

پتروگرافی و ترکیب شیمیایی دولومیت‌ها در کانسار سرب و روی خان‌سرمه و ارتباط آن با رخداد کانه‌زایی سولفیدی در باختر اصفهان

ابراهیم طالع‌فاضل

گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بوعلی‌سینا، همدان

نویسنده مسئول: tale.fazel@gamil.com

دریافت: ۹۷/۸/۱۶ پذیرش: ۹۷/۱۱/۸

چکیده

کانسار خان‌سرمه واقع در باختر اصفهان به عنوان یکی از ذخایر مهم در ایالت فلززایی ملایر-اصفهان در سنگ میزبان واحد کربناته کرتاسه‌زیرین (واحد K3)، قرار دارد. در این کانسار گالن، اسفالریت و پیریت فراوان‌ترین کانه‌های سولفیدی هستند که به همراه دگرسانی‌های دولومیتی‌شدن، سولفیدی و سیلیسی ساخته شده‌اند. بر پایه بررسی‌های پتروگرافی، دست کم چهار نوع دولومیت به ترتیب شامل دولومیت‌های ریزبلور خاکستری (RD1)، متوسط بلور قهوه‌ای تا قرمز (RD2)، درشت بلور زین‌اسبی (SD) و رگه-رگچه‌ای تأخیری (VD)، در سنگ میزبان کانه‌زایی شناسایی شد. محتوای CaCO_3 و MgCO_3 در این دولومیت‌ها به ترتیب بین ۵۸/۵ تا ۶۱/۳ wt% و بین ۳۷/۶ تا ۴۰/۲ wt% در تغییر بوده که بیش‌ترین نسبت مولار Ca/Mg در دولومیت‌های اولیه ریزبلور (متوسط ۱/۶۵) و کمترین آن وابسته به دولومیت‌های رگه‌ای تأخیری (متوسط ۱/۱)، است. همچنین، مجموع مقادیر عنصرهای نادر خاکی (ΣREE) در دولومیت‌ها بین ۵/۸ تا ۱۳/۹ ppm در تغییر است که این میزان در دولومیت‌های ریزبلور و زین‌اسبی بیش‌تر از دولومیت‌های متوسط بلور و رگه‌ای، بدست آمد. بر مبنای الگوی توزیع REE بنظر می‌رسد، دولومیت‌های ریزبلور از سنگ میزبان کرتاسه زیرین شکل گرفته‌اند. همچنین، وجود سرشاری نسبی LREE و بویژه La در دولومیت‌های زین‌اسبی و رگه‌ای گویای ساخته این دولومیت‌ها در شرایط سیال به سنگ بالا و ارتباط آن‌ها با رخداد کانه‌زایی سولفیدی در کانسار خان‌سرمه است.

واژه‌های کلیدی: ژئوشیمی دولومیت، کانی‌سازی سولفیدی، سرب و روی، سیال گرمایی، خان‌سرمه

پیشگفتار

رخداد دولومیتی‌شدن در نتیجه آزادسازی سیال گرمایی نخستین با محتوای Mg و Fe بالا و جانشینی این عنصرهای در سنگ میزبان موجب زمینه‌سازی شیمیایی-فیزیکی و فراهم شدن محیط مناسب برای تمرکز عنصرهای فلزی پایه می‌شود (پیس و والسه، ۲۰۰۰؛ رایب و همکاران، ۲۰۰۰). از این منظر، بررسی فرآیند دولومیتی‌شدن و دستیابی به سازوکار شکل‌گیری این دگرسانی در محیط‌های کربناته می‌تواند به عنوان یک رهیافت نوین، نقش مؤثری در ردیابی و اکتشاف ذخایر سرب و روی با میزبان رسوبی داشته باشد. با این وجود، عوامل مؤثر دیگری مانند ژرفای تدفین محیط رسوبی کربناته، دما و حضور سیال، مدت زمان، منشأ فلز و سازوکار زمینساخت منطقه نیز در شکل‌گیری کانسارهای سرب و روی با میزبان کربناته مؤثر هستند (لیچ و همکاران، ۲۰۰۵).

در این پژوهش کوشش شده است با بهره‌گیری از داده‌های ریزکوالکترونی و شیمی دولومیت‌ها به بررسی تکوین سنگ میزبان کربناته کانسار سرب و روی خان‌سرمه پرداخته شود.

همراهی دولومیت و ارتباط زایشی-شیمیایی آن با رخداد طیف وسیعی از ذخایر نفت، گاز و کانسارهای فلزی پایه با میزبان کربناته، در نقاط مختلف جهان بررسی شده است (مور، ۱۹۸۸؛ دراویس و مویر، ۱۹۹۲؛ وارن، ۲۰۰۰؛ دیویس و اسمیت، ۲۰۰۶؛ کانلیفه و همکاران، ۲۰۱۰). در این میان، کانسارهای سرب و روی با میزبان سنگ‌های رسوبی کربناته و آواری دسته مهمی از ذخایر فلزی محسوب می‌شوند که نیمی از سرب و روی جهان از این ذخایر تأمین می‌شود (لیچ و همکاران، ۲۰۰۵). این کانسارها اغلب در ارتباط مستقیم با فعالیت‌های آذرین نبوده و ضمن ساخته شدن در سکنس‌های کربناته پلاتفرم دارای ارتباط زایشی با دولومیت‌زایی در مقیاس ناحیه‌ای و محلی هستند (دانسمور، ۱۹۷۳؛ ویلکینسون، ۲۰۰۳). یکی از مهم‌ترین موضوعات مهم در تکوین زایشی ذخایر سرب و روی با میزبان کربناته، زمان ته‌نشینی سولفید نسبت به دیاژنز سنگ در برگزیده است. به باور بسیاری از پژوهشگران،

این ذخایر در واحدهای کربناته کرتاسه زیرین و بطور ناچیز شیل‌های سازند شمشک (ژوراسیک‌میانی-بالایی) ساخته شده‌اند. کهن‌ترین سنگ‌های رخنمون یافته در این ناحیه وابسته به سنگ‌های دگرگونی- رسوبی تریاس- ژوراسیک با جنس سریسیت-کلریت‌شیسیت، اسلیت و شیل بوده که سنگ بستر کانسارهای سرب و روی ایالت فلززایی ملایر- اصفهان را می‌سازد. به باور مومن‌زاده (۱۹۷۶)، ذخایر سرب و روی با میزبان رسوبی در ایالت فلززایی ملایر- اصفهان دست کم در سه افق اصلی شامل موارد زیر ساخته شده‌اند:

- ۱- میزبان ماسه‌سنگ و شیل سازند شمشک (مانند کانسارهای کچویه، کله‌بید، گله‌زرد، باباقله و رخ‌آباد).
 - ۲- میزبان ماسه‌سنگ و سیلتستون‌های دولومیتی افق Kc (مانند کانسارهای آهنگران و ایرانکوه) و سنگ آهک‌های اربیتولین‌دار توده‌ای افق KI (مانند کانسار راونج).
 - ۳- میزبان سنگ‌آهک و دولومیت‌های سیلیسی با میان لایه‌های شیل افق Ks (مانند کانسارهای خان‌سرمه، وجین، انجیره تیران، امارت تکیه و موجان).
- در منطقه خان‌سرمه دست کم ۵ واحد سنگ‌چینه‌ای شناسایی شده که کانه‌زایی سرب و روی در واحد K3 رخ داده است (شکل ۱ب).

پیشینه پژوهش و جایگاه زمین‌شناسی

نخستین گزارش‌های ارایه شده در منطقه مورد بررسی توسط بورنل (۱۹۶۸)، در گزارش شماره ۱۱ سازمان زمین‌شناسی مطرح شده که طی آن شرح کوتاهی از زمین‌شناسی و محیط ساختاری کانسار خان‌سرمه ارائه کرده است. پس از آن گزارش ویژه‌ای از وضعیت زمین‌شناسی، کانه‌زایی و تونل‌های استخراجی کانسار خان‌سرمه به کوشش هوبنر و ملاک‌پور (۱۹۷۰)، برای سازمان زمین‌شناسی تهیه شد. هم‌چنین مومن‌زاده (۱۹۷۶)، به بررسی کانسارهای سرب و روی در محدوده ملایر- اصفهان و ویژگی‌های لیتواستراتیگرافی کانسار خان‌سرمه پرداخت. افضلی (۱۳۸۴) به بررسی کانی‌شناسی، ژئوشیمی و دگرسانی‌های کانسار خان‌سرمه پرداخت و رخداد کانه‌زایی سرب و روی را در دو مرحله سین‌ژنتیک (همزمان با رسوب‌گذاری) و اپی‌ژنتیک (پس از دیاژنز سنگ میزبان)، معرفی کرد.

بر این مبنای تأثیر فرایندهای دیاژنز، نسبت‌های سیال به سنگ و ایجاد دگرسانی دولومیتی در رخداد کانه‌های سولفیدی گالن و اسفالریت پرداخته شده است. بدیهی است بهره‌گیری از این شواهد می‌تواند نقش سودمندی در ارزیابی دلایل رخداد ذخایر فلزی پایه در محیط‌های رسوبی و بویژه کربناته داشته باشد؛ بنابراین می‌توان از آن به عنوان یک الگوی اکتشاف پایه‌ای برای پی‌جویی سایر مدل‌های همانند به ویژه در پهنه سنج-سیرجان بهره‌گیری کرد.

جایگاه جغرافیایی و مشخصات کانسار

کانسار سرب و روی خان‌سرمه در فاصله ۴۰ کیلومتری باختر استان اصفهان (۸ کیلومتری شمال‌خاور تیران) و بخش میانی پهنه دگرگونی-ساختاری سنج-سیرجان قرار دارد (شکل ۱). این ذخیره نمونه‌ای شاخص از کانسارهای فلزات پایه با میزبان رسوبی در ایران است. معدن خان‌سرمه در مختصات جغرافیایی $51^{\circ}14'30''$ طول‌خاوری و $32^{\circ}42'46''$ عرض‌شمالی، در بخش مرکزی کوه خان‌سرمه قرار گرفته که تا قبل از سال ۱۳۵۱ مورد استخراج قرار گرفته و در حال حاضر به صورت متروکه است. کانسار خان‌سرمه دارای تناژ کمتر از ۱ میلیون تن و عیار میانگین ۵ درصد سرب و ۱ درصد روی است (مومن‌زاده، ۱۹۷۶).

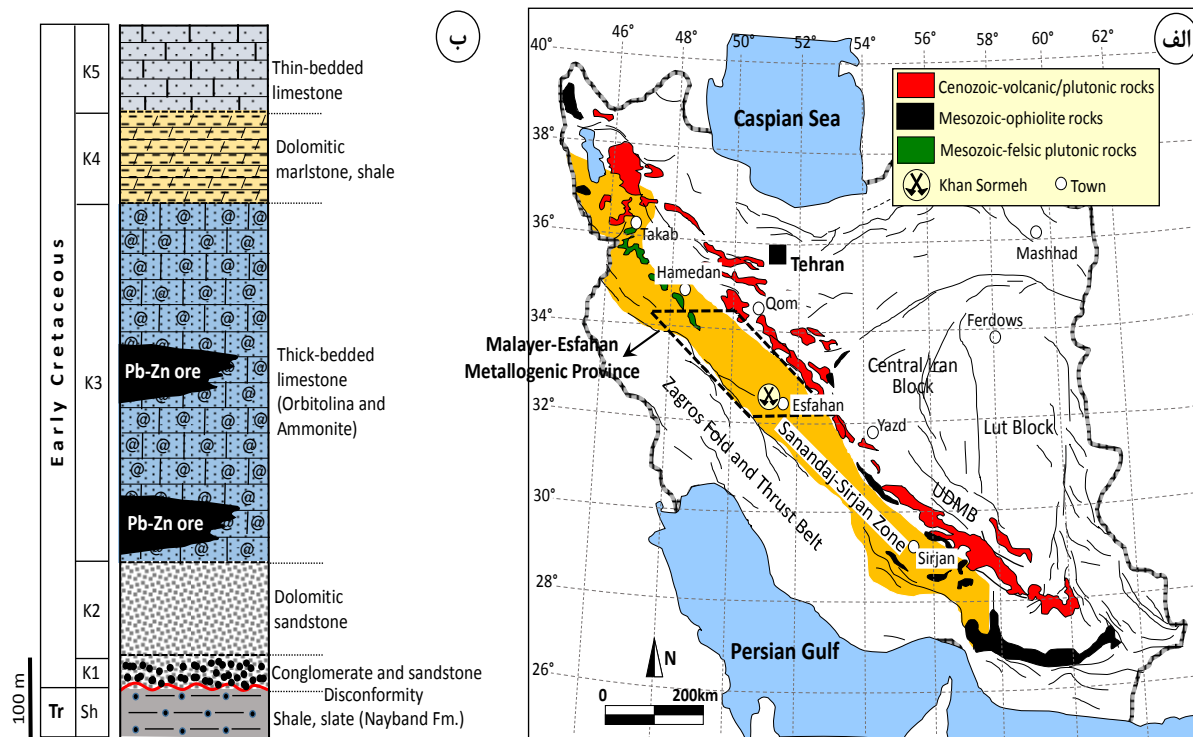
ایالت فلززایی ملایر- اصفهان

سامانه کوهزاد آلپ- هیمالیا به عنوان یک محیط برخوردی و پس‌برخوردی بزرگ و در نتیجه بسته‌شدن دریا‌های پالئوتتیس (پرمین-ژوراسیک) و نئوتتیس (کرتاسه- سنوزویک)، با درازای ۲۴۰۰ کیلومتر در فاصله باختر اروپا تا جنوب‌خاور آسیا شکل گرفته است. در این میان، پهنه دگرگونی- ساختاری سنج-سیرجان با درازای ۱۵۰۰ کیلومتر و پهنای ۲۰۰ کیلومتر در مرکز سامانه کوهزاد آلپ- هیمالیا قرار گرفته است. پهنه سنج-سیرجان میزبان بزرگ‌ترین ذخایر سرب و روی (مانند کانسارهای آهنگران در ملایر، امارت در خمین و ایرانکوه در اصفهان) (حیاتی و همکاران، ۱۳۹۴) و طلا (کانسارهای داشکسن در قروه و زرشوران در تکاب)، در ایران است. ایالت فلززایی ملایر- اصفهان در بخش میانی پهنه سنج-سیرجان شکل گرفته و میزبان بیش از ۲۰۰ کانسار و نشانه معدنی سرب و روی (نقره) و منگنز بوده که نخستین بار توسط مومن‌زاده (۱۹۷۶)، معرفی شده است (شکل ۱الف). بخش مهمی از

چینه‌شناسی منطقه

اریتولین و آمونیت‌دار (افق K3) با ستبرای ۴۰۰ متر بر روی این واحد ساخته شده‌اند که نشان از ژرف شدن حوضه و ورود به شرایط دریایی است. لازم به یادآوری است که واحد K3 دارای بیش‌ترین میزان شکستگی و گسلش در منطقه بوده و سنگ میزبان اصلی کانسار خان‌سرمه را می‌سازد. پس از آن با نا آرامی موقت حوضه رسوبی، تناوبی از سنگ‌آهک، شیل و مارن‌های آهکی افق K4 با ستبرای کمتر از ۱۰۰ متر بر روی واحد قبل‌ته‌نشین شده است. سرانجام سکانس رسوبی منطقه توسط سنگ‌آهک‌های نازک لایه آمونیت‌دار (افق K5) با ستبرای ۱۳۰ متر پوشیده شده، که این واحد بلندی‌های منطقه خان‌سرمه را ساخته است (شکل ۱ب). بر پایه گزارش‌ها (هوبنر و ملاک‌پور، ۱۹۷۰؛ افضلی، ۱۳۸۴) و بررسی‌های میدانی هیچ‌گونه شواهدی از رخنمون توده نفوذی یا سنگ‌های آذرین دست‌کم تا شعاع ۱۰ کیلومتری از منطقه خان‌سرمه وجود ندارد.

همان‌گونه که اشاره شد کانسار خان‌سرمه از دیدگاه تقسیم‌بندی‌های زمین‌شناسی-ساختاری ایران در پهنه دگرگونی-ساختاری سنندج-سیرجان قرار می‌گیرد. این منطقه در چهارگوش ۱:۲۵۰۰۰۰ (اصفهان (زاهدی، ۱۹۷۸) و برگه ۱:۱۰۰۰۰۰ (نجف‌آباد (زاهدی، ۱۹۷۵)، واقع شده است. بر پایه این نقشه‌ها، کهن‌ترین سازند رخنمون داشته در منطقه شیل‌های تیره با میان‌لایه‌های سنگ‌آهک و ماسه‌سنگ به سن تریاس بوده که وابسته به سازند ناپیند است. پس از آن کنگلومرا و ماسه‌سنگ‌های قرمز کرتاسه زیرین (افق K1) با یک دگرشیبی زاویه‌دار بر روی شیل و اسلیت‌های تریاس قرار گرفته‌اند. ستبرای واحد کنگلومرا تقریباً ۲ متر بوده و از قطعات اسلیت و ماسه‌های قدیمی تریاس ساخته شده است. بر روی این واحد، دولومیت‌های ماسه‌ای قهوه‌ای روشن (افق K2) با بیشینه ستبرای ۱۰۰ متر ساخته شده است. پس از آن سنگ‌آهک‌های ستبر لایه



شکل ۱. (الف) جایگاه ایالت فلززایی ملایر-اصفهان و منطقه خان‌سرمه در پهنه سنندج-سیرجان و (ب) ستون چینه‌شناسی منطقه خان‌سرمه که در آن جایگاه کانه‌زایی سولفیدی در سنگ‌آهک و دولومیت‌های ستبر لایه واحد K3 در کرتاسه زیرین ساخته شده است. برای توضیح نشانه‌ها و نمادهای واحدهای چینه‌شناسی به متن مراجعه شود. بلندی ستون بطور تقریبی ۸۰۰ متر است.

زمین‌شناسی ساختاری

از دیدگاه زمین‌شناسی ساختاری، منطقه خان‌سرمة از یک تاقدیس بزرگ با راستای شمال‌باختر-جنوب‌خاور ساخته شده که دامنه شمالی آن با یک گسل موازی با محور تاقدیس قطع و فرسایش یافته است. بر پایه شواهد میدانی و گزارش‌های زمین‌شناسی دست کم دو واقعه گسلی در مراحل زمانی مختلف در منطقه خان‌سرمة قابل شناسایی است. نخستین رخداد ساخته گسل‌های شیب لغز با مؤلفه نرمال و در مرحله دوم گسل‌های امتداد لغز با مؤلفه معکوس است (ناکینی، ۱۳۹۲). گسل‌های نرمال دارای دو روند اصلی شامل، (۱) شمال‌خاور-جنوب‌باختر (امتداد N60E تا N85E) و (۲) شمال‌باختر-جنوب‌خاور با راستای کلی N135E، است. گسل‌های معکوس در منطقه بیشتر طی فاز فشارشی کوهزاد آلپ شکل گرفته‌اند که طی آن منطقه از یک حوضه کششی کرتاسه زیرین (کوهزاد سیمیرین) به یک حوضه فشارشی کرتاسه بالایی-پالئوسن تبدیل شده است. رخداد این پدیده که از دیدگاه ساختاری به وارونگی^۱ موسوم است در تحلیل‌های ساختاری محدوده ایرانکوه-تیران توسط ناکینی (۱۳۹۲) گزارش شده است. لازم به یادآوری است که بخش عمده کانه‌زایی سرب و روی در کانسار خان‌سرمة در ارتباط با همین گسل‌های وسیع باز پویا^۲ ساخته شده‌اند.

کانه‌زایی

همانطور که اشاره شد کانه‌زایی سرب و روی در کانسار خان‌سرمة به میزبانی واحد کربناته‌ی ستبر لایه K3 در راستای یک تاقدیس با روند NW-SE ساخته شده است (شکل ۲). روند عمومی لایه میزبان کانه‌سازی شمال‌باختر-جنوب‌خاور و شیب آن به سمت جنوب‌باختر است. ماده معدنی بصورت توده‌های لیزی شکل، ماهیت چینه‌کران و ابعاد متغیر ۰/۵ تا ۱۰ متر در سنگ میزبان کربناته واحد K3 ساخته شده است. بر پایه بررسی‌های نخستین هوبنر و ملاک‌پور (۱۹۷۰)، شمار ۱۳ تونل در ۴ طبقه (بطور میانگین در هر طبقه ۳ تونل)، در کانسار خان‌سرمة حفر شده که تمامی این حفاری‌ها در سنگ میزبان کرتاسه زیرین و واحد K3 انجام گرفته است (شکل ۳ الف و ب). افزون بر این، شماری نشانه معدنی نیز در پیرامون کانسار خان‌سرمة وجود دارد که از جمله آن‌ها می‌توان به اندیس‌های سفید

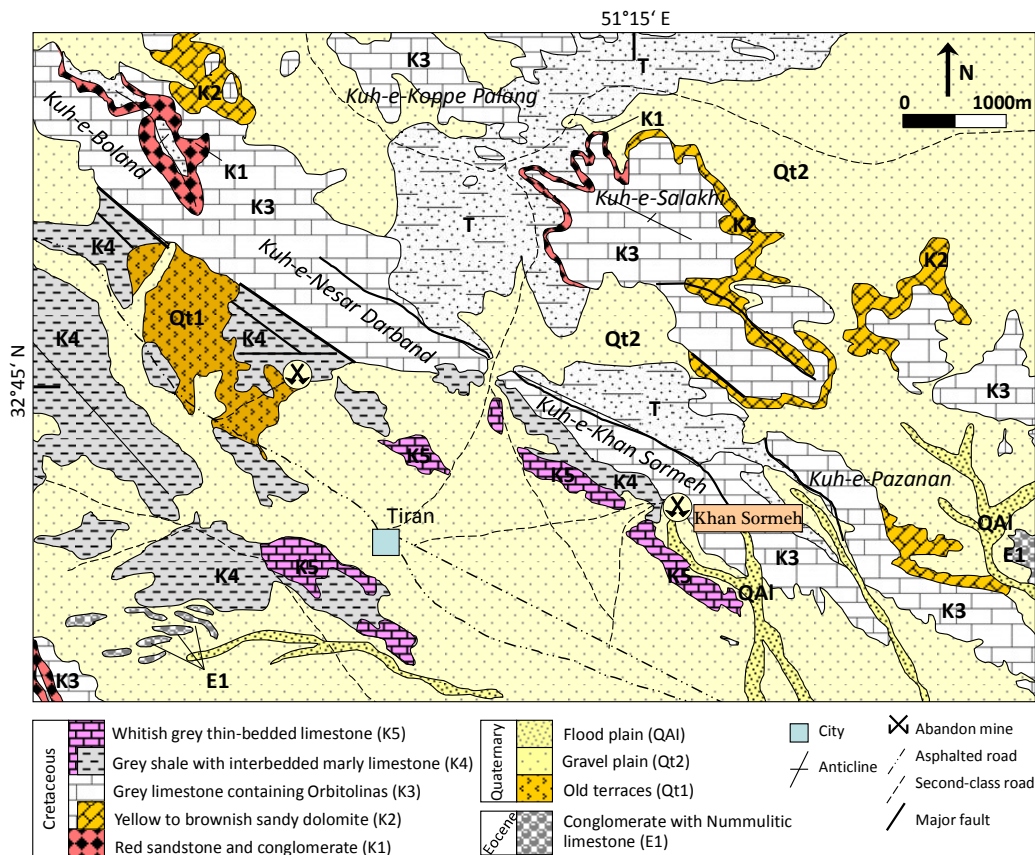
خال (۲/۵) کیلومتری شمال باختر معدن خان‌سرمة و تپه سرخ (۱/۳) کیلومتری شمال خاور معدن خان‌سرمة، اشاره کرد. ماده معدنی اغلب با بافت‌های دانه پراکنده، جانیشینی، برشی و پرکننده فضای خالی در کانسار خان‌سرمة دیده می‌شود (شکل ۳ پ و ت). هم‌چنین دگرسانی‌های دولومیتی، سیلیسی و سولفیدی شدن (پیریتی‌شدن) مهم‌ترین دگرسانی‌های منطقه هستند (شکل ۳ث). بافت حفره‌دار از مهم‌ترین ساخت‌های سنگ‌میزبان کربناته کانسار بوده که کوارتزهای ثانویه بلوری این حفرات را اشغال کرده‌اند (شکل ۳ج). بر پایه بررسی‌های میدانی و آزمایشگاهی، گالن، اسفالریت و پیریت فراوان‌ترین کانه‌های سولفیدی در کانسار خان‌سرمة هستند. کانه‌های کالکوپیریت، تتراهدریت، تنانتیت و آرسنوپیریت بصورت ناچیز (فراوانی کمتر از ۲ درصد) همراه با کانه‌های سولفیدی اصلی دیده شد. کانه‌های ثانویه سروزیت، مالاکیت، آنگلزیت، کولیت، گوتیت و مالاکیت نیز در نمونه‌ها وجود دارند. دولومیت و کلسیت فراوان‌ترین کانی‌های باطله در کانسار خان‌سرمة هستند که بطور فرعی کوارتز، باریت و ژیپس نیز کانه‌ها را همراهی می‌کنند (شکل ۳چ).

روش پژوهش

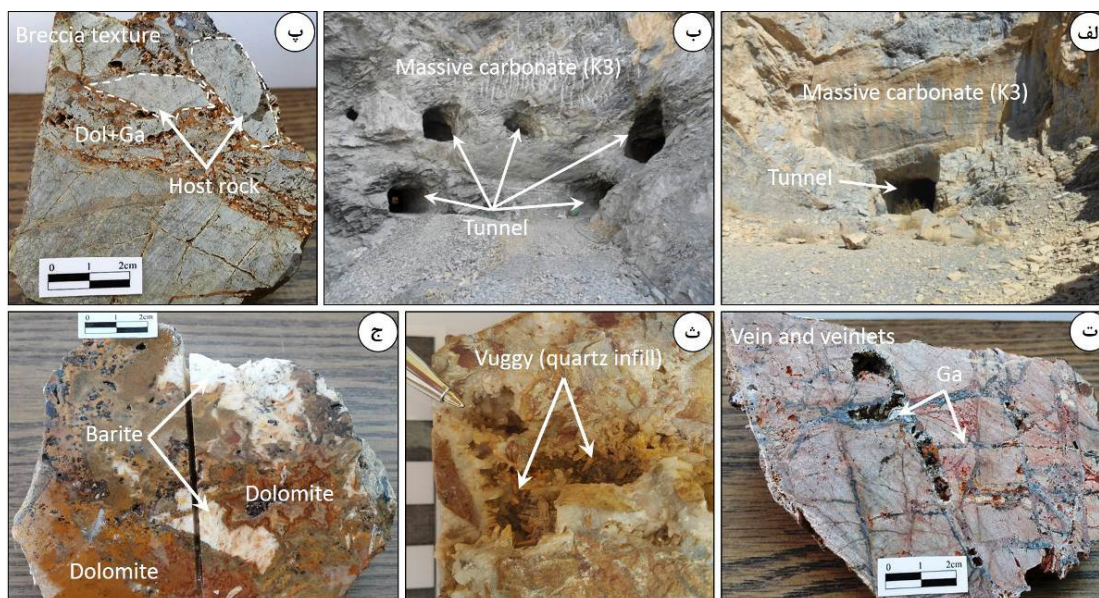
نمونه‌برداری و بررسی کانی‌شناسی

برای دستیابی به اهداف مورد نظر در این پژوهش، شمار ۴۰ نمونه سنگی از بخش‌های مختلف کانسار خان‌سرمة شامل واحدهای کربناته میزبان، کانسنگ فلزی و بخش‌های دگرسان، برداشت شد. بررسی کانی‌شناسی توسط شمار ۴۰ بُرش نازک و نازک-صیقلی و بهره‌گیری از میکروسکوپ نوری پلاریزان زایس مدل Axioplan2 در نورهای عبوری و بازتابی، انجام شد. از این میان، شمار ۱۵ بُرش نازک توسط محلول آلزارین قرمز (Red-s) و پتاسیم فروسیانید ($K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$) با اسید HCl (۱/۵ درصد) و نسبت ۳ به ۲ ترکیب شده و در بوتله مخصوص رنگ‌آمیزی شد. این کارها برای شناسایی کلسیت از دولومیت انجام شد.

¹ Inversion² regional reactive faults



شکل ۲. نقشه زمین‌شناسی ساده شده منطقه معدنی خان سرمه (با تغییرات از برگه ۱:۱۰۰۰۰۰ نجف آباد، توسط زاهدی، ۱۹۷۵).



شکل ۳. تصاویر میدانی و نمونه‌دستی از کانسار خان سرمه. الف و ب) تونل و گزندهای (استخراج دنبال رگه) حفر شده در واحد کربناته کرتاسه‌زیرین (K3). پ) نمونه‌دستی از کانسنگ برشی با قطعات سنگ میزبان کربناته در یک سیمان دولومیت-گالن، ت) رگه-رگچه-های متقاطع گالن و اسفالریت در میزبان سنگ‌آهک دولومیتی، ث) کوارتزشهای بلوری تأخیری با ماهیت حفره پرکن، ج) بلورهای سفید باریت در میزبان دولومیت‌های آجری رنگ

یک از عنصرهای شامل La (۰/۳۶)، Ce (۰/۹۵)، Pr (۰/۱۳)، Nd (۰/۷۱)، Sm (۰/۲۳)، Eu (۰/۰۸)، Gd (۰/۳)، Tb (۰/۰۳)، Dy (۰/۳۸)، Ho (۰/۰۸)، Er (۰/۲۴)، Tm (۰/۰۳)، Yb (۰/۲۴) و Lu (۰/۰۳) است.

نتایج

پتروگرافی دولومیت

یکی از مهم‌ترین محیط‌های رخداد مجموعه کانی‌های کربناته آهن-منیزیم-کلسیم مانند آنکرایت (CaFe(CO₃)₂)، دولومیت (CaMg(CO₃)₂) و کلسیت (CaCO₃)، ذخایر سین‌ژنتیک تا اپی‌ژنتیک سرب و روی با میزبان کربناته مانند کانسارهای نوع دره می‌سی‌سی‌پی (MVT)، ایرلندی (Irish-type) و رسوبی-متصاعدی (SEDEX)، است (مگنال، ۲۰۱۶؛ رایت و همکاران، ۲۰۰۰؛ ویلکینسون و لی، ۲۰۰۳؛ ریزی و برت‌وایت، ۱۹۹۷). در این ذخایر، دولومیت به عنوان کانی باطله اصلی می‌تواند بصورت اولیه (موجود در سنگ میزبان) یا در قالب دگرسانی دولومیتی شدن ناشی از کارکرد سیال گرمایی، ساخته شود. ابعاد، شکل و ویژگی‌های بافتی دولومیت‌ها اطلاعات سودمندی از نحوه تکامل سیال کانه‌ساز در ذخایر فلزی در اختیار می‌گذارد. نخستین مطالب پایه در راستای رده‌بندی بافتی در دولومیت‌ها توسط سیبیلی و براگ (۱۹۸۷)، مطرح شد که در این پژوهش نیز از آن بهره‌گیری شد. بر این پایه، بررسی میکروسکوپی نوری و الکترونی روبشی، دست کم ۴ تیپ دولومیت در کانسار خان‌سرمه از یکدیگر قابل جداسازی است. این دولومیت‌ها شامل ۱) دولومیت‌های ریزبلور خاکستری (Rd1) با اندازه کوچک‌تر از ۰/۱ میلی‌متر، ۲) دولومیت‌های متوسط بلور قهوه‌ای تا قرمز (Rd2) با ابعاد ۰/۱ تا ۰/۲ میلی‌متر، ۳) دولومیت‌های درشت‌بلور زین‌اسبی (Sd) با ابعاد بزرگ‌تر از ۰/۲ میلی‌متر و ۴) دولومیت‌های رگه-رگچه‌ای تأخیری (Vd)، می‌توان اشاره کرد. تصاویر نوری و الکترونی این دولومیت‌ها در شکل ۴ نشان داده شده است. بر پایه شواهد بنظر می‌رسد دولومیت‌های ریزبلور خاکستری ماهیت اولیه داشته و مرتبط با سنگ‌های کربناته واحد Kc3 هستند (شکل ۴الف). هیچ‌گونه شواهدی از رخداد کانه‌زایی در این تیپ از دولومیت‌ها دیده نشد. دولومیت‌های متوسط بلور قهوه‌ای نیز اغلب همراه دگرسانی سیلیسی و همراه کانی‌های کوارتز و اکسیدهای آهن مانند گوتیت شکل گرفته است (شکل ۴ب). بر خلاف دو گروه پیشین، دولومیت‌های زین‌اسبی اغلب سیمان برشی سنگ میزبان ذخیره را ساخته اند که

تجزیه ریزکاو الکترونی (EPMA) و تصاویر الکترونی بازگشتی (BSE)

پس از انجام بررسی نوری و شناسایی نقاط هدف، از میان بُرش‌های نازک-صیقلی تهیه شده، شمار ۵ مورد برای بررسی ریزکاو الکترونی انتخاب شد. بُرش‌ها پیش از بمباران الکترونی، با سستبرای ۵۰ آنگستروم مورد اندود کربن، قرار گرفتند. پس از آن، نمونه‌ها با بهره‌گیری از دستگاه تجزیه ریزکاو الکترونی (EPMA) مدل Cameca SX100 در سازمان زمین‌شناسی ملی دانمارک و گرینلند (GEUS)، مورد واکاوی نقطه‌ای قرار گرفت. آزمایش EPMA با ولتاژ ۲۰ کیلوولت، جریان پرتوی الکترونی ۳۰ نانوآمپر (nA) و قطر پرتو ۱۰ میکرون، انجام شد. زاویه جهش ژئومتری پرتو ایکس بین ۴۰ تا ۵۲ درجه و خطای تجزیه تقریباً ۰/۰۲ درصد وزنی، گزارش شده است. برای دستیابی به عنصرهای کمیاب و نادر خاکی (REE) در ترکیب دولومیت‌ها از طیف‌سنج‌های WD پیشرفته مجهز به کریستال‌های پراش LIF^۱ و PET^۲ بهره‌گیری شد. حدود آشکارسازی تجزیه‌های نقطه‌ای EPMA برای عنصرهای مختلف در جدول ۲ آورده شده است. افزون بر این، برای تصویربرداری مناسب و شناخت نسل‌های مختلف دولومیت از تصاویر الکترونی بازگشتی (BSE) همراه با طیف‌سنج ED بهره‌گیری شد.

تجزیه شیمی سنگ کل

شمار ۵ نمونه از سنگ‌میزبان کربناته واحد K3 برای بررسی ترکیب شیمی سنگ کل (شامل عنصرهای اصلی، فرعی و کمیاب)، پس از آماده‌سازی اولیه (پودر کردن با ابعاد ۷۵ میکرون) به آزمایشگاه زرآما تهران فرستاده شد. مقدار ۰/۵ گرم پودر سنگ توسط اسیدهای HNO₃ (۵ ml) و HF (۱۵ ml) تخریب شده و پس از حرارت دادن (دمای ۲۵۰ تا ۲۹۰°C) به مدت ۱۲ ساعت، توسط دستگاه طیف‌سنج جرمی پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP-MS)، مورد آزمایش قرار گرفتند. خطای واکاوی در این روش کمتر از ۰/۱ درصد وزنی بوده و حدود آشکارسازی برای هر عنصر در جدول ۲ آورده شده است. نتایج به‌دست آمده با بهره‌گیری از داده‌های سنگ‌های کربناته‌ی پوسته بالایی^۳ توسط مک‌لنن (۱۹۸۹)، بهنجار شد. بر پایه این پژوهش، مقادیر استاندارد برای هر

^۱ Lithium Fluoride

^۲ Pentaerythritol

^۳ upper crust

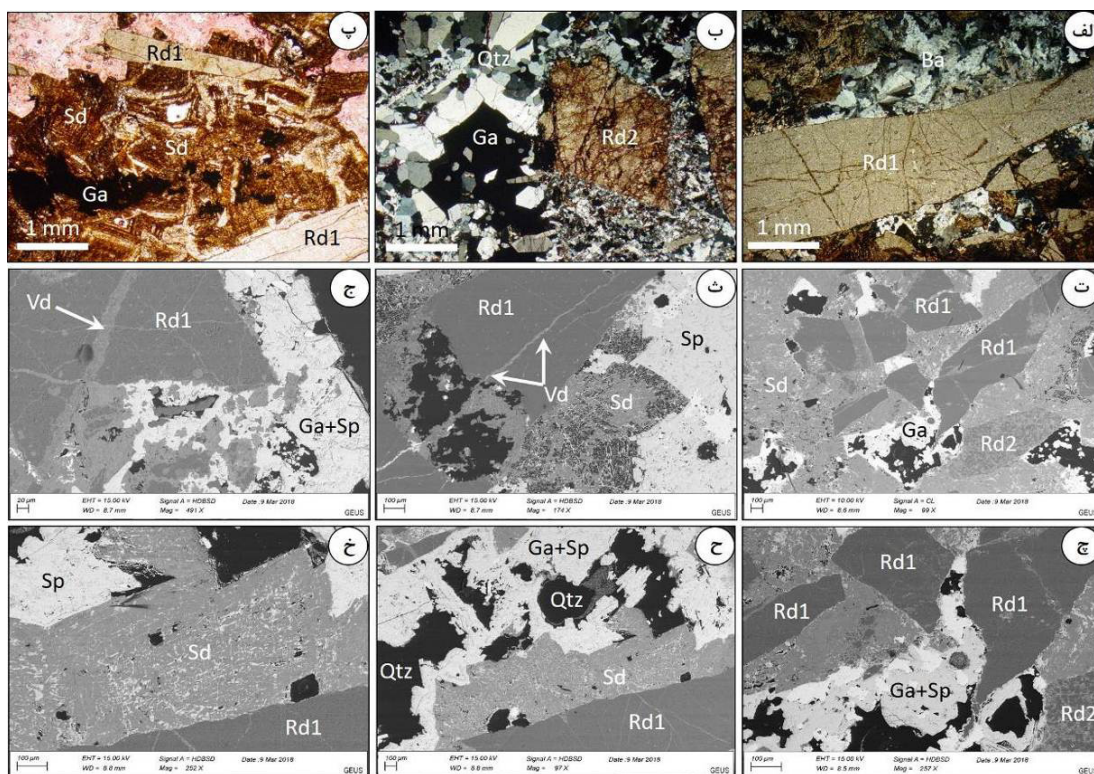
آنجایی که در دولومیت‌های زین‌اسبی نوع سوم منطقه‌بندی دیده شد، برای بررسی تغییرات شیمی عنصری در آن‌ها، تجزیه نقطه‌ای از مرکز (core) تا حاشیه بلور (rim)، انجام شد. محتوای CaCO_3 بین ۵۸/۴ تا ۶۲/۳ wt% و MgCO_3 بین ۳۷/۶ تا ۴۰/۲ wt% در دولومیت‌های کانسار خان‌سرمه در تغییر است (جدول ۱). بر این پایه، نسبت Ca/Mg مولار به ترتیب در دولومیت‌های Rd1 بین ۱/۵ تا ۱/۸، دولومیت‌های Rd2 بین ۱/۲ تا ۱/۶ و دولومیت‌های رگه‌ای Vd بین ۰/۹ تا ۱/۳ بدست آمد. همچنین، نسبت Ca/Mg مولار در دولومیت‌های زین‌اسبی Sd بین ۱/۱ تا ۱/۷ در تغییر بوده که این نسبت در مرکز بلور بین ۱/۴ تا ۱/۷ و قشر بیرونی بین ۱/۱ تا ۱/۵ است. (جدول ۱). همانطور که دیده می‌شود بطور میانگین بیش‌ترین نسبت Ca/Mg مولار در دولومیت‌های اولیه (متوسط ۱/۶۵) و کمترین آن متعلق به دولومیت‌های رگه‌ای تأخیری (متوسط ۱/۱)، است.

همراه با آن کانه‌زایی گالن و اسفالریت وجود دارد (شکل ۴پ). در بیشتر کانسارهای سرب و روی با میزبان کربناته مانند ذخایر تیپ MVT، دولومیت‌های زین‌اسبی از سیال گرمایی دما و شوری متوسط تا بالا منشأ گرفته که می‌تواند همراه خود عنصرهای فلزی داشته باشد (حیاتی و همکاران، ۱۳۹۴) (شکل ۴پ، ح). دولومیت‌های رگه-رگه‌ای تأخیری نیز با ماهیت ثانویه سنگ میزبان کربناته و سایر نسل‌های دولومیت را قطع کرده است (شکل ۴ث و ج).

ژئوشیمی دولومیت

ژئوشیمی عنصرهای اصلی و کمیاب

به منظور دستیابی به ترکیب شیمی عنصرهای اصلی و کمیاب در دولومیت‌های مختلف (مانند عنصرهای Ca ، Mg ، Na ، Mn ، Fe و Sr) از تجزیه ریزکاو الکترونی (EPMA) بهره‌گیری شده که نتایج آن در جدول ۱ ارایه شده است. از



شکل ۴. تصاویر میکروسکوپی و الکترونی بازگشتی (BSE) از نسل‌های مختلف دولومیت در کانسار خان‌سرمه. الف) دولومیت نسل اول همراه باریت (نور XPL)، ب) دولومیت‌های آهن‌دار نسل دوم همراه گالن و کوارتز (نور XPL)، پ) دولومیت‌های زین‌اسبی که در میزبان آن‌ها دانه‌های پراکنده گالن مشاهده می‌شود (نور PPL)، ت) تصویر BSE از دولومیت‌های نسل اول، دوم و زین‌اسبی، ث و ج) تصویر BSE از دولومیت‌های رگه‌ای که دولومیت‌های نسل اول را قطع کرده است، ج) تصویر BSE از کانی‌سازی سولفیدی گالن و اسفالریت در فضای اطراف دولومیت‌ها، ح) تصویر BSE از دولومیت‌های زین‌اسبی که در پیرامون آن‌ها کوارتز و کانه‌های سولفیدی گالن و اسفالریت ساخته شده، خ) تصویر BSE از کانه‌زایی اسفالریت در میزبان دولومیت زین‌اسبی. حروف اختصاری: Ga-گالن، Sp-اسفالریت، Ba-باریت، Qtz-کوارتز، Rd1-دولومیت نسل اول، Rd2-دولومیت نسل دوم، Sd-دولومیت زین‌اسبی، Vd-دولومیت رگه‌ای

جدول ۱. غلظت عنصرهای اصلی و کمیاب در دولومیت‌های مختلف کانسار خان سرمه با بهره‌گیری از تجزیه ریزکاو الکترونی (EPMA)

Dolomite types	CaCO ₃ (wt%)	MgCO ₃ (wt%)	Na (ppm)	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Sr (ppm)	Ca/Mg (Molar)
Rd1	60.21	39.36	57	189	1210	65	1.80
Rd1	60.31	38.20	178	156	568	34	1.31
Rd1	60.78	39.32	bdl	95	340	bdl	1.74
Rd1	61.21	38.98	137	212	786	12	1.52
Rd1	60.45	38.35	76	123	487	43	1.45
Rd1	61.30	40.21	253	235	1430	85	1.63
Rd1	61.47	40.01	59	562	897	67	1.58
Rd1	61.21	38.69	123	432	532	54	1.47
Rd1	62.32	39.47	234	506	1329	33	1.81
Rd1	61.04	39.54	212	458	778	46	1.73
Rd2	59.87	39.82	145	876	2276	45	1.56
Rd2	59.65	39.03	56	765	1890	95	1.45
Rd2	59.30	37.62	bdl	553	1630	67	1.22
Rd2	60.36	38.62	78	674	2216	bdl	1.41
Rd2	60.54	38.98	bdl	604	1980	78	1.32
Rd2	60.87	39.21	133	589	2345	54	1.56
Rd2	61.10	39.84	103	974	2460	bdl	1.60
Rd2	61.03	39.25	87	778	1987	76	1.36
Rd2	60.87	38.36	95	765	1786	70	1.48
Sd-core	59.87	38.56	235	235	923	145	1.49
Sd-core	59.54	38.20	143	72	650	136	1.42
Sd-core	60.17	38.36	310	85	774	95	1.68
Sd-core	59.63	38.65	268	123	876	102	1.52
Sd-core	60.06	39.36	224	312	984	165	1.62
Sd-rim	59.25	39.35	198	175	867	123	1.41
Sd-rim	59.36	40.21	315	235	1278	175	1.52
Sd-rim	59.20	40.11	187	198	760	123	1.35
Sd-rim	58.94	39.65	286	286	1023	112	1.12
Sd-rim	59.41	39.24	223	196	980	139	1.28
Vd	58.33	38.65	233	74	136	69	0.92
Vd	58.63	38.24	123	bdl	63	52	1.01
Vd	58.36	38.36	185	9	43	59	0.93
Vd	59.52	39.68	103	85	235	65	1.32
Vd	59.37	38.36	156	21	354	77	1.03
Vd	59.45	39.24	121	123	487	70	1.07
Vd	58.42	38.87	212	12	96	72	1.08

Abbreviations: Rd1-fine grain dolomite, Rd2-medium-grain dolomite, Vd-vein-type dolomite, Sd-saddle dolomite, DL: detection limit, bdl-below detection limit.

آهن

تمرکز آهن در بخش‌های مختلف دولومیت‌های زین‌اسبی ناشی از تغییر ترکیب سیال گرمایی در زمان ساخته این دولومیت‌ها است (ژانگ و همکاران، ۲۰۰۹).

منگنز

محتوای منگنز در دولومیت‌های Rd1, Rd2 و Vd به ترتیب بین ۹۵ تا ۵۶۲ (میانگین ۳۳۰ ppm)، ۵۵۳ تا ۹۷۴ (میانگین ۷۶۵ ppm) و زیر حد آشکارسازی تا ۱۲۳ (میانگین ۶۶ ppm)، بدست آمد. در دولومیت‌های زین‌اسبی محتوای منگنز در قشر بیرونی بین ۱۷۵ تا ۲۸۶ (میانگین ۲۳۰ ppm) و در بخش مرکزی بین ۷۲ تا ۳۱۲ (میانگین ۱۹۲ ppm)، در تغییر است (جدول ۱). بطور کلی تغییر

تمرکز آهن در دولومیت‌های Rd1, Rd2 و Vd به ترتیب بین ۳۴۰ تا ۱۴۳۰ ppm (متوسط ۸۸۵ ppm)، ۱۶۳۰ تا ۲۴۶۰ (متوسط ۲۰۴۵ ppm) و ۴۳ تا ۴۸۷ ppm (متوسط ۲۶۵ ppm)، بدست آمد. توزیع شیمیایی آهن در دولومیت‌های Sd همگن نبوده و در قشر بیرونی (میانگین ۰/۱ wt%) این میزان بیشتر از بخش مرکزی (میانگین ۰/۰۷ wt%) است (جدول ۱). همانطور که دیده می‌شود بیش‌ترین میزان آهن در دولومیت‌های متوسط بلور Rd2 تمرکز دارد (شکل ۵ الف) که احتمالاً بخش زیادی از آن ناشی از وجود ادخال‌های اکسید و هیدروکسیدهای آهن در ریزشکستگی‌ها و ساختمان این دولومیت‌ها باشد. اختلاف

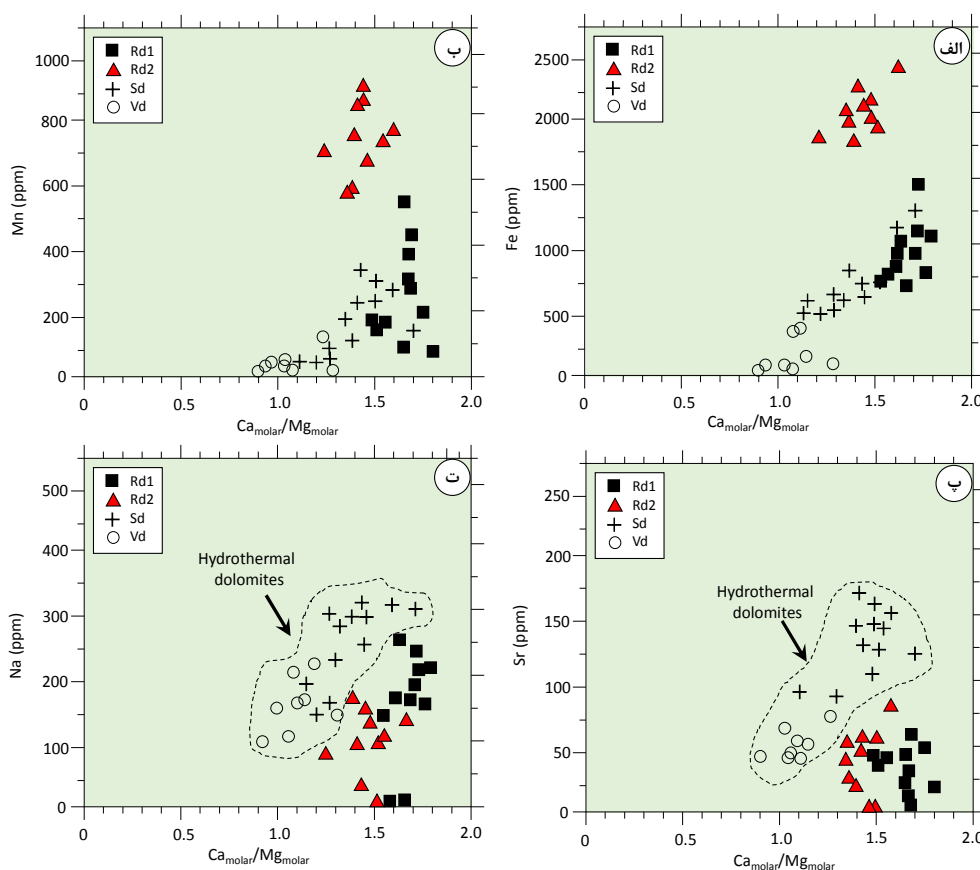
سدیم

غلظت سدیم در دولومیت‌های Rd1 و Rd2 بطور تقریبی از زیر مرز آشکارسازی تا حدود ۲۵۳ ppm در تغییر است (شکل ۵ ت). همچنین تغییرات سدیم در دولومیت‌های رگه‌ای Vd (بین ۱۰۳ تا ۲۳۳ ppm) و زین‌اسبی Sd (بین ۱۴۳ تا ۳۱۵ ppm)، مشابه تغییرات استرانسیوم بدست آمده است. تغییرات سدیم در دولومیت‌های حوضه‌های دریایی بین ۱۱۰ تا ۱۶۰ ppm گزارش شده است (قینگ و مون‌جوی، ۱۹۸۸؛ ویزر، ۱۹۸۳). مقادیر بالای Na در ساختار دولومیت‌های زین‌اسبی منطقه احتمالاً وابسته به حجم بالای یون‌های Na^{2+} و K^{2+} در سیال گرمابی در حال تعادل و همچنین میانبرهای سیال به دام افتاده در ساختار دولومیت‌ها است (آکای و همکاران، ۲۰۰۳). پژوهش بیش‌تر در این زمینه نیاز به دستیابی به بررسی میانبرهای سیال دارد.

غلظت منگنز در دولومیت‌های کانسار خان‌سرمة رفتار مشابهی با آهن در ژئوشیمی دولومیت‌ها دارد (شکل ۵ ب).

استرانسیوم

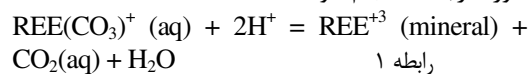
تمرکز استرانسیوم در دولومیت‌های Rd1 و Rd2 بطور تقریبی از زیر مرز آشکارسازی تا حدود ۸۵ ppm در تغییر است (شکل ۵ پ). همچنین محتوای استرانسیوم در دولومیت‌های رگه‌ای Vd بین ۵۲ تا ۷۷ ppm (میانگین ۶۲ ppm)، و در دولومیت‌های زین‌اسبی از کمینه ۹۵ تا بیشینه ۱۷۳ ppm در تغییر است که اختلاف زیادی بین هسته و قشر بیرونی دیده نشد (جدول ۱). بطور کلی، غلظت در دولومیت‌های دریایی بین چند گرم در تن تا ppm ۲۵۰۰ متغیر است (روا، ۱۹۹۶)، که تمرکز پایین آن اغلب به دلیل شعاع یونی نسبتاً بالای آن و نبود سازگاری این عنصر با شبکه بلوری دولومیت طی فرایند دولومیتی‌شدن است (هانگ و همکاران، ۲۰۰۶).



شکل ۵. نسبت مقادیر مولار Ca/Mg در برابر عنصرهای مختلف آهن (الف)، منگنز (ب)، استرانسیوم (پ) و سدیم (ت) در نسل‌های مختلف دولومیت در کانسار خان‌سرمة

ژئوشیمی عنصرهای نادر خاکی (REE)

کانی‌های کربناته به دلیل وجود کلسیم در ترکیب خود می‌توانند مقادیر بالایی از REE را بصورت $Ca^{2+}=2REE^{3+}+Na^{+}$ (علامت مربع ظرفیت خالی در ترکیب است)، در ساختمان خود تمرکز دهند (شوین و مارکل، ۲۰۰۵). این فرآیند می‌تواند به صورت رابطه ۱ انجام شود:



بر این پایه، نتایج واکاوی شیمیایی نقطه‌ای و ICP-MS به ترتیب به منظور دستیابی به عنصرهای نادر خاکی دولومیت-ها و سنگ میزبان کربناته همراه (واحد K3) در جدول ۲ و شکل ۶ نشان داده شده است. مجموع مقادیر عنصرهای نادر خاکی (ΣREE) در دولومیت‌ها بین ۵/۸ تا ۱۳/۹ ppm (میانگین ۸/۴ ppm) متغیر است که این میزان به ترتیب در دولومیت‌های Rd1 (میانگین ۱۰/۲ ppm)، دولومیت‌های Rd2 (میانگین ۶/۷ ppm)، دولومیت‌های زین‌اسبی Sd (میانگین ۸/۳ ppm) و دولومیت‌های رگه‌ای Vd (میانگین ۸/۰ ppm)، بدست آمد (جدول ۲). هم‌چنین، محتوای REE در شمار ۵ نمونه سنگ میزبان کربناته K3 بطور میانگین برابر ۹/۶ ppm بدست آمد که این مقدار بیش‌ترین شباهت را به ترکیب دولومیت‌های ریزبلور Rd1 دارد.

الگوی توزیع عنصرهای نادر خاکی در واحد کربناته و دولومیت‌ها اغلب با سرشاری نسبی عنصرهای نادر خاکی سبک (LREE) در مقایسه با عنصرهای نادر خاکی حد واسط (MREE) و سنگین (HREE)، همراه است که در آن یک تهی‌شدگی در جایگاه Ce دیده می‌شود (شکل ۶ الف، ب و پ). هم‌چنین، در واحد کربناته و دولومیت‌های Rd1 و Rd2 تهی‌شدگی در جایگاه Eu و در دولومیت‌های Sd و Vd سرشاری نسبی در Eu دیده شد (شکل ۶ ت و ث). نسبت‌های La/Lu و La/Ho به ترتیب معیارهای مناسبی برای بررسی جدایش میان LREE از MREE و LREE از HREE هستند. میانگین نسبت La/Ho در دولومیت‌های Rd1، Rd2، Sd و Vd به ترتیب برابر ۲۳/۶، ۲۷/۲، ۲۲/۵ و ۲۲/۳ و میانگین نسبت La/Lu در همین دولومیت‌ها به ترتیب برابر ۸۲/۱، ۷۳/۵، ۱۱۴/۲ و ۷۸/۵ به دست آمد (جدول ۲). لازم به یادآوری است که تغییرات REE در مرکز و حاشیه دولومیت‌های زین‌اسبی تغییرات چندانی نشان نداد.

بحث

نقش محلول‌های گرمابی و تمرکز REE در دولومیت‌ها

فاکتورهای مختلفی در تمرکز REE دولومیت‌ها مؤثر هستند که از جمله آن‌ها می‌توان به غلظت عنصرهای در سنگ اولیه، غلظت در سیال گرمابی دولومیت‌ساز، مهاجرت این عنصرهای میان سنگ میزبان کربناته و سیال و نسبت سیال به سنگ^۱ طی فرآیند دیاژنز، را نام برد (قینگ و مون‌جوی، ۱۹۹۴؛ لی و همکاران، ۲۰۱۸؛ جلیلیان، ۱۳۹۶). عنصرهای نادر خاکی همانند دیگر عنصرهای کمیاب می‌توانند در ساختمان سنگ‌های کربناته به چند روش از جمله جانمایی به جای یون‌های Mg^{2+} و Ca^{2+} ، در غالب کانی مستقل (مانند آپاتیت)، اشغال نقص‌های بلوری و جذب سطحی از راه تبادلات یونی، تمرکز یابند. افزون بر این، REE می‌توانند در ترکیب میانبارهای سیال، تقاطع صفحات بلوری، اجزا غیرکربناته‌ی مانند اکسید و هیدروکسیدهای آهن-منگنز، کانی‌های رسی، فلدسپار، کوارتز، سولفید و فلوریت تجمع داشته باشند. حضور REE در کانی‌های کربناته توسط ضریب توزیع (KD) به صورت رابطه ۲ بیان می‌شود (پالمر، ۱۹۸۵):

$$KD = \frac{(m_{REE}/m_{Ca})_{calcite}}{(m_{REE}/m_{Ca})_{fluid}} \quad \text{رابطه ۲}$$

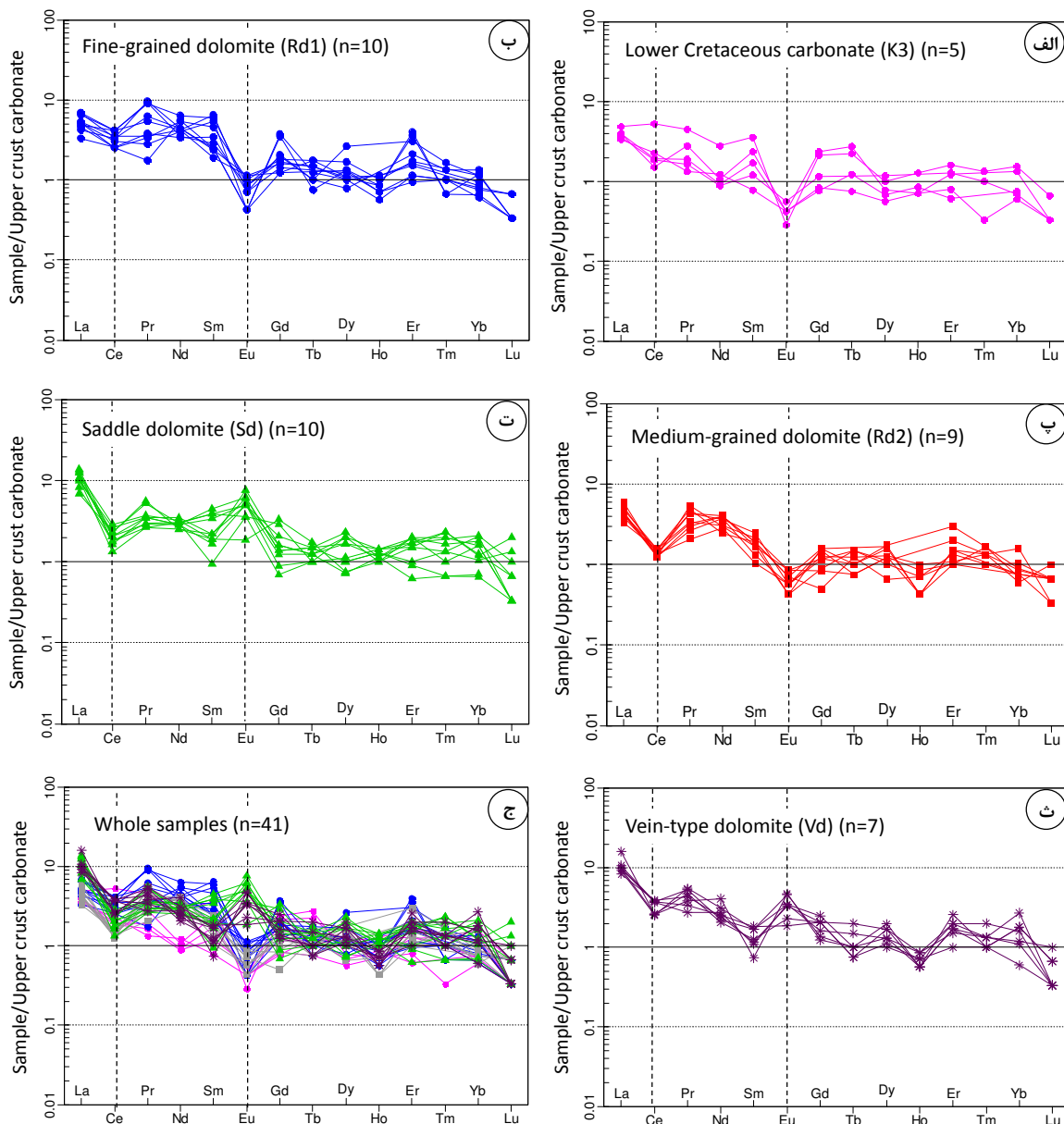
که در آن m غلظت عنصر بر حسب مولار است. تمرکز REE در اغلب آب‌های طبیعی بسیار پایین و در حد 10^{-4} تا 10^{-6} ppm بوده در حالی که محلول‌های گرمابی اسیدی دما بالا دارای تمرکز بیش‌تری در حدود 10^{-2} ppm هستند (مکلنن، ۱۹۸۹). این در حالی است که کربناتهایی که در محیط دریایی ته‌نشین می‌شوند با یک ضریب توزیع ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ برابر قادرند عنصرهای REE را در ساختمان خود جای دهند. به عنوان مثال سنگ آهک‌های دریایی ژوراسیک در جنوب آلمان دارای ppm ۱۴۰۰ عنصر La و ۴۶۰ ppm عنصر Lu هستند که نشان از سرشاری LREE دارد (پارخ و همکاران، ۱۹۷۷).

همانطور که اشاره شد، در منطقه خان‌سرمه دولومیت‌های ریزبلور خاکستری دارای الگوی REE همانندی با نمونه‌های کربناته واحد K3 هستند که بنظر می‌رسد این دولومیت‌ها ضمن ساخته از واحد کربناته میزبان، تغییرات محسوسی از

¹ water-rock ratios

دارای سولفید در ساخته این دولومیت‌ها و تغییر در ترکیب ویژگی‌هایی از مراحل اولیه حضور سیال گرمایی را نشان می‌دهند و بستر ساخته دولومیت‌های دیگر را فراهم کرده‌اند. دولومیت‌های زین‌اسبی Sd دارای الگوی REE متفاوتی با دولومیت‌های Rd1 و Rd2 و سنگ میزبان واحد K3 دارند که از جمله اختلاف آن می‌توان به سرشاری LREE و بخصوص عنصر La اشاره کرد.

REE نداشته باشند. همچنین بنظر می‌رسد سیال گرمایی شیمی آن‌ها نقشی نداشته است. دولومیت‌های متوسط بلور Rd2 دارای الگوی REE متفاوتی از نوع Rd1 و واحد کربناته K3 دارند که بنظر می‌رسد ناشی از تدفین آن‌ها در یک محیط کم ژرفا همراه با افزایش ناچیز دما طی فرآیند تحکیم با فشردگی سنگ‌های رسوبی حوضه باشد (بانر و همکاران، ۱۹۸۸؛ دوروبک و فیلی، ۱۹۸۸). بر پایه شواهد، دولومیت‌های Rd2 با توجه به محتوای آهن بالا در ترکیب



شکل ۶. توزیع عنصرهای نادر خاکی (La-Lu) در واحد سنگی میزبان کرتاسه (الف) و دیگر دولومیت‌ها (ب، پ، ت و ث) در کانسار خان‌سرمه. نمونه‌ها داده‌های مرتبط با سنگ‌های کربناته‌ی پوسته بالایی (مکلنن، ۱۹۸۹)، بهنجار شده است. مقادیر هر یک از این عنصرهای در روش پژوهش اشاره شده است.

چهارم در منطقه شده است. هم‌چنین، وجود آنومالی‌های مثبت La در این تیپ دولومیت‌ها نشان از وجود سیال گرمایی تأخیری در محیط ساخته ذخیره دارد (زو و همکاران، ۲۰۱۶).

دگرسانی دولومیتی و نسبت سیال به سنگ

از آنجایی که تمرکز REE در کربنات‌ها بطور معمول بین 10^2 تا 10^6 برابر بیش‌تر از آب‌های طبیعی است، لذا فرآیندهای دیاژنزی مانند دولومیتی‌شدن در کربنات‌ها که توسط نوریختی و جانشینی ایجاد می‌شود، سرانجام موجب الگوی مشابهی از REE با سنگ‌های کربناته اولیه، می‌شود. بر پایه پژوهش‌های بانر و همکاران (۱۹۸۸) و دوروبک و فیلی (۱۹۸۸) تقریباً در تمام نسبت‌های سیال به سنگ در محیط‌های دیاژنزی مختلف، روند توزیع REE الگوی سنگ‌های کربناته اولیه را حفظ می‌نماید؛ چرا که REE از انحلال وسیع سنگ‌های از پیش موجود دچار تغییر می‌شوند. مدل‌سازی‌های کمی انجام شده توسط بانر و همکاران (۱۹۸۸) نشان می‌دهد که نسبت‌های بسیار بالای سیال به سنگ ($>10^4$) برای تغییر غلظت REE در فرآیندهای دیاژنزی لازم است. این درحالی است که تمرکز عنصرهای S، O، Sr در اغلب سیالات دیاژنزی نسبت REE بسیار بیش‌تر است. برای نمونه غلظت میانگین Sr در آب‌های سازند دونین معادل $3/5 \times 10^2$ ppm و مقدار Eu و Ce در آن‌ها به ترتیب $6/9 \times 10^{-3}$ ppm و $7/6 \times 10^{-2}$ ppm است.

فرآیند دولومیتی‌شدن بطور وسیع نیازمند وجود یک سیستم باز و نسبت‌های سیال به سنگ بالا دارد، به دلیل آنکه سیستم بتواند بطور پیوسته یون‌های Mg^{2+} را وارد و یون‌های Ca^{2+} را از سیستم خارج نماید (رابطه ۳).

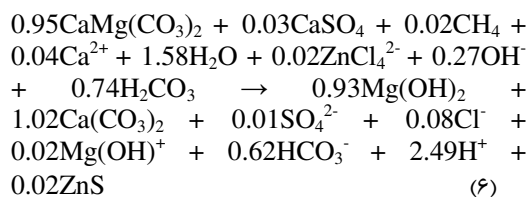
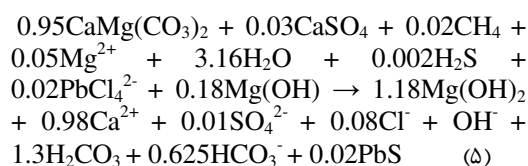
$$2CaCO_3 + Mg^{2+} \leftrightarrow CaMg(CO_3)_2 + Ca^{2+} \quad (3)$$

محاسبات تعادلات جرمی گویای آنست که مقدار $1/2 \times 10^4$ مول یون Mg^{2+} باید به حجم یک متر مکعب ($1 m^3$) از یک سنگ کربناته با تخلخل ۱۰ درصد و دمای $100^\circ C$ برای انجام فرآیند دولومیتی‌شدن اضافه شود. در واقع این رخداد به وجود حجم $2/8 \times 10^4 cm^3$ سیال دولومیت‌زا نیاز دارد (پیرس و همکاران، ۲۰۱۳). نسبت سیال به سنگ دگرسانی دولومیتی‌شدن در دمای $100^\circ C$ برابر ۳۱۰ است؛ این درحالی است که پدیده دولومیتی‌شدن در دمای پایین نیازمند وجود حجم بالاتری از نسبت سیال به سنگ در

بر پایه مطالعات لاپونی و همکاران (۲۰۱۳)، ژو و همکاران (۲۰۱۰) و قینگ و مون‌جوی (۱۹۹۴)، آنومالی مثبت La نشان از سیال گرمایی تأخیری است که در شرایط سیال به سنگ بالا منجر به دولومیت‌زایی و پس از آن رخداد کانه‌زایی سولفیدی می‌شود. این حجم سیال بالا موجب انتقال عنصرهای فلزی سنگین مانند سرب و روی در سیستم گرمایی می‌شود که در اغلب ذخایر MVT کلاسیک جهان مانند کانسار Pine Point در باختر کانادا و میدان معدنی Viburnum Trend در ایالت میسوری آمریکا، همراهی دولومیت‌های درشت‌بلور و زین‌اسبی همراه کانه‌زایی سولفیدی گزارش شده است (گارون، ۱۹۸۵). هم‌چنین الگوی توزیع REE در دولومیت‌های تأخیری رگه-رگجه‌ای بسیار همانند الگوی REE در دولومیت‌های زین‌اسبی است که احتمالاً این دولومیت‌ها از انحلال و تحرک دوباره دولومیت‌های زین‌اسبی ایجاد شده‌اند. افزون بر این، یک تهی‌شدگی در جایگاه LREE در دولومیت‌های رگه‌ای Vd دیده می‌شود که به دلیل ته‌نشینی آن‌ها پس از رخداد کانه‌های سولفیدی پدیدآمده است.

کارکرد شورابه‌های گرمایی دارای فلز با دمای متوسط تا بالا در بسیاری از حوضه‌های رسوبی که میزبان ذخایر سولفیدی هستند مورد بررسی قرار گرفته است (سانگ و همکاران، ۲۰۱۵؛ هاگنی، ۲۰۱۸). در این میان، نقش فرآیندهای دیاژنزی و بویژه دولومیتی‌شدن در رخداد ذخایر سرب و روی با میزبان کربناته به عنوان یکی از شاخص‌های حضور سیال گرمایی دما بالا در محیط بوده که کنترل‌کننده مستقیم حجم و ابعاد ذخیره سولفیدی است (لاپونی و همکاران، ۲۰۱۳؛ لی و همکاران، ۲۰۱۸). بنظر می‌رسد حضور مواد و ترکیبات آلی بطور محلی در بخش‌هایی از سازندهای منطقه از جمله شیل‌های تیره سازند نایبند، منجر به احیای سولفات توسط فعالیت باکتری‌ها و عامل گرمایی-شیمیایی شده که طی آن با آزاد شدن مقادیر H_2S ته‌نشینی فلزات سولفیدی بصورت رگه‌ای و جانشینی در منطقه خان‌سرمه رخ داده است. بر پایه شواهد بنظر می‌رسد محلول‌های گرمایی ضمن انجام تبادلات سیال-کانی یا سیال-سنگ دچار تحولات شیمیایی از طیف‌های سرشار از سدیم به سمت شورابه‌های غنی از کلسیم-پتاسیم-منیزیم شده‌اند که طی آن افزایش یون Mg^{2+} موجب فرآیند متاسوماتیزم-Mg و ایجاد دولومیت‌های گرمایی نوع سوم و

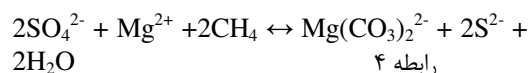
افق‌های تبخیری و رخنمون‌های سنگ آذرین در منطقه خان‌سرمه تأمین گوگرد از این منابع انجام نگرفته است. با توجه به این موضوع، تأمین سولفور در منطقه خان‌سرمه احتمالاً از احیاء مواد آلی سنگ بستر یا سولفات آب دریا ایجاد شده است. فرایند احیاء سولفات در محیط اغلب توسط فرایندهای ترموشیمیایی^۲ یا توسط فعالیت‌های بیوژنیک^۳ انجام می‌شود (ماچل، ۲۰۰۱؛ ژیا و همکاران، ۲۰۱۵). با توجه به وجود دولومیت‌های زین‌اسی در منطقه مورد بررسی به نظر می‌رسد فرایند احیاء سولفات و آزاد شدن سولفور در محیط به صورت ترموشیمیایی یا TSR انجام گرفته است. از سوی دیگر، با توجه به اینکه سنگ بستر ژوراسیک در منطقه دارای مواد آلی است (افضلی، ۱۳۸۴)، می‌توان گفت سیال سرشار از سولفات پس از واکنش با مواد آلی محیط سولفور را بصورت احیایی (H₂S) تمرکز داده است. یون‌های S²⁻ ناشی از این واکنش پس از ترکیب با عنصرهای هیدروژنی محیط در حضور یک سیال کلریدی دارای فلزات سرب و روی طبق رابطه‌های ۵ و ۶ (رابینسون و گادوین، ۱۹۹۵)، به ترتیب منجر به رخداد کانه‌های سولفیدی گالن و اسفالریت می‌شود.



محیط است (نسبت ۷۸۰ در دمای ۲۵°C). چرا که کاهش دما موجب افزایش نسبت مولار Ca/Mg در محیط و سرانجام عدم دسترسی به منابع Mg به منظور رخداد دولومیتی‌شدن می‌شود (دیویس و اسمیت، ۲۰۰۶). آنچه مسلم است این مقادیر سیال به سنگ در فرآیند دولومیتی‌شدن بسیار ناچیزتر از آنست که بتواند الگوی REE در سنگ‌های کربناته اولیه را تغییر دهد (>۱۰^۴). الگوی REE در کربنات‌ها تنها زمانی می‌تواند رخ دهد که حجم سیال بسیار بالایی در فرآیند دولومیتی‌شدن شرکت نماید. بر این پایه، همان‌گونه که در دولومیت‌های دیاژنری نسل یکم و دوم منطقه خان‌سرمه دیده می‌شود، نسبت REE پایین‌تری نسبت به دولومیت‌های گرمایی نسل سوم و چهارم (که در شرایط گرمایی و نسبت بالای سیال به سنگ شکل گرفته‌اند)، دارند.

رخداد دولومیت و کانه‌زایی سولفیدی

فعالیت‌های زمینساخت فشارشی در پهنه سنندج-سیرجان طی فاز کوهزایی آلپی کرتاسه بالایی- پالئوسن رخ داده است که این پدیده منجر به ساخت ستبرای عظیم از سنگ‌های کربناته کرتاسه زیرین و ایجاد یک تله‌سنگی- ساختاری^۱ مناسب برای به دام افتادن سیال گرمایی کانه‌ساز در منطقه خان‌سرمه شده است. شورابه‌های حوضه‌ای با قدرت انحلال بالا و سرشار از یون‌های Mg²⁺ و برخی از کمپلکس‌های بی‌سولفیدی (مانند HS²⁻ و S²⁻) در این تله‌های سنگی- ساختاری به دام می‌افتند و منجر به رخداد تبادلات سیال- سنگ می‌شوند. طی این فرآیند، یون‌های Mg²⁺ به دام افتاده در سیال با مقادیر ناچیز ترکیبات آلی (مانند CH₄) و SO₄²⁻ محیط واکنش می‌دهند و منجر به رخداد کربنات منیزیم می‌شوند (رابطه ۴).



بر پایه پژوهش‌های اهموتو و گالدهابر (۱۹۹۷) و لویت و همکاران (۲۰۱۳)، سولفور در ذخایر سرب و روی با میزبان کربناته از منابعی مانند افق‌های تبخیری، آب دریا، مواد آلی و سنگ‌های آذرین تأمین می‌شود. با توجه به نبود

² Thermochemical Sulfate Reduction

³ Biogenic Sulfate Reduction

¹ lithological-structural trap

جدول ۲. محتوای عنصرهای نادر خاکی در واحد کربناته کرتاسه زیرین (K3) و نسل‌های مختلف دولومیت در کانسار خان سرمه به ترتیب توسط طیف‌سنج جرمی پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP-MS) و تجزیه ریزکاو الکترونی (EPMA)

Sample no.	Sample types	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	$\Sigma RE E$
ICP-MS (ppm)																
Detection limit		0.05	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	---
Kh-Hs	K3	2.53	4.23	0.54	1.68	0.68	0.02	0.56	0.09	0.32	0.09	0.34	0.04	0.31	0.02	11.45
	K3	2.04	2.85	0.16	1.74	0.85	0.03	0.32	0.03	0.78	0.05	0.47	0.01	0.12	0.01	9.46
	K3	2.24	2.55	0.23	1.56	0.33	0.03	0.75	0.05	0.22	0.06	0.13	bdl	0.15	bdl	8.30
	K3	2.12	3.5	0.82	1.53	0.83	0.04	0.52	bdl	0.68	bdl	0.27	0.03	0.14	0.01	10.49
	K3	2.23	3.22	0.34	0.65	0.45	0.03	0.62	0.11	0.25	0.05	0.26	bdl	0.27	0.01	8.49
EPMA (ppm)																
Detection limit		0.02	0.02	0.03	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	---
Kh-d01	Rd1	1.65	2.8	0.42	2.54	0.36	0.08	0.42	0.06	0.32	0.08	0.32	bdl	0.17	bdl	9.22
	Rd1	2.12	2.72	1.15	2.66	0.45	0.08	0.32	bdl	0.42	0.05	0.24	0.03	0.15	0.02	10.41
	Rd1	1.61	2.44	0.34	2.43	1.04	0.03	0.92	0.03	0.43	0.06	0.84	0.04	0.13	0.01	10.33
	Rd1	1.02	2.08	0.46	2.05	0.66	0.05	0.54	0.04	0.25	bdl	0.44	0.04	0.27	bdl	7.90
	Rd1	1.32	2.65	0.76	2.66	0.47	0.03	0.32	0.07	0.54	0.07	0.36	bdl	0.23	0.01	9.49
Kh-d02	Rd1	2.16	3.32	0.65	2.56	1.25	0.05	0.37	bdl	0.40	0.05	0.20	0.03	0.16	0.02	11.22
	Rd1	1.52	3.35	1.12	2.12	0.55	0.06	0.44	0.06	0.34	0.06	0.75	0.02	0.24	0.01	10.64
	Rd1	1.62	2.04	0.21	3.33	0.47	0.03	0.98	0.05	0.32	0.04	0.24	0.03	0.12	0.01	9.49
	Rd1	2.03	3.33	1.09	3.85	1.14	0.06	0.52	0.04	0.85	bdl	0.64	0.05	0.23	bdl	13.83
Kh-d03	Rd1	1.44	2.03	0.41	3.23	0.87	0.07	0.48	0.07	0.35	0.08	0.34	bdl	0.19	bdl	9.56
	Rd2	1.85	1.02	0.32	2.27	0.25	0.04	0.33	0.05	0.41	0.07	0.23	0.04	0.12	0.03	7.03
	Rd2	1.62	1.11	0.52	2.45	0.32	0.03	0.23	0.06	0.32	0.05	0.28	0.03	0.15	0.02	7.19
Kh-d12	Rd2	1.32	1.23	0.41	1.82	0.41	0.06	0.31	0.04	0.56	bdl	0.63	0.05	0.18	0.02	7.04
	Rd2	1.41	1.02	0.36	2.41	0.36	0.05	0.41	bdl	0.54	0.03	0.21	0.05	0.14	bdl	6.99
Kh-d15	Rd2	1.21	1.1	0.25	1.72	0.2	0.04	0.39	0.03	0.40	0.06	0.21	bdl	0.15	0.02	5.78
	Rd2	1.53	1.23	0.59	1.47	0.36	0.05	0.13	0.05	0.21	0.05	0.22	0.03	0.21	0.02	6.15
	Rd2	1.32	1.01	0.65	1.8	0.32	0.06	0.22	0.03	0.40	0.03	0.32	0.04	0.32	0.01	6.53
	Rd2	1.03	1.25	0.52	2.2	0.47	0.04	0.30	0.06	0.36	bdl	0.42	0.04	0.17	0.02	6.88
Kh-sd11	Rd2	1.32	1.14	0.39	2.4	0.36	0.03	0.41	0.04	0.51	0.03	0.32	bdl	0.15	0.01	7.11
	Sd-core	2.56	1.43	0.32	1.83	0.18	0.25	0.18	0.04	0.32	0.09	0.19	0.02	0.14	bdl	7.55
	Sd-core	3.12	2.12	0.42	1.72	0.32	0.36	0.32	0.05	0.23	0.08	0.13	0.02	0.13	0.01	9.03
	Sd-core	3.32	1.85	0.68	1.52	0.42	0.35	0.54	0.06	0.32	0.09	0.21	0.04	0.21	0.04	9.65
	Sd-core	3.86	2.32	0.45	1.96	0.36	0.13	0.87	0.07	0.24	0.07	0.32	0.07	0.24	0.06	11.02
	Sd-core	2.16	1.87	0.63	1.81	0.74	0.25	0.76	0.04	0.65	0.07	0.42	0.03	0.32	0.01	9.76
	Sd-rim	3.36	1.65	0.35	1.71	0.85	0.44	0.36	0.02	0.54	0.1	0.36	bdl	0.42	0.03	10.23
	Sd-rim	4.32	1.65	0.42	1.72	0.65	0.36	0.23	0.04	0.36	0.1	0.41	0.05	0.36	0.02	10.69
	Sd-rim	3.32	1.06	0.32	1.52	0.36	0.54	0.42	0.05	0.54	0.08	0.36	0.07	0.25	0.02	8.91
	Sd-rim	4.13	1.32	0.42	2.12	0.42	0.43	0.36	0.06	0.74	0.08	0.42	0.06	0.32	0.01	10.89
Kh- vd11	Sd-rim	3.85	1.42	0.36	1.84	0.75	0.35	0.42	0.05	0.65	0.1	0.32	0.04	0.41	0.01	10.57
	Vd	4.97	2.08	0.46	2.45	0.14	0.33	0.32	0.04	0.32	0.05	0.21	0.03	0.12	0.01	11.53
	Vd	3.03	2.93	0.33	1.65	0.21	0.24	0.42	0.06	0.41	0.06	0.32	0.04	0.22	0.01	9.93
	Vd	3.12	3.03	0.41	1.52	0.35	0.13	0.54	0.08	0.54	0.04	0.36	0.04	0.24	0.03	10.43
Kh- vd15	Vd	2.87	2.02	0.66	1.87	0.32	0.32	0.36	0.04	0.63	0.04	0.54	0.03	0.36	0.02	10.08
	Vd	2.6	3.12	0.52	1.47	0.22	0.23	0.54	0.03	0.36	0.02	0.42	0.04	0.54	0.01	10.15
	Vd	3.32	3.03	0.64	1.36	0.32	0.24	0.65	0.04	0.42	0.04	0.36	0.03	0.36	0.02	10.83
Vd	3.03	2.12	0.56	1.23	0.24	0.16	0.54	0.03	0.54	0.06	0.42	0.06	0.32	0.01	9.32	

Abbreviations: K3-lower Cretaceous carbonate, Rd1-fine-grain dolomite, Rd2-medium-grain dolomite, Vd-vein-type dolomite, Sd-saddle dolomite, ICP-MS: Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy, EPMA: Electron-probe Micro-analysis, bdl- below detection limit

نتیجه‌گیری

می‌شود. دولومیت به عنوان باطله اصلی همراه کانسنگ سرب و روی در چهار نوع شامل دولومیت ریزبلور خاکستری (Rd1)، دولومیت متوسط بلور قهوه‌ای تا قرمز (Rd2)، دولومیت درشت‌بلور زین‌اسبی (Sd) و دولومیت رگه-رگچه‌ای تأخیری (Vd)، شناسایی شد که ترکیب شیمیایی و توزیع عنصرهای نادر خاکی در آن‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت. عنصرهای نادر خاکی به دلیل تحرک پایین و حفظ ویژگی‌های اولیه سنگ منشأ، نقش مهمی در ارزیابی غلظت عنصرهای در سنگ اولیه و سیال گرمایی دولومیت‌ساز،

دولومیت به عنوان کانی باطله اصلی می‌تواند بصورت اولیه (موجود در سنگ میزبان) یا در قالب دگرسانی دولومیتی شدن ناشی از کارکرد سیال گرمایی، در بسیاری از کانسارهای نوع دره می‌سی‌سی‌پی (MVT)، ایرلندی (Irish-type) و رسوبی-متصاعدی (SEDEX)، ساخته شود. کانسار سرب و روی خان‌سرمه در میزبان واحد کربناته ستبر لایه K3 در راستای یک تاقدیس با روند NW-SE ساخته شده که نوعی شاخص از ذخایر تیپ MVT محسوب

- geochemistry of dolostones (Ed. V. Shukla & P.A. Baker), Spec. Publ. Soc. econ. Palront Miner, 43: 97-113.
- Burnol, L (1968) Contribution al'etude des gisements de plomb et zinc de L'Iran. Essais de classification paragenetique. Geological Survey of Iran Report No. 11. 113 p.
- Conliffe, J. Azmy, K. Gleeson, S. A. and Lavoie, D (2010) Fluids associated with hydrothermal dolomitization in St. George Group, western Newfoundland, Canada. *Geofluids*, 10: 422-437.
- Davies, G. R. and Smith, L. B (2006) Structurally controlled hydrothermal dolomite reservoir: an overview. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 90: 1641-1690.
- Dorobek, K. L. and Filby, R. H (1988) Origin of dolomites in a downslope biostrome, Jefferson Formation (Devonian), central Idaho: evidence from REE patterns, stable isotopes, and petrography. *Bull. Can. Petrol. Geol*, 36: 202-215.
- Dravis, J. J. and Muir, I. D (1992) Case study of burial dissolution in dolomites. Devonian Elk Point Group, western Canada, in I. E. Hutcheon, J. Reimer, M. Teare, J. J. Dravis, and N. C. Wardlaw, eds., *Subsurface dissolution porosity in carbonates. Recognition, causes and implications: Canadian Society of Petroleum Geologists Short Course Notes, 1992 Canadian Society of Petroleum Geologists-American Association of Petroleum Geologists Convention, Calgary, Section 5, 117 p. and figures.*
- Dunsmore, H. E (1973) Diagenetic processes of lead-zinc emplacement in carbonates: *Institute Mining and Metallurgy Transactions, Section B*, 82: B168-B173.
- Garven, G (1985) The role of regional fluid flow in the genesis of the Pine Point deposits, Western Canada sedimentary basin. *Econ. Geol*, 80: 307-324.
- Hagni, R. D (2018) *Platy Galena from the Viburnum Trend, Southeast Missouri: Character, Mine Distribution, Paragenetic Position, Trace Element Content, Nature of Twinning, and Conditions of Formation. Minerals*, 93: 137-156.
- Huang, S. J., Qing, H., Pei, C. R., Hu, Z. W., Wu, S. J., and Sun, Z. L (2006) Strontium concentration isotope composition and dolomitization fluids in the Feixianguan Formation of Triassic, Eastern Sichuan of China. *Acta Petrologica Sinica*, 22: 2123-2132 (in Chinese with English abstract).
- Hubner, H. and Malakpour, A (1970) Report on the Khaneh-Sormeh mine. Geological survey of Iran. Dept. of mineral resources. Internal Report, 5p.
- تبادل این عنصرهای میان سنگ میزبان کربناته با سیال و نسبت سیال به سنگ (water-rock ratios) طی فرآیند دیاژنز دارند. مجموع مقادیر عنصرهای نادرخاکی (Σ REE) در دولومیت‌ها بین ۵/۸ تا ۱۳/۹ ppm (میانگین ۸/۴) بوده که این میزان در دولومیت‌های Rd1 و زمین‌اسبی Sd بیش‌تر از دولومیت‌های Rd2 و رگه‌ای Vd، بدست آمد. همچنین، محتوای REE در سنگ میزبان کربناته K3 بیش‌ترین شباهت را به ترکیب دولومیت‌های ریزبلور Rd1 دارد. بر پایه شواهد، آنومالی مثبت La در دولومیت‌های زمین‌اسبی و نوع رگه‌ای کانسار خان‌سرمه نشان از سیال گرمایی تأخیری دارد که در محیط سیال به سنگ بالا، منجر به دولومیت‌زایی و رخداد کانه‌زایی سولفیدی شده و در برخی از ذخایر MVT کلاسیک جهان (مانند کانسار Pine Point در باختر کانادا و میدان معدنی Viburnum Trend در ایالت میسوری آمریکا)، نیز چنین پدیده‌ای گزارش شده است.
- ### منابع
- افضلی، س (۱۳۸۴) مطالعه کانی‌شناسی، ژئوشیمی، آلتراسیون و ژنز احتمالی کانسار خان‌سرمه (نجف آباد اصفهان) از دیدگاه زمین‌شناسی اقتصادی. پایان‌نامه کارشناسی‌ارشد، دانشگاه تبریز، ۱۸۳ ص.
- جلیلیان، ع. ح (۱۳۹۶) سنگ‌نگاری، زمین‌شیمی و تاریخچه دیاژنتیک بخش دولومیتی سفیدار (تریاس بالایی) در منطقه فارس، جنوب ایران. *مجله رسوب‌شناسی کاربردی*، شماره ۱۰، ص ۸۱-۹۶.
- حیاتی، س، معانی‌جو، م، طالع‌فاضل، ا، محسنی، ح (۱۳۹۴) بررسی ارتباط دولومیت‌زایی و کانه‌زایی در کانسار اپی‌ژنتیک آهنگران (جنوب‌خاور ملایر): شواهد کانی‌شناسی، بافت و ساخت و شیمی کانی‌ها. *مجله رسوب‌شناسی کاربردی*، شماره ۷، ص ۱-۱۷.
- ناکینی، ع (۱۳۹۲) تحلیل ساختاری مناطق ایرانکوه و تیران (جنوب و باختر اصفهان)، پایان‌نامه کارشناسی‌ارشد دانشگاه تربیت مدرس، ۱۸۰ ص.
- Akcaay, M., Ozkan, H. M., Spiro, B., Wilson, R., and Hoskin, P. O (2003) Geochemistry of a high-T hydrothermal dolostone from the Emirli (Odemis, western Turkey) Sb-Au deposit. *Miner Mag*, 67: 671-688.
- Banner, J. L, Hanson. G. N. and Meyers, K. J (1988) Fluid rock interaction history of regionally extensive dolomites of the Burlington-Keokuk Formation (Mississippian): isotope evidence. In: *sedimentology und*

- hydrothermal ore deposits, Ed. by Barnes HL, 3rd edn. Wiley, New York, pp 517–611.
- Palmer, M. R (1985) Rare earth elements in foraminifera tests. *Earth planet. Sci. Lett.*, 73: 285-298.
- Parekh, P. P. Moller, P. Dulski, P. and Bauschw, M (1977) Distribution of trace elements between carbonate and noncarbonate phases of limestone. *Earth planet. Sci. Lett.*, 34: 39-50.
- Peace, W. M. and Wallace, M. W (2000) Timing of mineralization at the Navan Zn-Pb deposit: a post-Arundian age for Irish mineralization. *Geol.*, 28: 711–714.
- Pearce, M. A., Timms, N. E., Hough, R. M., Cleverley, J. S (2013) Reaction mechanism for the replacement of calcite by dolomite and siderite: implications for geochemistry, microstructure and porosity evolution during hydrothermal mineralization. *Contr. Miner. Petrol.*, 166: 995–1009.
- Qing, H. and Mountjoy, E. W (1994) Formation of coarsely crystalline, hydrothermal dolomite reservoirs in the Presqu'île barrier, Western Canada Sedimentary Basin. *Bull. Am. Ass. Petrol. Geol.*, 78: 55-77.
- Qing, H. and Mountjoy, E. W (1988) Multistage dolomitization in rainbow buildups, Middle Devonian Keg River Formation, Alberta, Canada. *J Sed Res*, 59: 114–126.
- Rao, C. P (1996) Elemental composition of marine calcite from modern temperate shelf brachiopods, bryozoans and bulk carbonates, eastern Tasmania, Australia. *Carbonates and Evaporates*, 11: 1–18.
- Rizzi, G. and Braithwaite, C. J. R (1997) Sedimentary cycles and selective dolomitization in limestones hosting the giant Navan zinc-lead ore deposit, Ireland. *Explor Min Geol.*, 6: 63–77.
- Robinson, M., Godwin, C. I (1995) Genesis of the Blende Carbonate-Hosted Zn-Pb-Ag Deposit, North-Central Yukon Territory: Geologic, Fluid Inclusion and Isotopic Constraints. *Econ Geol.*, 90: 369-384.
- Schwinn, G. and Markl G (2005) REE systematics in hydrothermal fluorite. *Chemical Geology*, 216: 225–248.
- Sibley, D. F. and Gregg, J. M (1987) Classification of dolomite rock texture. *J Sed Res*, 57: 967–975.
- Song, Y., Yang, T., Zhang, H., Liu, Y., Hao, H., Li, Z (2015) The Chaqupacha Mississippi Valley-type Pb–Zn deposit, central Tibet: Ore formation in a fold and thrust belt of the India–Asia continental collision zone. *Ore. Geol. Rev.*, 70: 533–545.
- Veizer, J (1983) Chemical diagenesis of carbonates: theory and application of trace element technique". In: *Stable Isotopes in Sedimentary Geology*, Ed. by Arthur, M.A., Jia, L., Cai, C., Yang, H., Li, H., Wang, T., Zhang, B., Jiang, L., Tao, X (2015) Thermochemical and bacterial sulfate reduction in the Cambrian and Lower Ordovician carbonates in the Tazhong Area, Tarim Basin, NW China: evidence from fluid inclusions, C, S, and Sr isotopic data. *Geofluids*. 15: 421–437.
- Lapponi, F. Bechstädt, T. Boni, M. Banks, D. A. Schneider, J (2013) Hydrothermal dolomitization in a complex geodynamic setting (lower Paleozoic), northern Spain. *Sediment*, 61: 441–443.
- Leach, D. L., Sangster, D. F. Kelley, K. D. Large, R. R. Garven, G. Allen, C.R. Gutzmer, J. and Walters S (2005) Sediment-hosted lead-zinc deposits: A global perspective. *Econ Geol.*, 100: 561–608.
- Leavitt, W. D. Halevy, I. Bradley, A. S. Johnston, D. T (2013) Influence of sulfate reduction rates on the Phanerozoic sulfur isotope record. *Proc Natl Acad Sci*, 110: 11244–11249.
- Li, M., Song, H., Algeo, T. J., Wignall, P. B., Xu Dai, X., Woods, A. D (2018) A dolomitization event at the oceanic chemocline during the Permian-Triassic transition: *Geol.*, 46: 1043–1046.
- Magnall, J. M. Gleeson, S. A. Stern, R. A. Newton, R. J. Poulton, S. W. and Paradis, S (2016) Open system sulphate reduction in a diagenetic environment-isotopic analysis of barite ($\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$) and pyrite ($\delta^{34}\text{S}$) from the Tom and Jason Late Devonian Zn-Pb-Ba deposits, Selwyn Basin, Canada. *Geochim Cosmochim Acta*, 180: 146–163
- Machel, H. G (2001) Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings-old and new insights. *Sediment Geol.*, 140: 143–175.
- McLennan, S. M (1989) Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. In: *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*, Ed. by B.R. Lipin & G.A. McKayj, *Miner. SOC. Am. Short Course*, 21: 169-200.
- Momenzadeh, M (1976) Stratabound lead zinc ores in the lower Cretaceous and Jurassic sediments in the Malayer–Esfahan District (West Central Iran): Lithology, metal content, zonation and Genesis. PhD Thesis, University of Heidelberg, 300 pp.
- Moore, P. F (1988) Devonian geohistory of the Western Interior of Canada. In: *Devonian of the World*, Proceedings of the Second International Symposium on the Devonian System, Vol. 1 (Ed. by N.J. McMillan, A.F. Embry & D.J. Glass), pp. 67-83. *Canadian Soc. Petrol. Geol.*, Calgary, Alberta.
- Ohmoto, H. Goldhaber, M. B (1997) Sulfur and carbon isotopes. In: *Geochemistry of*

- Anderson, T.F., Kaplan, I.R., Veizer, J., Land, L.S. Soc. Econ. Paleont. Mineral. Short Course, 10: 3–100.
- Warren J (2000) Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations. *Earth-Sci. Rev*, 52: 1–81.
- Wilkinson, J. J (2003) On diagenesis, dolomitisation and mineralization in the Irish Zn-Pb orefield. *Miner Deposita*, 38: 968–983.
- Wilkinson, J. J, Boyce, A. J, Everett, C. E, and Lee, M. J (2003) Timing and depth of mineralization in the Irish Zn-Pb orefield. In: *Europe's Major Base Metal Deposits*, Ed. by Kelly JG, Andrew CJ, and Ashton JH, et al., pp. 483–497. Dublin: Irish Association for Economic Geology.
- Wilkinson, J. J. and Lee, M. J (2003) Cementation, hydrothermal alteration, and Zn-Pb mineralization of carbonate breccias in the Irish Midlands: textural evidence from the Cooleen zone, near Silvermines, County Tipperary—a reply. *Econ Geol*, 98: 194–198.
- Wright, W. R. Johnson, A. W. Shelton, K. L. Somerville, I. D. and Gregg, J. M (2000) Fluid migration and rock interactions during dolomitisation of the Dinantian Irish Midlands and Dublin Basin. *J Geochem Explor*, 69: 159–164.
- Zahedi, M (1978) Geological Map of Esfahan, scale 1:250,000. Geological Survey of Iran.
- Zahedi, M (1975) Geological Map of Esfahan, scale 1:100,000. Geological Survey of Iran.
- Zhang, J., Hu, W., Qian, Y., Wang, X., Cao, J., Zhu, J., Li., Q., Xie, X (2009) Formation of saddle dolomites in Upper Cambrian carbonates, western Tarim Basin (northwest China): Implications for fault-related fluid flow. *Marine and Petrol Geol*, 26: 1428–1440.
- Zhu, D. Y. Jin, Z. J. WX, H (2010) Hydrothermal recrystallization of the lower Ordovician dolomite and its significance to reservoir in northern Tarim Basin. *Sci China Earth Sci*, 40:156–170.
- Zou, H., Fang, Y., Zhang, S. H., Zhang, Q (2016) The source of Fengjia and Langxi barite-fluorite deposits in southeastern Sichuan, China: evidence from rare earth elements and S, Sr, and Sm–Nd isotopic data. *Geol*, 52: 470–488.