

کاربرد ایزوتوپ پایدار گوگرد در تعیین ژنر کانسار سرب- (نقره) نخلک، اصفهان

محمدعلی جزی، محمدحسن کریمپور، آزاده ملکزاده سفارودی

گروه زمین شناسی، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران

mo.jazi@stu.um.ac.ir

خلاصه

ارزیابی ماهیت سیال کانه دار مولد کانسار نخلک نشان دهنده سیال چگال شور حوضه ای و دما پایین (میانگین ۱۵۲/۱ درجه سانتی گراد) می باشد. بر اساس شباهت مقدار $\delta^{34}\text{S}$ کانی باریت و رنج سولفات های دریایی دوران پرمین-تریاس، گوگرد احتمالاً از تبخیری های این دوران تامین گردیده است. گوگرد احیایی برای سولفیدها در طی فرایند ترموشیمیایی سولفات به وسیله مواد آلی موجود در سازند باقروق تامین گردیده و دما و فوگاسیته اکسیژن ($f\text{O}_2$) مهمترین فاکتورهای تفکیک ایزوتوپی گوگرد می باشند. مقدار ایزوتوپی کانسار نخلک مشابه با کانسارهای نوع MVT می باشد.

کلمات کلیدی: ایزوتوپ گوگرد، سیال درگیر، گالن، باریت، نخلک

۱. مقدمه

با استفاده از ایزوتوپ های گوگرد می توان منشأ گوگرد مورد نیاز برای تشکیل کانسار را تعیین نمود؛ همچنین تعیین دمای سیال کانه دار، تعیین نسبت موثر آب به سنگ در طی کانی سازی، تعیین درجه تعادل موجود در سیستم و نهایتاً تعیین سازوکار تشکیل و ته نشینت ماده معدنی از دیگر کاربردهای ایزوتوپ های گوگرد در زمین شناسی است (Hoefs, 2004). به طور کلی تغییرات مشاهده شده در مقادیر $\delta^{34}\text{S}$ در کانی ها می تواند بر اساس تغییرات دمایی، شرایط احیایی، تغییرات pH و نیز مقدار ایزوتوپ خاستگاه اولیه حاصل شود (Ohmoto, 1972). قبل از پرداختن به مطالعات ایزوتوپ گوگرد در کانسار نخلک چند مورد مهم در مورد ویژگی های ایزوتوپ گوگرد در ادامه شرح داده خواهد شد:

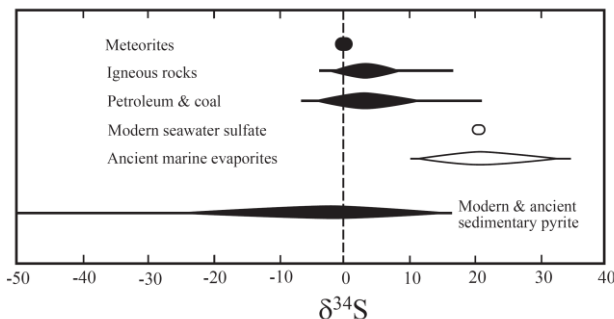
ایزوتوپ های گوگرد: عنصر گوگرد دارای ۱۶ پروتون و ۱۶ الکترون می باشد. گوگرد (S) ۱۸ ایزوتوپ دارد که از این میان تنها ۴ عدد از آنها پایدارند که عبارتند از (درصد فراوانی آنها در داخل پرانتز ذکر شده است): ^{32}S (95.02%), ^{33}S (0.75%), ^{34}S (4.21%), ^{35}S (0.02%). دو تا از مهمترین ایزوتوپ های گوگرد که در زمین شناسی از آن استفاده می شود ^{32}S و ^{34}S می باشد که بر این اساس نسبت میزان اختلاف موجود در نسبت آنها در مطالعات ایزوتوپی مورد استفاده قرار گرفته و به صورت $\delta^{34}\text{S}$ تعریف می شود (رابطه ۱):

$$\delta^{34}\text{S} = \left(\frac{\left(\frac{{}^{34}\text{S}}{{}^{32}\text{S}} \right)_{\text{sample}} - \left(\frac{{}^{34}\text{S}}{{}^{32}\text{S}} \right)_{\text{reference}}}{\left(\frac{{}^{34}\text{S}}{{}^{32}\text{S}} \right)_{\text{reference}}} \right) \times 1000 \quad (1)$$

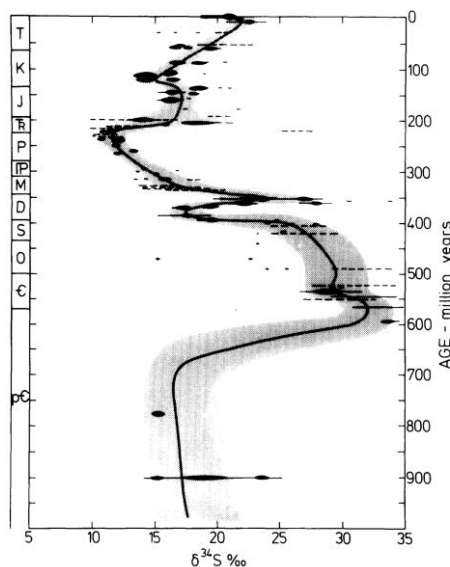
استاندارد برای گوگرد، گوگرد موجود در ترویلیت (FeS) مربوط به شهاب سنگ آهنی کانیون دیابلو با مقدار $\delta^{34}\text{S}$ صفر می باشد.

ایزوتوپ گوگرد در پوسته زمین: گونه های گوگردار طبیعی شامل گوگرد آزاد، کانی های سولفاتی و سولفیدی، گاز H_2S و SO_2 و گستره ای از یون های گوگردی اکسیده و کاهیده محلول می شود. سه مخزن متمایز ایزوتوپی برای $\delta^{34}\text{S}$ وجود دارد (Rollinson, 1993): گوگرد حاصل از گوشته با مقادیر $\delta^{34}\text{S}$ حدود $\pm 3\%$ (Chaussidon and Lorand, 1990)؛ گوگرد آب دریا با $\delta^{34}\text{S}$ امروزی حدود $0 + 20\%$ که البته این مقدار در گذشته متفاوت بوده است و ۳) گوگرد به شدت کاهیده (رسوبی) با مقادیر منفی بزرگ $\delta^{34}\text{S}$. میزان ایزوتوپ گوگرد در ذخایر مختلف زمین شناسی (شکل ۱) آورده شده است.

ایزوتوپ گوگرد در طی دوران زمین شناسی: بزرگترین منبع گوگرد، آب اقیانوس ها و دریاهاست (شامل سولفات، سولفید و گوگرد آلی است) و به صورت معدنی در کانی های تبخیری مثل انیدریت و ژپس می تواند وجود داشته باشد. مقدار $\delta^{34}\text{S}$ آب دریای امروزی بین حدود ۱۸/۵ و ۲۱‰ تغییر می کند (Chambers, 1982). Claypool و همکاران (۱۹۸۰) از این رابطه برای تعیین مقدار $\delta^{34}\text{S}$ آب دریای قدیمی استفاده کرده اند: منحنی آب دریای ایشان انحراف آشکاری را از مقدار امروزی با یک مقدار پایین (۱۰/۵‰+) در پرمین و یک مقدار زیاد در قاعده کامبرین (۳۱/۵‰+) نشان می دهد (شکل ۲).



شکل ۱-۸- مقدار $\delta^{34}\text{S}$ منابع مختلف زمین شناسی بر حسب در هزار (Seal et al., 2000).



شکل ۲- خلاصه ای از منحنی سنی ایزوتوپ گوگرد در سولفات ها (Claypool et al, 1980) (خط منحنی بهترین تخمین از مقدار $\delta^{34}\text{S}$ کانی های سولفات در حال تعادل با سولفات اقیانوسی در آن زمان است و محدوده سایه دار تخمین حدودی از منحنی تغییرات است).

تغییرات در ترکیب ایزوتوپی گوگرد: تغییرات در ترکیب ایزوتوپی گوگرد در اثر دو نوع فرایند ایجاد می شود (Faure, 1986): (۱)

احیا یون های سولفاتی به سولفید هیدروژن (H_2S) توسط بعضی از باکتری های بی هوازی مانند دیسولفوبیریو که باعث غنی شدن ^{34}S در سولفید هیدروژن حاصل می شوند؛ (۲) تبدلات ایزوتوپی در بعضی از واکنش ها که بین یون های حاوی گوگرد، ملکول ها و مواد جامد صورت می گیرد و در اثر آن ^{34}S در ترکیباتی که دارای بالاترین حالت اکسیداسیونی گوگرد و یا قوی ترین باند با گوگرد می باشند، وارد می شوند. عوامل اصلی کنترل کننده ترکیب ایزوتوپی کل گوگرد در کانسارهای گرمایی عبارتند از: (۱) حرارت: حرارت تعیین کننده شدت تفکیک بین کانی های حاوی گوگرد است؛ (۲) منشا گوگرد: تنها بر اساس ترکیب ایزوتوپی کل گوگرد در ذخیره معدنی قابل تعقیب است؛ (۳) pH سیال کانه دار: افزایش در مقدار pH سیال می تواند

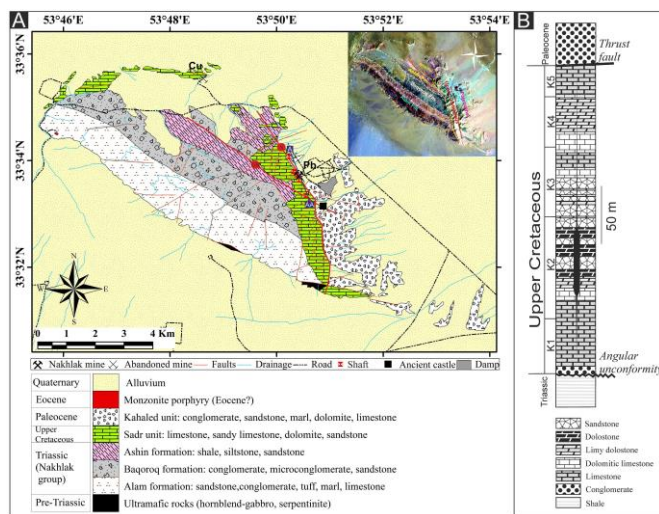
باعث افزایش $\delta^{34}\text{S}$ شود؛ ۴) فوگاسیته اکسیژن ($f(\text{O}_2)$): نوسانات فوگاسیته اکسیژن نیز موجب تغییراتی در مقدار $\delta^{34}\text{S}$ می گردد که نتیجه آن غنی شدن گوگرد ۳۴ در فاز سولفات و گوگرد ۳۲ در فاز سولفید است. چنانچه $\delta^{34}\text{S}$ به صفر در هزار نزدیک باشد، گوگرد دارای منشا ماگمایی است و وسیع بودن محدوده مقادیر $\delta^{34}\text{S}$ نشاندهنده منشا آلی برای عنصر گوگرد است. غنی شدن در $\delta^{34}\text{S}$ می تواند ناشی از منشا کانی تبخیری آب دریا و یا آب دریا باشد.

تفکیک ایزوتوپی (Isotope fractionation): تفکیک ایزوتوپی، توزیع ایزوتوپ های مختلف یک عنصر بین فازهای کانی شناختی متفاوت و یا بین فازهای مختلف یک ترکیب است (Hoefs, 2004). این پدیده یکی از اصول مهم کاربرد ایزوتوپ های گوگرد است. تفکیک ایزوتوپی به طور کلی به دو صورت انجام می شود: تفکیک کینتیکی (Kinetic isotope fractionation) و تفکیک تعادلی (equilibrium isotope Exchange). فرایندهای کینتیکی فرایندهای جنبشی یک طرفه ای هستند که معمولاً منجر به تفکیک قابل ملاحظه ای می شود. فرایند تبخیر از این نوع تفکیک ها در بین ایزوتوپ های پایدار اکسیژن و هیدروژن می باشد؛ در فرایند تبخیر آب، ایزوتوپ های سبک اکسیژن و هیدروژن در فاز بخار متمرکز و خارج شده و ایزوتوپ های سنگین در فاز مایع باقی می ماند. در مورد فرایند تفکیک ایزوتوپی کینتیکی ایزوتوپ های گوگرد کاهیدگی باکتریایی سولفات را می توان مثال زد (Hoefs, 2004). در مقابل فرایندهای تفکیکی تعادلی بصورت تبدیلی بوده و شامل فرایندهایی است که تابع دمای محیط تشکیل کانی ها بوده و میزان تفکیک در مقایسه با تفکیک کینتیکی مقدار ناچیزی داشته که از این نوع تفکیک می توان در دماسنجی جفت کانی ها بر اساس ایزوتوپ گوگرد نیز استفاده نمود (Hoefs, 2004). علاوه بر دما، عوامل دیگری نیز تفکیک ایزوتوپی را کنترل می کند که از جمله می توان به ترکیب شیمیایی، پتانسیل یونی، اثر جرم و ساختار بلوری اشاره کرد. تفکیک ایزوتوپ های گوگرد سنگ های رسوبی چرخه گوگرد رسوبی و تفکیک آن دارای چهار فرایند است: ۱) کاهیدگی باکتریایی سولفات به سولفید؛ ۲) اکسایش باکتریایی سولفید به سولفات؛ ۳) تبلور سولفات رسوبی از آب دریا- تشکیل تبخیری ها؛ ۴) کاهیدگی غیر باکتریایی سولفات به سولفید

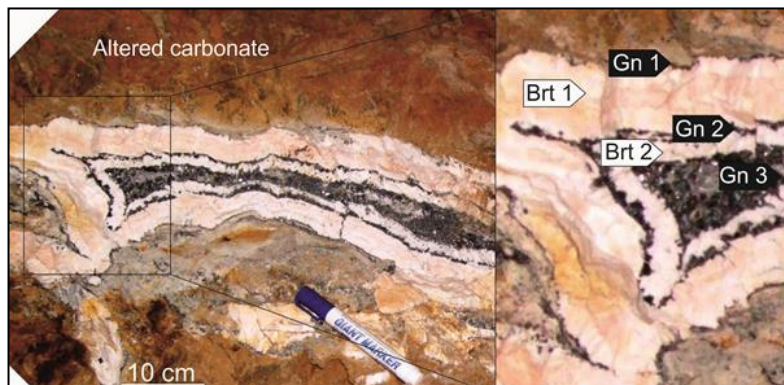
۲. زمین شناسی و کانی سازی

کانسار سرب-نقره (نخلک) از بزرگترین و کهن ترین معادن سرب ایران در فاصله ۲۶۰ کیلومتری شهر اصفهان، و ۵۰ کیلومتری شمال شرق انارک و با موقعیت جغرافیایی طول 50° ، 53° شرقی و عرض 33° ، 34° شمالی واقع شده است. راه دسترسی به معدن از طریق جاده اصفهان- کوهپایه- ناین- انارک- مجتمع معدنی سرب نخلک است. کانسار نخلک در حاشیه شرقی رشته کوه نخلک قرار گرفته اند. این رشته کوه به صورت مجزا در حاشیه جنوبی کویر مرکزی ایران قرار گرفته است. چینه شناسی این کوه شامل سنگ های الترامافیک قبل از تریاس، واحدهای سنگی تریاس (گروه نخلک)، واحد سنگی کربناته کرتاسه بالایی (واحد صدر)، واحد تخریبی- کربناتی پالئوسن (واحد خالد) و دایک و استوک ائوسن می باشد (شکل A۳). سنگ های کربناتی- آواری کرتاسه بالایی با ضخامت ۲۵۸ متر شامل کنگلومرا، آهک و دولومیت ماسه ای، ماسه سنگ آهکی، آهک ماسه ای-رسی و آهک ریفی می باشد (Vaziri et al., 2012). سن سنگ های کرتاسه بالایی در مطالعات Vaziri و همکاران (۲۰۰۵) سنومانین بالایی تا ماستریشتین (۹) تعیین شده است. سنگ های کرتاسه بالایی کوه نخلک شامل کنگلومرای پایه و تناوبی از سری های ماسه سنگی و کربناتی بوده که کربنات ها بخش اعظم سنگ ها را تشکیل داده و این واحد به پنج واحد تقسیم شده است (Rasa, 1987) (شکل B۳).

گالن و باریت تشکیل دهنده های اصلی و اولیه ماده معدنی بوده که در زون برون زاد کانی سرویت به عنوان کانی ثانویه اصلی این دو کانی را همراهی می نماید. گالن در مرحله اول کانی سازی به صورت ریزبلور و نازک لایه بصورت قشری به روی تمامی سطوح شکاف ها و فضاهای خالی حضور داشته که به دلیل کاهش ناگهانی دما و واکنش سریع سیالات کانسار ساز در اثر برخورد با سنگ میزبان نهشته شده است. بررسی کامل ترین توالی های کانیایی در بافت های قشری نشان می دهد که گالن در ۳ برهه زمانی (Interval) و باریت در دو برهه زمانی تشکیل شده اند (شکل ۴). ایجاد این بافت به دلیل تغییرات فیزیکوشیمیایی بصورت بازخوردی (Feedback) در هنگام رسوب گذاری بوده که حاصل آن تغییرات در ته نشست کانی ها می باشد. اصلی ترین عامل فیزیکوشیمیایی تغییرات فوگاسیته اکسیژن ($f(\text{O}_2)$) بوده بطوری که با بالا بودن فوگاسیته اکسیژن کانی باریت تشکیل و در نتیجه اکسیژن مصرف می شود، پی آمد آن کاهش اکسیژن در سیال کانه دار و ایجاد محیط احیایی مناسب جهت تشکیل گالن است و این چرخه تا رسوب گذاری کامل سیال ادامه دارد (Shahabpour, 2011).



شکل ۳- A) نقشه زمین‌شناسی کوه نخلک (با تغییرات از Alavi et al., 1997؛ B) ستون چینه‌شناسی کربناته‌های کرتاسه و محل کانی‌سازی در آن (Rasa, 1987).



شکل ۴- ته‌نشست گالن در ۳ برهه زمانی و باریت در دو برهه زمانی درون حفره با بافت قشری که سنگ میزبان نیز به صورت دولومیتی در آمده است (Gn: گالن، Brt: باریت).

۳. نمونه‌برداری و هدف از مطالعه

به جهت تحلیل داده‌های ایزوتوپی گوگرد در کانی‌ها همراه با دمای تشکیل آن می‌باشد. به جهت تعیین دمای کانی‌سازی از مطالعات سیالات درگیر استفاده گردید بدین صورت که تعداد ۷ مقطع دوبر صیقل از کانی باریت تهیه و مطالعات دماسنجی سیالات درگیر بوسیله دستگاه سردکننده و گرم‌کننده لینکام مدل THMSG 600 در دانشگاه فردوسی مشهد صورت گرفت. گستره دمایی دستگاه بین ۱۲۰- تا ۶۰۰+ درجه سانتیگراد و با دقت $\pm 1^\circ C$ می‌باشد. آماده‌سازی و آنالیز ۱۱ نمونه گالن و ۶ نمونه باریت مربوط به مراحل مختلف کانی‌سازی برای کانسار نخلک صورت گرفت. نمونه‌های جدا شده در زیر میکروسکپ بانوکولار فاقد هرگونه آلودگی بوده و برای هر نمونه در حدود ۵ گرم نمونه تهیه و ارسال گردید (لازم به ذکر است حداقل نمونه درخواستی آزمایشگاه ۱ گرم بوده است). برای انجام آزمایشات ایزوتوپی گوگرد نمونه‌ها به روش EA-IRMS در آزمایشگاه ایزو آنالیتیکال (Iso-Analytical Ltd) انگلستان مورد تجزیه قرار گرفت. مقادیر ایزوتوپی نمونه‌ها نسبت به استاندارد ایزوتوپی

ترویلیت کانیون دیابلو (Canyon Diablo Troilite) CDT یا فاز سولفیدی ترویلیت شهاب سنگ آهنی کانیون دیابلو آریزونا اندازه گیری شده است. هدف از این مطالعه، بررسی تغییرات و منشأ ایزوتوپ های پایدار گوگرد است

۴. بحث

۴.۱. مطالعات دماسنجی

در اندازه گیری های گرمایش تمامی نمونه های اندازه گیری شده به فاز مایع هموزن شدند. سیالات در گیر اندازه گیری شده همگی از نوع دو فازی اولیه و با اندازه بالای ۵ میکرون انتخاب گردیده است. در مجموع در کانی باریت (۱۱۴) اندازه گیری شده و به سبب ریز بودن برخی از سیالات در گیر فقط فرایند گرمایش انجام شد. دمای هموزن شدن (T_h) رنجی از ۸۶ تا ۱۸۸ (میانگین ۱۳۹/۹ و تعداد ۱۱۴) در باریت می باشد (جدول ۱). کانی سازی باریت در ارتباط مستقیم با کانی سازی گالن بوده و بنابراین می توان دمای تشکیل باریت را همان دمای تشکیل کانی سازی سرب در نظر گرفت. مقدار شوری در باریت رنج تغییرات از ۱۰/۹ تا ۱۶/۱ درصد وزنی نمک طعام است.

۴.۲. نتایج آنالیز ایزوتوپ گوگرد کانسار نخلک

ترکیب ایزوتوپی گوگرد در کانی های گرمایی به شدت توسط چند فاکتور کنترل می شود همچون: فوگاسیته اکسیژن (fO_2) و مقدار اسیدیته (pH) سیال گرمایی و ترکیب ایزوتوپی گوگرد درون سیال گرمایی مولد کانی سازی (Ohmoto, 1972). فاکتور آخر متأثر از منشأ گوگرد و دو فاکتور اول تحت تاثیر شرایط تشکیل کانسار می باشد. مقدار ایزوتوپ گوگرد کانی های گالن و باریت کانسار نخلک در جدول شماره (۲) آورده شده است. جدول ۱- نتایج داده های مطالعات سرمایه گذاری- گرمایش سیالات در گیر نمونه های کانسار نخلک.

Sample no.	Vein no.	Host mineral	Number	T_h (°C)	Salinity (wt% NaCl eq.)
N 26	5	Barite	18	93-145	11.5-13.7
N 36	29	Barite	17	106-153	13.5-15.3
N 82	17	Barite	14	158-188	10.9-13.7
N 88	21	Barite	12	86-162	11.2-13.9
N 93	21	Barite	18	98-169	10.9-15.2
N 94	21	Barite	20	114-159	12.5-16.1
N 99	17	Barite	15	139-167	10.9-12.6

ترکیب ایزوتوپی گوگرد یا به عبارتی مقادیر $\delta^{34}S$ کانی های گالن کانسار نخلک بین ۱/۰۴- تا ۸/۶۲+ در هزار و با میانگین ۶/۷۲+ در هزار (تعداد ۱۱ نمونه) و برای کانی های باریت بوده بین ۱۰/۹۵+ تا ۱۳/۷۱+ در هزار و با میانگین ۱۱/۷۶+ در هزار (تعداد ۶ نمونه). به جز یک نمونه (N1) مقدار ترکیب ایزوتوپی $\delta^{34}S$ درون گالن در رنج نسبتاً محدودی قرار می گیرد و تا حدودی غنی شده در ایزوتوپ ^{34}S بوده است. لازم به ذکر است در ادامه دلیل احتمالی تغییر در مقدار نمونه N1 در ادامه توضیح داده خواهد شد. میزان ایزوتوپ گوگرد کانی باریت رنج محدودتری نسبت به گالن داشته و مقدار ترکیب ایزوتوپی آن بالاتر است.

از آنجا که از روی ایزوتوپ گوگرد ($\delta^{34}S$) هر کانسار در محلول گرمایی یا ماگمایی می توان منشأ آن را مورد بررسی قرار داد، لذا بایستی با استفاده از ایزوتوپ گوگرد اندازه گیری شده در کانی و با توجه به دمای تشکیل آن کانی، ایزوتوپ گوگرد در محلول را محاسبه نمود. مقادیر $\delta^{34}S_{CDT}$ برای H_2S در تعادل با گالن محاسبه شده که در دامنه ۲/۱۶+ تا ۱۲/۱۲+ در هزار و با میانگین ۱۰/۳+ در هزار قرار می گیرد. در این محاسبه مقادیر $\delta^{34}S$ کانی گالن و میانگین دمای حاصل از مطالعات سیال در گیر نمونه باریت همزاد با استفاده شده و نیز برای برخی از نمونه ها دارای مطالعات دماسنجی بوده و برخی که فاقد مطالعات دماسنجی از دمای میانگین کانی سازی (۱۵۲/۱) درجه سانتی گراد) استفاده شده و در نهایت از معادله پیشنهاد شده توسط Li and Liu (2006) استفاده شده است. مقادیر $\delta^{34}S_{CDT}$ برای H_2S در تعادل با باریت به سبب پایین بودن دمای (زیر ۲۰۰ درجه سانتی گراد) بدون تغییر و مشابه مقادیر $\delta^{34}S$ در کانی باریت است.

۱.۲.۴.۱. منشا گوگرد

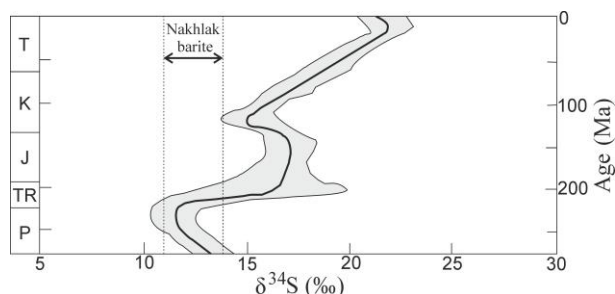
مقادیر ایزوتوپ گوگرد در کانی گالن و باریت کانسار نخلک از دو جنبه قابل توجه می باشد: (۱) گستره نسبتا محدود در مقدار $\delta^{34}\text{S}$ (به جز نمونه شماره NI) و (۲) مقدار مثبت نسبتا بالا. گستره محدود مشاهده شده در مقدار $\delta^{34}\text{S}$ کانی های گوگرددار پیشنهاد می دارد که هم ترکیب ایزوتوپی منبع و هم فرایندهای تفکیکی بین اجزا گوگرد در سیال کانه دار در طول کانی سازی یکسان بوده است. گوگرد در محیط طبیعی نهایتا دارای دو منبع اولیه اصلی می باشد: (۱) منبع ماگمایی و (۲) منبع آب دریا (Ohmoto and Rye, 1979). مقدار $\delta^{34}\text{S}$ سولفیدی گرمایی با منشا ماگمایی بین ۳- تا +۱ در هزار متغیر است (Hoefs, 2004). معمول ترین و مشخص ترین منبع با گوگرد همسان سولفات های دریایی می باشد (Ghazban et al., 1994). با توجه به مقدار مثبت بزرگ و نیز شواهد زمین شناسی عدم ارتباط کانی سازی با ماگماتیسم در کانسار نخلک محرز بوده است. مقدار $\delta^{34}\text{S}$ باریت کانسار نخلک با سولفات های دریایی از زمان پرکامبرین تا حال حاضر (Claypool et al., 1980) مقایسه گردید. مقدار $\delta^{34}\text{S}$ در سولفات های دریایی زمان پرکامبرین- کامبرین بالاترین مقدار +۳۱ در هزار بوده و کمترین مقدار آن +۱۰/۵ در دوره پرموتریاس بوده که در نهایت مشخص گردید میزان ایزوتوپ باریت نخلک بهترین انطباق را با سولفات های دریایی زمان پرمین- تریاس دارا می باشد (شکل ۵). مقدار $\delta^{34}\text{S}$ در سولفات های پرمین- تریاس بین +۱۱ تا +۱۵ در هزار بوده که محدوده ایزوتوپی باریت نخلک نیز با مقدار +۱۰/۹۵ تا +۱۳/۷۱ در هزار در همین محدوده می باشد.

۲.۲.۴.۲. فرایند احیای گوگرد

با فرض اینکه سولفات های دریایی منبع گوگرد باشد، تغییرات در مقدار $\delta^{34}\text{S}$ می تواند مربوط به فرایند احیا SO_4 به H_2S مربوط بوده که بوسیله فرایندهای باکتریایی (BSR: Bacteriogenic Sulfate Reduction) و یا شیمیایی (TSR: Thermochemical Tulfate Reduction) (احیای سولفات ترموشیمیایی در طی واکنش با مواد آلی) صورت گرفته است (Machel, 2001).

جدول ۲ - مقادیر ایزوتوپ های پایدار گوگرد حاصل از گالن و باریت کانسار نخلک.

Sample no.	Vein no.	Mineral	Sulfur Content (%)	$\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ (‰)	Th (°C) (fluid calculated)	1000 ln α (Ohmoto and Rye, 1979)	$\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ (‰)
N 1	V17	Galena	7.64	-1.04	174.6	-3.2	+2.16
N 2	5	Galena	10.39	+5.7	122.9	-4.1	+9.8
N 3	12	Galena	9.53	+8.62	152.1	-3.5	+12.12
N 4	17	Galena	9.57	+7.72	152.1	-3.5	+11.22
N 5	20	Galena	10.91	+8.62	152.1	-3.5	+12.12
N 6	21	Galena	13.3	+6.64	140.4	-3.7	+10.34
N 7	21	Galena	17.64	+7.00	139.6	-3.8	+10.80
N 8	24	Galena	11.33	+8.43	152.1	-3.5	+11.93
N 9	29	Galena	13.11	+6.71	152.1	-3.5	+10.21
N 10	33	Galena	13.48	+7.74	152.1	-3.5	+11.24
N 11	35	Galena	12.87	+7.86	152.1	-3.5	+11.36
N 12	5	Barite	2.24	+13.71	122.9	-	+13.71
N 13	V17	Barite	12.33	+11.41	174.6	-	+11.41
N 14	20	Barite	12.53	+11.19	152.1	-	+11.19
N 15	21	Barite	11.32	+11.98	140.4	-	+11.98
N 16	21	Barite	12.91	+10.95	139.6	-	+10.95
N 17	33	Barite	12.66	+11.36	152.1	-	+11.36



شکل ۵- محدوده ایزوتوپ گوگرد موجود در کانی باریت نخلک نسبت به سولفات‌های دریایی (با تغییرات از Claypool et al, 1980)

امکان سنجی هر یک از این فرایندها نشان می‌دهد در صورت فعالیت باکتریایی مقادیر $\delta^{34}\text{S}$ نسبت به منبع اولیه در سولفیدها به سمت منفی و در سولفات‌ها به سمت مقادیر مثبت بزرگ گرایش پیدا کرده که در کانسار نخلک مقدار $\delta^{34}\text{S}$ باریت نسبت به سولفات‌های پرمین-تریاس چندان تغییری نشان نمی‌دهد.

فرایند احیای باکتریایی (BSR) می‌تواند تفکیک سولفید سولفاتی ایجاد نماید که به طور معمول بین ۱۵ تا ۶۰ در هزار تفاوت داشته باشند (Goldhaber and Kaplan 1975). به عبارت دیگر در سولفیدهای با گوگرد باکتری زاد معمولاً تهی شدگی شدید در ^{34}S نسبت به منبع اصلی مشاهده می‌شود و دامنه تغییر وسیعی از خود نشان می‌دهد (Seal 2006). در مقابل در فرایند احیای ترموشیمیایی (TSR) مقدار تفکیک بین سولفات و سولفید کمتر بوده و احیای سولفات به سولفید حداکثر تا ۱۵+ در هزار می‌تواند کمتر باشد (Ohmoto and Goldhaber, 1997). علاوه بر این به دو دلیل اصلی فعالیت باکتریایی در فراهم کردن گوگرد احیایی در کانسار نخلک قابل قبول نیست: ۱) فعالیت باکتریایی باعث تهی شدگی ^{34}S در سولفید و غنی شدن در سولفات می‌شود. سولفیدهای با منشا گوگرد باکتریایی نسبت به منبع اولیه معمولاً تهی از ^{34}S بوده و مقدار $\delta^{34}\text{S}$ دارای محدوده وسیعی هستند (Seal, 2006). ۲) احیای باکتریایی سولفات در دمای زیر ۱۱۰ درجه سانتیگراد رخ می‌دهد (Southam and Saunders, 2005)؛ بنابراین شرایط فعالیت باکتریایی با توجه به دمای کانی‌سازی نخلک (توسط سیالات درگیر و حضور دولومیت‌های زین‌اسبی) مناسب نبوده و بنابراین گوگرد باکتری‌زاد در تشکیل کانی‌های کانسار نقشی نداشته است.

مقایسه دمای احیای سولفات در احیای باکتریایی و ترموشیمیایی نشان می‌دهد فرایند احیای باکتریایی تا دمای حداکثر ۱۱۰ درجه سانتیگراد موثر بوده (Jorgenson et al., 1992)، در حالی که فرایند احیای ترموشیمیایی در دمای >125 درجه سانتی‌گراد موثر نبوده و دمای محل کانی‌سازی می‌بایستی بالاتر از این دما باشد (Ohmoto and Goldhaber, 1997).

با توجه عدم تفکیک قابل توجه و نیز دمای نامناسب جهت فعالیت باکتریایی، فرایند احیای ترموشیمیایی برای تامین گوگرد احیایی کانسار نخلک مناسب می‌باشد. در فرایند کاهیدگی ترموشیمیایی سولفات حل شده می‌تواند در برخورد با مواد هیدرکربنی (گاز، نفت، بیتومین) کاهیده و اشکال احیایی گوگرد همچون H_2S تولید کند. احیای سولفات در فرایند ترموشیمیایی، سولفیدها با مقدار $\delta^{34}\text{S}$ حدود ۱۵ در هزار سبک‌تر از سولفات واکنش‌دهنده ایجاد می‌شود (Orr, 1977). درون کوه نخلک وجود مواد آلی درون سازند باقروق (با سن تریاس) به شکل گرافیت قابل توجه بوده، به‌طوری‌که در گذشته مورد استخراج نیز قرار گرفته‌اند (Charpovsky et al., 1982). این منبع مواد آلی می‌تواند جهت احیای بخشی ترموشیمیایی سیال سولفات‌دار در نظر گرفته شود که گوگرد احیایی لازم جهت ته نشست سولفیدها را تامین نموده است.

بنابر مطالب ذکر شده می‌توان نتیجه گرفت که گوگرد در محلول سولفات‌دار حمل شده و بار رسیدن به مواد آلی موجود در سازند باقروق در دمای موثر بالای ۱۲۵ درجه سانتی‌گراد تحت فرایند کاهش قرار گرفته و به فرم احیای (H_2S) درآمده است. در محیط کانسارهای نوع دره می‌سی‌سی‌بی فرایند احیای ترموشیمیایی در محلی عمیق‌تر و داغ‌تر صورت می‌گیرد که متفاوت از محل ته نشست می‌باشد (Seal, 2006).

۳.۲.۴. ته‌نشست کانی‌های گوگردار و تحلیل مقادیر ایزوتوپ گوگرد در کانی‌ها

ته‌نشست سولفیدهای فلزی (عمدتاً گالن) به سبب اختلاط و واکنش بین دو سیال مجزا یکی سیال فلزدار (عمدتاً Pb و Ba) و سیال گوگردار در فضاهای خالی موجود در کربنات‌های کرتاسه بالایی رخ داده است و منشا پوسته‌ای (سولفات‌های دریایی) برای گوگرد موجود در سولفیدهای محیط کانسارهای نوع دره می‌سی‌سی‌پی در نظر گرفته می‌شود ولی با این حال هر منطقه از نظر فرایندهای احیایی و شرایط تشکیل می‌تواند منحصر به فرد بوده و از هر کانسار به کانسار دیگر تفاوت‌های زیادی داشته باشد (Seal, 2006). مقدار $\delta^{34}\text{S}$ در کانسار نخلک دارای دو فراوانی جمعیتی بوده که یکی بین $+1.04$ تا $+8.62$ در هزار برای گالن (سولفید) و $+10.95$ تا $+13.71$ در هزار برای باریت (سولفات) باشد. تفکیک ایزوتوپی هم می‌تواند به صورت کینتیکی و هم تعادلی انجام شود (White, 2013). فاکتورهای تفکیک تعادلی بستگی به عاملی دارد (Ohmoto and Goldhaber, 1997)؛ دما (بدین صورت که با افزایش دما میزان تفکیک کاهش می‌یابد) و میزان فوگاسیته اکسیژن (بدین صورت که اجزا گوگردار اکسیدی تمایل بیشتری برای غنی شدن در ایزوتوپ‌های سنگین دارند) که در رابطه زیر آورده شده است:

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4 \text{ (and sulfate minerals)}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_2} > \delta^{34}\text{S}_{\text{S}_2} > \delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}} \text{ (and sulfide minerals)}$$

مقدار $\delta^{34}\text{S}$ بین ۳ جفت کانیایی (باریت-گالن) کانسار نخلک بررسی شده که این جفت کانی‌ها درون یک نمونه و در ارتباط نزدیک با یکدیگر بوده‌اند (N1-N13, N2-N12, N5-N14). میزان تفاوت از $+2.07$ تا $+12.45$ در هزار متغیر بوده که در همگی مقدار $\delta^{34}\text{S}$ در باریت از گالن بیشتر بوده ($\delta^{34}\text{S}$ Barite > $\delta^{34}\text{S}$ Galena) و نشان می‌دهد ته‌نشست در شرایط تعادلی از نظر ایزوتوپ گوگرد صورت گرفته است.

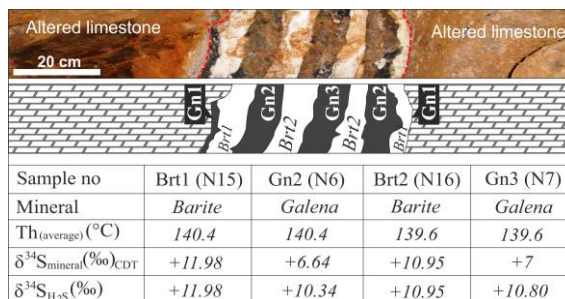
جفت کانیایی سولفید-سولفات نمونه N1 و N13 از کانی‌سازی درون گسل قلعه بزرگ برداشت شده که این گسل به عنوان مجرای انتقال سیال کانه‌دار به درون سنگ‌های کربناته عمل کرده است. این جفت کانیایی دارای بالاترین درجه تفکیک ($+12.45\%$) در بین نمونه‌های کانسار نخلک بوده و از نظر دماسنجی نیز این نمونه‌ها دارای درجه حرارت همگن شدن نسبتاً بالایی ($174/6$ درجه سانتی‌گراد) هستند که نسبت به نمونه‌های دیگر بالاتر بوده است. این پدیده نشان‌دهنده اثر دخالت فاکتور دما در احیای ترموشیمیایی و متعاقب آن تفکیک ایزوتوپی می‌باشد؛ چراکه با افزایش دما تفکیک ترموشیمیایی موثرتر خواهد بود. محیط تشکیل نمونه‌های درون گسل قلعه بزرگ نسبت به دیگر نمونه‌ها داغ‌تر بوده و میزان تفکیک نیز در نمونه‌های گالن و باریت آن بالاترین میزان تفکیک را نشان می‌دهد. بررسی اطلاعات ایزوتوپ گوگرد و دماسنجی سیال درگیر در رگه ۲۱ با بافت قشری ایده‌آل و کامل از توالی پارائزنی شامل تناوب قشرهایی از گالن و باریت (شامل تناوبی از ۳ برهه زمانی با ته‌نشست گالن و ۲ برهه زمانی با ته‌نشست باریت) می‌باشد (شکل ۶). در طول ته‌نشست به نظر می‌رسد تغییرات دمایی بسیار کم بوده است و تغییرات فوگاسیته اکسیژن ($f\text{O}_2$) را می‌توان عامل ته‌نشست قشرهای گالن و باریت در نظر گرفت.

با توجه به مقدار $\delta^{34}\text{S}$ در نمونه‌های گالن و باریت نخلک می‌توان گفت که در کانسار نخلک نقش دما و فوگاسیته اکسیژن در تفکیک ایزوتوپی گوگرد از عوامل دیگر موثرتر بوده است. تغییرات نسبتاً پایین در مقدار $\delta^{34}\text{S}$ در بین کانی‌های گوگردار کانسار نخلک نشان می‌دهد فرایندهای تفکیک کینتیکی مانند فرایند رایلی (Rayleigh processes) در این کانسار رخ نداده است. در شرایط تعادلی، تمرکز گوگرد احیایی (مانند H_2S) به مقدار قابل توجهی از تمرکز فلزات در طی نشست سولفیدها برخوردار بوده و بنابراین نرخ ته‌نشست کانی‌ها آرام می‌باشد (Ohmoto and Goldhaber, 1997; Seal, 2006). در سیستم گرمایی، سولفات احیا شده بوسیله فرایند احیا ترموشیمیایی با مواد آلی و تغییرات در مقدار $\delta^{34}\text{S}$ گالن و باریت می‌تواند به دلیل تهی شدن یا غنی‌شدگی در مقدار $\delta^{34}\text{S}$ بواسطه ته‌نشست از سیال باقی مانده است که در آن این مقدار ایزوتوپ گوگرد در آن بواسطه ته‌نشست کانی‌های مختلف افزایش یا کاهش پیدا کرده است. سیال سولفات‌دار می‌تواند به وسیله مواد آلی موجود در سازند باقروق به H_2S تبدیل شده و اضافه شدن H_2S به سیال فلزدار در محل کانی‌سازی می‌تواند مهمترین مکانیسم ته‌نشست سولفیدها به شمار رود. همچنین ته‌نشست باریت در دوره‌های که مقدار H_2S در محیط کاهش یافته و یا مقدار SO_4 افزایش یافته، ته‌نشستین گردد.

۵. نتیجه‌گیری

کانسار نخلک از سیال چگال شور حوضه‌ای و دما پایین (میانگین $152/1$ درجه سانتی‌گراد) منشا گرفته و بر اساس شباهت مقدار $\delta^{34}\text{S}$ کانی باریت و رنج سولفات‌های دریایی دوران پرمین-تریاس، گوگرد لازم برای این کانسار از تبخیری‌های این دوران تامین گردیده است. گوگرد لازم برای

سولفیدها در طی فرایند ترموشیمیایی سولفات به بوسیله مواد آلی موجود در سازند باقروق تامین گردیده و دما و فوگاسیته اکسیژن (fO_2) مهمترین فاکتورهای تفکیک ایزوتوپی گوگرد می باشد.



شکل ۶- اطلاعات ایزوتوپ گوگرد و دماسنجی سیال درگیر در رگه ۲۱ با بافت قشری. در این بافت مقادیر مربوط به ایزوتوپ های دونسل گالن و دونسل باریت با یکدیگر مقایسه شده که مقادیر باریت از نظر ایزوتوپ گوگرد سنگین تر بوده اند.

۶. قدردانی

این مقاله مربوط به طرح پژوهشی به شماره ۳/۲۲۷۳۴ مورخ ۱۳/۴/۱۳۹۱ در دانشگاه فردوسی مشهد می باشد.

۷. مراجع

- Alavi, M., Vaziri, S.H., Seyed-Emami, K., Lasemi, V., (1997). The Triassic and associated rocks of the Nakhlak and Aghdarband areas in Central and Northeastern Iran as remnants of the Southern Turanian continental margin., *Geological Society of America Bulletin*, 109(12): 1563-1575.
- Chambers, L.A., (1982). Sulfur isotope study of a modern intertidal environment, and the interpretation of ancient sulfides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46: 721-728.
- Chaussidon, M., Lorand, J.P., 1990. Sulphur isotope composition of orogenic spinel lherzolite massifs from Ariège (north-eastern Pyrenees, France): an ion microprobe study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54: 2835-2846.
- Cherepovsky, N., Plyaskin, V., Zhitinev, N., Kokorin, Y., Susov, M., Melnikov, B., Aistov, L., (1982). Report on detailed geological prospecting in Anarak area (Central Iran) Nakhlak locality. *Geological Survey of Iran and Technoexport Company, Tehran. Report 14*, 196 p.
- Claypool, G.E., Holser, W.T., Kaplan, L.B., Sakai, H., Zak, I., (1980). The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chemical Geology* 28: 199-260.
- Faure, G., (1986). Principle of isotope geology, *John wiley, Inc, New York*, 589 p.
- Ghazban, F., Mcnutt, R.h., Schwarcz, H.P., (1994). Genesis of sediment- hosted Zn-Pb-Ba deposits in the Irankuh district, Esfahan Area, West- Central Iran. *Economic Geology* 89:1262-1278.
- Goldhaber, M.B, Kaplan, I.R., (1975). Controls and consequences of sulfate reduction rates in recent marine sediments. *Soil Science* 119: 42-55
- Hoefs, J., (2004). Stable isotope geochemistry. *Springer Verlag, Berlin*, 244pp.
- Jorgenson, B., Isaksen, M.F., Jannasch, H.W., (1992). Bacterial sulfate reduction above 100°C in deep-sea hydrothermal vent sediments. *Science* 258: 1756-1757.
- Li, Y., Liu, J., (2006). Calculation of sulfur isotope fractionation in sulfides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70: 1789-1795.
- Machel, H.G., (2001). Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic setting. *Sedimentary Geology* 140(1-2): 143-175.
- Ohmoto, H., (1972). Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. *Economic Geology* 67(5): 551-579.



- Ohmoto, H., Goldhaber, M.B., (1997). Sulfur and carbon isotopes. In: Barnes, H.L. (Ed.), Geochemistry of hydrothermal ore deposits. *John Wiley and Sons, New York*: 517-611.
- Ohmoto, H., Rye, R.O., (1979). Isotopes of sulphur and carbon. In: Barnes, H.L. (Ed.), Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits, *Wiley-Interscience, New York*: 509-567.
- Orr, W.L., (1977). Geologic and geochemical controls on the distribution of hydrogen sulfide in natural gas. In: Campos, R., Goni, J., *Advances in organic geochemistry, Enadisma, Madrid*: 572-597.
- Rasa I., (1987). Geologisch, Petrographische untersuchungen in der Blie_Lagerstaette Nakhlak, (Ph.D thesis) Zentraliran, Heidel. Geo. Abh Band 10, 191 p (in German with English abstract).
- Rollinson, H.R., (1993). Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation. *Longman Scientific and Technical, New York*.
- Seal, R.R.II., Rye, R.O., Alpers, C.N., (2000). Stable isotope systematics of sulfate minerals. *Rev. Mineral Geochem.* 40: 541-602.
- Seal, R.R.II., 2006. Sulfur isotope geochemistry of sulfide minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 61: 633-677.
- Shahabpour, J., 2010. Feedback concept in the ore-forming systems. *Resource Geology* 60: 109-115.
- Southam, G. Saunders, J.A., (2005). The geomicrobiology of ore deposits, *Economic Geology* 100 (6): 1067-1084.
- Vaziri, S.H., Senowbari-Daryan, B., Kohansal-Ghadimvand, N., (2005). Lithofacies and microfacies of the Upper Cretaceous rocks (Sadr unit) of Nakhlak area in Northeastern Nain, Central Iran. *Journal of Geosciences, Osaka City University* 48: 71-80.
- Vaziri, S.H., Fursich, F.T. Kohansal-ghadimvand, N., (2012). Facies analysis and depositional environments of the Upper Cretaceous Sadr unit in the Nakhlak area, Central Iran. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 29(2): 384-397.
- White, W.M., (2013). *Geochemistry. Wiley-Blackwell*, 672 p.