بررسی زمینشیمی عناصر اصلی و کمیاب در ترکیب پیریت: رهیافتی برای تکوین ذخایر طلای نامرئی در ناحیه تکاب– انگوران (شمالغرب ایران)

ابراهیم طالع فاضل* دانشگاه بوعلی سینا، دانشکده علوم، گروه زمینشناسی دریافت ۱۴۰۰/۱۰/۲۶ پذیرش ۱۴۰۰/۱۰/۲۶

چکیدہ

سولفیدهای آهن و آرسنیک مهمترین کانیهای میزبان طلا در کانسارها هستند که در این میان، ذخایر طلای افشان دور از منشاء با سنگ میزبان رسوبی و محتوای بالای طلا در ترکیب پیریت، از آن جمله است. در این پژوهش به طور مشخص خصوصیات بافتی-زمینشیمیایی پیریت با هدف درک نحوه توزیع طلا در قالب ذرات آزاد (Au⁰) یا مشارکت در شبکه بلوری کانی (+Au) در سه کانسار زرشوران (عیار متوسط ۲/۳ گرم در تن)، آق دره (عیار متوسط ۲/۷ گرم در تن) و عربشاه (عیار متوسط ۲/۱ گرم در تن)، در ناحیه فلززایی تکاب– انگوران، مورد بررسی قرار گرفته است. طبق نتایج، یک رابطه شیمیایی منفی میان آرسنیک و گوگرد (Au⁰) در ترکیب آرسنین پیریتها با فرمول تجربی 2(x-Ass) بهدست آمد که گویای حضور سویه ⁴⁴ Re در این ترکیب است. با توجه به وجود شواهدی نظیر همراهی پاراژنتیکی طلا با کانههای سولفیدی پیریت و اسفالریت، عدم رخداد کانیهای اکسیدی نظیر هماتیت و مگنتیت، وجود مجموعه دگرسانی آرژیلیکی± سریسیتی، H4 نزدیک به خنثی تا اسیدی و فعالیت بالای سولفور (IogaSz) در هنگام رخداد طلا، نقش کمپلکسهای بی سولفیدی ⁻2(H3) در مهاجرت طلا را در کانسارهای طلای ناحیه فلززایی تکاب– انگوران قویتر می میاید. پس از آن، واکنشهای وسیع سیال– سنگ و مصرف 24 موجب کاهش فعالیت ²گه ناپایداری کمپلکسهای بی سولفیدی و در نهایت ته می از آن،

واژههای کلیدی: آرسنین پیریت طلادار، کربناتهای آهندار، دگرسانی کربناتزدایی، ناحیهٔ تکاب- انگوران

*نویسنده مسئول: tale.fazel@gmail.com

Major and trace element geochemistry of pyrite: Implications for development of invisible gold deposits in Takab-Angouran district, NW Iran

Ebrahim Tale Fazel *

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

Abstract

Fe-As sulfide minerals are the most important hosts of gold in various deposits, which sedimentary rock-hosted disseminated gold deposits is known by high content of gold in arsenian pyrite composition. In this study, the textural-geochemical charecteristics of arsenian pyrite is specifically aimed at understanding how gold is distributed in the form of nanoparticles (Au⁰) or participation in the mineral crystal lattice (Au⁺) in three ore deposits have been studied: Zarshuran (average grade: 2.63 g/t), Agdarreh (average grade: 3.7 g/t), and Arabshah (average grade: 1.2 g/t), at Takab-Angouran metallogenic zone. According to the results, a negative chemical relationship between arsenic and sulfur (R² = -0.61) is observed in the arsenian pyrite composition, which indicates the presence of As³⁺ with the empirical formula of Fe(As_xS_{1-x})₂. Due to the paragenetic association of gold with pyrite and sphalerite ores, the absence of oxide minerals, near-neutral to acidic nature of pH (presence of argiillic±sericitic alteration), and the high activity of sulfur, shown that the gold solubility and its transfer were conducted by Au(HS)₂⁻ bisulfide complex. Evidence suggests that pervasive fluid-rock interaction, has caused decreased S₂⁻ activity, resulted instability of bisulfide complex and gold deposition in the pyrite veins.

Keywords: Auriferous arsenian pyrite, Fe-rich carbonate, decarbonation alteration, Takab-Angouran district

مقدمه

محتوای طلا در ترکیب پوسته قارهای بهطور عادی حدود ۲/۵ میلی گرم در تن یا ppb است [۱]. کانسارهای طلا با سنگ میزبان رسوبی مهمترین تولیدکنندههای طلا در دنیا هستند [۲] که اغلب شامل ذخایر Au-Sb اپیزونال (کمعمق)، ذخایر طلای افشان دور از منشاء، ذخایر طلای با میزبان توربیدایتی و ذخایر طلای نوع کارلین هستند [۳]. در این میان، ذخایر نوع کارلین بهعنوان ذخایر طلای نامرئی شناخته میشوند [۴]. در این ذخایر، طلا بهصورت جانشینی اغلب در شبکه کانههای سولفیدی آهن از آرسنیک نظیر آرسنین-پیریت، آرسنوپیریت و پیروتیت با محتوای ۳۰۰ تا ۹۰۰۰ گرم در تن، گزارش شده است [۵]. حضور طلا در کانیهای نامبرده به شکل ذرات آزاد (Au⁰)، محلول جامد در شبکه کانی (+Au) یا نانوذرات سولفیدی (⁻Au)، وجود دارد [۶ و ۲]. همچنین، آرسنیک بهعنوان عنصر اصلی همراه طلا بهصورت -As¹ (جانشین گوگرد در شرایط احیاء) و As³⁺، As²⁺ و As⁵⁺ (جانشین آهن در شرایط اکسیدان)، وجود دارد [۸].

ناحیهٔ تکاب-انگوران در شمالغرب ایران، بهعنوان مهمترین ناحیه تمرکز ذخایر طلای افشان غیرقابل رؤیت با سنگ میزبان رسوبی در ایران شناخته میشود [۹]. در این ناحیه بهطور مشخص سه کانسار طلای آق دره (۲۴/۵ تن طلا و عیار متوسط ۲۳/۷ گرم در تن) [۹]، زرشوران (۱۵۵ تن طلا با عیار متوسط ۲/۶۳ گرم در تن) [۱۰] و عربشاه (تناژ کانسنگ ۱/۵ میلیون تن با عیار متوسط ۲/۱ گرم در تن) [۱۱]، با سنگ میزبان رسوبی کامبرین زیرین تا سنوزوئیک متشکل از سنگهای شیل، سیلتستون و آهک، وجود دارد. کانسار طلای زرشوران بهعنوان مهمترین و بزرگترین کانسار طلا در ایران است [۱۰] که در یال غربی تاقدیس شمالغرب جنوبشرقی ایمانخان جای دارد. براساس اکتشافات تفصیلی و حفاریهای اخیر توسط شرکت مهندسین مشاور معدن زمین [۱۰]، تعداد ۶ اندیس طلا در این منطقه شناسایی و تعیین محدوده شده که ادامه عملیات پی جویی بهویژه در یال شرقی تاقدیس ایمانخان در دست انجام است. در این پژوهش نحوه رخداد سیستمهای کانهزایی طلای افشان دور از منشاء (اوی قاقدیس ایمانخان انگوران (شمال غرب ایران)، بررسی شده است. بررمی سیستم کانیشناسی – زمین شیمایی کانه دار ایمان دار ایران دور از منشاء در ایران ایمانخان انگوران (شمال غرب ایران)، بررسی شده است. بررسی سیستم کانیشناسی – زمین شیمیایی کانههای سولفیدی (به ویژه پیریت) انگوران (شمال غرب ایران)، بررسی شده است. بررسی سیستم کانیشناسی – زمین شیمیایی کانههای سولفیدی (به ویژه پیریت) بی جویی در در در ک چگونگی توزیع طلا در قالب نانوذرات یا مشارکت در شبکه بلوری کانی دارد که نقش مهمی در ارایه الگوهای پی جویی در تدوین برنامه ریزی های اکتشافی یک محدوده خواهد داشت.

زمینشناسی محدوده تکاب– انگوران

کمربند کوهزاد زاگرس با راستای شمالغربی- جنوبشرقی در نتیجه فرورانش پوسته اقیانوس نئوتتیس به زیر پوسته قارهای ایران مرکزی شکل گرفته است [۱۲]، [۱۳]. این کمربند از پهنههای ساختاری مختلفی تشکیل شده که ناحیه تکاب- انگوران در حد فاصل بین پهنه دگرگونی سنندج- سیرجان و کمربند ماگمایی ارومیه- دختر قرار دارد. این ناحیه توسط گسل رانده قینرجه-چهارتاق با راستای NNW به دو بخش تکتونیکی- سنگی شرقی (بلوک بالاآمده انگوران) و غربی (حوضه فروافتاده تکاب یا شیرمرد) تفکیک میشود [۱۴]. این پدیده تکتونیکی مهم که هم راستا با روند SE-NW کوهزاد زاگرس به وقوع پیوسته با ایجاد یک اختلاف ارتفاع ۱۰۰۰ متری میان این دو بخش، شرایط اقلیمی، زمینشناسی و فلززایی مختلفی در هر یک از این بخشها حاکم کرده است ارتفاع ۱۰۰۰ متری میان این دو بخش، شرایط اقلیمی، زمینشناسی و فلززایی مختلفی در هر یک از این بخشها حاکم کرده است SHRIMP و سریسیت- کلریت- اپیدوت شیست با میان لایههای کوارتزیت (در فوقانیترین بخش توالی) میباشند. این مجموعه سنگ بستر SHRIMP داده و آنها را معادل سازند کهر در نظر میگیرند [۱۴] (شکل ۱). با توجه به مطالعه سنسنجی نقطهای SHRIMP

بر روی بلورهای زیرکن در بازالتهای بالشی، سن معادل ۵۱۱ میلیون سال (کامبرین زیرین) برای آنها به دست آمد [۹]. در نتیجه بالا آمدگی، یک وقفه وسیع رسوبگذاری و نبود واحدهای زمین شناسی از پالئوزوئیک بالایی تا پالئوژن در ناحیه تکاب مشاهده می شود. بر روی سنگ بستر دگر گونی، یک واحد ستبر مرمر و دولومیت خاکستری با لایه بندی متوسط تا ضخیم قرار می گیرد که ارتفاعات منطقه را تشکیل می دهد. این واحد سنگی در بلوک تکاب به نام مرمر انگوران و در حوضه تکاب به نام مرمر جانگوتاران شناخته میشود [۱۴]. پس از تشکیل این واحدها، رژیم تکتونیک منطقه به صورت کششی عمل کرده و بر اثر آن بلوک انگوران به صورت یک سامانه هورست (بالا آمدگی) و حوضه تکاب به صورت گرابن (فروافتادگی) در آمده است. در نتیجهٔ این پدیده، نهشته های ضخیم لایه های رسوبی- آتشفشانی به ترتیب شامل کنگلومرا، ماسه سنگ و آندزیت (معادل سازند کرج) طی ائوسن، سنگ های مارن و توف (سازند قرمز زیرین)، آهک های ریفی (سازند قم) و ماسه سنگ و افق های 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 به ویژه در مرز حوضه تکاب با گسل قینر جه- چهار تاق نهشته شده است (شکل ۱). در نهایت، فعالیت چشمه های آهک ساز با آب های سرد و گرم در زمان کواترنری موجب تشکیل تراور تن های عهد حاضر شده که از آن جمله میتوان به نهشته های تراور تنی تختسلیمان اشاره کرد (شکل ۱). پس از رسوبگذاری واحدهای سنگی، فعالیت های آتشفشانی و گرمایی وسیعی در این ناحیه شکل گرفته که پژوه شگران تشکیل کانسارهای طلا و چندفلزی مهم ناحیه فلززایی تکاب را ناشی از این فعالیت های میاند [۹]. [۱۴]، [۱۶]. لازم به ذکر است که سنگ های آذرین منطقه زر شوران با ترکیب آندزیت آن و رولی به نهشته های تراور تنی تختسلیمان اشاره پژوه شگران تشکیل کانسارهای طلا و چندفلزی مهم ناحیه فلززایی تکاب را ناشی از این فعالیت ها می دانند [۹]. [۱۴]، [۱۶]. لازم به ذکر است که سنگ های آذرین منطقه زر شوران با ترکیب آندزیت آندزیت توف و ریولیت، پس از سنگ های رسوبی الیکومیوسن



شکل ۱. نقشهٔ زمینشناسی ناحیه فلززایی تکاب– انگوران در شمالغرب ایران (با تغییرات از دلیران و همکاران [۹]) و موقعیت کانسارهای طلای افشان با سنگ میزبان رسوبی شامل زرشوران (شماره ۱)، آقدره (شماره ۲) و عربشاه (شماره ۳). فاصله هر یک از این ذخایر با شهرستان تکاب در شکل نشان داده شد است. همانطور که مشاهده میشود این ذخایر در غرب گسل قینرجه– چهارتاق و حوضه فروافتاده شیرمرد قرار دارند.

زمینشناسی کانسارها

کانهزایی در ذخایر طلای ناحیه تکاب- انگوران از جنبههای مختلفی مشابه ذخایر طلای افشان دور از منشاء با سنگ میزبان رسوبی است (معرفی شده توسط هافسترا و کلاین [۴]). در این تیپ ذخایر، ذرات طلا به صورت ذرات نانو/میکرونی یا جانشین شده در شبکه کانه های سولفیدی (آرسنیک دار) نظیر آرسنین پیریت و آرسنو پیریت با سیمای افشان در سنگ میزبان واکنش پذیر کربناته آهن دار، رخ می دهد. در ادامه خصوصیات زمین شناسی هر یک از کانسارهای زر شوران، آق دره و عربشاه به اختصار شرح داده شده است:

کانسار طلای زرشوران: در کانسار زرشوران کانهزایی با وسعت تقریبی ۵ کیلومتر مربع در سنگهای رسوبی پر کامبرین شامل، شیل سیاه و سیلتستون واحد زرشوران، بخش بالایی سنگآهک چالداغ و ژاسپروئیدها، با روند شمال – شمال شرق در جنوب شرق تاقدیس ایمان خان شکل گرفته است (شکل ۲). واحدهای سنگی شیل سیاه زرشوران و سنگآهک چالداغ میزبان اصلی کانسار طلای زرشوران هستند. بخش بالایی سنگآهک چالداغ در اثر عملکرد سیال گرمابی اسیدی (H2CO₃) به یک سنگآهک پودری بسیار متخلخل تبدیل شده (واحد اصله) که در واقع یک آهک دولومیتی آهندار محسوب می شود (شکل ۲). کانهزایی با ژئومتری افشان، رگه - رگچهای، پر کننده فضای خالی و برشی با کانههای فلزی پیریت، آرسنوپیریت، کالکوپیریت، سولفیدهای آرسنیک (رآلگار و اورپیمنت)، اسفالریت، پیروتیت، سینابر و گالن همراه است. کانیهای باطله نیز شامل کوارتز، باریت، فلوریت، کلسیت، دولومیت، موسکوویت/ایلیت و آلونیت هستند. کانهزایی رگه - رگچهای که رخداد طلا را به صورت ذرات آزاد (ابعاد ۵ تا ۳۰ میکرون) دارد، به ویژه مراه سولفیدهای آرسنیک (نظیر اورپیمنت و رآلگار)، سینابر و اسفالریت کلوفرم، شکل گرفته است (شکل ۲). علاوه بر این، بخشی از کانهزایی پیریت و آلونیت هستند. کانهزایی رگه - رگچهای که رخداد طلا را به صورت ذرات آزاد (ابعاد ۵ تا ۳۰ میکرون) دارد، به ویژه مراه سولفیدهای آرسنیک (نظیر اورپیمنت و رآلگار)، سینابر و اسفالریت کلوفرم، شکل گرفته است (شکل ۲). ایزه به میمیایی در کانهزایی پیریت و آرسنین زمین از دگرسانیهای گرمابی شامل، دگرسانیهای سیلیسی، آرژیلیک، سریسیتی و کربناتزدایی در کانسار زرشوران مشاهده شده است.

کانسار طلای آقدره: کانسار آقدره با سنگ میزبان آهک ریفی میوسن (ضخامت ۱۵۰ متر) با میان لایههای مارن در یک ناودیس شمال غربی- جنوب شرقی، شکل گرفته است. در این سنگ میزبان حفرات کارستی شکل گرفته که بر روی آن بهترتیب واحدهای سنگی توف سفید، ماسه سنگ توفی و ماسه سنگ های سازند قرمز بالایی شکل گرفته است. در این واحدها کانهزایی وجود ندارد. دگرسانی های کربنات زدایی (آهک پودری) و سیلیسی (ژاسپروئیدی) مهم ترین دگرسانی های کانسار هستند. دگرسانی سیلیسی به ویژه در پهنه های گسلی و خرد شده رخ داده است. پیریت، باریت، روتیل، بیسموت آزاد، سینابر، گالن، اسفالریت، سولفوسالت و طلای آزاد مهم ترین کانی های بخش کانه ساز در این کانسار هستند. طلا به دو صورت محلول جامد در ترکیب شیمیایی پیریت و ذرات آزاد در میزبان سینابار و اکسیدهای آهن- منگنز وجود دارد. بیشترین محتوای طلا (۴۵ گرم در تن) در میزبان سیلیس های کلوئیدی همراه سینابارهای تاخیری و بلورهای باریت گزارش شده است [۹].

کانسار طلای عربشاه: این کانسار دارای سنگ میزبان رسوبی-دگرگونی کامبرین زیرین متشکل از کالک شیست، دولومیتهای سیلیسی و آهکهای مارنی حاوی ماده آلی سیاه رنگ است [۱۸]. این واحدها توسط سازندهای رسوبی قم و قرمز بالایی با ناپیوستگی نهشته شده و پس از آن کلیه این واحدها توسط تودههای نفوذی و نیمه عمیق دیوریت و گنبدهای داسیتی با راستای شمال شرق- جنوب غرب قطع شدهاند. طبق شواهد زمین شناسی ساختاری و تنوع گسل ها در منطقه بهنظر می رسد شکل گیری کانسار عربشاه تحت تاثیر سیستم کششی و در یک حوضه کم عمق قاره ای انجام شده است. سن واحدهای نیمهنفوذی منطقه با ترکیب کالک آلکالن تا آلکالن، به روش U-Pb زیر کن با استفاده از دستگاه LA-ICP-MS حدود ۱۱ میلیون سال (میوسن بالایی) به دست آمده است [۱۱]. کانه زایی در سنگهای رسوبی پالئوزوئیک در تماس با گنبدهای داسیتی گسترش بیشتری دارد و شامل پیریت، رالگار، ارپیمنت، استیبنیت و کانه های کمیاب طلای آزاد، گالن، اسفالریت، کالکوپیریت و اکسیدهای آهن است. بافتهای رگه- رگچه ای، برشی، توده ای و افشان مهمترین بافتهای کانسنگ هستند که بخشهای پرعیار کانسار اغلب در بخشهای سیلسی برشی و سولفیدی با عیار حداکثر ۵/۷ گرم در تن وجود دارد. طلا به دو صورت محلول جامد در شبکه پیریت (+Au) و آزاد (4u) گزارش



شکل ۲. تصاویر صحرایی از ذخایر طلای افشان با سنگ میزبان کربناتی ناحیه تکاب– انگوران. الف) دگرسانی کربناتزدایی و آرژیلیک در بخشی از کانسار زرشوران، ب) سنگ آهک با لایهبندی ریتمیک در کانسار زرشوران، پ) نمایی از پهنه اکسیدی معدن طلای آقدره، ت) رگه سیلیسی در کانسار عربشاه همراه با ذرات طلای آزاد، ث) کانسنگ سیلیسی تیغهای در کانسار آقدره، ج) سولفیدهای آرسنیک طلادار در کانسار آقدره، چ) کانسنگ اکسیدی کانسار زرشوران، ح) بلورهای کوارتز منشوری در کانسار عربشاه.

روش مطالعه

در این پژوهش بهمنظور بررسی نحوه توزیع طلا در شبکه کانههای سولفیدی آرسنیکدار و بهویژه انواع مختلف پیریت، تعداد ۱۵ مقطع نازک- صیقلی پس از انجام اندود کربنی (ضخامت ۵۰ آنگستروم)، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل -EVO MA15 در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه خوارزمی (تهران)، انجام شد. پس از آن، برای دستیایی به ترکیب شیمیایی انواع مختلف پیریت، تعداد ۲۰۴ نقطه توسط دستگاه تجزیه ریزکاوالکترونی (EPMA) مدل IEOL JXA-8530F در آزمایشگاه مرکز تحقیقات علوم زمین آلمان (GFZ)، مورد بررسی قرار گرفت. تجزیه نقطهای با ولتاژ ۲۰ کیلوولت، جریان پرتو الکترونی ۱۰ نانوآمپر، قطر پرتو ایکس ۲ میکرون و زمان تابش ۵ تا ۲۰ ثانیه، انجام شده است. نمونههای معیار مورد استفاده برای واسنجی عناصر مختلف در این آزمایش عبارتند از: در روش APMS حدود مراح و که، CoAsS (برای عناصر As و oC) و طلای آزاد (برای عنصر Au). حد تشخیص عناصر اصلی آهن و گوگرد در روش AMMS حدود mpm ۳۰۰ است. به منظور شناسایی عناصر کمیاب پیریت، تعداد ۲۰ نقطه در پنج مقطع صیقلی (قطر ۲۵ میکرون) با روش فرساب لیزری طیفسنج جرمی پلاسمای جفت شده القایی (Al-ICP-MS) مدل 1000 مختیف میشای روی سیستم AD موزی نورد استفاده متناسب با ابعاد ذرات پیریت، میداه او ایز ۲۰ مین شناسی جمهوری چک (CGS)، انجام شده سیستم AD میکرون) عاروش فرساب لیزری طیفسنج جرمی پلاسمای جفت شده القایی (A-ICP-MS) مدل (مین شناسی جمهوری چک (CGS) میکرون) عباروش فرساب لیزری میفسنج جرمی پلاسمای جفت بین ۴۰–۲۵ میکرون، نرخ گاز لیزر ¹ مین مین شده بر روی میتر و مدت زمان تابش ۲۰ ثانیه بر روی زمینه تا ۶۰ ثانیه بر روی نمونه، تنظیم شده است. حد تشخیص عناصر کمیاب در روش -AL مرز و مدت زمان تابش ۲۰ ثانیه بر روی زمینه تا ۶۰ ثانیه بر روی نمونه، تنظیم شده است. حد تشخیص عاصر می کر مین بر مین میزه مرد روش -COS میکرون ۱۰ فروش مدر میزوش در میزه میزه در برای مورد استفاده میتای مرورد انه در این مرورد استفاد می عبار مین شده مر روش -AC مروز و مدت زمان تابش ۲۰ ثانیه بر روی زمینه تا ۶۰ ثانیه بر روی نمونه، تنظیم شده است. حد تشخیص عناصر کمیاب در روش -AC میکرون، نرخ گاز لیز (۲۰ ایس کرع)، در ترکیب شیمیایی یا وجود نانوذرات مرد را از مین میل میزان تابش ۲۰۰ این این می می مروز می ای را (۲۰۱ میل می ای روب -AC میکرون، نرخ گاز لیز (۲۰ ایس کرع)، مرد می روش -AC می می می می می می مر

خصوصیات پتروگرافی و زمینشیمیایی پیریتها

خصوصيات پتروگرافي

انواع مختلفی از پیریت در مجموعه کانسارهای زرشوران، آقدره و عربشاه شناسایی شده که حضور این پیریتها در منطقه به نوعی یکی از مهمترین کنترلکنندههای توزیع طلا در این کانسارها محسوب میشود. لذا بررسی پتروگرافی و زمین شیمی عناصر اصلی و کمیاب این پیریتها نقش مهمی در درک فرایندهای کنترلکننده و تمرکز دهنده طلا در این ذخایر دارد. بر این اساس، طبق شواهد میکروسکوپ نوری و الکترونی بهترتیب زمان تشکیل تعداد ۶ سویه مختلف پیریت مشاهده شده است.

انواع این پیریتها عبارتند از: ۱) پیریتهای فرامبوئیدال Py0 (ابعاد ۱۰ تا ۶۰ میکرون): اولین نوع از پیریتهای موجود در منطقه بهصورت تجمعات تمشکی شکل در میزبان دولومیت آهندار واحد کربناتی (شکل ۳الف–پ)، ۲) پیریتهای افشان: دومین نوع از پیریتها بهصورت افشان مرتبط با مرحله گرمابی اولیه در میزبان کوارتز و کربناتهای آهندار، مشاهده شده است. این دسته از پیریتها با دو شکل متفاوت شامل: الف) دانهریز بیشکل Py1 (ابعاد کوچکتر از ۵۰ میکرون) (شکل ۳ت–ج) و ب) دانهدرشت خودشکل تا نیمه شکل دار Py2 (ابعاد ۵۰ تا ۱۵۰ میکرون) وجود دارد (شکل ۳چ-خ)، ۳) پیریتهای حفرهدار Py3 نوع دیگری از پیریتها بهصورت بی شکل و سطح پر حفره و ابعاد ۲۰۰ تا ۵۰۰ میکرون (متوسط ۳۰۰ میکرون)، ۴) پیریت کلوفرمی Py4 که احتمالاً در اثر نفوذ سیالات گرمابی مرتبط با مرحله گرمابی اصلی و تأخیری در فضای خالی و شکستگیها تشکیل شده که در میان نواربندی آنها آرسنوپیریت میتواند حضور داشته باشد (شکل ۳د-ر). بافتهای کلوفرم اشکال پیچیدهای دارند و بهصورت غیریکنواخت در نمونهها توزیع شدهاند. این نسل از پیریت در میزبان کلسیت و دولومیت و با ابعاد ۳۰۰ تا ۸۰۰ میکرون (متوسط ۵۵۰ میکرون) در آهک چالداغ تشکیل شده است، ۵) پیریتهای رگهای Py5 که در آن ابعاد بلورهای پیریت از ۱۰ تا ۱۰۰ میکرون (متوسط ۵۵ میکرون) معیرون) متغییر است. در شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی برخی از نسلهای مختلف پیریت نشان داده شده است. نمودارهای دوتایی عناصر کمیاب مختلف در پیریتها در مقابل هم رسم شده است. طبق بررسی های زمین شیمیایی حضور طلا در ترکیب کلیه نسلهای پیریت بهصورت محلول جامد یا مشارکت در ترکیب شیمیایی (+Au) رخ داده است. توالی پاراژنتیک مجموعه کانیها و به خصوص وضعیت انواع مختلف پیریت در سه کانسار مورد بررسی، به طور شماتیک در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۳. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از تعدادی از انواع مختلف پیریت در کانسارهای طلای زرشوران، آقدره و عربشاه. شامل، الف-ب-پ) پیریتهای تمشکی شکل یا فرامبوئیدال (Py0) در میزبان آهکهای آهندار، ت-ث-ج) پیریتهای ریزبلور نسل اول (Py1)، چ-ح-خ) پیریتهای درشت بلور نسل دوم (Py2)، د-ذ-ر) پیریتهای کلوفرم نسل چهارم (Py4).



شکل ۴. توالی پاراژنتیک مجموعه کانیها و جایگاه انواع مختلف پیریت در کانسارهای طلای زرشوران، آقدره و عربشاه.

خصوصيات زمين شيميايي

جای گیری عناصر در ساختمان پیریت به سه حالت رخ می دهد: ۱) عناصر نامرئی در ترکیب شیمیایی [۱۹]، ۲) در غالب نانوذرات سولفیدی نامرئی [۲۰] و ۳) ادخال های میکرونی تا نانوذرات [۲۱ و ۲۲]. پروفیل های زمان سپری شده یا time-resolved توسط دستگاه LA-ICP-MS به طور نماینده از پیریت های در شت بلور Py2 برای عناصر کمیاب ⁵⁹Co، ⁶⁵Nn ²⁰⁵Tl ²⁰⁸Pb ⁷⁵As ⁶¹Ni ⁶⁵Cu ⁶⁵Cn ⁶⁵Cu ⁷⁵As ⁶¹Ni ⁶⁵Cu ⁷⁵As ⁷⁵Co ⁷⁵Co ⁷⁵As ⁷⁵Co ⁷⁵As ⁷⁵Co ⁷⁵As ⁷⁵Co ⁷⁵Co ⁷⁵As ⁷⁵Co ⁷⁵Co ⁷⁵As ⁷⁵Co ⁷⁵



شکل ۵. پروفیلهای زمان سپریشده LA-ICP-MS بهطور نماینده از پیریتهای نوع Py2 در الف) کانسار زرشوران، ب) کانسار آقدره و پ) کانسار عربشاه. همانطور که مشاهده میشود رخداد عناصر کمیاب اغلب با یک الگوی مسطح از عنصر اصلی ⁵⁷F6 در ترکیب پیریت پیروی می *ک*ند.

طبق تجزیههای EPMA و LA-ICP-MS انجام شده، کمینه، بیشینه و متوسط مقادیر عنصری آهن، گوگرد و آرسنیک در ترکیب پیریتهای مختلف کانسارهای طلای زرشوران، عربشاه و آق دره به شرح زیر است (جداول ۱، ۲ و ۳):

کانسار زرشوران: پیریت فرامبوئیدال (Py0)، در تعداد ۵ نقطه دارای آهن به میزان %۴۵/۲۰ ۳۱/۴۵/۱۰ (متوسط %۴۵/۱ wt)، گوگرد به میزان %۵۲/۳۹–۵۲/۲۹ (متوسط %۵۲/۷۴ wt) و آرسنیک (بین ۳۳۲/۱ ppm-۲۳۲/۱ متوسط ۲۷۸ ppm) است. پیریت افشان دانهریز (Py1)، در تعداد ۷ نقطه دارای آهن به میزان %۳۲–۴۵/۰۷ (متوسط %۴۴/۹۱ wt)، گوگرد به میزان %۵۳/۳۲–۵۳/۳۲ (متوسط ۵۳/۳۶ wt%) و آرسنیک (بین ۳۶۵۰–۳۶۵۰ متوسط ۱۹۴۷ pm) است. پیریت افشان دانه درشت (Py2)، در تعداد ۶ نقطه دارای آهن به میزان %۴۵/۳۲–۴۵/۸۹ (متوسط %۴۵/۶۰ (۵۳ ۴۵/۶۰)، گوگرد به میزان %۵۳/۱۱ wt ۵۳/۰۹–۵۳/۰۹ (متوسط %۵۳/۱۵) و آرسنیک (بین ۶۹۷ ppm؛ متوسط ۵۷۰ ppm) است. پیریتهای اسفنجی (Py3)، در تعداد ۶ نقطه دارای آهن به میزان %wt ۴۵/۳۲–۴۵/۴۵ (متوسط ۴۵/۳۸ wt%)، گوگرد به میزان ۳۶% ۵۳/۲۷ ۵۲/۵۵ (متوسط ۳۶% ۵۳/۲۶) و آرسنیک (بین ۱۱۳۹ ppm-۵۷۵؛ متوسط ۸۵۷ ppm) است. پیریتهای کلوفرمی (Py4)، در تعداد ۹ نقطه دارای آهن به میزان %۲۰۲ -۴۶/۹۶ (متوسط %wt ۴۶/۹۹)، گوگرد به میزان ۱۸% ۵۱/۲۰–۵۱/۲۰ (متوسط ۵۱/۸۵ wt) و آرسنیک (بین ۳۱۶۷۸ –۱۷۲۰۶-۱۷۲۰۶؛ متوسط ۲۴۴۴۲) است. پیریت رگهای (Py5)، در تعداد ۶ نقطه دارای آهن به میزان %۴۶/۱۲–۴۶/۱۲ (متوسط %۴۶/۲۷ wt)، گوگرد به میزان %wt ۲۰/۳۵-۵۳/۰۲ (متوسط %۵۲/۶۸ wt) و آرسنیک (بین ۵۲ ۵۲–۴۵؛ متوسط ۴۸/۵ ppm)، است. همچنین طبق تجزیههای -LA-ICP MS عناصر کبالت، نیکل، روی، مس، نقره، طلا، سرب، آنتیموان و کروم به صورت فرعی در انواع پیریتهای کانسار زرشوران، شناسایی شد. نسبت Co/Ni در ترکیب این پیریتها بهترتیب Py0 و Py1 (کمتر از ۰/۸)، Py2 (بین ۲ تا ۱۰)، Py3 (بین ۵۶ تا بیش از ۱۵۰)، Py4 (بین ۱/۳ تا ۲/۳) و Py5 (بین ۲۱/۷ تا ۸۴/۶)، بهدست آمد (جدول ۱ و شکل ۹الف). همچنین در ترکیب این پیریتها مقادیر جزیی (اغلب کمتر از ۵/۰ درصد وزنی) از عناصر کمیاب مس، آنتیموان، کروم و سرب آشکار شده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی و نقشههای عنصری از برخی انواع پیریت کانسار زرشوران در شکل ۶ نمایش داده شده است.

کانسار آق دره: پیریت فرامبوئیدال (Py0)، در تعداد ۶ نقطه دارای آهن به میزان %۲۳ ۲۵/۵۲–۶۵/۱۲ (متوسط %Py1) است. پیریت افشان به میزان %۲۰۲۱ (متوسط %Py1) (متوسط %۲۷ ۵۲/۹۹) و آرسنیک (بین ۳۳۳ ۲۳۳–۲۱۵)، توگرد به میزان %۲۱ ۹۳/۳۹-دانه ریز (Py1)، در تعداد ۷ نقطه دارای آهن به میزان %۲۹ ۹۲/۹۲–۴۲/۴۰ (متوسط %۳۱ ۴۲/۶۵)، توگرد به میزان %۳۱ ۹۳/۳۹ ۵۵/۲۶ (متوسط %۳۱ ۵۲/۳۳) و آرسنیک (بین ۳۹۳ ۴۶/۹۰–۴۲/۱۴، متوسط ۳۵۰۴ ۳۵)، توگرد به میزان %۳۱ ۹۳/۳۹، در ۵۵/۲۶ (متوسط %۳۱ ۳۵/۳۳) و آرسنیک (بین ۳۹۲ ۴۶/۹۰–۴۲/۱۴، متوسط ۳۵۰۴) است. پیریت افشان دانه درشت (Py2)، در تعداد ۶ نقطه دارای آهن به میزان %۳۱ ۴۶/۹۶–۴۶/۹۶ (متوسط %۳۱ ۵۸/۹۵)، توگرد به میزان %۳۱ ۱۵۵/۱۴ (متوسط %۳۲ ۴۰/۸۸) و آرسنیک (بین ۳۹۲ ۴۶/۹۰–۴۲/۱۴)، توگرد به میزان %۳۱ ۴۰/۸۸–۵۳/۸۵ (متوسط ۳۵ ۱۹۵/۱۴) و آرسنیک (بین ۲۹۳ ۴۵/۹۲) و آرسنیک (بین ۳۹۲ ۴۵/۹۷)، توگرد به میزان شاه ۴۲/۹۰ میزای (۲۹۹ ۴۰/۹۵) ۱۹۵/۱۴ و آرسنیک (بین ۲۹۳ ۴۵/۹۲) و آرسنیک (بین ۳۹۲ ۴۵/۹۷)، توگرد به میزان شاه ۴۱/۹۶ (متوسط ۳۵ ۱۹۹۲ ۹۰/۱۴ و آرسنیک (بین ۲۹۳ ۴۵/۹۲)، توگرد به میزان %۳۱ ۲۷/۱۵–۱۲/۱۱ (متوسط ۳۵ ۴۰/۹۱) و آرسنیک (بین ۱۹۹۲ ۹۰/۱۴ و آرسنیک (بین ۲۹۳ ۴۵/۹۶)، توگرد به میزان %۳۱ ۲۷/۱۵–۱۲/۱۱ (متوسط ۳۵ ۴۰/۹۱) و آرسنیک (بین ۱۹۹۲ ۹۰/۱۴ ۹۰ ۹۰/۱۹ (متوسط ۴۵ ۴۲ ۲۵/۹۸)، توگرد به میزان %۳۱ ۲۷/۱۵–۱۲/۱۱ (متوسط ۳۵ ۴۱/۹۰) و آرسنیک (بین ۱۹۹۲ ۹۰/۱۷۴)، توگرد به میزان %۳۱ ۴۵/۱۲ (متوسط ۴۵ ۲۷ ۲۷ ۵/۱۲ (متوسط ۴۵ ۴۰/۱۰)، و آرسنیک (بین ۱۹۹۲ ۹۰/۱۷۴)، توگرد (متوسط ۴۵ ۴۷ ۵/۱۲ (متوسط ۴۵ ۲۲ ۲۷۲ (ماز ۲۵ ۶۶/۴–۲۰/۹)، در تعداد ۵ نقطه دارای آهن به ۱۹۹۵ ۹۰ ۱۹۹۲ (متوسط ۴۵ ۹۲ ۵/۱۲ (متوسط ۱۹۵ ۱۹۷۲)) و آرسنیک (بین ۲۹ ۱۹۵/۹۶–۱۶/۹۰ (متوسط ۴۵/۱۰)، است. همچنین طبق به میزان ۴۷۶ ۹۰ ۱۹۷۲ (متوسط ۴۷۱ ۱۹۶۹ و آرسنیک (بین ۲۹ ۶۵/۹۶–۲۰/۹۱، متوسط ۱۹۶۰)، گوگرد ۱۹۹۵ میزان ۴۵ ۱۹۷۲ ۹۰ (متوسط ۱۹۷۹ ۹۰۱) و آرسنیک (بین ۲۹ ۹۵/۹۶–۲۰/۹۱ (متوسط ۱۹۶۰)، ۱۹۷ (۱۰)، است. همچنین طبق ۱۹۹ میزان ۴۷ ۹۲ ۹۰ ۱۹۶۰ (متوسط ۱۹۷۱ ۹۰ ۱۹۱۵) و آرسنیک (بین ۲۹ ۹۶/۹–۲۰/۱۶)، است. همچنین طبق ۱۹۹ میژان ۴۷۱ ۹۰ میزور از است. نسبت ۱۹/۵۱ و سرب، در انواع پیریت کانسار آق دره نسبت به پیریتمای کانسارهای زرشوران و عربشاه ۱۱ و فروانی میژان ۴۷ ۹۰ میزان ۱۹۷ میزان ۲۰۰ ۱۹۰ ۱۹ و ۱۹ (رمت از ۵/۱۰)، ۱۹۷ (متوسط ۱۹۰)، ۱۹ ۲/۵)، Py3 (متوسط ۲۲)، Py4 (متوسط ۱/۵) و Py5 (متوسط ۱۴/۵)، بهدست آمد (جدول ۲ و شکل ۹ت). تصاویر میکروسکوپ الکترونی و نقشههای عنصری از برخی انواع پیریت در کانسار آق دره در شکل ۷ نمایش داده شده است.

کانسار عربشاه: پیریت فرامبوئیدال (Py0)، در تعداد ۴ نقطه دارای آهن به میزان %۴۵/۴–۴۵/۴ (متوسط %۳۱۶)، گوگرد به میزان %۵۲/۴ –۵۲/۶ (متوسط %۵۳/۰ wt) و آرسنیک (بین ۲۵۴ و۲۸۴–۳/۹؛ متوسط ۱۲۹ ppm) است. پیریت افشان دانهریز (Py1)، در تعداد ۶ نقطه دارای آهن به میزان ۱۶% ۴۴/۷–۴۵/۰ (متوسط ۱۶% ۴۴/۸ wt)، گوگرد به میزان ۱۶% ۵۳/۴–۵۴/۲ (متوسط ۵۳/۹ wt%) و آرسنیک (بین ۴۸۶۳ ppm–۲۴۵-۴۸۶۳)، متوسط ۲۵۵۴ ppm) است. پیریت افشان دانهدرشت (Py2)، در تعداد ۵ نقطه دارای آهن به میزان ۴۵/۲–۴۶/۱ wtt (متوسط ۴۵/۷ wt%)، گوگرد به میزان ۳۲% ۵۲/۴–۵۲/۴ (متوسط ۳۲% ۵۲/۸) و آرسنیک (بین ۲۹۰ ۲۵۲-۴۵۲؛ متوسط ۲۹۰ ppm) است. پیریتهای اسفنجی (Py3)، در تعداد ۶ نقطه دارای آهن به میزان %۳۸-۴۵/۳ ۴۵/۳-۴۵ (متوسط %۴۵/۴ wt)، گوگرد به میزان %۵۳/۲ ۵۳/۱–۵۳/۱ (متوسط %۵۳/۲ wt) و آرسنیک (بین ۲۳۳–۷۳۹ ۲۳۴۰ متوسط mpm ۴۸۶) است. پیریتهای کلوفرمی (Py4)، در تعداد ۸ نقطه دارای آهن به میزان ۴۷/۸–۴۶/۸–۴۶/۸ (متوسط ۴۷/۰ wt%)، گوگرد به میزان %۳۲ –۵۳/۲ (متوسط %۵۳/۳ wt) و آرسنیک (بین ۹۶۳۵–۷۸۲۱ ppm؛ متوسط ۵۷۲۸ ppm) است. پیریت رگهای (Py5)، در تعداد ۴ نقطه دارای آهن به میزان ۴۶/۸ wt% (متوسط ۴۶/۵ wt%)، گوگرد به میزان ۳t% ۵۲/۱–۵۲/۱ (متوسط ۳t% ۵۲/۷) و آرسنیک (بین LA-ICP-MS؛ متوسط ۳۶/۱ ppm)، است. همچنین طبق تجزیههای LA-ICP-MS تمرکز عناصر کبالت و نیکل در پیریتهای کلوفرم نوع چهارم بیش از نسلهای دیگر پیریت در کانسارهای زرشوران و آقدره است. نسبت Co/Ni در ترکیب ییریتهای کانسار عربشاه بهترتیب Py0 و Py1 (کمتر از ۹/۰)، Py2 (متوسط ۴/۴)، Py3 (متوسط ۲۸/۷)، Py4 (متوسط ۳) و Py5 (متوسط ۲۵)، بهدست آمد (جدول ۳ و شکل ۹چ). همچنین در ترکیب این پیریتها مقادیر جزیی (کمتر از ۵/۰ درصد وزنی) از عناصر کمیاب سرب، نقره، کروم و مس آشکار شده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی و نقشههای عنصری از برخی انواع پیریت در کانسار عربشاه در شکل ۸ نمایش داده شده است.

لف پیریت در کانسار	در انواع مختل	(LA-ICP-MS	به روش ا	و کمیاب ((EPMA	ی (به روش	ناصر اصا	متوسط ع	ه، بیشینه و	مقادير كميذ	جدول ۱. ه
	nnm (~	بنامي كمبادين		1:0.1.0.		3.5.5 A	اما آ	ا، عنام		•	

Types		Fe	S	As	Cu	Ag	Au	Pb	Sb	Cr	Co	Ni	Co/Ni
Py0	Min	45.0	52.3	223.9	112.5	bdl	0.1	6.8	0.8	3.7	0.5	42.3	0.1
(n=5)	Max	45.2	53.0	332.1	137.4	0.6	1.2	56.0	10.1	13.9	26.0	69.5	0.3
	Avg.	45.1	52.7	278	124.9	0.3	0.6	31.4	5.4	8.8	13.2	55.9	0.2
Py1 (n=7)	Min	44.8	53.3	245	21.2	bdl	bdl	1.1	0.1	13.2	22.3	56.3	0.4
	Max	45.0	53.4	3650	320.1	7.2	1.0	33.5	14.7	23.5	220.6	274.0	0.8
	Avg.	44.9	53.3	1947	170.6	1.2	1.0	17.3	7.4	18.4	110.8	137.5	0.6
Py2 (n=6)	Min	45.3	53.0	443	3.1	bdl	0.2	1.7	0.2	2.3	51.2	25.4	2.0
	Max	45.9	53.2	697	173.2	0.9	2.0	67.2	14.3	17.7	837.3	78.6	10.6
	Avg.	45.6	53.1	570	88.15	0.5	1.1	34.4	7.2	10.0	444.2	52.0	8.5
Dr.2	Min	45.3	53.1	575	134.4	bdl	bdl	25.9	0.8	30.2	17.0	0.3	56.6
Py3	Max	45.4	53.3	1139	969.8	0.7	0.8	1055.9	50.0	bdl	1279.1	8.5	150
(n=0)	Avg.	45.4	53.2	857	552.1	6.3	7.4	540.9	25.4	30.2	648.0	4.4	103
D4	Min	46.9	51.2	17206	40.3	1.2	1.5	31.4	1.5	61.5	1579.2	1215.9	1.3
Py4 (n=9)	Max	47.0	52.5	31678	197.9	2.2	36.1	255.0	30.1	bdl	105.4	44.9	2.3
	Avg.	46.9	51.8	24442	119.1	1.3	21.1	143.2	15.8	61.5	842.3	630.4	1.8
D5	Min	46.1	52.3	45	24.9	0.3	0.1	10.0	0.5	13.2	569.5	26.2	21.7
ry5	Max	46.4	53.0	52	1059.3	8.3	0.7	89.6	3.8	14.7	42.3	0.5	84.6
(n=0)	Avg.	46.2	52.7	48.5	542.1	4.3	0.4	49.8	2.1	13.9	305.9	13.3	53.1

bdl= below detection limit, n= point of analysis, Avg= average, SD= standard deviation.

کانسار طلای آقدره. عناصر اصلی آهن و گوگرد بر حسب درصد وزنی و سایر عناصر کمیاب بر حسب ppm.													
Types		Fe	S	As	Cu	Ag	Au	Pb	Sb	Cr	Со	Ni	Co/Ni
Py0	Min	45.5	52.8	125	82.6	bdl	0.05	5.8	0.1	14.7	2.3	42.3	0.1
(n=6)	Max	45.0	53.0	333	237.4	0.3	2.2	69	11.1	13.9	15.0	63.2	0.4
	Avg.	45.3	52.9	229	160.0	0.3	1.1	37.4	5.6	14.3	8.2	52.7	0.3
D 1	Min	44.4	53.2	2145	25.3	bdl	bdl	1.4	bdl	10.2	3.2	13.3	0.2
ry1	Max	44.9	53.4	4863	460.5	0.2	1.0	34.5	10.4	21.3	267.2	444.2	0.6
(n=7)	Avg.	44.6	53.3	3504	242.9	0.2	1.0	17.9	10.4	15.8	135.2	123.7	1.1
Py2	Min	44.9	52.9	321	16.7	bdl	1.2	bdl	0.5	2.8	20.2	2.8	7.2
	Max	46.7	53.4	593	89.2	0.2	3.3	60.2	17.3	14.7	70.6	30	2.4
(11-0)	Avg.	45.8	53.1	457	52.9	0.2	2.3	60.2	8.9	8.7	88.9	35.4	2.5
Dr.2	Min	45.2	53.1	65	177.4	bdl	bdl	27.6	0.9	bdl	16.0	0.5	32.0
Py5	Max	45.5	53.2	783	667.8	0.4	0.2	1033.6	52	38.2	129.9	6.2	21.0
(11=3)	Avg.	45.3	53.2	424	422.6	0.4	0.2	530.6	26.4	38.2	72.9	3.3	21.8
D4	Min	47.2	52.1	2236	35.4	bdl	bdl	65.4	5.9	5.8	127.6	56.3	2.3
Py4	Max	47.6	53.4	24815	74.3	19.5	5.1	205.6	45.3	82.5	1278.1	897.5	1.4
(11-0)	Avg.	47.4	53.3	14525	54.8	19.5	5.1	135.5	25.6	44.1	702.8	476.9	1.5
Dr.5	Min	46.1	51.9	3.2	2.9	bdl	bdl	32.3	0.3	10.1	78.3	2.6	30.1
(n-4)	Max	46.5	53.4	32	59.6	8.3	0.7	86.4	6.6	17.5	467.5	37.3	12.5
(n=4)	Avg.	46.3	52.7	17.6	31.2	8.3	0.7	59.3	3.4	13.8	272.9	18.9	14.4

جدول ۲. مقادیر کمینه، بیشینه و متوسط عناصر اصلی (به روش EPMA) و کمیاب (به روش LA-ICP-MS) در انواع مختلف پیریت در

bdl= below detection limit, n= point of analysis, Avg= average, SD= standard deviation.

جدول ۳. مقادیر کمینه، بیشینه و متوسط عناصر اصلی (به روش EPMA) و کمیاب (به روش LA-ICP-MS) در انواع مختلف پیریت در

کانسار طلاق عربساه. عناصر اصلی اهن و تو درگ بر حسب درصه وردی و سایر عناصر کهیاب بر حسب ppin.													
س		Fe	S	As	Cu	Ag	Au	Pb	Sb	Cr	Со	Ni	Co/Ni
Py0	Min	45.4	52.6	3.9	89.2	bdl	bdl	32.0	bdl	22.0	0.5	53.6	0.01
(n=4)	Max	45.9	53.4	254	2365.0	0.3	1.0	52.1	23.3	41.2	36.3	536.2	0.07
	Avg.	45.6	53.0	129	1227.1	0.3	1.0	42.1	23.3	31.6	18.4	294.9	0.06
Py1 (n=6)	Min	44.7	53.4	245	41.3	bdl	bdl	5.2	bdl	63.3	22.0	25.3	0.8
	Max	45.0	54.2	4863	360.3	0.2	bdl	24.6	45.2	125.3	120.5	322.2	0.3
	Avg.	44.8	53.9	2554	200.8	0.2	bdl	14.9	45.2	94.3	71.3	162.3	0.4
D 0	Min	45.2	52.4	128	5.2	bdl	4.1	5.6	bdl	42.3	50.2	13.2	3.8
Py2	Mar	161	52.1	450	102.5	0.2	2.1	55 2	22.2	210.2	421.2	05 C	5.0

2.1

3.1

0.1

0.3

0.2

2.5

5.2

3.6

bdl

0.1

0.1

55.3

30.5

32.6

543.0

287.8

87.6

446.3

267.0

23.6

123.5

73.6

23.2

23.2

0.5

56.0

28.3

1.2

41.3

21.3

0.6

6.9

3.8

210.2

126.3

85.3

110.2

97.8

45.3

133.2

89.3

14.3

132.1

73.2

431.3

240.8

15.5

279.3

147.4

203.4

579.6

391.5

42.4

364.5

203.5

85.6

43.4

1.0

9.3

5.1

66.4

226.2

696.3

1.0

42.2

16.6

5.0

4.4

15.0

30.2

28.7

3.1

2.5

2.8

41.2

8.6

24.9

0.2

0.2

bdl

0.2

0.2

2.6

7.2

4.9

bdl

2.2

2.2

کانسار طلام عربشاه عناصر اصلی آهن و گوگرد بر حسب درصد وزنی و سایر عناصر کمیات nnm

405.5 bdl= below detection limit, n= point of analysis, Avg= average, SD= standard deviation.

123.5

64.4

156.2

743.2

449.7

20.3

89.3

54.8

65.3

745.6

46.1

45.7

45.3

45.5

45.4

46.8

47.1

47.0

46.2

46.8

46.5

Max

Avg.

Min

Max

Avg. Min

Max

Avg.

Min

Max

Avg.

(n=5)

Py3

(n=6)

Py4

(n=8)

Py5

(n=4)

53.1

52.8

53.1

53.4

53.2

53.2

53.3

53.3

52.1

53.2

52.7

452

290

233

739

486

3635

7821

5728

14.2

58.0

36.1



شکل ۶. تصویر میکروسکوپ الکترونی و نقشههای عنصری از برخی نسلهای پیریت در کانسار زرشوران. الف) تصویر SEMاز پیریتهای نسل اول و دوم، ب، پ و ت) نقشههای عنصری گوگرد، طلا و آرسنیک از همان پیریت. تمرکز آرسنیک بهویژه در حاشیه پیریتها به دلیل فرایند جانشینی-تهنشست مجدد شکل گرفته است. ث) وجود هسته غنی از نیکل در پیریتهای کلوفرم نسل چهارم.



شکل ۷. تصویر میکروسکوپ الکترونی و نقشههای عنصری از برخی نسلهای پیریت در کانسار آقدره. الف) تصویر SEM پیریت کلوفرم Py4 ب و پ) توزیع گوگرد و آرسنیک در مرکز و حاشیه پیریت Py4 ت) تصویر SEM از پیریت رگهای Py5 ث و ج) نقشه عنصری گوگرد و طلا در پیریت رگهای.



شکل ۸. تصویر میکروسکوپ الکترونی و نقشههای عنصری از برخی نسلهای پیریت در کانسار طلای عربشاه. الف) تصویر SEM از پیریت Py2، ب) نقشه عنصری گوگرد، پ) نقشه عنصری آهن، ت) نقشه عنصری طلا، ث) توزیع زمینشیمیایی گوگرد در Py**0 و Py1 ت) و ج) نقشه** عنصری آهن در پیریتهای کلوفورم Py4.



شکل ۹. توزیع زمینشیمیایی عناصر کمیاب در نسلهای مختلف پیریت. الف، ب و پ) نمودارهای دوتایی کبالت-نیکل، آرسنیک-طلا و نقره-طلا در کانسار زرشوران، ت، ث و ج) نمودارهای دوتایی کبالت-نیکل، آرسنیک-طلا و نقره-طلا در کانسار آقدره، چ، ح و خ) نمودارهای دوتایی کبالت-نیکل، آرسنیک-طلا و نقره-طلا در کانسار عربشاه.

بحث

توزيع طلا در ساختمان آرسنين پيريت

آرسنیک از مهمترین عناصر جایگزین در ترکیب پیریت است. همانطور که مشاهده میشود با توجه به نقشههای عنصری از پیریتهای مختلف مورد بررسی، حضور آرسنیک در حاشیه بلورهای پیریت همراه با افزایش مقادیر طلا همراه است (شکل ۲ج). آرسنین پیریت به پیریتهایی گفته میشود که در ترکیب خود بیش از ۵/۰ درصد وزنی آرسنیک داشته باشند [۱۹]. بر این اساس، تنها پیریت شناسایی فوع چهارم به دلیل مقادیر بالایی آرسنیک، به دسته آرسنین پیریت تعلق دارند (جداول ۱ تا ۳). تاکنون دو نوع آرسنین پیریت شناسایی شده است: ۱) ترکیب 2(Fe(S,AS) جا جانشینی ⁻¹AS در ساختمان سولفور [۳۲] و ۲) ترکیب 2(یب اول و رابطه منفی میان آهن و آرسنیک گویای حضور ترکیب دوم است [۲۴]. براساس تجزیههای نقطهای انجام شده بر روی آرسنین پیریتهای نوع چهارم در کانسارهای طلای افشان با میزان رسوبی ناحیه تکاب انگوران، یک رابطه شیمیایی منفی میان آرسنیک و گوگرد (=²R منفی میان آهن و آرسنیک گویای حضور ترکیب دوم است [۲۴]. براساس تجزیههای نقطهای انجام شده بر روی آرسنین پیریتهای نوع چهارم در کانسارهای طلای افشان با میزان رسوبی ناحیه تکاب انگوران، یک رابطه شیمیایی منفی میان آرسنیک و گوگرد (=² دوجود ترکیب آوران یک رابطه شده به در وی آرسنین پیریتهای نوع مهارم در کانسارهای طلای افشان با میزان رسوبی ناحیه تکاب انگوران، یک رابطه شیمیایی منفی میان آرسنیک و گوگرد (=² مین آرسنیک ⁺³ه می میان آرسنین پیریت ایم در ترکیب آرسنین پیریتهای منطقه با فرمول ₂(یه (As را در کالف). وجود نوع مهارم در کانسارهای طلای افشان با میزان رسوبی ناحیه تکاب انگوران، یک رابطه شیمیایی منفی میان آرسنیک و گوگرد (= می آرسنیک ⁴⁴ه همبستگی مثبت میان آرسنین و طلا در پیریتهای منطقه با فرمول ₂(یه مشاهده شد که اهمیت این عنصر در علی آرسنیک ⁴⁴ ملا است میدهد (شکل ۱۰).



کانسارهای طلای زرشوران، آقدره و عربشاه.

زمینشیمی پیریت و لیگاند انتقال دهنده طلا

بررسی توزیع زمینشیمیایی طلا و ارتباط زایشی آن با سایر عناصر فلزی همراه در ذخایر طلا با سنگ میزبان رسوبی، نخستین بار توسط هافسترا [۲۵]، انجام شد. 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 خصوصیات فیزیکوشیمیایی سیال در محیط است [۲۶ و ۲۷]. حضور عناصر مختلف در ترکیب شیمیایی پیریت میتواند بهصورت ۱) جانشینی کاتیونهای دوتایی نظیر ⁺²Co²، ⁺²N¹ و Mn²⁺ در جایگاه ⁺Fe² ۲) مشارکت کاتیونهای منفرد Au¹⁺ ، Cu¹⁺ ، Cu¹⁺ و Au¹⁺ و در مواردی ⁺³Sb در جایگاه عناصر چهارظرفیتی یا دو کاتیون Fe²⁺ و ۳) جانشینی آنیونهای ⁻²Se و As¹⁻ و Au¹⁺ در جایگاه سولفور، انجام گیرد [۲۷ و ۲۸].

طبق مطالعات برالیا و همکاران [۲۸]، نسبت Co/Ni در پیریت میتواند برای تعیین منشاء کانسار مفید باشند. بر این اساس، ۱) پیریتهای با منشاء رسوبی اغلب با نسبت پایین Co/Ni (متوسط ۰/۶۳)، ۲) پیریتهای با منشاء گرمابی دارای مقادیر متفاوتی از کبالت و نیکل و با مقادیر متوسط Co/Ni=1/۱۷ و ۳) پیریت با منشاء آتشفشانی- بروندمی در نهشتههای سولفید تودهای با نسبت بالای ۵۰-Co/Ni=۵ (متوسط ۸/۷) مشخص می شوند. طبق مطالعات کانهنگاری و الکترونی، شواهدی از وجود کانی مستقل کبالت در کانسارهای طلای مورد بررسی یافت نشد و دادههای تجزیه نقطهای بیانگر حضور کبالت صرفاً بهصورت جایگزین در ترکیب کانه پیریت است. براساس نتایج تجزیه LA-ICP-MS در ساختمان پیریتهای مورد مطالعه در کانسارهای طلای زرشوران محتوای کبالت بهطور متوسط بین کمینه ۱۳/۳ تا بیشنه ۸۴۲ گرم در تن، در کانسار آقدره بین کمینه ۸/۲ تا بیشنه ۷۰۲ گرم در تن و در کانسار عربشاه بین کمینه ۱۸/۵ تا بیشنه ۳۹۱ گرم در تن، به ترتیب در پیریتهای Py0 و Py4 آشکار شده است. براین اساس، نسبت Co/Ni در ترکیب پیریتهای فرامبوئیدال (Py0) و ریزدانه نسل اول (Py1) در این مجموعه کانسارها کمتر از یک بهدست آمده که از این نظر مشابه پیریتهایی با منشاء رسوبی است. همچنسین، مقادیر بیش از یک تا بیش از ۱۰۰ در نسبت Co/Ni پیریتهای نسل سوم تا پنجم حاکی از ماهیت گرمابی تا ولکانوژنیک این پیریتها در کانسارهای طلای مورد مطالعه است (شکل ۹الف، ت و چ). توزیع نانوذرات طلا در کانیهای سولفیدی طی دو مکانیسم مختلف یکی مرتبط با بافت کانی و دیگری حداکثر حلالیت طلا در سولفیدهای حاوی آرسنیک کنترل می شود [۲۶ و ۲۷]. بالاتر از حد حداکثر حلالیت، طلای اضافی به صورت نانوذرات طلا رسوب می کند (Au⁰)، در حالی که زیر حد، طلا یک محلول جامد در داخل شبکه بلوری (+Au) تشکیل میدهد. در آرسنین پیریت، حداکثر حلالیت طلا در محلول جامد با استفاده از معادله (⁵-10 × 4) + C_{Au} = 0.02C_{As} + (4 در حدود ۲ درصدوزنی تخمین زده شده که در آن C_{Au} = 0.02C_{As} + (4 در معنده غلظت طلا و آرسنیک هستند [۲۴]. طبق نمودار دوتایی طلا در مقابل آرسنیک که به دو بخش طلای قابل رویت (Au⁰) و نامرئی (+Au) تقسیم میشود، انواع مختلف پیریت تجزیه شده در کانسارهای طلای زرشوران، آقدره و عربشاه زیر خط اشباع طلا (Au saturation line) قرار گرفتند (شکل ۹ب، ث و ح). طبق تجزیههای شیمیایی انجام شده در انواع مختلف پیریت در کانسارهای طلای زرشوران، آقدره و عربشاه با بررسی نمودار طلا در مقابل نقره میتوان به این نکته دستیافت که پیریتهای Py2 و Py4 بهدلیل تشکیل در شرایط گرمابی از نسبت Au/Ag بیشتر از یک برخوردارند که این نسبت در سایر نسل های پیریت از نسبت کمتری برخوردار است (شکل ۹پ، ج و خ). در خصوص پیریتهای رسوبی Py0 و Py1 بهدلیل محیط کم دما و عدم حضور طلای کافی در سیال نسبت Au/Ag از سایر انواع پیریت کمتر است. همچنین، بهدلیل تهی،شدن سیال گرمایی در مراحل پایانی کانهزایی، پیریتهای رگهای نسل آخر (Py5) از محتوای طلای کمتری برخوردارند که این وضعیت در نمودار دوتایی Au-Ag قابل مشاهده است. در این میان، وضعیت شیمیایی پیریتهای Py3 بهدلیل ماهیت ولکانوژنیک (نسبت Co/Ni معادل ۱۰۳ در کانسار زرشوران، ۲۱/۸ در کانسار آق دره و ۲۸/۷ در کانسار عربشاه) تا

حدودی مشابه پیریتهای گرمابی Py2 و Py4 عمل کرده که در نمودار دوتایی Au-Ag بر روی نسبت Au/Ag معادل یک جای گرفته است (شکل ۹پ). در مجموع توزیع شیمیایی عناصر کمیاب در انواع مختلف پیریت مشاهده شده در کانسارهای طلای زرشوران، آق دره و عربشاه وضعیت نسبتاً مشابهی را طبق نمودار شکلهای ۹ و ۱۰ نمایش می دهد که گویای عملکرد سامانه واحد کانهزایی در این ناحیه متأثر از تحولات تکتونوماگمایی و جایگیری تودههای نفوذی میوسن تحت کنترل گسل راندگی قینرجه- چهارتاق، است. این موضوع اخیراً توسط مطالعات دلیران و همکاران [۹] نیز مورد تأیید قرار گرفته است.

ذخایر طلا با میزبان رسوبی بهصورت چینه کران تا قطع کننده لایهای بیش از ۹۰ درصد از کانههای سولفیدی پیریت، پیروتیت و آرسنوپیریت با بافت افشان تشکیل شدهاند که اغلب در توالی سنگهای رسوبی نظیر شیل سیاه، سیلتستون و کربناتهای آهندار تمرکز دارند [۱۹]. پیریت میتواند حاوی آرسنیک باشد و همبستگی مثبتی با تمرکز طلا داشته باشد. طلا میتواند بهصورت ذرات آزاد (Au⁰)، محلول جامد در شبکه کانی (+Au) یا نانو ذرات (¬Au و +4u)، در میزبان پیریت تشکیل شود [۶]. سنگ میزبان کربندار (منیک و ۲۰ برابر گوگرد نسبت به ترکیب متوسط پوسته در این کانسارها دارد؛ بهصورتی که قادر است بیش از ۳ برابر طلا، ۱۵ برابر آرسنیک و ۲۰ برابر گوگرد نسبت به ترکیب متوسط پوسته در ساختمان پیریت جای دهد [۲۹]. در این ذخایر، سیال گرمابی غنی از H2S همزمان با فرایند کربناتزدایی و آزاد شدن مقادیر بالای ²⁺⁴ در محیط، با سنگ میزبان رسوبی واکنش داده و پیریت طلادار با ترکیب آرکیب (FeS2Au2.S⁰ را تشکیل میدهد. همزمان با این پدیده، محتوای H2S در محیط کاهش یافته و از آنجایی که این ترکیب یکی از مهمترین لیگاندهای انتقالدهنده طلا در محیط محسوب میشود، ناپایداری طلا از کمپلکسهای بی مولفیدی بهصورت واکنش ۱ رخ میدهد [۳۰] و [۳۱].

Fe⁺² + H₂S + 2Au(Hs)₂⁻ → FeS₂Au₂.S⁰ + 2H⁺
Pe⁺² + H₂S + 2Au(Hs)₂⁻ → FeS₂Au₂.S⁰ + 2H⁺
It is a construct the second second

پیشنهاد مدل تکوینی ذخایر طلای افشان (نامرئی) با سنگ میزبان رسوبی

طبق شواهد، بهنظر می سد حرکت پهنههای گسلی راستالغز و ساختارهای کششی اولیه و فشارشی بعدی نقش مهمی در کنترل کانی سازی طلا در مجموعه کانسارهای طلای با میزبان رسوبی ناحیه تکاب انگوران داشته است. مهمترین ساختار گسلی در منطقه گسل شمال غربی- جنوب شرقی قینرجه- چهارتاق می باشد که بهنظر می سد حرکت راستالغز این گسل که از میوسن میانی آغاز شده است باعث شکل گیری ساختارهای تکتونیکی چین خورده نظیر تاقدیس ایمان خان در منطقه زرشوران شده باشد [۳۳]. ساختارهای گسلی راستالغز به صورت یک گسل منفرد نبوده و اغلب در نزدیک به سطح زمین شاخه هایی از آنها منشعب می شود که در بخش جنوب غربی گسل تکاب، یک شاخه گسلی در قاعده تاقدیس ایمان خان تشکیل شده و به سطح نرسیده است. طبق شواهد پتروگرافی و ترکیب شیمیایی نسل های مختلف پیریت در کانسارهای طلای افشان یا نامرئی با میزبان رسوبی در ناحیه تکاب انگوارن، به ترتیب می توان مراحل اصلی تکوین کانسنگ سولفیدی را به این شرح توصیف کرد: ۱) تشکیل پیریتهای فرامبوئیدال رسوبی (PyO) با نسبت ۲۰/۱۸ کمتر از ۱ و غنی شدگی نسبی از عناصر کالکوفیل (نظیر مس، سرب و آنتیموان) موجود در محیط رسوبی، ۲) شکل گیری پیریتهای ریزبلور Py1 با همان نسبت Co/Ni ناشی از تحولات سیال کانهساز بر روی پیریتهای Py0 ۳) افزایش محتوای سولفور و آهن محیط همزمان با شروع تکاپوی تکتونوماگمایی ناحیه و تشکیل پیریتهای گرمابی درشت بلور Py2 با نسبت Co/Ni بین ۱ تا ۴) شکل گیری پیرتهای اسفنجی ولکانوژنیک (Py3) با نسبت Co/Ni میش از ۱۰ (شکل ۹) ناشی از توسعه سیستم ماگمایی ناحیه و افزایش تبادلات سیال-سنگ، ۵) رخداد پیریتهای کلوفرم Py4 با ساختار لایهای، نسبت بالای Co/Ni (بین ۱۰ تا ۱۰) و محتوای بالای طلا (بین ۱۵/ تا ۲/۱۲ گرم در تن)، آرسنیک (۲/۰ تا ۳/۱ درصدوزنی) و آنتیموان (۵/۱ تا ۴۵/۳ گرم در تن)، ناشی از مهاجرت متناوب یا ضربانی سیال کانددار (Full pulsing) در نتیجه عملکرد مکانیسم سوپاپ گسلی یا Fault-valve mechanism [۱۷] و ۶) تشکیل پیریتهای رگه-رگچهای Py5 با نسبت Co/Ni بین ۱ تا ۱۰ و محتوای ناچیز عناصر کمیاب ناشی از تهی شدن محتوای

جایگیری تودههای آذرین عمیق در ناحیه و متعاقباً صعود و مهاجرت سیال گرمابی متناوب (وجود نسلهای مختلف پیریت) از طریق شاخههای فرعی گسل اصلی تکاب صورت گرفته است. این سیالات پس از ورود در واحدهای سنگچینهای پرکامبرین نظیر شیل و سیلتسنگهای واحد زرشوران تحت کنترل شکستگیهای مزدوج مرتبط با چینخوردگی تاقدیس ایمانخان، زمینه رخداد کانهزایی را فراهم کرده است. با توجه به کلیه شواهد اشاره شده میتوان گفت محتوای آهن سنگ میزبان کربناتی (آهک جانگوتاران)، نسبت سیال به سنگ و وسعت دگرسانی کربناتزدایی (وجود آهکهای پودری)، محتوای آرسنیک در پیریت (ارتباط زمینشیمیایی مستقیم آرسنیک و طلا در آرسنین پیریتهای طلادار نوع چهارم) و نقش کنترل کنندههای ساختاری (نظیر گسل راستالغز قینرجه- چهارتاق) نقش مهمی در تاریخچه تکوین این تیپ از ذخایر در منطقه داشته است.

نتيجهگيرى

در مجموع، براساس شواهد و نتایج اشاره شده، مهمترین یافتههای بهدست آمده در این پژوهش به شرح زیر است: ۱- ناحیه فلززایی تکاب- انگوران در شمالغرب ایران بهعنوان یکی از حوضههای مهم کانهزایی طلای افشان دور از منشاء با سنگ میزبان رسوبی محسوب می شود که کانهزایی طلا در مجموعه کانسارهای زرشوران، آق دره و عربشاه اغلب به شکل محلول جامد (+Au) یا نانو ذرات (¬Au و ⁺⁴Au)، در شبکه کانههای سولفیدی Fe-As-S نظیر پیریتهای آرسنیکدار رخ داده است. ۲- طبق شواهد پتروگرافی، تعداد شش سویه مختلف پیریت شامل پیریتهای فرامبوئیدال Py0. افشان دانهریز Py1 و در شتبلور به Py2. حفرهدار Py3. کلوفرمی Py4 و رگهای Py5 در این کانسارها شناسایی شده که پیریتهای کلوفرمی طلادار (Py4) ضمن منشاء گرفتن از تودههای نفوذی عمیق منطقه در اثر تبادلات سیال گرمابی غنی از H2 با سنگهای کربناته آهندار (²Fe) شکل گرفتهاند. ۳- پیریتهای Py4 با بافت و ساخت کلوفرم و محتوای بالای عناصر طلا، آرسنیک و آنتیموان، بهدلیل تناوب در مهاجرت سیال گرمابی (نسبت Niv) بین ۱ تا ۱۰) ناشی از سیستم گسلش مزدوج تاقدیس ایمانخان شکل گرفتهاند.

منابع

- Wedepohl, K.H. (1995) The composition of the continental crust. Geochimica et Cosmochimica Acta 59: 217–239.
- 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: 843–847.
- 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: 451–484.
- Hofstra, A.H. and Cline, J.S. (2000) Characteristics and models for Carlin-type gold deposits. Economic Geology 13: 163–220.
- Deditius, A.P., Utsunomiya 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: 2919–2933.
- Xing, Y., Brugger, J., Tomkins, A. and Shvarov, Y. (2019) Arsenic evolution as a tool for understanding formation of pyritic gold ores. Geology 47: 335–338.
- 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 f
 ür Mineralogie-Abhandlungen 5: 193–214.
- Kusebauch, C., Oelze, M. and Gleeson, S.A. (2019) Partitioning of arsenic between hydrothermal fluid and pyrite during experimental siderite replacement. Chemical Geology 500: 136–147.
- Daliran, F., Hofstra, A., Walther, J., Topa, D. (2018) Ore Genesis Constraints on the Agdarreh and Zarshuran Carlin-Style Gold Deposits in the Takab Region of Northwestern Iran. Reviews in Economic Geology 20: 299–333.

۱۰. شرکت معدن زمین (۱۳۹۸) گزارش به روز رسانی مدل بلوکی و تخمین ذخیره معدن زرشوران. ۳۵ صفحه. ۱۱. حیدری، م.، قادری، م.، کوهستانی، ح. (۱۳۹۶) کانهزایی طلای اپیترمال با میزبان رسوبی عربشاه، جنوبشرق تکاب، شمالغرب ایران. فصلنامه علوم زمین، شماره ۱۰۵، ص ۲۶۵ تا ۲۸۲.

 Alavi, M. (1994) Tectonic of the Zagros Orogenic Belt of Iran, New Data and Interpretations, Tectonophysics 229: 211-238.

- Stöcklin, J. (1968) Structural history and tectonics of Iran, A review. American Association of Petroleum Geologist Bulletin 52: 1229-1258.
- 14. Babakhani, A., Qalamqash, J. (1997) Takht-e Soleyman geological map, scale 100,000.
- Mohammadi Niaei, R., Daliran, F., Nezafati, N., Ghorbani, M., Sheikh Zakariaei, J., Kouhestani, H. (2015) The Ay Qalasi deposit: An epithermal Pb–Zn (Ag) mineralization in the Urumieh–Dokhtar Volcanic Belt of northwestern Iran. N. Jb. Miner. Abh. (J. Min. Geochem.) 192: 263–274.
- Ghorbani, M. (2000) Petrological study of Cenozoic-Quaternary magmatic rocks and metallogeny of Takab area, Ph.D. Thesis Shahid Beheshti University, Tehran, 430.
- 17. Mehrabi, B., Yardley, B.W.D., Cann, J.R. (1999) Sediment-hosted, disseminated gold mineralization at Zarshuran, NW Iran. Mineralium Deposita 34: 656-671.

۱۸. نجفزاده، م.، ابراهیمی، م.، مختاری، م.ع.ا.، کوهستانی، ح. (۱۳۹۵) رخداد معدنی عربشاه: کانهزایی اپیترمال طلا-آرسنیک-آنتیموان تیپ کارلین در پهنه فلززایی تکاب-انگوران تختسلیمان، آذربایجان غربی. مجله زمینشناسی کاربردی پیشرفته، شماره ۲۲، ص ۷۶-۶۱.

- Deditius, A.P., Reich, M., Kesler, S.E., Utsunomiya, S., Chryssoulis, S.L., Walshe, J., Ewing, R.C. (2014) The coupled geochemistry of Au and As in pyrite from hydrothermal ore deposits. Geochimica et Cosmochimica Acta 140: 644–670.
- 20. Zhang, J., Deng, J., Chen, H., Yang, L., Cooke, D., Danyushevsky, L., Gong, Q. (2013) LA-ICP-MS trace element analysis of pyrite from the Chang'an gold deposit, Sanjiang region, China: Implication for oreforming process. Gondwana Research 26: 557-575.
- Kouhestani, H., Ghaderi, M., Large, R.R., Zaw, K. (2017) Texture and chemistry of pyrite at Chah Zard epithermal gold–silver deposit, Iran. Ore Geology Reviews 84: 80–101.
- George, L.L., Biagioni, C., D'Orazio, M., 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 Tl-rich sulfosalt melt. Ore Geology Reviews 102: 59–105.
- 23. 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: 624–630.
- 24. Reich, M., Kesler, S.E., Utsunomiya, S., Palenik, C.S., Chryssoulis, S.L. and Ewing, R.C. (2005) Solubility of gold in arsenian pyrite. Geochimica and Cosmochimica Acta 69: 2781–2796.

- 25. Hofstra, A.H. (2002) Diverse origins of sedimentary rock-hosted disseminated gold deposits worldwide: overview. GSA Annual Meeting 2002, Abstr with Prog, Session, 63-1.
- 26. Wu, Y.F., Fougerouse, D., Evans, K., Reddy, S.M., Saxey, D.W., Guagliardo, P., Li, J.W. (2019) Gold, arsenic, and copper zoning in pyrite: A record of fluid chemistry and growth kinetics. Geology 47: 641–644.
- 27. Grant, H.L.J., Hannington, M.D., Petersen, S., Frische, M., 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: 45–71.
- 28. Bralia, A., Sabatoini, G., and Troja, F. (1979) A revaluation of the Co/Ni ratio in Pyrite as geochemical tool in ore genesis problems. Mineralium Deposita 14: 352-374.
- 29. Large, R.R., Bull, S.W., and Gilbert, S. (2010) Multiple syngenetic metalliferous horizons enriched in V, As, Mo, Ni, Ag, Zn, and Au in the northern Carlin Trend: Implications for genesis of world-class gold-arsenic deposits. Geological Society of Nevada, 2010 Symposium, Great Basin Evolution and Metallogeny, Reno, Nevada, 1-15.
- Muntean, J., Cline, J., Simon, A., Long, A. (2011) Magmatic-hydrothermal origin of Nevada's Carlintype gold deposits. Nature Geoscience 4: 122-127.
- 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 100th Anniversary Volume, 451-484.

۳۲. علیپور، ر.، طالع فاضل، ا.، فرهانی، م.، ۱۳۹۹. نقش پهنههای برشی راستالغز و شکستگیهای مرتبط با چینخوردگی در تکوین کانسار طلای زرشوران، همتافت تخت سلیمان، شمال تکاب. مجله زمینشناسی اقتصادی، جلد ۱۲، صفحات ۱۵۵–۱۳۱.

Major and trace elements geochemistry of pyrite: Implications for development of invisible gold deposits in the Takab-Angouran district, NW Iran

Ebrahim Tale Fazel*

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

Introduction

Sedimentary rock-hosted disseminated gold deposits with high gold grade (> 1000 g/t) are known in the pyrite composition, that gold can be present as participating in chemical bounded (Au⁺ and Au⁺³) or nanoparticle inclusions (Au⁰) (e.g., Deditius et al., 2014; Pokrovski et al., 2021). The Takab-Angouran District is located in the northwestern part of the Sanandaj–Sirjan Zone, a pluton-metamorphic belt within the Zagros orogen. In this study, the textural-geochemical characteristics of arsenian pyrite is specifically aimed at understanding how gold is distributed in the form of nanoparticles (Au⁰) or participation in the mineral crystal lattice (Au⁺) in three ore deposits: Zarshuran (average grade: 2.63 g/t), Agdarreh (average grade: 3.7 g/t), and Arabshah (average grade: 1.2 g/t), at Takab-Angouran metallogenic zone, have been studied. The study of the mineralogical-geochemical system of sulfide ores (especially pyrite) is very important in understanding how gold is distributed in the form of nanoparticles or participation in the mineral crystal lattice, which will play an important role in providing tracing patterns in the development of exploration planning.

Geology and mineralization

In Zarshuran deposit, mineralization with an approximate area of 5 km² in Precambrian sedimentary rocks, including black shale and siltstone of Zarshuran unit, upper part of Chaldagh limestone and jasperoids, with north-northeast trend in the southeast, Imankhan anticline is formed. Zarshuran black shale and Chaldagh limestone units are the main hosts of Zarshuran gold deposit. The Agdarreh deposit is formed in Miocene reef limestone host (150 m thick) with marl interlayers in a northwest-southeast synod. In this rock, karst cavities have been formed, on which white tuff rock units, tuff sandstones and upper red formation sandstones have been formed, respectively. Decarbonatization (powdered limestone) and siliceous (jasperoid) alterations are the most important deposit alterations. The Arabshah deposit has a lower Cambrian sedimentary-metamorphic host rock consisting of calc schist, siliceous dolomites and marl limestones containing black organic matter. These units were deposited by discontinuous Qom and Upper Red sedimentary formations and then all these units were cut by diorite and dacite domes in the NE-trend.

Material and methods

In order to identify and classification of different type pyrites, and the possibility of the presence of gold and trace minerals, eight representative thin-polished sections were prepared after preparation of carbon coating. Then, to achieve the chemical composition of different types of pyrite, 104 points were examined by EPMA (model JEOL JXA-8530F) in the Laboratory of German Earth Science Research Center (GFZ). Spot analysis was performed with a voltage of 20 kV, electron beam current of 10 nA, X-ray diameter of 2 μ and radiation time of 5 to 20 seconds. Trace elements in pyrite were analyzed at the LA-ICP-MS laboratory of the Division of Geochemistry and Laboratories, Czech Geological Survey (CGS), using an Agilent 7900 quadrupole ICP-MS (Agilent Technologies Inc., Santa Clara, USA) coupled with an Analyte Excite Excimer 193 nm LA system (Photon Machines, USA), equipped with a two-volume HelEx ablation cell. LA-ICP-MS was used to determine the concentrations of the following elements: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Zr, Mo, Ag, Sn, Sb, Te, Ba, La, W, Pt, Au, Tl, Pb, Bi, and U.

Results and discussion

Based on SEM and optical-microscopic studies, six types of pyrite have been identified in the sedimenthosted gold deposits: (1) framboidal pyrite (Py0) (avg. = $30 \mu m$ in diameter), (2) fine-grain disseminated pyrite (Py1) ($\leq 20 \text{ }\mu\text{m}$ in diameter), (3) coarse-grain euhedral pyrite (Py2) (avg. = 100 μm in diameter), (4) porous/sponge pyrite (Py3) (avg. = $300 \ \mu m$ in diameter), (5) colloform pyrite (Py4) (avg. = $550 \ \mu m$ in diameter), (6) vein pyrites (Py5) (avg. = 55 µm in thickness). Based on the results of LA-ICP-MS analysis in the structure of pyrite in Zarshuran gold deposits, the average cobalt content is between 13.3 to 842 ppm, in Agdarreh between 8.2 to 702 ppm and in Arabshah between 18.5 to 391 ppm are detected in Py0 and Py4 pyrite, respectively. Accordingly, the Co/Ni ratio in the combination of framboidal pyrites (Py0) and fine-grained first generation (Py1) in this set of deposits is <1, which is similar to pyrites of sedimentary origin. Also, values of >1 to >100 in the Co/Ni ratio of third to fifth generation pyrites indicate the hydrothermal to volcanogenic nature of these pyrites in the studied gold deposits. The distribution of gold nanoparticles in sulfide minerals is controlled by two different mechanisms, one related to mineral tissue and the other maximum solubility of gold in arsenic-containing sulfides (Grant et al., 2018; Wu et al., 2019). Above the maximum solubility limit, the excess gold precipitates as gold nanoparticles (Au^0), while below the limit, the gold forms a solid solution inside the crystal lattice (Au⁺). In arsenian pyrite, the maximum solubility of gold in solid solution using the equation $C_{Au} = 0.02C_{As} + (4 \times 10^{-5})$ is estimated at about 2% by weight, where CAu and CAs represent the concentrations of gold and arsenic, respectively (Reich et al., 2005). According to the binary diagram of gold versus arsenic, which is divided into visible gold (Au⁰) and invisible gold (Au⁺), different types of pyrite decompose in the gold deposits of Zarshuran, Agdarreh and Arabshah below the gold saturation line (Au saturation line).

Conclusion

 Takab-Angouran District, NW Iran is considered as one of the most important sediment-hosted gold endowments (e.g., Zarshuran, Agdarreh, and Arabshah). Gold mineralization occurs in the form of solid solution (Au⁺) or nanoparticles (Au⁻ and Au³⁺) in a network of Fe–As–S sulfide ores such as As-pyrite.
 Based on petrographic evidence, six different types of pyrite: framboidal pyrite (Py0), fine-grain disseminated pyrite (Py1), coarse-grain euhedral pyrite (Py2), porous/sponge pyrite (Py3), colloform pyrite (Py4), vein pyrites (Py5).

3. Reduction of H_2S content of mineralizing fluid due to fluid-rock exchanges with ferrous carbonate unit (Jangutaran limestone), decarbonatization alteration (powdered limestone) and performance of structural controls (e.g., NNW-striking Geynardjeh Thrust Fault) has played an important role in the formation of distal gold deposits far from the origin in the Takab-Angouran metallurgical region.

References

- Deditius, A.P., Rich, M., Kesler, S.E., Utsunomiya, S., Chryssoulis, S. L., Walshe, J., and Ewing, R.C (2014) The coupled geochemistry of Au and As in pyrite from hydrothermal ore deposits. Geochimica et Cosmochimica Acta, 140(3): 644-670.
- Pokrovski, G.S., Escoda, C., Blanchard, M., Testemale, D., Hazemann, J.-L., et al., 2021. An arsenicdriven pump for invisible gold in hydrothermal systems. Geochemical Perspectives Letters 17(2): 39–44.
- Wu, Y.F., Fougerouse, D., Evans, K., Reddy, S.M., Saxey, D.W., Guagliardo, P., Li, J.W. (2019) Gold, arsenic, and copper zoning in pyrite: A record of fluid chemistry and growth kinetics. Geology 47: 641– 644.
- Grant, H.L.J., Hannington, M.D., Petersen, S., Frische, M., 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: 45–71.
- Reich, M., Kesler, S.E., Utsunomiya, S., Palenik, C.S., Chryssoulis, S.L. and Ewing, R.C. (2005) Solubility of gold in arsenian pyrite. Geochimica and Cosmochimica Acta 69: 2781–2796.

Keywords: Auriferous arsenian pyrite; Fe-rich carbonate; decarbonation alteration; Takab-Angouran district

*Corresponding Author: tale.fazel@gmail.com