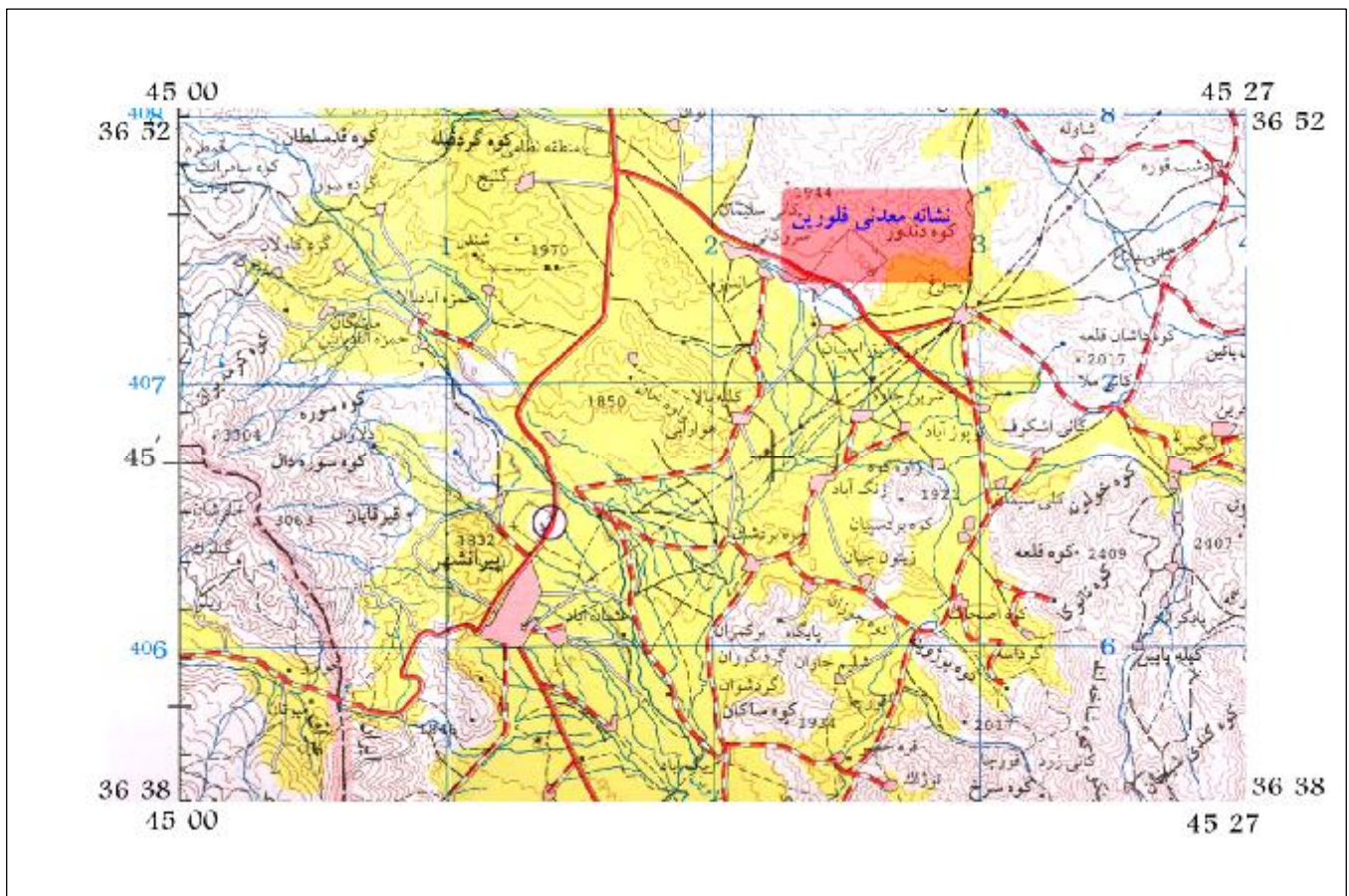


## ۱-۲۰- راه دسترسی به منطقه

راه دسترسی به این نشانه معدنی از دو طریق عمده امکان پذیر است:  
از طریق جاده پیرانشهر - نقده با طی مسافت حدود ۱۶ کیلومتر، از آنجا از طریق سه راهی پسوه به سمت خاور با طی مسافت حدود ۱۲ کیلومتر و در نهایت پس از طی حدود ۳ کیلومتر به سمت شمال به نشانه معدنی فلورین می‌رسیم.

از طریق عبور از روستاهای کارخانه قند، زنگ آباد، سرین چاوه و در نهایت بخش پسوه با طی مسافت حدود ۲۰ کیلومتر

راه‌های دسترسی به نشانه معدنی فوق در شکل ۱-۷ نمایش داده شده است.



شکل ۱-۷- بخشی از نقشه توپوگرافی ۱:۲۵۰۰۰۰ مهاباد که راه‌های دسترسی به نشانه معدنی فلورین در آن نمایش داده شده

ارومیه - اشنویه - پیرانشهر می‌باشد. افزون بر آن جاده‌های آسفالتی، شوسه و خاکی‌های فرعی فراوان دیگری نیز وجود دارد که از جاده‌های فوق منشعب شده و آبادیهای منطقه را به همدیگر وصل می‌کند.



## ۱- ۲۱- شرایط آب و هوایی

آب و هوای منطقه نسبتاً سرد بوده، حداکثر درجه حرارت در تابستانها ۳۲ درجه بالای صفر و حداقل آن در زمستانها ۲۰ درجه زیر صفر می‌باشد. اوایل آذرماه تا اواخر فروردین ماه (حدود ۵ ماه در سال) منطقه معمولاً از برف پوشیده می‌شود که در بعضی مواقع ارتفاع برف به ۱ متر هم می‌رسد و امکان دسترسی به آنجا عموماً در ماه‌های دی و بهمن وجود ندارد. بنابراین تنها در ۷ الی ۸ ماه از سال می‌توان عملیات معدنی در این منطقه انجام داد.

## ۱- ۲۲- شرایط اجتماعی منطقه

در تقسیمات کشوری، این شهرستان، بنابر آنچه در نتایج آمارگیری سرشماری سال ۱۳۸۵ کل کشور آمده است، بر حسب بخش، شهر، دهستان و روستا به شرح زیر است

محدوده اکتشافی پسوه بر اساس آخرین تقسیمات کشوری در سال ۱۳۸۰، در شهرستان پیرانشهر واقع است. جمعیت این شهرستان بر اساس سرشماری ۱۳۸۵ برابر با ۱۰۷,۶۶۷ نفر می‌باشد و در حال حاضر در بخش حدود ۳۰۰ خانوار زندگی میکنند این منطقه از نظر امکانات رفاهی و موقعیت صنعتی جزء مناطق محروم می‌باشد. کشاورزی و دامداری از مهمترین فعالیت مردم آن می‌باشد. روستای مجاور محدوده یعنی اشنو زنگک در حدود ۱۰۰ خانوار و دیگر روستای داخل محدوده یعنی زینون جیان ۱۵ خانوار جمعیت داشته، و مردم آن نیز عموماً به کار کشاورزی و دامداری مشغول می‌باشند. به علت مرزی بودن منطقه اکثر نیروهای جوان جهت کار به نقاط شهری مهاجرت می‌کنند. اکثر مردم منطقه به زبان کردی صحبت می‌کنند و برخی از آنها به زبان ترکی نیز آشنا می‌باشند. مردم این منطقه اهل سنت می‌باشند.