

ردیابی منشأ گوگرد کانی‌های سولفیدی و سولفاتی در معادن فلوریت سازند الیکا (شرق استان مازندران): کاربردهایی از ایزوتوپ گوگرد

شهربانو ذبیحی‌تبار^۱، بهنام شفیعی^۲ و حسن میرزآباد^۳

۱. دانش‌آموخته کارشناسی ارشد زمین‌شناسی اقتصادی، گروه زمین‌شناسی، دانشگاه گلستان، گرگان، ایران

۲. دانشیار زمین‌شناسی اقتصادی، گروه زمین‌شناسی، دانشگاه گلستان، گرگان، ایران

۳. دانشیار زمین‌شناسی ایزوتوپی، دانشکده زمین‌شناسی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۲/۱۲/۲۱

تاریخ پذیرش: ۹۳/۷/۲۲

چکیده

ردیابی منشأ گوگرد برپایه ایزوتوپ گوگرد در کانی‌سازی سولفیدی (گالن و پیریت) و سولفاتی (باریت) کانسارهای فلوریت سازند الیکا (شرق استان مازندران) موضوع پژوهش حاضر بوده است. مقادیر $\delta^{34}\text{S}$ برای گالن از $-۱/۸۲$ تا $+۱۲/۴۹$ در هزار، در پیریت از $+۱۳/۲۲$ تا $+۲۵/۸۳$ در هزار و برای باریت از $+۲۲/۶۹$ تا $+۳۲/۹۱$ در هزار متغیر بوده است. دامنه گسترده $\delta^{34}\text{S}$ سولفیدها در مقیاس ناحیه‌ای به ناهمگنی ایزوتوپی در منبع یا فرآیندهای تامین‌کننده گوگرد احیایی برای کانی‌سازی سولفیدی در منطقه مورد مطالعه تفسیر شده است، لیکن هر کانسار از دامنه محدودی از $\delta^{34}\text{S}$ برخوردار بوده است. در مقایسه با سولفیدها، باریت‌ها همگنی ایزوتوپی در مقادیر سنگین‌تر $\delta^{34}\text{S}$ را نشان داده است که منطبق بر تبخیری‌های آب دریای همزمان (تریاس میانی-پایانی؛ سازند پالند) بوده است. براساس داده‌های چینه‌شناسی و کانی‌شناسی سنگ‌های میزبان، تبخیری‌های هم‌زمان با آب دریای تریاس و سولفات‌های اولیه دیاژنتیکی در زمینه سنگ میزبان (انیدریت، ژپیس، باریت) محتمل‌ترین منابع گوگرد برای کانی‌سازی سولفیدی در کانسارهای شش‌رودبار و اراء معرفی شدند. در مقایسه، مشارکت ماده آلی یا پیریت‌های اولیه دیاژنتیکی در ایجاد مقادیر سبک $\delta^{34}\text{S}$ سولفیدهای کانسارهای پاچی‌میانا و کمربست نقش داشته‌اند. احیای حرارتی-شیمیایی سولفات‌های اولیه دیاژنتیکی و تجزیه حرارتی سولفیدهای اولیه دیاژنتیکی و پیوندهای گوگردی در لامینه‌های واجد مواد آلی مهم‌ترین فرآیندهای تامین‌کننده گوگرد احیایی برای کانی‌سازی سولفیدی معرفی شده‌اند.

واژه‌های کلیدی: ایزوتوپ گوگرد، سولفید، سولفات، فلوریت، مازندران.

مقدمه

میانی در بخش مرکزی کوه‌زاد البرز در شرق استان مازندران (مناطق سوادکوه، خطیرکوه و کیاسر) میزبان کانی‌سازی‌های فراوان و مهم فلوریت از جمله معادن پاچی‌میانا (گرچی‌زاد،

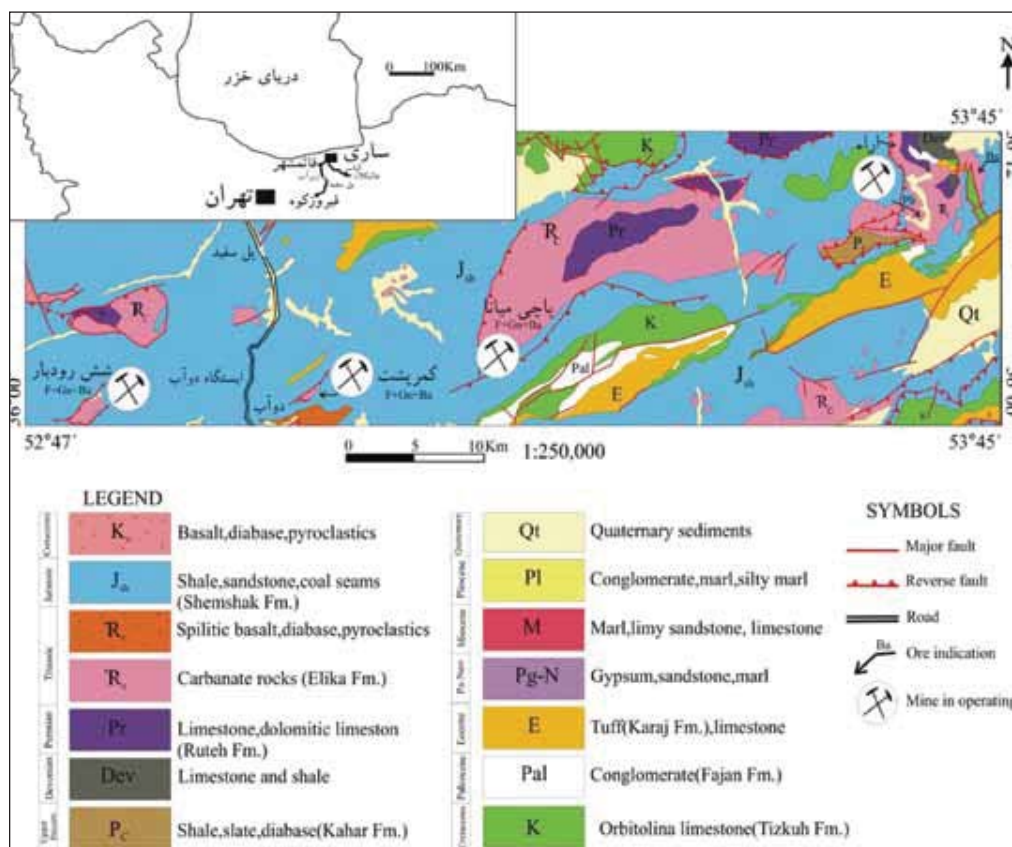
بخش‌های بالایی سازند کربناته الیکا به سن تریاس

et al., 2005, Xue et al., 2007, Sanchez et al., 2010) منابع و فرایندهای احتمالی تامین‌کننده گوگرد در کانسارهای مورد مطالعه را شناسایی نموده است. این یافته‌ها با ویژگی‌های چینه‌شناسی، کانی‌شناسی و الگوهای زایشی معرفی شده برای این کانسارها انطباق داده شده و مورد بحث قرار گرفته‌اند.

زمین‌شناسی پایه کانسارهای مورد مطالعه

رخدادهای کانی‌سازی فلوریت-گالن-باریت در دامنه شمالی البرز مرکزی (شرق استان مازندران) به صورت زنجیره‌ای در نوار باریکی به درازای ۸۰ کیلومتر و پهنای ۳۰ کیلومتر در سنگ‌های کربناته سازند الیکا با سن نسبی تریاس میانی تمرکز یافته‌اند (علیرضایی، ۱۳۶۶؛ وهاب‌زاده و همکاران، ۱۳۸۷) (شکل ۱). در سراسر مناطق سوادکوه، خطیرکوه و کیاسر، سازند الیکا از پایین به بالا دارای ۳ بخش است که بخش زیرین شامل طبقات ضخیم سنگ آهک خاکستری که به‌طور محلی دولومیتی شده‌اند، بخش میانی شامل مادستون نودولی با لایه‌بندی‌های نازک و بخش بالایی شامل سنگ آهک با لایه‌بندی نازک و دولومیت‌های صخره‌ساز می‌باشد (علیرضایی، ۱۳۶۶؛ Seyed-Emami et al., 2003, Brunet et al., 2009). بخش‌های بالایی سازند الیکا در نهایت به سازند غیررسمی پالند (وهاب‌زاده و همکاران، ۱۳۸۷؛ وحدتی دانشمند، ۱۳۶۲) یا نهشته‌های سوادکوه (علیرضایی، ۱۳۶۶) متشکل از دولومیت، مارن، شیل سیاه رنگ، آهک مارنی، به همراه میان‌لایه‌هایی از مارن و گچ ختم می‌شوند. به لحاظ ساختاری، سازند الیکا در بخش‌های بالایی توسط گسل‌های معکوس و رانده با روند شمال شرق-جنوب غرب محصور شده است (وهاب‌زاده و همکاران، ۱۳۸۷) به‌طوری‌که در اکثر نواحی این سازند بر روی قاعده سازند شمشک (به سن تریاس بالایی- ژوراسیک زیرین) رانده شده و عمده کانی‌سازی در فضاهای خالی ناشی از زاویه بین گسلش عادی با گسل‌های معکوس در مرز سنگ‌های کربناته سازند الیکا با سنگ‌های سازند شمشک رخ داده است (طیسی، ۱۳۷۵؛ شریعتمدار، ۱۳۷۷) (شکل ۲).

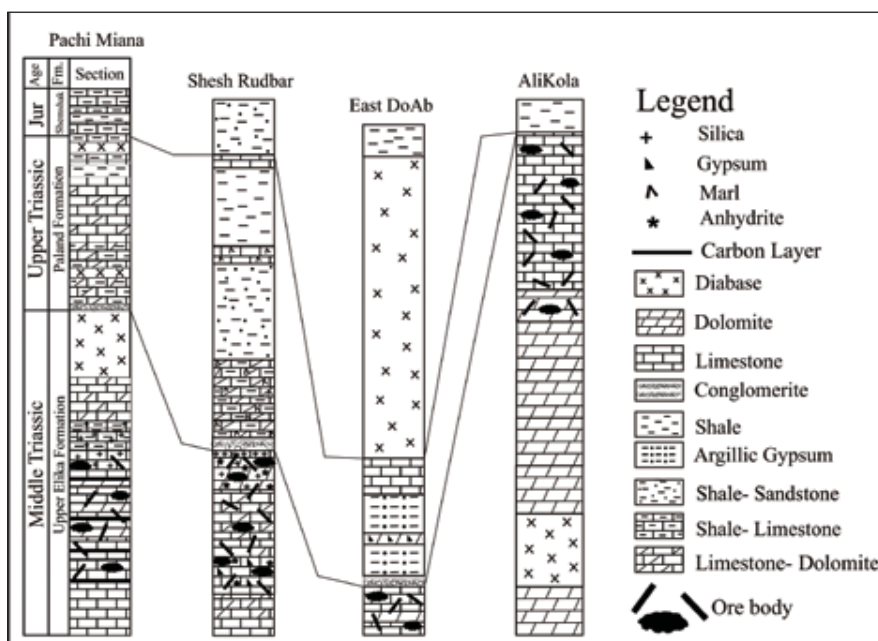
(۱۳۷۴)، شش‌رودبار (راستاد و شریعتمدار، ۱۳۸۰)، اراء و کمپشت و کانسارهای دراسله، اشجال، بايجان و سرچلشک (علیرضایی، ۱۳۶۶؛ وهاب‌زاده و همکاران، ۱۳۸۷) می‌باشند. در این کانسارها علاوه بر فلوریت؛ باریت و گالن نیز به مقدار فراوانی حضور دارند، لیکن اسفالریت کمیاب است. مطالعات اخیر صورت پذیرفته در این کانسارها، آن‌ها را دارای بیشترین شباهت به کانسارهای نوع دره میسی‌سی‌پی غنی از فلوریت و با خاستگاه غالب گرمابی ناهم‌زاد (اپی‌ژنتیک) و به صورت فرعی دیاژنتیک نشان داده است (ذبیحی‌تبار و همکاران، ۱۳۹۲؛ مهربان و همکاران، ۱۳۹۲؛ سفیدیان و همکاران، ۱۳۹۲؛ نبی‌لو و همکاران، ۱۳۹۲). با توجه به فراوانی گالن و باریت در این کانسارها، ردیابی منشاء گوگرد مورد نیاز برای کانی‌سازی سولفیدی و سولفاتی در این کانسارها با استفاده از مطالعه ایزوتوپ گوگرد می‌توانست در راستای تکمیل مطالعات زمین‌شناسی این کانسارها به درک بهتر از فرایندهای زایشی آن‌ها در چارچوب الگوهای دیاژنتیک تا اپی‌ژنتیک کمک نماید. تنها مطالعه ایزوتوپ گوگرد در کانسارهای این منطقه مربوط به وهاب‌زاده و همکاران (۱۳۸۷) است که ترکیب ایزوتوپی گوگرد را در ۶ عدد نمونه گالن و باریت از کانسارهای کمپشت، اراء، دراسله، اشچال تعیین نموده است. در مطالعه مذکور، هر چند که منابع و فرایندهای ممکن برای تامین گوگرد مورد نیاز در کانی‌سازی گالن و باریت در این کانسارها شناسایی شده است لیکن منابع تامین گوگرد و فرایندهای حاکم معرفی شده با چینه‌شناسی ناحیه‌ای، ویژگی‌های کانی‌شناسی و همچنین الگوهای زایشی این کانسارها انطباق داده نشده است. پژوهش حاضر با استفاده از یک مجموعه گسترده‌تر از داده ایزوتوپی گوگرد (تعداد ۲۶ عدد نمونه از کانی‌های گالن، پیریت و باریت در چهار معدن اصلی پاچی‌میانا، شش‌رودبار، کمپشت و اراء) و با بهره‌گیری از نتایج مطالعات متعدد ایزوتوپ گوگرد در کانسارهای نوع دره میسی‌سی‌پی (Heyl et al., 1974, Ohmoto and Rye 1974, Bawden et al., 2003, Schroll 2004, Leach



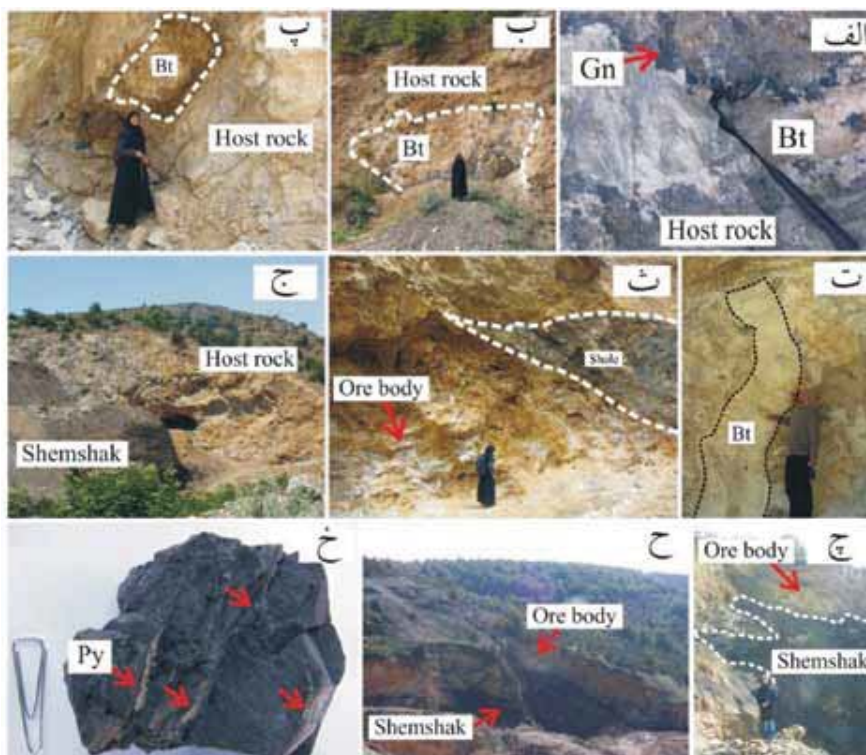
شکل ۱. نقشه زمین‌شناسی جنوب ساری و موقعیت کانسارهای فلوریت-گالن-باریت مورد مطالعه در مناطق سوادکوه-خطیرکوه-کیاسر (شرق مازندران) (اقتباس از نقشه ۱:۲۵۰۰۰۰ ساری با اندکی تغییرات)

خطیرکوه و کیاسر گزارش نشده است (گرچی زاد ۱۳۷۴؛ شریعتمدار، ۱۳۷۷). در نتیجه، هیچ گونه ارتباط آشکاری بین فعالیت‌های آذرین و کانی‌سازی مشاهده نمی‌شود و سنگ‌های آتشفشانی نیز با فواصل زیاد نسبت به افق‌های کانه‌دار حضور دارند. کانی‌سازی فلوریت، گالن و باریت در کانسارهای این مناطق نظیر پاچی‌میانا و شش‌رودبار در سنگ‌آهک‌های میکرایتی، سیلیسی و دولومیتی رخ داده است (گرچی زاد، ۱۳۷۴؛ شریعتمدار، ۱۳۷۷). برپایه مشاهدات صحرایی در مطالعه حاضر، تمرکز ماده معدنی در درون سنگ‌های میزبان بصورت منقطع و نامنظم می‌باشد که عمدتاً مناطق شکافه پرکن، گسله، حفرات کارستی و درزه‌ها و شکستگی‌ها هستند. این مناطق، توده‌های کان‌سنگی با ابعاد دو متر و در برخی موارد بزرگ‌تر را در خود جای داده‌اند که حاوی انواع کانه‌ها با ابعاد چند میلی‌متر تا چند ده سانتی‌متر است (شکل ۳).

فعالیت‌های ضعیف آتشفشانی در تریاس زیرین و میانی البرز مرکزی شامل بازالت‌های قلیایی می‌باشد (گرچی زاد، ۱۳۷۴) که سطوح کارستی بین سازندهای کربناته نسن و الیکا را دور از مناطق کانی‌سازی در برگرفته است (آقناباتی، ۱۳۸۳). رخنمون اصلی این سنگ‌ها که از شرق شهرستان دماوند تا فیروزکوه و شمال سمنان امتداد دارد بصورت یک لایه کلیدی تیره رنگ تظاهر یافته و کربنات‌های روشن تریاس میانی (سازند الیکا) را می‌پوشاند (آقناباتی، ۱۳۸۳). در تریاس پسین-لیاس، فعالیت آتشفشانی نسبتاً مهمی در البرز رخ داده است که با سنگ‌های مافیک در قاعده سازند شمشک و در مرز با بخش‌های بالایی سازند الیکا و همچنین با سنگ‌های آتشفشانی درون سازند شمشک مشخص گردیده است (Steger, 1966, Annells et al., 1975, Berberian and King 1981). همچنین، هیچ توده نفوذی مربوط به دوران مزوزوئیک در مناطق سوادکوه،



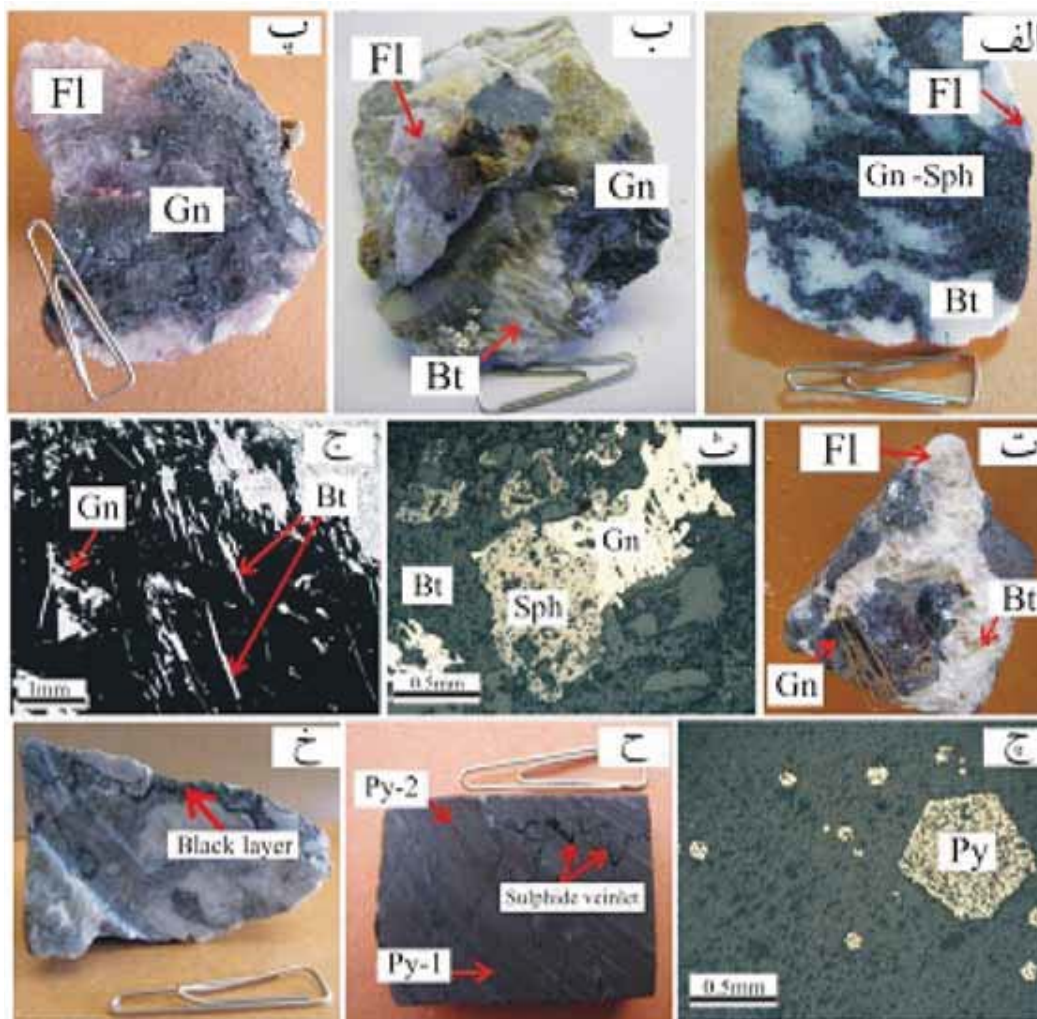
شکل ۲. ستون چینه‌شناسی مقاطع مختلف تریاس در البرز مرکزی و موقعیت افق‌های کانه‌دار در آن‌ها (با تغییرات از وحدتی دانشمند، ۱۳۶۲؛ علیرضایی، ۱۳۶۶؛ گرجی‌زاد، ۱۳۷۴؛ شریعتمدار، ۱۳۷۷)



شکل ۳. ساخت‌های ناهمشیب حاوی ماده معدنی در کانسارهای مورد مطالعه الف) ساخت رگه‌ای (پرکننده‌ی فضای خالی) از باریت و گالن در کانسار شش‌رودبار، ب) ساخت کارستی پرشده توسط باریت در کانسار شش‌رودبار، پ) ساخت عدسی باریت درون حفرات انحلالی سنگ میزبان کربناته در کانسار پاچی‌میانا، ت) ساخت رگه‌ای باریت در کانسار کم‌پشت، ث) ساخت عدسی ماده معدنی در حفرات کارستی در مجاورت شیل‌های زغال‌دار سازند شمشک در کانسار اراء، ج) نمایی از سازند شمشک در نزدیکی یکی از تونل‌های استخراجی در کانسار شش‌رودبار، چ) و ح) ماده معدنی در ارتباط با گسلش معکوس بین سازندهای الیکا و شمشک در کانسار کم‌پشت، خ) شیل‌های واجد رگه - رگچه‌های پیریت سازند شمشک در کانسار کم‌پشت. (اختصارات: گالن = Gn، فلوریت = Fl، پیریت = Py، باریت = Bt)

دانه‌های وجه‌دار تا بدون وجه با ابعاد کمتر از چند میلی‌متر تا حداکثر چند سانتی‌متر در ساخت‌های رگه‌ای، رگچه‌ای، پرکننده‌ی فضای خالی و درزه‌ها و شکستگی‌ها و کمتر به صورت افشان حضور دارد. پیریت در مقادیر فرعی بصورت افشان رگه- رگچه‌ای و برشی در زمینه سنگ میزبان کربناته تظاهر دارد. اسفالریت در مقادیر بسیار اندک در کانسارهای مورد مطالعه حضور دارد که صرفاً به صورت درهم‌رشدی با گالن مشاهده می‌شود (شکل ۴).

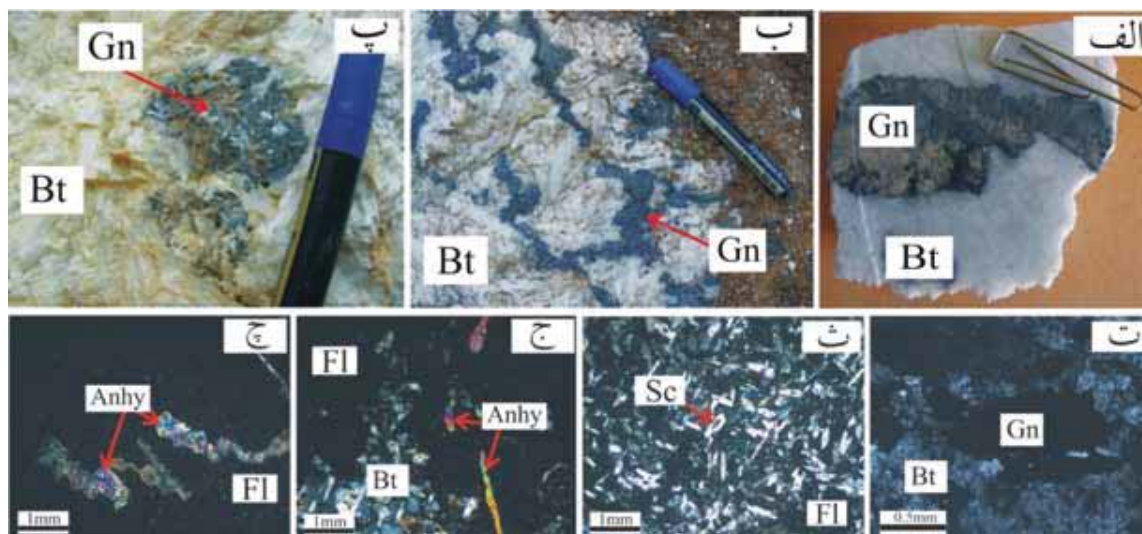
کانی‌شناسی در کانسارهای مورد مطالعه به طور کلی ساده بوده و متشکل از کانی‌های اصلی فلوریت، گالن، باریت و کانی‌های فرعی پیریت، کلسیت، دولومیت و به مقدار بسیار جزئی اسفالریت، کالکوپیریت، سروزیت، کوولیت، اسمیت‌زونیت، مالاکیت و آزوریت است. عمده‌ی رگه‌ها حاوی گالن- باریت، گالن- فلوریت و همراهی سه‌گانه‌ی گالن- فلوریت- باریت می‌باشند. گالن به عنوان کانی سولفیدی غالب در کانسارهای مورد مطالعه عمدتاً بصورت



شکل ۴. رخداد سولفیدها در کانسارهای مورد مطالعه، الف) همراهی فلوریت- گالن- اسفالریت- باریت با تظاهر رگه‌ای در کانسار شش‌رودبار، ب) همراهی سه‌گانه گالن دانه درشت- فلوریت بنفش- باریت شعاعی در کانسار کم‌پشت، پ) رگه حاوی گالن دانه درشت که در فلوریت تزریق شده است در کانسار پاچی‌میانا، ت) رگچه ضخیم گالن که در فلوریت و باریت نفوذ کرده است در کانسار اراء، ث) درهم‌رشدی گالن و اسفالریت در زمینه‌ی ای از جنس باریت در کانسار شش‌رودبار، ج) تقدم کانی‌سازی باریت نسبت به گالن در کانسار پاچی‌میانا، چ) پیریت وجه‌دار بصورت افشان در زمینه‌ی سنگ کربناته سیلیسی شده در کانسار شش‌رودبار، ح) رخداد پیریت‌های افشان (نسل اول) و رگه- ریزرگچه‌ای (نسل دوم) در زمینه سنگ کربناته واجد ریزرگچه سولفیدی در کانسار پاچی‌میانا، خ) لامینه سیاه رنگ ماده آلی که طی برخورد با محلول گرمابی فلزدار به سولفید (گالن، اسفالریت، پیریت، سروزیت) تبدیل شده است در کانسار پاچی‌میانا (اختصارات: گالن = Gn، اسفالریت = Sph، فلوریت = Fl، پیریت = Py، باریت = Bt)

پرشده توسط سیلیکا مشاهده شد که مبین رخداد کانی‌های تبخیری اولیه (ژپس و انیدریت) در متن سنگ میزبان بوده که طی دروغ ریختی^۱ توسط سیلیکا پر شده است. همچنین در برخی نمونه‌ها حضور انیدریت نیز در زمینه فلوریت تأیید شد که با رنگ‌های تداخلی بالا از سایر کانی‌ها متمایز می‌باشد (شکل ۵).

باریت از کانه‌های فراوان و شاخص در کانسارهای مورد مطالعه می‌باشد که عمدتاً بصورت رگه‌ای، توده‌ای، عدسی و کمتر افشان و به شکل شعاعی یا رشته‌ای در حفرات کارستی (پرشده‌گی فضاهای خالی و شکستگی‌ها) با همراهی دیگر کانی‌ها بویژه گالن و فلوریت تظاهر دارد. در اغلب سنگ‌های درون‌گیر در کانسارهای مورد مطالعه، قالب‌های تبخیری



شکل ۵. رخداد سولفات در کانسارهای مورد مطالعه (الف) وب نفوذ رگه گالن در باریت در کانسار کمپریش، (پ) و (ت) گالن بصورت پرکننده حفرات باریت در کمپریش، (ث) قالب‌های تبخیری پرشده توسط سیلیکا در کانسار شش‌رودبار، (ج) حضور تیغه‌هایی از انیدریت به همراه فلوریت و باریت در کانسار پاچی‌میانا، (چ) رخداد انیدریت در فلوریت در کانسار شش‌رودبار. (اختصارات: انیدریت = Anhy، گالن = Gn، اسفالریت = Sph، سیلیکا = Sc، فلوریت = Fl، پیریت = Py، باریت = Bt)

روش مطالعه و جمع‌آوری داده‌ها (مواد و روش‌ها)

بینوکولار تهیه گردید. بعد از پودر نمودن نمونه‌ها، تعداد کل ۲۶ عدد نمونه هر کدام با وزن تقریبی ۴-۲ گرم به منظور اندازه‌گیری نسبت‌های ایزوتوپی گوگرد سولفیدها و سولفات‌ها به آزمایشگاه ایزوتوپ پایدار Hatch در دانشگاه آتاوا (کانادا) ارسال شد. گاز SO_2 آزاد شده توسط طیف‌سنج جرمی نسبت ایزوتوپی دلتا XP مورد تجزیه قرار گرفت و نتایج آن بر حسب CDT (تروبلیت کانیون دیابلو) با دقت دستگاهی $\pm 0/2$ ارائه شد (جدول‌های ۱ و ۲).

پس از انجام مشاهدات صحرایی، تعداد ۲۹۴ نمونه از انواع پارائزهای کانیایی متنوع برداشت شد که به منظور بررسی‌های میکروسکوپی تعداد ۲۱۶ عدد مقطع نازک و ۷۸ عدد مقطع نازک-صیقلی از آن‌ها تهیه شد. بعد از خردایش کانسنگ‌های با ساخت، بافت و پارائز متنوع از کانی‌سازی سولفیدی و سولفاتی در کانسارهای پاچی‌میانا، شش‌رودبار، کمپریش و اراء، نمونه‌های خالص از گالن (۱۲ عدد)، پیریت (۶ عدد) و باریت (۸ عدد) به روش جداسازی دستی در زیر

جدول ۱. ترکیب ایزوتوپ گوگرد در باریت کانسارهای مورد مطالعه.

نام کانسار	شماره نمونه	$\delta^{34}\text{SCDT}$ (‰)	نوع کانی
پاچی میانا	Pm-1B	+۲۴/۹۸	باریت سوزنی
	pm-14B	+۲۲/۶۹	پُرکننده فضای خالی
شش رودبار	Hch-36B	+۳۰/۲۹	باریت سوزنی
	Hch-36B-D	+۳۰/۹۶	باریت سوزنی
	Hch-12BRL	+۳۲/۹۱	باریت سوزنی
	Hch-12BCF	+۲۵/۱۶	باریت کلوفرمی
کمپریش	Kp-9B	+۲۵/۴۷	باریت سوزنی
	Kp-5B	+۲۵/۸۹	باریت سوزنی

جدول ۲. ترکیب ایزوتوپ گوگرد کانی‌های سولفیدی (گالن و پیریت) در کانسارهای مورد مطالعه.

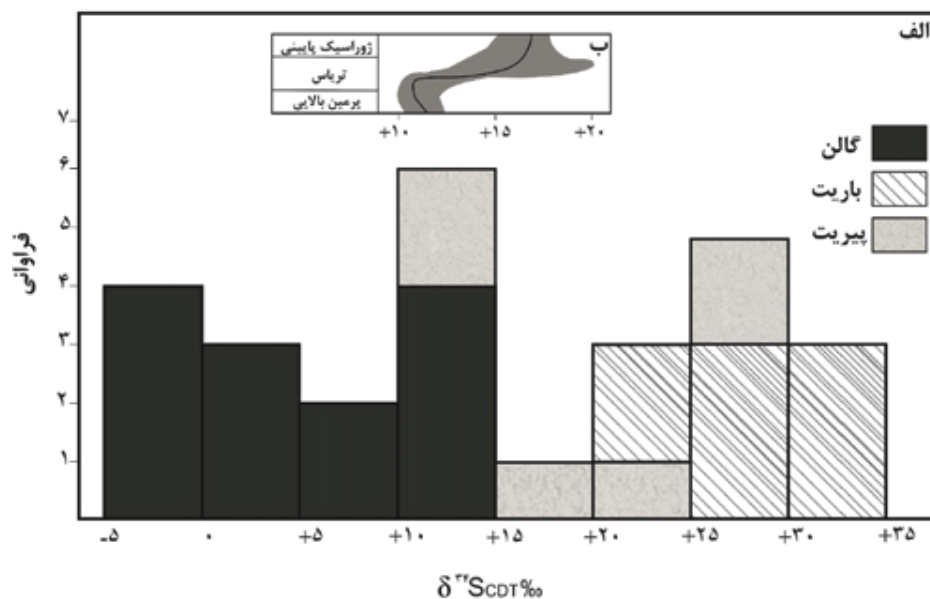
نام کانسار	شماره نمونه	$\delta^{34}\text{SCDT}$ (‰)	نوع کانی
پاچی میانا	Pm-1G	+۰/۲۸	گالن دانه درشت در رگچه واجد باریت و فلوریت
	Pm-27G	-۱/۵۰	گالن دانه متوسط در رگه واجد کلسیت و فلوریت
	Pm-27G-D	-۱/۶۱	گالن دانه متوسط در رگچه واجد کلسیت و فلوریت
	Pm-24G	+۰/۰۸	گالن دانه درشت در رگچه
	Pm-42G	-۰/۲	گالن دانه درشت همراه با اسمیت‌زونیت
اراء	E-25G	+۴/۳۸	گالن دانه درشت در رگچه واجد پیریت و سیلیکا
	E-16G	+۱۲/۴۹	گالن در رگچه واجد فلوریت و پیریت
	E-14G	+۱۲/۰۲	گالن دانه درشت تا متوسط در رگچه واجد فلوریت و پیریت
	E-10G	+۱۰/۷۱	گالن دانه درشت تا متوسط در رگچه واجد پیریت ریزدانه
	E-3GS	+۱۰/۹۴	گالن دانه متوسط در رگچه‌ی واجد فلوریت
	E-25P	+۲۳/۹۹	پیریت دانه‌ریز در رگچه واجد گالن و سیلیکا (اوپال/کلسدون)
	E-16P	+۱۴/۴۷	پیریت در رگچه واجد فلوریت و گالن
	E-14P	+۱۳/۲۲	پیریت دانه‌ریز در رگچه واجد فلوریت و گالن
	E-10P	+۲۵/۳۱	پیریت دانه‌ریز در رگچه واجد گالن دانه درشت تا متوسط
	E-10P-D	+۲۵/۸۳	پیریت دانه‌ریز در رگچه واجد گالن دانه درشت تا متوسط
	شش رودبار	Hch-12GCF	+۹/۸۱
Hch-36G		+۷/۱۸	گالن دانه‌ریز در رگچه واجد فلوریت و باریت
کمپریش	Kp-5G	-۱/۸۲	گالن دانه درشت در رگچه واجد فلوریت، پیریت و باریت
	Kp-5P	+۱۶/۳۵	پیریت دانه‌ریز همراه با فلوریت، گالن و باریت رگه‌ای

نتایج

ایزوتوپ گوگرد سولفیدها

(جدول ۲) که نشان می‌دهد ایزوتوپ گوگرد پیریت‌ها در مقایسه با گالن‌ها سنگین‌تر می‌باشد. ترکیب ایزوتوپی گوگرد گالن در کانسارهای پاچی‌میانا و کمپریش با کانسارهای اراء و شش‌رودبار تفاوت آشکاری دارد به‌گونه‌ای که سبک‌ترین مقادیر ایزوتوپ گوگرد (+۰/۲۸ تا -۱/۸۲ در هزار) در بین نمونه‌های گالن متعلق به کانسارهای پاچی‌میانا و کمپریش است در حالی که کانسارهای اراء و شش‌رودبار دارای فراوانی بیشتری از ایزوتوپ‌های سنگین گوگرد هستند. مقایسه‌ی دامنه تغییرات ایزوتوپ گوگرد در کانسارهای مورد مطالعه با مخازن و منابع اصلی گوگرد در زمین، بیشترین هم‌پوشانی آنها را با ترکیب ایزوتوپی گوگرد سولفات‌های تبخیری و سولفات گرمابی دارد و برای مقادیر سبک با مقادیر جبه‌ای، SO₂ آتشفشانی و سنگ‌های آذرین (بازالت و گرانیت) هم‌پوشانی نسبی دارد (شکل ۷).

مقادیر δ³⁴S برحسب استاندارد ترویلیت کانیون دیابلو (CDT) بطور کلی در کانی‌های سولفیدی (گالن و پیریت) کانسارهای مورد مطالعه از -۱/۸۲ تا +۲۵/۸۳ در هزار در تغییر است، که نشان می‌دهد اولاً ترکیب ایزوتوپی گوگرد سولفیدها در کانسارهای مورد مطالعه دامنه گسترده‌ای دارد و ثانیاً عمده سولفیدها (حدود ۸۰ درصد) از مقادیر سنگین ایزوتوپ گوگرد شبیه به سولفات آب دریای هم‌زمان (تریاس) برخوردار هستند (شکل ۶). بنابراین، یک ناهمگنی ایزوتوپی با مقادیر سنگین ایزوتوپ گوگرد در سولفیدهای غالب (گالن و پیریت) در این کانسارها قابل استنباط است. گستره تغییرات مقادیر δ³⁴S برای پیریت بین +۱۳/۲۲ تا +۲۵/۸۳ در هزار و برای گالن بین -۱/۸۲ تا +۱۲/۴۹ در هزار می‌باشد



شکل ۶. توزیع ترکیب ایزوتوپی گوگرد در کانی‌های سولفیدی و سولفات کانسارهای مورد مطالعه و مقایسه آن با مقادیر δ³⁴S سولفات آب دریای تریاس (منحنی ترکیب ایزوتوپی گوگرد سولفات آب دریا مربوط به پرمین پایانی- تریاس- ژوراسیک آغازین از Claypool et al., 1980).

ایزوتوپ گوگرد سولفات‌ها

باریت‌ها است. همانطور که انتظار می‌رود، ترکیب ایزوتوپی گوگرد در باریت کانسارهای مورد مطالعه سنگین‌تر از ترکیب ایزوتوپ گوگرد سولفیدها می‌باشد (شکل ۶). مقایسه دامنه تغییرات ایزوتوپ گوگرد در باریت‌های مورد مطالعه با مخازن

مقادیر δ³⁴S باریت در کانسارهای مورد مطالعه بین +۲۲/۶۹ تا +۳۲/۹۱ در هزار در تغییر است (جدول ۱). این داده‌ها دامنه محدودی از مقادیر سنگین ایزوتوپ گوگرد را در باریت‌ها نشان می‌دهد که موید همگنی ایزوتوپی گوگرد در

سازندی آب دریای همزمان با رسوب‌گذاری سنگ میزبان؛ (۵) گوگرد نفتی- آلی (یا تجزیه ترکیبات گوگرددار موجود در هیدروکربن‌ها) و (۶) گوگرد با منشا ماگمایی سازگار بوده است (Heyl et al., 1974, Ohmoto and Rye, 1979, Sangster 2006, Leach et al., 2005). در اکثر موارد، منبع اصلی گوگرد به سولفات آب دریای همزمان با سنگ میزبان این کانسارها ختم می‌شود که در کانی‌های اولیه ته‌نشست یافته در طی رسوب‌گذاری و دیازنز (ژئیس، انیدریت، باریت‌های اولیه) و یا در آب‌های فسیلی- سازندی قرار داشته است (Leach et al., 2005). با این وجود، مقدار $\delta^{34}\text{S}$ برای گالن و اسفالریت در این کانسارها نسبت به آب دریای همزمان با سنگ میزبان کانی‌سازی معمولاً کمتر می‌باشد (Sasaki and Krouse 1969, Goodfellow and Sangster 1990, Jonasson 1984). گوگرد مشتق شده از منابع مختلف پس از مدتی توسط یک یا چند فرآیند مشتق شده از منابع پوسته‌ای مختلف، گستره‌ی وسیعی از مقادیر $\delta^{34}\text{S}$ را در کانی‌های سولفیدی کانسارهای نوع دره میسی‌سی‌پی نشان می‌دهد که البته هر کانسار یک گستره مشخص و منحصر به فردی از $\delta^{34}\text{S}$ کانی‌های سولفیدی و سولفات‌ها را دارا می‌باشد که ممکن است نشان‌دهنده منشاء گرفتن گوگرد از یک یا چند منبع احتمالی ذکر شده در بالا باشد.

سولفیدها

دامنه مقادیر $\delta^{34}\text{S}$ در کانی‌های سولفیدی کانسارهای مناطق مورد مطالعه در مقیاس ناحیه‌ای وسیع بوده (از ۱/۸۲- تا ۲۵/۸۳+ در هزار)، لیکن برای هر کانسار از دامنه محدودی برخوردار است. دامنه گسترده در ترکیب ایزوتوپی گوگرد نشان می‌دهد که گوگرد مورد نیاز برای کانه‌زایی سولفیدی کانسارهای مورد مطالعه از منابع مختلفی تامین گردیده است و به عبارتی ناهمگنی ایزوتوپی از لحاظ منبع تامین‌کننده گوگرد در مقیاس ناحیه‌ای وجود داشته است. با توجه به نسبت‌های ایزوتوپی سنگین گوگرد و برپایه هم‌پوشانی ترکیب ایزوتوپی گوگرد سولفیدها (پیریت، گالن)

و منابع اصلی ایزوتوپ گوگرد در زمین، هم‌پوشانی آن‌ها را با ترکیب ایزوتوپی گوگرد سولفات‌های تبخیری و سولفات‌های گرمابی نشان می‌دهد (شکل ۷).



شکل ۷. گستره تغییرات ایزوتوپ گوگرد در کانی‌های گالن، پیریت و باریت کانسارهای مورد مطالعه و مقایسه با مخازن مختلف در زمین (نمودار پایه تلفیقی از هوفز، 2004, Allegre, 2004, Rollinson 1995, 2008)

بحث

منشاء گوگرد

یکی از مسائل مهم در مطالعه کانسارهای سرب و روی با سنگ میزبان کربناته (نوع دره میسی‌سی‌پی)، منبع تامین گوگرد مورد نیاز برای کانی‌سازی می‌باشد. مقادیر ایزوتوپ گوگرد سولفیدهای کانسارهای سرب و روی نوع دره میسی‌سی‌پی در سراسر جهان با گوگردهای مشتق شده از منابع مختلف پوسته‌ای مانند (۱) کانی‌های گوگرددار هم‌زاد با رسوب‌گذاری و دیازنز در سنگ‌های میزبان مانند انیدریت، ژئیس و باریت اولیه؛ (۲) شیل‌های نفتی، شیل‌های بازماندی ناشی از فعل و انفعالات شیمیایی واحدهای شیل نفتی- کربناتی در مجاورت کانسنگ؛ (۳) عدسی‌های تبخیری- سولفات‌ها در واحدهای رسوبی؛ (۴) سولفات شورآب فسیلی-

نتیجه، همه این شواهد موید شرایط دیرینه اقلیم ذکر شده برای رسوب‌گذاری سازند الیکا در تریاس ناحیه البرز است. برپایه شواهد صحرایی و مطالعات ساخت و بافت کانسنگ‌ها در مطالعات متعدد انجام پذیرفته در این کانسارها (علیرضایی، ۱۳۶۶؛ گرجی‌زاد ۱۳۷۴؛ راستاد و شریعتمدار، ۱۳۸۰؛ ذبیحی‌تبار، ۱۳۹۲؛ مهربان ۱۳۹۲؛ نبی‌لو، ۱۳۹۳؛ سفیدیان ۱۳۹۳)، کانی‌سازی در دو مرحله کلی (۱) هم‌زاد با دیاژنز و (۲) پس از دیاژنز صورت پذیرفته است. مرحله کانی‌سازی هم‌زاد با دیاژنز در گامه‌های اولیه می‌توانسته با تراوش رو به پایین شوراب‌ها از طبقات سازند پالند (یا نهشته‌های سوادکوه) به داخل طبقات زیرین (بخش‌های بالایی سازند الیکا) باعث نهشته شدن باریت، گالن، پیریت و فلوریت به صورت ساخت و بافت‌های اولیه دیاژنتیکی مانند افشان و یا ژئود شده باشد. رخداد باریت‌های سوزنی، گالن و پیریت دانه‌ریز و فلوریت به صورت افشان و یا در قالب کانی‌های تبخیری (اشکال دروغین) در کانسنگ‌های معادن کمربست و آراء (راستاد و شریعتمدار، ۱۳۸۰؛ مهربان ۱۳۹۲) می‌تواند تأییدی بر نقش تبخیری‌های سازند پالند در تأمین گوگرد مورد نیاز برای کانی‌سازی سولفیدی و سولفاتی مراحل اولیه کانی‌سازی در معادن مورد مطالعه باشد. بنابراین، تبخیری‌ها چه به صورت کانی‌های سولفاته هم‌زاد با رسوب‌گذاری و دیاژنز در زمینه سنگ‌های کربناته میزبان (سازند الیکا) مانند انیدریت، ژپس و باریت اولیه و چه بر روی آن‌ها (نهشته‌های سوادکوه یا پالند) می‌توانند به عنوان یکی از منابع مهم تأمین‌کننده گوگرد برای کانی‌سازی در دو کانسار شش‌رودبار و آراء معرفی شوند. همچنین، هم‌پوشانی بخشی از ترکیب ایزوتوپی گوگرد گالن‌ها در این کانسارها با سولفات‌های گرمابی می‌تواند بیانگر تأمین بخشی از گوگرد مورد نیاز برای تشکیل گالن از باریت‌ها و در نهایت از تبخیری‌های پالند باشد. حضور گالن‌های دانه درشت در زمینه باریت، برجای ماندن تیغه‌هایی از باریت در داخل این گالن‌ها (بافت جان‌شینی) و همچنین حضور گالن‌های وجه‌دار در حاشیه رگه-رگچه‌های باریتی در کانسارهای مورد مطالعه موید این مطلب است (شکل‌های ۴ و ۵).

در مقایسه، کانسارهای پاچی میانا و کمربست گستره

در کانسارهای آراء و شش‌رودبار با مقادیر ایزوتوپ گوگرد سولفات تبخیری‌های آب دریای هم‌زمان با سنگ میزبان (تریاس؛ شکل ۷)، به نظر بارزترین منبع برای تأمین گوگرد مورد نیاز کانی‌سازی در این کانسارها تبخیری‌ها هستند. حضور تبخیری‌ها در منطقه‌ی کانسارهای مورد مطالعه را می‌توان از دیدگاه چینه‌شناسی ناحیه‌ای و محلی مورد بررسی قرار داد.

در مقیاس ناحیه‌ای، حوضه رسوبی تریاس میانی در البرز مرکزی که میزبان رسوب‌گذاری سازند الیکا و کانی‌سازی فلوریت در مقیاس ناحیه‌ای بوده است دارای شرایط دریایی کم‌ژرفا و اقلیم گرم و خشک با رسوب‌گذاری کربناته فلات قاره‌ای نوع رمپ به ویژه در ابتدای تریاس میانی بوده است (لاسمی و همکاران، ۱۳۷۶؛ لاسمی و همکاران، ۱۳۷۹).

رخساره‌های نوع کولابی، ساحلی و پهنه‌های جزر و مدی واجد قالب کانی‌های تبخیری دارای بیشترین گسترش و ضخامت در بخش‌های بالایی سازند الیکا هستند (لاسمی و همکاران، ۱۳۷۹). در تأیید این مشخصه‌های رسوب‌شناسی و چینه‌شناسی حوضه رسوب‌گذاری الیکا، علیرضایی (۱۳۶۶) به حضور واحدهای گچی در نهشته‌های معروف به سوادکوه به سن تریاس پسین با تناوبی از دولومیت و مارن و کمتر شیل و گچ اشاره دارد که بر روی واحدهای کربناته میزبان کانی‌سازی (سازند الیکا) قرار می‌گیرند؛ این در حالی است که قبلاً وحدتی دانشمند (۱۳۶۲) این نهشته‌ها را با تناوبی از شیل، ماسه‌سنگ، آهک مارنی و آهک با عنوان سازند غیر رسمی پالند معادل سازند نای‌بند در تریاس بالایی ایران مرکزی معرفی نموده است. در مقیاس محلی و در ستون چینه‌شناسی کانسارها، شریعتمدار (۱۳۷۷) و راستاد و شریعتمدار (۱۳۸۰) در اکثر رخساره‌های کربناته سازند الیکا در کانسار شش‌رودبار تبخیری‌ها را به صورت عدسی، نودول، قالب‌های دروغین و ژئودهای انحلالی ژپس و انیدریت در سنگ‌های کربناته میزبان کانی‌سازی و وجود دولومیت گچی با لایه‌بندی ضخیم به رنگ خاکستری روشن تا نخودی در افق کانه‌دار که حاصل فرآیندهای دیاژنتیکی است، گزارش کرده‌اند. محققین مذکور همچنین در تحتانی‌ترین بخش از سازند الیکا به آثاری از کانی‌های تبخیری اشاره داشته‌اند. در

et al., 1994, Gomez-Fernandez et al., 2000, Xue et al., 2007, Sanchez et al., 2010, Zhou et al., 2013)

سولفات‌ها

باریت در کانسارهای مورد مطالعه دارای مقادیر سنگین $\delta^{34}\text{S}$ (از ۲۲/۶۹+ تا ۳۲/۹۱+ در هزار) است که با ترکیب ایزوتوپی گوگرد سولفات‌های تبخیری و سولفات‌های گرمابی هم‌پوشانی نشان می‌دهد. از طرفی، ترکیب ایزوتوپ گوگرد باریت‌های مورد مطالعه سنگین‌تر از ترکیب ایزوتوپ گوگرد سولفات آب دریای هم‌زمان تریاس (۱۰+ تا ۲۰+ در هزار، Claypool et al., 1980) و همچنین تریاس پایانی تا ژوراسیک تحتانی (۱۱+ تا ۲۳+ در هزار، Strauss 1997, Cortecchi et al., 1981) می‌باشد. سنگین‌تر بودن ایزوتوپ گوگرد سولفات (باریت) نسبت به آب دریای هم‌زمان در کانی‌های سولفات (باریت) برخی از کانسارهای نوع دره میسی‌سی‌پی نظیر آپالاچین (Jones et al., 1996) و کانسارهای فلوریت‌دار Cave-in-rock (Richardson et al., 1988) و Asturias (Sanchez et al., 2010) نیز گزارش شده است. همچنین وهاب‌زاده و همکاران (۱۳۸۷) مقدار $\delta^{34}\text{S}$ بین ۲۹/۴۱+ تا ۴۶/۵۳+ در هزار کانسارهای کم‌ریش، اشچال و دراسله را برای باریت‌ها گزارش کرده‌اند. حضور تبخیری‌های اولیه در کانسارهای مورد مطالعه به صورت نودول، قالب‌های دروغین و ژئودهای انحلالی ژپیس و انیدریت که از آن‌ها به‌عنوان ساخت و بافت‌های کانی‌سازی دیاژنتیکی حاصل از ته‌نشست آب دریای تریاس در سنگ‌های کربناته میزبان کانی‌سازی (و دولومیت گچی) نام برده شده است (شریعتمدار، ۱۳۷۷؛ راستاد و شریعتمدار، ۱۳۸۰) می‌تواند به عنوان منبع تأمین‌کننده‌ی گوگرد مورد نیاز برای کانی‌سازی باریت با ترکیب ایزوتوپی گوگرد نه‌چندان سنگین در کانسارهای مورد مطالعه (مقادیری شبیه یا نزدیک به مقدار $\delta^{34}\text{S}$ در سولفیدهای مورد مطالعه؛ جدول ۱) در نظر گرفته شود. افزایش تبخیر در طی مراحل نهایی تکامل حوضه رسوب‌گذاری الیکا و پالند (احتمالاً تریاس پایانی) و پیشرفت فرایند دیاژنز (به دلیل ادامه رسوب‌گذاری نهشته‌های تخریبی- تبخیری موسوم به پالند

خیلی باریک از مقادیر سبک $\delta^{34}\text{S}$ (از ۱/۸۲- تا ۰/۲۸+ در هزار) را به نمایش گذاشته‌اند که نزدیک به مقدار سبک ایزوتوپ گوگرد با منشا آذرین (گرانیت، بازالت، SO_2 و H_2S آتشفشانی) هستند و همچنین مقادیر آن با گوگردهای زیست‌زاد هم‌پوشانی دارند. در ارتباط با منشا آذرین گوگرد، حضور واحدهای آذرین قدیمی‌تر از واحدهای کربناته میزبان در نزدیکی افق‌های واجد کانی‌سازی یا در داخل ستون چینه‌شناسی این کانسارها ضروری است. برپایه ستون چینه‌شناسی کانسار پاچی‌میانا (گرچی‌زاد، ۱۳۷۴) و شرق دوآب (نزدیک معدن کم‌ریش؛ علیرضایی، ۱۳۶۶) واحدهای آتشفشانی مافیک با ترکیب دیاباز- بازالت به صورت هم‌شیب با لایه‌بندی و جوان‌تر بر روی کربنات‌های سازند الیکا و با فاصله زیاد و دور از افق‌های کانه‌دار (گرچی‌زاد، ۱۳۷۴) حضور دارند. همچنین شریعتمدار (۱۳۷۷) در منطقه‌ی شش‌رودبار، حضور سنگ‌های آتشفشانی به صورت بین لایه‌ای با بخش‌های بالایی الیکا و شمشک را گزارش کرده است. بر این اساس، ثبت مقادیر سبک ایزوتوپ گوگرد در گالن‌های این دو کانسار را نمی‌توان به منابع آذرین نسبت داد. از طرف دیگر، وجود پیریت‌های افشان اولیه (هم‌زاد با دیاژنز و بدون ارتباط با ریزشکستگی‌ها و ریزرگچه‌ها در متن سنگ‌آهک، آهک‌میکرایی و رخساره سیلیسی) در رخساره آهک دولومیتی و آهک سیلیسی، لامینه‌های سیاه رنگ ماده آلی در رخساره آهک میکرایی و لامینه‌های جلبکی در رخساره آهک دولومیتی همراه با افق‌های تیره رنگ از مواد آلی در تناوب با آهک خاکستری و دولومیت واجد نودول‌هایی از چرت در کانسار پاچی‌میانا (گرچی‌زاد، ۱۳۷۴) و همچنین حضور شیل‌های تیره‌رنگ حاوی مواد آلی با/یا بدون رگه‌های پیریت مربوط به قاعده سازند شمشک در سطح تماس آن‌ها با سنگ‌های کربناته میزبان در کانسارهای کم‌ریش و پاچی‌میانا (شکل ۳) را می‌توان به‌عنوان مشارکت ماده آلی یا پیریت‌های رسوبی (دیاژنتیکی) در ایجاد مقادیر سبک $\delta^{34}\text{S}$ طی احیای حرارتی- شیمیایی در کانسارهای نوع دره میسی‌سی‌پی در نظر گرفت (Richardson et al., 1988, Iyer et al., 1992, Ghazban

Mosier 1989, Lventhal 1990, Sanchez et al., 2010, Zhou et al., 2013). فرآیندهای احیاء کننده که تفکیک ایزوتوپی گونه‌های گوگرد (سنگین و سبک) را در فازهای سولفیدی و سولفات‌ها همراه دارد، تفاوت ترکیب ایزوتوپی گوگرد بین سولفیدها و سولفات‌ها ($\Delta^{34}\text{S}_{\text{sulfate-sulfide}}$) را نیز به وجود می‌آورد هوفز، (2004) که می‌تواند به حدود ۱۴ تا ۲۴ در هزار برسد (Krouse et al., 1988, Ohmoto et al., 1990, Machel et al., 1995, Ohmoto and Goldhaber 1997) احیای گوگرد اکسیدی (یون سولفات) موجود در محلول گرمابی کانه‌ساز توسط یون‌های آهن فرو (در اثر برخورد با سولفیدهای اولیه دیاژنتیکی موجود در سنگ میزبان مانند پیریت) و یا تجزیه حرارتی پیوندهای گوگرد در سولفیدهای مذکور توسط این محلول‌ها، منجر به تفکیک ایزوتوپی سولفات- سولفید با گستره $\Delta^{34}\text{S}$ بین صفر تا ۲۵ در هزار می‌شود (Ohmoto and Rye 1979). در مقایسه، فرآیند احیای گوگرد اکسیدی در محلول گرمابی کانه‌ساز طی احیای حرارتی در اثر تماس با ماده آلی و هیدروکربن‌ها در سنگ میزبان یا ناشی از تجزیه حرارتی پیوندهای گوگرد در مواد آلی باعث ایجاد تفکیک کمتری (در حدود صفر تا ۱۵ در هزار سبک‌تر از سولفات) می‌شود (Krouse et al., 1988, Hunt, 1996, Leach et al., 2005). احیای باکتریایی سولفات موجود در محلول گرمابی کانه‌ساز معمولاً گستره وسیعی از مقادیر بسیار سبک ایزوتوپ گوگرد (۳۰- تا ۵- در هزار = $\delta^{34}\text{S}$) را در کانسارهای نوع دره میسی‌سی‌پی نشان داده است (Heyl et al., 1974, Bowden et al., 2003, Scheroll 2004) هوفز، (2004) با توجه به شناسایی منابع احتمالی گوگرد برای کانی‌سازی سولفیدی (گالن- پیریت \pm اسفالریت) در کانسارهای مورد مطالعه شامل: (۱) سولفات تبخیری آب دریای هم‌زمان با سنگ میزبان به سن تریاس، (۲) باریت‌های گرمابی، (۳) پیریت‌های دیاژنتیک اولیه و (۴) مواد آلی موجود در سنگ‌های میزبان و برپایه تفاوت موجود در ترکیب ایزوتوپی گوگرد سولفات‌ها و سولفیدها در مقیاس ناحیه‌ای در کانسارهای مورد مطالعه ($\Delta^{34}\text{S}_{\text{sulfate-sulfide}} \sim +02\%$)،

و سوادکوه و رسوب‌گذاری مولاسی شمشک) و به دنبال آن چین‌خوردگی، گسلش و فشردگی حوضه رسوبی مذکور (ناشی از کوهزایی سیمین میانی در ابتدای تریاس پایانی؛ Wilsen et al., 2009) می‌توانسته منجر به تراوش بیشتر شوراب‌های غنی شده از ایزوتوپ سنگین گوگرد از نهشته‌های پالند به داخل سازند الیکا و شکل‌گیری باریت‌های با غنای بیشتر از ایزوتوپ سنگین گوگرد در مراحل نهایی دیاژنز- اپیژنتیک نسبت به باریت‌های دیاژنتیک اولیه شده باشد. تایید این الگوی احتمالی برای زایش بخش نهایی کانی‌سازی دیاژنتیک- اپیژنتیک در کانسارهای مورد مطالعه نیاز به مطالعات تکمیلی در این زمینه دارد. هم‌پوشانی مقادیری از $\delta^{34}\text{S}$ باریت‌های مورد مطالعه با باریت‌های گرمابی را نمی‌توان مرتبط با محلول‌های گرمابی با منشاء دیاژنتیکی و یا آذرین در نظر گرفت زیرا سولفات‌های دما بالا با هر نوع خاستگاه گرمابی (آذرین‌زاد و رسوبی‌زاد) با توجه به اصول تفکیک ایزوتوپی (ارتباط معکوس بین تفکیک ایزوتوپی و دما؛ هوفز (2004) نمی‌توانند از ایزوتوپ سنگین (مانند ^{34}S) غنی باشند.

فرآیندهای احیاء کننده گوگرد

برای نهشته شدن فلزات کالکوفیل مانند سرب، روی، آهن و مس به صورت کانی‌های سولفیدی از محلول‌های گرمابی به حضور گوگرد احیایی در محل ته‌نشست فلزات نیاز است. منبع اصلی گوگرد سولفیدها در اغلب کانسارهای سرب- روی دره میسی‌سی‌پی، سولفات آب دریای هم‌زمان با سنگ میزبان این کانسارها در نظر گرفته می‌شود که در کانی‌های اولیه ته‌نشست یافته در طی رسوب‌گذاری و دیاژنز (ژئیس، انیدریت، باریت‌های اولیه) و یا در آب‌های فسیلی- سازندی وجود داشته و پس از مدتی توسط یک یا چند فرآیند احیاء شده است (Seal (2006), Leach et al. (2005). فرآیندهای متفاوتی برای احیای گوگرد اکسیدی در این کانسارها مطرح شده است که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به احیای باکتریایی، احیای حرارتی- شیمیایی توسط مواد آلی و سولفیدهای دیاژنتیکی اولیه موجود در سنگ میزبان اشاره نمود (Sakai, 1968, Ohmoto, 1972, Rye and Ohmoto and Goldhaber and 1974, Ohmoto and Rye 1979,

در چهارچوب الگوی منشا گرمایی برای کانسارهای مورد مطالعه، تغییر در ویژگی‌های ترمودینامیکی و فیزیک-شیمی محلول‌های گرمایی رسوبی‌زاد (دیاژنتیکی یا شوراب‌های عمیق حوضه‌ای) مانند تغییر در pH و حالت اکسیداسیونی سیالات کانسنگ‌ساز، تغییر در دمای محلولی که فلز و گوگرد اکسیدی (یون سولفات) را با خود تا محل ته‌نشست کانه حمل می‌کند، می‌تواند باعث تغییر در ترکیب ایزوتوپی گوگرد کانه‌ها شود (Ohmoto and Goldhaber 1997)؛ هوفز، ۲۰۰۴). اگر حمل فلز (سرب-روی-آهن-باریم) و گوگرد (یون سولفات) در محلول واحدی فرض شوند در نتیجه افزایش pH و کاهش دما و به تبع آن افزایش تفکیک ایزوتوپی می‌بایست ابتدا سولفات‌های غنی از ایزوتوپ‌های سنگین گوگرد (سنگین‌تر از آب دریای همزمان) نهشته شده به طوری که سیال از ایزوتوپ‌های سنگین گوگرد تهی می‌شود و سپس در ادامه سولفیدهای حاوی ایزوتوپ‌های سبک‌تر گوگرد نهشته شوند. این تهی‌شدگی در محلول گرمایی با روند تعادلی $\delta^{34}\text{S}$ برای گالن > پیریت > باریت در منطقه مورد مطالعه سازگاری دارد. از طرفی تقدم کانی‌سازی باریت نسبت به گالن که با توجه به ساخت و بافت‌هایی که در آن باریت به صورت تیغه‌های باقی‌مانده در گالن حضور دارد و همچنین وجود گالن در حاشیه رگه باریتی و یا در فضاهای خالی پر شده باریت توسط گالن مشاهده شده است، تأییدکننده این امر می‌باشد. همچنین ممکن است یک سیال گرمایی باریم‌دار (بدون همراهی دیگر فلزات) واجد گوگرد اکسیدی مشتق شده از تبخیری‌های پالند در منطقه وجود داشته باشد که در اثر تماس با سنگ میزبان کربناته و در نتیجه افزایش pH منجر به نهشت باریت با ترکیب ایزوتوپی گوگرد سنگین (بدون همراهی کانسنگ‌های سولفیدی) در منطقه شده باشد که حفرات کارستی پر شده توسط باریت و همچنین رگه‌های ضخیم کانی‌سازی باریت (بدون همراهی گالن) به‌عنوان شاهدهی بر این ادعا می‌باشد. همگنی ایزوتوپی مشاهده شده در ترکیب ایزوتوپی گوگرد باریت‌ها در کانسارهای مورد مطالعه که از غنی‌شدگی بالایی در ایزوتوپ‌های سنگین گوگرد برخوردارند، می‌تواند تأییدکننده نقش محلول‌های گرمایی مجزایی با خاصیت اکسیداسیونی

مهم‌ترین فرآیندهایی که باعث تولید گوگرد احیایی برای رخداد کانی‌سازی سولفیدی در کانسارهای مورد مطالعه گردیده است را می‌توان احیای حرارتی-شیمیایی معرفی نمود. تجزیه حرارتی - شیمیایی گوگرد سولفات‌های اولیه دیاژنتیکی در سنگ میزبان و همچنین احیای حرارتی-شیمیایی باریت‌هایی که از لحاظ توالی پاراژنتیکی مقدم بر سولفیدها هستند و همچنین گوگرد اکسیدی موجود در محلول‌های گرمایی مشتق شده از تبخیری‌های پالند می‌تواند به‌عنوان مهم‌ترین عامل برای ایجاد مقادیر سنگین ایزوتوپ گوگرد در سولفیدهای کانسارهای مورد مطالعه به‌ویژه در کانسارهای شش‌رودبار و اراء معرفی شوند. تجزیه حرارتی سولفیدهای اولیه دیاژنتیکی (پیریت) و یا احیاء گوگرد اکسیدی موجود در محلول‌های گرمایی کانه‌ساز توسط آهن فرو در سولفیدهای مذکور به‌همراه تجزیه حرارتی پیوندهای گوگردی در لامینه‌های واجد مواد آلی می‌تواند مقادیر نسبتاً سبک ایزوتوپ گوگرد در سولفیدهای پاچی‌میان و کم‌ریش را باعث شده باشد. دمای متوسط تا نسبتاً بالایی کانی‌سازی (دمای همگن شدگی میانبارهای سیال بین ۱۲۰ تا ۱۴۰°C در فلوریت‌های موجود در زون‌های گسله و بین ۱۶۰ تا ۱۹۰°C در فلوریت‌های کانسنگ‌های با بافت گورخری که نوعی بافت جاننشینی است در کانسار شش‌رودبار (شریعتمدار، ۱۳۷۷) همراه با عدم حضور دامنه گسترده از مقادیر منفی برای ترکیب ایزوتوپی گوگرد سولفیدها در دو مقیاس ناحیه‌ای و مقیاس کانسارهای منفرد دلیلی بر عدم عملکرد احیای باکتریایی سولفات و در مقابل نقش اساسی دما در احیای سولفات در کانسارهای مورد مطالعه می‌باشد (Krous et al., 1988, Machel 1989, Velasco et al., 2003). مطالب فوق گویای این است که مقادیر نزدیک به صفر در هزار ایزوتوپ گوگرد لزوماً بیانگر یک منشاء ماگمایی (Ohmot, 1972) یا باکتریایی برای گوگرد کانسنگ‌ها نمی‌باشد. گستره دمایی مطلوب و بهینه برای احیای باکتریایی سولفات بین ۳۰ تا ۴۵°C است (Orr, 1974, Seal 2006)، هر چند که برخی از پژوهشگران دماهایی تا حدود حداکثر ۱۱۰°C را برای احیای باکتریایی سولفات گزارش کرده‌اند (نظیر، Zobell, 1963, Trudinger et al., 1985, Jorgensen et al., 1992).

ژیپس، باریت) به عنوان منبع احتمالی گوگرد در سولفیدهای کانسارهای شش رودبار و آراء پیشنهاد می شوند.

۳. حضور پیریت های دیاژنتیکی و لامینه های غنی از ماده آلی در زمینه ی سنگ میزبان و شیل های واجد ماده آلی و پیریت رگه ای موجود در سازند شمشک منجر به سبک تر شدن (تهی شدگی) ایزوتوپ گوگرد سولفیدها در کانسارهای پاچی میانا و کمپریش شده است.

۴. با توجه به مقادیر سنگین ایزوتوپ گوگرد در شش رودبار و آراء و فقدان مقادیر منفی گسترده در پاچی میانا و کمپریش، عامل احیا کننده سولفات در کانسارهای مورد مطالعه احیای حرارتی- شیمیایی سولفات با مشارکت ماده آلی و یون آهن فرو پیشنهاد می شود.

۵. سنگین تر بودن نسبی ایزوتوپ گوگرد باریت های مورد بررسی نسبت به آب دریای همزمان (تریاس) می توانسته مربوط به منشأ گرفتن گوگرد از سازندهای تبخیری- تخریبی پالند و سوادکوه بوده باشد که بواسطه کم ژرفا شدن و در نتیجه تبخیر بیشتر آب حوضه رسوب گذاری الیکا، با غنای بیشتر از گوگرد سنگین تر نهشته شده بودند. تراوش شوراب ها از این واحدهای تبخیری واجد گوگرد سنگین تر به داخل سازند الیکا با پیشرفت دیاژنز باریت های با ترکیب ایزوتوپی سنگین گوگرد را برجای گذاشته است.

منابع

- آقاباتی، ع.، ۱۳۸۳. زمین شناسی ایران. سازمان زمین شناسی و اکتشاف معدنی کشور، ۵۸۶.
- ذبیحی تبار، ش.، شفیع بافتی، ب.، مهربان، ز.، شمس الدینی، م.، ۱۳۹۲. ساخت و بافت کانی سازی سولفیدها، سولفات ها و کربنات ها در معادن فلوریت البرز مرکزی (شرق مازندران). پنجمین همایش انجمن زمین شناسی اقتصادی ایران، مشهد.

بالا و غنی از ^{34}S (یون سولفات) برای کانی سازی باریت در کانسارهای مورد مطالعه باشد.

تفکیک ایزوتوپی تعادلی یکی دیگر از مکانیسم هایی است که تهی شدگی تدریجی در ایزوتوپ سنگین کانه ها که به طور پی در پی از محلول های گرمابی کانه ساز ته نشین شده اند را توضیح می دهد (Sakai 1968, Grootenboer and Schwarz 1969, Boni et al., 1988, Ohmoto and Golhaber 1997, هوفز، 2004). منظور از تفکیک تعادلی این است که محلول گرمابی کانه ساز با ته نشینی اولین فازها از ایزوتوپ های سنگین تهی می شود و در نتیجه فازهای بعدی ته نشین شده از تهی شدگی در ایزوتوپ های سنگین برخوردار خواهند شد (Gomez-Fernandez et al., 2000). Bachinski (1969) Sasaki and Krous (1969) برای برخی از کانی های سولفیدی رایج روند افزایش در مقادیر $\delta^{34}\text{S}$ را به صورت گالن > کالکوپیریت > اسفالریت > پیریت نشان داده اند که در بسیاری از انواع مختلف کانسارها این روند متداول است. Ohmoto and Rye (1979) نیز این روند را در بین فازهای سولفیدی به صورت گالن > اسفالریت > پیریت در دمای بیشتر از 150°C گزارش کرده اند که بیانگر تفکیک تعادلی می باشد. به مفهوم ساده تر، این روند در توالی پاراژنتیکی نشان دهنده یک کاهش در سولفیدها می باشد که بیانگر تهی شدگی تدریجی در ^{34}S مخزن ایزوتوپی (محلول گرمابی) ناشی از کانی سازی پی در پی است (Ryznar et al., 1967). از آنجا که تغییرات ایزوتوپ گوگرد در کانسارهای مورد مطالعه نیز از روند تفکیک تعادلی فوق تبعیت می کند، می توان آن را یکی از عوامل موثر در وقوع تغییر ترکیب ایزوتوپی گوگرد سولفیدهای ته نشست یافته از محلول های گرمابی کانه ساز در نظر گرفت.

نتیجه گیری

۱. ناهمگنی ایزوتوپی گوگرد در کانی های سولفیدی کانسارهای فلوریت سازند الیکا پیشنهاد کننده چندین منبع احتمالی برای گوگرد در کانی سازی سولفیدی کانسارهای مذکور است.
۲. تبخیری های هم زاد با رسوب گذاری و دیاژنز مربوط به زمان تریاس در متن سنگ میزبان (انیدریت،

- ذبیحی تبار، ش.، ۱۳۹۲. مطالعه‌ی ایزوتوپ‌های پایدار (گوگرد، اکسیژن و کربن) در معادن فلوریت (± گالن-باریت) ناحیه‌ی سوادکوه، استان مازندران. پایان‌نامه کارشناسی ارشد زمین‌شناسی اقتصادی، دانشگاه گلستان، ۹۳.
- نبی‌لو ف.، شفیع‌ی بافتی، ب.، امینی آ.، ۱۳۹۲. معدن کمربشت (شرق مازندران): نگینی دیگر بر کمربند فلوریت البرز مرکزی. سی و دومین گردهمایی و نخستین کنگره بین‌المللی تخصصی علوم زمین.
- نبی‌لو، ف.، ۱۳۹۳. زمین‌شناسی و کانی‌شناسی معدن فلوریت کمربشت، ناحیه خطیرکوه-دوآب، استان مازندران. پایان‌نامه کارشناسی ارشد زمین‌شناسی اقتصادی، دانشگاه گلستان، ۷۲.
- وحدتی دانشمند، ف.، ۱۳۶۲. داده‌های جدید درباره مرز بالایی سازند الیکا و معرفی نهشته‌ی پالند. سازمان زمین‌شناسی کشور، گزارش داخلی ۱۷.
- وهاب‌زاده، ق.، خاکزاد، ا.، رساء، ا.، موسوی، م.، ۱۳۸۷. مطالعه ایزوتوپ‌های گوگرد گالن و باریت کانسارهای فلوریت منطقه سوادکوه. مجله علوم پایه دانشگاه آزاد اسلامی، شماره ۶۹، ۱۰۸-۹۹.
- هوفز، ی.، ۲۰۰۴. زمین‌شیمی ایزوتوپ‌های پایدار. چاپ اول، مرکز نشر دانشگاهی، تهران، ترجمه‌ی علیرضایی س.، (۱۳۸۸) ۳۳۲.
- Allegre, C., 2008. Isotope Geology. Published in the United States of America by Cambridge University Press, New York, 534.
- Annells, S.M., Arthurton, R.S., Bazley, R.A., and Davies, R.G., 1975. Explanatory text of the Qazvin and Rasht quadrangle map, 1:250,000. Geological Survey of Iran, No. E3, E4.
- Bachinski, D., 1969. Bond strength and sulfur isotopic fractionation in coexisting sulfides, *Economic Geology*, 64, 56-65.
- Bawden, T., Einaudi, M., Bostick, B., Meibom, A., Wooden, J., Norby, J., Orobona, M., and Chamberlain, C., 2003. Extreme 34S depletions in ZnS at the Mike gold deposit, Carlin Trend, Nevada: Evidence for bacteriogenic supergene sphalerite. *Geology*, 31, 913-916.
- Berberian, M., and King, G., 1988. Towards a paleogeography and tectonic evolution of the Zagros region. *Tectonophysics*, 134, 1-42.
- ذبیحی تبار، ش.، ۱۳۹۲. مطالعه‌ی ایزوتوپ‌های پایدار (گوگرد، اکسیژن و کربن) در معادن فلوریت (± گالن-باریت) ناحیه‌ی سوادکوه، استان مازندران. پایان‌نامه کارشناسی ارشد زمین‌شناسی اقتصادی، دانشگاه گلستان، ۱۱۷.
- راستاد، ا.، شریعتمدار، ا.، ۱۳۸۰. کانسار فلوریت شش رودبار (سوادکوه مازندران) محیط تشکیل و ساخت و بافت‌های رسوبی-دیاژنتیک آن. فصلنامه علوم زمین، شماره ۴۲-۴۱، ۳۷-۲۰.
- سفیدیان، س.، شفیع‌ی بافتی، ب.، امینی، آ.، ۱۳۹۲. چگونگی رخداد و ساخت کانی‌سازی در معدن فلوریت اراء (استان مازندران). سی و دومین گردهمایی و نخستین کنگره بین‌المللی تخصصی علوم زمین، ۶۲۴-۶۱۹.
- سفیدیان، س.، ۱۳۹۳. زمین‌شناسی و کانی‌شناسی معدن فلوریت اراء جنوب شرقی کیاسر، استان مازندران. پایان‌نامه کارشناسی ارشد زمین‌شناسی اقتصادی، دانشگاه گلستان، ۶۷.
- شریعتمدار، ا.، ۱۳۷۷. «زمین‌شناسی و ژنز کانسار فلوریت شش رودبار سوادکوه مازندران»، پایان‌نامه کارشناسی ارشد دانشگاه تربیت مدرس، ۲۳۰ ص.
- طبسی، ه.، ۱۳۷۵. آنالیز ساختاری معدن فلوریت شش رودبار. پایان‌نامه کارشناسی ارشد دانشگاه تربیت مدرس.
- علیرضایی، س.، ۱۳۶۶. پژوهشی در زمینه‌شناسی و چگونگی پیدایش کانسارهای فلوریت، سرب و باریم در تریاس شرق البرز مرکزی. پایان‌نامه کارشناسی ارشد دانشگاه تهران، ۸۷.
- گرجی‌زاد، ح.، ۱۳۷۴. مطالعه زمین‌شناسی، کانی‌شناسی، آنالیز رخساره‌ای و ژنز کانسار فلوریت پاچی میانا. پایان‌نامه کارشناسی ارشد دانشگاه تربیت مدرس، ۱۵۶.
- لاسمی، ی.، جهانی، د.، کهنسال قدیم‌وند، ن.، ۱۳۷۹. بررسی سازند الیکا در غرب البرز شرقی (ناحیه غزنوی): رخساره‌ها، محیط‌های رسوبی و چینه‌نگاری سکانسی. چهارمین همایش انجمن زمین‌شناسی ایران.
- لاسمی، ی.، لطف‌پور، م.، طهماسبی، ع.، ۱۳۷۶. میکروفاسیس، بازسازی محیط‌های رسوبی و چینه‌شناسی سکانسی (stratigraphy Sequence) سازند الیکا در شرق البرز مرکزی (ناحیه شه‌میرزاد). اولین همایش سالانه انجمن زمین‌شناسی ایران.
- مهربان، ز.، ۱۳۹۲. زمین‌شیمی عناصر نادر

- of Iran. *Canadian Journal of Earth Science*, 18, 210-265.
- Boni, M., Iannace, A., and Pierre, C., 1988. Stable-isotope compositions of lower Cambrian Pb-Zn-Ba deposits and their host carbonates southwestern Sardinia, Italy. *Chemical Geology (Isotope Geosciences)*, 72, 267-282.
 - Brunet, M., Granath, J., and Wilsmen, M., 2009. South Caspian to Central Iran Basins - introduction. *The Geological Society London Special Publications*, 312, 1-6.
 - Claypool, G., Holser, W., Kaplan, I., Sakai, H., and Zak, I., 1980. The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chemical Geology*, 28, 199-260.
 - Cortecci, G., Reyes, E., Berti, G., and Casati, P., 1981. Sulfur and oxygen isotopes in Italian marine sulfates of Permian and Triassic ages. *Chemical Geology*, 34, 65-79.
 - Fallick, A., Ashton, J., Boyce, A., Ellam, R., and Russell, M., 2001. Bacteria were responsible for the magnitude of the world-class hydrothermal base metal sulfide orebody at Navan, Ireland. *Economic Geology*, 96, 885-890.
 - Ghazban, F., McNutt, R.H., and Schwarcz, H., 1994. Genesis of sediment-hosted Zn-Pb-Ba deposition the Irankuh district, Esfahan area, west-central Iran. *Economic Geology*, 89, 1262-1278.
 - Goldhaber, M., and Mosier, E., 1989. Sulfur sources for southeast Missouri MVT ores: implications for ore genesis. *U.S. Geological Survey Open-File Report*, 89-169, 10-11.
 - Gomez-Fernandez, F., Both, R., Managas, J., and Arribas, A., 2000. Metallogenesis of Zn-Pb carbonate-hosted mineralization in the southeastern region of the Picos de Euroa (Central Northern Spain) province: Geologic, Fluid Inclusion, and Stable Isotope Studies. *Economic Geology*, 95, 19-40.
 - Goodfellow, W., and Jonasson, I., 1984. Ocean stagnation and ventilation defined by $\delta^{34}\text{S}$ secular trends in pyrite and barite, Selwyn Basin, Yukon. *Geology*, 12, 583-586.
 - Grootenboer, J., Schwarz, H., 1969. Experimentally determined sulfur isotope fractionation between sulfide minerals. *Earth Planetary Science Letter*, 7, 162-166.
 - Heyl, A., Landis, G., and Zartman, R., 1974. Isotope evidence for the origin of Mississippi Valley-Type mineral deposits - A review. *Economic Geology*, 69, 992-1006.
 - Hunt, J.M., 1996. *Petroleum Geochemistry and Geology*. New York, Freeman Publication, 743.
 - Iyer, S., Hoefs, J., and Krouse, H., 1992. Sulfur and lead isotope geochemistry of galena from the Bambui Group, Minas Gerais, Brazil, implications for ore genesis. *Economic geology* 87, 437-443.
 - Jones, H., Kesler, S., Furman, F., and Kyle, J., 1996. Sulfur isotope geochemistry of Southern Appalachian Mississippi Valley-Type Deposits. *Economic Geology*, 91, 355-367.
 - Jørgensen, B., Isaksen, M., and Jannasch, H., 1992. Bacterial sulfate reduction above 100°C in deep-sea hydrothermal vent sediments. *Science*, 258, 1756-1757.
 - Krouse, R., Viau, C., Eluik, L., Ueda, A., and Halas, S., 1988. Chemical and isotopic evidence of thermochemical sulfate reduction by light hydrocarbon gases in deep carbonate reservoirs. *Nature*, 333, 415-419.
 - Leach, D., Sangster, D., Kelley, K., Large, R., Garven, G., Allen, C., Gutzmer, J., and Walters, S., 2005. Sediment-hosted lead-zinc deposits: a global perspective. In: Heden-

- quist, J., Thompson, J., Goldfarb, R., and Richards, J. [Eds.], *Economic Geology*, 100th Anniversary Volume, 561-607.
- Lventhal, O., 1990. Organic matter and thermochemical sulfate reduction in the Viburnum trend, South East Missouri. *Economic Geology*, 85, 622- 632.
 - Machel, H., 1989. Relationships between sulfate reduction and oxidation of organic compounds to carbonate diagenesis, hydrocarbon accumulations, salt domes and metal sulfide deposits. *Carbonates and Evaporites* 4, 137-151.
 - Machel, H.G., Krouse, H.R., and Sassen, R. 1995. Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction. *Applied Geochemistry*, 10, 373-389.
 - Ohmoto, H., 1972. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. *Economic Geology*, 67, 551-578.
 - Ohmoto, H., Goldhaber, M., 1997. Sulfur and carbon isotopes. In: Barnes, H. (Ed.), *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, Third edition. John Wiley and Sons Ltd., 517-611.
 - Ohmoto, H., Kaiser, C., and Geer, K., 1990. Systematic of sulfur isotopes in recent marine sediments and ancient sediment-hosted base metal deposits. In: Herbert, H., Ho, S. (Eds.), *Stable isotopes and fluid processes in mineralization: Australia*, University of Western Australia, 23, 70-120.
 - Ohmoto, H., and Rye, R., 1979. Isotopes of sulfur and carbon. In: Barnes, H., (Ed.) *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. Second edition, John Wiley and Sons Ltd., 509-567.
 - Orr, W.L., 1974. Changes in sulfur content and isotopic ratios of sulfur during petroleum maturation-study of Big Horn Paleozoic oils. *American Association Petroleum Geology Bulletin*, 58, 2295-2318.
 - Richardson, C., Rye, R., and Wasserman, M., 1988. The chemical and thermal evolution of the fluids in the Cave-in-Rock fluorspar district, Illinois: stable isotope systematics at the Dearsdorff mine. *Economic Geology*, 83, 765-783.
 - Rollinson, H., 1995. *Using Geochemical Data: evaluation, presentation and interpretation*. Longman Group, UK, 344.
 - Rye, O., and Ohmoto, H., 1974. Sulfur and carbon isotopes and ore genesis: A review. *Economic Geology*, 69, 826-842.
 - Ryznar, G., Campbell, A., and Krouse, R., 1967. Sulfur isotopes and the origin of the Quemont ore body. *Economic Geology*, 62, 664-678.
 - Sakai, H., 1968. Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes. *Geochemical Journal*, 2, 29-49.
 - Sanchez, V., Cardellach, E., Corbella, M., Vindel, E., Martin, T., and Boyce, A., 2010. Variability in fluid sources in the fluorite deposits from Asturias (N Spain): Further evidences from REE, radiogenic (Sr, Sm, Nd) and stable (S, C, O) isotope data. *Ore Geology Reviews*, 37, 87-100.
 - Sangster, D., 1990. Mississippi Valley-Type and SEDEX lead-zinc deposits-a comparative examination. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section. B*, 99, B21-B42.
 - Sasaki, A. and Krouse, H., 1969. Sulfur isotopes and the Pine Point lead-zinc Mineralization. *Economic Geology*, 64, 718-730.
 - Schroll, E., 2004. Role of sulfur isotopes to classify geochemically Pb-Zn mineralization. *European Society for Isotope Research, Seggauberg Austria, Isotope Workshop Volume*. 3P.
 - Seal, R., 2006. Sulfur isotope geochemistry of sulfide minerals. *Reviews in Mineralogy*

and Geochemistry, 61, 633-677.

- Seyed-Emami, K., Schairer, G., Fursich, Wilmsen, M., and Majidifard., 2002. Reineckidae (Ammonoidea) from the Callovian (Middle Jurassic) of the Shotori Range (East Central Iran). Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie, 184-192.

- Steiger, R., 1966. Geologie der west Firuzkuh Area (zentral Elburz Iran), mitt. Geol. Iran. E.T.H University of Zurich N.S 1-145.

- Strauss, H., 1997. The isotopic composition of sedimentary sulfur through time. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 132, 97-118.

- Trudinger, P., Chambers, L., and Smith, J., 1985. Low temperature sulfate reduction: Biological versus abiological. Canadian Journal of Earth Sciences, 22, 1910-1918.

- Velasco, F., Herrero, J., Yusta, I., Alonso, J., Seeboid, I., and Leach, D., 2003. Geology and geochemistry of the Reocin zinc-lead de-

posit, Basque-Cantabrian Basin, northern Spain. Economic Geology, 98, 1371-1396.

- Wilmsen, M., Fursich, F.T., Seyed-Emami, K., Majidifard, M. R. and Taheri, J., 2009. The Cimmerian Orogeny in northern Iran: tectono-stratigraphic evidence from the foreland. Terra Nova, 21, 211-218.

- Xue, Ch., Zeng, R., Liu, Sh., Chi, G., Qing, H., Chen, Y., Yang, J., and Wang, D., 2007. Geologic, fluid inclusion and isotopic characteristics of the Jinding Zn-Pb deposit, western Yunnan, South China: A review. Ore Geology Reviews, 31, 337-359.

- Zhou, J., Gao, J., Chen, D., and Liu, X., 2013. Ore genesis of the Tianbaoshan carbonate-hosted Pb-Zn deposit, Southwest China: geologic and isotopic (C-H-O-S-Pb) evidence. International Geology Reviews, 55, 1300-1310.

- Zobell, C., 1963. Organic geochemistry of sulfur. In Breger, I. (Ed.), Organic Geochemistry. New York, Pergammon Press, 658.