



مقاله پژوهشی

کانه‌زایی، شیمی کانه‌ها و ایزوتوپ‌های پایدار گوگرد در اندیس طلای چالداغ (شمال تکاب): شواهدی برای دستیابی به سازوکار تشکیل طلا

رؤیا بیگدلی، ابراهیم طالع‌فاضل* و محمد معانی‌جو

گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران

دریافت مقاله: ۱۳۹۸/۰۷/۲۰، پذیرش: ۱۳۹۹/۰۳/۲۷

چکیده

منطقه اکتشافی چالداغ با عیار متوسط ۴/۵ گرم در تن به‌عنوان یکی از اندیس‌های پرعیار کانسار زرشوران، در شمال تکاب واقع شده است. از لحاظ ساختاری این منطقه در غرب گسل رانده قینرجه و طاقدیس ایمان‌خان (راستای NW) قرار دارد و واحد کربنات آهن‌دار چالداغ به سن نئوپروتروزوئیک-کامبرین بالایی، سنگ میزبان اصلی کانه‌زایی است. طبق شواهد ریز کاوالکترونی، طلا به‌صورت محلول جامد با کاتیون Au^+ و محتوای ۱۰ تا ۸۰ گرم در تن (ppm) در ترکیب کانه آرسنین‌پیریت با فرمول $(Fe^{2+}As^{3+})S_2Au_{2.5}S^0$ تمرکز دارد. شواهد ایزوتوپ پایدار گوگرد بر روی کانه‌های سولفیدی رالگار و پیریت گویای مقادیر $\delta^{34}S_{CDT}$ بین ۳/۵ تا ۶/۵ ‰ (متوسط ۵ ‰ در تعداد ۶ نمونه)، است. با توجه به مقادیر FeS mol% اسفالریت، تغییرات Log/S_2 در اندیس چالداغ بین ۱۴- تا ۱۶- به‌دست آمد که منطبق با شرایط سولفیداسیون متوسط است. طبق شواهد به‌نظر می‌رسد در اندیس طلای چالداغ، سیال گرمابی غنی از H_2S هم‌زمان با فرایند کربنات‌زدایی و آزادشدن مقادیر بالای Fe^{2+} و As^{3+} در محیط، با این کاتیون‌ها واکنش داده و آرسنین‌پیریت تشکیل شده است. در پی این فرایند، ضمن کاهش محتوای H_2S محیط، کمپلکس‌های بی‌سولفیدی $Au(HS)_2^-$ تحت شرایط خشی تا اسیدی و ماهیت اکسیدی محیط ناپایدار شده و به دنبال آن ته‌نشینی طلا رخ داده است.

واژه‌های کلیدی: آرسنین‌پیریت، شیمی کانه، ایزوتوپ گوگرد، طلا، اندیس چالداغ، زرشوران

مقدمه

کارلین اغلب در کانه‌های سولفیدی آهن (آرسنیک) نظیر آرسنین‌پیریت و آرسنوپیریت رخ می‌دهد (Wu et al., 2019). ویژگی‌های فیزیکوشیمی سیال کانه‌زا نظیر میزان دما-شوری، شرایط اکسیداسیون-احیا، غلظت H_2S ، درصد مولی CO_2 ، میزان pH و ماهیت سنگ میزبان، مهم‌ترین کنترل‌کننده‌های تمرکز طلا در این ذخایر هستند (Kusebauch et al., 2019b). کانسار زرشوران

کانسارهای طلا با میزبان سنگ رسوبی مهم‌ترین تولیدکننده‌های طلا در دنیا هستند (Tassara et al., 2017). تمرکز طلا در ترکیب پوسته قاره‌ای حدود ۲/۵ ppb است (Wedepohl, 1995) که برای تشکیل یک ذخیره با عیار حد قابل استخراج، این میزان دست‌کم باید هزار برابر شود. تمرکز طلا در کانسارهای طلای نامرئی با میزبان رسوبی نظیر نوع

به‌عنوان یک ذخیره طلای پراکنده با میزبان سنگ رسوبی، در سنگ‌های شیل، سیلتستون و آهک به سن پرکامبرین رخ داده است (Mehrabi et al., 1999). براساس اکتشافات تفصیلی و حفاری‌های جدید در منطقه، عیار حد ۴/۲۴ گرم در تن (ppm) با تناژ معادل ۹۸ تن طلا برای کانسار زرشوران گزارش شده است (Kavoshgaran Consultant Engineering, 2013). همچنین، بر مبنای این بررسی‌ها در یال‌های شرقی و غربی طاق‌دیس ایمان‌خان که معدن زرشوران در آن قرار گرفته، تعداد ۶ اندیس/ذخیره طلای شناسایی و تعیین محدوده اکتشافی شده که اندیس طلای چالداغ با عیار طلا متوسط ۴/۵ گرم در تن (ppm) به‌عنوان مهم‌ترین منطقه امیدبخش معرفی شده است (Kavoshgaran Consultant Engineering, 2013). بررسی‌های کانی‌شناسی و زمین‌شیمیایی کانه‌های سولفیدی نقشی مهم در بررسی نحوه رخداد طلا و دستیابی به الگوهای پی‌جویی مناسب آن در تدوین برنامه‌ریزی‌های اکتشافی در یک محدوده مورد پی‌جویی خواهد داشت که در این پژوهش به آن پرداخته شده است. همچنین با استفاده از سیستماتیک‌های ایزوتوپ پایدار گوگرد به بررسی خاستگاه گوگرد و شرایط تشکیل آن در اندیس طلای چالداغ پرداخته شده است.

زمین‌شناسی میدان معدنی تکاب-انگوران

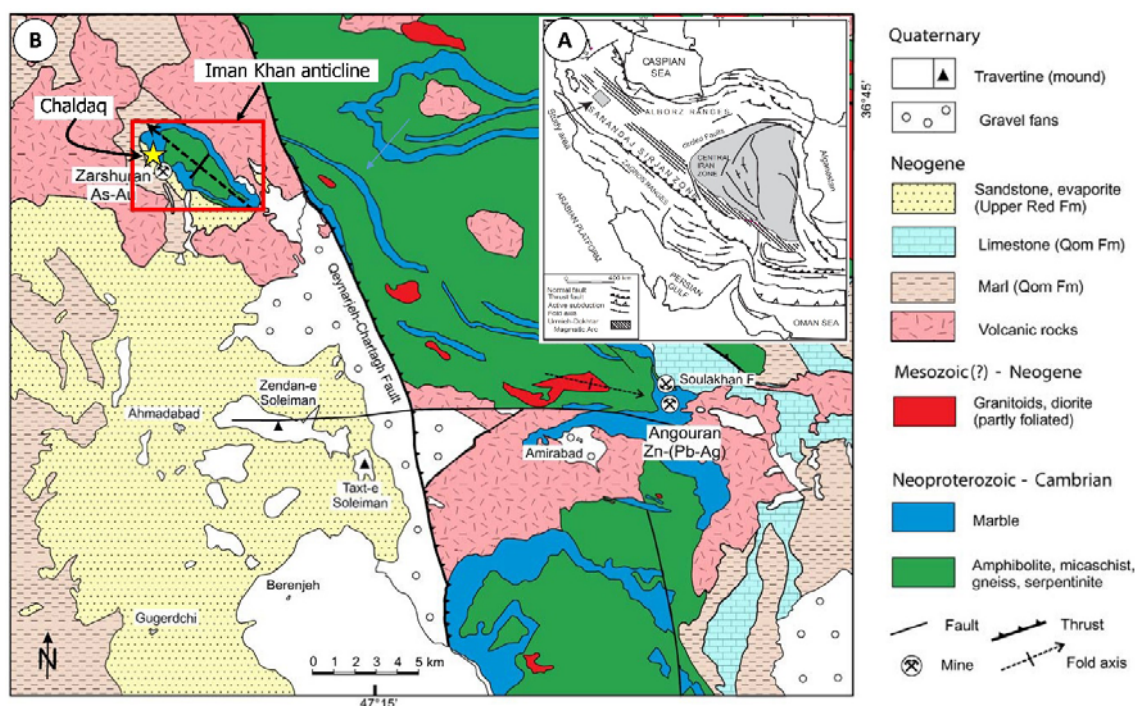
منطقه مورد بررسی در غرب گسل اصلی تکاب (یا گسل رانده قینرجه) و همچنین یال غربی طاق‌دیس ایمان‌خان واقع شده است (شکل ۱). این منطقه از دیدگاه تقسیم‌بندی‌های ساختاری ایران توسط نبوی (Nabavi, 1976) در پهنه البرز غربی-آذربایجان و از دیدگاه فلززایی-گرمایی توسط دلیران (Daliran, 2008) در میدان معدنی تکاب-انگوران، قرار می‌گیرد. همچنین، از دیدگاه اشتوکلین (Stöcklin, 1968) در حد فاصل بین پهنه دگرگونی-نفوذی سندانج-سیرجان و کمربند ماگمایی ارومیه-دختر قرار می‌گیرد. در این منطقه، بررسی‌های زمین‌شناسی و کانه‌زایی توسط پژوهشگران مختلف انجام شده است (Maanijou, 2002; Moghaddasi et al., 2019; Nafisi et al., 2019).

میدان معدنی تکاب-انگوران توسط گسل رانده قینرجه با راستای

NNW و جهت راندگی به سمت غرب به دو بخش لیتوتکتونیک شرقی (بلوک بالاآمده انگوران) و غربی (حوضه فروافتاده تکاب یا شیرمرد) تفکیک می‌شود (Babakhani and Qalamqash, 1997). این پدیده مورفوتکتونیک مهم که هم راستا با روند NW-SE کوه‌زاد زاگرس به وقوع پیوسته است، با ایجاد یک اختلاف ارتفاع ۱۰۰۰ متری میان این دو بخش، شرایط اقلیمی، زمین‌شناسی و فلززایی مختلفی در هریک از این بخش‌ها حاکم کرده است (Daliran, 2008). قدیمی‌ترین سنگ‌های منطقه با سن نئوپروتروزوئیک-کامبرین شامل بازالت‌های بالشی دگرگون‌شده، سرپنتین شیبست، گنیس، سریسیت-کلریت-اپیدوت شیبست و بیوتیت شیبست با میان‌لایه‌های کوارتزیت (در بالایی‌ترین بخش توالی) بوده که سنگ بستر منطقه را تشکیل می‌دهد و آن را معادل سازند کهر در نظر می‌گیرند (Babakhani and Qalamqash, 1997) (شکل ۱). با توجه به بررسی سن‌سنجی نقطه‌ای SHRIMP بر روی بلورهای زیرکن در بازالت‌های بالشی، سن معادل ۵۱۱ میلیون سال (کامبرین زیرین) برای آنها به‌دست آمد (Daliran, 2008). بر روی این سنگ بستر دگرگونی، یک واحد سترمرمر و دولومیت خاکستری با لایه‌بندی متوسط تا ضخیم قرار می‌گیرد که ارتفاعات منطقه را تشکیل می‌دهد. این واحد سنگی در بلوک تکاب به نام مرمر انگوران و در حوضه تکاب به نام مرمر جانگوتاران شناخته می‌شود. با استفاده از بررسی میکروفسیل‌های گیاهی و شناسایی گونه Siphonogonuchites triangularis در واحد مرمری، سن نسبی نئوپروتروزوئیک-کامبرین زیرین برای آن به‌دست آمد (Hamdi, 1995). پس از تشکیل این واحدها، رژیم زمین‌ساخت منطقه به‌صورت کششی عمل کرده و بر اثر آن بلوک انگوران به‌صورت یک سامانه هورست (بالا‌آمدگی) و حوضه تکاب به‌صورت گرابن (فروافتادگی) درآمده است. در نتیجه این پدیده، نهشته‌های ضخیم لایه‌های رسوبی-آتشفشانی به‌ترتیب شامل کنگلومرا، ماسه‌سنگ و آندزیت (معادل سازند کرج) طی ائوسن، سنگ‌های مارن و توف (سازند قرمز زیرین)، آهک‌های ریفی (سازند قم) و ماسه‌سنگ و افق‌های تبخیری (سازند قرمز بالایی) طی نئوژن، تشکیل شدند. پس از آن، در اثر فرسایش شدید بلوک انگوران ناشی از بالا‌آمدگی، رسوبات سخت نشده گراول و کنگلومرا به‌ویژه در مرز حوضه تکاب با گسل قینرجه نهشته شده است (شکل ۱). در نهایت،

نهشته‌های تراورتنی تخت سلیمان اشاره کرد (شکل ۱).

فعالیت چشمه‌های آهک‌ساز با آب‌های سرد و گرم در زمان کواترنری موجب تشکیل تراورتن‌های عهد حاضر شده که از آن جمله می‌توان به



شکل ۱. A: نقشه ساده‌شده زمین‌شناسی ایران و B: نقشه زمین‌شناسی میدان معدنی تکاب-انگوران و موقعیت کانسار طلای زرشوران و اندیس چالداغ در آن. با تغییرات از گیلگ و همکاران (Gilg et al., 2006)

Fig. 1. A: Simplified geologic map of the Iran, and B: geologic map of the Takab-Angouran orefield and location of the Zarshuran gold mine and Chaldaq prospect (modified after Gilg et al., 2006).

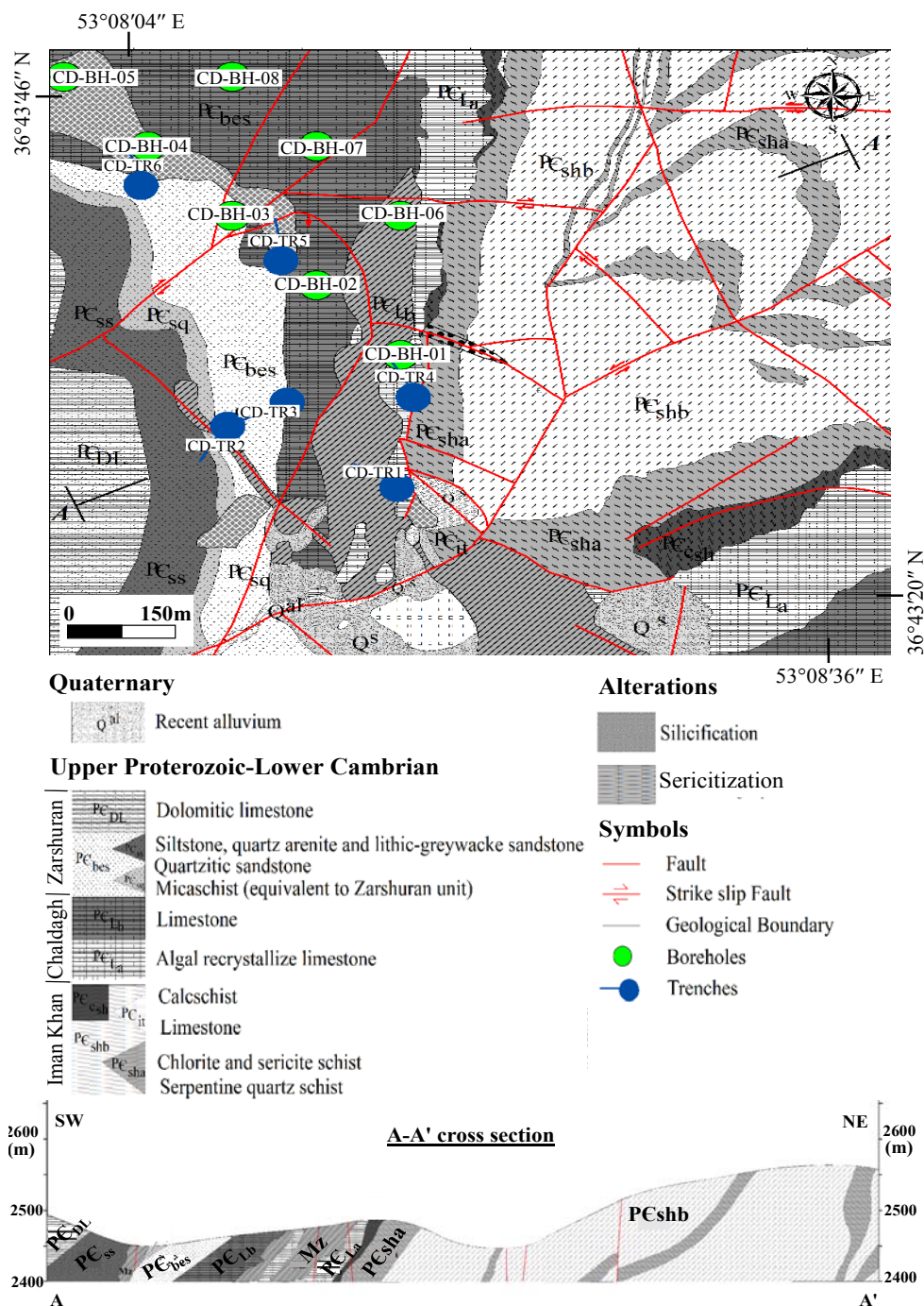
زمین‌شناسی اندیس چالداغ

بر مبنای نقشه زمین‌شناسی زرشوران با مقیاس ۱:۳۵۰۰ (Kavoshgaran Consultant Engineering, 2013) مهم‌ترین واحدهای سنگی منطقه چالداغ با سن نئوپروتروزوئیک-کامبرین‌بالایی به‌ترتیب از قدیم به جدید شامل واحد شیست ایمان‌خان، واحد سنگ‌آهک چالداغ و واحد شیل و سیلتستون‌سیاه زرشوران است. واحد شیست ایمان‌خان به‌عنوان قدیمی‌ترین واحد سنگی و سنگ بستر منطقه شامل کوارتزشیست، سریسیت‌شیست و آهک‌های بین‌لایه‌ای بوده که معادل سازند کهر در نظر گرفته می‌شود (Nabavi, 1976). بر روی سنگ بستر ایمان‌خان، واحد کربناتی چالداغ

نهشته‌شده که می‌توان به آهک متبلور خزه‌ای و بر روی آن به تناوب آهک لایه‌ای و متبلور زرد رنگ اشاره کرد. واحد شیل و سیلتستون‌سیاه زرشوران به‌طور همساز بر روی آهک چالداغ قرار گرفته که شامل میکاشیست، توف، آهک و دولومیت بین لایه‌ای با شیل است. بر روی این میکاشیست‌ها، ماسه‌سنگ گری واک و آهک‌های عدسی‌شکل قرار گرفته و توالی آهک دولومیتی همراه با چرت، آخرین واحد شیل زرشوران است. آهک چالداغ و شیل زرشوران معادل سازند دولومیت سلطانیه در نظر گرفته می‌شود (Mehrabi et al., 1999). در نهایت می‌توان رسوبات آبرفتی کواترنر را به‌عنوان جوان‌ترین واحد اندیس چالداغ در نظر گرفت (شکل ۲). طبق بررسی‌های صحرایی و ساختاری، دست کم دو نوع

ترانشه‌های اکتشافی متعددی در اندیس طلای چالداغ حفر شده که موقعیت آنها در شکل ۲ نشان داده شده است.

گسل راستالغز متقاطع با روندهای NW-SE و NE-SW در منطقه چالداغ وجود دارد که گسل‌های دسته دوم با طول کمتر و فراوانی بیشتر نقشی مهم در کنترل کانه‌زایی دارند (شکل ۲). گمانه‌ها و



شکل ۲. نقشه زمین‌شناسی ساده‌شده اندیس طلای چالداغ به همراه مقطع عرضی A-A'. با تغییرات از مهندسین مشاور کاوشگران Kavoshgaran Consultant (Engineering, 2013).

Fig. 2. Simplified geological map of the Chaldaq gold prospect with A-A' cross section. Modified after Kavoshgaran consultant Engineering (2013).

روش مطالعه

تعداد ۷۰ نمونه سنگی از بخش‌های مختلف ذخیره شامل واحدهای سنگ میزبان، زون کانی‌سازی و دگرسانی برداشت شده است. بر این اساس، بررسی‌های پتروگرافی نمونه‌ها با استفاده از تعداد ۵۰ مقطع نازک و نازک-صیقلی توسط میکروسکوپ نوری پلاریزان زایس مدل Axioplan2 در نورهای عبوری و بازتابی، انجام شد. بر مبنای آن، تعداد ۵ مقطع نازک-صیقلی برای انجام آزمون ریز کالو الکترونی انتخاب شد. مقاطع قبل از بمباران الکترونی، با ضخامت ۵۰ آنگستروم تحت اندود کربنی قرار گرفتند. سپس نمونه‌ها با استفاده از فناوری ریز کالو الکترونی مدل Cameca SX100 در مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران (کرج)، مورد تجزیه قرار گرفتند. این آزمایش با ولتاژ ۲۰ کیلوولت، جریان پرتوی الکترونی ۳۰ نانوآمپر (nA) و قطر پرتو ۱۰ میکرون انجام شد. زاویه جهش ژئومتری پرتو ایکس بین ۴۰ تا ۵۲ درجه و خطای تجزیه تقریباً ۱۰ گرم در تن گزارش شده است. کمینه حد تشخیص برای عناصر آهن ppm ۲۰۰، آرسنیک ppm ۲۰۰، گوگرد ppm ۷۰ و برای سایر عناصر سرب، نقره، مس، روی، آنتیموان، بیسموت، جیوه، کادمیوم و تلور حدود ppm ۱۰۰ است. حد تشخیص طلا در تجزیه‌های انجام شده ۰/۰۰۱ درصد وزنی است. برای تعیین نسبت ایزوتوبی گوگرد، تعداد ۳ نمونه پیریت و ۳ نمونه رالگار در آزمایشگاه ایزوتوبی دانشگاه آریزونا مورد تجزیه قرار گرفت. ایزوتوپ پایدار گوگرد توسط دستگاه طیف‌سنج جرمی MAT252 اندازه‌گیری و نتایج به صورت دلتا در هزار (δ , ‰) ارائه شد. مقادیر $\delta^{34}\text{S}$ نسبت به استاندارد شهاب سنگ کانیون دیابلو و دقت تجزیه ± 0.2 در هزار به دست آمد.

کانه‌زایی و دگرسانی

کانه‌زایی در اندیس طلای چالداغ از جنبه‌های مختلفی مشابه ذخایر طلای پراکنده در میزبان رسوبی معرفی شده توسط هافسترا و کلاین (Hofstra and Cline, 2000) است. در این نوع ذخایر، ذرات طلا به صورت میکرونی یا جانشین شده در شبکه کانه‌های سولفیدی (آرسنیک‌دار) نظیر آرسنن پیریت و آرسنوپیریت با سیمای دانه پراکنده در سنگ میزبان واکنش‌پذیر کربناته آهن‌دار رخ می‌دهد

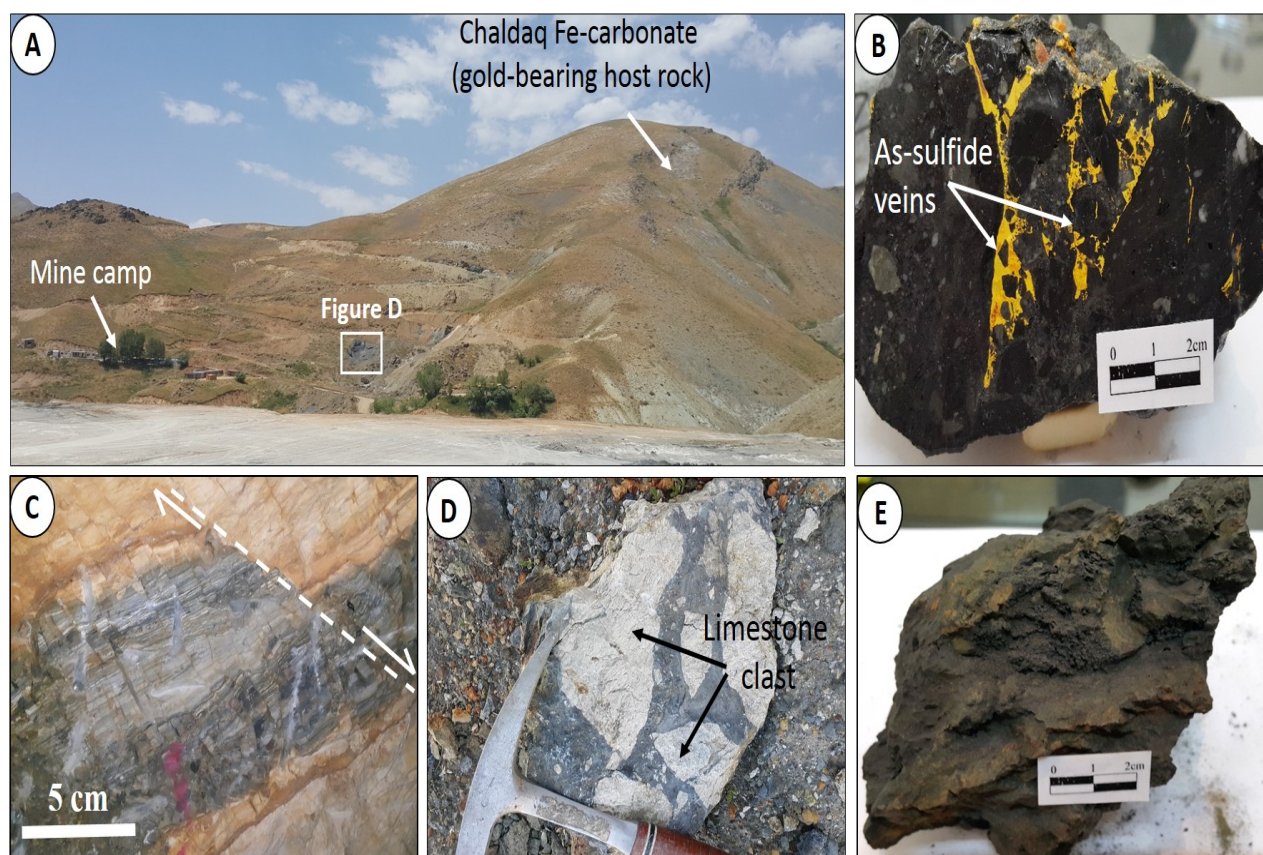
(Arehart et al., 1993; Arehart and Donelick, 2006).

طبق شواهد صحرایی، کانه‌زایی در اندیس چالداغ به صورت یک توده عدسی شکل با پهنای ۳۰ تا ۶۰ متر و درازای تقریبی ۷۰۰ متر در میزبان واحد کربنات چالداغ با سن نئوپروتروزوئیک-کامبرین بالایی تشکیل شده است (شکل‌های ۲ و ۳-A). راستای توده معدنی شمالی-جنوبی و دارای شیب غالب به سمت جنوب غرب است. تعداد ۸ گمانه مغزه‌گیری اکتشافی و بیش از ۱۰ ترانشه در اندیس طلای چالداغ حفز شده که اغلب در میزبان واحد کربناتی چالداغ انجام شده است (شکل ۲). از لحاظ ژئومتری، ماده معدنی در اندیس چالداغ با بافت و ساخت‌های پرکننده فضای خالی، رگه-رگچه‌ای (شکل ۳-B)، نواری (شکل ۳-C) و برشی (شکل ۳-D) تشکیل شده است. مواد آلی با رنگ سیاه و لمس چرب در سنگ میزبان آهنی همراه کانه‌زایی سولفیدی پیریت مشاهده شد (شکل ۳-E). بر اساس پژوهش‌های قبلی در کانسار زرشوران نیز محتوای کربن آلی در کانسنگ آرسنیک-طلا حدود ۷/۳۸ درصد گزارش شده است (Asadi et al., 2000).

دگرسانی‌های سریستی، آرژیلیک، سیلیسی و کربنات‌زدایی مهم ترین دگرسانی‌های مشاهده شده در منطقه چالداغ هستند (شکل ۴). دگرسانی سریستی با حضور کانی‌های سریست، کوارتز و پیریت و مقادیر ناچیز کلسیت و کلریت تشکیل شده است. از آنجایی که واحدهای سیلتستون و ماسه‌سنگی همراه سنگ میزبان کربناته چالداغ در منطقه مورد بررسی وجود دارد، به نظر می‌رسد دگرسانی سریستی از تجزیه فلدسپات‌های اولیه موجود در سنگ به کانی سریست تبدیل شده است. همراهی این دگرسانی با فرایند کربنات‌زدایی در رخنمون‌های سنگی منطقه چالداغ بیانگر این مسئله است (شکل ۴-A). دگرسانی آرژیلیک در منطقه چالداغ با مجموعه کانی‌های کائولینیت، مونت‌موریونیت و اسکورودیت ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) به‌ویژه در رخنمون سنگ‌های کربناته و سیلتستون با رنگ سفید قابل مشاهده است (شکل ۴-B). دگرسانی سیلیسی با رخداد کوارتزهای ریز بلور یا ژاسپروئید مشاهده می‌شود که تشکیل ژاسپروئید در سنگ‌های کربناته به واسطه انحلال هم‌زمان کربنات و نهشت سیلیس در حفره‌ها، شکستگی‌ها و فضاهای خالی

درزه‌ها و شکستگی‌ها رخ داده و از شواهد وجود آن می‌توان به حضور واحدهای آهکی متخلخل و سست که ظاهری پودری داشته و به راحتی خرد می‌شوند، اشاره کرد (شکل ۴-د).

صورت گرفته است (شکل ۴-ج). دگرسانی کربنات‌زدایی در منطقه مورد بررسی توسط واکنش سیال اسیدی بی کربنات HCO_3 با سنگ‌های دربرگیرنده کربنات چالداغ ایجاد شده که به تشکیل کلسیت ثانویه منجر شده است. فرایند کربنات‌زدایی اغلب در امتداد



شکل ۳. تصاویر کانه‌زایی از اندیس طلای چالداغ. A: دور نمایی از رخنمون کوه چالداغ و موقعیت واحد کربناته آهن‌دار حاوی کانه‌زایی طلا (دید به سمت شمال غرب)، B: ساخت رگه-رگچه‌ای سولفید آرسنیک، C: ساخت نواری در میزبان آهک، D: ساخت برشی همراه قطعات سنگ آهک و E: نمونه دستی از سنگ حاوی ماده آلی با رنگ سیاه و لمس چرب

Fig. 3. Ore mineralization in Chaldaq gold prospect. A: Full view point from Chaldaq mountain and location of ferroan-carbonaceous gold-bearing host rock in area (looking to NW), B: As-sulfide vein and veinlets, C: Banded structure within limestone, D: Breccia structure with limestone clasts, and E: Hand samples from organic matters with black color and greasy touch

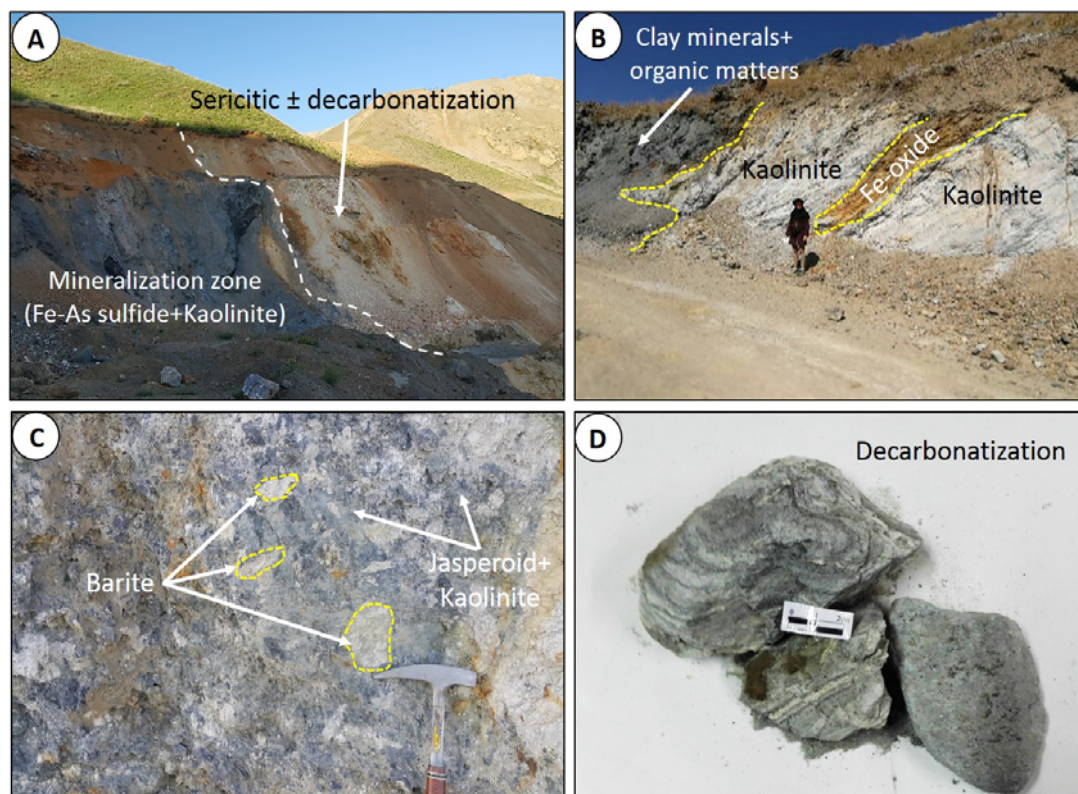
کانی‌شناسی

درصد)، تتراهدريت (فراوانی ۵ درصد)، توئینیت (فراوانی ۵ درصد) و کالکوپیریت (فراوانی ۵ درصد)، مهم‌ترین کانه‌های فلزی اندیس طلای چالداغ هستند. این کانه‌ها همراه باطله‌های کوارتز، باریت، فلوریت و کلسیت تشکیل شده است. طی بررسی‌های میکروسکوپ

طبق بررسی‌های کانه‌نگاری میکروسکوپی، کانه‌های سولفیدی پیریت (فراوانی بیش از ۵۰ درصد)، سولفیدهای آرسنیک (فراوانی ۲۰ درصد)، آرسنوپیریت (فراوانی ۱۰ درصد)، اسفالریت (فراوانی ۵

آرسنوپیریت و اسفالریت، آشکارشد. در ادامه ویژگی‌های کانی‌ها ذکر شده است:

الکترونی، طلا هم به صورت محلول جامد (غیرقابل رؤیت) در ترکیب پیریت و هم به صورت ذرات میکرونی قابل مشاهده در



شکل ۴: تصاویر دگرسانی‌های گرمایی از اندیس طلای چالداغ. A: رخمون دگرسانی سریستی $\pm$ کربنات‌زدایی در مجاور زون کانه‌دار (دید به سمت شمال)، B: دگرسانی آرژلیک با رخداد کائولینیت، اکسید آهن و مواد آلی (دید به سمت شمال شرق)، C: دگرسانی سیلیسی یا ژاسپروئیدی همراه کائولینیت و وجود قطعات باریت در آن و D: دگرسانی کربنات‌زدایی با وجود آهک سست و متخلخل

Fig. 4. Hydrothermal alterations in the Chaldaq gold prospect. A: Outcrops of sericitic=decarbonatization alteration accompanied with ore-bearing zone (looking to north), B: Argillic alteration occurs with kaolinite, Fe-oxide and organic matters (looking to northeast), C: Silicic alteration or jasperoid accompanied with kaolinite and barite clasts, and D: Decarbonatization alteration with loose and porous limestone

پیریت

با توجه به ویژگی‌های میکروسکوپی نظیر شکل ظاهری، سنگ میزبان و ابعاد، شش نوع پیریت در دو مرحله کانه‌زایی دیاژنتیک و گرمایی در اندیس طلای چالداغ شناسایی شد. پیریت‌های فرامبوئیدال (Py0) اولین نسل از پیریت‌ها هستند که پس از فرایند رسوب‌گذاری اولیه و طی مرحله دیاژنتیک در میزبان کربنات آهن‌دار تشکیل شده‌اند (شکل ۵-A). پس از آن پیریت‌های دانه

پراکنده یا افشان بی‌شکل (Py1) با ابعاد کوچک‌تر از ۰/۱ میلی‌متر تشکیل شدند (شکل ۵-B). پیریت‌های دانه‌درشت خوش‌وجه (Py2) با ابعاد ۰/۱ تا ۰/۵ میلی‌متر پس از پیریت‌های نسل اول و دوم تشکیل شدند که از لحاظ ظاهری دارای یک بخش مرکزی حفره‌دار (صیقل ضعیف) و حاشیه صاف (صیقل خوب)، هستند (شکل ۵-C). پس از آن، پیریت‌های اسفنجی با سطحی بسیار پرحفره (Py3) و ظاهر بی‌شکل با ابعاد متغیر ۲۰۰ تا ۵۰۰ میکرون

اورپیمت در زمینه کانی باطله کوارتز مشاهده شد. اسفالریت درشت‌بلور همراه با پیریت‌های افشان بی‌شکل (Py1) و دانه‌درشت خوش‌وجه (Py2) مشاهده شده است.

کالکوپیریت

کالکوپیریت به‌عنوان کانه سولفیدی فرعی و فراوانی بسیار پایین نسبت به پیریت مشاهده شد. این کانه به‌صورت نیمه‌شکل‌دار تا بی‌شکل و ابعاد تقریبی ۰/۵ میلی‌متر به‌صورت اذخال‌های ریز همراه با پیریت‌های افشان بی‌شکل (Py1) و دانه‌درشت خوش‌وجه (Py2)، مشاهده شده است (شکل L-۵).

طلا

طلا در منطقه چالداغ توسط تصاویر الکترون پس‌پراکنده در ترکیب کانه‌های آرسنن‌پیریت، آرسنوپیریت و اسفالریت شناسایی شد. نتایج تجزیه سولفیدها به روش فناوری ریز کاوالکترونی، نشان‌داد که طلا هم به‌صورت محلول جامد (غیرقابل رؤیت) در ساختمان آرسنن‌پیریت و هم به‌صورت ذرات ریز میکرونی (ابعاد کوچک‌تر از ۱۰۰ میکرون) در ساختمان کانه‌های آرسنوپیریت و اسفالریت مشاهده شد.

تتراهدریت

به‌عنوان کانه سولفیدی کمیاب و ابعاد ۰/۲ تا ۰/۷ میلی‌متر به‌صورت اذخال در میزبان پیریت‌های اسفنجی (Py3) مشاهده شد. این کانه توسط تصاویر الکترون پس‌پراکنده و به‌صورت اذخال اغلب همراه آرسنوپیریت تشخیص داده شد. کانی‌های کلسیت و کوارتز مهم‌ترین کانی‌های باطله همراه تتراهدریت هستند.

توئینیت (Pb(AsSb)₂S₄)

به‌عنوان کانه سولفیدی کمیاب توسط تصاویر الکترون پس‌پراکنده تشخیص داده شد. ابعاد آن اغلب کوچک‌تر از ۰/۲ میلی‌متر و در میزبان آرسنوپیریت و سولفیدهای آرسنیک به‌صورت اذخال تشخیص داده شد.

مشاهده شدند (شکل D-۵). همچنین، مرحله‌ای از پیریت‌های رگه‌ای شامل دو زیر مجموعه پیریت‌های رگه‌ای-دانه پراکنده (Py4a) (شکل E-۵) و رگه‌ای-توده‌ای (Py4b) (شکل F-۵)، شناسایی شد که به‌نظر می‌رسد این پیریت‌ها، متعلق به مراحل پایانی کانه‌زایی سولفیدی در منطقه چالداغ هستند. آخرین فاز کانه‌زایی پیریت در اندیس طلای چالداغ تشکیل پیریت‌های کلوفرمی (Py5) با سه بخش قابل تفکیک مرکزی، قشری و بیرونی است (شکل G-۵) که احتمالاً در اثر نفوذ سیالات گرمایی در فضای خالی و شکستگی‌ها تشکیل شده که آرسنوپیریت می‌تواند در میان نواریندی آنها حضور داشته باشد. طبق بررسی‌های پتروگرافی، هیدروکربن‌های ناخالص به‌صورت پراکنده و همراه با ناخالصی‌های رسی در اطراف ذرات پیریت مشاهده شد.

سولفیدهای آرسنیک

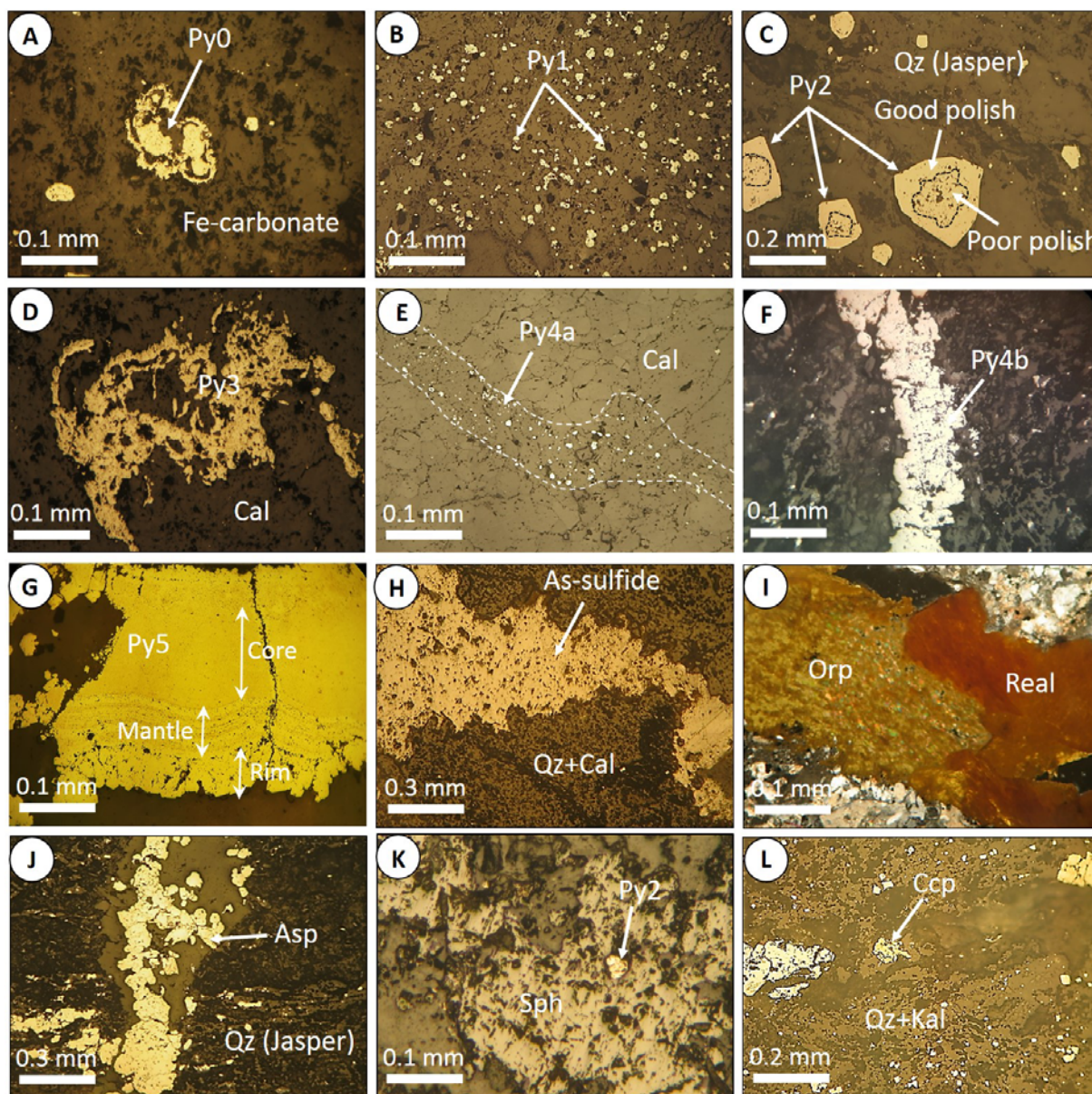
بعد از پیریت، کانی‌های نظیر رالگار (AsS) و اورپیمت (As₂S₃) فراوان‌ترین کانی‌های سولفیدی حاوی آرسنیک در اندیس طلای چالداغ هستند. طبق شواهد میکروسکوپی این کانه‌ها به‌صورت رگه-رگچه‌ای و پرکننده فضای خالی در میزبان آهک چالداغ تشکیل شده (شکل H-۵ و I) و بیشترین همراهی آن با پیریت‌های رگه‌ای Py4 و کلوفرمی Py5 مشاهده شد. مهم‌ترین کانی‌های باطله همراه سولفیدهای آرسنیک شامل کوارتز و کلسیت است.

آرسنوپیریت

در بررسی‌های میکروسکوپی با رنگ انعکاسی روشن و بلورهای نیزه‌ای شکل همراه با پیریت‌های نسل سوم و چهارم مشاهده می‌شود. این کانی با مجموعه‌ای از چند بلور و به‌ندرت به‌صورت مجزا دیده می‌شود. مرز تماس بلورهای آرسنوپیریت با سولفیدها به‌صورت مستقیم و دندانه‌دار بوده و در مواردی تشخیص این مرز بسیار سخت است (شکل J-۵).

اسفالریت

در اندیس طلای چالداغ، اسفالریت با ابعاد بزرگ‌تر از ۱۰۰ میکرون (شکل K-۵) به همراه سایر سولفیدهای دیگر نظیر پیریت، رالگار و



شکل ۵. تصاویر میکروسکوپی از کانه‌های سولفیدی در اندیس چالداغ. A: پیریت فرامبوئیدال (Py0) در میزبان کربنات آهن‌دار، B: پیریت‌های دانه پراکنده (Py1)، C: پیریت‌های دانه‌درشت خوش‌وجه (Py2)، D: پیریت‌های اسفنجی (Py3)، E: پیریت رگه‌ای-دانه پراکنده (Py4a) در میزبان کلسیت، F: پیریت رگه‌ای-توده‌ای (Py4b)، G: پیریت کلوform (Py5)، H و I: رگه سولفید آرسنیک رالگار و اورپیمنت، J: آرسنوپیریت در میزبان ژاسپروئید، K: دانه‌های پراکنده پیریت خوش‌وجه (Py2) در میزبان اسفالریت، L: ذرات پراکنده کالکوپیریت در میزبان کوارتز-کانولینیت. علائم اختصاری کانی‌ها از ویتنی و اوانز (Whitney and Evans, 2010) اقتباس شده است. Py: پیریت، Asp: آرسنوپیریت، Real: رالگار، Orp: اورپیمنت، Sph: اسفالریت، Ccp: کالکوپیریت، Qz: کوارتز، Cal: کلسیت، Kal: کانولینیت. کلیه تصاویر در نور بازتابی عادی (PPL) و تصویر I در نور بازتابی (XPL) است.

Fig. 5. Photomicrographs from sulfide ore minerals in Chaldaq prospect. A: occurrence of framboidal pyrite (Py0) in ferroan carbonate host rock, B: disseminated pyrite (Py1), C: coarse-grain euhedral pyrite (Py2), D: sponge pyrite (Py3), E: vein-type disseminated pyrite (Py4a) in calcite, F: vein-type massive pyrite (Py4b), G: colloform pyrite (Py5), H and I: realgar and orpiment As-sulfide vein, J: arsenopyrite within jasperoid, K: disseminated euhedral pyrite (Py2) within sphalerite, and L: disseminated chalcopyrite in quartz+kaolinite. Abbreviation after Whitney and Evans (2010): (Py: pyrite, Asp: arsenopyrite, Real: realgar, Orp: orpiment, Sph: sphalerite, Ccp: chalcopyrite, Qz: quartz, Cal: calcite, Kal: kaolinite). All photographs in reflected light (PPL) except figure I in reflected light (XPL).

مراحل کانه‌زایی

شواهد بافتی، کانی‌شناسی و کانه‌زایی بیانگر رخداد چند مرحله کانه‌زایی در اندیس طلای چالداغ است. مراحل زمانی رخداد کانه‌زایی به ترتیب در زیر آمده است:

(۱) **مرحله قبل از کانه‌زایی (مرحله دیاژتیک):** طی این مرحله کانی‌های سنگ‌ساز مانند کربنات‌های آهن‌دار به همراه پیریت فراموئیدال تشکیل شده است (شکل ۵-۱). شواهد حضور کانی‌های سولفیدی آهن‌دار در این مرحله نظیر پیریت‌های فراموئیدال منشأگرفتن این کانی از کربنات‌های آهن‌دار دریایی را نشان می‌دهد.

(۲) **مرحله کانه‌زایی اصلی (مرحله گرمایی):** این مرحله با گسترش کانه‌زایی سولفیدی همراه با دگرسانی واحدهای منطقه است که به سه زیر مرحله تقسیم می‌شود.

زیر مرحله کانه‌زایی اولیه: با تشکیل سولفیدهایی مانند پیریت دانه پراکنده، اسفالریت، کالکوپیریت مشخص می‌شود (شکل ۵-۱). سولفیدهایی که طی این مرحله تشکیل می‌شود، به صورت دانه‌های مجزا و یا در طول سطوح ضعف (مانند مرز دانه‌ها) قرار می‌گیرند. این مرحله منطبق با دگرسانی‌های کربنات‌زدایی و کائولینیتی است. **زیر مرحله کانه‌زایی میانی:** با گسترش کانه‌زایی پیریت (درشت‌بلور خوش‌وجه)، سولفید آرسنیک، آرسنوپیریت، طلا، توئینیت و تتراهدريت همراه باطله‌های کوارتز و کلسیت است (شکل ۵-۱، I و II). در این مرحله دگرسانی سیلیسی با رخداد کوارتزهای خاکستری همراه است. بخش مهمی از کانه‌زایی طلا در اندیس چالداغ در این مرحله رخ داده است.

زیر مرحله کانه‌زایی تأخیری: این مرحله شامل کانه‌زایی سولفیدی پیریت‌های رگه‌ای و کلوفرمی، ادامه سولفید آرسنیک و کانی‌های باطله کلسیت، فلوریت و باریت (به صورت فضاپرکن) و رخداد دگرسانی سیلیسی است. در این مرحله کانی‌ها اغلب شکستگی‌ها و فضاهای بین کانی‌های قبلی را اشغال کرده‌اند. مواد آلی نیز همراه ناخالصی‌های رسی در مرحله کانه‌زایی اصلی تشکیل شد (شکل ۴-۱ و B).

(۳) **مرحله پس از کانه‌زایی (مرحله سوپرژن):** در این مرحله اکسیدهای آهن (شکل ۴-۱ B) همراه با رخداد دگرسانی سریستی

مشاهده شدند. مراحل رخداد کانه‌زایی در اندیس طلای یگانلی به طور شماتیک در شکل ۶ نشان داده شده است.

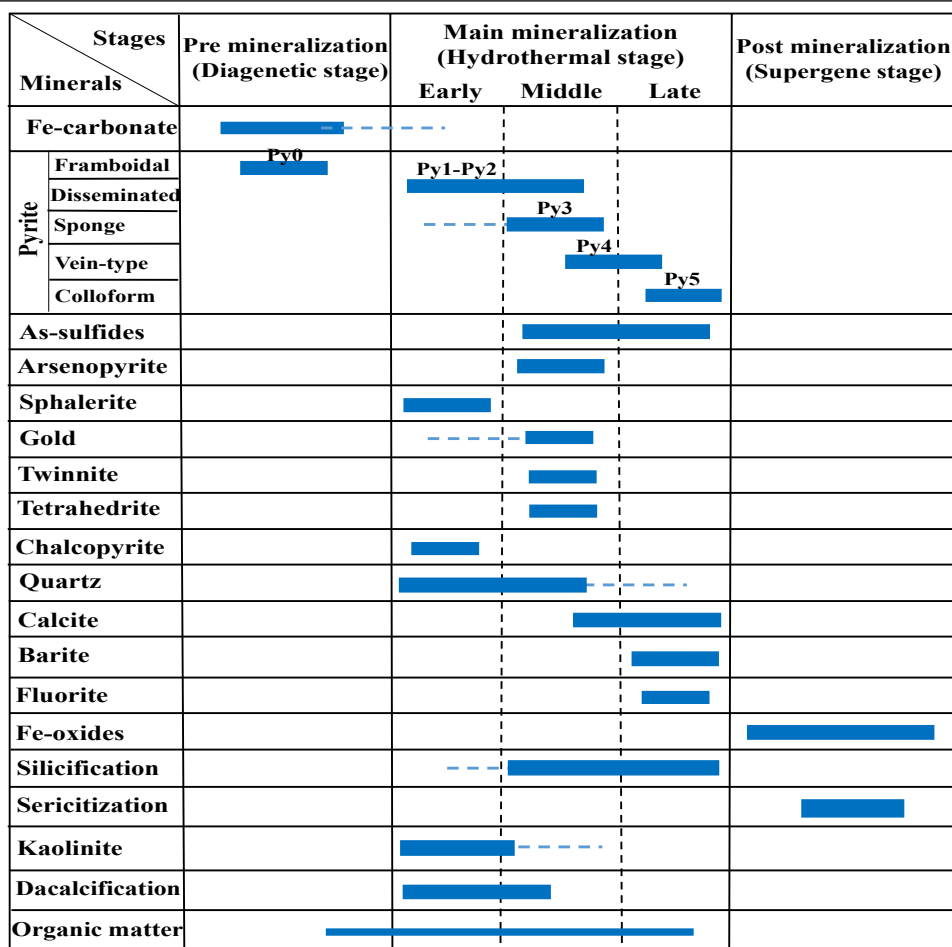
شیمی کانی‌ها

پیریت و آرسنین پیریت

تجزیه‌های ریز کاوا الکترونی بر روی چهار نسل از پیریت‌های منطقه چالداغ به ترتیب شامل پیریت‌های Py1, Py2, Py3 و Py4 انجام شد. بر این اساس، فرمول تجربی این پیریت‌ها به صورت کلی $Fe_{0.85}S_{1.98-2.10}$ به دست آمد که محتوای آهن در ترکیب آنها بین ۴۵/۵ تا ۴۴/۰۱ درصد وزنی (متوسط ۴۳/۰ درصد وزنی) است (جدول ۱). همچنین در ترکیب این پیریت‌ها مقادیر جزئی (کمتر از ۰/۵ درصد وزنی) عناصر کمیاب روی، مس، آرسنیک و سرب آشکار شده است. آرسنین پیریت با توجه به محتوای بالای آرسنیک در ساختمان پیریت شناخته می‌شود و ویژگی‌های پتروگرافی آن در میکروسکوپ نوری قابل تفکیک از پیریت نیست. این کانی با فرمول کلی $Fe_{0.70-0.80}As_{0.004-0.012}S_{1.62-1.65}$ تشخیص داده شد. در اندیس طلای چالداغ، آرسنین پیریت یکی از میزبان‌های اصلی طلا بوده که مقادیر حداکثر ۶۰ تا ۸۰ گرم در تن (ppm) (میانگین ۲۷ گرم در تن در ۷ اندازه‌گیری) طلا در آنها آشکار شد (جدول ۲).

اسفالریت

بر اساس تجزیه نقطه‌ای انجام شده بر روی اسفالریت، فرمول تجربی آنها $Zn_{0.91-0.96}Fe_{0.05-0.06}S_{0.96-1.01}S_{0.97-1.02}$ به دست آمده که در ترکیب آنها محتوای روی بین ۶۱/۶۰ تا ۶۵/۰۰ درصد وزنی و آهن بین ۱/۰۹ تا ۴/۳۰ درصد وزنی به دست آمد. همچنین در این اسفالریت‌ها، عنصر فرعی سرب نیز به طور متوسط ۰/۱۶ درصد وزنی، به دست آمد (جدول ۳). با توجه به بررسی‌های تجزیه ریز کاوا الکترونی، بیشترین مقدار ۱۱۰۰ گرم در تن طلا (معادل ۰/۱ درصد وزنی) در اسفالریت‌های اندیس چالداغ آشکار شده است (جدول ۳). نسبت عنصری Zn/Cd در اسفالریت‌های چالداغ بین ۷۵/۵۳ تا ۳۶۲/۳۵ متغیر است. همچنین بر اساس محاسبات، محتوای درصد مولار FeS در اسفالریت‌های منطقه چالداغ بین ۱۸/۲۳ تا ۱۸/۲۳ درصد متغیر است.



شکل ۶. همیافت و توالی پاراژنتیک کانی‌ها در اندیس طلای چالداغ. ضخامت خطوط نشان‌دهنده فراوانی کانی‌هاست.

Fig. 6. Paragenesis and paragenetic sequence of minerals in Chaldaq gold prospect. Thickness of line is representing the frequency of minerals.

آرسنوپیریت

این کانه سولفیدی در اندیس چالداغ اغلب همراه آرسنوپیریت‌ها شناسایی شد. بر اساس تجزیه ریزکاو الکترونی بر روی آرسنوپیریت، فرمول تجربی آن به صورت $\text{Fe}_{0.51-1.82}\text{As}_{0.12-1.00}\text{S}_{1.00-1.65}$ به دست آمد. در ترکیب آنها محتوای آهن بین ۳۱/۱۰ تا ۳۶/۴۲ درصد وزنی و آرسنیک بین ۳۸/۲۱ تا ۴۲/۴۰ درصد وزنی به دست آمد. با توجه به بررسی‌های تجزیه ریزکاو الکترونی، بیشترین مقدار ۱۲۰۰ گرم در تن طلا (میانگین ۹۰۰ گرم در تن در سه اندازه گیری) در آرسنوپیریت‌های اندیس چالداغ آشکار شده است (جدول ۴).

کالکوپیریت

بر اساس تجزیه انجام شده بر روی کالکوپیریت، فرمول تجربی آنها به صورت $\text{Cu}_{1.00-1.05}\text{Fe}_{1.00}\text{S}_{1.95-2.01}$ به دست آمده که در ترکیب آنها محتوای آهن بین ۳۰/۱۰ تا ۲۹/۳۰ درصد وزنی و مس بین ۳۴/۹۰ تا ۳۴/۰۰ درصد وزنی در تغییر است. همچنین در این کالکوپیریت‌ها عنصر فرعی سرب نیز به طور متوسط معادل ۰/۱۵ درصد وزنی آشکار شد (جدول ۵).

تتراهدریت

تتراهدریت از جمله کانه‌های سولفیدی کمیاب در منطقه چالداغ است. این کانی دارای فرمول تجربی $\text{Ag}_{0.52-2.67}\text{As}_{0.25-}$

همچنین، عنصر فرعی آنتیموان نیز به‌طور متوسط حدود ۲۳/۶۳ در تتراهدريت‌ها محتوای نقره بین ۱۰۱/۵۸ تا ۳/۹۶ درصد وزنی و آرسنیک بین ۴۴/۳۸ تا ۱۳/۷۵ درصد وزنی در تغییر است. در منطقه چالداغ محتوای آهن کم در آن است (جدول ۶).

جدول ۱. نتایج تجزیه ریزکاو الکترونی از پیریت در اندیس چالداغ (مقادیر بر حسب wt.%)

Table. 1. EPMA results form pyrite at Chaldaq prospect (values in wt.%)

Generations	Fe	S	Zn	Cu	As	Ag	Au	Pb	Sb	Total	Empirical formula
Py1 (Fine-grained)	44.88	53.32	0.13	0.21	0.01	bdl	bdl	0.28	bdl	98.83	Fe _{1.00} S _{2.07}
	44.39	53.32	bdl	0.20	0.10	bdl	bdl	0.20	0.11	98.32	Fe _{1.00} S _{2.09}
	44.95	53.07	bdl	0.1	0.10	0.03	bdl	0.27	bdl	98.52	Fe _{0.85} S _{2.06}
Py2 (Coarse-grained)	44.55	52.84	bdl	0.26	0.05	bdl	bdl	0.17	0.07	97.94	Fe _{0.96} S _{2.07}
	44.40	53.44	bdl	0.1	bdl	bdl	bdl	0.28	bdl	98.22	Fe _{0.95} S _{2.10}
	44.84	52.21	0.03	0.26	0.01	0.03	bdl	0.24	bdl	97.62	Fe _{1.00} S _{2.03}
	44.64	52.23	bdl	0.1	0.06	bdl	bdl	0.16	bdl	97.19	Fe _{1.00} S _{2.04}
	44.41	52.68	0.2	0.50	0.01	bdl	bdl	0.32	0.03	98.15	Fe _{1.00} S _{2.07}
	44.01	53.06	bdl	0.29	0.11	bdl	bdl	0.19	bdl	97.66	Fe _{1.00} S _{2.10}
	45.09	52.22	bdl	0.11	0.04	bdl	bdl	0.31	bdl	97.77	Fe _{1.00} S _{2.02}
	45.53	52.89	bdl	0.07	0.03	0.05	bdl	0.20	bdl	98.77	Fe _{1.00} S _{2.02}
	44.45	52.71	bdl	0.1	0.18	bdl	bdl	0.17	bdl	97.61	Fe _{1.00} S _{2.07}
	44.63	52.20	bdl	0.07	0.03	bdl	bdl	0.18	bdl	97.11	Fe _{1.00} S _{2.04}
Py3 (Sponge)	44.82	53.40	bdl	0.08	0.07	bdl	bdl	0.20	bdl	98.57	Fe _{1.00} S _{2.08}
	45.26	53.08	0.07	bdl	0.13	bdl	bdl	0.21	bdl	98.75	Fe _{1.00} S _{2.04}
	44.93	52.65	bdl	0.08	bdl	0.04	bdl	0.51	bdl	98.21	Fe _{1.00} S _{2.04}
Py4 (Vein-type)	44.88	52.22	bdl	0.01	0.02	bdl	bdl	0.13	0.05	97.31	Fe _{1.00} S _{2.03}
	44.85	52.62	0.07	0.14	0.14	bdl	bdl	0.37	bdl	98.19	Fe _{1.00} S _{2.03}
	44.50	53.32	bdl	0.02	0.18	bdl	bdl	0.28	bdl	98.30	Fe _{0.96} S _{2.00}
	44.45	52.92	0.06	0.16	0.22	0.06	bdl	0.26	0.07	98.20	Fe _{0.95} S _{1.98}

bdl: below detection limit

جدول ۲. نتایج تجزیه ریزکاو الکترونی از آرسنین پیریت در اندیس چالداغ (مقادیر بر حسب wt.%)

Table. 2. EPMA results form arsenian pyrite at Chaldaq prospect (values in wt.%)

Point no.	Fe	S	Zn	Cu	As	Ag	Au	Pb	Sb	Total	Empirical formula
1	44.99	52.14	0.10	bdl	0.69	bdl	0.001	0.17	bdl	98.09	Fe _{0.805} As _{0.009} S _{1.62}
2	44.40	52.67	0.02	bdl	0.47	bdl	0.001	0.18	bdl	97.74	Fe _{0.795} As _{0.006} S _{1.64}
3	44.07	52.42	0.13	0.13	0.67	0.05	0.001	0.24	0.07	97.78	Fe _{0.789} As _{0.008} S _{1.63}
4	44.82	52.31	bdl	0.01	0.34	bdl	0.006	0.13	bdl	97.61	Fe _{0.803} As _{0.004} S _{1.63}
5	43.53	52.03	0.79	0.33	0.89	bdl	0.001	0.32	0.03	97.92	Fe _{0.779} As _{0.012} S _{1.64}
6	44.80	53.00	bdl	0.16	0.43	bdl	0.008	0.21	bdl	98.60	Fe _{0.803} As _{0.006} S _{1.65}
7	44.10	52.20	0.04	0.23	0.65	0.03	0.001	0.43	0.02	97.70	Fe _{0.789} As _{0.009} S _{1.62}

bdl: below detection limit

جدول ۳. نتایج تجزیه ریزکاو الکترونی از اسفالریت در اندیس چالداغ (مقادیر بر حسب wt.%)

Table. 3. EPMA results form sphalerite at Chaldaq prospect (values in wt.%)

Point no.	Fe	S	Zn	Cu	As	Cd	Ag	Au	Pb	Total	Zn/Cd	Empirical formula
1	4.30	33.70	61.60	0.02	bdl	0.17	bdl	bdl	0.11	99.90	362.35	(Zn _{0.91} Fe _{0.05}) _{0.96} S _{1.02}
2	1.63	32.80	64.30	bdl	0.08	0.65	bdl	0.05	0.35	99.86	98.92	(Zn _{0.95} Fe _{0.05}) _{1.00} S _{0.99}
3	1.32	32.90	64.40	bdl	bdl	0.35	bdl	bdl	0.14	99.11	184.00	(Zn _{0.95} Fe _{0.05}) _{1.00} S _{0.99}
4	1.29	33.10	64.40	0.11	0.08	0.55	bdl	bdl	0.04	99.57	117.09	(Zn _{0.95} Fe _{0.05}) _{1.00} S _{1.00}
5	1.09	32.70	64.70	0.15	0.08	0.54	0.05	0.06	0.22	99.59	119.81	(Zn _{0.96} Fe _{0.05}) _{1.01} S _{0.99}
6	1.63	32.50	64.10	bdl	bdl	0.75	0.05	bdl	0.17	99.20	85.47	(Zn _{0.95} Fe _{0.06}) _{1.01} S _{0.98}
7	1.50	32.20	65.00	bdl	bdl	0.73	bdl	bdl	0.16	99.59	89.04	(Zn _{0.96} Fe _{0.05}) _{1.01} S _{0.97}
8	1.48	33.00	64.20	bdl	0.04	0.85	bdl	0.11	0.15	99.83	75.53	(Zn _{0.95} Fe _{0.05}) _{1.00} S _{1.00}
9	1.38	32.20	65.00	bdl	0.02	0.61	0.04	bdl	0.14	99.39	106.56	(Zn _{0.96} Fe _{0.05}) _{1.01} S _{0.98}
10	1.68	33.60	64.10	bdl	bdl	0.25	bdl	bdl	0.13	99.76	256.40	(Zn _{0.95} Fe _{0.06}) _{1.00} S _{1.02}

bdl: below detection limit

جدول ۴. نتایج تجزیه ریزکاو الکترونی از آرسنوپیریت در اندیس چالداغ (مقادیر بر حسب wt.%)

Table. 4. EPMA results form arsenopyrite at Chaldaq prospect (values in wt.%)

Point no.	Fe	S	Zn	Cu	As	Cd	Ag	Au	Pb	Sb	Total	Empirical formula
1	31.10	25.65	bdl	0.14	42.40	0.00	bdl	0.07	0.29	bdl	99.65	Fe _{0.60} As _{0.12} S _{1.00}
2	36.42	25.08	0.05	0.19	38.21	0.00	0.01	0.12	0.12	0.03	100.23	Fe _{0.51} As _{0.01} S _{1.00}
3	34.32	25.25	bdl	0.13	39.12	0.00	0.01	0.08	0.18	bdl	99.09	Fe _{1.82} As _{1.00} S _{1.65}

bdl: below detection limit

جدول ۵. نتایج تجزیه ریز کاواالکترونی از کالکوپیریت در اندیس چالداغ (مقادیر بر حسب wt.%)

Table 5. EPMA results form chalcopyrite at Chaldaq prospect (values in wt.%)

Point no.	Fe	S	Zn	Cu	As	Cd	Ag	Au	Pb	Sb	Total	Empirical formula
1	29.30	33.90	bdl	34.90	bdl	0.00	bdl	bdl	0.31	bdl	98.41	Cu _{1.05} Fe _{1.00} S _{2.01}
2	30.30	34.00	bdl	34.50	0.24	0.00	0.01	bdl	0.24	bdl	99.29	Cu _{1.00} Fe _{1.00} S _{1.95}
3	30.10	33.60	0.08	34.20	bdl	0.04	bdl	bdl	0.16	0.02	98.20	Cu _{1.00} Fe _{1.00} S _{1.95}
4	29.80	33.90	0.04	34.00	0.09	0.00	bdl	bdl	0.02	bdl	97.85	Cu _{1.00} Fe _{1.00} S _{1.98}
5	29.30	33.10	0.33	34.30	0.02	0.02	0.01	bdl	0.08	0.02	97.18	Cu _{1.03} Fe _{1.00} S _{1.97}
6	29.80	33.50	0.71	34.80	0.10	0.00	bdl	bdl	0.12	bdl	99.03	Cu _{1.03} Fe _{1.00} S _{1.96}

bdl: below detection limit

جدول ۶. نتایج تجزیه ریز کاواالکترونی از تتراهدریت در اندیس چالداغ (مقادیر بر حسب wt.%)

Table 6. EPMA results form tetrahedrite at Chaldaq prospect (values in wt.%)

Point no.	S	Zn	Cu	As	Cd	Ag	Au	Pb	Sb	Total	Empirical formula
1	22.97	bdl	0.08	6.18	0.51	39.87	bdl	9.97	20.11	99.69	Ag _{1.54} As _{0.34} Sb _{0.69} Pb _{0.20} S _{2.46}
2	21.38	bdl	bdl	3.96	0.23	44.38	bdl	6.39	21.25	97.59	Ag _{2.67} As _{0.34} Sb _{0.81} Pb _{0.20} S _{2.71}
3	23.03	0.10	0.44	4.78	0.20	23.02	bdl	17.35	31.00	99.92	Ag _{0.67} As _{0.25} Sb _{1.01} Pb _{0.33} S _{2.86}
4	23.64	0.05	0.49	11.58	0.34	17.75	bdl	17.06	28.16	99.07	Ag _{0.52} As _{0.63} Sb _{0.94} Pb _{0.33} S _{2.98}

bdl: below detection limit

توئینیت

درصد وزنی به دست آمد. همچنین در این کانی عنصر فرعی آرسنیک نیز مقدار متوسط ۷/۴۶ درصد وزنی آشکار شد. وجود این کانی کمیاب در کانسار طلای زرشوران توسط اسدی (Asadi et al., 2000) نیز گزارش شده است (جدول ۷).

توئینیت با ترکیب $Pb(AsSb)_2S_4$ از کانه‌های سولفیدی کمیاب در منطقه چالداغ است. توئینیت با فرمول تجربی $Pb_{0.83-1.10}Sb_{1.48-1.75}As_{0.35-0.73}S_{4.00}$ تشخیص داده شد. در ترکیب آن سرب بین ۳۲/۵۸ تا ۳۵/۸۸ درصد وزنی و آنتیموان بین ۳۰/۸۶ تا ۳۵/۴۷

جدول ۷. نتایج تجزیه ریز کاواالکترونی از توئینیت در اندیس چالداغ (مقادیر بر حسب wt.%)

Table 7. EPMA results form twinnite at Chaldaq prospect (values in wt.%)

Point no.	Fe	S	Zn	Cu	As	Cd	Ag	Au	Pb	Sb	Total	Empirical formula
1	0.26	20.27	bdl	0.12	8.70	0.00	0.66	bdl	35.88	33.75	99.64	Pb _{1.10} Sb _{1.75} As _{0.73} S _{4.00}
2	0.70	25.46	0.10	0.39	5.67	0.00	0.56	bdl	33.96	33.11	99.95	Pb _{0.83} Sb _{1.37} As _{0.38} S _{4.00}
3	0.39	21.96	bdl	0.62	10.6	0.00	0.60	bdl	34.48	30.86	99.51	Pb _{0.97} Sb _{1.48} As _{0.83} S _{4.00}
4	0.37	23.55	bdl	0.23	4.88	0.00	0.34	bdl	32.58	35.47	97.42	Pb _{0.86} Sb _{1.59} As _{0.35} S _{4.00}

bdl: below detection limit

زمین‌شیمی ایزوتوپ‌های گوگرد

عنصر گوگرد دارای چهار ایزوتوپ پایدار ^{32}S ، ^{33}S ، ^{34}S و ^{36}S با درصد فراوانی به ترتیب برابر ۹۵/۰۲ درصد، ۰/۷۵ درصد، ۴/۲ درصد و ۰/۰۱۷ درصد است (Hoefs, 2015). استاندارد در نظر گرفته شده برای $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ شهاب‌سنگ کانیون دیابلو (CDB) است و مقدار بین‌المللی آن ۱/۲۲ است (Hoefs, 2015). مقادیر ایزوتوپ $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfide}}$ در کانه‌های سولفیدی پیریت اسفنجی (Py3) (تعداد ۳ نمونه) و رالگار (تعداد ۳ نمونه) در اندیس طلای چالداغ اندازه‌گیری شد و نتایج آن در جدول ۸ آمده است. در مجموع مقادیر $\delta^{34}\text{S}$ برای

کانه‌های سولفیدی ذکر شده بین کمینه ۳/۵ تا بیشینه ۶/۵ پرمیل (متوسط ۵ پرمیل در ۶ نمونه) در تغییر است. برای محاسبه مقادیر $\delta^{34}\text{S}_{\text{H2S}}$ از رابطه اوهموتو و رای (Ohmoto and Rye, 1997b) استفاده شد. طبق بررسی‌های دماسنجی، دمای همگن شدن متوسط میان‌بارهای سیال اندیس چالداغ در حدود ۲۱۰ درجه سانتی‌گراد به‌دست آمد (Bigdeli, 2019) که بر این اساس، مقادیر $\delta^{34}\text{S}_{\text{H2S}}$ در کانه‌های سولفیدی با تغییرات ناچیز بین کمینه ۱/۸ تا بیشینه ۳/۸ پرمیل (متوسط ۲/۶۳ پرمیل) محاسبه شد (جدول ۸).

جدول ۸. داده‌های ایزوتوپ گوگرد از کانه‌های سولفیدی در اندیس چالداغ.

Table. 8. Sulfur isotope values of the ore sulfide minerals at Chaldaq prospect.

Sample no.	Mineral s	Mineralization stage	Average temperature (°C)	1000ln α	$\delta^{34}\text{S}\%$ (CDT)	$\delta^{34}\text{S}\%$ H ₂ S
CD-Py-01	Pyrite	Hydrothermal stage	210	1.7	5.5	3.8*
CD-Py-04	Pyrite	Hydrothermal stage		1.7	3.6	1.9*
CD-Py-05	Pyrite	Hydrothermal stage		1.7	3.5	1.8*
CD-As-14	Realgar	Hydrothermal stage		-3.2	6.3	3.1**
CD-As-15	Realgar	Hydrothermal stage		-3.2	5.1	2.9**
CD-As-16	Realgar	Hydrothermal stage		-3.2	5.5	2.3**

* $\delta^{34}\text{S}_{\text{H2S}} = \delta^{34}\text{S}_{\text{pyrite}} - 0.4 (10^6 \times T^{-2})$ (Ohmoto and Rye, 1997b)

** $\delta^{34}\text{S}_{\text{H2S}} = \delta^{34}\text{S}_{\text{realgar}} - 0.75 (10^6 \times T^{-2})$ (Ohmoto and Rye, 1997b)

بحث

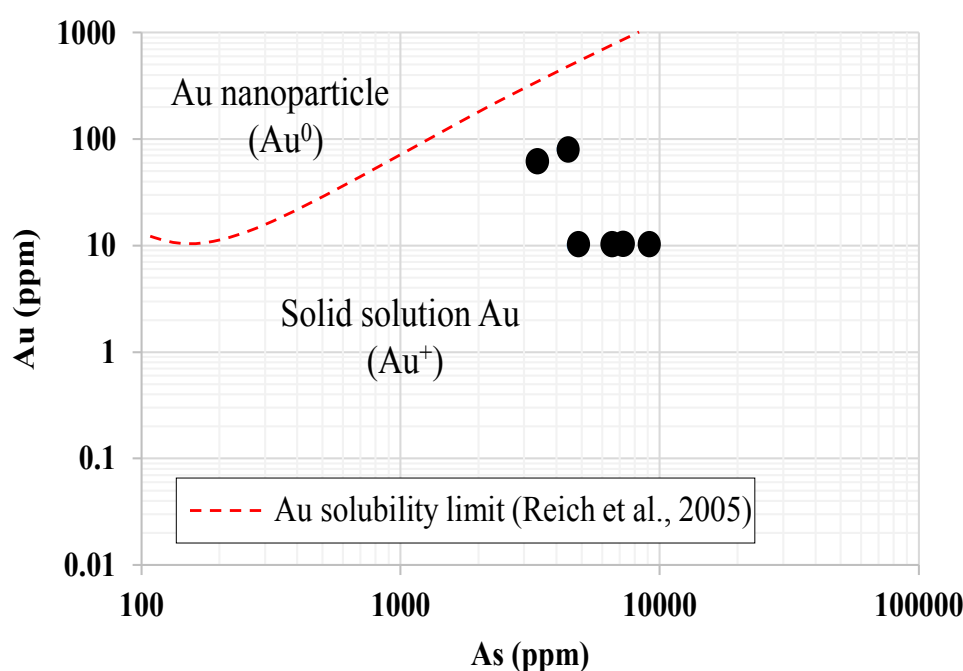
تعیین گونه‌های مختلف آرسنیک و طلا

کانسارهای طلا با میزان رسوبی شامل ذخایر Au-Sb اپی‌زونال (کم عمق)، ذخایر طلای افشان دور از منشأ، ذخایر طلای با میزان توریدیتی و ذخایر طلای نوع کارلین هستند (Simon et al., 1999a; Cline et al., 2005). در این میان، ذخایر نوع کارلین به‌عنوان ذخایر طلای غیرقابل رؤیت شناخته می‌شوند (Hofstra and Cline, 2000) که در آن طلا به‌صورت جاننشینی در شبکه کانه آرسنین پیریت بین ۳۰۰ تا ۹۰۰۰ گرم در تن گزارش شده است (Deditius et al., 2008). طلا اغلب به شکل‌های ذرات آزاد

(Au^0)، محلول جامد در شبکه کانی (Au^+) یا نانو ذرات (Au^-) و (Au^{3+})، در میزان کانه‌های سولفیدی (آرسنیک) تشکیل می‌شود (Li et al., 2003; Xing et al., 2019). همچنین، آرسنیک با یون‌های As^{1-} (جانشین گوگرد در شرایط احیا) و As^{2+} ، As^{3+} و As^{5+} (جانشین آهن در شرایط اکسیدان) تشکیل می‌شود (Kusebauch et al., 2019b). طبق بررسی‌های ریز کاوالکترونی، آرسنین پیریت در اندیس طلای چالداغ به‌عنوان یکی از میزان‌های طلا محسوب می‌شود که محتوای طلا در آن بین ۱۰ تا ۸۰ گرم در تن متغیر است. طلا در ترکیب آرسنین پیریت

2005) به نظر می‌رسد بخش مهمی از طلا در ترکیب آرسنین پیریت اندیس چالداغ به صورت محلول جامد همراه کاتیون Au^+ حضور دارد (شکل ۷).

به صورت محلول جامد با کاتیون Au^+ یا ذرات ریز آزاد به صورت Au^0 تشکیل می‌شود (Bakken et al., 1989; Cook and Chrysosoulis, 1990; Mao, 1991; Fleet and Mumin, 1997). بر اساس نمودار دوتایی طلا در مقابل آرسنیک و استفاده از منحنی انحلال‌پذیری طلا توسط ریچ و همکاران (Reich et al., 2005)

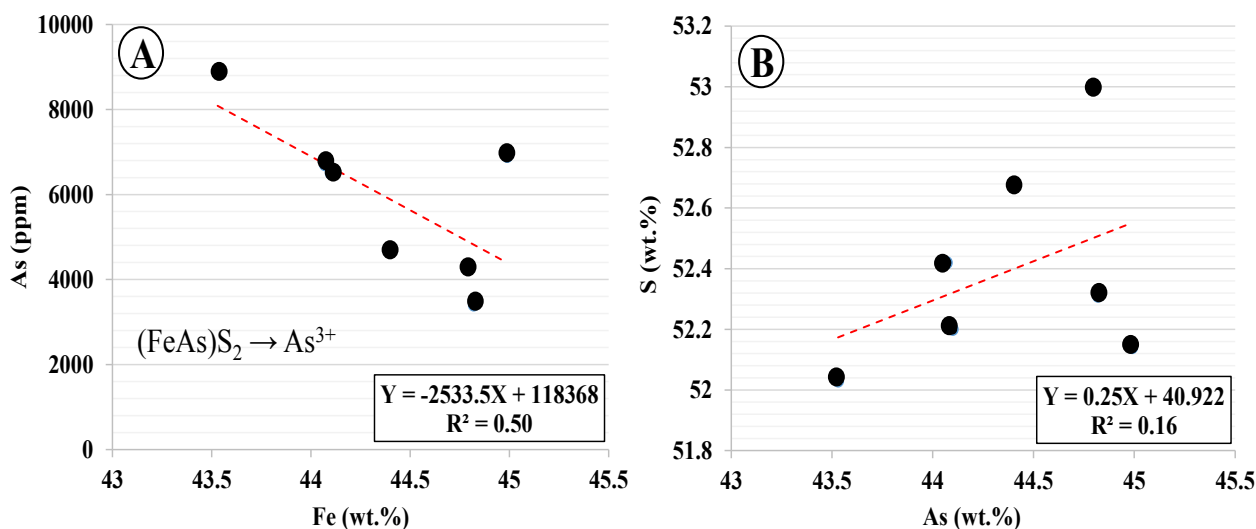


شکل ۷. حضور کاتیون Au^+ به صورت انحلال جامد در ترکیب آرسنین پیریت اندیس چالداغ. منحنی انحلال‌پذیری طلا از ریچ و همکاران (Reich et al., 2005)

Fig. 7. Occurrence of Au^+ as solid solution in arsenian pyrite of the Chaldaq prospect. Au solubility limit curve from Reich et al., 2005.

چالداغ، یک رابطه شیمیایی منفی میان آرسنیک و آهن و در مقابل همبستگی مثبت میان آرسنیک و گوگرد مشاهده شد (شکل ۸-A و B) که گویای حضور As^{3+} در ترکیب آرسنین پیریت‌های اندیس چالداغ با فرمول $(Fe,As)S_2$ است. وجود یون آرسنیک As^{3+} در ترکیب آرسنین پیریت احتمالاً نشان‌دهنده ماهیت اکسیدان سیال در هنگام تشکیل طلاست (Deditius et al., 2008). در این شرایط مقادیر ناچیزی از مس و نقره به ترتیب به صورت جایگزینی $As^{3+} + Ag^+ \leftrightarrow 2Fe^{2+} + Au^{3+} + Cu^+ \leftrightarrow 2Fe^{2+}$ در ترکیب آرسنین پیریت اندیس چالداغ متمرکز شده‌اند (جدول ۲).

دست کم دو گونه آرسنین پیریت تاکنون شناسایی شده که شامل (۱) ترکیب $Fe(S,As)_2$ با جانشینی As^{1-} در ساختمان سولفور (Simon et al., 1999b; Blanchard et al., 2007) و (۲) ترکیب $(Fe,As)S_2$ که در آن As^{3+} جانشین Fe^{2+} می‌شود (Deditius et al., 2008). رابطه منفی گوگرد و آرسنیک در ترکیب شیمیایی آرسنین پیریت بیانگ وجود ترکیب اول و رابطه منفی میان آهن و آرسنیک گویای حضور ترکیب دوم است (Fleet and Mumin, 1997; Reich et al., 2005). بر اساس تجزیه‌های نقطه‌ای انجام شده بر روی آرسنین پیریت‌های اندیس



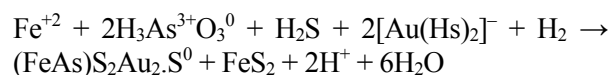
شکل ۸. تعیین گونه آرسنن پیریت در اندیس چالداغ با استفاده از نمودارهای دوتایی A: آرسنیک-آهن و B: آرسنیک-گوگرد

Fig. 8. Determination of arsenian pyrite species at Chaldaq prospect with used of bivariate diagrams of A: As versus Fe, and B: As versus S.

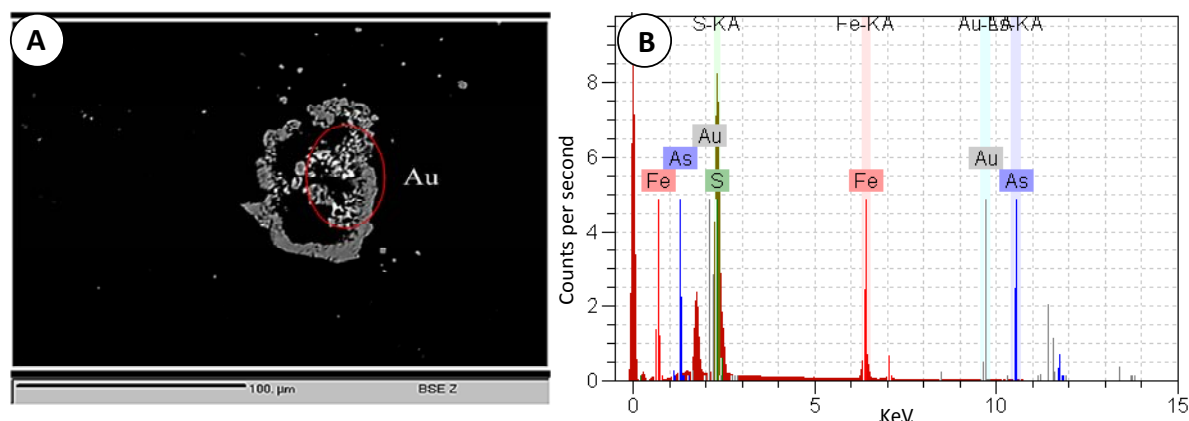
ته‌نشینی طلا

چنان‌که اشاره شد کربنات‌های آهن‌دار در منطقه چالداغ مهم‌ترین سنگ میزبان کانه‌زایی هستند که طی فرایند دی‌آزنز شکل گرفته و آرسنن پیریت‌ها نیز به عنوان یکی از مهم‌ترین کانه‌های سولفیدی میزبان طلا هستند (جدول ۲). طبق بررسی‌های مختلف در ذخایر طلای نامرئی با میزبان سولفید، سیال گرمایی غنی از H_2S هم‌زمان با فرایند کربنات‌زدایی و آزادشدن مقادیر بالای Fe^{+2} و As^{3+} در محیط، با آن واکنش داده و آرسنن پیریت را تشکیل می‌دهند. هم‌زمان با این پدیده، محتوای H_2S در محیط کاهش یافته است و از آنجایی که این ترکیب یکی از مهم‌ترین لیگاند‌های انتقال‌دهنده طلا در محیط محسوب می‌شود، ناپایداری طلا از کمپلکس‌های بی‌سولفیدی رخ می‌دهد (Cline et al., 2005; Muntean et al., 2011; Su et al., 2011; Xie et al., 2018). واکنش شماره ۱ ناپایداری کمپلکس طلا در محیط و جای‌گیری آن در ساختمان آرسنن پیریت را نشان می‌دهد (Su et al., 2011):

واکنش ۱:

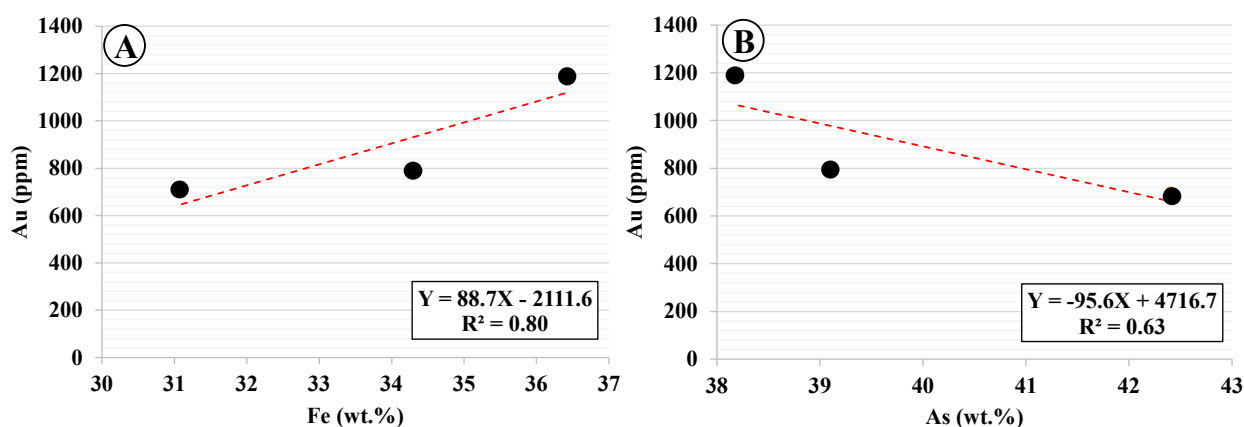


علاوه بر این، طلا می‌تواند در نتیجه ناپایداری کمپلکس‌های $Au(OH)^0$ ، $AuCl_3^{2-}$ و $Au(HS)_2^-$ تحت شرایط خنثی تا اسیدی و ماهیت اکسیدی محیط، به صورت ذرات آزاد بسیار ریز در حاشیه آرسنوپیریت تشکیل شود. ذرات طلای آزاد در اطراف آرسنوپیریت‌های اندیس طلای چالداغ توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی همراه طیف الکترونی شناسایی شد (شکل ۹-A و B). طبق تجزیه‌های نقطه‌ای مقادیر طلا بین ۰/۷ تا ۰/۱۲ درصد وزنی در ترکیب آرسنوپیریت‌ها آشکار شد (جدول ۴). با توجه به نمودارهای دوتایی آرسنیک-طلا و آهن-طلا در ترکیب آرسنوپیریت‌های منطقه و جانشینی منفی آرسنیک با طلا در مقابل همبستگی مثبت آهن و طلا به نظر می‌رسد، طلا با ترکیب Au^+ جانشین آرسنیک با ترکیب As^{3+} شده است. به این پدیده که Decoupled geochemical behavior گفته می‌شود، طلا در ساختمان آرسنیک جایگزین شده است و این جانشینی باعث رابطه معکوس میان زوج عناصر طلا-آرسنیک می‌شود (Kusebauch et al., 2019b). نمودارهای مربوطه در شکل ۱۰-A و B ارائه شده است.



شکل ۹. A: تصویر الکترون پس‌پراکنده و B: EDS از حضور ذرات میکرونی طلا در شبکه بلوری آرسنوپیریت در اندیس چالداغ

Fig. 9. A: backscattered electron image, and B: EDS from the micron-size gold particle in arsenopyrite lattice-bound in the Chaldaq prospect



شکل ۱۰. A: رابطه مستقیم آهن-طلا و B: رابطه معکوس آرسنیک-طلا در ترکیب آرسنوپیریت اندیس چالداغ

Fig. 10. A: straight relationship between Fe-Au, and B: inverse relationship between As-Au in arsenopyrite of the Chaldaq prospect.

توزیع عناصر کمیاب در پیریت

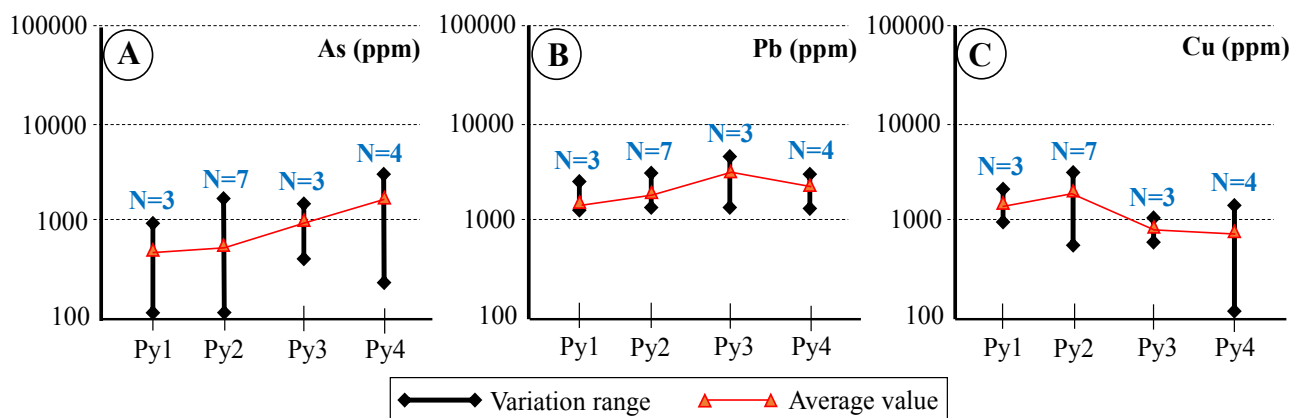
حضور عناصر کمیاب در ساختمان کانه‌های سولفیدی می‌تواند به دو صورت ادخال‌های میکرونی/نانوذرات یا مشارکت در ترکیب شیمیایی رخ دهد که رفتار سیستماتیک آنها مرتبط با شرایط ته‌نشست اولیه یا ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی سیال در محیط است (Wu et al., 2019; Xing et al., 2019). طبق پژوهش گرنٹ و همکاران (Grant et al., 2018) و جورج و همکاران (George et al., 2018) حضور عناصر مختلف در ترکیب شیمیایی پیریت به سه صورت زیر رخ می‌دهد:

- (۱) جانشینی کاتیون‌های دوتایی نظیر Co^{2+} ، Ni^{2+} ، Mn^{2+} و Cu^{2+} در جایگاه Fe^{2+}
 - (۲) مشارکت کاتیون‌های منفرد Cu^{1+} ، Tl^{1+} ، Ag^{1+} و Au^{1+} و در مواردی Sb^{3+} در جایگاه عناصر چهار ظرفیتی یا دو کاتیون Fe^{2+}
 - (۳) جانشینی آنیون‌های Se^{2-} و As^{1-} و در مواردی Te^{2-} در جایگاه سولفور
- کاتیون‌های Cu^{2+} و Zn^{2+} می‌توانند به صورت ادخال‌های کالکوپیریت و اسفالریت در ساختمان پیریت وارد شوند. با توجه

توئینیت و تتراهدريت با پيريت‌های اسفنجی نسل سوم دور از انتظار نیست (شکل ۱۱-B).

وجود تغییرات شیمیایی عناصر در نسل‌های مختلف پيريت، نشان‌دهنده تکامل تدریجی سیال گرمایی طی گذشت زمان است (Wu et al., 2019). بر این اساس، در مراحل نخستین شکل‌گیری سیستم گرمایی در محیط، سیال گرمایی اولیه اغلب از مقادیر نسبتاً پایین طلا و آرسنیک برخوردار است که با گذشت زمان و بالا رفتن تبادلات سیال و سنگ، این سیال پيريت‌های با محتوای بالای آرسنیک را تشکیل می‌دهد. این ویژگی در پيريت‌های اندیس طلای چالداغ مشاهده شد؛ به‌طوری‌که میانگین آرسنیک در پيريت‌های دانه پراکنده اولیه (Py1) به مراتب کمتر از پيريت‌های رگه‌ای تأخیری (Py4)، است (شکل ۱۱-C و جدول ۱) و روندی تدریجی در افزایش محتوای آرسنیک در پيريت‌ها با گذشت زمان مشاهده شد.

به مقادیر نسبتاً بالای مس (بیشینه ۰/۵ درصد وزنی) در ترکیب پيريت‌های نسل اول و دوم اندیس چالداغ، حضور اذخال‌های میکرونی کالکوپيريت در ترکیب این پيريت‌ها دور از انتظار نیست. وجود مقادیر بالای کاتیون Cu^{2+} در ترکیب پيريت‌های نسل دوم احتمالاً بیانگر هم‌زمانی تشکیل آن با کالکوپيريت و حضور اذخال‌های ریز کالکوپيريت در ترکیب Py2 است (شکل ۱۱-A). علاوه بر این، کاتیون Pb^{2+} به دلیل پتانسیل یونی بزرگ (نسبت Z/r) تمایلی به شرکت در شبکه بلوری پيريت را نداشته است (George et al., 2018) و تنها می‌تواند به‌صورت اذخال‌های میکرونی از گالن یا سولفوسالت‌های سرب‌دار حضور داشته باشد. وجود مقادیر سرب در ترکیب پيريت‌های اسفنجی منطقه مورد بررسی، احتمالاً ناشی از وجود اذخال‌های نانوذرات توئینیت یا تتراهدريت (جدول‌های ۶ و ۷) در ترکیب این کانه‌هاست. این موضوع با توجه به هم‌زمانی رخداد کانه‌های



شکل ۱۱. نمودار تغییرات عناصر A: آرسنیک، B: سرب و C: مس در ترکیب چهار نسل پيريت در اندیس چالداغ

Fig. 11. Chemical variations of A: As, B: Pb, and C: Cu in four generation of pyrites at Chaldaq prospect

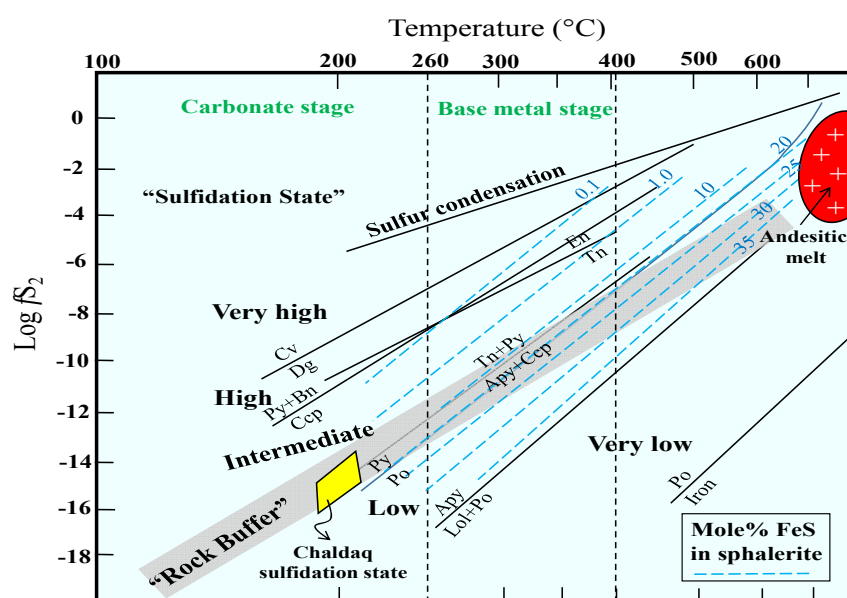
عناصر کمیاب نظیر آهن، کادمیوم، ژرمانیوم و سلیوم، جانشین عنصر روی در اسفالریت شده و برخی نیز به‌صورت اذخال‌های بسیار ریز در ساختمان آن حضور دارند. بر اساس بررسی‌های انجام‌شده، دست کم دو متغیر مهم برای تجزیه و تحلیل شرایط رخداد کانه اسفالریت و در پی آن دستیابی به ویژگی‌های سولفیداسیون سیال و

تعیین وضعیت سولفیداسیون توسط اسفالریت

بررسی اسفالریت در ذخایر معدنی مختلف، ناشی از اهمیت آن برای ثبت ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی سیال کانه‌ساز به واسطه تغییر در ترکیب عناصر جزئی در آن است (Grammatikopoulos et al., 2006). طبق پژوهش وو و همکاران (Wu et al., 1994)، برخی از

همچنین، تعیین درصد FeS مولار در اسفالریت، روشی مناسب برای ارزیابی وضعیت سولفیداسیون سیال با استفاده از مقادیر $\text{Log}f_{\text{S}_2}$ است (Berglund and Ekstrom, 1980). مقدار آهن اسفالریت رابطه عکس با فعالیت گوگرد (a_{S_2}) و فشار محیط دارد (Barnes, 1997; Lusk and Calder, 2004). بررسی‌های زامانسک (Czamanske, 1974)، در صورت پایین بودن محتوای آهن در اسفالریت‌ها (به‌طور معمول کمتر از ۰/۶ درصد وزنی)، این میزان نشان‌دهنده هم‌زمانی رخداد اسفالریت با کانه پیریت است؛ زیرا در هنگام تشکیل هم‌زمان این کانی‌ها، بخش مهم آهن محیط جذب پیریت می‌شود. محتوای $\text{FeS mol\%}$ در اسفالریت‌های اندیس طلای چالداغ طبق تجزیه‌های نقطه‌ای انجام‌شده بین ۵/۵ تا ۱۸/۲ درصد مولار متغیر است. با توجه به دمای متوسط ۲۱۰ درجه سانتی‌گراد برای رخداد کانه‌زایی سولفیدی در اندیس طلای چالداغ (Bigdely, 2019) و محتوای $\text{FeS mol\%}$ به‌دست آمده از اسفالریت‌ها، تغییرات سولفیداسیون سیال یا $\text{Log}f_{\text{S}_2}$ بین ۱۴- تا ۱۶- به‌دست آمد که منطبق با شرایط سولفیداسیون متوسط است (شکل ۱۲).

در مواردی تخمین فشار به‌کار می‌رود (Jonasson and Sangster, 1978; Xuexin, 1984; Gottesmann and Kampe, 2007). این دو متغیر شامل (۱) استفاده از نسبت Zn/Cd و (۲) استفاده از درصد FeS مولار ($\text{FeS mol\%}$) است. جانشینی Cd در شبکه اسفالریت‌ها اغلب در دمای پایین رخ می‌دهد. علاوه بر دما، حضور کمپلکس‌های Cd، شوری (غلظت Cl^-)، تراکم گوگرد احیا و pH سیال از عوامل اصلی کنترل‌کننده غلظت Cd در اسفالریت است (Scott, 1983). طبق پژوهش وی و همکاران (Wei et al., 2018)، نسبت Zn/Cd در ترکیب اسفالریت می‌تواند در محیط‌های مختلف کانساری متفاوت باشد؛ به‌طوری‌که در ذخایر آتشفشانی-رسوبی بین ۴۱۷ تا ۵۱۳ (متوسط ۴۶۵)، ذخایر گرمابی بین ۱۰۴ تا ۲۱۴ (متوسط ۱۶۰) و ذخایر سرب و روی با سنگ میزبان رسوبی بین ۲۵۲ تا ۳۳۰ (متوسط ۲۹۰) است. نسبت Zn/Cd در اسفالریت‌های اندیس طلای چالداغ با توجه به نتایج ریزکاو الکترونی، بین کمینه ۷۵/۵ تا بیشینه ۳۶۲/۳ (متوسط ۱۵۰) متغیر است (جدول ۳) که بر این اساس مشابه ذخایر گرمابی است.



شکل ۱۲. نمودار دوتایی $\text{Log}f_{\text{S}_2}$ در مقابل دما (بر حسب $^{\circ}\text{C}$) بر اساس اینودی و همکاران (Einaudi et al., 2003) و نمایش وضعیت سولفیداسیون اندیس

چالداغ با استفاده از درصد مولار FeS در اسفالریت

Fig. 12. $\text{Log}f_{\text{S}_2}$ versus temperature ($^{\circ}\text{C}$) (after Einaudi et al., 2003) and presentation of sulfidation state of the Chaldaq prospect with used $\text{FeS mol\%}$ in sphalerite.

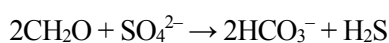
خاستگاه گوگرد

محتوای $\delta^{34}\text{S}$ کانه‌های سولفیدی می‌تواند بر اساس متغیرهای دما، ظرفیت بافرینگ اکسیژن (شرایط حیاتی)، تغییرات pH و H_2S محیط، دچار تغییر شود (Ohmoto and Rye, 1997b). چنان‌که اشاره شد، برای محاسبه ترکیب ایزوتوپ گوگرد سیال در تعادل با کانه‌های پیریت و رالگار به ترتیب از معادلات $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}} = \delta^{34}\text{S}_{\text{pyrite}}$ و $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}} = \delta^{34}\text{S}_{\text{realgar}} - 0.4 (10^6 \times T^{-2}) - 0.75 (10^6 \times T^{-2})$ (Ohmoto and Rye, 1997b) استفاده شده است. در این محاسبه، برای تصحیح دما از مقدار متوسط دمای همگن شدن سیال در گیر کانی باطله فلوریت (معادل ۲۱۰ درجه سانتی گراد توسط بیگدلی (Bigdely, 2019)، همراه کانه‌های سولفیدی پیریت و رالگار استفاده شد. در اندیس چالداغ، دامنه تغییرات مقادیر $\delta^{34}\text{S}$ برای پیریت، در گستره ۳/۵ تا ۵/۵ پرمیل (متوسط ۴/۲ پرمیل) و مقادیر $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ معادل آن در گستره ۱/۸ تا ۳/۸ پرمیل (متوسط ۲/۵ پرمیل) به دست آمد. همچنین دامنه تغییرات مقادیر $\delta^{34}\text{S}$ برای رالگار، در گستره ۵/۱ تا ۶/۳ پرمیل (متوسط ۵/۶ پرمیل) و مقادیر $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ معادل آن در گستره ۲/۳ تا ۳/۱ پرمیل (متوسط ۲/۸ پرمیل) به دست آمد. طبق پژوهش هوفس (Hoefs, 2015)، مهم‌ترین ویژگی‌های ایزوتوپ‌های گوگرد عبارتند از: ۱) مقادیر نزدیک به صفر $\delta^{34}\text{S}$ گویای منشأ ماگمایی برای گوگرد است، ۲) وسیع بودن مقادیر $\delta^{34}\text{S}$ نشان‌دهنده نقش مواد آلی در تشکیل گوگرد محیط است، ۳) روند تغییرات $\delta^{34}\text{S}$ نشان‌دهنده تغییرات سیال کانه‌ساز طی تشکیل ذخیره است (نظیر اختلاط)، ۴) غنی‌شدگی مقادیر $\delta^{34}\text{S}$ گویای آن است که گوگرد از آب دریا یا از نهشته‌های تبخیری نظیر ژپس و انیدریت منشأ گرفته است و ۵) احیای یون‌های سولفاتی به سولفید هیدروژن (H_2S) توسط برخی از باکتری‌های بی‌هوازی نظیر *Desulfovibrio* باعث افزایش مقادیر $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ می‌شود. در اندیس چالداغ دامنه تغییرات $\delta^{34}\text{S}$ نمونه‌های سولفیدی دارای دو ویژگی ۱) تغییرات ناچیز مقادیر ایزوتوپ $\delta^{34}\text{S}$ و ۲) مقادیر مثبت ایزوتوپ $\delta^{34}\text{S}$ است. دامنه تغییرات محدود ایزوتوپ $\delta^{34}\text{S}$ در کانسارهای مختلف نشان‌دهنده وجود منبع تأمین‌کننده نسبتاً یکسان برای گوگرد است؛ در صورتی که تغییرات وسیع $\delta^{34}\text{S}$

می‌تواند چند منشأ بودن گوگرد را نشان دهد (Hoefs, 2015). در اندیس چالداغ، تغییرات ناچیز در مقادیر $\delta^{34}\text{S}$ کانه‌ها نشان‌دهنده خاستگاه یکسان گوگرد است و نشان می‌دهد که ترکیب ایزوتوپ منبع و فرایندهای تفکیکی میان اجزای گوگرد در سیال کانه‌دار طی کانی‌سازی یکسان بوده است. تاکنون چهار منبع برای تأمین گوگرد در ذخایر سولفیدی معرفی شده که شامل ۱) نهشته‌های تبخیری حاوی SO_4 ، ۲) آب دریا، ۳) مواد آلی و ۴) سنگ‌های آذرین است (Hoefs, 2015).

با توجه به دمای کمتر از ۲۵۰ درجه سانتی گراد، محیط احیا (میزان $\text{Log} f_{\text{S}_2}$ بین ۱۴- تا ۱۶-) و pH اسیدی تا خنثی (حضور کائولینیت و ایلیت) برای مرحله اصلی کانه‌زایی گرمایی در اندیس چالداغ، احتمالاً سهم اصلی گوگرد به صورت H_2S تأمین شده است. در این شرایط، مقادیر $\delta^{34}\text{S}$ سولفید در تعادل و مشابه با مقادیر $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ سیال خواهد بود (Ohmoto and Rye, 1997b) که این موضوع در منطقه چالداغ وجود دارد (جدول ۸). از آنجایی که تأمین گوگرد از نهشته‌های تبخیری با احیای SO_4 به H_2S و توسط فرایندهای باکتریایی و یا شیمیایی (احیای ترموشیمیایی سولفات) انجام می‌گیرد (Ohmoto and Goldhaber, 1997a)، لذا مقادیر $\delta^{34}\text{S}$ با اعداد مثبت بالا (بیش از ۱۰ پرمیل) مشخص می‌شود که این مقادیر در سولفیدهای اندیس چالداغ مشاهده نشد. تأمین گوگرد از آب دریا نیز معمولاً با رخداد یک تفریق سینتیک وسیع میان سولفات و سولفید همراه بوده که بسته به محیط رخداد در سیستم‌های باز با ستون آب یا محیط بسته نظیر آب‌های درون منفذی رسوب از تغییرات گسترده ایزوتوپ گوگرد برخوردار است که این تغییرات در داده‌های ایزوتوپی گوگرد اندیس چالداغ مشاهده نشد. مواد آلی به عنوان یکی از تأمین‌کننده‌های مهم گوگرد در محیط‌های رسوبی اکسیدی در حضور سولفات، طبق واکنش ۲ مقادیر بالایی گوگرد در غالب H_2S ایجاد می‌کنند.

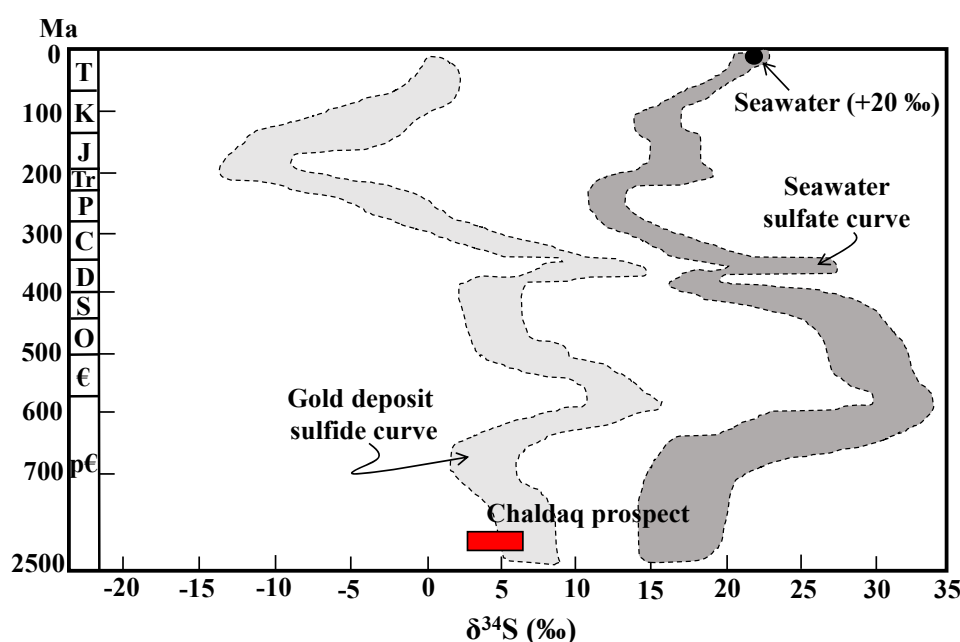
واکنش ۲:



طبق پژوهش فیلد و فیفارک (Field and Fifarek, 1985)، مقادیر مثبت $\delta^{34}\text{S}$ (بین صفر تا +۵ پرمیل) در کانه‌های سولفیدی بیانگر تفریق سیستماتیک گوگرد احیا (گونه H_2S) از یک سیال گرمایی

احتمال تشکیل یون‌های S^{2-} از اکسیداسیون مواد آلی وجود دارد. مقادیر ایزوتوپ $\delta^{34}S$ در کانه‌های سولفیدی اندیس طلای چالداغ منطبق با منحنی سولفید ذخایر طلا در پرکامبرین است (شکل ۱۳).

تحت شرایط اکسیدی محیط است. در اندیس چالداغ با توجه حضور مواد آلی در واحد کربنات چالداغ به سن پرکامبرین همراه با رخداد سولفید و نیز وجود کانی سولفات‌ها باریت همراه کانه‌زایی گرمایی،



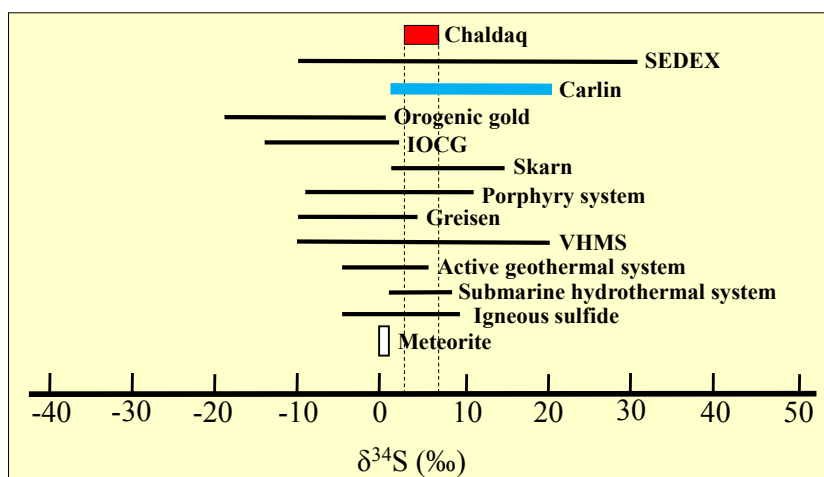
شکل ۱۳. تغییرات مقادیر $\delta^{34}S$ در کانه‌های سولفیدی اندیس چالداغ و انطباق آن با منحنی سولفید در ذخایر طلای پرکامبرین توسط چانگ و همکاران (Chang et al., 2008).

Fig. 13. The $\delta^{34}S$ values of sulfide ore minerals at Chaldaq prospect and similarities with Precambrian gold deposit sulfide curve (after Chang et al., 2008).

تأمین گوگرد از منبع آذرین تا حدی بعید به نظر می‌رسد. از سوی دیگر با توجه به حضور توده‌های نفوذی عمیق و رخنمون‌های محدودی از واحدهای کوارتزپورفیری و ریولیت‌های منتسب به سازند قره‌داش در کانسار زرشوران (Mehrabi et al., 1999)، احتمال تأثیرپذیرفتن سیال گرمایی از این توده‌ها و منشأگرفتن گوگرد از توده‌های نفوذی عمیق دور از انتظار نیست. با توجه به شواهد ایزوتوپی می‌توان گفت تأمین گوگرد در کانه‌های سولفیدی اندیس طلای چالداغ از عملکرد سیال گرمایی اکسیدی بر محیط‌های کربناته حاوی مواد آلی (واحد کربناته چالداغ) و تفریق سیستماتیک H_2S احیایی از محیط شکل گرفته است. همچنین، مقادیر $\delta^{34}S$ برای کانه‌های سولفیدی اندیس طلای چالداغ با مقادیر $\delta^{34}S$ ذخایر مختلف نظیر کانسار SEDEX، طلای کارلین و کوه‌زایی، IOCG،

همچنین با توجه به وجود پیریت‌های فرامبوئیدال دیاژنتیک و دمای نسبتاً پایین کانه‌زایی در منطقه، عملکرد باکتری‌های بی‌هوازی و احیای یون‌های سولفات به سولفید هیدروژن (H_2S) توسط آنها دور از انتظار نیست. رخداد باریت نیز می‌تواند ناشی از اکسیداسیون سیال گرمایی غنی از باریم یا اختلاط سیال غنی از Ba^{+} با SO_4^{2-} تشکیل شود (Holland and Malinin, 1997). دامنه تغییرات $\delta^{34}S$ در سولفیدهای گرمایی با منشأ ماگمایی بین ۲- تا ۱۰+ پرمیل متغیر است (Hoefs, 2015). منشأ گوگرد ماگمایی می‌تواند ترکیبی از گوگرد حل‌شده از توده‌های نفوذی عمیق و استوک‌ها و یا گوگرد شسته‌شده از سنگ‌های میزبان آتشفشانی باشد (Carrillo-Rosúa et al., 2008). با توجه به تغییرات ایزوتوپ $\delta^{34}S$ در اندیس طلای چالداغ و عدم رخنمون واحدهای آذرین محلی در این منطقه، احتمال

اسکارن، پورفیری، گرایزن، VHMS، سیستم‌های ژئوترمال و سنگ -
 اندیس طلای چالداغ با مقادیر ایزوتوپ سولفور ذخایر طلای نوع
 های آذرین مورد مقایسه قرار گرفت. بر این اساس، مقادیر $\delta^{34}\text{S}$
 کارلین مشابهت دارد (شکل ۱۴).



شکل ۱۴. نمایش تغییرات $\delta^{34}\text{S}$ کانه‌های سولفیدی اندیس چالداغ در مقایسه با ذخایر مختلف و به‌ویژه کانسارهای طلای نوع کارلین. داده‌ها بر اساس هوفس (Hoefs, 2015)

Fig. 14. The $\delta^{34}\text{S}$ variations of sulfide ore minerals at Chaldaq prospect with comparable to various ore deposit and special reference to Carlin-type gold deposits. Data from Hoefs (2015)

نتیجه‌گیری

لیگندهای انتقال‌دهنده طلا در محیط محسوب می‌شود، ناپایداری طلا از کمپلکس‌های بی‌سولفیدی رخ می‌دهد. با توجه به شواهد ایزوتوپی، می‌توان گفت تأمین گوگرد در کانه‌های سولفیدی اندیس طلای چالداغ از عملکرد سیال گرمایی اکسیدی بر محیط‌های کربناته حاوی مواد آلی (واحد کربناته چالداغ) و تفریق سیستماتیک گونه احیائی H_2S از آن محیط شکل گرفته است.

قدردانی

از همکاری صمیمانه مدیریت معدن طلای زرشوران و به‌ویژه آقایان مهندس عباس اروجی و مهندس رشیدنیا به‌دلیل راهنمایی‌های مفیدشان تشکر می‌شود. همچنین از داوران محترم نشریه زمین‌شناسی اقتصادی برای ارائه نظرات مفید و سازنده صمیمانه قدردانی می‌شود.

میدان معدنی تکاب-انگوران واقع در شمال‌غرب ایران به‌عنوان یکی از حوضه‌های مهم کانه‌زایی طلا در ایران محسوب می‌شود که اندیس طلای چالداغ با عیار متوسط ۴/۵ گرم در تن در آن قرار دارد. کانه‌زایی اندیس چالداغ در سنگ میزبان واکنش‌پذیر کربناته آهن‌دار به‌صورت ذرات طلای میکرونی یا جانشین‌شده در شبکه کانه‌های سولفیدی Fe-As-S رخ داده است. کربنات‌های آهن‌دار طی فرایند دی‌آزنر شکل گرفته و آرسنین پیریت طلا‌دار با ترکیب $(\text{Fe}^{2+}\text{As}^{3+})\text{S}_2\text{Au}_2.\text{S}^0$ به‌عنوان یکی از مهم‌ترین کانه‌های سولفیدی میزبان طلاست. طبق شواهد در ذخایر طلای نامرئی با میزبان سولفید، سیال گرمایی غنی از H_2S هم‌زمان با فرایند کربنات‌زدایی و آزادشدن مقادیر بالای Fe^{+2} و As^{3+} در محیط، با آن واکنش داده و آرسنین پیریت تشکیل می‌شود. هم‌زمان با این پدیده، محتوای H_2S در محیط کاهش یافته و از آنجایی که این ترکیب یکی از مهم‌ترین

References

- Asadi, H.H., Voncken, J.H.L., Kuhnelt, R.A. and Hale, M., 2000. Petrography, mineralogy and geochemistry of Zarshuran Carlin-like gold deposit, northwest Iran. *Mineralium Deposita*, 35(3): 656–671. <https://doi.org/10.1007/s001260050269>
- Arehart, G.B., Chryssoulis S.L. and Kesler, S.E., 1993. Gold and arsenic in iron sulfides from sediment-hosted disseminated gold deposits: implications for depositional processes. *Economic Geology*, 88(3): 171–185. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.88.1.171>
- Arehart, G.B. and Donelick, R.A., 2006. Thermal and isotopic profiling of the Pipeline hydrothermal system: Application to exploration for Carlin-type gold deposits. *Journal of Geochemical Exploration*, 91(2): 27–40. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2005.12.005>
- Babakhani, A. and Ghalamghash, J., 1998. Geological map of Takht-e-Soleyman, scale 1:100,000. Geological Survey of Iran.
- Bakken, B.M., Hochella, M.F., Marshall, A.F. and Turner, A.M., 1989. High resolution microscopy of gold in unoxidized ore from the Carlin Mine, Nevada. *Economic Geology*, 84(5): 171–179. <https://doi.org/10.1007/BF03220200>
- Barnes, H.L., 1997. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. John Wiley, New York, 797 pp.
- Berglund, S. and Ekstrom, T.K., 1980. Sphalerite composition in relation to the stress distribution of a boudinage. *Lithos*, 7(4): 1–6. [https://doi.org/10.1016/0024-4937\(74\)90031-0](https://doi.org/10.1016/0024-4937(74)90031-0)
- Bigdely, R., 2019. Mineralogy, geochemistry and genesis of the Chaldagh gold index in north of Zarshuran deposit, northern Takab. M.Sc. Thesis, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran, 194 pp.
- Blanchard, M., Alfredsson M., Brodholt, J., Wright, K. and Catlow, C.R.A., 2007. Arsenic incorporation into FeS₂ pyrite and its influence on dissolution: a DFT study. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 71(3): 624–630. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.09.021>
- Carrillo-Rosúa, J., Morales-Ruano, S., Morata, D., Boyce, A.J., Belmar, M., Fallick, A.E. and Hach-Alí, P.F., 2008. Mineralogy and geochemistry of El Dorado epithermal gold deposit, El Sauce district, central-northern Chile. *Mineralogy and Petrology*, 92(5): 341–360. <https://doi.org/10.1007/s00710-007-0203-7>
- Cook, N.J. and Chryssoulis S.L., 1990. Concentrations of invisible gold in the common sulfides. *Canadian Mineralogist*, 28(3): 1–16. <https://doi.org/10.1007/s00126-0140562-z>
- Cline, J.S., Hofstra, A., Munteau, J., Tosdal, D. and Hickey, K., 2005. Carlin-type gold deposits in Nevada: Critical geologic characteristics and viable models. *Economic Geology*, 89(3): 451–484. <https://doi.org/10.5382/AV100.15>
- Chang, Z., Large, R.R. and Maslennikov, V., 2008. Sulfur isotopes in sediment-hosted orogenic gold deposits: evidence for an early timing and a seawater sulfur source. *Geology*, 36(2): 971–974. <https://doi.org/10.1130/G25001A.1>
- Czarnianske, K.G., 1974. The FeS content of sphalerite along the chalcopyrite-pyrite-bornite sulfur fugacity buffer. *Economic Geology*, 68(4): 1328–1334. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.69.8.1328>
- Daliran, F., 2008. The carbonate rock-hosted epithermal gold deposit of Agdarreh, Takab geothermal field, NW Iran—hydrothermal alteration and mineralization. *Mineralium Deposita*, 43(4): 383–404. <https://doi.org/10.1007/s00126-007-0167-x>
- Deditius, A.P., Utsumiya S., Renock, D., Ewing, R.C., Ramana, C.V., Becker, U. and Kesler, S.E., 2008. A proposed new type of arsenian pyrite: composition, nanostructure and geological significance. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 72(3): 2919–2933. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.03.014>
- Einaudi, M.T., Hedenquist, J.H. and Inan, E.E., 2003. Sulfidation state of fluids in active and extinct hydrothermal systems: transitions from porphyry to epithermal environments. In: S.F. Simmons and I.J. Graham (Editors), *Volcanic, geothermal and ore-forming fluids: Rulers and witnesses of processes within the Earth*. Society of Economic Geologists, New York, pp. 285–313. <https://doi.org/10.5382/SP.10.15>
- Fleet, M.E. and Mumin, A.H., 1997. Gold-bearing arsenian pyrite and marcasite and arsenopyrite from Carlin trend gold deposits to laboratory synthesis. *American Mineralogist*, 82(3): 182–193. <https://doi.org/10.2138/am-1997-1-220>
- Field, C.W. and Fifarek, R.H., 1985. Light stable isotope systematics in the epithermal environment. In: B.R. Berger and P.M. Bethke (Editors), *Geology and geochemistry of epithermal systems*.

- Reviews of Economic Geology, New York, pp. 99–128. <https://doi.org/10.5382/Rev.02.06>
- George, L.L., Biagioni, C., D'Orazio, M. and Cook, N.J., 2018. Textural and trace element evolution of pyrite during greenschist facies metamorphic recrystallization in the southern Apuan Alps (Tuscany, Italy): influence on the formation of Ti-rich sulfosalt melt. *Ore Geology Reviews*, 102(3): 59–105. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.08.032>
- Gilg, H.A., Boni, M., Balassone, G., Allen, C.R., Banks, D. and Moore, F., 2006. Marble-hosted sulfide ores in the Angouran Zn-(Pb-Ag) deposit, NW Iran: interaction of sedimentary brines with a metamorphic core complex. *Mineralium Deposita*, 41(4): 1–16. <https://doi.org/10.1007/s00126-005-0035-5>
- Gottesmann, W. and Kampe, A., 2007. Zn/Cd ratios in calcsilicate-hosted sphalerite ores at Tumurtijn-ovoo, Mongolia. *Chemie der Erde*, 67(5): 323–328. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2007.01.002>
- Grammatikopoulos, T.A., Valeev, O. and Roth, T., 2006. Compositional variation in Hg-bearing sphalerite from the polymetallic Eskay Creek deposit, British Columbia Canada. *Chemi der Erde*, 66(3): 307–314. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2005.11.003>
- Grant, H.L.J., Hannington, M.D., Petersen, S., Frische, M. and Fuchs, S.H., 2018. Constraints on the behavior of trace elements in the actively forming TAG deposit, Mid-Atlantic Ridge, based on LA-ICP-MS analyses of pyrite. *Chemical Geology*, 498(4): 45–71. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.08.019>
- Hamdi, B., 1995. Precambrian–Cambrian deposits in Iran. In: A. Hushmandzadeh (Editors), *Treatise of the Geology of Iran*. Geological Society of Iran, Tehran, pp. 20–30.
- Hoefs, J., 2015. *Stable isotope geochemistry*. Springer, London 244 pp.
- Hofstra, A.H. and Cline, J.S., 2000. Characteristics and models for Carlin-type gold deposits. *Economic Geology*, 13(3): 163–220. <https://doi.org/10.5382/Rev.13.05>
- Holland, H.D. and Malinin, S.D., 1997. The solubility and occurrence of non-ore minerals. In: H.L. Barnes (Editor), *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. John Wiley, New York, pp. 461–508.
- Jonasson, I.R.M. and Sangster, D.F., 1978. Zn/Cd ratios for sphalerites separated from some Canadian sulphide ore samples. *Geological Survey of Canada*, 78(3): 195–201. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2021.101241>
- Kavoshgaran Consultant Engineering., 2013. *Prospecting and exploration preliminary study of the peripheral Zarshuran gold mine*. Iranian Mines and Mineral Industries Development and Renovation Organization, Tehran, Report 2, 499 pp.
- Kusebauch, C., Gleeson, S.A. and Oelze, M., 2019a. Coupled partitioning of Au and As into pyrite controls formation of giant Au deposits. *Science Advances*, 5(1): 1–8. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aav5891>
- Kusebauch, C., Oelze, M. and Gleeson, S.A., 2019b. Partitioning of arsenic between hydrothermal fluid and pyrite during experimental siderite replacement. *Chemical Geology*, 500(3): 136–147. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.09.027>
- Li, J.L., Qi, F. and Xu, Q.S., 2003. A negatively charged species of gold in minerals—further study of chemically bound gold in arsenopyrite and arsenian pyrite. *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen*, 5(2): 193–214. <https://doi.org/10.1127/0028-3649/2003/2003-0193>
- Lusk, J. and Calder, B.O.E., 2004. The composition of sphalerite and associated sulfides in reactions of the Cu-Fe-Zn-S, Fe-Zn-S and Cu-Fe-S systems at 1 bar and temperatures between 250 and 535 °C. *Chemical Geology*, 203(3): 319–345. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.10.011>
- Maanijou, M., 2002. Proterozoic metallogeny of Iran. *International symposium on the metallogeny of Precambrian shields*, Kiev, Ukraine
- Mao, S.H., 1991. Occurrence and distribution of invisible gold in a Carlin-type gold deposit in China. *American Mineralogist*, 76(4): 1964–1972. <https://doi.org/10.1155/2017/2417209>
- Mehrabi, B., Yardley, B.W.D. and Cann, J.R., 1999. Sediment-hosted, disseminated gold mineralisation at Zarshuran, NW Iran. *Mineralium Deposita*, 34(3): 656–671. <https://doi.org/10.1007/s001260050227>
- Moghaddasi, S.J., Ebrahimi, M. and Mohammadi, F., 2019. Mineralogy, geochemistry and genesis of Gozaldarreh iron deposit, southeast Zanjan. *Journal of Economic Geology*, 11 (1): 33–55. (in

- Persian with English abstract)
<https://doi.org/10.22067/econg.v12i3.79628>
- Muntean, J.L., Cline, J.S., Simon, A.C. and Longo, A.A., 2011. Magmatic-hydrothermal origin of Nevada's Carlin-type gold deposits. *Nature Geoscience*, 4(6):122-127.
<https://doi.org/10.1038/ngeo1064>
- Nabavi, M.H., 1976. Glossary of geology of Iran. Geological survey of Iran, Tehran 109 pp.
- Nafisi, R., Kouhestani, H., Mokhtari, M.A. and Sadeqhi, M., 2019. Geochemistry and tectonomagmatic setting of protolite rocks of meta-volcanics in the Halab metamorphic complex (SW Dandy, Zanjan Province). *Journal of Economic Geology*, 11 (2): 211-235. (in Persian with English abstract)
<https://doi.org/10.22067/econg.v11i2.68167>
- Ohmoto, H. and Goldhaber, M., 1997a. Sulfur and carbon isotopes. In: H.L. Barnes (Editor), *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. John Wiley, New York, pp. 517-611.
- Ohmoto, H. and Rye, R.O., 1997b. Isotope of sulfur and carbon. In: H.L. Barnes (Editor), *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. John Wiley, New York, pp. 509-567.
- Reich, M., Kesler, S.E., Utsunomiya, S., Palenik, C.S., Chrysosoulis, S.L. and Ewing, R.C., 2005. Solubility of gold in arsenian pyrite. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 69(6): 2781-2796.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.01.011>
- Scott, S.D., 1983. Chemical behaviour of sphalerite and arsenopyrite in hydrothermal and metamorphic environments. *Mineralogical Magazine*, 47(5): 427-435.
<https://doi.org/10.1180/minmag.1983.047.345.03>
- Su, W.C., Zhang, H.T., Hu, R.Z., Ge, X., Xia, B., Chen, Y.Y. and Zhu, C., 2011. Mineralogy and geochemistry of gold-bearing arsenian pyrite from the Shuiyindong Carlin-type gold deposit, Guizhou, China: Implications for gold depositional processes. *Mineralium Deposita*, 47(3): 653-662. <https://doi.org/10.1007/s00126-011-0328-9>
- Simon, G., Kesler, S.E. and Chrysosoulis, S., 1999a. Geochemistry and textures of gold-bearing arsenian pyrite, Twin Creeks, Nevada: implications for deposition of gold in Carlin-type deposits. *Economic Geology*, 94(4): 405-422.
<https://doi.org/10.2113/gsecongeo.94.3.405>
- Simon, G., Huang, H., Penner-Hahn, J.E., Kesler, S.E. and Kao, L., 1999b. Oxidation state of gold and arsenic in gold-bearing arsenian pyrite. *American Mineralogist*, 84(5): 1071-1079.
<https://doi.org/10.2138/am-1999-7-809>
- Stöcklin, J., 1968. Structural history and tectonics of Iran—a review. *Bulletin of the Southwestern Association of Petroleum Geologists*, 52(3): 1223-1258. <https://doi.org/10.12691/ajmm-2-3-1>
- Tassara, S., González-Jiménez, J.M., Reich, M., Schilling, M.E., Morata, D., Begg, G. and Corgne, A., 2017. Plume-subduction interaction forms large auriferous provinces. *Nature Communications*, 8(4): 843-847.
<https://doi.org/10.1038/s41467-017-00821-z>
- Wedepohl, K.H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 59(3): 217-239.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00038-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00038-2)
- Wei, C., Huang, Z., Yan, Z., Hu, Y. and Ye, L., 2018. Trace element contents in sphalerite from the Nayongzhi Zn-Pb deposit, northwestern Guizhou, China: insights into incorporation mechanisms, metallogenic temperature and ore genesis. *Minerals*, 8(2): 490-498.
<https://doi.org/10.3390/min8110490>
- Wu, Y.F., Fougereuse, D., Evans, K., Reddy, S.M., Saxey, D.W., Guagliardo, P. and Li, J.W., 2019. Gold, arsenic, and copper zoning in pyrite: A record of fluid chemistry and growth kinetics. *Geology*, 47(4): 641-644.
<https://doi.org/10.1130/G46114.1>
- Wu, Y., Hagni, R.D. and Paarlberg, N., 1994. Silver distribution in iron sulphides at the Buick and Brushy Creek Mines, Viburnum Trend, southeast Missouri. *Economic Geology*, 56(3): 577-587.
<https://doi.org/10.5382/SP.04.44>
- Xie, Z., Xia, Y., Cline, J.S., Koenig, A., Wei, D., Tan, Q. and Wang, Z., 2018. Are there Carlin-type gold deposits in China? A comparison of the Guizhou, China, deposits with Nevada, USA, deposits. *Economic Geology*, 20(5): 187-233.
<https://doi.org/10.5382/rev.20.06>
- Xing, Y., Brugger, J., Tomkins, A. and Shvarov, Y., 2019. Arsenic evolution as a tool for understanding formation of pyritic gold ores. *Geology*, 47(4): 335-338.
<https://doi.org/10.1130/G46938Y.1>
- Xuexin, S., 1984. Minor elements and ore genesis of the Fankou lead-zinc deposit, China. *Mineralium Deposita*, 19(7): 95-104.
<https://doi.org/10.1007/BF00204667>

COPYRIGHTS

©2021 The author(s). This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, as long as the original authors and source are cited. No permission is required from the authors or the publishers.

**How to cite this article**

Bigdeli, R., Tale Fazel, E. and Maanijou, M., 2021. Mineralization, ore mineral chemistry and sulfur stable isotopes at the Chaldaq gold prospect (north Takab): evidence for gold formation mechanism. *Journal of Economic Geology*, 13(1): 85–111. (in Persian with English abstract)
<https://dx.doi.org/10.22067/econg.v13i1.83781>



Mineralization, ore mineral chemistry and sulfur stable isotopes at the Chaldaq gold prospect (north Takab): evidence for gold formation mechanism

Roya Bigdeli, Ebrahim Tale Fazel* and Mohammad Maanijou

Department of Geology, Faculty of Basic Sciences, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran

Submitted: Oct. 12, 2019

Accepted: June 16, 2020

Keywords: *Arsenian pyrite, Ore mineral chemistry, Sulfur isotope, Gold, Chaldaq prospect, Zarshuran*

Introduction

The Takab-Angouran ore field, one of the Iran's largest gold districts, is located in northwestern Zagros and belongs to the northwestern part of the Sanandaj-Sirjan Zone. This area has a dominant NW-SE structural trend and is spatially associated with the Sanandaj-Sirjan zone. Its geological and petrological characteristics seem to have closer affinities to the Central Iran zone. There are no chronological data on the ultramafic rocks or associated amphibolites, granulites and calc-silicates of the Takab area and the petrogenesis of the ultramafic rocks and their tectonic relations with other parts of the metamorphic complex are unclear. A Neoproterozoic-Lower Cambrian age for the protoliths of Takab-Angouran ore field seems likely, in view of comparable lithology, stratigraphy and geochronology with the Central Iran zone.

The Chaldaq gold prospect is located in the Takab-Angouran ore field, NW Iran, within Iman Khan NW-trending anticline. The rock units at the mining area mainly consist of Precambrian sequence (Iman Khan schist, Chaldaq limestone and Zarshuran black shale) overlain by Cambro-Ordovician limestone and Oligo-Miocene Qom Formations (Mehrabi et al., 1999). The gold mineralization in the Chaldaq prospect is hosted by Chaldaq carbonaceous sedimentary rocks. Two major sets of faults which were recognized by Mehrabi et al., 1999 at the Zarshuran mine are: 1) northwest (310–325) and 2) southwest (255–265). Herein, we report on the textural, paragenetic relationships, mineral chemistry and sulfur

isotopes of the Chaldaq prospect. This study is focused on: (1) documenting the chemical composition of different sulfides, (2) determining the chemical state of gold in iron sulfides, (3) determining the sulfur activity, and (4) source of sulfur.

Materials and methods

About 70 rock samples were collected from various parts of the deposit for determinations of mineralogy, mineral texture, mineral chemistry and sulfur isotope. The polished thin sections were carbon coated and analyzed on a Camera SX100 electron microprobe at the Iranian Mineral Processing Research Center (IMPRC), Karaj. The detection limits for major and minor elements are approximately 0.05 and 0.01 wt.%, respectively. Sulfur isotope analyses were conducted on 0.05 g of a 200-mesh sized of pyrite and realgar which were handpicked and checked under a binocular microscope to ensure purity of >98%. Each sample was reacted with Cu₂O powder to produce SO₂. The SO₂ gas was collected and purified, and followed by S isotopic analysis using a MAT252 mass spectrometer at stable isotope laboratory of the University of Arizona. The $\delta^{34}\text{S}$ values were reported relative to Vienna Cañon Diablo Troilite (VCDT), and analytical precision is $\pm 0.2\%$.

Results and discussion

Based on field and petrographic observations, three mineralization stages including diagenetic, hydrothermal (early-ore, main-ore and late-ore substages), and supergene stages were identified at

*Corresponding author Email: tale.fazel@gmail.com

the Chaldaq deposit. At least six types of pyrite and arsenian pyrite were recognized at the Chaldaq deposit. On the basis of EPMA results, gold with 10 to 80 ppm Au content occurs as solid solution (Au^+) in arsenian pyrite $[(\text{Fe}^{2+}\text{As}^{3+})\text{S}_2\text{Au}_{0.2}\text{S}^0]$. Various studies have documented that gold in the primary ores of sediment-hosted gold deposits is largely hosted by arsenian pyrite, and that gold in occurs as a substituting cation in the form of solid solution (Au^+) and/or as nanoparticles of native gold (Au^0) (Cook and Chrysosoulis, 1990; Fleet and Mumin, 1997; Reich et al., 2005). Au^- and Au^{3+} have also been suggested to occur as solid solution in pyrite (Arehart et al., 1993; Li et al., 2003). The understanding of the chemical state of gold in iron sulfides is important for deep understanding of gold depositional mechanism in sediment-hosted gold deposits. Main-ore substage sulfide minerals has $\delta^{34}\text{S}$ values ranging from 3.5 to 6.5 ‰ (avg. 5‰, $n=6$). The Fe content of sphalerites from the main-ore indicates that sphalerite precipitated from relatively low $f\text{S}_2$ fluid. Based on all evidence, it can be said that sulfur mineralization of the Chaldaq prospect has been formed by the performance of oxidized hydrothermal fluid on organic-bearing carbonaceous host rocks (at the Chaldaq unit) and the systematic subtraction of H_2S reductive species from that environment. Considering the low temperature ($<250^\circ\text{C}$), reducing condition ($\text{Log}f\text{S}_2$ between -14 to -16) and the acidic to neutral pH (presence of kaolinite and illite) for the main-ore stage of hydrothermal mineralization in the Chaldaq prospect, probably the major contribution of sulfur is in the form of H_2S .

References

- Arehart, G.B., Chrysosoulis S.L. and Kesler, S.E., 1993. Gold and arsenic in iron sulfides from sediment-hosted disseminated gold deposits: implications for depositional processes. *Economic Geology*, 88(3): 171–185.
<https://doi.org/10.2113/gsecongeo.88.1.171>
- Cook, N.J. and Chrysosoulis S.L., 1990. Concentrations of invisible gold in the common sulfides. *Canadian Mineralogist*, 28(3): 1–16.
<https://doi.org/10.1007/s00126-0140562-z>
- Fleet, M.E. and Mumin, A.H., 1997. Gold-bearing arsenian pyrite and marcasite and arsenopyrite from Carlin trend gold deposits to laboratory synthesis. *American Mineralogist*, 82(3): 182–193.
<https://doi.org/10.2138/am-1997-1-220>
- Li, J.L., Qi, F. and Xu, Q.S., 2003. A negatively charged species of gold in minerals—further study of chemically bound gold in arsenopyrite and arsenian pyrite. *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen*, 5(2): 193–214.
<https://doi.org/10.1127/0028-3649/2003/2003-0193>
- Mehrabi, B., Yardley, B.W.D. and Cann, J.R., 1999. Sediment-hosted, disseminated gold mineralisation at Zarshuran, NW Iran. *Mineralium Deposita*, 34(3): 656–671.
<https://doi.org/10.1007/s001260050227>
- Reich, M., Kesler, S.E., Utsunomiya, S., Palenik, C.S., Chrysosoulis, S.L. and Ewing, R.C., 2005. Solubility of gold in arsenian pyrite. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 69(6): 2781–2796.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.01.011>