



بررسی منشأ و تحولات سیال کانسار ساز با استفاده از ایزوتوپ پایدار گوگرد و مطالعه ژئوشیمیایی عناصر نادر خاکی در کانسار اسکارن مس-آهن-طلای مزرعه، شمال اهر

مهدی غارسی*، محمد یزدی و ایرج رساء

گروه زمین‌شناسی معدنی و آب، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

دریافت مقاله: ۱۳۹۷/۰۳/۱۲، پذیرش: ۱۳۹۷/۱۰/۲۹

چکیده

کانسار مس-آهن-طلای مزرعه از کانسارهای مهم اسکارن واقع در کمربند فلززایی اهر-ارسباران است که بر اثر تزریق توده گرانیتوئیدی الیگو-میوسن شیورداغ به داخل مجموعه آواری، کربناته قدیمی تر و به شکل اسکارن گارنت-اپیدوت دار ایجاد شده است. قسمت عمده کانه‌زایی شامل مگنتیت، کالکوپیریت و بورنیت و سولفوسالت‌های بیسموت و نقره، در مرحله اسکارن پس‌رونده تشکیل شده است. الگوی پراکندگی عناصر فرعی در زون کانه‌زایی، نشان‌دهنده تهی‌شدگی از HFSE و غنی‌شدگی از LILE است و همچنین نمودار پراکندگی عناصر نادر خاکی که با شیبی ملایم از مقادیر LREE به سمت HREE¹ کاهش می‌یابد، نشان‌دهنده تأثیر سیالات با منشأ آب‌های جوی بر فرایند کانه‌زایی است. مقادیر ΣREE و La/Y با دورشدن از توده نفوذی کاهش یافته است و مقادیر Eu/Eu^* به عدد یک نزدیک می‌شوند که این امر نشان‌دهنده وجود شرایط اسیدی-احیایی در مناطق نزدیک‌تر به توده نفوذی و بازی-اکسیدان در مناطق دورتر از توده نفوذی در زون آگرو اسکارن است. بر این اساس هم سیالات با منشأ ماگمایی و هم آب‌های جوی در تکوین نهایی سیال کانه‌زا در اسکارن مزرعه تأثیر داشته‌اند. آب‌های با منشأ ماگمایی در مناطق نزدیک‌تر به توده نفوذی تأثیرگذار بوده‌اند؛ اما در مناطق دورتر از توده نفوذی زون آگرو اسکارن تأثیر آب‌های جوی بر سیال کانه‌زا طی مرحله دگرسانی پس‌رونده بارزتر بوده است. مقادیر اندازه‌گیری شده ایزوتوپ گوگرد در نمونه‌های پیریت و کالکوپیریت بیانگر منشأ ماگمایی گوگرد در کانی‌های سولفیدی است. دماسنجی ایزوتوپی دمای کانه‌زایی در مرحله دگرسانی پس‌رونده را ۳۶۹ درجه نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: سیال کانه‌زا، عناصر نادر خاکی، ایزوتوپ گوگرد، اسکارن مزرعه، منطقه فلززایی اهر-ارسباران

مقدمه

کانسارهای اسکارن، پورفیری و گرمابی مس و مس-طلای مهمی به سن ترشیاری در ایران، ترکیه و ارمنستان است (Karimzadeh Somarin and Moayyed, 2002; Karimzadeh Somarin, 2004). در ایران کانسارهای مهمی

کمربند فلززایی قفقاز کوچک-البرز غربی از کوه‌های قفقاز تا باختر رشته‌کوه البرز در ایران در ناحیه آذربایجان امتداد دارد (Bazin and Hubner, 1969). این کمربند در بردارنده

1. Light Rare Earth Elements
2. Heavy Rare Earth Elements

رخ داده در سیال کانه‌ساز در کانسار مزرعه پی‌برده شود.

روش بررسی و آماده سازی نمونه ها

برای بررسی و شناسایی سیالات مؤثر در روند کانه‌زایی اسکارن تعداد ۲۲ نمونه (۲۰ نمونه از زون کانه‌زایی و ۲ نمونه از توده نفوذی) برای تجزیه عناصر فرعی و نیز نادر خاکی به روش ICP-MS ۴۴ عنصری به شرکت کانساران بینالود ارسال شد و پس از انجام تجزیه نتایج به دست آمده با استفاده از نرم‌افزارهای مختلف، مورد بررسی و تحلیل قرار گرفتند. برای انجام بررسی‌های ایزوتوپی، ابتدا از نقاط مختلف اسکارن کانه‌دار نمونه‌برداری انجام شد و پس از بررسی میکروسکوپی و شناسایی توالی کانه‌زایی، ۱۰ نمونه از سولفیدهای فاز اصلی کانه‌زایی سولفیدی (پیریت و کالکوپیریت) برای انجام بررسی ایزوتوپ پایدار گوگرد انتخاب شد. پس از خرد کردن، کانی‌های سولفیدی از کانی‌های باطله جدا و در هاون آگاتی پودر شدند. درجه خلوص بیشتر کانی‌های سولفیدی بالاتر از ۹۵ درصد و وزن نمونه‌های فرستاده شده برای اندازه‌گیری مقادیر ایزوتوپی از ۱۰۰ تا ۱۵۰ میلی‌گرم متغیر بوده است. اندازه‌گیری مقادیر ایزوتوپی توسط طیف‌سنج جرمی دانشگاه اتاوا کانادا انجام شد.

زمین‌شناسی منطقه‌ای

بررسی‌های اخیر، این منطقه را بخشی از پهنه ماگمایی سنوزوئیک اهر-ارسباران می‌داند. ویژگی‌های زمین‌ساختی، کانه‌زایی و نوع دگرسانی‌های گرمایی این پهنه شباهت‌های بسیاری با بخش جنوبی قفقاز کوچک دارد و بر این اساس، این پهنه خود بخشی از کمربند تکتونوماگماتیک البرز غربی-قفقاز کوچک است (Alavi, 2007; Galoyan et al., 2009; Jamali et al., 2010; Asiay Soufiani et al., 2018). برخی از پژوهشگران نیز این پهنه ماگمایی را در رابطه با مناطق فرورانش و ادامه شمال‌غربی کمربند ارومیه-دختر می‌دانند (Ghasemi and Talboot, 2006; Hezarkhani, 2006; Ebrahimi and Alirezaei, 2009; Aghazadeh et al.,

همچون سونگون، انجرد و مسجد داغی در این کمربند فلززایی ایجاد شده‌اند (Ghorbani, 2011; Mollai et al., 2013; Ramezani et al., 2018). برخی از پژوهشگران، این منطقه واقع در شمال‌غرب کمربند مس ایران را کمربند مس ارسباران می‌نامند (Hassanpour et al., 2010). کانسار مزرعه در ۲۰ کیلومتری شمال شهرستان اهر، در نقشه زمین‌شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ کلیبر و بین طول‌های جغرافیایی $47^{\circ}08'$ و $47^{\circ}00'$ و عرض‌های جغرافیایی $38^{\circ}40'$ و $38^{\circ}36'$ واقع است و بخشی از این منطقه فلززایی است. طی چند سال اخیر و با انجام حفاری‌های اکتشافی گسترده در این کانسار و دسترسی به نمونه‌های عمیق‌تر کانسار، امکان انجام بررسی‌های گسترده‌تر کانی‌شناسی و ژئوشیمیایی این کانسار فراهم شده است. شناخت هرچه بهتر روند کانه‌زایی در مزرعه می‌تواند برای مقایسه با دیگر کانسارهای مشابه و طراحی بهتر الگوی اکتشافی برای اکتشاف کانسارهای کشف‌نشده مشابه در کمربند فلززایی قفقاز کوچک-البرز غربی مفید واقع شود. امروزه با پیشرفت روش‌های آزمایشگاهی و به کارگیری روش‌های نوین از جمله تجزیه‌های ایزوتوپی، بررسی سیالات درگیر و همچنین بررسی عناصر نادر خاکی که جایگاه ویژه‌ای در بررسی‌های زمین‌شناسی کانسارها دارند، با اطمینان بیشتری می‌توان در مورد منشأ و نحوه تشکیل کانسارها به بحث و بررسی پرداخت (Bowman, 1998). برخلاف دیدگاه‌های قدیمی که تصور می‌شد سیالات کانه‌ساز در همه کانسارها از ماگما منشأ گرفته‌اند، بررسی ایزوتوپ‌های پایدار به‌طور متقاعدکننده‌ای نشان داده است که در شکل‌گیری بسیاری از کانسارها آب‌های با منشأهای دیگر نیز می‌توانند نقش داشته باشند (Meinert, 1995). بررسی‌های پیشتر ثابت کرده است که در پیدایش و تکوین بسیاری از کانسارهای اسکارنی هم آب‌های ماگمایی و هم آب‌های جوی حائز اهمیت بوده است (Taylor and Oneil, 1977). در این پژوهش سعی شده است تا با استفاده از داده‌های حاصل از بررسی‌های ایزوتوپی گوگرد و ژئوشیمی عناصر فرعی و نادر خاکی به منشأ و نوع سیالات مؤثر در کانه‌زایی و تحولات

متر در سراسر حاشیه شمالی گرانیت گسترش دارد (شکل ۲-۲). سنگ‌های این واحد در نمونه‌های دستی رنگ سبز روشن تا قهوه ای دارند و گارنت، اپیدوت، کلریت در متن سنگ با چشم غیر مسلح دیده می‌شود. گارنت‌ها به صورت پراکنده و شکل دار و یا تجمعی و توده‌ای در متن سنگ مشاهده می‌شوند. در برخی از مناطق زمینه سنگ کاملاً گارنتی شده و مقاومت سنگ را بسیار بالا برده و رنگ سنگ کاملاً قهوه‌ای شده است. بر اساس نتایج تجزیه XRD، ترکیب شیمیایی گارنت‌ها در نمونه‌های تجزیه شده هم به سمت قطب آلومینیم‌دار یعنی گرو سولار و هم به سمت قطب آهن‌دار یعنی آندرادیت میل پیدا می‌کنند (Ghahresi, 2018).

کانه‌زایی

در کانسار مزرعه، عمده کانه‌زایی فلزی به شکل اگزواسکارن و اغلب همراه با دگرسانی‌های سیلیسی، پروپیلیتیک و کلریتی به شکل عدسی و رگه-رگچه در واحد گارنت-اپیدوت اسکارن صورت گرفته است (شکل ۳-۳). ترکیب کانی‌شناسی فلزی شامل مگنتیت، پیریت، کالکوپیریت، بورنیت، کولیت، سولفوسالت‌های بیسموت و مس، هماتیت، گوتیت و ملاکیت است (Ghahresi, 2018) (شکل ۳-۳ و ۴-۴). مگنتیت اغلب به صورت عدسی و کمتر به شکل رگچه ولی سولفیدهای مس و هیدروکسید آهن (گوتیت) به شکل پراکنده و رگه و رگچه مشاهده می‌شوند (شکل ۲-۲). تشکیل کانی‌های اسکارنی اغلب بر اثر برخورد محلول‌های هیدروترمال ماگمایی با سنگ‌های مسیر حرکت به‌ویژه در اثر برخورد با سنگ‌های کربناته در حرارت‌های بالا اتفاق می‌افتد. علاوه بر این، عواملی چون فوگاسیته اکسیژن، فوگاسیته گوگرد، غلظت دی‌اکسید کربن در آب، وجود کلر، فلئور و دیگر عناصر گازی و فعال روی نوع کانی، ترکیب شیمیایی کانی، دامنه پایداری کانی و غیره تأثیر می‌گذارند (Meinert, 1995).

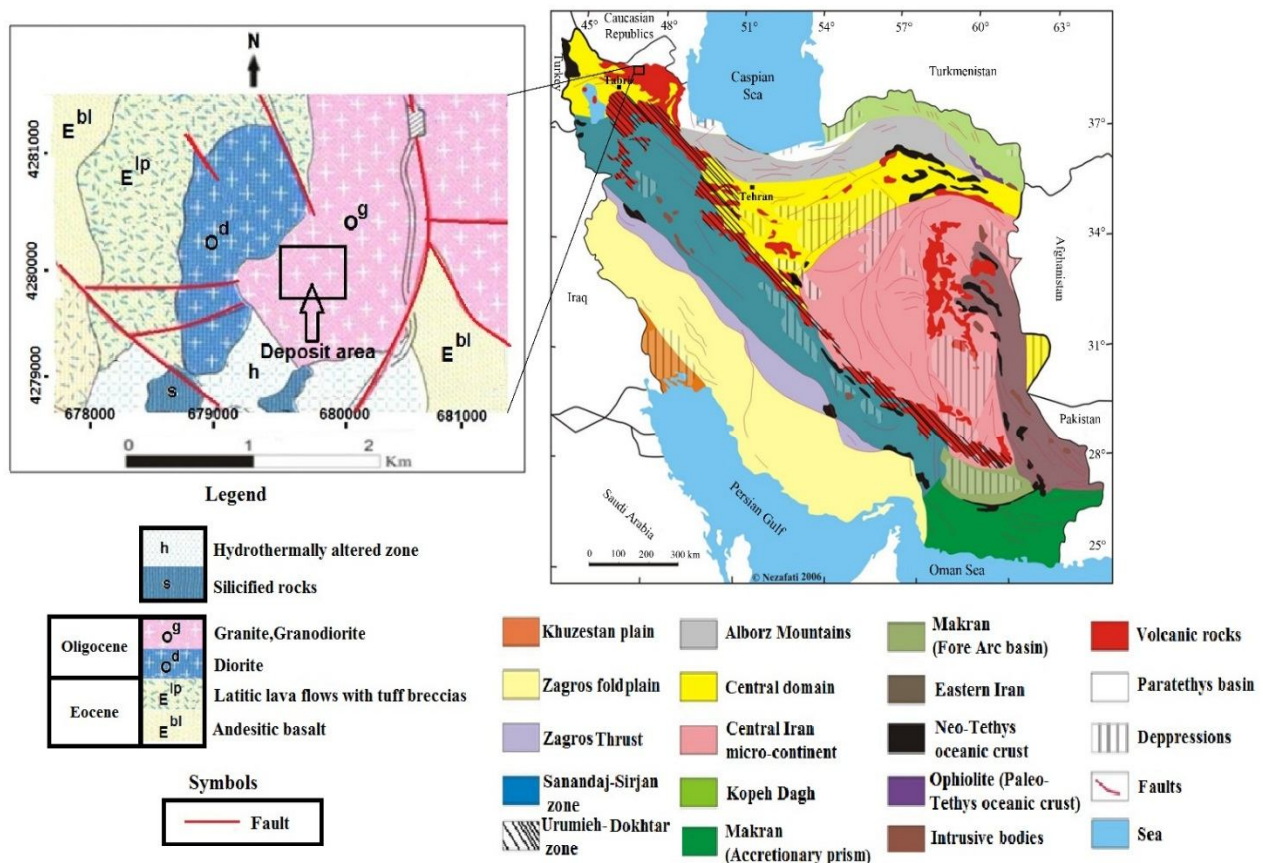
2010). کانسارهای ناحیه اهر اغلب بر اثر تزریق توده‌های گرانیتوئیدی الیگو-میوسن به داخل سنگ‌های آتشفشانی اسیدی-حدواسط قدیمی‌تر به سن الیگوسن و سنگ‌های رسوبی آواری به سن ائوسن و نیز سنگ آهک کرتاسه ایجاد شده‌اند (Karimzadeh Somarin and Moayyed, 2002). انواع مختلف کانه‌زایی در این ناحیه به ترکیب شیمیایی و عمق جای‌گیری توده نفوذی عامل کانه‌زایی و ترکیب شیمیایی سنگ میزبان بستگی دارد. قدیمی‌ترین واحد سنگی دارای رخنمون در محدوده مربوط به کرتاسه و شامل سنگ آهک مارنی نازک‌لایه است. رخنمون سنگی عمده در محدوده مورد بررسی توده گرانیتوئیدی شیورداغ است که سنگ‌هایی با ترکیب گرانیت، گرانودیوریت و سینودیوریت را شامل می‌شود (Alavi et al., 2015) (شکل ۱). این توده گرانیتوئیدی که جزو گرانیتوئیدهای حوضه پشت‌کمانی طبقه‌بندی می‌شود، ماهیتی ساب‌آلکانل دارد و با توجه به ویژگی‌های ژئوشیمیایی در دسته گرانیت‌های نوع S قرار می‌گیرد (Ghahresi et al., 2018). بخش‌های گرانیتی این توده، بافتی دانه‌درشت تا متوسط دارند و کانی‌های مافیک (آمفیبول و بیوتیت) در آنها به وضوح مشاهده می‌شوند (Ghahresi, 2018). لسکویر و ریو (Lescuyer and Riou, 1976)، فعالیت‌های ماگمایی اهر را مربوط به اوایل الیگوسن می‌دانند؛ در حالی که هزارخانی (Hezarkhani, 2006) سن ۲۰ میلیون سال (اوایل میوسن) را برای ماگماتیسم این منطقه پیشنهاد داده است. تزریق این توده گرانیتوئیدی به داخل مجموعه آواری، کربناته، آتشفشانی میزبان آنها را به مجموعه دگرگونی شیست (بیوتیت-کلریت شیست)، هورنفلس و اسکارن گارنت-اپیدوت‌دار و نیز مرمر تبدیل کرده است (Mehrparto and Nazer, 2001).

زمین‌شناسی

واحد اصلی کانه‌زایی در کانسار مزرعه واحد اگزواسکارن گارنت-اپیدوت-مگنتیت‌دار به رنگ قهوه‌ای تا سبز روشن است که به صورت نوار باریک و طولی به ضخامت ۲۰ تا ۳۰

اگزوا سکارن‌های مرتبط با توده‌های نفوذی در سه مرحله اتفاق می‌افتد که در مرحله اول، نفوذ ماگما در بخش‌های سطحی پوسته باعث تشکیل یک هاله دگرگونی می‌شود.

امروزه شرایط تشکیل چنین کانی‌هایی هم در آزمایشگاه‌های معروف دنیا به‌طور تجربی و هم برای کانسارهای اسکارن مطالعه شده است (Taylor and Liou, 1978). تشکیل



شکل ۱. موقعیت کانسار مزرعه در پهنه‌بندی ساختاری ایران (Aghanabati, 2004) و نیز بخشی از نقشه زمین‌شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ کلبر برگرفته از مهرپرتو و ناظر (Mehrperto and Nazer, 2001)

Fig. 1. Location of Mazraeh deposit in structural map of Iran (Aghanabati, 2004) and part of 1:100000 scale Geological map of Kaleybar area adapted from (Mehrperto and Nazer, 2001)

و کلینوپیروکسن و شروع کانه‌زایی رخ می‌دهد. در این مرحله و پس از تشکیل کانی‌های سیلیکاته بی‌آب شاخص همچون گارنت (آندرادیت و گروسولار) و کلینوپیروکسن مقادیر زیاد مگنتیت و به میزان کمتر سولفیدهای فلزی یعنی پیریت، کالکوپیریت و بورنیت در اواخر این مرحله شروع به ته‌نشست کرده‌اند (شکل ۵). شکستگی‌های حاصل از فشار ناشی از

تشکیل مرمر و هورنفلس در همبری توده نفوذی و سنگ میزبان در اسکارن مزرعه در این مرحله انجام شده است. از نظر کانی‌شناسی نیز کانی‌های شاخص کلینوپیروکسن و گارنت در این مرحله شروع به تبلور می‌کنند (Ghahresi, 2018). مرحله دوم، جدایش محلول‌های ماگمایی و تشکیل اسکارن پیش‌رونده است که با ادامه ایجاد کانی‌های بی‌آب مثل گارنت

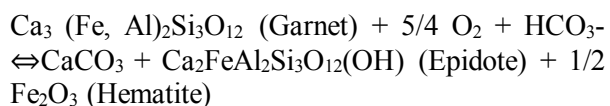
سولفیدی اغلب در حفره‌ها و شکستگی‌های اسکارن و به صورت رگچه‌ای و شکافه پرکن دیده می‌شوند. این امر بیانگر نهشت این کانه‌ها در مرحله دگرسانی پس‌رونده و تأثیر عوامل ساختاری در نه‌نشست آنهاست (Moore et al., 2012). همچنین، پس از تشکیل حجم عمده سولفوسالت‌های نقره و بیسموت، با گذشت زمان نه‌نشست کانی‌های تلوریدی بیسموت و نقره از سیال گرمابی بر اثر چرخش سیالات گرمابی در خلال شکستگی‌ها انجام می‌شود (شکل B-۴) (Ghahresi, 2018). بررسی‌های گسترده کانی‌شناسی بر روی کانسارهای اسکارن در نقاط مختلف دنیا نیز بیانگر این است که حجم اصلی ماده معدنی سولفیدی در مرحله دگرسانی پس‌رونده تشکیل می‌شود. علت این امر افزایش فوگاسیته اکسیژن در سیال بر اثر اختلاط با آب‌های جوی است. (Pons and Franchini, 2009; Lingang et al., 2010; Duan et al., 2014)

ژئوشیمی عناصر فرعی

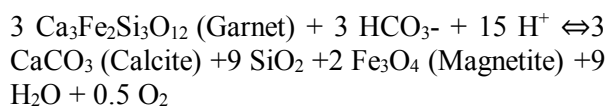
برای بررسی نقش فرایند اسکارنی شدن در افزایش یا کاهش عناصر فرعی مهم، نمودار عنکبوتی میانگین عناصر فرعی در توده نفوذی گرانیتوئیدی و زون‌های اگزواسکارن، هورنفلس و مرمر بهنجار شده با پوسته قاره‌ای ترسیم شد که بر این اساس غنی‌شدگی عناصر لیتوفیل بزرگ یون^۴ مانند Rb و U و نیز تهی‌شدگی عناصر با شدت میدان بالا^۵ مانند Ta, Nb, Zr, Hf و Cr در توده گرانیتوئیدی قابل توجه است (شکل ۶). مقادیر بالای نسبت LILE/HFSE از مشخصه‌های فعالیت‌های آتشفشانی مربوط به پهنه‌های فرورانش است (Floyd and Winchester, 1975; Wilson, 1989; Zanetti et al., 1999) و می‌تواند نتیجه عوامل بسیاری از جمله آرایش پوسته‌ای یا ورود سیال‌های آبدگین به درون گوشته و روبش عناصر از آن باشد (Rollinson, 1993). الگوی پراکندگی عناصر فرعی در زون‌های اسکارن، مرمر و هورنفلس بسیار به هم شبیه است. این الگو در زون‌های اسکارن، مرمر و هورنفلس بیانگر تهی‌شدگی

حرکت رو به بالای ماگما^۱ و فشار فاز سیال، امکان پخش و نفوذ سیالات در سنگ‌های پیرامون را فراهم می‌کند. در صورتی که شکستگی‌های ایجاد شده در سنگ میزبان در این مرحله ناشی از جدایش گازهای غنی از CO₂ از سیال ماگمایی باشد، پدیده به وجود آمده را کربوفاکچرینگ^۲ می‌نامند (Bowman, 1998). در مرحله بعدی کانی‌های تشکیل شده در مرحله اول در برخورد با آب‌های جوی با دمای کمتر به کانی‌های ثانویه آب‌دار مثل کلریت و اپیدوت تبدیل می‌شوند که به مرحله دگرسانی پس‌رونده معروف است (Taylor and Liou, 1978). عده‌ای از پژوهشگران تشکیل کلریت، فرو اکتینولیت^۳، اپیدوت و کلسیت در این مرحله را در اثر واکنش‌های قهقرایی در مرحله اسکارن پس‌رونده می‌دانند (Zahedi and Boomeri, 2014).

فرمول احتمالی تشکیل اپیدوت در این مرحله را می‌توان به صورت زیر در نظر گرفت (Perkins et al., 1986; Berman, 1988):



در کانسار مزرعه، قسمت عمده کانه‌زایی شامل مگنتیت، هماتیت و سولفیدهای فلزی پیریت، کالکوپیریت و بورنیت و همچنین سولفوسالت‌های بیسموت، نقره و مس در مرحله اسکارن پس‌رونده و همراه با دگرسانی‌های عمده کلریتی و اپیدوتی تشکیل شده است (شکل ۵) (Ghahresi, 2018). همچنین مجموعه کانی‌شناسی مگنتیت به همراه کوارتز و کلسیت، بر اثر دگرسانی گارنت توسط واکنش زیر در این مرحله تشکیل می‌شود (Einaudi and Burt, 1982):



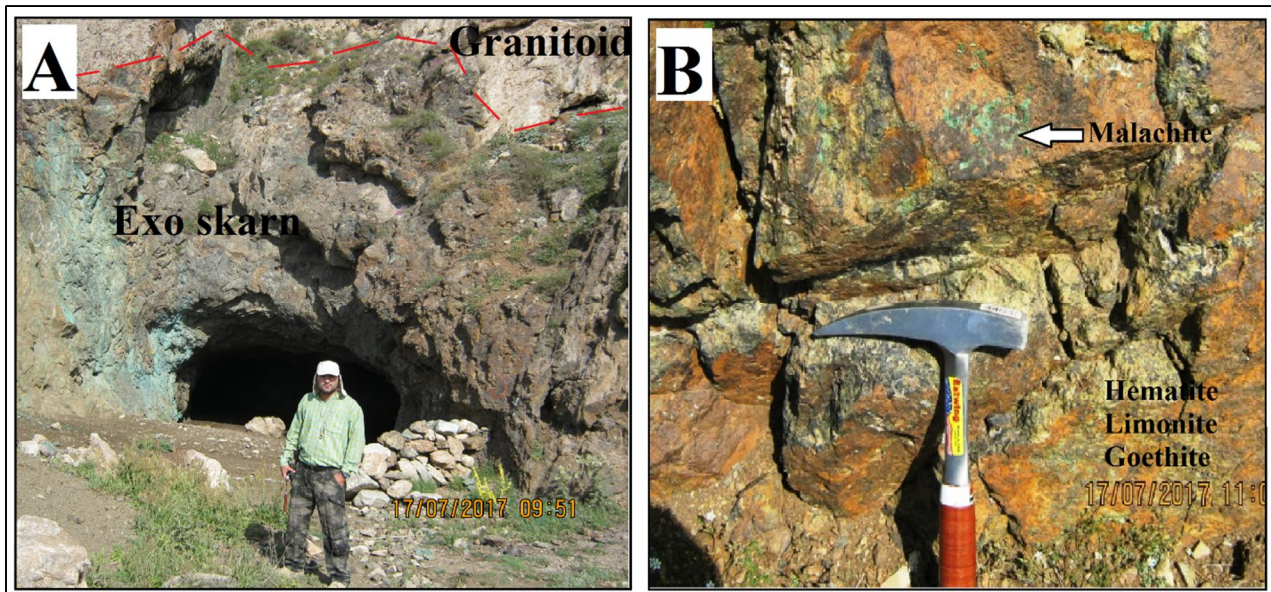
طی مرحله دگرسانی پس‌رونده، از فازهای ابتدایی با گذشت زمان به سمت فاز نهایی این مرحله، تشکیل کانی‌های سولفیدی اصلی کالکوپیریت و بورنیت افزایش می‌یابد. این کانی‌های

1. Hydrofracturing
2. Carbofracturing
3. Ferro actinolite

4. LILE
5. HFSE

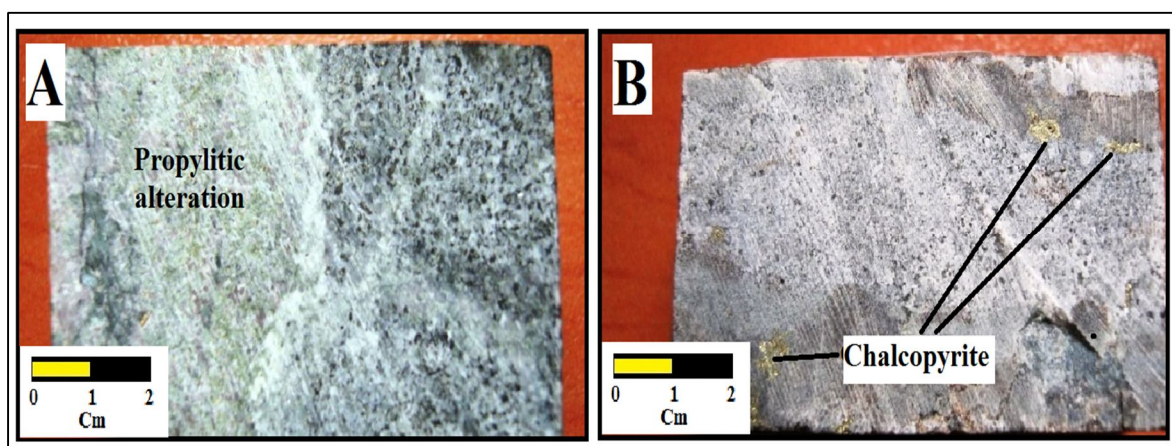
بر توده نفوذی طی فرایندهای بعدی از جمله دگرگونی، اسکارن‌زایی و کانه‌زایی است (Rollinson, 1993).

از Ba, Cr, V و غنی‌شدگی از Be, U, Th, Cs است. مقادیر Cs, Sr, Li در مجموعه اسکارن و هورنفلس به نسبت توده نفوذی افزایش یافته‌اند که این امر تأییدکننده تأثیر سیالات



شکل ۲. A: نمایی باز از زون اغزواسکارن و کانه‌زایی سطحی (مالاکیت) در همبری با توده گرانیتوئیدی در کانسار مزرعه و B: نمایی نزدیک‌تر از زون اغزواسکارن و تشکیل هماتیت، لیمونیت و گوتیت به همراه کانه‌زایی مالاکیت در این زون در کانسار مزرعه

Fig. 2. A: A wide view of the skarn zone and superficial mineralization (malachite) in contact with granitoid pluton in Mazraeh deposit, and B: A closer view of the exoskarn zone and mineralization of hematite, limonite and goethite formation associated with malachite in this zone in Mazraeh deposit



شکل ۳. A: دگرسانی پروپیلیتیک رخ داده در زون اسکارن در مجاورت توده نفوذی در مغزه حفاری در کانسار مزرعه و B: نمایی از مغزه حفاری در زون اسکارن مینرالیزه کانسار مزرعه که کانه‌زایی مس (کالکوپیریت) در متن سنگ دیده می‌شود.

Fig. 3. A: Propylitic alteration occurred in skarn zone in the vicinity of intrusive rocks in a drill core in Mazraeh deposit, and B: A view of the drill core in the mineralized skarn zone of Mazraeh deposit where copper mineralization (chalcopyrite) is seen.

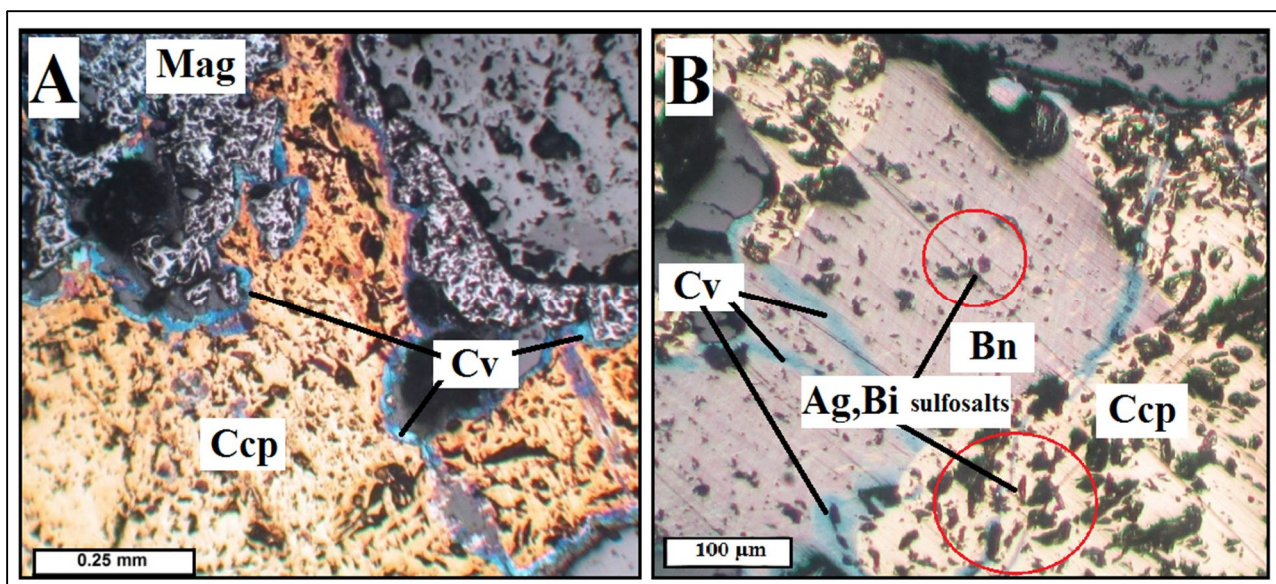
ژئوشیمی عناصر نادر خاکی

عناصر نادر خاکی به علت تغییرات تدریجی در شعاع یونی و افزایش تدریجی عدد اتمی، شناساگری مؤثر برای تشخیص فرایندهای مؤثر در کانه‌زایی به‌شمار می‌آیند (Ye et al., 2011). توزیع REE در کانی‌های ته‌نشست شده، محصول ترکیبی از تفکیک REE در هنگام خروج از سنگ منشأ، مسیر مهاجرت سیال و تفکیک در هنگام ته‌نشست کانی است. ماهیت تفکیک توسط شرایط فیزیکوشیمیایی خاصی تعیین می‌شود که در هنگام وقوع این مراحل حکمفرماست (Ehya, 2012). میزان کل عناصر نادر خاکی^۱ در نمونه‌های اگزواسکارن بین ۵/۹ تا ۵۹۲ ppm متغیر است. میانگین مقادیر Σ REE در توده نفوذی ۱۹۰، در هورنفلس ۲۴۳، در اگزواسکارن ۱۴۳ و در مرمر ۷۶ ppm است. نمودار عنکبوتی توزیع عناصر نادر خاکی این نمونه‌ها پس از بهنجارشدن با کندریت رسم شده است و برای تعبیر و تفسیر رفتار عناصر نادر خاکی در نمونه‌های مختلف، مقادیر Σ REE و La/Yb، Ce/Yb، La/Lu، La/Sm، Gd/Yb، Ce/Ce*، Eu/Eu*، Gd/Yb محاسبه شده و در جدول ۱ آمده است. نمودار عنکبوتی رسم شده تمامی نمونه‌های تجزیه شده (هم در توده نفوذی و هم نمونه‌های زون کانه‌زایی در اگزواسکارن، هورنفلس و مرمر) شبیه منفی و یکنواخت را نشان می‌دهد. این روند نزولی ناشی غنی‌شدگی مقادیر LREE به نسبت HREE است (Barati and Gholipoor, 2015). این امر با توجه به نسبت‌های (La/Lu)_n، (La/Yb)_n و Gd/Yb)_n که همگی بیش از یک هستند نیز مشخص است. مقادیر این نسبت‌ها در جدول ۲ آمده است. دو عنصر Ce و Eu از حساسیت فوق‌العاده‌ای برخوردار هستند و رفتار ژئوشیمیایی متفاوتی با بقیه REE‌ها دارند. آنومالی Eu در نمونه‌های زمین‌شناسی به‌عنوان مهم‌ترین ردیاب برای ارزیابی شرایط محیطی در سامانه‌های مختلف زمین‌شناسی محسوب می‌شود (Jiang et al., 2006). آنومالی Ce نیز بیشتر به وسیله شرایط اکسایش-کاهش کنترل می‌شود و می‌تواند به عنوان ردیابی برای تمایز بین انواع آب‌های کاهنده و اکسنده در گذشته زمین‌شناسی به کار

رود (Karadag et al., 2009). نمونه‌های توده نفوذی دارای آنومالی منفی ضعیف Eu و نبود آنومالی مشخص Ce هستند. این موارد نشان‌دهنده تبلور و جدایش پلاژیوکلاز کلسیک از مذاب به‌وسیله تفریق بلوری در طی شکل‌گیری گرانیتوئیدها و یا فوگاسیته پایین اکسیژن در محیط تبلورماگماست (Rollinson, 1993). Eu تمایل به تمرکز در ساختار پلاژیوکلازها و فلدسپارهای آلکالن دارد؛ بنابراین با تخریب این کانی‌ها، Eu^{2+} از سامانه خارج و در شرایط فوگاسیته پایین اکسیژن، اکتیویته پایین H_2O و دما و فشار پایین به حالت سه‌ظرفیتی اکسیده شده (Sverjensky, 1984; Rollinson, 1993) و به این دلیل باعث ایجاد آنومالی منفی می‌شود. اعداد بالای یک در نسبت‌های معرف غنی‌شدگی عناصر نادر خاکی سبک به عناصر نادر خاکی سنگین نشان‌دهنده منشأ موقعیت زمین‌ساختی زون فرورانش و سنگ‌های مرتبط با کمان ماگمایی توده نفوذی است (Winter, 2001). در نمونه‌های توده نفوذی مزرعه، این نسبت‌ها که شامل (La/Yb)، (La/Lu) و (Gd/Yb) هستند، همگی مقادیری مثبت بالاتر از یک را نشان می‌دهند. در نمونه‌های اگزواسکارن، میانگین مقادیر Eu/Eu^* و Ce/Ce^* به ترتیب ۰/۹۲ و ۰/۸۱ است که نشان‌دهنده نبود آنومالی مشخص Eu و کمی آنومالی منفی Ce در نمونه‌هاست. البته دامنه تغییرات مقادیر Eu در نمونه‌ها گسترده بوده و از ۰/۵۸ تا ۲/۲۳ را شامل می‌شود. این مسئله نشان‌دهنده شرایط متفاوت اکسیدی برای نمونه‌های دارای مقادیر نزدیک به یک و شرایط احیایی در نمونه‌های دارای آنومالی مثبت Eu است. فعالیت پایین اکسیژن می‌تواند ضریب توزیع Eu را بالا برده و باعث آنومالی مثبت Eu در نمونه‌ها شود (Taylor and McLennan, 1985). همچنین مقادیر بالای آنومالی Eu به‌همراه مقادیر مثبت (La/Lu) می‌تواند نشان‌دهنده تأثیر سیالات با ماهیت اسیدی و دمای بالا در هنگام تشکیل سنگ باشد (Wood, 1990). در مجموع از میان ۱۴ نمونه اگزواسکارن، ۳ نمونه مقادیر Eu/Eu^* بالاتر از یک و ۱۱ نمونه مقادیر یک و یا کمتر دارند که نشان‌دهنده برتری شرایط اکسیدان در هنگام تشکیل این سنگ‌هاست که تأثیر بیشتر

نمی‌دهند و مقادیر Eu/Eu^* در آنها دارای آنومالی منفی اندک است که این آنومالی منفی نمونه‌ها را می‌توان به مقادیر پایین Eu در سنگ مادر کربناته نسبت داد. با بررسی الگوی پراکندگی عناصر نادر خاکی در نمونه‌های زون کانه‌زا در سنگ‌های اگزواسکارن، مرمر و هورنفلس مشاهده می‌شود که نمودار با شیئی ملایم از مقادیر LREE به سمت HREE کاهش می‌یابد. این الگو تا حد زیادی شبیه به الگوی ترسیم‌شده توسط کاتو (Kato, 1999) برای کانسار اسکارن با منشأ آب‌های جوی است (شکل ۷). با بررسی دقیق‌تر الگوی توزیع عناصر نادر خاکی در نمونه‌های مختلف نتایج مهمی قابل استنتاج است.

سیالات جوی را در تشکیل زون اگزواسکارن نشان می‌دهد. آنومالی اندک منفی در برخی نمونه‌ها در ارتباط با تجزیه پلاژیوکلازهای غنی از Eu طی فرایند دگرسانی است (Lottermoser, 1992; Rollinson, 1993). همچنین تهی‌شدگی ناچیزی Ce در نمونه‌های اگزواسکارن نشان‌دهنده مقادیر ناچیزی از Ce به صورت Ce^{3+} طی فرایند دگرسانی از محیط شسته شده است. نمونه‌های هورنفلس، آنومالی‌های منفی ضعیف Eu و Ce را نشان می‌دهند. این آنومالی‌ها را نیز می‌توان در نتیجه تجزیه فلدسپات‌های غنی از Eu طی فرایند دگرسانی پس‌رونده دانست. نمونه‌های مرمر آنومالی خاصی از Ce را نشان



شکل ۴. تصاویر میکروسکوپی از انواع کانه‌های اولیه و ثانویه در کانسار مزرعه (در نور XPL). A: کانه‌زایی کالکوپیریت و مگنتیت. کالکوپیریت از حاشیه توسط کولیت جانشین شده است و B: کانی‌های بورنیت و کالکوپیریت در زون کانه‌زایی و نیز ادخال‌هایی ریز از سولفو سالت‌های نقره و بیسموت در درون شکستگی‌های این دو کانی که در دایره قرمز مشخص هستند. علائم اختصاری از ویتنی و اوانز (Whitney and Evans, 2010) اقتباس شده‌اند (Bn: بورنیت، Ccp: کالکوپیریت، Cv: کولیت، Mag: مگنتیت).

Fig. 4. Microphotographs of primary and secondary ore minerals in Mazraeh deposit (XPL). A: chalcopyrite and magnetite mineralization. Chalcopyrite is replaced with Covellite in margins, and B: boronite and chalcopyrite minerals in mineralization zone with small inclusions of Ag and Bi sulfosalts within the fractures of these minerals (Red circles). Abbreviations after Whitney and Evans (2010) (Bn: Bornite, Ccp: Chalcopyrite, Cv: Covellite, Mag: Magnetite).

نشان‌دهنده منشأ مشترک آنهاست؛ اما در تعداد دیگری از نمونه‌های اسکارن شرایط متفاوت است. طبق اطلاعات موجود

روند مشابه توزیع عناصر نادر خاکی و مقادیر نزدیک این عناصر در نمونه‌های هورنفلس و بخشی از نمونه‌های اگزواسکارن

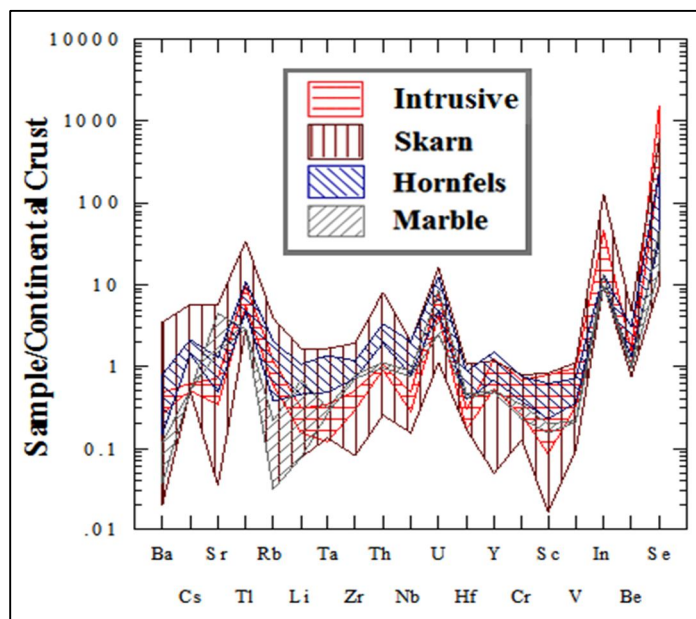
آب‌های جوی، مقادیر عناصر نادر خاکی به شدت پایین است (Kato, 1999). از این رو، در کانسارهای اسکارنی با خاستگاه آب‌های جوی، مقادیر نسبت Pr/Yb با کاهش مقادیر عناصر نادر خاکی کاهش می‌یابد؛ ولی تغییرات چشمگیری در مقادیر Eu/Eu^* و Ce/Ce^* با کاهش عناصر نادر خاکی مشاهده نمی‌شود (Kato, 1999). در شکل ۹ شاخص‌های عناصر نادر خاکی نسبت به مجموع این عناصر در نمونه‌های اسکارنی مزرعه رسم شده است. با توجه به الگوی توزیع مقادیر کلی عناصر نادر خاکی در مقابل مقادیر Eu/Eu^* و Ce/Ce^* و Pr/Yb در نمونه‌های اگزواسکارنی مشاهده می‌شود که مقادیر Eu/Eu^* و Ce/Ce^* با افزایش ΣREE افزایش نمی‌یابند؛ ولی مقادیر Pr/Yb همبستگی کاملی با مقادیر ΣREE نشان می‌دهند (شکل ۹) که این امر تأییدکننده تأثیر سیالات جوی در تشکیل این زون کانه‌زایی است.

در جدول ۱، بیشتر نمونه‌های زون اسکارنی دارای مقادیر کمتر ΣREE به نسبت توده نفوذی هستند. مقادیر بی‌هنجاری منفی Ce و Eu در این نمونه‌ها مشاهده می‌شود و همچنین نسبت‌های پایین Pr/Yb دارند. این نمونه‌ها را می‌توان تحت تأثیر سیالات با منشأ سیالات جوی دانست. این نمونه‌ها همگی از گمانه‌های دورتر از توده نفوذی برداشت شده‌اند. تعداد کمتری از نمونه‌های زون اگزواسکارنی دارای مقادیر ΣREE بالاتری از توده نفوذی هستند و همچنین نسبت‌های Pr/Yb و مقادیر Ce و Eu بالاتری از نمونه‌های قبلی اگزواسکارنی دارند. این نمونه‌ها را که اغلب از گمانه‌های نزدیک به توده نفوذی برداشت شده‌اند را می‌توان تحت تأثیر سیالات با منشأ ماگما دانست. طبق بررسی‌های کاتو (Kato, 1999) در کانسارهای اسکارنی با خاستگاه ماگمایی، مقادیر شاخص‌های Eu/Eu^* ، Ce/Ce^* و Pr/Yb با افزایش مقادیر عناصر نادر خاکی افزایش می‌یابد که ویژگی‌های عناصر نادر خاکی در سیال ماگمایی را منعکس می‌کند؛ در حالی که در

Stages Mineral	Isochemical Metamorphism	Prograde Skarn	Retrograde Skarn	Supergene
Clinopyroxene	████████████████████			
Garnet	████████████████████			
Hornblende			████████████████████	
Sericite			████████████████████	
Chlorite			████████████████████	
Epidote		████████████████████	████████████████████	
Kaolinite			████████████████████	
Magnetite		████████████████████	████████████████████	
Hematite			████████████████████	
Goethite				████████████████████
Pyrite		████████████████████		
Chalcopyrite		████████████████████	████████████████████	
Bornite		████████████████████		
Covellite				████████████████████
Malachite				████████████████████
Sulphosalts (Bi Sulphides)			████████████████████	
Sulphosalts (Ag, Bi Tellurides)			████████████████████	

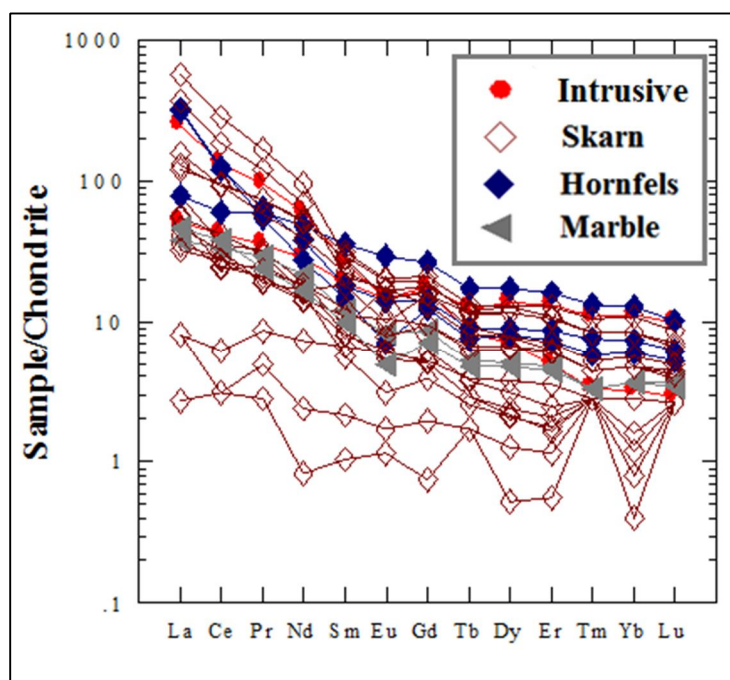
شکل ۵. توالی پاراژنتیکی کانی‌ها در کانسار مزرعه

Fig. 5. Paragenetic sequence of the minerals in Mazraeh deposit



شکل ۶. نمودار عنکبوتی برای مقادیر عناصر فرعی بهنجار شده با مقادیر پوسته قاره‌ای در نمونه‌های کانسار مزرعه. مقادیر میانگین پوسته قاره‌ای برگرفته از ویور و تارنی (Weaver and Tarney, 1984) است.

Fig. 6. Spider diagram of trace elements normalized with continental crust contents in samples of Mazraeh deposit. Mean values of the continental crust adapted from Weaver and Tarney (1984).



شکل ۷. نمودار عنکبوتی مقادیر عناصر نادر خاکی بهنجار شده با کندریت برای تمام نمونه‌های مورد بررسی در کانسار مزرعه. مقادیر میانگین کندریت برگرفته از آندرس و گراوس (Anders and Gravenese, 1989)

Fig. 7. Spider diagram of the rare earth elements normalized with chondrite for studied samples in Mazraeh deposit. (Mean values of the chondrite adapted from Anders and Gravenese, 1989)

جدول ۱. مقادیر محاسبه شده نسبت های عناصر نادر خاکی در واحدهای مختلف سنگی کانسار مزرحه (n: normalized. A.I: Alteration Index)

Table 1. Calculated values of rare earth element ratios in different rock units of Mazraeh deposit

Sample	ΣREE	Eu/Eu*	Ce/Ce*	(Pr/Yb)n	(La/Lu)n	(La/Sm)n	(Gd/Yb)n	(La/Yb)n	La/Y	A.I
23-3 Intrusive	294.18	0.68	0.76	29.82	87.98	9.52	5.13	78.69	8.85	39.8
24-5 Intrusive	107.83	0.79	0.95	3.18	5.19	2.68	1.55	4.58	0.78	30.4
23-4 Hornfels	285.93	0.89	0.63	9	50.24	17.27	1.96	43.58	7.25	*
33-1 Hornfels	281.15	0.52	0.64	8.96	62.91	22.27	2.04	54.58	0.07	24.88
43-2 Hornfels	163.68	0.94	0.87	4.61	7.72	2.25	2.07	6.12	0.98	*
19-3 Skarn	5.9	*	1.12	7.1	*	2.64	1.87	6.8	1	*
27-2 Skarn	10.6	0.84	0.47	6.2	*	3.78	0.8	10.21	1.15	62.74
32-1 Skarn	80.14	0.65	0.99	24.87	*	9.69	3.2	45.4	6.25	*
32-4 Skarn	58.48	0.94	1.01	16.66	*	4.4	4.19	29.51	3.61	*
33-2 Skarn	59.94	0.8	0.73	15.4	*	4.91	3.14	25.38	3.48	*
34-1 Skarn	88.76	2.23	0.64	26.57	*	8.53	5.2	65.84	5.47	*
40-2 Skarn	66.41	0.71	0.97	4.72	7.33	2.61	1.95	6.76	0.99	*
43-1 Skarn	22.33	1	0.8	3.05	*	1.23	1.88	2.89	0.4	34.2
44-1 Skarn	82.69	0.58	0.99	2.24	6.54	2.53	1.87	5.47	0.78	*
44-2 Skarn	70.58	1.02	0.64	4.32	14.55	5.24	2	11.84	1.51	14.8
51-2 Skarn	207.24	0.83	0.87	5.38	8.74	6.88	1.64	14.27	2.48	13.01
53-1 Skarn	592.06	0.8	0.75	19.99	80.43	19.29	2.24	67.31	10.94	19.37
53-3 Skarn	396.41	1.01	0.74	21.13	75.5	18.05	2.38	66.67	9.38	*
58-1 Skarn	202.94	0.65	0.97	15.35	29.26	4.36	3.35	25.38	3.91	63.36
58-2 Skarn	209.75	0.77	0.92	8.75	19.52	4.12	2.5	15.13	2.23	*
39-1 Marble	76.27	0.8	0.99	8.02	10.39	3.17	2.34	10.53	1.36	6.16
51-1 Marble	77.22	0.58	1.06	6.67	13.58	4.78	1.98	12.79	1.75	*
Intrusive Avarage	190.78	0.73	0.7	9.08	24.25	6.65	2.35	21.4	3.37	51.39
Hornfels Avarage	243.54	0.42	0.34	6.84	34.12	10.71	2.06	27.76	4.5	24.88
Skarn Avarage	143.87	0.92	0.81	10.39	19.83	8.01	2.3	26.3	3.83	25.68
Marble Avarage	76.72	0.7	1.03	7.32	11.92	3.88	2.16	11.66	1.55	6.16

Σ REE از توده نفوذی، شرایط احیایی و اسیدی ناشی از تأثیر سیالات با منشأ ماگمایی حاکم است.

شاخص دگرسانی نیز برای بررسی تأثیرات دگرسانی بر روی تغییرات مقادیر REE ترسیم شد که همبستگی منفی قوی بین مقادیر شاخص دگرسانی و مقادیر Eu/Eu^* در زون آگرواسکارن دیده می‌شود و با افزایش دگرسانی مقادیر Eu/Eu^* کاهش می‌یابند. بر این اساس، آنومالی مثبت Eu با مراحل اولیه دگرسانی سنگ‌ها مطابقت داشته و آنومالی منفی Eu با شرایط احیایی شدید حاکم بر محیط در مراحل پیشرفته دگرسانی مطابق است (Schnetzer and Philpott, 1970). به عبارت دیگر، مرحله دگرسانی پس‌رونده ناشی از تأثیر سیالات جوی در زون آگرواسکارن در مناطق دورتر از توده نفوذی، تعدیل محیط بسیار اسیدی و در نتیجه ته‌نشست مقادیر زیاد سولفیدهای فلزی را سبب شده است.

شاخص دگرسانی (Ishikawa et al, 1976):

$$A.I = \frac{(MgO + K_2O)}{(Na_2O + K_2O + CaO + MgO)} \times 100$$

در مجموع با توجه به شواهد به‌دست آمده از بررسی‌های ژئوشیمی عناصر نادر خاکی، می‌توان چنین برداشت کرد که سیالات جوی بیشترین تأثیر را بر سیال کانه‌زا در زون آگرواسکارن داشته‌اند؛ ولی سیالات با منشأ ماگمایی بیشتر بر سیالات عامل کانه‌زایی در زون هورنفلس و در مناطق نزدیک‌تر به توده نفوذی در زون آگرواسکارن مؤثر بوده‌اند.

بررسی‌های ایزوتوپ پایدار گوگرد

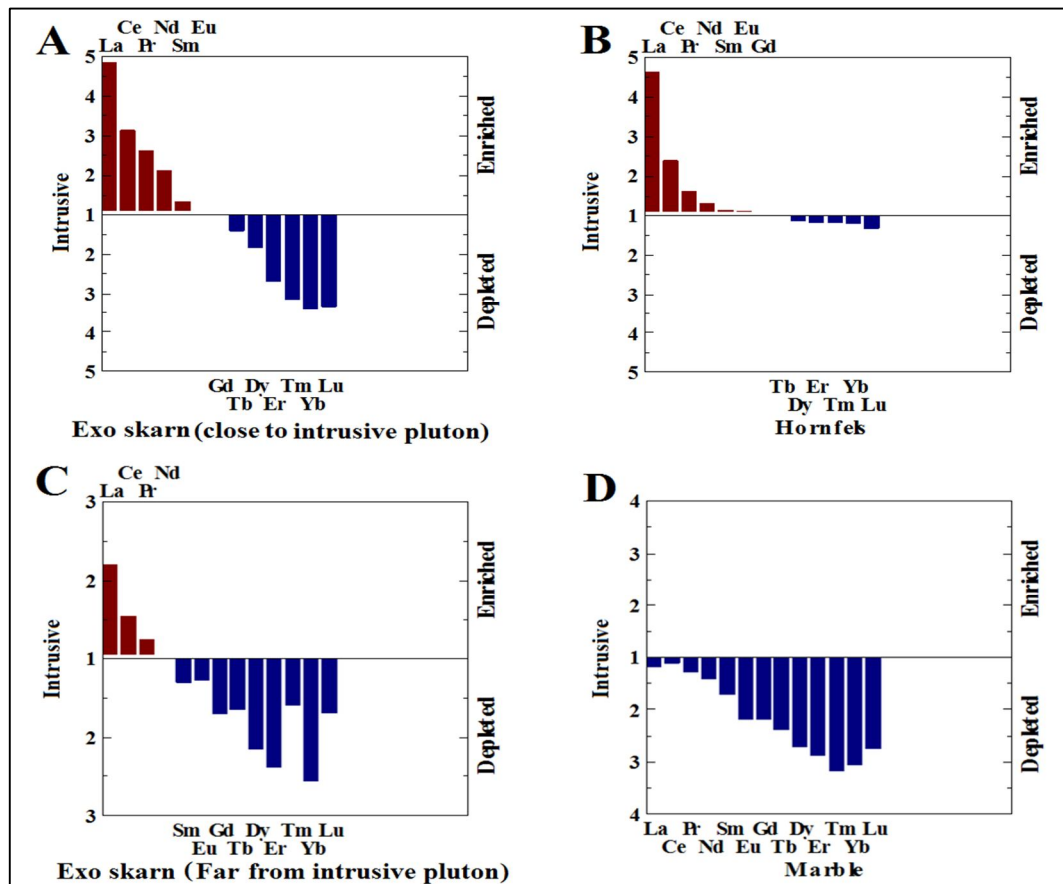
بررسی‌های ایزوتوپ پایدار گوگرد می‌تواند راهنمای بسیار مناسبی برای تعیین منشأ سیال‌های کانه‌ساز و همچنین تعیین دمای کانی‌سازی و شناخت و درک بهتر از منشأ و شرایط تشکیل کانسارهای سولفیدی باشد (Faure and Mensing, 2005; Hoefs, 2009). مهم‌ترین منابع گوگرد در کانسارها شامل منابع ماگمایی، سنگ‌های قاره‌ای محلی، آب دریا یا تبخیری‌های دریایی هستند (Sharp, 2007). همچنین سه منبع مجزا از دید ایزوتوپی برای گوگرد وجود دارد که عبارتند از:

۱- گوگرد مشتق شده از گوسشته با مقادیر $\delta^{34}S$ حدود صفر در

برای تفسیر بهتر تغییرات مقادیر عناصر نادر خاکی در واحدهای سنگی مختلف، نمودارهای ستونی فراوانی REE در زون‌های مختلف سنگ شناختی (آگرواسکارن، هورنفلس و مرمر) نسبت به توده نفوذی ترسیم شد (شکل ۸). بر این اساس مشخص می‌شود که از مقدار کل HREE در هورنفلس به سمت آگرواسکارن و مرمر کاسته می‌شود. در نمونه‌های هورنفلس و آگرواسکارن نزدیک به توده نفوذی، مقادیر HREE دارای غنی‌شدگی و مقادیر LREE به نسبت توده نفوذی دارای تهی‌شدگی هستند (شکل ۸-A و B)؛ ولی به سمت آگرواسکارن دورتر از توده نفوذی و سنگ‌های مرمری، مقادیر HREE نیز دچار تهی‌شدگی می‌شوند (شکل ۸-C و D). در نمونه‌های مرمر تمامی عناصر REE به نسبت توده نفوذی دچار تهی‌شدگی هستند و این امر نشان‌دهنده تأثیر بسیار بیشتر سیالات جوی در تشکیل زون آگرواسکارن و مرمر است. سیالات با منشأ ماگمایی در تشکیل هورنفلس و نیز آگرواسکارن، بیشتر در مناطق نزدیک‌تر به توده نفوذی مؤثر بوده‌اند. با توجه به نتایج به‌دست آمده، به نظر می‌رسد مقادیر Σ REE با دور شدن از توده نفوذی کاهش می‌یابد. برای تفسیر بهتر علت این پدیده، مقادیر La/Y که مؤلفه‌ای مهم برای تعیین شرایط pH محیط است، محاسبه شد. مقادیر کمتر از یک نشان‌دهنده محیط اسیدی و اعداد بیشتر از یک نشان‌دهنده محیط بازی در زمان تشکیل سنگ است (Laskou and Economou-Eliopoulos, 2007). این نسبت در نمونه‌های بررسی شده بین ۰/۰۷ تا ۱۰/۹۴ متغیر است. تعداد بیشتری از نمونه‌ها، اعداد بیش از یک را که نشان‌دهنده شرایط بازی است، نشان می‌دهند. با توجه به این نکته که اصولاً ته‌نشست عناصر نادر خاکی به‌طور مستقیم با شرایط pH و Eh کنترل می‌شود (Goldstrin and Jacobsen, 1988)، مقادیر نسبت La/Y باید همبستگی مثبت شاخصی را با مقادیر Σ REE نشان‌دهد که این امر کاملاً در نمونه‌های زون کانه‌زایی دیده می‌شود. در تعداد بیشتری از نمونه‌ها که دارای مقادیر Σ REE پایین‌تر از توده نفوذی هستند، شرایط بازی و اکسیدان حاکم است؛ ولی در نمونه‌های نزدیک‌تر به توده نفوذی با مقادیر بالاتر

تفکیک ایزوتوپی هستند (Hoefs, 2009). به طور کلی تغییرات مشاهده شده در مقادیر $\delta^{34}\text{S}$ در کانی‌ها می‌تواند بر اساس تغییرات دمایی، شرایط احیایی، تغییرات pH و نیز مقدار ایزوتوپ و خاستگاه اولیه به دست آید (Ohmoto, 1972).

هزاره ۲- گوگرد آب دریا با مقادیر $\delta^{34}\text{S}$ نزدیک به ۲۰ در هزاره ۳- گوگرد رسوبی خیلی احیاشده با مقادیر گسترده خیلی منفی از $\delta^{34}\text{S}$. دو عامل مهم که باید در بررسی تغییرات دامنه مقادیر $\delta^{34}\text{S}$ در نظر گرفته شوند، یکی تأثیر مقادیر ایزوتوپی گوگرد منبع و دیگری تأثیر فرایندهای ایجادکننده



شکل ۸. توزیع فراوانی تغییرات مقادیر عناصر نادر خاکی در واحد های سنگی مختلف و زون کانه‌زایی به نسبت توده نفوذی در کانسار مزرعه. A: اگزواسکارن در مناطق نزدیک به توده نفوذی، B: هورنفلس، C: اگزواسکارن در مناطق دورتر از توده نفوذی و D: مرمر

Fig. 8. Variation histogram of rare earth elements in different rock units and mineralization zone compare to intrusive pluton in Mazraeh deposit. A: Exoskarn (close to intrusive pluton), B: Hornfels zone, C: Exoskarn (far from intrusive pluton), and D: Marble zone

دامنه تغییرات ایزوتوپی به دما و تفاوت مقادیر ایزوتوپی بین کانی‌های متفاوت بستگی دارد. دامنه تغییرات ایزوتوپی در دماهای بالا (بیش از ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد) کمینه و در دماهای پایین (کمتر از ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد) مشخص‌تر است

دماسنجی ایزوتوپی

هنگام تنش‌ست کانی‌های سولفیدی از سیال‌های کانه‌دار، تفاوت‌های کمی در میزان $\delta^{34}\text{S}$ کانی‌های همزاد در ارتباط با تعادل ایزوتوپی میان کانی‌ها و میان کانی و سیال به وجود می‌آید.

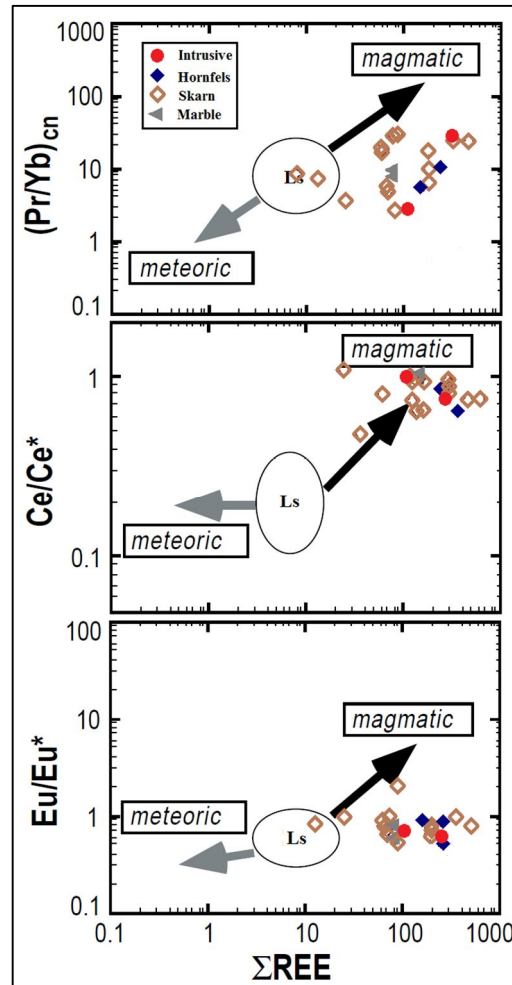
از زوج کانی‌های پیریت و کالکوپیریت نمونه شماره ۳-۱۹ استفاده شده است. کانی‌های مزبور همراه و هم‌زمان با یکدیگر متبلور و از یک نمونه جدا شده‌اند. با استفاده از معادله ارائه شده توسط کاجیوارا و کروس (Kajiwara and Krouse, 1971)، دمای ۳۶۹ درجه سانتی‌گراد برای کانی‌سازی سولفیدها به دست آمد. این دما نشان‌دهنده شروع تبلور سولفیدها در دمای بالا و در اسکارن پیش‌رونده است که تا مرحله پس‌رونده ادامه یافته است. عدد به‌دست آمده همخوانی خوبی با دمای اندازه‌گیری شده توسط ریزدماسنجی میان‌بارهای سیال (۲۵۰ تا ۳۴۰) دارد (Gharsi et al., 2018).

(Bethke and Barton, 1971; Krauskopf and Bird, 1995). این تفاوت‌ها در ترکیب ایزوتوپی گوگرد موجود در زوج کانی‌های همزاد، می‌تواند بازتاب دمای تعادل ایزوتوپی در زمان ته‌نشست باشد (Faure and Mensing, 2005; Hoefs, 2009). بنابراین می‌توان میزان $\delta^{34}\text{S}$ کانی‌های سولفیدی همزاد را برای تعیین دمای تشکیل مورد استفاده قرارداد. مقادیر ایزوتوپ گوگرد در پیریت‌ها بین ۰/۶ تا ۰/۹ و در نمونه‌های کالکوپیریت دامنه‌ای از صفر تا ۳/۲ را نشان می‌دهد. در جدول ۲، مقادیر ایزوتوپی نمونه‌های سولفیدی کانسار مزرعه نسبت به استاندارد ایزوتوپی ^1CDT آمده است. برای دماسنجی ایزوتوپی

جدول ۲. مقادیر ایزوتوپ گوگرد و مقادیر محاسبه‌شده $1000 \ln \alpha$ در سولفیدهای کانسار مزرعه

Table 2. S isotopic ratios and calculated amounts of ($1000 \ln \alpha$) in sulfides of Mazraeh deposit

Sample No	Mineral	Sulfur Content (%)	$\delta^{34}\text{S}$ -CDT (‰)	$1000 \ln \alpha$ (Ohmoto and Rye, 1979)	$\delta^{34}\text{S}$ H ₂ S (‰)
19-3	chalcopyrite	36.9	0.9	- 0.15	1.05
19-3	pyrite	50.5	0.6	1.24	- 0.64
43-1	Chalcopyrite	30.3	1.2	- 0.15	1.35
40-2	Chalcopyrite	30.1	3.2	- 0.15	3.35
44-2	Chalcopyrite	31.0	2.1	- 0.15	2.25
53-1	Chalcopyrite	31.9	1.2	- 0.15	1.35
43-2	Chalcopyrite	30.4	0.0	- 0.15	0.15
24-5	Chalcopyrite	27.5	1.2	- 0.15	1.35
58-1	pyrite	45.9	0.9	1.24	- 0.34
23-3	Chalcopyrite	33.1	0.8	- 0.15	0.95



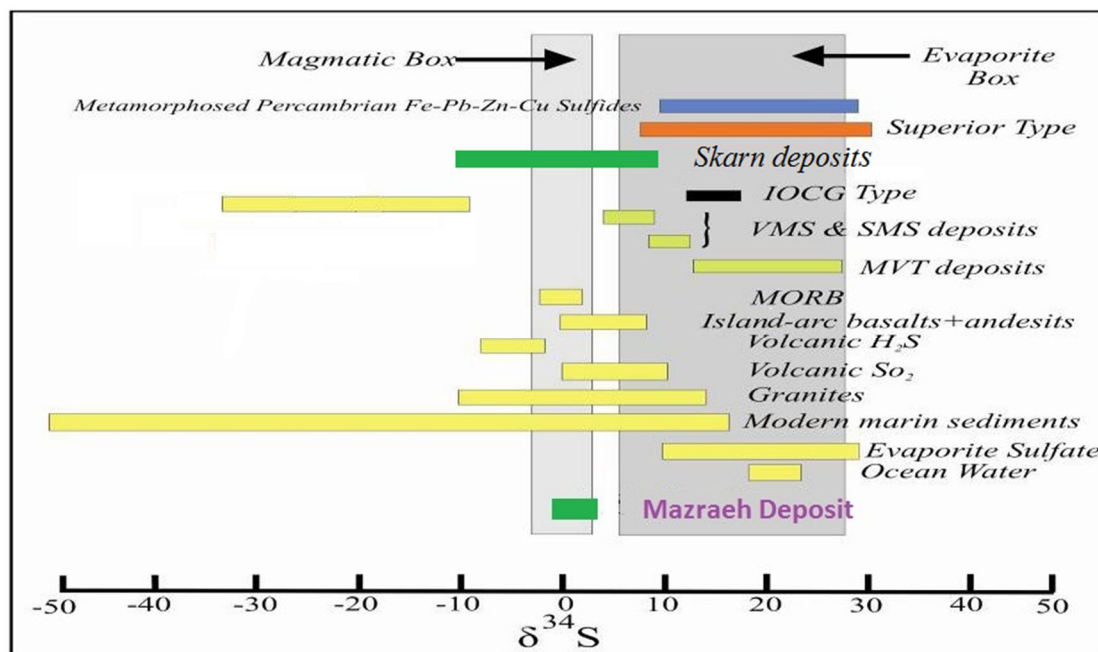
شکل ۹. نمودارهای دوتایی مقادیر $(Pr/Yb)_{cn}$ ، $(Eu/Eu^*)_{cn}$ ، $(Ce/Ce^*)_{cn}$ در برابر مجموع عناصر نادر خاکی برای تعیین منشأ سیالات عامل کانه‌زایی در کانسار مزرعه (Ls: Lime stone amounts)، برگرفته از کاتو (Kato, 1999)

Fig. 9. Binary diagrams showing amount of $(Pr/Yb)_{cn}$, $(Eu/Eu^*)_{cn}$, $(Ce/Ce^*)_{cn}$ versus ΣREE to determine the source of the mineralizing fluids in Mazraeh deposit (Kato, 1999)

(al., 1998; Marschik et al., 2008; Hoefs, 2009
ترسیم شد (شکل ۱۰). میانگین $\delta^{34}S$ سولفیدهای کانسار مزرعه نیز در حدود یک در هزار پرمیل است. این مقدار دلالت بر این دارد که سولفیدها به وسیله سیالات گوگرددار مشتق شده از منبع ماگمایی تشکیل شده‌اند (Ohmoto and Rye, 1979). در نتیجه گوگرد ممکن است از یکی از این دو منبع حاصل شده باشد: ۱- به طور مستقیم از ذوب بخشی ماگما که سیال ماگمایی را تولید کرده است و ۲- به واسطه انحلال و آب‌شویی منابع آذرین سولفیددار پیشین (Maanijou et al., 2012).

منشأ سیال کانه ساز

برای تعیین منشأ سیال، ابتدا با استفاده از میانگین دمای همگن‌شدگی ۲۹۵ درجه سانتی‌گراد که توسط ریزدماسنجی میان‌بارهای سیال به دست آمده است و با استفاده از معادلات تفکیک ایزوتوپی (Ohmoto and Rye, 1979) و به کارگیری آن در فرمول $1000 \ln \alpha = A(10^6/T^2)$ ، نسبت ایزوتوپی H_2S سیال کانه‌ساز در مزرعه محاسبه شد. سپس محدوده تغییرات ایزوتوپ گوگرد روی نمودار نسبت‌های ایزوتوپی گوگرد در محیط‌های مختلف (Von Gehlen et al., 1983; Sun et



شکل ۱۰. دامنه مقادیر ایزوتوپ گوگرد در نمونه‌های کانسار مزرعه در مقایسه با نسبت‌های ایزوتوپی گوگرد در محیط‌های مختلف (Von Gehlen et al., 1983; Sun et al., 1998; Marschik et al., 2008; Hoefs, 2009)

Fig. 10. The range of sulfur isotopic ratios in Mazraeh deposit compared to sulfur isotopic ratios in different environments (Von Gehlen et al., 1983; Sun et al., 1998; Marschik et al., 2008; Hoefs, 2009)

بحث

عوامل اصلی تکوین سیال عامل کانه‌زایی در اسکارن مزرعه هستند. مشاهده دو دامنه شوری متفاوت در سیالات درگیر بررسی شده، عدم مشاهده بافت‌های خاص پدیده جوشش همچون بافت استوک‌ورک، نواری، کوکاد و غیره در کوارتزهای منطقه، بیانگر این مسئله هستند (Gharsi et al., 2018). نتایج به‌دست آمده از بررسی‌های ژئوشیمیایی عناصر نادر خاکی که نشان‌دهنده تأثیر سیالات با منشأ ماگمایی و جوی به‌صورت مشترک در تشکیل این ذخیره معدنی است، نتایج حاصل از بررسی‌های سیالات درگیر که بیانگر تأثیر دو پدیده آمیختگی هم‌دما و رقیق‌شدگی سطحی سیالات طی کانه‌زایی اسکارن است را تأیید می‌کند. نتایج حاصل از بررسی‌های ژئوشیمیایی عناصر نادر خاکی و به‌ویژه مقادیر نسبت Eu/Eu^* نشان‌دهنده این است که دو نوع سیالات با منشأ جوی و ماگمایی طی فرایند اسکارن‌زایی و کانه‌زایی پس از آن بر سنگ‌های

چهار عامل اصلی تغییر دما (سرد شدن سیالات کانه‌ساز) و فشار، تغییرات شیمیایی ناشی از واکنش سیالات کانه‌ساز با سنگ میزبان^۱، تغییرات شیمیایی ناشی از پدیده آمیختگی^۲ و جوشش در شکل‌گیری ذخایر معدنی و نهشت کانه‌ها، از اهمیت بالایی برخوردارند (Barnes, 1979). جوشش و آمیختگی شاره‌ها دو عامل مهمی هستند که معمولاً باعث ابر اشباع شدن سریع سیالات ماگمایی و ایجاد شرایط لازم برای ته‌نشست کانه‌ها در گستره سنگ‌های میزبان می‌شوند (Wilkinson, 2001; Zarei). طبق بررسی‌های سیالات درگیر انجام شده در کانسار مزرعه و با استفاده از شوری اندازه‌گیری شده در مقابل دمای هم‌گن‌شدن سیالات درگیر طی فاز دگرسانی پس‌رونده، دو عامل آمیختگی هم‌دما و رقیق‌شدگی سطحی سیالات (که هر دو شکلی از پدیده آمیختگی هستند)،

1. Water- rock interaction
2. Mixing

شکستگی‌ها و گسل‌های فرعی ایجاد می‌شود (Tale Fazel et al., 2011).

نتیجه‌گیری

نتایج به‌دست آمده از بررسی ژئوشیمیایی عناصر نادر خاکی، تأثیر توأم سیالات با منشأ ماگمایی و آب‌های جوی را در تکوین نهایی سیال کانه‌زا در اسکارن مزرعه مشخص می‌کند. بر این اساس، آب‌های با منشأ ماگمایی در مراحل اولیه کانه‌زایی به‌ویژه در زون اندواسکارن تأثیرگذار بوده‌اند؛ اما در مراحل اصلی و پایانی کانه‌زایی تأثیر آب‌های جوی بر سیال کانه‌زا در فرایند رقیق‌شدگی سیالات و ایجاد کانی‌های سولفید فلزی در طی مرحله دگرسانی پس‌رونده بارزتر بوده است. نتایج آنالیز ایزوتوپ گوگرد منشأ گوگرد سیالات کانه‌زا در اسکارن مزرعه را ماگما معرفی می‌کند. همچنین دماسنجی ایزوتوپی دمای ۳۶۹ درجه سانتی‌گراد برای کانی‌سازی سولفیدها نشان می‌دهد. این دما نشان‌دهنده شروع تبلور سولفیدها در دمای بالا و در مرحله دگرسانی پیش‌رونده است.

قدردانی

حمایت مالی برای انجام این پژوهش که بخشی از رساله دکتری نویسنده مسئول است، توسط امور تحقیق و توسعه شرکت ملی صنایع مس ایران (سرچشمه) صورت گرفته است. بدین وسیله از مدیریت امور تحقیق و توسعه شرکت ملی مس و همچنین کارکنان شرکت ملی مس مستقر در شهرستان‌های اهر و ورزقان برای همکاری در نمونه‌برداری تشکر و قدردانی می‌شود.

میزبان کانه‌زایی تأثیر گذاشته‌اند که البته تأثیر سیالات با منشأ جوی بیشتر بوده است. بر اساس بررسی‌های انجام‌شده، نمونه‌های آگرواسکارن دورتر از توده نفوذی تحت تأثیر سیالات با منشأ آب‌های جوی بوده‌اند. تعداد کمتری از نمونه‌های زون آگرواسکارن و نیز عمده نمونه‌های زون هورنفلس که اغلب از گمانه‌های نزدیک به توده نفوذی برداشت شده‌اند را می‌توان تحت تأثیر سیالات با منشأ ماگما دانست. بر این اساس و با تلفیق داده‌های ذکرشده می‌توان چنین برداشت کرد که فرایند آمیختگی هم‌دمای سیالات ماگمایی با شوری متفاوت، عامل کانه‌زایی اولیه در زون‌های اندواسکارن و هورنفلس بوده است. به باور دروموند و اوهموتو (Drummond and Ohmoto, 1985)، پدیده آمیختگی موجب کاهش دمای سیستم و کاهش انحلال‌پذیری عناصر کانه‌ساز و نهشت ماده معدنی می‌شود. در مراحل بعدی فرایند رقیق‌شدگی سطحی سیالات کانه‌ساز بر اثر مخلوط‌شدن با آب‌های جوی در مرحله دگرسانی پس‌رونده در مناطق سطحی‌تر و دورتر از توده نفوذی، باعث تکوین سیال کانه‌ساز و تشکیل زون آگرواسکارن و کانه‌زایی وسیع‌تر سولفیدی در اسکارن مزرعه شده است. در واقع دگرسانی پس‌رونده ناشی از تأثیر سیالات جوی در زون آگرواسکارن سبب تعدیل محیط بسیار اسیدی ناشی از تأثیر اولیه سیالات با منشأ ماگما و در نتیجه ناپایداری هم‌بافت‌های کلریدی و تن‌نشینی مقادیر زیاد سولفیدهای فلزی شده است. فرایند رقیق‌شدگی سطحی سیالات از عوامل مهم در ناپایداری هم‌بافت‌های کلریدی و هم‌زمانی نهشت آهن و مس در زون‌های اسکارنی و به دنبال آن تشکیل فازهای سولفیدی در مراحل پایانی کانی‌سازی است که در نتیجه کاهش ناگهانی فشار در

References

Aghanabati, A., 2004. Geology of Iran, Ministry of industry and mines, Geological survey of Iran. Tehran, Iran, 582 pp. (in Persian).
Aghazadeh, M., Castro, A., RashidnejadOmran,

N., Emami, M.H., Moinvaziri, H. and Badrzadeh, Z., 2010. The gabbro (shoshonitic)-monzonite-granodiorite association of Khankandi pluton, Alborz Mountains, NW Iran. Journal of Asian Earth Sciences, 38(5): 199–

- 219.
- Alavi, M., 2007. Tectonic of Zagros fold- thrust belt in Iran. *American Journal of Science*, 307(9): 1064–1095.
- Alavi, Gh., Moayyed, M. and Hoseinzadeh, M.R., 2015. Studies of petrography, mineral chemistry and petrogenesis Sheyvardagh batholith (north of Ahar, East Azarbaijan). *Iranian Journal of Geology*, 33(9): 105–122. (in Persian).
- Anders, E. and Gravenese, N., 1989. Abundances of the elements. Meteoritic and solar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(1): 197–214.
- Asiay Soufiani, F., Mokhtari, M.A.A., Kouhestani, H. and Azimzadeh, A.M., 2018. Geology, geochemistry and fluid inclusion of Qarachilar Cu-Mo-Au quartz veins, northeast of Kharvana, East Azerbaijan. *Journal of Economic Geology*, 10(1): 139–171. (in Persian with English abstract)
- Barati, M. and Gholipoor, M., 2015. Study of REE behaviors, fluid inclusions, and O, S stable Isotopes in Zafar-abad iron skarn deposit, NW Divandarreh, Kordestan province. *Journal of Economic Geology*, 6(2): 235–257. (in Persian with English abstract)
- Barnes, H.L., 1979. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. John Wiley, New York, 670 pp.
- Bazin, D. and Hubner, H. 1969. Copper deposits in Iran. Geological Survey of Iran, Tehran, Report 13, 190 pp.
- Berman, R.G., 1988. Internally- consistent thermodynamic data for minerals in the system Na₂O- K₂O- CaO- MgO- FeO- Fe₂O₃- Al₂O₃- SiO₂- TiO₂-H₂O-CO₂. *Journal of Petrology*, 29(2): 445–522.
- Bethke, P.M. and Barton, P.B., 1971. Distribution of some minor elements between coexisting sulfide minerals. *Economic Geology*, 66(1): 140–163.
- Bowman, J.R., 1998. Basic aspects and applications of phase equilibria in the analysis of metasomatic Ca-Mg-Al-Fe-Si skarns. In: D.R. Lentz (Editor), *Mineralized Intrusion-Related Skarn Systems*. Mineralogical Association of Canada Short Course, Ottawa, pp. 1–49.
- Drummond, S.E. and Ohmoto, H., 1985. Chemical evolution and mineral deposition in boiling hydrothermal systems. *Economic Geology*, 80(1):126–147.
- Duan, S., Zhang, Z., Jiang, Z., Zhao, J., Zhang, Y., Li, F. and Tian, J., 2014. Geology, geochemistry, and geochronology of the Dunde iron-zinc ore deposit in western Tianshan, China. *Ore Geology Reviews*, 57: 441–461.
- Ebrahimi, S., Alirezaei, S. and Pan, Y., 2009. Various epithermal precious metal systems in the Urmieh- Dokhtar magmatic assemblage, Iran. 19th Goldschmidt Conference, Davos, Switzerland.
- Ehya, F., 2012. Variation of mineralizing fluids and fractionation of REE during the emplacement of the vein-type fluorite deposit at Bozijan, Markazi Province, Iran. *Journal of Geochemical Exploration*, 112: 93–106.
- Einaudi, M.T. and Burt, D.M., 1982. Introduction terminology, classification and composition of Skarn Deposits. *Economic Geology*, 77(4): 745–754.
- Faure, G. and Mensing, T.M., 2005. *Isotopes: Principles and Applications*. John Wiley & Sons, New York, 897 pp.
- Floyd, P.A. and Winchester, J.A., 1975. Magma type and tectonic setting discrimination using immobile elements. *Earth and Planetary Letters*, 27(2): 211–218.
- Galoyan, Gh., Rolland, Y., Sosson, M., Corcini, M., Billo, S., Verati, Ch. and Melkonyan, R., 2009. Geology, geochemistry and 40Ar/39Ar dating of Sevan ophiolites (Lesser Caucasus, Armenia): Evidence for Jurassic back-arc opening and hot spot event between the South Armenia block and Eurasia. *Journal of Asian Earth Sciences*, 34(2):135–153.
- Gharesti, M., 2018. *Geochemical and Genesis Studies of Mazraeh skarn Deposit, with focus on gold mineralization, using Isotopic and thermometric data and comparison with other similar skarn deposits of Iran*. Ph.D. Thesis, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran, 239 pp. (in Persian with English abstract)
- Gharesti, M., Rasa, I. and Yazdi, M., 2018. Investigation of Mazraeh Skarn mineralization, North of Ahar, with an emphasis on fluid inclusion studies. *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy*, 26(1): 229–244. (in Persian with English abstract)
- Ghasemi, A. and Talbot, C.J., 2006. A new tectonic scenario for the Sanandaj–Sirjan Zone, Iran. *Journal of Asian Earth Sciences*, 26(6):

- 683–693.
- Ghorbani, M., 2011. Magmatism and Alteration in Ahar-Jolfa axis (Arasbaran), and their association with mineralization. *Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran*, 81(21): 23–38. (in Persian)
- Goldstrin, S.J. and Jacobsen, S.B., 1988. Rare earth element in river waters. *Earth and planetary Science Letters*, 89(1): 35–47
- Hassanpour, Sh., Rasa, I., Heidari, M., Matkan, A.A. and Moayyed, M., 2010. Geology, Alteration and Mineralization of Haftcheshmeh Cu-Mo Ore deposit. *Iranian Journal of Geology*, 15(4): 15–28. (in Persian)
- Hezarkhani, A., 2006. Geochemistry of the Anjerd Skarn and its association with copper mineralization, northwestern Iran. *International Geology Review*, 48(10): 892–909.
- Hoefs, J., 2009. Stable isotope geochemistry, 6th edition. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 293 pp.
- Ishikawa, Y., Sawaguchi, T., Iwaya, S. and Horiuchi, M., 1976. Delineation of prospecting targets for Kuroko deposits based on modes of volcanism of underlying dacite and alteration halo. *Mining Geology*, 26(137): 105–117. (in Japanese with English abstract)
- Jamali, H., Dilek, Y., Daliran, F., Yaghubpur, A. and Mehrabi, B., 2010. Metallogeny and tectonic evolution of the Cenozoic Ahar-Arasbaran volcanic belt, northern Iran. *International Geology Review*, 52(4): 608–630.
- Jiang, S.Y., Chen, Y.Q., Ling, H.F., Yang, H.J., Feng, H.Z. and Ni, P., 2006. Trace and rare earth element geochemistry and pb-pb dating of black shales and intercalated Ni-Mo-PGE Au sulphide ores in Lower Cambrian Strata, Yangtze Platform, South China. *Mineralium Deposita*, 41(5): 435–467.
- Kajiwara, Y. and Krouse, H.R., 1971. Sulfur isotope partitioning in metallic sulfide systems. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 8(11): 1397–1408.
- Karadag, M.M., Kupeli, S., Arik, F., Ayhan, A., Zedef, V. and Doyen, A., 2009. Rare earth element (REE) geochemistry and genetic implications of the Mortas bauxite deposit, Seydisehir/konya, Southern Turkey. *Chemie der Erde- Geochemistry*, 69(2):143–159.
- Karimzadeh Somarin, A., 2004. Garnet composition as an indicator of Cu mineralization: evidence from skarn deposits of NW Iran. *Journal of Geochemical Exploration*, 81(1):47–57.
- Karimzadeh Somarin, A. and Moayyed, M., 2002. Granite- and gabbro diorite- associated skarn deposits of NW Iran. *Ore Geology Reviews*, 20:127–138.
- Kato Y., 1999. Rare earth elements as an indicator to origins of skarn deposits, example of the Kamioka Zn-Pb and Yoshiwara - Sannotake (Cu- Fe) deposit in Japan. *Resource Geology*, 49(4): 183–198.
- Krauskopf, K.B. and Bird, D.K., 1995. Introduction to geochemistry. McGraw-Hill Inc, NewYork, 647 pp.
- Lescuyer, J.I. and Riou, R., 1976. Géologie de la region de Mianeh (Azarbayjan) : Contribution a leyude du volcanisme tertiaire de l' Iran. *Universite Scientifique et Medicale de Grenoble, Grenoble, France*, 234 pp.
- Lingang, X., Jingwen, M., Fuquan, Y., Hennig, D. and Jianmin, Z., 2010. Geology, geochemistry and age constraints on the Mengku skarn iron deposit in Xinjiang Altai, NW China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 39(5): 423–440.
- Lottermoser, B.G., 1992. Rare earth elements and hydrothermal ore formation processes. *Ore Geology Reviews*, 7(1): 25–41.
- Maanijou, M., Mostaghimi, M., Abdollahi Riseh, M. and Sepahi, A., 2012. Systematic sulfur stable isotope and fluid inclusion studies on veinlet groups in the Sarcheshmeh porphyry copper deposit: based on new data. *Journal of Economic Geology*, 4(2): 217–239. (in Persian with English abstract)
- Marschik, R., Spikings, R. and Kuscu, I., 2008. Geochronology and stable isotope signature of alteration related to hydrothermal magnetite ores in Central Anatolia, Turkey. *Mineralium Deposita*, 43(1):111–124.
- Mehrparto, M. and Nazer, Kh., 2001. Geological report of Kaleybar 1:100000 scale map. Geological Survey and Mineral Exploration of Iran publications, Tehran, Iran. (in Persian)
- Meinert, L.D., 1995. Compositional variation of igneous rocks associated with skarn deposits, Chemical evidence for genetic connection between petrogenesis and mineralization. In: J.F.H. Thompson (Editor), *Magma, fluids, and ore deposits*. Mineralogical Association of Canada Short Course, Ottawa, pp. 1–49.

- Mollai, H., Pe-piper, G. and Dabiri, R., 2013. Genetic relationships between skarn ore deposits and magmatic activity in the Ahar region, Western Alborz, NW Iran. *Geologica Carpathica*, 63(3): 207–225.
- Moore, F., Deymar, S. and Taghipour, B., 2012. Genetic relation between skarn mineralization and petrogenesis of the Darreh Zerreshk granitoid intrusion, southwest of Yazd. *Journal of Economic Geology*, 3(2): 97–110. (in Persian with English abstract)
- Ohmoto, H., 1972. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. *Economic Geology*, 67(5):551–579.
- Ohmoto, H. and Rye, R.O., 1979. Isotopes of sulfur and carbon. In: H.L. Barnes (Editor), *Geochemistry of hydrothermal deposits*. Wiley Interscience, New York, pp. 509–567.
- Perkins, E.H., Brown, T.H. and Berman, R.G., 1986. PTX-SYSTEM: Three programs for calculation of pressure-temperature-composition phase diagrams. *Computers and Geoscience*, 12(6): 749–755.
- Pons, J.M. and Franchini, M., 2009. Iron skarns of the Vegas Peladas district, Mendoza, Argentina. *Economic Geology*, 104(2): 157–184.
- Ramezani, T., Maanijou, M., Asadi, S., Lentz, D. and Pirouznia, N., 2018. Comparison of mineralization of the Sungun and Kighal porphyry copper deposits NW Iran: with an emphasis on fluid inclusion studies. *Journal of Economic Geology*, 10(2): 403–424. (in Persian with English abstract)
- Rollinson, H.R., 1993. *Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation*. Longman scientific and technical, Harlow, Essex, U.K, 252 pp.
- Schnetzler, C.C. and Philpott J.A., 1970. Partition coefficients of rare-earth elements between igneous matrix material and rock-forming mineral phenocrysts. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 34(3): 331–340.
- Sharp, Z., 2007. *Principles of stable isotope geochemistry*. Pearson/prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, United States, 344 pp.
- Sun, H., Wu, J., Yu, P. and Li, J., 1998. Geology, geochemistry and sulfur isotope composition of the Late Proterozoic Jingtieshan (Superior type) hematite-jasper-barite iron ores deposits associated with stratabound Cu mineralization in the Gansu Province, China. *Mineralium Deposita*, 34(1):102–112.
- Sverjensky, D.A., 1984. Europium redox equilibria in aqueous solution, *Earth and Planetary Science Letters*, 67(1): 70–78.
- Taylor, B.E. and O'Neil, J.R., 1977. Stable isotope studies of metasomatic Ca-Fe-Al-Si skarns and associated metamorphic and igneous rocks, Osgood Mountains, Nevada. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 63(1): 1–49.
- Taylor, B.E. and Liou, J.G., 1978. The low temperature stability of andradite in C-O-H fluids. *American Mineralogist*, 63(3–4): 378–393.
- Taylor, Y. and McLennan, S.M., 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell, Oxford, 312 pp.
- Tale Fazel, E., Mehrabi, B., Khakzad. A. and Kianpour, R., 2011. Stages and Mineralization Conditions of Dardvey Iron Skarn Based on Mineralogy and Fluid Inclusion Evidences, Sangan Area (Khorasan Razavi). *Scientific Quarterly Journal, Geosciences*, 82(21): 139–150. (in Persian with English abstract)
- Von Gehlen, K., Nielsen, H., Chunnett, I. and Rozendaal, A., 1983. Sulphur isotope in metamorphosed Percambrian Fe-Pb-Zn-Cu sulphides and barite at Aggeneys and Gamsberg, South Africa. *Mineralogical Magazine*, 47(345): 481–486.
- Weaver, B., Tarney, J., 1984. Empirical approach to estimating the composition of the Continental crust. *Nature*, 310(5978): 575–577.
- Wilkinson J.J., 2001. Fluid inclusions in hydrothermal ore deposits, *Lithos*, 55(1): 229–272.
- Wilson, M., 1989. *Igneous Petrogenesis, A Global Tectonic Approach*. Academic-Division of Unwin Hyman Ltd, Landon, 466 pp.
- Winter, J.D., 2001. *An Introduction to Igneous and Metamorphic Petrology*. Prentice Hall Inc, Upper Saddle River, New Jersey, 697 pp.
- Wood, S.A., 1990. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and Yttrium. Theoretical predictions of speciation in hydrothermal solutions to 350° at saturation water vapor pressure. *Chemical Geology*, 88(1–2): 99–125.
- Ye, L., Cook, N.J., Ciobanu, C.L., Yuping, L., Qian, Z., Tiegeng, L., Wei, G., Yulong, Y. and Danyushevskiy, L., 2011. Trace and minor

- elements in sphalerite from base metal deposits in South China: A LA-ICPMS study. *Ore Geology Reviews*, 39(4):188–217.
- Zahedi, A. and Boomeri, M., 2014. Using of Rare Earth Elements and Fluid inclusions in the Determination of the Forming Fluid Origin at the Panah-Kuh Skarn, NW Taft, Yazd Province. *Scientific Quarterly Journal of Geosciences*, 95(24): 329–340. (in Persian with English abstract)
- Zanetti, A., Mazzucchelli, M., Rivalenti, G. and Vannucci, R., 1999. The Finero phlogopite-peridotite massif: an example of subduction-related metasomatism. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 134(2):107–122.
- Zarei sahamieh, R., Zamanian, H., Pazoki, A., Barani, N. and Zall, F., 2016. Mineral chemistry and temperature condition investigations of the Sarvian Iron ore deposit, Markazi province, Delijan city. *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy*, 24(3): 435–448. (in Persian with English abstract)



Study of the Origin and Evolution of Mineralizing Fluid using Geochemical Analysis of Rare Earth Elements and Sulfur Stable Isotopes in Mazraeh Cu-Fe-Au Skarn Deposit, North of Ahar

Mehdi Gharesi*, Mohammad Yazdi and Iraj Rasa

Mineral Geology and Hydrogeology Department, Faculty of Earth Sciences, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

Submitted: June 02, 2018

Accepted: Jan. 19, 2019

Keywords: *Mineralizing fluid, Rare Earth Elements, Sulfur isotope, Mazraeh Skarn, Ahar–Arasbaran metallogenic belt*

Introduction

The Western Alborz - Lesser Caucasus metallogenic belt includes important Cu and Cu-Au skarn, porphyry and epithermal deposits of Tertiary age in Iran, Turkey and Armenia (Karimzadeh Somarin and Moayyed, 2002; Karimzadeh Somarin, 2004). Important deposits such as Sungun and Masjed Daghi have been situated in this zone in Iran (Ghorbani, 2011). Some researchers have called this zone in the north-western part of the Iranian Copper belt Arasbaran Copper belt (Hassanpour et al., 2010). The Mazraeh deposit is located 20 km north of Ahar city between geographical longitudes $47^{\circ} 00'$ and $47^{\circ} 08'$, and latitudes $38^{\circ} 40'$. In addition, $38^{\circ} 36'$ is a part of Arasbaran Copper Belt in the Kaleyber's 1:100000 geological map. In recent years, it has become possible to study subsurface samples in this deposit to a depth of 300 meters and provide the opportunity for extensive study of mineralogy and geochemistry of this deposit by conducting systematic exploratory drillings by the National Copper Corporation. Considering the relatively high amounts of gold in cores obtained from drill holes, the study of relationship between gold mineralization and other metals in this deposit has become important for assessing the mineral potential of this deposit. Better understanding of the mechanisms of mineralization in this deposit is useful for its comparison with other similar

deposits and better exploratory design for exploration of similar undiscovered deposits in this region. Nowadays, the origin of mineralizing fluids can be discussed with higher certainty with advances in experimental methods including isotopic analysis, fluid inclusion and REE studies (Bowman, 1998). We can obtain valuable information about the origin of fluids causing skarn ore deposits by studying the REE ratios in rock samples. The study of stable isotopes also provides valuable information on temperature of mineralization and physicochemical conditions of mineralizing fluids. Contrary to old beliefs that mineralizing fluids originated from magma in all deposits, the study of stable isotopes has shown that water from other sources can also play an important role in the formation of many deposits (Meinert, 1995). Previous studies have proved that both magmatic and meteoric water have been important in the formation and genesis of many skarn deposits (Taylor and Oneil, 1977). In this paper, we tried to use data from sulfur isotopic studies and the geochemistry of trace and rare earth elements to determine the source and type of fluids affecting mineralization in the Mazraeh skarn deposit.

Materials and methods

In order to investigate and identify the fluids effective in the process of skarn mineralization, 22

*Corresponding author Email: mehdiigharesi@gmail.com; m_gharesi@sbu.ac.ir

samples (20 samples from the mineralized zone and 2 samples from the intrusive body) were sent to the Binaloud laboratory for ICP-MS analysis. The results were used in geochemical diagrams. For isotopic studies, samples were taken from different parts of the mineralized skarn. 10 samples of sulfides (pyrite and chalcopyrite) were selected to study sulfur stable isotopes. After crushing the samples, the sulfides were separated under a binocular microscope from waste gangue and they were powdered in agate poulder to obtain a concentrate of mineral sulfide. Purity of the sulfides as higher than 95% and weight of the samples was 100 to 150 mg. Isotopic measurements were performed by a mass spectrometer at Ottawa University, Canada. The type of sulfides and their isotope values based on isotopic standard of the CDT are reported in Table 2.

Results

The results of geochemical studies of rare earth elements indicate the combined effects of magmatic and meteoric water in mineralized fluids in the Mazraeh deposit. Accordingly, magmatic fluids have influenced the mineralizing fluids in the early stages of mineralization. However, the effect of meteoric water on mineralizing fluid in the process of fluid dilution and precipitation of sulfide minerals during the retrograde alteration stage has been more effective in the main and final stages of mineralization. The results of sulfur isotope analysis indicated that sulfur in mineralized fluids has originated from magmatic sources. Also, isotopic thermometry shows temperature of 369 ° C for sulfide mineralization. This temperature indicates the beginning stage of sulfide mineralization in progressive alteration stage.

Acknowledgement

The financial support for this research, which is part of the Ph.D. thesis of the first author, has been conducted by the research and development affairs of the National Iranian Copper Industry

Company (Sarcheshmeh). We thank the management of research and development affairs and the staff of the National Copper Company in Ahar and Varzeqan for their cooperation in sampling.

References

- Bowman, J.R., 1998. Basic aspects and applications of phase equilibria in the analysis of metasomatic Ca-Mg-Al-Fe-Si skarns. In: D.R. Lentz (Editor), *Mineralized Intrusion-Related Skarn Systems*. Mineralogical Association of Canada Short Course, Ottawa, pp. 1–49.
- Ghorbani, M., 2011. Magmatism and Alteration in Ahar-Jolfa axis (Arasbaran), and their association with mineralization. *Journal of Sciences, Islamin Republic of Iran*, 81(21): 23–38. (in Persian)
- Hassanpour, Sh., Rasa, I., Heidari, M., Matkan, A.A. and Moayyed, M., 2010. Geology, Alteration and Mineralization of Haftcheshmeh Cu-Mo Ore deposit. *Iranian Journal of Geology*, 15(4): 15–28. (in Persian)
- Karimzadeh Somarin, A., 2004. Garnet composition as an indicator of Cu mineralization: evidence from skarn deposits of NW Iran. *Journal of Geochemical Exploration*, 81(1):47–57.
- Karimzadeh Somarin, A. and Moayyed, M., 2002. Granite- and gabbro diorite- associated skarn deposits of NW Iran. *Ore Geology Reviews*, 20:127–138.
- Meinert, L.D., 1995. Compositional variation of igneous rocks associated with skarn deposits, Chemical evidence for genetic connection between petrogenesis and mineralization. In: J.F.H. Thompson (Editor), *Magmas, fluids, and ore deposits*. Mineralogical Association of Canada Short Course, Ottawa, pp. 1–49.
- Taylor, B.E. and O'Neil, J.R., 1977. Stable isotope studies of metasomatic Ca-Fe-Al-Si skarns and associated metamorphic and igneous rocks, Osgood Mountains, Nevada. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 63(1): 1–49.