

ویژگی‌های ایزوتوپی گوگرد و ارتباط آن با مقادیر گوگرد و کربن آلی کل (TOC) در کانسار مس رسوبی منطقه نهند- ایوند، شمال غرب ایران

سیده نرگس ساداتی^{۱*}، محمد یزدی^۲ و زهرا نوریان رامشه^۲

(۱) گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

(۲) گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

دریافت مقاله: ۱۳۹۵/۰۳/۲۶، پذیرش: ۱۳۹۶/۰۲/۰۶

چکیده

کانه‌زایی مس رسوبی در محدوده نهند- ایوند در فاصله ۲۰ کیلومتری شمال شهر تبریز قرار دارد. این منطقه معدنی از لحاظ ساختاری در زون البرز- آذربایجان قرار گرفته است و قسمت کوچکی از منطقه ارسباران را تشکیل می‌دهد. سنگ میزبان اصلی کانی‌سازی از جنس ماسه‌سنگ و سیلت سنگ غنی از مواد آلی به سن میوسن است. ابعاد مواد آلی در نمونه دستی بین چندین میلی‌متر تا ۵-۱۰ سانتی‌متر است. افق‌های کانی‌سازی شده به ابعاد بیست سانتی‌متر تا بیش از یک متر در منطقه دارای سولفیدها و کربنات‌های پراکنده مس در طول مرزهای احیا است و در بین رسوبات سیلتی و مارنی، شیل، سیلت‌سنگ و ماسه‌سنگ قرمز واقع شده است. به نظر می‌رسد که تخلخل و نفوذپذیری خوب سنگ‌های میزبان (۵ تا ۱۰ متر) در مجاورت واحدهایی با نفوذپذیری کمتر (شیل، مارن و سیلت‌سنگ قرمز) شرایط مطلوبی برای مهاجرت جانبی سیال کانه‌دار و کانی‌سازی فراهم آورده است. از طرف دیگر عوامل ساختاری (از جمله شکستگی‌ها، گسل‌ها، چین‌خوردگی و...) در شدت دگرسانی سوپرژن که موجب جابه‌جایی مجدد و پراکندگی کانه‌زایی در زون‌های نزدیک به سطح می‌شود، مؤثر است. برای بررسی منشأ گوگرد محدود نهند- ایوند، آنالیز ایزوتوپی گوگرد بر روی ۱۷ نمونه سولفیدی انجام شد. مقادیر $\delta^{34}\text{S}$ کانی‌های سولفیدی در نمونه‌های بررسی شده در مقاطع مختلف اغلب منفی بوده و مقادیر متنوعی بین ۲۷/۹- تا ۱/۳ در هزار را نشان می‌دهند. در حقیقت، مقادیر ایزوتوپی گوگرد در این نمونه‌ها نشان‌دهنده این است که منشأ گوگرد در ماسه‌سنگ‌های کانی‌سازی شده منطقه مورد بررسی نشأت گرفته از احیای باکتریایی سولفات توسط مواد آلی است.

واژه‌های کلیدی: ایزوتوپ گوگرد، مواد آلی، کانی‌سازی مس، ماسه‌سنگ خاکستری، احیای باکتریایی سولفات

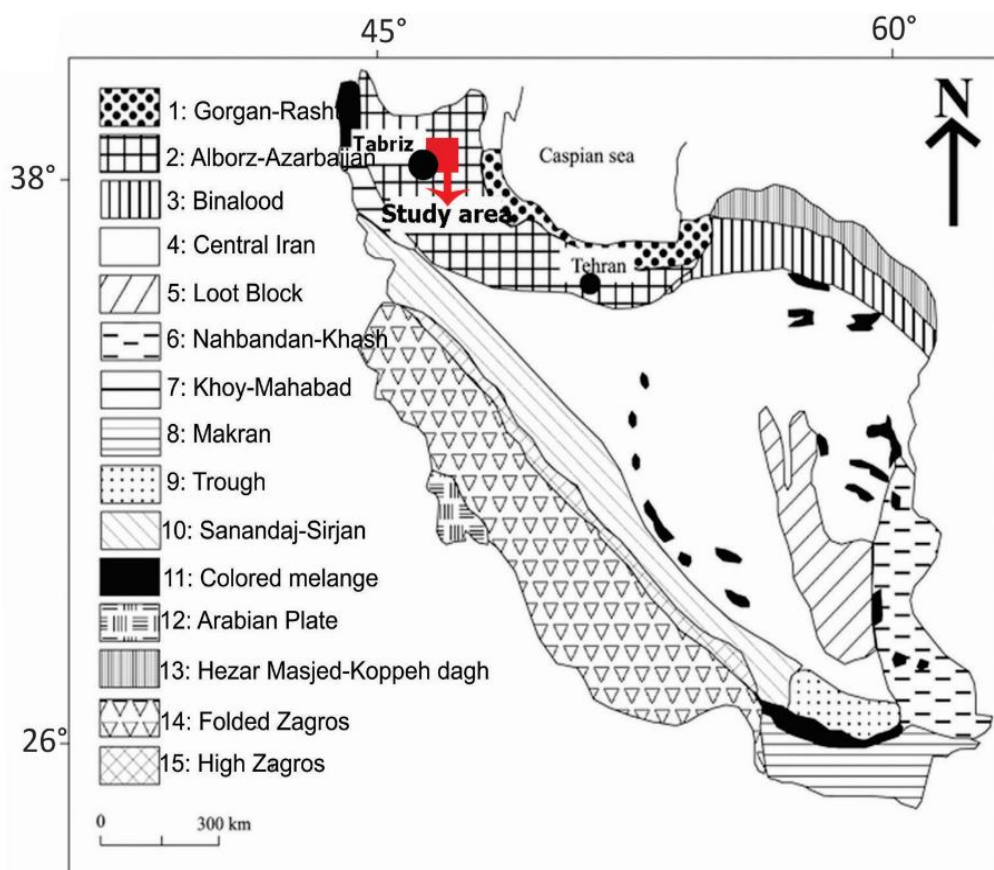
مقدمه

است که اغلب متشکل از ماسه‌سنگ، سیلت‌سنگ و رسوبات شیلی و مارنی است (شکل ۲-۱). برای یافتن منشأ احتمالی گوگرد در کانسنگ سولفیدی، بررسی‌های ایزوتوپی گوگرد بر روی نمونه‌های سولفیدی انجام شد. عناصری که از لحاظ ژئوشیمی ایزوتوپی پایدار حائز اهمیت هستند، جرم اتمی کم و

منطقه اکتشافی نهند- ایوند در ۲۰ کیلومتری شمال تبریز، استان آذربایجان شرقی و در زون البرز غربی- آذربایجان واقع شده است (شکل ۱). مشاهدات صحرائی در منطقه مورد بررسی بیانگر حضور افق‌های کانه‌دار در واحد $M^2\text{mg}$ سازند قرمز بالایی

گوگرد و نحوه چرخه آن در سطح زمین فراهم کند و شاخص بسیار مهمی برای تفسیر فرآیندهای محیط زمین‌شناسی باشد (Bendall et al., 2006). این پژوهش حاصل تلفیق شواهد زمین‌شناسی و ایزوتوپی برای بررسی کانی‌سازی و منشأ آن در ماسه‌سنگ‌های قرمز و خاکستری ناحیه مورد بررسی است. در این مقاله سعی می‌شود با استفاده از شواهد زمین‌شناسی در کنار داده‌های ایزوتوپی، تفسیری را ارائه کنیم که به درک بهتر فرآیندهای تشکیل کاناسار در محدوده نهند-ایوند منجر شود.

معمولاً بیش از یک ایزوتوپ دارند. این ایزوتوپ‌ها (به‌عنوان مثال H, C, O, N, S) در حالت‌های اکسیداسیون متفاوتی حضور داشته و طی فرآیندهای زیستی و همین‌طور واکنش آلی، تغییراتی در وضعیت اکسیداسیون آنها روی می‌دهد. به‌همین دلیل ترکیب ایزوتوپی آنها نشان‌دهنده سرنوشت حاکم در طول تشکیل آنها بوده است (Alirezaei, 2009). حضور گوگرد در اغلب محیط‌های طبیعی به‌همراه تغییرات وسیع آن (بیش از ۱۸۰‰) موجب شده است که ترکیب ایزوتوپی گوگرد که به‌صورت $\delta^{34}\text{S}$ بیان می‌شود، اطلاعات باارزشی در مورد منشأ



شکل ۱. زون‌های مهم ساختاری ایران (Nabavi, 1976) و موقعیت منطقه نهند-ایوند در زون البرز غربی-آذربایجان

Fig. 1. Major structural zones of Iran (Nabavi, 1976) and the location of Nahand-Ivand area in the western Alborz-Azərbayjan zone

آذربایجان شرقی (تسوج، چشمه کنان، خواجه و ...) شناخته شده است. منطقه نهند-ایوند در بیست کیلومتری شمال تبریز واقع شده است. از لحاظ واحدهای زمین‌شناسی حوضه تبریز

زمین‌شناسی ناحیه مورد مطالعه

کانی‌سازی مس به‌صورت رسوبی در واحدهای زمین‌شناسی مربوط به دوره میوسن (سازند قرمز بالایی) در چندین نقطه از

در برخی نواحی شده است.

مواد و روش‌ها

برای بررسی کانی‌شناسی و ژئوشیمیایی زون‌های کانی‌سازی شده در محدوده نهند-ایوند بیش از ۱۰۰ نمونه از ماسه‌سنگ متوسط‌دانه واحد M^2_{mg} سازند قرمز بالایی، جایی که مواد آلی زون‌های خاکستری و احیا را در میان واحدهای تخریبی قرمز و اکسیدان ایجاد کرده است، جمع‌آوری شد.

برای پی‌بردن به منشأ گوگرد، بررسی‌های ایزوتوپی گوگرد بر روی ۱۷ نمونه با استفاده از طیف‌سنج جرمی در آکادمی زمین‌شناسی چین انجام شد. همچنین اندازه‌گیری کربن آلی^۱ و گوگرد به‌وسیله آنالیزگر سولفید و کربن LECO بر روی ۴۸ نمونه انجام شد.

آماده‌سازی نمونه‌ها

در ماسه‌سنگ‌های کانی‌سازی شده منطقه نهند-ایوند، چندین ویژگی کانی‌سازی همچون طبیعت درهم‌رشد یافته^۲ کانی‌های سولفیدی، اندازه ریز و محبوس‌شدگی آنها در میان دانه‌های تخریبی و وجود سیمان کلسیتی، جداسازی فیزیکی آنها را تقریباً غیرممکن می‌سازد. به‌همین دلیل پس از بررسی‌های میکروسکوپی و تعیین محل دقیق کانی‌سازی، از روش‌های میکرودریل که قادر به جداسازی قسمت‌های کانی‌سازی در ابعاد 1mm است، کمک گرفته شد و قطعات جداشده بعد از بودر کردن برای انجام بررسی‌های ایزوتوپی در آکادمی زمین‌شناسی چین^۳ مورد بررسی قرار گرفت. البته در تفسیر نتایج، آلودگی احتمالی با ژئوپس و باریت - که به‌صورت میان‌لایه همراه با لایه‌های رسوبی مس‌دار وجود دارد- نیز در نظر گرفته شده است.

گاز مورد استفاده در آزمایش‌ها، گاز SO_2 است که از واکنش کانی‌های سولفیدی با یک عامل اکسیدکننده مانند O_2 ، V_2O_5

شامل سازند قرمز قم و سازند قرمز بالایی است. این حوضه پس از پس‌روی دریای قم (کنگلومرای واحد Mcl) با یک دوره از رسوب‌گذاری قاره‌ای دنبال می‌شود که متشکل از شیل، مارن، سیلت‌سنگ، ماسه‌سنگ، کنگلومرای همراه واحدهای تبخیری است (Karimzadeh Somarin, 2004). ضخامت این سازند بیشتر از ۲۰۰۰ متر است و سن آن اواسط تا اواخر میوسن در نظر گرفته شده و بنا بر پژوهش ریچنباکر و همکاران (Reichenbacher et al., 2011) سازند قرمز بالایی نامیده شده است. در سالیان اخیر در منطقه مورد بررسی لایه‌های مس‌دار (درون لایه M^2_{mg}) شناسایی شده است (Aghazadeh and Badrzadeh., 2012). این لایه از ماسه‌سنگ‌های سبز و خاکستری در میان واحدهای رسوبی قرمز رنگ تشکیل شده است که بر اساس بررسی‌های دیرینه‌شناسی دارای سن میوسن میانی است (Sen and Purabrishemi, 2010). گسترش و ضخامت افق‌های کانی‌سازی شده در این منطقه در شکل B-۲ نشان داده شده است و از لحاظ کانی‌شناسی اغلب شامل سولفیدها (کالکوسیت و کوولیت) و کربنات‌های پراکنده مس (مالاکیت و آزوریت) در طول مرزهای احیا درون ماسه‌سنگ‌های خاکستری غنی از مواد آلی در تماس با رسوبات سیلتی و مارنی، شیل، سیلت‌سنگ و ماسه‌سنگ قرمز است (Sadati et al., 2016).

همچنین این واحد شامل نهشته‌های گسترده‌ای از لایه‌های تبخیری (ژئوپس و نمک)، گنبد‌های نمکی و سنگ‌های آتشفشانی داسیتی جوان است. چین‌خوردگی‌هایی با روند شمال‌غرب-جنوب‌شرق موجب تشکیل مجموعه‌ای از طاق‌دیس و ناودیس در ناحیه مورد بررسی شده است. گسل تبریز مهم‌ترین گسل موجود در منطقه است که آخرین عملکرد آن به‌صورت راست‌گرد بوده است (Ghorbani, 2013) و موجب جابه‌جایی روند کانی‌سازی در ماسه‌سنگ‌های خاکستری

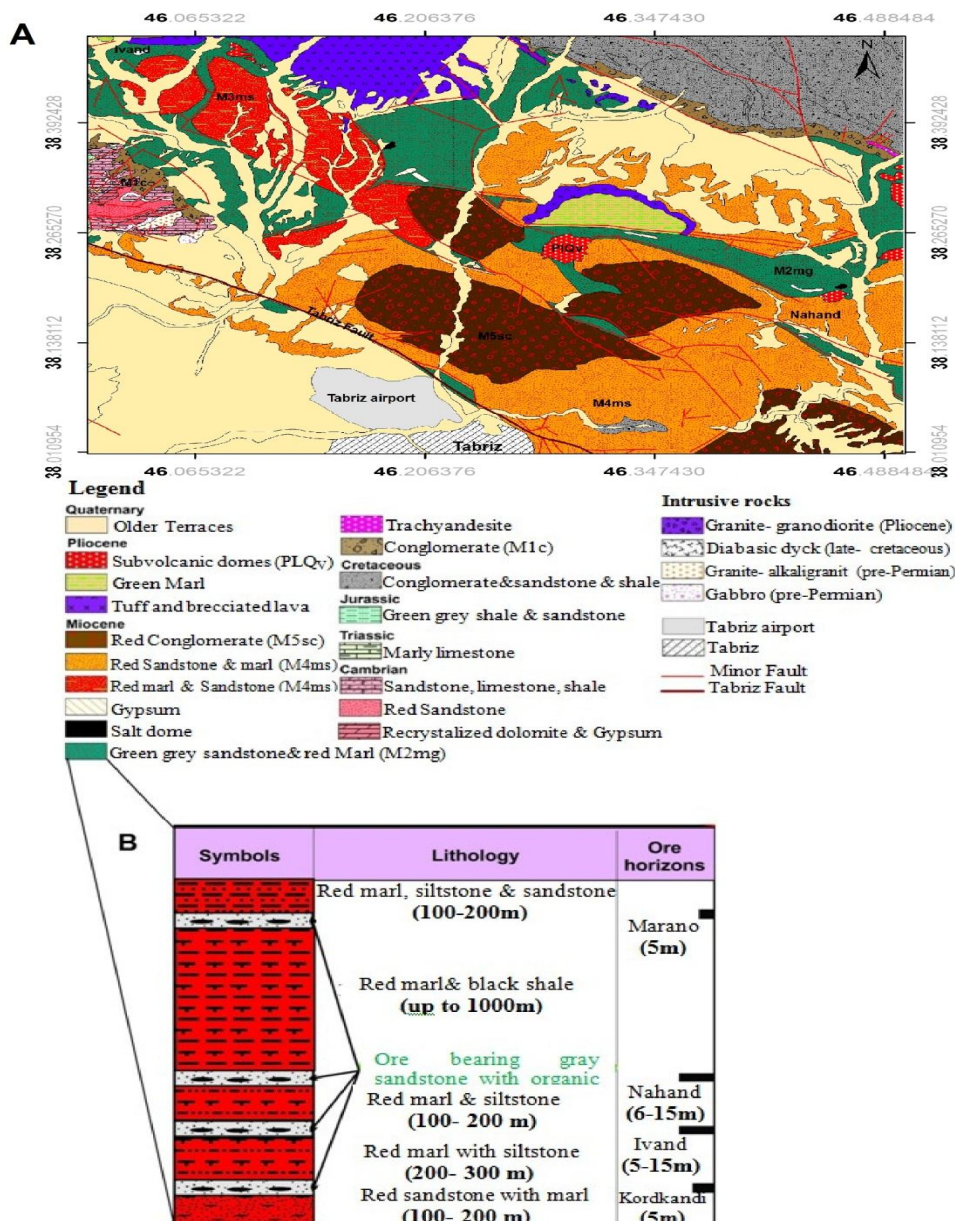
1. Total Organic Carbon (TOC)

2. Intergrown

3. Chinese Academy of Geological Sciences (CAGS)

252 MAT اندازه‌گیری شدند. داده‌های ایزوتوپی بر اساس در هزار (%) نسبت به استاندارد CDT^۱ ارائه شده است و دقت آنالیزها 0.3% بوده است. مشخصات مربوط به نمونه‌های آنالیز شده همراه با داده‌های حاصل از آنالیز ایزوتوپی گوگرد در جدول ۱ آمده است.

Cu₂O, CuO به دست می‌آید. در این پژوهش با استفاده از V₂O₅ به عنوان اکسیدان، سولفیدها را به دی‌اکسید سولفور تبدیل کرده و سپس گازهای آزاد شده توسط هلیوم از ستون‌های اکسایش - کاهش عبور داده شده است و در نهایت ترکیب ایزوتوپی آن به وسیله دستگاه طیف‌سنج جرمی Finnigan



شکل ۲. A: نقشه زمین‌شناسی ناحیه نهند- ایوند، برگرفته از نقشه زمین‌شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ (Asadian, 1993) (واحدهای ماسه‌سنگی میزبان

کانی‌سازی به رنگ سبز نمایش داده است) و B: موقعیت افق‌های کانی‌سازی

Fig. 2. A: Geological map of Nahand-Ivand area (after geological map with 1:100000 scale) (Asadian, 1993) (Sandstone host rock is shown with green color). B: Location of mineralization horizons

جدول ۱. نتایج آنالیز ایزوتوپی طیف‌سنج جرمی برای $\delta^{34}\text{S}$ ، TOC و گوگرد در منطقه نهند- ایوند

Table 1. Representative chemical analysis of Mass Spectrometry for $\delta^{34}\text{S}$, TOC and sulfur in Nahand- Ivand area

Sample	Longitude and latitude	Rock Type	Main Sulfide	$\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}\text{‰}$	TOC	S
IR-NA-5	46° 29' 431" 38° 13' 459"	Gray Sandstone	Barite	2	<0.10	0.025
IR-NA-22(Sulfur)	46° 16' 000" 38° 08' 691"	Shale	Native Sulfur	-19.9	1.28	10.38
IR-S-36	46° 21' 002" 38° 13' 495"	Gray Sandstone	Pyrite	-12.4	0.16	0.039
IR-K-45	46° 15' 965" 38° 13' 608"	Gray Sandstone	Covellite-Djulerite	-2.4	0.17	0.14
IR-K-48	46° 15' 906" 38° 13' 604"	Gray Sandstone	Barite	2.9	0.25	1.72
IR-K-51	46° 15' 856" 38° 13' 637"	Shale	Native Sulfur	0.9	0.34	0.055
IR-MR-55a	46° 27' 211" 38° 10' 542"	Gray Sandstone	Barite	7.8	0.13	0.079
IR-MR-55b	46° 27' 211" 38° 10' 542"	Gray Sandstone	Pyrite	-27.9	0.2	0.28
IR-MR-55c	46° 27' 211" 38° 10' 542"	Shale	Native Sulfur	-4.2	0.37	0.027
IR-MR-56	46° 27' 585" 38° 09' 848"	Gray Sandstone	Barite	9.4	0.14	0.061
IR-MR-57	46° 28' 858" 38° 12' 368"	Gray Sandstone	Djulerite-Chalcopyrite	-5.5	1.06	1.26
IR-MR-58	46° 28' 863" 38° 12' 338"	Gray Sandstone	Djulerite - Covellite	-13	0.46	0.57
IR-MN-65	46° 11' 805" 38° 16' 531"	Shale	Native Sulfur	0.5	0.18	0.017
IR-S-HS	46° 21' 126" 38° 13' 432"	Gray Sandstone	Pyrite -Djulerite - Covellite	-25	4.36	5.46
An.ch5.3	46° 17' 101" 38° 07' 904"	Gray Sandstone	Pyrite	-4.1	/	/
An.ch13.3	46° 16' 066" 38° 08' 659"	Gray Sandstone	Pyrite	1.3	/	/

به سمت مثبت سوق دارد و در سیستم‌هایی که گوگرد آن در نتیجه احیای باکتریایی سولفات حاصل شده است (مانند کوپرشیفر و کمرند مس آفریقا)، به سمت مقادیر ایزوتوپی منفی تمایل دارد. با توجه به داده‌های به‌دست آمده، دامنه تغییرات ایزوتوپی گوگرد در کانسار مس منطقه نهند-ایوند قابل مقایسه با دیگر ذخایر مس با سنگ میزبان رسوبی است (شکل ۴).

سازوکار تشکیل کانی‌سازی سولفیدی در منطقه نهند-ایوند

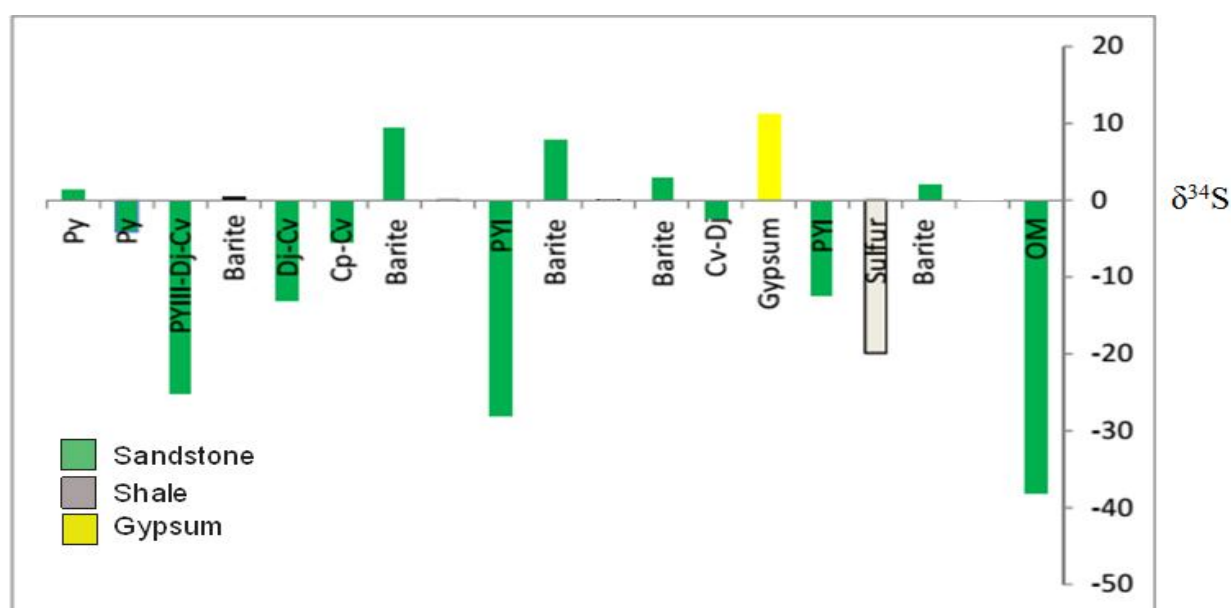
در منطقه مورد بررسی، تشکیل کانی‌سازی مس در سنگ میزبان رسوبی، فراوانی لایه‌های تبخیری در سنگ میزبان و نبود گوگرد با منشأ ماگمایی نشان می‌دهد که کانی‌سازی مس در واحد M_2^{mg} سازند قرمز بالایی، گوگرد خود را از طریق زیستی به وسیله احیای باکتریایی BSR¹ یا از طریق شیمیایی به وسیله احیای ترموشیمیایی سولفات موجود در رسوبات TSR² به دست آورده است.

تغییرات ایزوتوپی گوگرد در نمونه‌های مورد مطالعه

مقدار ایزوتوپ گوگرد در نمونه‌های مورد مطالعه بین ۲۷/۹- (پیریت) تا ۹/۴ در هزار (باریت) متغیر است. بر اساس بررسی‌های ایزوتوپی که بر روی قسمت‌های کانی‌سازی شده ۸ نمونه ماسه‌سنگی (به‌دست آمده از ۵ محل متفاوت) که اغلب از پیریت، کالکوپیریت، ژولریت، دیژنیت و کولیت بودند، مقادیر $\delta^{34}S$ کانی‌های سولفیدی در نمونه‌های بررسی شده در مقاطع مختلف عمدتاً منفی و مقدار تغییرات ایزوتوپی بین ۲۷/۹- تا ۱/۳ بوده است، (مقادیر مثبت احتمالاً ناشی از آغشتگی احتمالی این نمونه‌ها با باریت است) (شکل ۳).

مقایسه تغییرات ایزوتوپی گوگرد در کانسارهای مهم سولفیدی با ناحیه مورد مطالعه

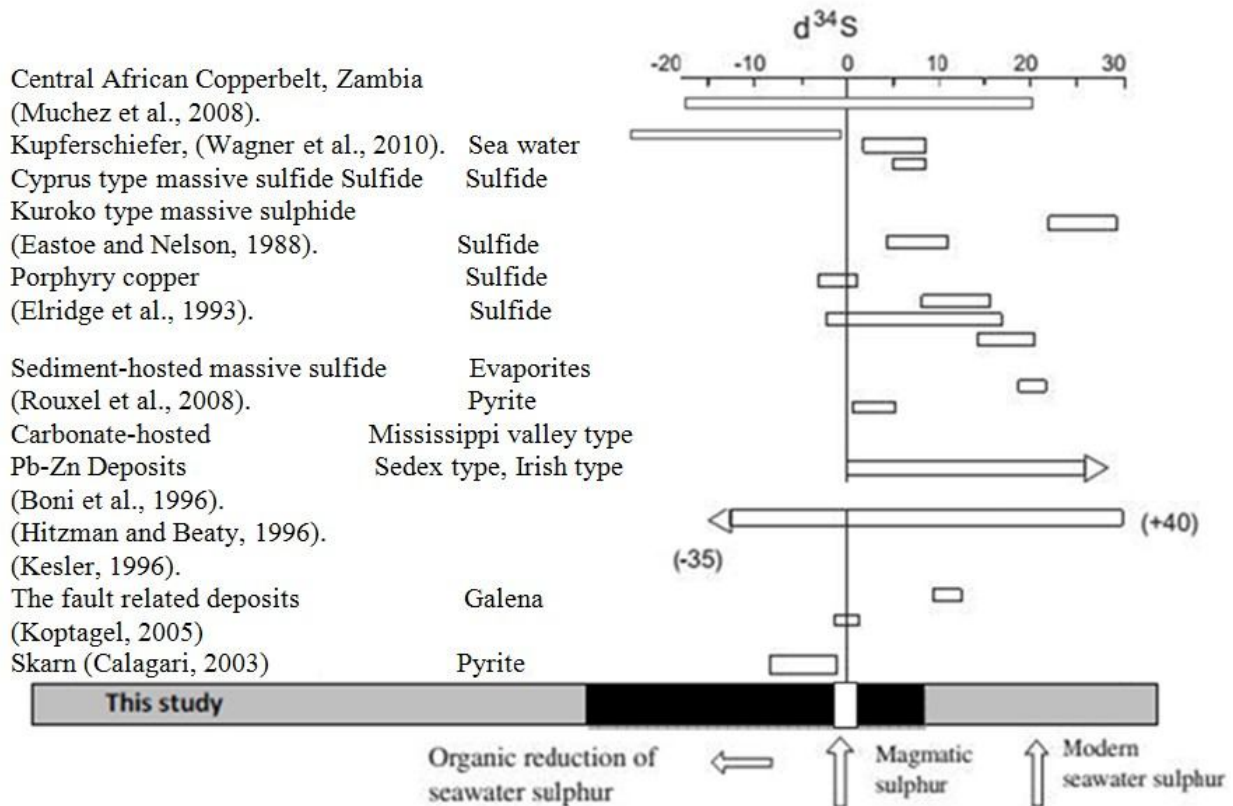
دامنه وسیع مقادیر $\delta^{34}S$ در کانی‌های مهم سولفیدی موجود در کانسارهای مختلف در شکل ۴ نمایش داده شده است. گوگرد موجود در سنگ‌های آذرین به‌خصوص ماگمایی که مستقیماً از گوشته منشأ گرفته است حاوی مقادیر نزدیک به صفر است (Yazdi, 2003). در سیستم آب دریا‌های امروزی، مقادیر آن



شکل ۳. ترکیب $\delta^{34}S$ کانیهای سولفیدی غالب در انواع سنگ‌های منطقه نهند-ایوند

Fig. 3. Sulfur isotope composition of main sulfide minerals in NahandIvand area

1. Bacterial sulphate reduction
2. Thermochemical sulfate reduction



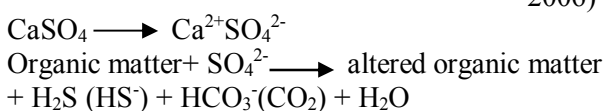
شکل ۴. مقادیر $\delta^{34}\text{S}$ برای کانی‌های مهم سولفیدی در کانسارهای مختلف با تغییرات کالندر (Kalender, 2011) و مقایسه آنها با نتایج به‌دست‌آمده برای کانسار مس منطقه نهند- ایوند

Fig. 4. $\delta^{34}\text{S}$ values for sulfur bearing minerals in various deposits (Kalender, 2011) and comparison them with the results of study area in Nahand- Inand

زیر به شرح بیشتر احیای باکتریایی سولفات که احتمالاً فرآیند اصلی در تشکیل این کانسار است، می‌پردازیم.

احیای باکتریایی سولفات

محیط‌های مناسب برای احیای باکتریایی سولفات و در نتیجه ایجاد تغییرات ایزوتوپی بزرگ با حضور مواد آلی کافی و کمبود اکسیدکننده‌ها در رسوبات شناسایی می‌شوند. احیای باکتریایی سولفات^۱ مهم‌ترین روش غیر هوازی برای تجزیه مواد آلی در رسوبات اقیانوسی است و مرتبط با چرخه کربن و گوگرد بر طبق واکنش عمومی زیر است (Dewaele et al., 2006)



1. Bacterial sulphate reduction (BSR)

احیای ترموشیمیایی سولفات

برای احیای ترموشیمیایی سولفات در طول زمان زمین‌شناسی، دمای بالایی (بیش از ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد) نیاز است (Kakegawa and Nanri, 2006). مشاهدات میکروسکوپی نشان‌دهنده است که نمونه‌ها بافت رسوبی اولیه را حفظ کرده‌اند و شواهدی همچون حضور مواد آلی و نبود شواهد دگرسانی حرارت بالا، نشان‌دهنده تشکیل این کانسار در حرارت‌های پایین است (Brown, 2013, Sadati et al., 2013, Rajabpour et al., 2013). لذا می‌توان نتیجه گرفت که سولفور موجود در کانی‌های سولفیدی منطقه مورد بررسی از احیای باکتریایی سولفات BSR به‌وجود آمده است و فراوانی مواد آلی در رسوبات نیز تأییدکننده این مطلب است (Brown, 2013).

گرفت. یکی از آنها منشأ رسوبی - دیاژنزی با مقادیر $\delta^{34}\text{S}$ منفی است که نزدیک به مقادیری است که در کوپر شیفر یافت شده است و نشان‌دهنده احیای باکتریایی سولفات است.

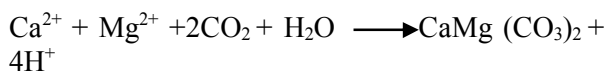
در مجموع، نتایج ایزوتوپی نشان می‌دهد که وقتی سیالات آب‌های جوی با پیریت‌های موجود در ماسه‌سنگ‌ها واکنش می‌دهند، مقادیر $\delta^{34}\text{S}$ آنها نزدیک به پیریت‌های رسوبی دیاژنزی می‌شود. از آنجایی که سنگ‌ها مقادیر کافی سیمان کربناته دارند، موجب تغییرات pH سیال به سمت مقادیر آلکانان بیشتر و در نتیجه موجب کاهش حلالیت پیریت و دیگر سولفیدهای فلزی پایه می‌شود. بنابراین، منشأ گوگرد احیا برای این آب‌های زیرزمینی احتمالاً مشتق شده از حل پیریت‌های رسوبی - دیاژنزی است که دارای مقادیر ایزوتوپی گوگرد منفی هستند؛ ولی از آنجا که میزان پیریت موجود در سازند قرمز بالایی کمتر از آن است که بتواند این حجم کانی‌سازی را ایجاد کند، قسمتی از بودجه این سولفور می‌تواند ناشی از گوگردهایی باشد که در پیوند با مواد آلی است (جدول ۱ و شکل ۲). مقادیر مثبت احیای سولفات باکتریایی می‌تواند نشانه محیط و سیستمی نسبتاً بسته برای احیای سولفات باشد.

رابطه مقادیر ایزوتوپی گوگرد با مقدار گوگرد و کربن آلی کل

مشاهدات صحرایی و میکروسکوپی نشان می‌دهد که کانی‌سازی‌ها اغلب در داخل کانال‌های قدیمی و در همراهی نزدیک با مواد آلی و به موازات لایه‌بندی سنگ‌ها هستند (Sadati et al., 2013). نمونه‌های پودر شده به وسیله آنالیزگر گوگرد و کربن مدل Leco C244 تجزیه شدند و نتایج آن در جدول ۲ آمده است.

در این بخش از مقاله، از رابطه میان کربن آلی و گوگرد استفاده شده است تا تفاوت میان کانی‌سازی تشکیل شده در شرایط اکسیداسیون مختلف مورد بررسی قرار داده شود. چنان که در جدول ۲ نشان داده شده است، محتوای گوگرد و کربن بر اساس عیار مس و کانی‌شناسی ماده معدنی به گروه‌های زیر تقسیم شدند:

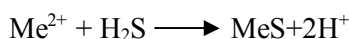
تولید HCO_3 در طول واکنش احیای باکتریایی سولفات، موجب رسوب‌گذاری و جانشینی انیدریت به وسیله دولومیت ریزدانه می‌شود.



باکتری‌های احیاکننده سولفات به‌طور ترجیحی سولفیدی را تولید می‌کنند که از لحاظ ایزوتوپی نسبت به سولفات اولیه سبک‌تر است. سولفیدهای سبک ایجادشده از طریق احیای باکتریایی سولفات می‌تواند با آهن واکنش دهند و سولفیدهای آهن و در نهایت پیریت FeS_2 را تولید کنند. پیریت مهم‌ترین محصول فرعی احیای باکتریایی سولفات BSR است، این فرآیند در دمای بین ۶۰ تا ۸۰ درجه سانتی‌گراد به وقوع می‌پیوندد (Dewaele et al., 2006).



محصول بعدی احیای باکتریایی سولفات، H_2S است که به رسوب‌گذاری کانی‌های سولفیدی از سیالات کانی‌ساز منجر می‌شود. رسوب‌گذاری سولفیدها از حاشیه کانی‌های اولیه مانند پیریت آغاز شده است و به سمت مرکز پیش می‌رود.



احیای باکتریایی سولفات به وسیله عوامل مختلفی شامل تجمع سولفات در ناحیه منشأ، نوع عامل احیاکننده سولفات، دامنه احیای باکتریایی سولفات، روش اکسیداسیون مواد آلی و تغییرات دما کنترل می‌شود (EI Desouky and Muchez, 2009). منشأ احتمالی سولفید می‌تواند احیای باکتریایی سولفات‌های موجود در میان‌لایه‌های سازند قرمز بالایی مانند ژیبس و باریت از طریق مواد آلی موجود باشد.

بنابر آنچه جدول ۱ و شکل‌های ۳ و ۴ نشان می‌دهند، شاخص‌ترین ویژگی ایزوتوپ‌های گوگرد در ماسه‌سنگ‌های منطقه نهند-ایوند، مقادیر منفی و تغییرات ایزوتوپی بزرگ آن است. این مقادیر بین ۳۸/۱- تا ۹/۴ در هزار است که بسیار مشابه پیریت دیاژنتیک و سولفیدهای فلزات پایه‌ای است که در کانسارهای استراتاباند کوپر شیفر در آلمان و لهستان یافت شده است (شکل ۴). با توجه به این اطلاعات و یافته‌های زمین‌شناسی، برای گوگرد می‌توان دو منشأ احتمالی در نظر

جدول ۲. مقادیر گوگرد و کربن آلی کل (TOC) در ماسه‌سنگ‌هایی با شدت کانی‌سازی متفاوت در منطقه نهند-ایوند

Table 2. Representative chemical analysis for sulfur and TOC in sandstone with different mineralization of Nahand-Ivand area

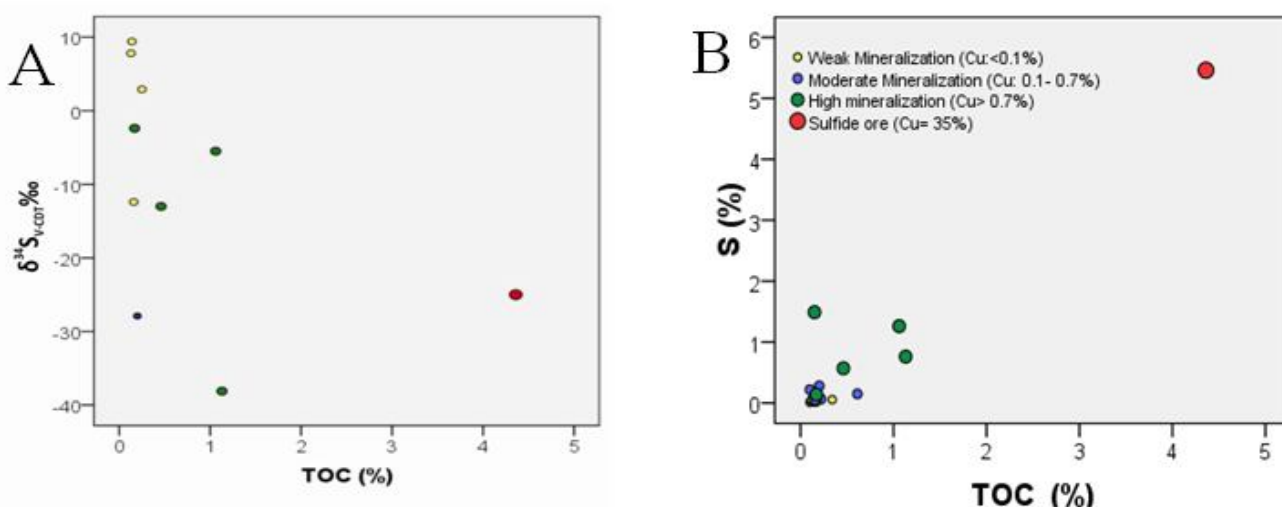
Sample	Group	TOC(%)	S(%)	Cu(ppm)
IR-BA-27	Weak mineralization	0.1	0.01	13.6
IR-MR-T56	Weak mineralization	0.14	0.061	22.3
IR-S-38	Weak mineralization	0.13	0.035	24.4
IR-K-44b	Weak mineralization	0.15	0.047	24.9
IR-NA-2	Weak mineralization	<0.10	0.036	25.1
IR-K-51	Weak mineralization	0.34	0.055	38
IR-MR-55a	Weak mineralization	0.13	0.079	52
IR-NA-4a	Weak mineralization	<0.10	0.08	58.6
IR-AN-19	Weak mineralization	<0.10	0.016	69.6
IR-AN-14a	Weak mineralization	0.11	0.039	72.8
IR-S-29a	Weak mineralization	0.16	0.02	321
IR-S-31	Weak mineralization	0.15	0.033	334
IR-BA-26	Weak mineralization		0.017	513
IR-AN-8a	Weak mineralization	0.12	0.046	851
IR-S-36	Weak mineralization	0.16	0.039	975
IR-NA-5	Moderate Mineralization	<0.10	0.025	1193
IR-S-33	Moderate Mineralization	0.22	0.066	1484
IR-AN-10	Moderate Mineralization	0.16	0.026	1509
IR-MN-69	Moderate Mineralization	0.1	0.22	2391
IR-MR-55b	Moderate Mineralization	0.2	0.28	3019
IR-NA-1a	Moderate Mineralization	0.17	0.063	3511
IR-S-34	Moderate Mineralization	0.61	0.15	5085
IR-NA-6	Moderate Mineralization	0.16	0.047	5936
IR-K-45	High Mineralization	0.17	0.14	35730
IR-NA-3a	High Mineralization	1.13	0.76	59990
IR-MR-58	High Mineralization	0.46	0.57	83630
IR-MR-57	High Mineralization	1.06	1.26	125000
IR-S-39	High Mineralization	0.15	1.49	269400
IR-S-HS	Sulfide Ore	4.36	5.46	351600

با توجه به شکل ۵-A و B می‌توان گفت که مقدار کربن به‌طور فزاینده‌ای از نمونه‌های بدون کانی‌سازی ($Cu < 0.1\%$) به سمت نمونه‌های کانی‌سازی شده ($Cu > 0.7\%$) افزایش می‌یابد. در پی آن، نمونه‌های بدون کانی‌سازی و نمونه‌هایی با کانی‌سازی ضعیف نزدیک به محور C قرار می‌گیرند؛ در حالی که نمونه‌هایی با کانی‌سازی شدید در نواحی با کربن آلی کل بالا ترسیم می‌شوند. پراکندگی کربن آلی و گوگرد سولفیدها با در نظر گرفتن مقدار مس موجود در آنها که با رنگ‌های متفاوت نشان داده شده است، نشان‌دهنده این است که ماسه‌سنگ‌های غنی از پیریت مستعد کانی‌سازی مس هستند و فرآیندهای کانی‌ساز موجب تهی‌شدگی در میزان گوگرد احیایی ($\delta^{34}S = -25\%$) در نتیجه واکنش‌های متوالی سیال اکسیدان مس‌دار می‌شود. رسوب‌گذاری ابتدا در طول حاشیه کانی‌های اولیه اتفاق می‌افتد و سپس به سمت مرکز ادامه می‌یابد. گاهی اوقات بقایای پیریت در قسمت مرکزی همچنان حفظ شده است. در مجموع، مقادیر پایین کربن آلی (به‌طور متوسط 0.09%) در رسوبات به اکسیداسیون بیشتر H_2S و احیای کمتر سولفات‌ها نسبت به نمونه‌هایی که در آنها مقادیر کربن آلی 0.46% بوده است، منجر می‌شود.

نمونه‌های بدون کانی‌سازی: ماسه‌سنگ‌هایی که به رنگ قرمز یا خاکستری بوده و دارای بقایای کمی از مواد آلی هستند و آثاری از کانی‌سازی سولفیدی در آنها دیده نمی‌شود. مقدار مس در این گروه کمتر از 0.1% بود.

نمونه‌هایی با کانی‌سازی متوسط: ماسه‌سنگ‌هایی که به رنگ خاکستری که در آن میزان مواد آلی بیشتر از گروه اول بوده و بقایایی از پیریت‌های فرامبوئیدال تبدیل شده به اکسیدهای آهن به همراه کانی‌های اکسیدی مس و مقادیر ناچیزی فازهای سولفیدی به چشم می‌خورد. مقدار مس در این گروه بین 0.1 تا 0.7% است.

نمونه‌هایی با کانی‌سازی قوی: ماسه‌سنگ‌هایی که به رنگ خاکستری که مواد آلی در آن به‌وفور دیده می‌شود و کانی‌سازی مس اغلب به صورت کانی‌های سولفیدی دیزنیت و کوولیت بوده که جایگزین پیریت دیاژنتیک شده‌اند (Sadati, 2014). همچنین بقایایی از کانی کالکوپیریت و بورنیت نیز مشاهده می‌شود. مقدار مس در این گروه بیشتر از 0.7% است. در این میان، یک نمونه کانسنگ سولفیدی به صورت استثنایی، مقدار مس بیش از 35% را نشان داد که آن نیز به صورت جداگانه بر روی نمودار ترسیم شده است.



شکل ۵. A: ترسیم کربن آلی کل (TOC) در برابر $\delta^{34}S$ و B: گوگرد (S) برای انواع گروه‌های ماسه‌سنگ‌های منطقه نهند ایوند

Fig. 5. A: Correlation of TOC values vs $\delta^{34}S$, and B: vs S (%) in sandstone with different mineralization of Nahand-Ivand area

نتیجه گیری

کانی سازی مس در منطقه نهند-ایوند به صورت سولفیدهای ریزدانه در ماسه سنگ‌های خاکستری واحد M_2^{mg} سازند قرمز بالایی به خصوص در بخش‌های غنی از مواد آلی واقع شده است. تشکیل کانی سازی مس در سنگ میزبان رسوبی، فراوانی لایه‌های ژیس و باریت در سنگ میزبان و نبود گوگرد با منشأ

ماگمایی و تغییرات بزرگ مقادیر ایزوتوپی گوگرد نشان می‌دهد که سیالات شور غنی از فلز در طول رسوبات حرکت می‌کنند و در مجاورت مواد آلی با H_2S تولید شده در اثر احیای باکتریایی سولفات واکنش داده و به رسوب گذاری سولفیدها (کالکوپریت و بورنیت و دیژنیت) منجر می‌شود.

References

- Aghazadeh, M. and Badrzadeh, Z., 2012. Sediment-hosted Cu mineralization in Iran: main metallogenic basins and mineralization periods. 34th International geological congress, Geological Survey of Queensland, Brisbane, Australia.
- Alirezaei, 2009. Stable isotope geochemistry. University Publication, Tehran, 340 pp.
- Asadian, 1993. Geological map of Tabriz, Scale 1:100,000. Geological Survey of Iran.
- Bendall, C., Lahaye, Y., Fiebig, J., Weyer, S. and Brey, G.P., 2006. In situ sulfur isotope analysis by laser ablation MC-ICPMS. Applied Geochemistry, 21(5): 782–787.
- Brown, A.C., 2013. Low-Temperature Sediment-Hosted Copper Deposits. In: K. Turekian and H. Holland (Editors), Treatise on Geochemistry: Geochemistry of mineral despite. Elsevier, Amsterdam, pp. 251-271.
- Dewaele, S., Muchez, Ph., Vets, J., Fernandez-Alonzo, M. and Tack, L., 2006. Multiphase origin of the Cu-Co ore deposits in the western part of the Lufilian fold-and-thrust belt, Katanga (Democratic Republic of Congo). Journal of African Earth Sciences, 46(5): 455–469.
- Donahue, M.A., Werne, J.P., Meile, C. and Lyons, T.W., 2008. Modeling sulfur isotope fractionation and differential diffusion during sulfate reduction in sediments of the Cariaco Basin. Geochimica et Cosmochimica Acta, 72(9): 2287–2297.
- EI Desouky, H. and Muchez, P., 2009. Two Cu-Co sulfide phases and contrasting fluid systems in the Katanga Copperbelt, Democratic Republic of Congo. Ore Geology Reviews, 36(4): 315–332.
- Ghorbani, M.R., 2013. The economic geology of Iran: Mineral deposits and natural resources. Springer, Heidelberg, 572 pp.
- Kakegawa, T. and Nanri, H., 2006. Sulfur and carbon isotope analyses of 2.7 Ga stromatolites, cherts and sandstones in the Jeerinah Formation, Western Australia. Precambrian Research, 148(1): 115–124.
- Kalender, L., 2011. Oxygen, carbon and sulphur isotope studies in the KebanPb-Zn deposits, eastern Turkey: An approach on the origin of hydrothermal fluids. Journal of African Earth Sciences, 59(4–5): 341–348.
- Karimzadeh Somarin, A., 2004. Marano volcanic rocks and associated Fe mineralisation, East Azarbaijan Province, Iran. Journal of Asian Earth Sciences, 24(1): 11–23.
- Nabavi, M., 1976. An Introduction to Geology of Iran. Geological Survey of Iran, Tehran, 109 pp. (in Persian with English abstract)
- Rajabpour, Sh., Abedini, A., Alipour, S. and Zakeri, L., 2013. Investigation on mineralization and genesis of stratiform copper in Cheshmeh-Konan area of Tasuj, East-Azarbaijan province. Journal of Economic Geology, 5(1): 49–63. (in Persian with English abstract)
- Reichenbacher, B., Alimohammadian, H., Sabouri, J., Haghfarshi, E., Faridi, M., Abbasi, S., Matzke-Karasz, R., Fellin, M., Carnevale, G., Schiller, W., Vasilyan, D. and Scharrer, S., 2011. Late Miocene stratigraphy, palaeoecology and palaeogeography of the Tabriz Basin (NW Iran, Eastern Paratethys). Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 311(1–2): 1–18.
- Sadati, N., 2014. Genesis and Mineralogy of Copper Mineralization in sedimentary rocks in

- Nahand- Ivand area (North of Tabriz). Ph.D. thesis, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran, 264 pp. (in Persian with English abstract)
- Sadati, N., Mao, J., Yazdi, M., Behzadi, M., Adabi, M.H., Xu, L. and Mokhtari, A.A., 2014. Diagenetic alterations of copper sulfides in sedimentary copper deposit in Nahand –Ivand area, NW Iran. The 14th international mineral processing symposium program, Pine Bay Resort Hotel, Kuşadası, Turkey.
- Sadati, N., Mao, J., Yazdi, M., Behzadi, M., Adabi, M.H., Xu, L., Zhenyu, Ch. and Mokhtari, A.A., 2016. Sulfide mineral chemistry investigation of sediment-hosted stratiform copper deposits, Nahand-Ivand area, NW Iran. *Ore Geology Reviews*, 72(1): 760–776.
- Sadati, N., Yazdi, M., Behzadi, M., Adabi, M.H. and Mokhtari, A.A., 2013. The role of organic matter in genesis of sedimentary-hosted stratiform copper deposits in Nahand-Ivand area, NW Iran. Goldschmidt Conference, Firenze Fiera Congress and Exhibition Centre, Florence, Italy.
- Sen, S. and Purabrishemi, Z., 2010. First porcupine fossils (Mammalia, Rodentia) from the late Miocene of NW Iran, with notes on late Miocene–Pliocene dispersal of porcupines. *Paläontologische Zeitschrift*, (84): 239–248.
- Yazdi, M., 2003. Conventional methods in geochemical explorations. Shahid Beheshti University, Tehran, 180 pp. (in Persian)



Sulfur isotopic properties and its relationship with TOC in sedimentary copper deposits of the Nahand- Ivand area, NW Iran

Seyedeh Narges Sadati^{1*}, Mohammad Yazdi² and Zahra Nourian Ramsheh²

1) Department of Geology, Faculty of Science, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran

2) Department of Geology, Faculty of Earth Sciences, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

Submitted: June 15, 2016

Accepted: Apr. 26, 2017

Keywords: *Sulfur Isotope, Organic matter, copper mineralization, gray sandstone, bacterial sulfate reduction*

Introduction

The Tabriz basin is an intra-mountain basin (Reichenbacher et al., 2011), which includes the Qom Red Bed Formation along with the Miocene Upper Red Formation. The lower unit of the Upper Red formation, M_2^{mg} unit, which hosts copper deposits includes an alternation of green grey sandstone and red marl with the interlayer of gypsiferous and saltiferous sediments (Sadati et al., 2013). Based on paleontological evidence, this unit is middle Miocene in age and is overlain by red sandstone, marl, shale (M_3^{ms} , M_4^{sm}) and locally up to red conglomerate (M_5^{sc}). In addition, this unit has considerable evaporitic layers, such as gypsum and salt.

On the basis of field study all mineralization is distributed in the light-colored layers of the red sedimentary sequence, especially at the boundary between a red layer and a light-colored layer and is mostly restricted to within palaeo channels which consist of greenish-grey, well-sorted coarse- to very coarse-grained sandstones to microconglomerates.

Both pyrite and copper-bearing minerals usually occur in the stratification of the organic matter-bearing host rocks which are mainly composed of gray sandstone.

The size of organic matter varies from a few millimeters to 5-10 cm in length; almost all fragments are flattened and oriented conformably to bedding planes of host sedimentary rocks. Also, fine-grained sulfides are disseminated along the

bedding planes in the sandstone. Copper precipitation in these places was possibly promoted by reduction from such organic materials.

Sampling and analytical methods

Investigations on mineralized samples showed that pyrite is the first sulfide mineral precipitated in the selected samples, followed by chalcopyrite, bornite, chalcocite, digenit, and covellite. The intergrown nature of sulphur-bearing minerals, along with their small grain size and their interlocking with detrital grains and calcite cement, make physical separation extremely difficult, although microdrilling techniques can achieve spatial resolutions for these samples. In the laboratory 25 to 100 μg (weight depends on the mineral analyzed) of the samples derived from microdrilling was combusted in a Eurovector 3000 elemental analyzer, yielding sulfur dioxide that was delivered to an Isoprime mass spectrometer using continuous-flow techniques, with helium as the carrier gas.

Also, sulfide mineral powder was analyzed for the sulfur isotope compositions. Some samples were crushed to 40 to 60 meshes and the sulfide mineral separates were handpicked under a binocular microscope. The sulfur isotopes were analyzed at the Stable Isotope Laboratory, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing. The isotopic data are reported using the δ notation in units of per

*Corresponding authors Email: Sadati_sn@yahoo.com

mil, relative to the Cañón Diablo troilite (CDT) standard.

Organic carbon (TOC) was determined by treating powdered samples with 6 M HCl to remove the carbonate. The sample was then rinsed to remove the acid. The mass difference between the original sample and the acid-treated residue was used to determine the carbonate content.

The dried sample was then combusted and the evolved CO₂ was analyzed on the mass spectrometer. During the mass spectrometric analysis the sample peak height was calibrated against organic carbon standards to estimate the organic carbon content.

Result and Discussion

Framboidal pyrite is the most common typical byproduct of bacterial sulfate reduction (BSR), a process that occurs at temperatures from 0°C up to about 60–80°C (Donahue et al., 2008).

The metabolic activity of the sulfate reducing bacteria generally depletes (or fractionates) the resulting sulfide in ³⁴S, by up to 70% (Kalender, 2011).

The availability of S content is consistent with controlling $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfide}}$ in some portions of this study area, but not all. Total organic carbon (TOC) is above 4% for one mineralized sample of the Upper red Formation.

Sulfide sulphur and organic carbon distribution shows that pyrite-rich sandstones are the copper ore precursor, and that mineralizing the processes provoked the depletion of both reduced S and organic C as a consequence of interaction with an oxidized Cu-bearing fluid. On the other hand, low ³⁴S values are consistent with bacteriogenic derivation of sulphur.

Conclusion

Taking into account the sedimentary environment, the abundant presence of the former evaporite layers in the host rock, the presence of evaporite layers below and above the mineralized rocks, and the absence of a widespread magmatic sulfur source, it is concluded that the Cu-Co sulfides of

the Nahand-Ivand deposits obtained their sulfur by either bacterial or thermochemical reduction of sedimentary sulfate. The examined samples preserved original sedimentary textures (i.e. immature organic matter and sedimentary bedding). These geological evidences point to the fact that a biological (thermochemical) sulfate reduction is unlikely. Therefore, the sulfate-reducing bacteria were responsible for pyrite formation in the examined sample.

The S isotope composition of pyrite in this study is related to organic C abundance. Most of the samples show a correlation between S and C, but mineralized samples are relatively enriched in S and TOC content.

References

- Donahue, M.A., Werne, J.P., Meile, C. and Lyons, T.W., 2008. Modeling sulfur isotope fractionation and differential diffusion during sulfate reduction in sediments of the Cariaco Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(9): 2287–2297.
- Kalender, L., 2011. Oxygen, carbon and sulphur isotope studies in the KebanPb–Zn deposits, eastern Turkey: An approach on the origin of hydrothermal fluids. *Journal of African Earth Sciences*, 59(4–5): 341–348.
- Reichenbacher, B., Alimohammadian, H., Sabouri, J., Haghfarshi, E., Faridi, M., Abbasi, S., Matzke-Karasz, R., Fellin, M., Carnevale, G., Schiller, W., Vasilyan, D. and Scharrer, S., 2011. Late Miocene stratigraphy, palaeoecology and palaeogeography of the Tabriz Basin (NW Iran, Eastern Paratethys). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 311(1–2): 1–18.
- Sadati, N., Yazdi, M., Behzadi, M., Adabi, M.H. and Mokhtari, A.A., 2013. The role of organic matter in genesis of sedimentary-hosted stratiform copper deposits in Nahand-Ivand area, NW Iran. *Goldschmidt Conference, Firenze Fiera Congress and Exhibition Centre, Florence, Italy.*