

## بررسی زمین‌شیمی عناصر اصلی و کمیاب در ترکیب پیریت: رهیافتی برای تکوین ذخایر طلائی نامرئی در ناحیه تکاب- انگوران (شمال غرب ایران)

ابراهیم طالع فاضل\*

دانشگاه بوعلی سینا، دانشکده علوم، گروه زمین‌شناسی

دریافت ۱۴۰۰/۱۰/۲۶

پذیرش ۱۴۰۱/۱۱/۳۰

### چکیده

سولفیدهای آهن و آرسنیک مهم‌ترین کانی‌های میزبان طلا در کنسارها هستند که در این میان، ذخایر طلائی 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 ( $Au^0$ ) یا مشارکت در شبکه بلوری کانی ( $Au^+$ ) در سه کنسار زرشوران (عیار متوسط ۲/۶۳ گرم در تن)، آق‌دره (عیار متوسط ۳/۷ گرم در تن) و عربشاه (عیار متوسط ۱/۲ گرم در تن)، در ناحیه فلززایی تکاب- انگوران، مورد بررسی قرار گرفته است. طبق نتایج، یک رابطه شیمیایی منفی میان آرسنیک و گوگرد ( $R^2 = -0.61$ ) در ترکیب آرسنین پیریت‌ها با فرمول تجربی  $Fe(As_xSi_{1-x})_2$  به دست آمد که گویای حضور سویه  $As^{3+}$  در این ترکیب است. با توجه به وجود شواهدی نظیر همراهی پارازنتیکی طلا با کانه‌های سولفیدی پیریت و اسفالریت، عدم رخداد کانی‌های اکسیدی نظیر هماتیت و مگنتیت، وجود مجموعه دگرسانی آرژلیکی  $\pm$  سربستی، pH نزدیک به خنثی تا اسیدی و فعالیت بالای سولفور ( $\log a_{S_2}$ ) در هنگام رخداد طلا، نقش کمپلکس‌های بی‌سولفیدی  $Au(HS)_2^-$  در مهاجرت طلا را در کنسارهای طلائی ناحیه فلززایی تکاب- انگوران قوی‌تر می‌نماید. پس از آن، واکنش‌های وسیع سیال- سنگ و مصرف  $H_2S$  موجب کاهش فعالیت  $S^{2-}$ ، ناپایداری کمپلکس‌های بی‌سولفیدی و در نهایت ته‌نشست طلا شده است.

واژه‌های کلیدی: آرسنین پیریت طلادار، کربنات‌های آهن‌دار، دگرسانی کربنات‌زدایی، ناحیه 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 characteristics of arsenian pyrite is specifically aimed at understanding how gold is distributed in the form of nanoparticles ( $Au^0$ ) 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 ( $R^2 = -0.61$ ) is observed in the arsenian pyrite composition, which indicates the presence of  $As^{3+}$  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 argillic±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  $S_2^-$  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 میلی‌گرم 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 اپی‌زونا (کم‌عمق)، ذخایر طلای افشان دور از منشأ، 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  $\pm$  آرسنیک نظیر آرسنیک-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 ( $Au^0$ )، محلول جامد در شبکه کانی ( $Au^+$ ) یا نانوذرات سولفیدی ( $Au^+$  و  $Au^{3+}$ )، وجود دارد [۶ و ۷]. همچنین، آرسنیک

به‌عنوان عنصر اصلی همراه طلا به‌صورت  $As^{-1}$  (جانشین گوگرد در شرایط احیاء) و  $As^{2+}$ ،  $As^{3+}$  و  $As^{5+}$  (جانشین آهن در شرایط اکسیدان)، وجود دارد [۸].

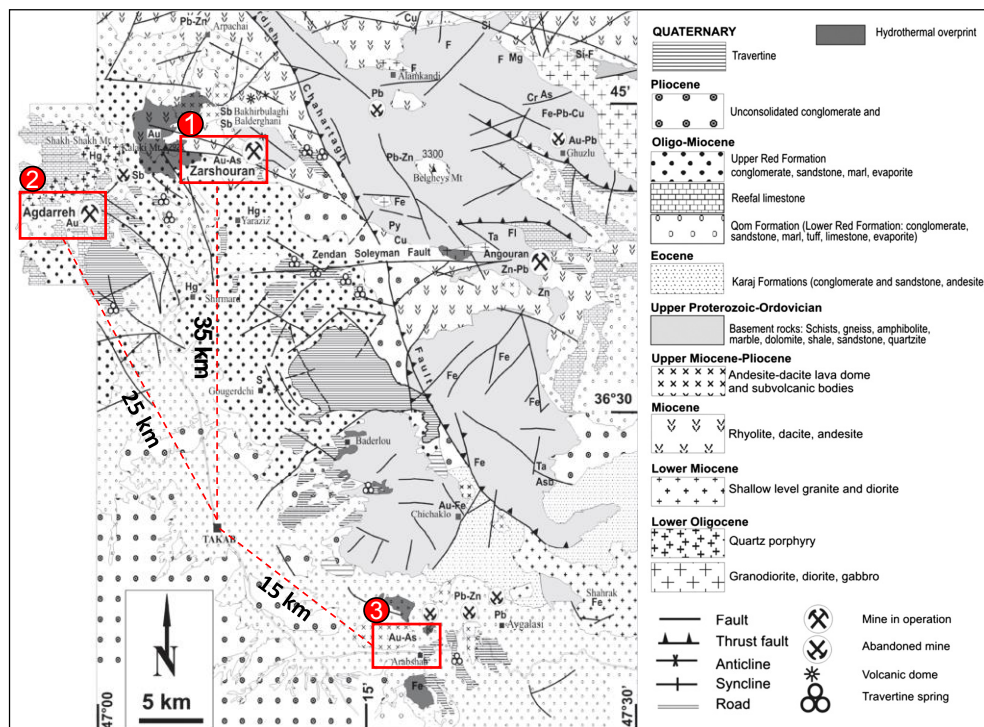
ناحیه تکاب-انگوران در شمال‌غرب ایران، به‌عنوان مهمترین ناحیه تمرکز ذخایر طلای افشان غیرقابل رؤیت با سنگ میزبان رسوبی در ایران شناخته می‌شود [۹]. در این ناحیه به‌طور مشخص سه کانسار طلای آق دره (۲۴/۵ تن طلا و عیار متوسط ۳/۷ گرم در تن) [۹]، زرشوران (۱۵۵ تن طلا با عیار متوسط ۲/۶۳ گرم در تن) [۱۰] و عربشاه (تناژ کانسنگ ۱/۵ میلیون تن با عیار متوسط ۱/۲ 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-جنوب شرقی ایمان‌خان جای دارد. براساس اکتشافات تفصیلی و حفاری‌های اخیر توسط شرکت مهندسی مشاور معدن زمین [۱۰]، تعداد ۶ اندیس طلا در این منطقه شناسایی و تعیین محدوده شده که ادامه عملیات پی‌جویی به‌ویژه در یال شرقی تاق‌دیس ایمان‌خان در دست انجام است. در این پژوهش نحوه رخداد سیستم‌های کانه‌زایی طلای افشان دور از منشأ (distal disseminated gold systems) با سنگ میزبان رسوبی به‌طور مشخص بر روی سه محدوده معدنی زرشوران، آق‌دره و عربشاه در ناحیه فلززایی تکاب-انگوران (شمال‌غرب ایران)، بررسی شده است. بررسی سیستم کانی‌شناسی-زمین‌شیمیایی کانه‌های سولفیدی (به ویژه پیریت) اهمیت زیادی در درک چگونگی توزیع طلا در قالب نانوذرات یا مشارکت در شبکه بلوری کانی دارد که نقش مهمی در ارایه الگوهای پی‌جویی در تدوین برنامه‌ریزی‌های 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 سنج-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 بالآمده انگوران) و غربی (حوضه فروافتاده تکاب یا شیرمرد) تفکیک می‌شود [۱۴]. این پدیده تکتونیکی مهم که هم راستا با روند NW-SE 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 [۹]. قدیمی‌ترین سنگ‌های منطقه با سن نئوپروتروزوئیک-کامبرین شامل بازالت‌های بالشی دگرگون‌شده، سرپانتین شیست، گنیس و سریسیت-کلریت-اپیدوت شیست با میان لایه‌های کوارتزیت (در فوقانی‌ترین بخش توالی) می‌باشند. این مجموعه سنگ بستر منطقه را تشکیل 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 زمین‌شناسی از پالئوزوئیک بالایی تا پالئوژن در ناحیه تکاب مشاهده می‌شود. بر روی سنگ بستر دگرگونی، یک واحد ستر مرمر 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 [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) درآمد است. در نتیجه این پدیده، نهشته‌های ضخیم لایه‌های رسوبی - آتشفشانی به ترتیب 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 بالا آمدگی، رسوبات سخت‌نشده گراول و کنگلومرا به ویژه در مرز حوضه تکاب با گسل قینرجه - چهار تاق نهشته شده است (شکل ۱). در نهایت، فعالیت چشمه‌های آهک‌ساز با آب‌های سرد و گرم در زمان کواترنری موجب تشکیل تراورتن‌های عهد حاضر شده که از آن جمله می‌توان به نهشته‌های تراورتنی تخت‌سلیمان اشاره کرد (شکل ۱). پس از رسوب‌گذاری واحدهای سنگی، فعالیت‌های آتشفشانی و گرمایی وسیعی در این ناحیه شکل گرفته که پژوهشگران تشکیل کانسارهای طلا و چندفلزی مهم ناحیه فلززایی تکاب را ناشی از این فعالیت‌ها می‌دانند [۹]، [۱۴]، [۱۵]، [۱۶]. لازم به ذکر است که سنگ‌های آذرین منطقه زرشوران با ترکیب آندزیت، آندزیت توف و ریولیت، پس از سنگ‌های رسوبی الیگومیوسن تشکیل شده و سن آنها توسط مهرابی و همکاران [۱۷]، میوسن میانی (۱۳/۷ ± ۲/۹ میلیون سال با روش  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ) به دست آمده است.



شکل ۱. نقشه زمین‌شناسی ناحیه فلززایی تکاب - انگوران در شمال غرب ایران (با تغییرات از دلیران و همکاران [۹]) و موقعیت کانسارهای طلای افشان با سنگ میزبان رسوبی شامل زرشوران (شماره ۱)، آق دره (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 - چهار تاق و حوضه فروافتاده شیرمرد قرار دارند.

## زمین‌شناسی کانسارها

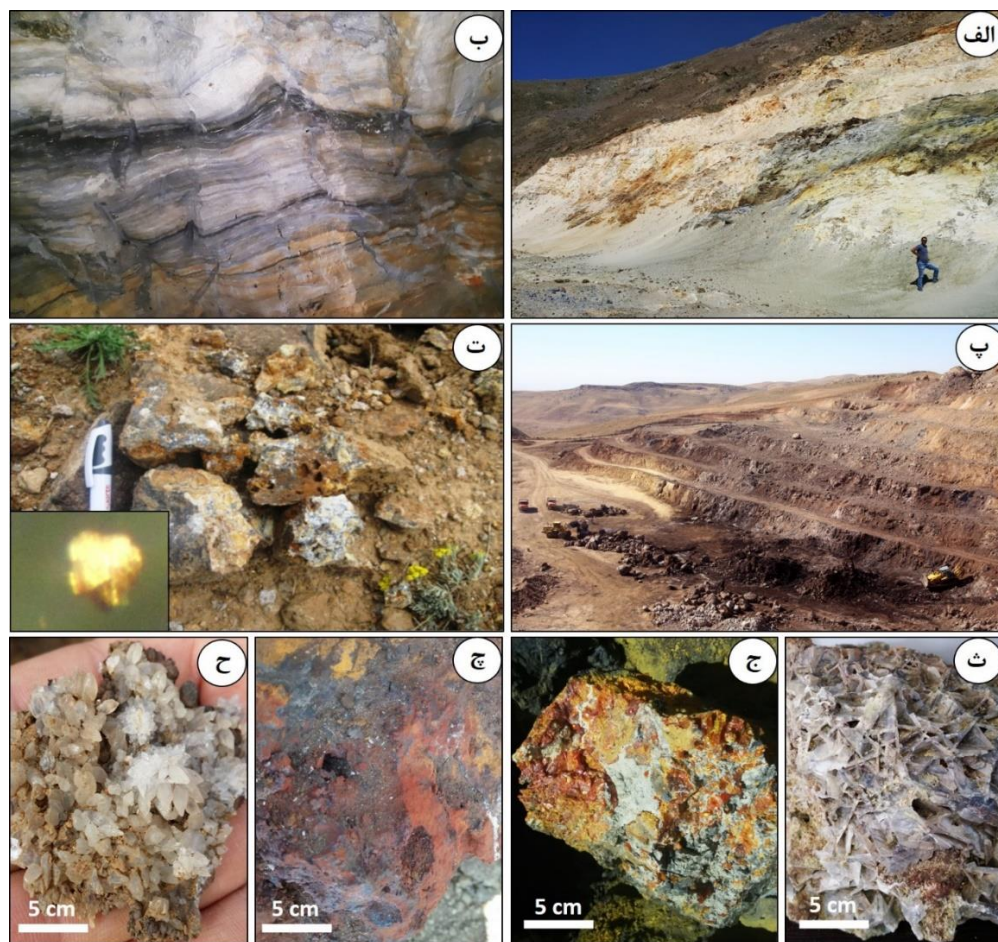
کانه‌زایی در ذخایر طلای ناحیه تکاب- انگوران از جنبه‌های مختلفی مشابه ذخایر طلای افشان دور از منشاء با سنگ میزبان رسوبی است (معرفی شده توسط هافسترا و کلاین [۴]). در این تیپ ذخایر، ذرات طلا به صورت ذرات نانو/میکرونی یا جانشین شده در شبکه کان‌های سولفیدی (آرسنیک‌دار) نظیر آرسنین‌پیریت و آرسنوپیریت با سیمای افشان در سنگ میزبان واکنش‌پذیر کربناته آهن‌دار، رخ می‌دهد. در ادامه خصوصیات زمین‌شناسی هر یک از کانسارهای زرشوران، آق‌دره و عربشاه به اختصار شرح داده شده است:

**کانسار طلای زرشوران:** در کانسار زرشوران کان‌زایی با وسعت تقریبی ۵ کیلومتر مربع در سنگ‌های رسوبی پرکامبرین شامل، شیل سیاه و سیلتستون واحد زرشوران، بخش بالایی سنگ‌آهک چالداغ و ژاسپروئیدها، با روند شمال-شمال شرق در جنوب شرق تاقدیس ایمان‌خان 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 ( $H_2CO_3$ ) به یک سنگ‌آهک پودری بسیار متخلخل تبدیل شده (واحد sanded) که در واقع یک آهک دولومیتی آهن‌دار محسوب می‌شود (شکل ۲). کان‌زایی با ژئومتری افشان، رگه-رگچه‌ای، پرکننده فضای خالی و برشی با کان‌های 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، موسکویت/ایلپیت و آلونیت هستند. کان‌زایی رگه-رگچه‌ای که رخداد طلا را به صورت ذرات آزاد (ابعاد ۵ تا ۳۰ میکرون) دارد، به‌ویژه همراه سولفیدهای آرسنیک (نظیر اورپیمنت و رآلگار)، سینابر و اسفالریت کلوفر، شکل گرفته است (شکل ۲). علاوه بر این، بخشی از کان‌زایی پیریت و آرسنین‌پیریت نیز در سنگ میزبان کربناته واحد چالداغ تشکیل شده که اغلب با حضور طلا در ترکیب شیمیایی شناخته می‌شود (شکل ۲). انواع مختلفی از دگرسانی‌های گرمابی شامل، دگرسانی‌های سیلیسی، آرژیلیک، سربستی و کربنات‌زدایی در کانسار زرشوران مشاهده شده است.

**کانسار طلای آق‌دره:** کانسار آق‌دره با سنگ میزبان آهک ریفی میوسن (ضخامت ۱۵۰ متر) با میان‌لایه‌های مارن در یک ناودیس شمال‌غربی- جنوب‌شرقی، شکل گرفته است. در این سنگ میزبان حفرات کارستی شکل گرفته که بر روی آن به ترتیب واحدهای سنگی توف سفید، ماسه‌سنگ توفی و ماسه‌سنگ‌های سازند قرمز بالایی شکل گرفته است. در این واحدها کان‌زایی وجود ندارد. دگرسانی‌های کربنات‌زدایی (آهک پودری) و سیلیسی (ژاسپروئیدی) مهم‌ترین دگرسانی‌های کانسار هستند. دگرسانی سیلیسی به‌ویژه در پهنه‌های گسلی و خردشده رخ داده است. پیریت، باریت، روتیل، بیسموت آزاد، سینابر، گالن، اسفالریت، سولفوسالت و طلای آزاد مهم‌ترین کانی‌های بخش کان‌ساز در این کانسار هستند. طلا به دو صورت محلول جامد در ترکیب شیمیایی پیریت و ذرات آزاد در میزبان سینابر و اکسیدهای آهن- منگنز وجود دارد. بیشترین محتوای طلا (۴۵ گرم در تن) در میزبان سیلیس‌های کلونیدی 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 شیسیت، دولومیت‌های سیلیسی و آهک‌های مارنی حاوی ماده آلی سیاه‌رنگ 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-

جنوب‌غرب قطع شده‌اند. طبق شواهد زمین‌شناسی ساختاری و تنوع گسل‌ها در منطقه به‌نظر می‌رسد شکل‌گیری کانسار عربشاه تحت تاثیر سیستم کششی و در یک حوضه کم‌عمق قاره‌ای انجام شده است. سن واحدهای نیمه‌نفوذی منطقه با ترکیب کالک‌آلکالن تا آلکالن، به روش U-Pb زیرکن با استفاده از دستگاه LA-ICP-MS حدود ۱۱ میلیون سال (میوسن بالایی) به‌دست آمده است [۱۱]. کانه‌زایی در سنگ‌های رسوبی پالئوزوئیک در تماس با گنبد‌های داسیتی گسترش بیشتری دارد و شامل پیریت، رالگار، اریپمنت، استیبینیت و کانه‌های کمیاب طلای آزاد، گالن، اسفالریت، کالکوپیریت و اکسیدهای آهن است. بافت‌های رگه-رگچه‌ای، برشی، توده‌ای و افشان مهم‌ترین بافت‌های کانسنگ هستند که بخش‌های پرعیار کانسار اغلب در بخش‌های سیلیسی 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 ( $Au^0$ ) گزارش شده است [۱۱] و [۱۸].



شکل ۲. تصاویر صحرایی از ذخایر طلای افشان با سنگ میزبان کربناتی ناحیه تکاب-انگوران. الف) دگرسانی کربنات‌زدایی و آرژلیک 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 به منظور 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 دستیابی به ترکیب شیمیایی انواع مختلف پیریت، تعداد ۱۰۴ نقطه توسط دستگاه تجزیه ریزکالوکترونی (EPMA) مدل JEOL 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:  $FeS_2$  (برای عناصر Fe و S)، CoAsS (برای عناصر Co و As) و طلای آزاد (برای عنصر Au). حد تشخیص عناصر اصلی آهن و گوگرد در روش EPMA حدود ۳۰۰ ppm است. به منظور شناسایی عناصر کمیاب پیریت، تعداد ۱۲۰ نقطه در پنج مقطع صیقلی (قطر ۲۵ میکرون) با روش فرسب لیزری طیف‌سنج جرمی پلاسمای جفت‌شده القایی (LA-ICP-MS) مدل Agilent 7900 تجهیز شده بر روی سیستم Analyte Excite Excimer 193 nm LA در آزمایشگاه زمین‌شیمی سازمان زمین‌شناسی جمهوری چک (CGS)، انجام شده است. قطر لیزر نیتروژن مورد استفاده متناسب با ابعاد ذرات پیریت، بین ۴۰-۲۵ میکرون، نرخ گاز لیزر  $2/14-2/35 J/cm^2$ ، جریان ۱۰ هرتز و مدت زمان تابش ۲۰ ثانیه بر روی زمینه تا ۶۰ ثانیه بر روی نمونه، تنظیم شده است. حد تشخیص عناصر کمیاب در روش LA-ICP-MS عبارت است از: As (۲ ppm)، Cu (۲ ppm)، Ag (۰/۱ ppm)، Au (۰/۱ ppm)، Pb (۱ ppm)، Sb (۰/۱ ppm)، Cr (۰/۱ ppm)، Co (۰/۱ ppm). همچنین، بررسی نحوه تمرکز عناصر از قبیل مشارکت در ترکیب شیمیایی یا وجود نانوذرات به‌صورت پروفیل‌های time-resolved توسط دستگاه LA-ICP-MS ارزیابی شده است.

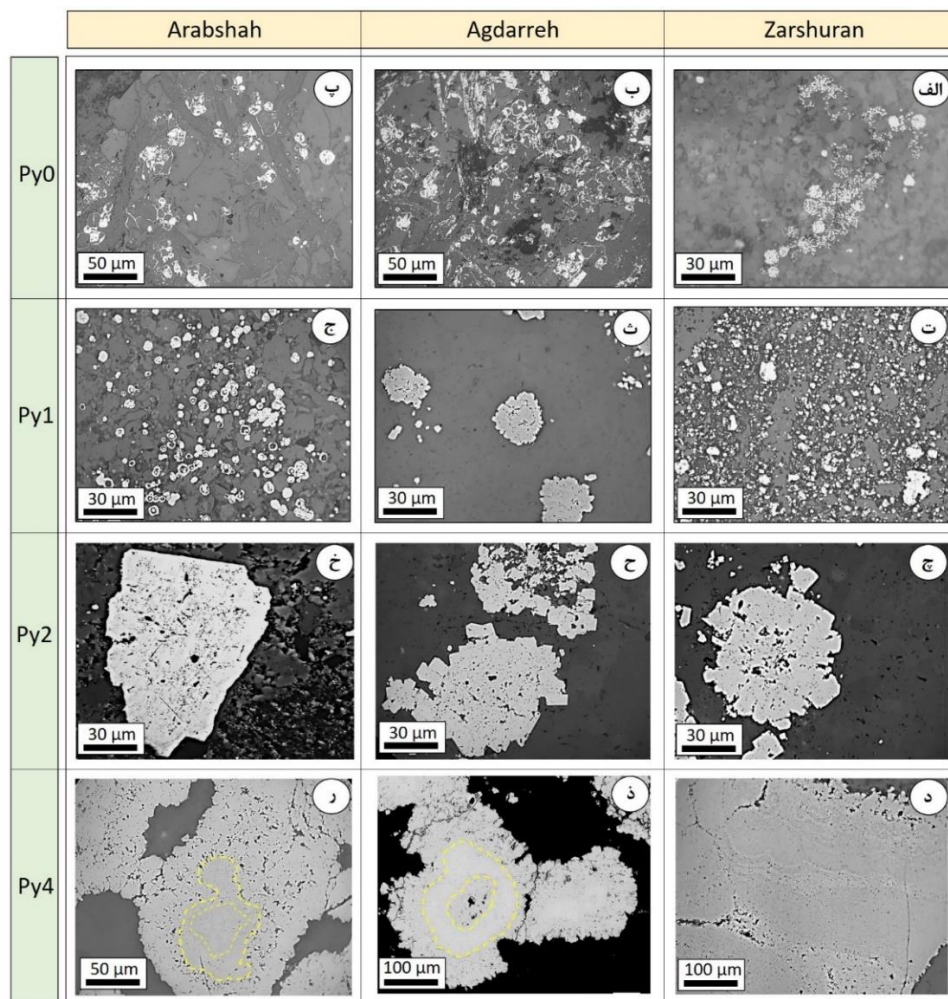
## خصوصیات پتروگرافی و زمین‌شیمیایی پیریت‌ها

### خصوصیات پتروگرافی

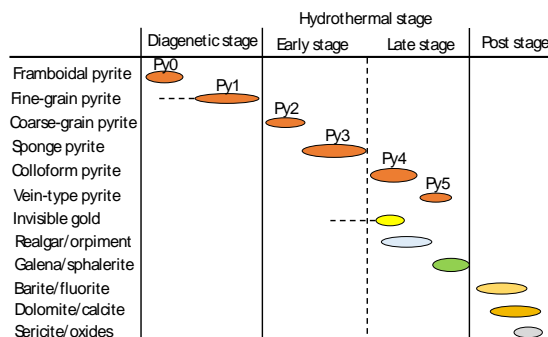
انواع مختلفی از پیریت در مجموعه کانسارهای زرشوران، آق‌دره و عربشاه شناسایی شده که حضور این پیریت‌ها در منطقه به نوعی یکی از مهمترین کنترل‌کننده‌های توزیع طلا در این کانسارها محسوب می‌شود. لذا بررسی پتروگرافی و زمین‌شیمی عناصر اصلی و کمیاب این پیریت‌ها نقش مهمی در درک فرایندهای کنترل‌کننده و تمرکز دهنده 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 ۳-الف-پ)، (۲) پیریت‌های افشان: دومین نوع از پیریت‌ها به‌صورت افشان مرتبط با مرحله گرمایی 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 ۳-ج) و ب) دانه‌درشت خودشکل تا نیمه‌شکل‌دار Py2 (ابعاد ۵۰ تا ۱۵۰ میکرون) وجود دارد (شکل ۳-خ)، (۳) پیریت‌های حفره‌دار Py3: نوع دیگری از پیریت‌ها به‌صورت بی‌شکل و سطح پر حفره و ابعاد ۲۰۰ تا ۵۰۰ میکرون (متوسط ۳۰۰ میکرون)، (۴) پیریت کلوفرمی Py4 که احتمالاً در اثر نفوذ سیالات

گرمایی مرتبط با مرحله گرمایی اصلی و تأخیری در فضای خالی و شکستگی‌ها تشکیل شده که در میان نواربندی آنها آرسنوپیریت می‌تواند حضور داشته باشد (شکل ۳-د). بافت‌های کلوفرم اشکال پیچیده‌ای دارند و به‌صورت غیریکنواخت در نمونه‌ها توزیع شده‌اند. این نسل از پیریت در میزان 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) 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 بررسی‌های زمین‌شیمیایی حضور طلا در ترکیب کلیه نسل‌های پیریت به‌صورت محلول جامد یا مشارکت در ترکیب شیمیایی  $(Au^+)$  رخ داده است. توالی پارازنتیک مجموعه کانی‌ها و به‌خصوص وضعیت انواع مختلف پیریت در سه کانسار مورد بررسی، به‌طور شماتیک در شکل ۴ نشان داده شده است.



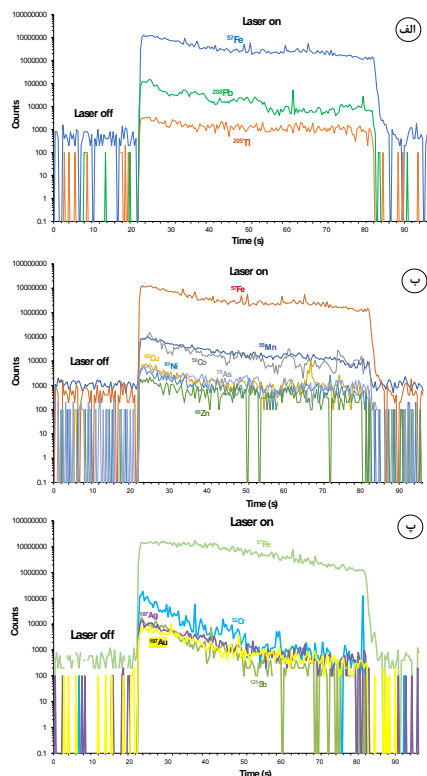
شکل ۳. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از تعدادی از انواع مختلف پیریت در کانسارهای طلای زرشوران، آق‌دره و عرب‌شاه. شامل، الف-ب-پ) پیریت‌های تمشکی شکل یا فرامبوئیدال (Py0) در میزان آهک‌های آهن‌دار، ت-ث-ج) پیریت‌های ریزبلور نسل اول (Py1)، چ-ح-خ) پیریت‌های درشت بلور نسل دوم (Py2)، د-ذ-ر) پیریت‌های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



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

### خصوصیات زمین‌شیمیایی

جای‌گیری عناصر در ساختمان پیریت به سه حالت رخ می‌دهد: (۱) عناصر نامرئی در ترکیب شیمیایی [۱۹]، (۲) در غالب نانوذرات سولفیدی نامرئی [۲۰] و (۳) ادخال‌های میکرونی تا نانوذرات [۲۱ و ۲۲]. پروفیل‌های زمان سپری‌شده یا time-resolved توسط دستگاه LA-ICP-MS به‌طور نماینده از پیریت‌های درشت بلور Py2 برای عناصر کمیاب  $^{59}\text{Co}$ ،  $^{61}\text{Ni}$ ،  $^{75}\text{As}$ ،  $^{208}\text{Pb}$ ،  $^{205}\text{Tl}$ ،  $^{55}\text{Mn}$ ،  $^{65}\text{Cu}$ ،  $^{66}\text{Zn}$ ،  $^{107}\text{Ag}$ ،  $^{52}\text{Cr}$ ،  $^{197}\text{Au}$  و  $^{121}\text{Sb}$  به‌صورت مسطح بوده و با عنصر اصلی  $^{57}\text{Fe}$  در ترکیب پیریت‌ها انطباق دارد (شکل ۵). این شرایط حاکی از وجود غرابت ترکیب شیمیایی پیریت‌ها با تحول سیال گرمایی است.



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  $^{57}\text{Fe}$  در ترکیب پیریت پیروی می‌کند.

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 wt% ۴۵/۰۱-۴۵/۲۰ (متوسط wt% ۴۵/۱)، گوگرد به میزان wt% ۵۲/۳۹-۵۳/۰۹ (متوسط wt% ۵۲/۷۴) و آرسنیک (بین ppm ۳۳۲/۱-۲۲۳/۹؛ متوسط ppm ۲۷۸) است. پیریت افشان دانه‌ریز (Py1)، در تعداد ۷ نقطه دارای آهن به میزان wt% ۴۴/۷۵-۴۵/۰۷ (متوسط wt% ۴۴/۹۱)، گوگرد به میزان wt% ۵۳/۳۲-۵۳/۴۱ (متوسط wt% ۵۳/۳۶) و آرسنیک (بین ppm ۳۶۵۰-۲۴۵؛ متوسط ppm ۱۹۴۷) است. پیریت افشان دانه‌درشت (Py2)، در تعداد ۶ نقطه دارای آهن به میزان wt% ۴۵/۳۲-۴۵/۸۹ (متوسط wt% ۴۵/۶۰)، گوگرد به میزان wt% ۵۳/۰۹-۵۳/۲۱ (متوسط wt% ۵۳/۱۵) و آرسنیک (بین ppm ۶۹۷-۴۴۳؛ متوسط ppm ۵۷۰) است. پیریت‌های اسفنجی (Py3)، در تعداد ۶ نقطه دارای آهن به میزان wt% ۴۵/۳۲-۴۵/۴۵ (متوسط wt% ۴۵/۳۸)، گوگرد به میزان wt% ۵۳/۱۵-۵۳/۳۷ (متوسط wt% ۵۳/۲۶) و آرسنیک (بین ppm ۱۱۳۹-۵۷۵؛ متوسط ppm ۸۵۷) است. پیریت‌های کلوفرمی (Py4)، در تعداد ۹ نقطه دارای آهن به میزان wt% ۴۶/۹۶-۴۷/۰۲ (متوسط wt% ۴۶/۹۶) و آرسنیک (بین ppm ۲۴۴۴۲-۴۶/۹۹)، گوگرد به میزان wt% ۵۱/۲۰-۵۲/۴۹ (متوسط wt% ۵۱/۸۵) و آرسنیک (بین ppm ۳۱۶۷۸-۱۷۲۰۶؛ متوسط ppm ۲۴۴۴۲) است. پیریت رگه‌ای (Py5)، در تعداد ۶ نقطه دارای آهن به میزان wt% ۴۶/۱۲-۴۶/۴۲ (متوسط wt% ۴۶/۲۷)، گوگرد به میزان wt% ۵۲/۳۵-۵۳/۰۲ (متوسط wt% ۵۲/۶۸) و آرسنیک (بین ppm ۵۲-۴۵؛ متوسط ppm ۴۸/۵) 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 به ترتیب 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)، به دست آمد (جدول ۱ و شکل ۹الف). همچنین در ترکیب این پیریت‌ها مقادیر جزئی (اغلب کمتر از ۰/۵ 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 wt% ۴۵/۰۰-۴۵/۵۲ (متوسط wt% ۴۵/۲۶)، گوگرد به میزان wt% ۵۲/۸۷-۵۳/۰۲ (متوسط wt% ۵۲/۹۵) و آرسنیک (بین ppm ۳۳۳-۱۲۵؛ متوسط ppm ۲۲۹) است. پیریت افشان دانه‌ریز (Py1)، در تعداد ۷ نقطه دارای آهن به میزان wt% ۴۴/۸۹-۴۴/۴۰ (متوسط wt% ۴۴/۶۵)، گوگرد به میزان wt% ۵۳/۳۹-۵۳/۲۶ (متوسط wt% ۵۳/۳۳) و آرسنیک (بین ppm ۴۸۶۳-۲۱۴۵؛ متوسط ppm ۳۵۰۴) است. پیریت افشان دانه‌درشت (Py2)، در تعداد ۶ نقطه دارای آهن به میزان wt% ۴۴/۹۶-۴۶/۷۴ (متوسط wt% ۴۵/۸۵)، گوگرد به میزان wt% ۵۲/۸۸-۵۳/۴۰ (متوسط wt% ۵۳/۱۴) و آرسنیک (بین ppm ۵۹۳-۳۲۱؛ متوسط ppm ۴۵۷) است. پیریت‌های اسفنجی (Py3)، در تعداد ۵ نقطه دارای آهن به میزان wt% ۴۵/۲۶-۴۵/۵۰ (متوسط wt% ۴۵/۳۸)، گوگرد به میزان wt% ۵۳/۱۱-۵۳/۲۷ (متوسط wt% ۵۳/۱۹) و آرسنیک (بین ppm ۷۸۳-۶۵؛ متوسط ppm ۴۲۴) است. پیریت‌های کلوفرمی (Py4)، در تعداد ۸ نقطه دارای آهن به میزان wt% ۴۷/۲۳-۴۷/۶۶ (متوسط wt% ۴۷/۴۵)، گوگرد به میزان wt% ۵۲/۱۷-۵۳/۳۷ (متوسط wt% ۵۳/۲۷) و آرسنیک (بین ppm ۲۴۸۱۵-۲۲۳۶؛ متوسط ppm ۱۴۵۲۵) است. پیریت رگه‌ای (Py5)، در تعداد ۴ نقطه دارای آهن به میزان wt% ۴۶/۵۶-۴۶/۰۸ (متوسط wt% ۴۶/۳۲)، گوگرد به میزان wt% ۵۱/۹۴-۵۳/۴۴ (متوسط wt% ۵۲/۶۹) و آرسنیک (بین ppm ۳۲-۳/۲؛ متوسط ppm ۱۷/۶) است. همچنین طبق تجزیه‌های LA-ICP-MS مقادیر کبالت، نیکل و سرب، در انواع پیریت کانسار آق دره نسبت به پیریت‌های کانسارهای زرشوران و عربشاه از فراوانی بیشتری برخوردار است. نسبت Co/Ni در ترکیب پیریت‌های کانسار آق دره به ترتیب Py0 و Py1 (کمتر از ۰/۵)، Py2 (متوسط

۲/۵)، Py3 (متوسط ۲۲)، Py4 (متوسط ۱/۵) و Py5 (متوسط ۱۴/۵)، به دست آمد (جدول ۲ و شکل ۹). 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 wt% ۴۵/۴-۴۵/۹ (متوسط wt% ۴۵/۶)، گوگرد به میزان wt% ۵۲/۶-۵۳/۴ (متوسط wt% ۵۳/۰) و آرسنیک (بین ppm ۲۵۴-۳/۹؛ متوسط ppm ۱۲۹) است. پیریت افشان دانه‌ریز (Py1)، در تعداد ۶ نقطه دارای آهن به میزان wt% ۴۴/۷-۴۵/۰ (متوسط wt% ۴۴/۸)، گوگرد به میزان wt% ۵۳/۴-۵۴/۲ (متوسط wt% ۵۳/۹) و آرسنیک (بین ppm ۲۴۵-۴۸۶۳؛ متوسط ppm ۲۵۵۴) است. پیریت افشان دانه‌درشت (Py2)، در تعداد ۵ نقطه دارای آهن به میزان wt% ۴۵/۲-۴۶/۱ (متوسط wt% ۴۵/۷)، گوگرد به میزان wt% ۵۲/۴-۵۳/۱ (متوسط wt% ۵۲/۸) و آرسنیک (بین ppm ۴۵۲-۱۲۸؛ متوسط ppm ۲۹۰) است. پیریت‌های اسفنجی (Py3)، در تعداد ۶ نقطه دارای آهن به میزان wt% ۴۵/۳-۴۵/۵ (متوسط wt% ۴۵/۴)، گوگرد به میزان wt% ۵۳/۱-۵۳/۴ (متوسط wt% ۵۳/۲) و آرسنیک (بین ppm ۷۳۹-۲۳۳؛ متوسط ppm ۴۸۶) است. پیریت‌های کلوفرمی (Py4)، در تعداد ۸ نقطه دارای آهن به میزان wt% ۴۶/۸-۴۷/۱ (متوسط wt% ۴۷/۰)، گوگرد به میزان wt% ۵۳/۲-۵۳/۳ (متوسط wt% ۵۳/۳) و آرسنیک (بین ppm ۷۸۲۱-۳۶۳۵؛ متوسط ppm ۵۷۲۸) است. پیریت رگه‌ای (Py5)، در تعداد ۴ نقطه دارای آهن به میزان wt% ۴۶/۲-۴۶/۸ (متوسط wt% ۴۶/۵)، گوگرد به میزان wt% ۵۲/۱-۵۳/۲ (متوسط wt% ۵۲/۷) و آرسنیک (بین ppm ۵۸-۱۴/۲؛ متوسط ppm ۳۶/۱) 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 آق دره است. نسبت Co/Ni در ترکیب پیریت‌های کانسار عربشاه به ترتیب Py0 و Py1 (کمتر از ۰/۹)، Py2 (متوسط ۴/۴)، Py3 (متوسط ۲۸/۷)، Py4 (متوسط ۳) و Py5 (متوسط ۲۵)، به دست آمد (جدول ۳ و شکل ۹). همچنین در ترکیب این پیریت‌ها مقادیر جزئی (کمتر از ۰/۵ 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.

جدول ۱. مقادیر کمیاب، بیشینه و متوسط عناصر اصلی (به روش EPMA) و کمیاب (به روش LA-ICP-MS) در انواع مختلف پیریت در کانسار طلای زرشوران. 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	Co	Ni	Co/Ni
Py0 (n=5)	Min	45.0	52.3	223.9	112.5	bdl	0.1	6.8	0.8	3.7	0.5	42.3	0.1
	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
Py3 (n=6)	Min	45.3	53.1	575	134.4	bdl	bdl	25.9	0.8	30.2	17.0	0.3	56.6
	Max	45.4	53.3	1139	969.8	0.7	0.8	1055.9	50.0	bdl	1279.1	8.5	150
	Avg.	45.4	53.2	857	552.1	6.3	7.4	540.9	25.4	30.2	648.0	4.4	103
Py4 (n=9)	Min	46.9	51.2	17206	40.3	1.2	1.5	31.4	1.5	61.5	1579.2	1215.9	1.3
	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
Py5 (n=6)	Min	46.1	52.3	45	24.9	0.3	0.1	10.0	0.5	13.2	569.5	26.2	21.7
	Max	46.4	53.0	52	1059.3	8.3	0.7	89.6	3.8	14.7	42.3	0.5	84.6
	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.

جدول ۲. مقادیر کمینه، بیشینه و متوسط عناصر اصلی (به روش EPMA) و کمیاب (به روش LA-ICP-MS) در انواع مختلف پیریت در کانسار طلای آق‌دره. عناصر اصلی آهن و گوگرد بر حسب درصد وزنی و سایر عناصر کمیاب بر حسب ppm.

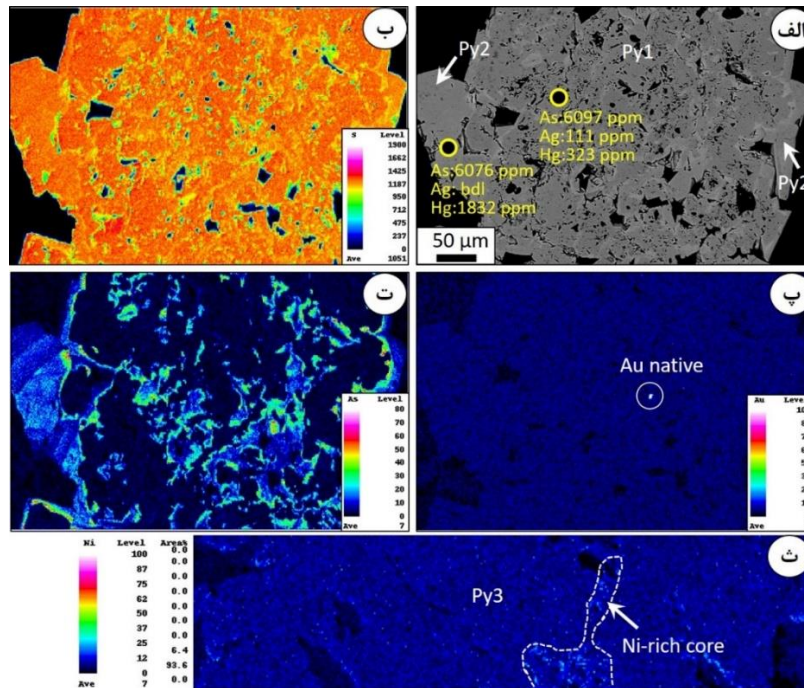
Types		Fe	S	As	Cu	Ag	Au	Pb	Sb	Cr	Co	Ni	Co/Ni
Py0 (n=6)	Min	45.5	52.8	125	82.6	bdl	0.05	5.8	0.1	14.7	2.3	42.3	0.1
	Max	45.0	53.0	333	237.4	0.3	2.2	69	11.1	13.9	15.0	63.2	0.4
	Avg.	45.3	52.9	229	160.0	0.3	1.1	37.4	5.6	14.3	8.2	52.7	0.3
Py1 (n=7)	Min	44.4	53.2	2145	25.3	bdl	bdl	1.4	bdl	10.2	3.2	13.3	0.2
	Max	44.9	53.4	4863	460.5	0.2	1.0	34.5	10.4	21.3	267.2	444.2	0.6
	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 (n=6)	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
	Avg.	45.8	53.1	457	52.9	0.2	2.3	60.2	8.9	8.7	88.9	35.4	2.5
Py3 (n=5)	Min	45.2	53.1	65	177.4	bdl	bdl	27.6	0.9	bdl	16.0	0.5	32.0
	Max	45.5	53.2	783	667.8	0.4	0.2	1033.6	52	38.2	129.9	6.2	21.0
	Avg.	45.3	53.2	424	422.6	0.4	0.2	530.6	26.4	38.2	72.9	3.3	21.8
Py4 (n=8)	Min	47.2	52.1	2236	35.4	bdl	bdl	65.4	5.9	5.8	127.6	56.3	2.3
	Max	47.6	53.4	24815	74.3	19.5	5.1	205.6	45.3	82.5	1278.1	897.5	1.4
	Avg.	47.4	53.3	14525	54.8	19.5	5.1	135.5	25.6	44.1	702.8	476.9	1.5
Py5 (n=4)	Min	46.1	51.9	3.2	2.9	bdl	bdl	32.3	0.3	10.1	78.3	2.6	30.1
	Max	46.5	53.4	32	59.6	8.3	0.7	86.4	6.6	17.5	467.5	37.3	12.5
	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

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

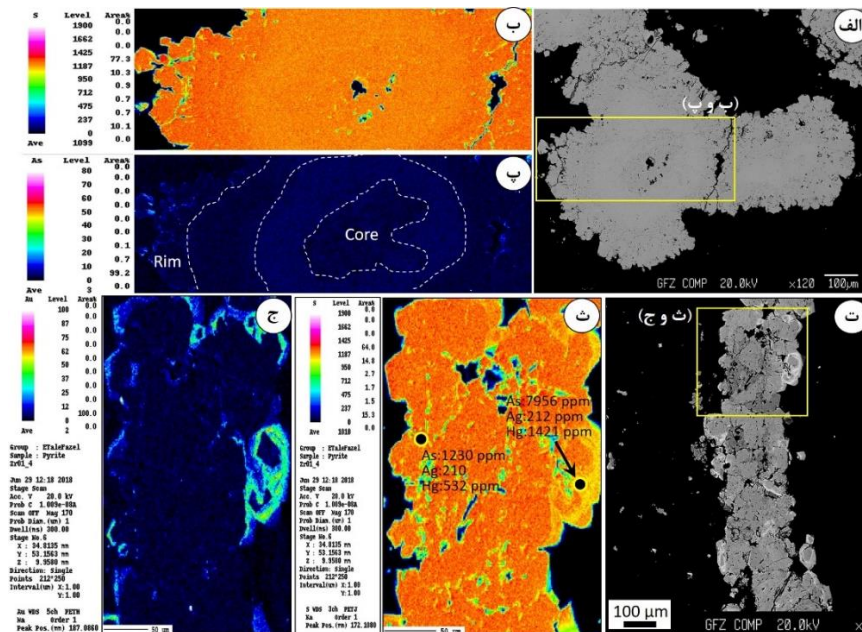
جدول ۳. مقادیر کمینه، بیشینه و متوسط عناصر اصلی (به روش EPMA) و کمیاب (به روش LA-ICP-MS) در انواع مختلف پیریت در کانسار طلای عربشاه. عناصر اصلی آهن و گوگرد بر حسب درصد وزنی و سایر عناصر کمیاب بر حسب ppm.

س		Fe	S	As	Cu	Ag	Au	Pb	Sb	Cr	Co	Ni	Co/Ni
Py0 (n=4)	Min	45.4	52.6	3.9	89.2	bdl	bdl	32.0	bdl	22.0	0.5	53.6	0.01
	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
Py2 (n=5)	Min	45.2	52.4	128	5.2	bdl	4.1	5.6	bdl	42.3	50.2	13.2	3.8
	Max	46.1	53.1	452	123.5	0.2	2.1	55.3	23.2	210.2	431.3	85.6	5.0
	Avg.	45.7	52.8	290	64.4	0.2	3.1	30.5	23.2	126.3	240.8	43.4	4.4
Py3 (n=6)	Min	45.3	53.1	233	156.2	bdl	0.1	32.6	0.5	85.3	15.5	1.0	15.0
	Max	45.5	53.4	739	743.2	0.2	0.3	543.0	56.0	110.2	279.3	9.3	30.2
	Avg.	45.4	53.2	486	449.7	0.2	0.2	287.8	28.3	97.8	147.4	5.1	28.7
Py4 (n=8)	Min	46.8	53.2	3635	20.3	2.6	2.5	87.6	1.2	45.3	203.4	66.4	3.1
	Max	47.1	53.3	7821	89.3	7.2	5.2	446.3	41.3	133.2	579.6	226.2	2.5
	Avg.	47.0	53.3	5728	54.8	4.9	3.6	267.0	21.3	89.3	391.5	696.3	2.8
Py5 (n=4)	Min	46.2	52.1	14.2	65.3	bdl	bdl	23.6	0.6	14.3	42.4	1.0	41.2
	Max	46.8	53.2	58.0	745.6	2.2	0.1	123.5	6.9	132.1	364.5	42.2	8.6
	Avg.	46.5	52.7	36.1	405.5	2.2	0.1	73.6	3.8	73.2	203.5	16.6	24.9

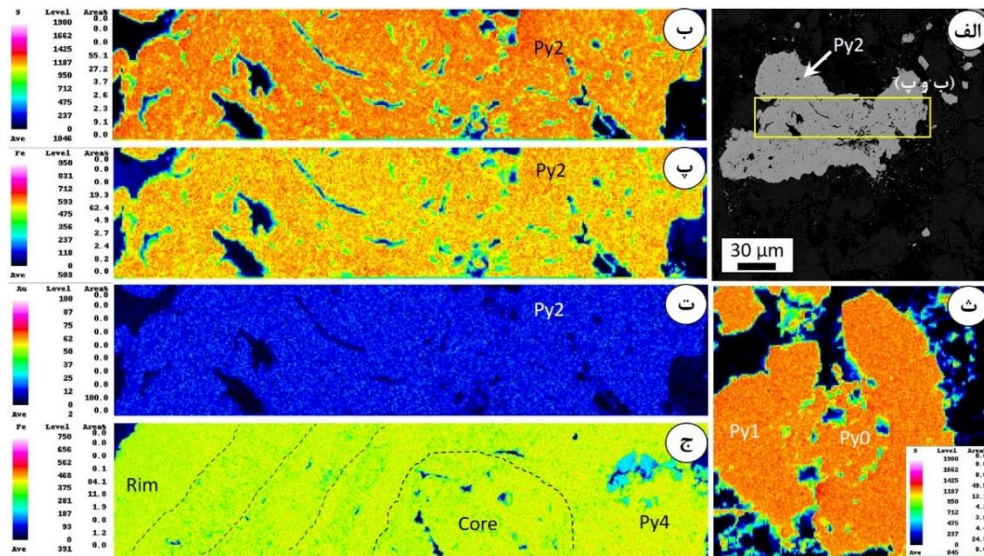
bdl= below detection limit, n= point of analysis, Avg= average, SD= standard deviation.



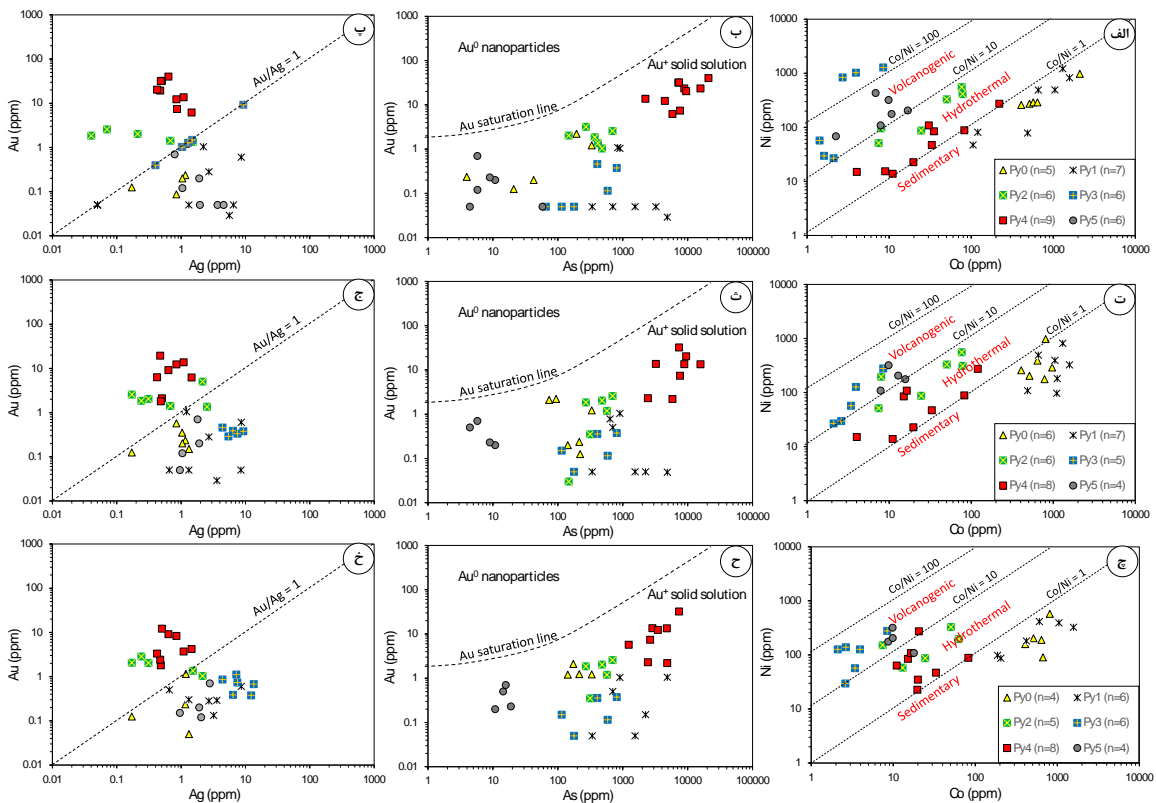
شکل ۶. تصویر میکروسکوپ الکترونی و نقشه‌های عنصری از برخی نسل‌های پیریت در کانسار زرشوران. (الف) تصویر SEM از پیریت‌های نسل اول و دوم، ب، پ و ت) نقشه‌های عنصری گوگرد، طلا و آرسنیک از همان پیریت. تمرکز آرسنیک به‌ویژه در حاشیه پیریت‌ها به دلیل فرایند جانشینی-تشنه‌ست مجدد شکل گرفته است. ث) وجود هسته غنی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



شکل ۷. تصویر میکروسکوپ الکترونی و نقشه‌های عنصری از برخی نسل‌های پیریت در کانسار آق‌دره. (الف) تصویر SEM پیریت کلورم 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 Py1 و Py2، (ج) نقشه عنصری آهن در پیریت‌های کلو فورم Py4.

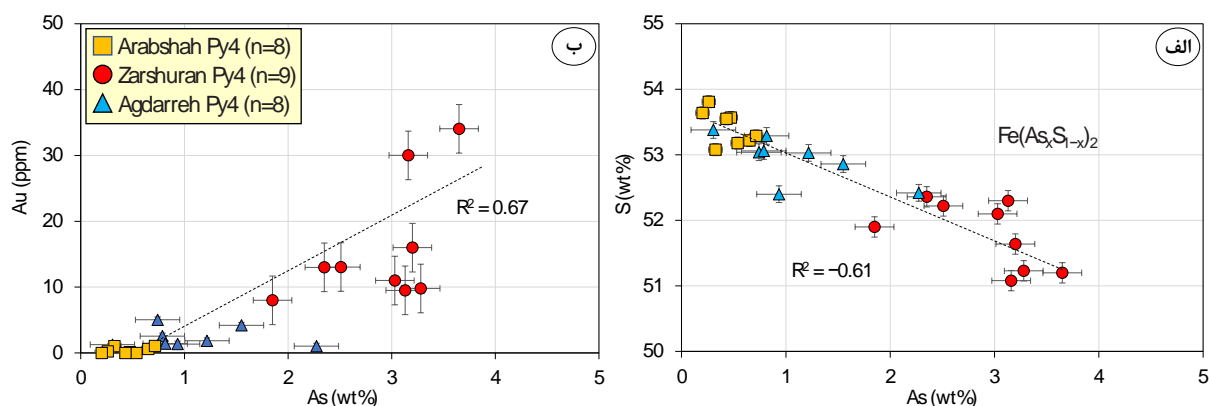


شکل ۹. توزیع زمین‌شیمیایی عناصر کمیاب در نسل‌های مختلف پیریت. الف، ب و پ) نمودارهای دوتایی کبالت-نیکل، آرسنیک-طلا و نقره-کبالت در کانسار زرشوران، ت، ث و ج) نمودارهای دوتایی کبالت-نیکل، آرسنیک-طلا و نقره-طلا در کانسار آق دره، چ، ح و خ) نمودارهای دوتایی کبالت-نیکل، آرسنیک-طلا و نقره-طلا در کانسار عربشاه.

## بحث

## توزیع طلا در ساختمان آرسنین پیریت

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 ۷ج). آرسنین پیریت به پیریت‌هایی گفته می‌شود که در ترکیب خود بیش از ۰/۵ درصد وزنی آرسنیک داشته باشند [۱۹]. بر این اساس، تنها پیریت‌های نوع چهارم به دلیل مقادیر بالای آرسنیک، به دسته آرسنین پیریت تعلق دارند (جداول ۱ تا ۳). تاکنون دو نوع آرسنین پیریت شناسایی شده است: (۱) ترکیب  $Fe(S,As)_2$  با جانشینی  $As^{1-}$  در ساختمان سولفور [۲۳] و (۲) ترکیب  $(Fe,As)_2S_2$  که در آن  $As^{3+}$  جانشین  $Fe^{2+}$  می‌شود [۵]. رابطه منفی گوگرد و آرسنیک در ترکیب شیمیایی آرسنین پیریت حاکی از وجود ترکیب 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 کنسارهای طلای افشان با میزان رسوبی ناحیه تکاب-انگوران، یک رابطه شیمیایی منفی میان آرسنیک و گوگرد ( $R^2 = -0.61$ ) مشاهده شد که گویای حضور  $As^{3+}$  در ترکیب آرسنین پیریت‌های منطقه با فرمول  $Fe(As_xS_{1-x})_2$  است (شکل ۱۰الف). وجود یون آرسنیک  $As^{3+}$  در ترکیب آرسنین پیریت احتمالاً نشان دهنده ماهیت اکسیدان سیال در هنگام تشکیل طلا است [۵]. همچنین، طی مطالعات یک رابطه همبستگی مثبت میان آرسنیک و طلا در پیریت‌های غنی از آرسنیک مشاهده شد که اهمیت این عنصر در تمرکز طلا را نشان می‌دهد (شکل ۱۰ب).



شکل ۱۰. نمودارهای دوتایی عناصر آرسنیک-گوگرد (الف) و آرسنیک-طلا (ب) در ترکیب شیمیایی آرسنین پیریت‌های نوع چهارم در کنسارهای طلای زرشوران، آق‌دره و عربشاه.

## زمین‌شیمی پیریت و لیگاند انتقال دهنده طلا

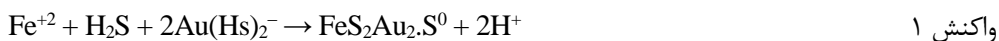
بررسی توزیع زمین‌شیمیایی طلا و ارتباط زایشی آن با سایر عناصر فلزی همراه در ذخایر طلا با سنگ میزبان رسوبی، نخستین بار توسط هافسترا [۲۵]، انجام شد. حضور عناصر کمیاب در ساختمان کانه‌های سولفیدی می‌تواند به دو صورت ادخال‌های

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 به صورت (۱) جانشینی کاتیون‌های دوتایی نظیر  $Co^{2+}$ ،  $Ni^{2+}$ ،  $Mn^{2+}$  و  $Cu^{2+}$  در جایگاه  $Fe^{2+}$  (۲) مشارکت کاتیون‌های منفرد  $Cu^{+}$ ،  $Tl^{+}$ ،  $Ag^{+}$  و  $Au^{+}$  و در مواردی  $Sb^{3+}$  در جایگاه عناصر چهارظرفیتی یا دو کاتیون  $Fe^{2+}$  و (۳) جانشینی آنیون‌های  $Se^{2-}$  و  $As^{1-}$  و در مواردی  $Te^{2-}$  در جایگاه سولفور، انجام گیرد [۲۷ و ۲۸].

طبق مطالعات برالیا و همکاران [۲۸]، نسبت  $Co/Ni$  در پیریت می‌تواند برای تعیین منشأ کانسار مفید باشد. بر این اساس، (۱) پیریت‌های با منشأ رسوبی اغلب با نسبت پایین  $Co/Ni$  (متوسط  $0/63$ )، (۲) پیریت‌های با منشأ گرمایی دارای مقادیر متفاوتی از کبالت و نیکل و با مقادیر متوسط  $Co/Ni=1/17$  و (۳) پیریت با منشأ آتشفشانی - برون‌دمی در نهشته‌های سولفید توده‌ای با نسبت بالای  $50-$   $Co/Ni=5$  (متوسط  $8/7$ ) مشخص می‌شوند. 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 به صورت 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  $13/3$  تا بیشینه  $842$  گرم در تن، در کانسار آق‌دره بین کمینه  $8/2$  تا بیشینه  $702$  گرم در تن و در کانسار عربشاه بین کمینه  $18/5$  تا بیشینه  $391$  گرم در تن، به ترتیب در پیریت‌های  $Py0$  و  $Py4$  آشکار شده است. بر این اساس، نسبت  $Co/Ni$  در ترکیب پیریت‌های فرامبوئیدال ( $Py0$ ) و ریزدانه نسل اول ( $Py1$ ) در این مجموعه کانسارها کمتر از یک به دست آمده که از این نظر مشابه پیریت‌هایی با منشأ رسوبی است. همچنین، مقادیر بیش از یک تا بیش از  $100$  در نسبت  $Co/Ni$  پیریت‌های نسل سوم تا پنجم حاکی از ماهیت گرمایی تا ولکانوژنیک این پیریت‌ها در کانسارهای طلای مورد مطالعه است (شکل ۹الف، ت و ج). 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 می‌شود [۲۶ و ۲۷]. بالاتر از حد حداکثر حلالیت، طلای اضافی به صورت نانوذرات طلا رسوب می‌کند ( $Au^0$ )، 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  $C_{Au} = 0.02C_{As} + (4 \times 10^{-5})$  در حدود ۲ درصدوزنی تخمین زده شده که در آن  $C_{Au}$  و  $C_{As}$  به ترتیب نشان دهنده غلظت طلا و آرسنیک هستند [۲۴]. طبق نمودار دوتایی طلا در مقابل آرسنیک که به دو بخش طلای قابل رویت ( $Au^0$ ) 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  $Py4$  به دلیل تشکیل در شرایط گرمایی از نسبت  $Au/Ag$  بیشتر از یک برخوردارند که این نسبت در سایر نسل‌های پیریت از نسبت کمتری برخوردار است (شکل ۹پ، ج و خ). در خصوص پیریت‌های رسوبی  $Py0$  و  $Py1$  به دلیل محیط کم دما و عدم حضور طلای کافی در سیال نسبت  $Au/Ag$  از سایر انواع پیریت کمتر است. همچنین، به دلیل 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  $Py3$  به دلیل ماهیت ولکانوژنیک (نسبت  $Co/Ni$  معادل  $103$  در کانسار زرشوران،  $21/8$  در کانسار آق‌دره و  $28/7$  در کانسار عربشاه) تا

حدودی مشابه پیریت‌های گرمایی 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 می‌دهد که گویای عملکرد سامانه واحد کانه‌زایی در این ناحیه متأثر از تحولات تکنونوماگمایی 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 میزان رسوبی به‌صورت چینه‌کران تا قطع‌کننده لایه‌ای بیش از ۹۰ درصد از کانه‌های سولفیدی پیریت، پیرویت 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 ( $Au^0$ )، محلول جامد در شبکه کانی ( $Au^+$ ) یا نانو ذرات ( $Au^-$  و  $Au^{3+}$ )، در میزان پیریت تشکیل شود [۶]. سنگ میزان کربن‌دار (Carbonaceous) تأثیر مهمی در تمرکز و ته‌نشینی طلا 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 گرمایی غنی از  $H_2S$  همزمان با فرایند کربنات‌زدایی و آزاد شدن مقادیر بالای  $Fe^{+2}$  در محیط، با سنگ میزان رسوبی واکنش داده و پیریت طلا‌دار با ترکیب  $FeS_2Au_2.S^0$  را تشکیل می‌دهد. همزمان با این پدیده، محتوای  $H_2S$  در محیط کاهش یافته و از آنجایی که این ترکیب یکی از مهمترین لیگاندهای انتقال‌دهنده طلا در محیط محسوب می‌شود، ناپایداری طلا از کمپلکس‌های بی‌سولفیدی به‌صورت واکنش ۱ رخ می‌دهد [۳۰] و [۳۱]:



با توجه به حضور دگرسانی کربنات‌زدایی (وجود کربنات‌های پودری) همراه کانه‌زایی سولفیدی (شکل ۲الف)، به‌نظر می‌رسد واکنش بالا یکی از مهمترین مکانیسم‌های تشکیل طلا در رخداد ذخایر طلای مورد مطالعه باشد.

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

طبق شواهد، به‌نظر می‌رسد حرکت پهنه‌های گسلی راستالغز و ساختارهای کششی اولیه و فشارشی بعدی نقش مهمی در کنترل کانی‌سازی طلا در مجموعه کانسارهای طلای با میزان رسوبی ناحیه تکاب-انگوران داشته است. مهم‌ترین ساختار گسلی در منطقه گسل شمال غربی-جنوب شرقی قینرجه-چهارتاق می‌باشد که به‌نظر می‌رسد حرکت راستالغز این گسل که از میوسن میانی آغاز شده است باعث شکل‌گیری ساختارهای تکتونیکی چین‌خورده نظیر تاقدیس ایمان‌خان در منطقه زرشوران شده باشد [۳۲]. ساختارهای گسلی راستالغز به‌صورت یک گسل منفرد نبوده و اغلب در نزدیک به سطح زمین شاخه‌هایی از آنها منشعب می‌شود که در بخش جنوب‌غربی گسل تکاب، یک شاخه گسلی در قاعده تاقدیس ایمان‌خان تشکیل شده و به سطح نرسیده است. طبق شواهد پتروگرافی و ترکیب شیمیایی نسل‌های مختلف پیریت در کانسارهای طلای افشان یا نامرئی با میزان رسوبی در ناحیه تکاب-انگوران، به‌ترتیب می‌توان مراحل اصلی تکوین کانسنگ سولفیدی را به این شرح توصیف کرد: ۱) تشکیل پیریت‌های فرامبوئیدال رسوبی ( $Py_0$ ) با نسبت

Co/Ni کمتر از ۱ و غنی‌شدگی نسبی از عناصر کالکوفیل (نظیر مس، سرب و آنتیموان) موجود در محیط رسوبی، ۲) شکل‌گیری 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 گرمایی درشت بلور Py2 با نسبت Co/Ni بین ۱ تا ۱۰، ۴) شکل‌گیری پیریت‌های اسفنجی و لکانوژنیک (Py3) با نسبت Co/Ni بیش از ۱۰ (شکل ۹) ناشی از توسعه سیستم ماگمایی ناحیه و افزایش تبادلات سیال-سنگ، ۵) رخداد پیریت‌های کلورم Py4 با ساختار لایه‌ای، نسبت بالای Co/Ni (بین ۱۰ تا ۱۰۰) و محتوای بالای طلا (بین ۱/۵ تا ۳۶/۱ گرم در تن)، آرسنیک (۰/۲ تا ۳/۱ درصدوزنی) و آنتیموان (۱/۵ تا ۴۵/۳ گرم در تن)، ناشی از مهاجرت متناوب یا ضربانی سیال کانه‌دار (ore-fluid 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 عنصری سیال گرمایی به دلیل اختلاط سیال با آب‌های جوی یا رقیق‌شدگی آن.

جایگیری توده‌های آذرین عمیق در ناحیه و متعاقباً صعود و مهاجرت سیال گرمایی 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 کنترل‌کننده‌های ساختاری (نظیر گسل راستالغز قینرجه-چهارتاق) نقش مهمی در تاریخچه تکوین این تیپ از ذخایر در منطقه داشته است.

### نتیجه‌گیری

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 شمال غرب ایران به‌عنوان یکی از حوضه‌های مهم کانه‌زایی طلای افشان دور از منشاء با سنگ میزبان رسوبی محسوب می‌شود که کانه‌زایی طلا در مجموعه کانسارهای زرشوران، آق‌دره و عرشاه اغلب به شکل محلول جامد ( $Au^+$ ) یا نانو ذرات ( $Au^-$  و  $Au^{3+}$ )، در شبکه کانه‌های سولفیدی Fe-As-S نظیر پیریت‌های آرسنیک‌دار رخ داده است.
- ۲- طبق شواهد پتروگرافی، تعداد شش سوبه مختلف پیریت شامل پیریت‌های فرامبوئیدال Py0، افشان دانه‌ریز Py1 و درشت‌بلور Py2، حفره‌دار Py3، کلورمی Py4 و رگه‌ای Py5 در این کانسارها شناسایی شده که پیریت‌های کلورمی طلا‌دار (Py4) ضمن منشاء گرفتن از توده‌های نفوذی عمیق منطقه در اثر تبادلات سیال گرمایی غنی از  $H_2S$  با سنگ‌های کربناته آهن‌دار ( $Fe^{2+}$ ) شکل گرفته‌اند.
- ۳- پیریت‌های Py4 با بافت و ساخت کلورم و محتوای بالای عناصر طلا، آرسنیک و آنتیموان، به‌دلیل تناوب در مهاجرت سیال گرمایی (نسبت Co/Ni بین ۱ تا ۱۰) ناشی از سیستم گسلس مزدوج تاقدیس ایمان‌خان شکل گرفته‌اند.
- ۴- کاهش محتوای  $H_2S$  سیال کانه‌ساز ناشی از تبادلات سیال-سنگ با واحد کربناتی آهن‌دار (وجود آهک جانگوتاران)، وسعت دگرسانی کربنات‌زدایی (وجود آهک‌های پودری) و عملکرد کنترل‌کننده‌های ساختاری (نظیر گسل راستالغز قینرجه-چهارتاق) نقش مهمی در شکل‌گیری ذخایر طلای افشان دور از منشاء در ناحیه فلززایی تکاب-انگوران داشته است.

## منابع

1. Wedepohl, K.H. (1995) The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59: 217–239.
2. 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.
3. 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.
4. Hofstra, A.H. and Cline, J.S. (2000) Characteristics and models for Carlin-type gold deposits. *Economic Geology* 13: 163–220.
5. 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.
6. 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.
7. 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: 193–214.
8. 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.
9. 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 طلائی اپی‌ترمال با میزبان رسوبی عربشاه، جنوب‌شرق تکاب، شمال‌غرب ایران. فصلنامه علوم زمین، شماره ۱۰۵، ص ۲۶۵ تا ۲۸۲.
12. Alavi, M. (1994) Tectonic of the Zagros Orogenic Belt of Iran, New Data and Interpretations, *Tectonophysics* 229: 211-238.

13. 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.
15. 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.
16. 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 ۶۱–۷۶.
19. 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 ore-forming process. *Gondwana Research* 26: 557-575.
21. 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.
22. 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 FeS<sub>2</sub> 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., Fougereuse, 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. Bralía, 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.
  30. Muntean, J., Cline, J., Simon, A., Long, A. (2011) Magmatic-hydrothermal origin of Nevada's Carlin-type gold deposits. *Nature Geoscience* 4: 122-127.
  31. 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 ( $\text{Au}^+$  and  $\text{Au}^{+3}$ ) or nanoparticle inclusions ( $\text{Au}^0$ ) (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 ( $\text{Au}^0$ ) or participation in the mineral crystal lattice ( $\text{Au}^+$ ) 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  $5 \text{ km}^2$  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  $\mu$  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 sediment-hosted gold deposits: (1) framboidal pyrite (Py0) (avg. = 30  $\mu$ m in diameter), (2) fine-grain disseminated pyrite (Py1) (< 20  $\mu$ m in diameter), (3) coarse-grain euhedral pyrite (Py2) (avg. = 100  $\mu$ m 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  $\mu$ m 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 ( $\text{Au}^0$ ), while below the limit, the gold forms a solid solution inside the crystal lattice ( $\text{Au}^+$ ). In arsenian pyrite, the maximum solubility of gold in solid solution using the equation  $C_{\text{Au}} = 0.02C_{\text{As}} + (4 \times 10^{-5})$  is estimated at about 2% by weight, where  $C_{\text{Au}}$  and  $C_{\text{As}}$  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 ( $\text{Au}^0$ ) and invisible gold ( $\text{Au}^+$ ), different types of pyrite decompose in the gold deposits of Zarshuran, Agdarreh and Arabshah below the gold saturation line (Au saturation line).

## Conclusion

1. 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 ( $\text{Au}^+$ ) or nanoparticles ( $\text{Au}^-$  and  $\text{Au}^{3+}$ ) in a network of Fe–As–S sulfide ores such as As-pyrite.
2. 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  $\text{H}_2\text{S}$  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

1. 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.
2. Pokrovski, G.S., Escoda, C., Blanchard, M., Testemale, D., Hazemann, J.-L., et al., 2021. An arsenic-driven pump for invisible gold in hydrothermal systems. *Geochemical Perspectives Letters* 17(2): 39–44.
3. Wu, Y.F., Fougereuse, 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.
4. 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.
5. 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