



## شیمی کالن و زمین دماسنجی اسفالریت و گالن در ذخیره فراگرمایی چنگوره، شمال غرب تاکستان-رهیافتی بر نوع کالن سازی

کمال سیاه چشم<sup>\*</sup>، لیلا علی جانی<sup>۱</sup>، علی اصغر کلاغری<sup>۱</sup>، بهروز آهین<sup>۲</sup>

۱- گروه علوم زمین، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز

۲- شرکت زمین فن آوران پویا، تبریز

(دریافت مقاله: ۹۶/۵/۷، نسخه نهایی: ۹۶/۱۰/۲۷)

**چکیده:** ذخیره چنگوره در ۲۵ کیلومتری شمال غرب تاکستان، در پهنه فلزی ای ترشیاری طارم سفلی واقع است. تزریق نفوذی‌های مونزو-گرانیتی تا گرانودیوریتی به درون مجموعه آندزیتی- داسیتی اوسن در منطقه سبب ایجاد دگرسانی گرمابی گستردگی آرژیلی و سیلیسی و کالن‌زائی رگه-رگچه‌ای درون‌زاد سولفیدی گالن، اسفالریت، پیریت و به ندرت کالکوپیریت و تتراهریت- تنانیت بهمراه کالن‌های ثانویه بروز زاد سولفاتی (آنگلریت)، کربناتی (سروزیت، مالاکیت، آزوریت)، سولفیدی (کوولیت) و اکسیدی (هماتیت، گوتیت) در پهنه اکسیدان شده است. در این پژوهش از زمین شیمی و زمین دماسنجی اسفالریت و گالن برای تعیین شرایط سولفیدشدنی، دمای سیال کانه‌دار و نوع کالن‌زایی استفاده شده است. حضور دو نسل گالن) رگچه‌ای بر شی شده الف دما بالا در بردارنده میانبارهای تتراهریت و ب) دما- پایین همراه با اسفالریت کلوفرمی از ویژگی‌های کالن‌شناسی شاخص این ذخیره بشمار می‌آید. براساس بررسی- های شیمی کالن‌های اسفالریت چنگوره، متوسط تراکم عنصر Cd، Ga و Ge در شبکه اسفالریت به ترتیب ۹۷۰، ۵۸۷۰ و ۱۳۸۰ ppm است و میانگین نسبت‌های Zn/Cd و Ga/Ge به ترتیب ۱۶۵/۴ و ۱/۳۹ بدست آمد. زمین دماسنج Ga/Ge در اسفالریت نیز دمای سیال کانه‌دار را در گستره ۱۷۰-۲۲۰ °C نشان می‌دهد. محاسبه  $\log aS_2$  سیال گرمابی (۱۱/۵ - تا ۱۳/۵) - براساس درصد مولی FeS (۰/۸۰-۰/۳۳)، شرایط سولفیدشدنی متوسط را برای ذخیره گرمابی چنگوره پیشنهاد می‌کند. با توجه به نتایج زمین دماسنجی Sb/Bi گالن و زمین شیمی اسفالریت [مجموع گوگرد احیا  $\sum S_{red}$  نسبتاً پایین، تراکم متوسط Cd (۵۸۷۰ ppm) و نسبت میانگین Zn/Cd (۱۶۵/۴)] شرایط فیزیکوشیمیابی و ترمودینامیکی سیال کانه‌دار در ذخیره چنگوره با ذخایر فراگرمایی دما-متوسط تا بالا همخوانی دارد.

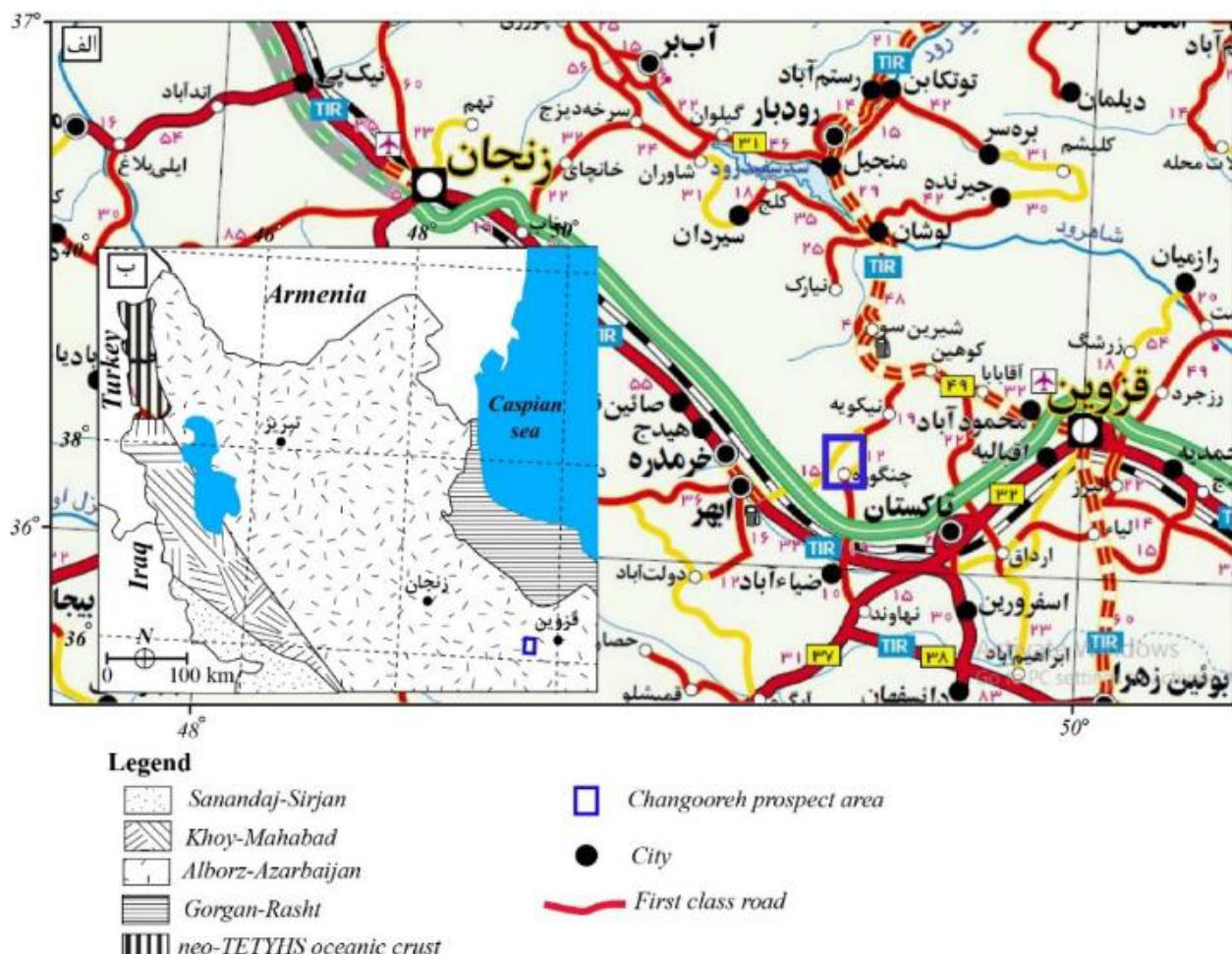
**واژه‌های کلیدی:** اسفالریت؛ گالن؛ Zn/Cd، Ga/Ge؛ زمین دماسنجی؛ چنگوره؛ تاکستان.

تاکستان، در نقشه‌های ۱:۱۰۰۰۰۰ زمین‌شناسی تاکستان و ابهر واقع است. اکتشاف مقدماتی بعمل آمده در گستره‌ای به مساحت حدود ۲۰ کیلومتر مربع شواهد کالن‌زایی پراکنده عناصر سرب، روی، مس، نقره و طلا در بخش‌های مختلف منطقه مورد بررسی را نشان می‌دهد [۱]. شاخص سرب با الیت اکتشافی بالا دارای مختصات " ۱۲° ۲۹' ۴۹" طول جغرافیایی و " ۱۵° ۱۳' ۳۶" عرض جغرافیایی بوده و در

**مقدمه**  
منطقه طارم سفلی واقع در پهنه فلزی ای ترشیاری البرز باختری- آذربایجان با داشتن سیستم گستردگی دگرسانی گرمابی از جمله مناطق پتانسیل دار برای اکتشاف فلزات پایه است که از آن جمله می‌توان به کانسارهای مس باریک آب، زاجگان سفلی، رشیدآباد و چهرآباد اشاره کرد. منطقه مورد بررسی در ۷۰ کیلومتری غرب قزوین و در ۲۵ کیلومتری شمال غرب

تراکم برخی از عناصر جزئی در اسفالریت این کانی را برای بررسی‌های زمین دماسجی مناسب نموده است. تنها پژوهش اصولی در نزدیکی منطقه، بررسی سنگ‌زمین شاخص چندفلزی هفت صندوق (در فاصله دو کیلومتری) با تأکیدی بر روش فرکتالی با هدف شناسایی نواحی مستعد کانی سازی است که منجر به شناسایی ناهنجاری سه عنصر Cu, Pb و Ag شده است [۶]. ما در این پژوهش برای نخستین بار به معرفی جنبه‌های مختلف زمین‌شناسی، کانی‌شناسی و شرایط تشکیل نهشته می‌پردازیم، در اینجا به منظور بررسی شرایط فیزیکوشیمیایی Zn/Cd, FeS, Ga/Ge در اسفالریت و متوسط نسبت Sb/Bi گالن به ترتیب جهت تعیین حالت سولفیدشدگی، دمای تشکیل و نوع ذخیره چنگوره مورد استفاده قرار گرفته است.

حدفاصل دهستان‌های قافقازان غربی و شرقی و در جنوب روستای چنگوره واقع است (شکل ۱ الف). در حالت کلی، تفاوت در شرایط فیزیکوشیمیایی و ترمودینامیکی سیال‌های گرمایی سازنده انواع ذخایر سرب و روی عامل اصلی تعیین کننده میزان جانشینی Cd اسفالریت و رهیافت زمین‌شیمیایی مناسبی برای تعیین نوع و دمای تشکیل ذخایر سرب و روی بحساب می‌آیند. اهمیت اسفالریت در بررسی‌های زمین‌شناسی ناشی از ماهیت دیرگذار آن و قابلیت این کانی برای ثبت ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی محیط تشکیل یا دگرگونی به واسطه تغییراتی در ترکیب عناصر جزئی است [۲]. برخی از عناصر جزئی، جانشین روی در اسفالریت شده و برخی نیز در میانبارهای کوچک کانی‌های دیگر حضور دارند [۳]. حضور عناصری مانند کبات، گالیم، ژرمانیم و قلع می‌تواند ناشی از جانشین شدن این عناصر به جای روی باشد [۵,۴].



شکل ۱ الف) موقعیت جغرافیایی و راههای دسترسی به منطقه مورد بررسی و ب) نقشه پهنه‌های ساختاری- رسوبی شمالغرب ایران [۸,۷] و موقعیت منطقه در پهنه البرز غربی- آذربایجان.

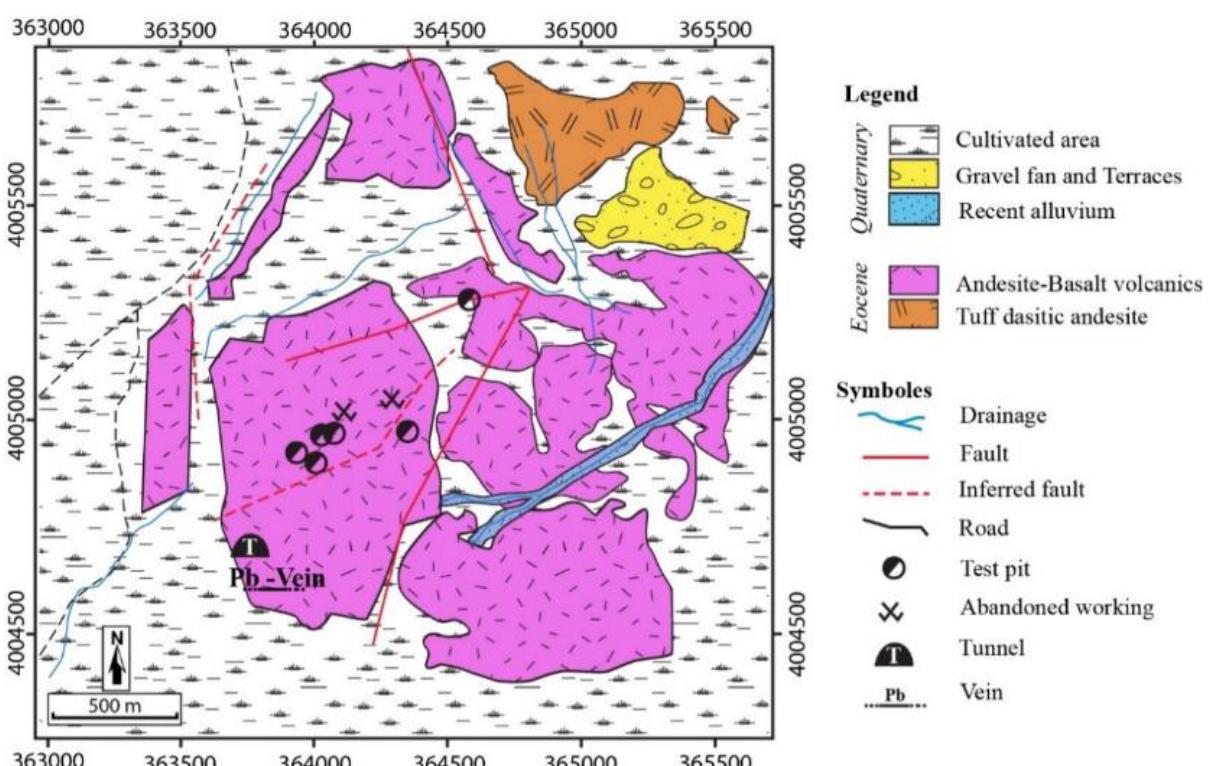
اندازه‌گیری عناصر اصلی و ۲۰ تا ۲۵ ثانیه برای اندازه‌گیری عناصر کمیاب موجود در نمونه‌های سولفیدی در نظر گرفته شده است.

#### زمین‌شناسی

براساس تقسیم‌بندی مراجع [۸، ۷]، منطقه چنگوره بخشی از پهنه ساختاری رسویی البرز - آذربایجان محسوب می‌شود (شکل ۱ ب). رخنمون واحدهای سنگ چینه‌ای در مقیاس ناحیه‌ای شامل سازندهای با سن ائوسن معادل سازند کرج، بصورت توالی به نسبت ستری از توف‌های سیزرنگ، سنگ‌های رسویی و گدازه‌های آتشفسانی است [۷] که تقریباً همه گستره منطقه مورد بررسی را پوشش می‌دهد. واحدهای سنگی در رخنمون وسیعی از منطقه متشکل از سنگ‌های آندزیتی- بازالت، آندزیت و داسیت، همراه با میان لایه‌های پیروکلاستی و توف‌های آندزیتی- داسیتی سبز و قرمز است که در قسمت‌های شمال غرب خارج منطقه به رخساره آتشفسانی - رسویی توف و لایه‌های آهکی تغییر یافته و مجموعه توسط رسوبات آبرفتی دوران چهارم و پوشش گیاهی یا زمین‌های کشاورزی پوشیده شده است (شکل ۲).

#### روش پژوهش

بررسی‌های صورت گرفته شامل مطالعات و برداشت‌های دقیق صحراوی به منظور تهیه و تکمیل نقشه زمین‌شناسی در مقیاس ۱:۱۰۰۰۰ و نمونه برداری از رگچه‌های کانی‌سازی شده است. تعداد زیادی نمونه‌های دربردارنده رگچه‌های کانی‌سازی شده جمع آوری شدند و پس از تهیه ۱۲ مقطع نازک-صیقلی (در کارگاه مقطع زنی دانشگاه تربیت مدرس)، مورد بررسی کانه-نگاری قرار گرفتند. برای تعیین کمی عناصر فرعی و کمیاب در ساختار اسفالریت و گالن، این کانی‌ها در سه مقطع منتخب با نشانگر علامت‌گذاری شده و جهت تجزیه با ریزپردازنده الکترونی (EPMA) به آزمایشگاه مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران ارسال شدند. این پژوهش، تلاشی برای مشخص نمودن ترکیب شیمیایی کانی‌های سولفیدی با بررسی‌های جدید ریزپردازنده الکترونی در این ذخیره است. تجزیه EPMA بر روی مقاطع نازک-صیقلی با پوشش کربنی و با استفاده از دستگاه Cameca SX100 با ۵ طیف‌سنج صورت گرفت. ولتاژ شتابدهنده ۱۵ kV، جریان ۲۴ nA، قطر باریکه  $10\text{ }\mu\text{m}$  و زمان شمارش ۱۵ تا ۳۰ ثانیه برای الکترونی



شکل ۲ نقشه زمین‌شناسی ذخیره چنگوره و پیرامون آن با مکان نمایی حفره‌های اکتشافی.

اسفالریت، پیریت به همراه کانی‌های برونزاد آنگلزیت، گوتیت و سروزیت است.

### کانی سازی

شواهد بررسی‌های کانه نگاری میکروسکوپی نشان دهنده کانی شناسی به نسبت ساده ذخیره است. رگه‌های کانی‌سازی شده به طور عمده از مجموعه کانی‌های درون‌زاد سولفیدی شامل گالن، اسفالریت، پیریت و به ندرت کالکوپیریت و تتراهریت-تنانتیت به همراه کانی‌های برونزاد آنگلزیت، گوتیت-هماتیت، سروزیت و ملاکیت است.

### کانی سازی درون‌زاد

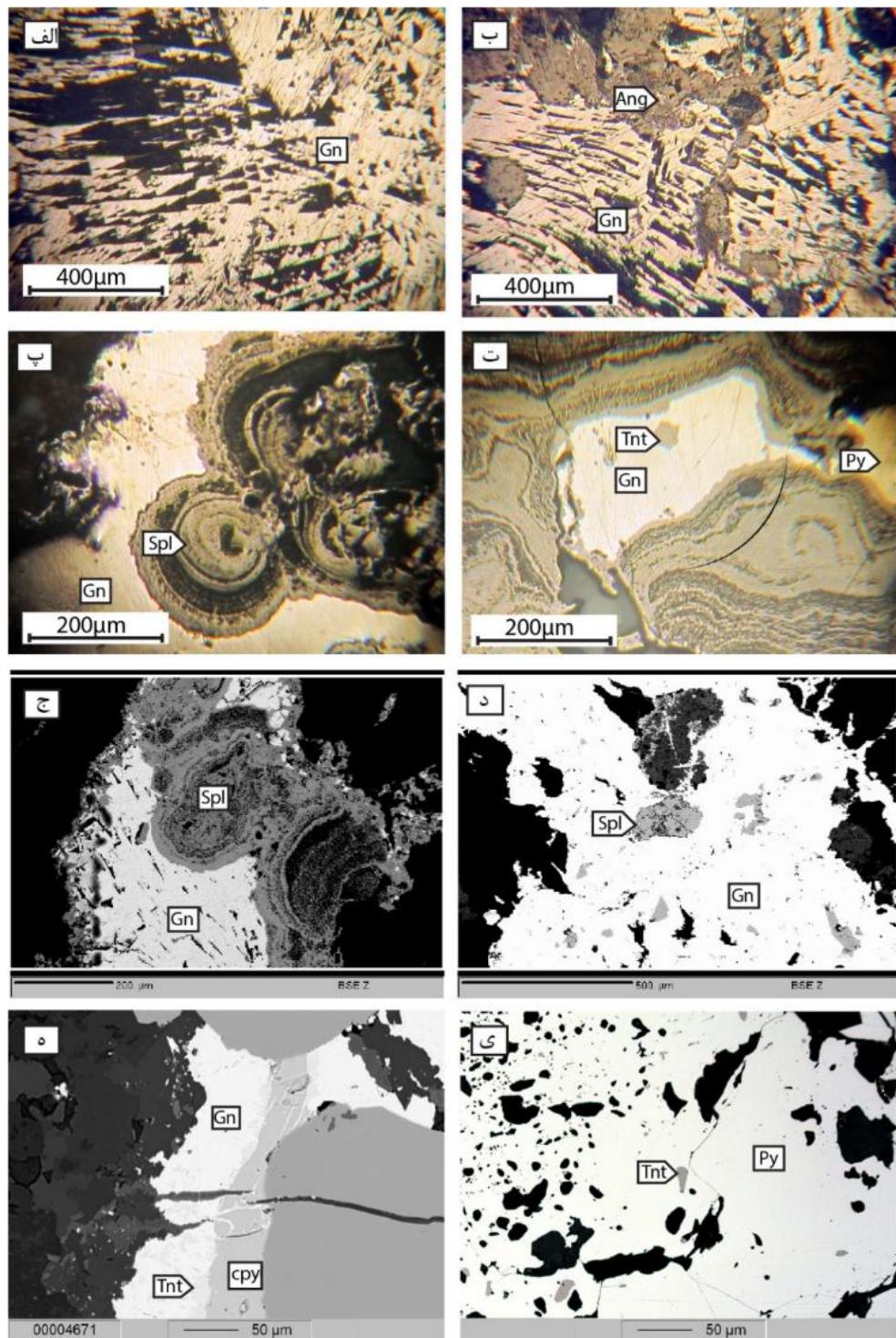
- گالن فراوانترین کانی سولفیدی اولیه در رگه-رگچه‌های منطقه چنگوره است. در مقاطع بررسی شده، این کانی بیشترین هم یافته را با اسفالریت نشان می‌دهد (شکل‌های ۳ پ تا ج). دیگر سولفیدها در مقیاس میکروسکوپی بحالت میانبار پ تا ج) در گالن دیده می‌شوند که از مهمترین آنها می‌توان به پیریت و به ندرت کالکوپیریت و تتراهریت-تنانتیت اشاره کرد. که با توجه به حالت نیمه خودشکل آنها بنظر می‌رسد که پیش از گالن تشکیل شده و در آن حبس شده‌اند. دو نسل گالن در این ذخیره قابل تشخیص است: الف) گالن‌های ریز بلور که بصورت رگچه‌ای و دارای بافت برشی هستند و شامل میانبارهای سولفیدهای مختلف مانند پیریت و کالکوپیریت و به ندرت سولفوسالت (شکل‌های ۳ ت و ج) بوده و اغلب توسط اسفالریت جایگزین شده‌اند (شکل‌های ۳ ث و ج) و بنابراین در دمای بالاتر تشکیل شده و قدیمی‌تر اند؛ ب) گالن‌های درشت بلور بهمراه اسفالریت با بافت کلوفرم که در دماهای پایین‌تر تشکیل شده‌اند (شکل‌های ۳ پ، ث).

در حضور کاتیون‌های سه ظرفیتی مانند  $\text{Bi}^{+3}$  یا  $\text{Sb}^{+3}$  جایگزینی  $\text{Ag}^+$  در جایگاه هشت‌وجهی بجای  $\text{Pb}^{+2}$  در ساختار گالن براساس رابطه  $2\text{Pb}^{+2} \leftrightarrow \text{Ag}^{+2}(\text{Bi}, \text{Sb})^{+3}$  صورت می‌گیرد [۱۲، ۱۳]. Cd و مقادیر بسیار جزئی Hg نیز در شرایط گرمابی دما پایین می‌توانند بصورت هم ظرفیت در شبکه گالن جایگزین شوند ( $\text{Pb}^{+2} \leftrightarrow \text{Cd}, \text{Hg}^{+2}$ ) [۱۴]. با توجه به نتایج تجزیه EPMA، میانگین عناصر اصلی S و Pb در گالن به ترتیب ۱۱,۰۶ درصد و ۸۷,۹۵ درصد است. بیشترین فراوانی عناصر Sb، Cd، Cu و Zn در گالن به ترتیب ۱,۵۰۰، ۹۰۰، ۶۰۰ و ۲۱۰۰ ppm است (جدول ۱) و عناصر Ga، Ag و Bi نیز در مقادیر بسیار جزئی در شبکه گالن حضور دارند. کاهش

کانی‌زایی در سنگ میزبان تراکی-آنذیتی واقع در عضو آمند، بخش بالایی معادل سازند کرج، تشکیل شده است [۹]. در منطقه طارم سفلی توده‌های نفوذی و نیمه نفوذی پس برخوردی الیگومیوسن با ترکیب غالب مونزو-گرانیتی تا گرانو-دیوریتی و سیال‌های گرمابی ناشی از آنها نقش مهمی در گسترش پهنه‌های دگرسانی آرژیلی پیشرفته، سیلیسی، آلونیتی، سریسیتی و پروپیلیتی در منطقه یوزباش چای آذرآواری داشته‌اند [۱۰] بطوریکه در منطقه یوزباش چای بیشترین گسترش دگرسانی آرژیلیک پیشرفته آلونیتی دیده می‌شود و به سمت منطقه چنگوره گستردگی دگرسانی‌های سیلیسی و سریسیتی شدن نمود بیشتری دارد. کانی‌سازی اصلی روی و سرب در ارتباط با دگرسانی سیلیسی در منطقه است. بررسی‌های صحرایی نشان می‌دهد که منطقه علاوه بر دگرسانی، به شدت دستخوش دگرشکلی‌های ساختاری و تشكیل گسل‌ها و درزه‌های با سازوکار متفاوت شده است. تحلیل ساختاری منطقه بر اساس آرایه گسل‌ها و درزه‌های غیر مرتبط و مرتبط با کانی‌زایی صورت گرفته است [۱۱]. براین اساس، تنش‌های اصلی تأثیرگذار بر منطقه دارای راستهای NW-SE و NE-SW بوده‌اند که به ترتیب باعث ایجاد گسل‌ها و درزه‌هایی با روندهای شمال شرق-جنوب غرب و شمال غرب - جنوب شرق شده است. بررسی آماری گسل‌های منطقه نشان می‌دهد که دو سیستم شکستگی شامل رگه-رگچه‌های کانه دار قابل شناسایی است [۱۱]: الف) گسل F1 همراستا با تونل، دارای شیب ۸۰ درجه بسمت جنوبشرق و طول ظاهری ۵۵۰ متر، که منطبق بر رگه کانی‌زایی اصلی سرب در منطقه بوده و تونل اکتشافی حفر شده نیز در امتداد این رگه و گسل است؛ ب) گسل فرعی F2 دارای زاویه سمت ۱۲۱ درجه و شیب قائم و طول ۵۷۳ متر با آغشته‌گی سطحی آنگلزیت و سروزیت دربردارنده بقایای کانی‌های سولفیدی است. به نظر می‌رسد که این گسل‌ها با فعالیت خود باعث برشی شدن سنگ‌های دو طرف شده و شرایط را برای نفوذ سیال کانه‌دار و ترسیب ماده معدنی فراهم کرده‌اند. می‌توان گفت که کانی-سازی سولفیدی سرب، روی و مس در چنگوره زیر کنترل عوامل ساختاری در سنگ میزبان با ترکیب غالب آندزیت - بازالت ائوسن رخ داده است. شواهد بررسی‌های کانی‌نگاری بیانگر کانی‌شناسی ساده رگه‌های کانی‌سازی شده بوده و به طور عمده از مجموعه کانی‌های درون‌زاد سولفیدی شامل گالن،

درجه سانتیگراد است [۱۵] و دمای بالاتر تشکیل گالن‌های نسل اول را توجیه می‌کند.

دما منجر به جدا شدن تتراهدریت از گالن می‌شود و حضور این کانی در گالن نشان دهنده محلول‌های با دمای بالاتر از ۲۱۰



شکل ۳ تصاویر میکروسکوپی از کانی سازی در منطقه مورد بررسی؛ (الف) گالن با بافت برشی و ایجاد ریزشکستگی‌ها در امتداد آرایه بیت‌های مثلثی؛ (ب) هوازدگی برونزاد گالن و تشکیل آنگلزیت؛ (پ) نوارهای تیره و روشن اسفالریت با بافت کلوفرم و همیافته آن با گالن دماپایین؛ (ث) میانبار تنانیت گالن؛ (ج و (ح) تصاویر الکترونی پس پراکنده (BSE) از جانشینی اسفالریت بجا گالن؛ (ج و (ح) تصاویر BSE از جانشینی سولفوسالت‌ها (تنانیت - تتراهدریت) بجا کانی‌های پیریت و کالکوپیریت. علائم اختصاری کانی‌ها برگرفته از [۲۲].

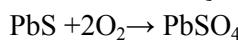
**جدول ۱** نتایج آنالیز EPMA پایاذه نقطه از نمونههای گالن در رگههای ذخیره چنگوره.

### کانی سازی بروونزاد

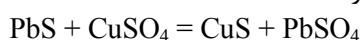
کانی های سولفیدی مختلف نرخ واکنش پذیری متفاوتی در برابر هوازدگی دارند و فراورده های اکسایشی متنوعی ممکن است بر سطح سولفیدها تشکیل شوند. پیریت در اصل واکنش pH پذیرترین سولفید است و اکسایش آن می تواند سیالات با pH پایین تولید کند. واکنش پذیری سایر سولفیدها از جمله کوولیت و گالن در مقایسه با پیریت بسیار کمتر است که دلایل این امر عبارتند از: (الف) پایداری بیشتر ساختار بلوری آنها، (ب) نبود آهن در ترکیب شان و (پ) تشکیل کانی های با انحلال پذیری کم مانند سروزیت یا آنگلزیت بر آنها که از اکسایش بیشتر جلوگیری می کند [۱۹].

### آنگلزیت

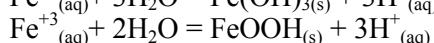
سرب موجود در گالن در محیط اسیدی می تواند براساس رابطه زیر به طور مستقیم به آنگلزیت اکسیده شود:



تشکیل آنگلزیت سبب کدر شدن سطح بلورهای گالن شده که در نور بازتابی به رنگ زرد تا قهوه ای دیده می شود (شکل ۳ ب). رخداد نسبتاً فراوان آنگلزیت در مقایسه با سروزیت ( $\text{PbCO}_3$ ) در ذخیره چنگوره به اکسایش وسیع پیریت و پایین بودن نسبی pH سیالات نسبت داده می شود چراکه در حضور  $\text{Fe}^{+3}$  و یون های سولفات، ترجیحاً آنگلزیت تشکیل خواهد شد [۲۰]. رها شدن مس از میانبارهای کالکوپیریت و تتراهریت-تنانتیت درون گالن در تماس با یون های سولفات محیط موجب تشکیل کوولیت بروونزاد نیز شده است:



اکسید-هیدروکسیدهای آهن: طی هوازدگی پیریت، محیط اسید-سولفاتی شده و یون های آهن فرو ( $\text{Fe}^{+2}$ ) به فریک ( $\text{Fe}^{+3}$ ) اکسیده می شود. آب کافت  $\text{Fe}^{+3}$  موجب تهنشینی هیدروکسیدهای فریک ( $\text{Fe(OH)}^3$ ) و اکسی هیدروکسیدها ( $\text{FeOOH}$ ) در pH بالاتر از ۳ می شود به این ترتیب، هیدروژن بیشتری تولید شده و اکسایش پیشرونده پیریت ادامه می یابد [۲۱]:



بیشتر نمونه ها دارای رگچه های پیریتی با بافت برشی هستند که در اثر محلول های بروونزاد اکسید شده و گوتیت در حجم وسیعی جانشین پیریت شده است. تشکیل گوتیت فراوان در ارتباط مستقیم با شستشوی اسیدی ضعیف در پهنه اکسیدان بوده و گویای آن است که اسیدیته سیال های پایین رو چندان

اسفالریت از نظر فراوانی دومین کانی سولفیدی ذخیره را تشکیل می دهد. این کانی در مقاطع نازک-صیقلی به صورت بلورهای نیمه شکل دار با اندازه ۰/۲ تا ۴ میلی متر به رنگ زرد-علسی تا زرد-قهوه ای و به صورت پراکنده همراه با گالن دیده می شود. همچنین همرشدی گالن با اسفالریت دارای پیوند کلوفرم از نوارهای نازک تیره و روشن تشکیل شده است و این ویژگی می تواند در ارتباط با دمای پایین تشکیل ذخیره باشد [۱۶، ۱۷].

**سایر سولفیدها:** پیریت سومین کانی سولفیدی فراوان در رگچه های کانی زایی شده است. از نظر شکل بلورشناسی، این کانی بصورت بلورهای نیمه شکل دار تا بی شکل با بافت غربالی و خرد شده حضور دارد (شکل ۳ ح) و همرشدی و جانشینی مشخصی با کالکوپیریت، اسفالریت و گالن نشان می دهد (شکل ۳ ت). انواع خرد شده آن نیز در داخل رگچه های برشی شده دیده می شود و برآمده از شکستگی و باشدگی مکرر رگچه های پیشین هستند. در مقاطع صیقلی کالکوپیریت به صورت بلورهای ریز با فراوانی کم دیده می شود که می تواند در اثر افزایش pH و کاهش گریزندگی اکسیژن از سیال نهشته شده باشد [۱۸]. بر پایه بررسی های میکروسکوپی در ارتباط با ترتیب تبلور کانی های سولفیدی چنین دریافت می شود که ابتدا کالکوپیریت جانشین پیریت شده و پس از آن گالن و در پایان اسفالریت نهشته شده اند.

- **سولفوسالت ها (تراهدریت- تنانتیت)** در حجم کمتر از ۰/۱ در داخل رگچه های سولفیدی دیده می شوند بطوریکه جانشین کانی های سولفیدی پر عیار مس مانند کالکوپیریت و بورنیت شده اند (شکل های ۳ ت و ح). این کانی ها ایزوتروپ هستند و از نمک های سولفیدی Cu-As مراحل پایانی فعالیت گرمابی محسوب می شوند. نتایج بدست آمده از تجزیه با ریزپردازشگر الکترونی فرمول شیمیایی  $(\text{Cu},\text{Fe})_{12}(\text{As},\text{Sb})_4\text{S}_{13}$  را برای این کانی ها پیشنهاد می کند. تراهدریت در قیاس با کالکوپیریت، مقادیر بالایی Sb (از ۲۸/۲ تا ۲۴/۸ درصد وزنی) و تنانتیت تراکم بالایی از As (۱۷/۸-۲۱/۴ درصد وزنی) دارد که جانشین S شده اند. آنها همچنین دارای مقادیر جزئی سرب و روی (۵wt%) نیز هستند و مقادیر آهن اندازه گیری شده در آنها پایین است.

اسفالریت باشد [۲۳]. استفاده از آن به منظور برآورد دمایی که در آن فلزها به وسیله یک سیال گرمایی از سنگ‌های خاستگاه آنها شسته شده‌اند و بهویژه برای ارزیابی دمای تهنشست اسفالریت پیشنهاد شده است. نتایج تجزیه نمونه‌های اسفالریت (جدول ۲) نشان می‌دهد که تغییرات نسبت  $\text{Ga}/\text{Ge}$  در گستره  $0\text{--}17$  است و بر نمودار  $\text{Log}(\text{Ga}/\text{Ge})\text{-T}(\text{C})$  دمای تشکیل در گستره  $170\text{--}220$  درجه سانتیگراد برآورد می‌شود [۲۸] (شکل ۴).

مقدار  $\text{Bi}$  و  $\text{Sb}$  در گالن نیز وابسته به دمای تشکیل است. آنتیموان عیار به نسبت بالائی در ذخایر دما پایین دارد [۲۹] به طوریکه اگر نسبت معروف  $\text{Sb}/\text{Bi}$  کمتر از  $0.6$  باشد گالن در دمای بالا و اگر بین  $6$  تا  $13$  باشد در دمای پایین تشکیل شده است [۱۵]. نتایج تجزیه ده نقطه از کانی‌های گالن ذخیره مورد بررسی با ریزپردازشگر الکترونی در جدول ۱ نشان داده شده است. میانگین نسبت  $\text{Sb}/\text{Bi}$  در نمونه‌های گالن چنگوره برابر با  $14/7$  بوده که نشان دهنده تشکیل آن در دمای نسبتاً پائین مشابه ذخایر فراگرمایی دما پایین است.

$\text{Fe}$  اصلی‌ترین عنصر قابل جاشینی به جای  $\text{Zn}$  در اسفالریت است. اسفالریت با آهن بیشتر به رنگ تیره‌تر و در نمونه‌های با آهن کمتر روشن‌تر است [۳۰]. در شرایط تشکیل کانسنگ مقدار آهن اسفالریت رابطه مستقیم با فعالیت گوگرد و فشار حاکم دارد. با افزایش دما، مقدار  $\text{FeS}$  در اسفالریت با ثابت بودن فشار افزایش می‌یابد و با ثابت بودن دما، به ازای افزایش فشار مقدار  $\text{FeS}$  کاهش می‌یابد [۳۱]. همچنین سرعت پایین انتشار در کانی اسفالریت می‌تواند موجب حفظ ترکیب اولیه شود [۳۲، ۳۱]. مقدار تراکم آهن در ترکیب اسفالریت می‌تواند شاخصی از دما و فشار تشکیل آن باشد. بر اساس نتایج شیمی کانی نمونه‌های اسفالریت چنگوره، تراکم آهن در گستره  $0.51\text{--}0.71$  درصد وزنی قرار می‌گیرد؛ از این‌رو گستره تغییرات درصد مولی  $\text{FeS}$  در اسفالریت بین  $0.33\text{--}0.80$  محاسبه می‌شود. با رسم درصد مولی  $\text{FeS}$  در نمودار  $\log \text{a}_{\text{S}_2}\text{-T}$  [۳۳]، مقدار  $\log \text{a}_{\text{S}_2}$  سیال نیز در گستره  $11/5\text{--}13/5$  قرار می‌گیرد (شکل ۵). جهت تعیین درجه سولفیدشدنگی سیالات کانه‌ساز در این ذخیره از نمودار شکل ۶ استفاده شده است [۳۴]. در این نمودار با تعیین میزان فعالیت گوگرد و با توجه به همیزایی کانی‌های سولفیدی رایج، می‌توان نتیجه گرفت که ذخیره چنگوره از نوع فراگرمایی با شرایط سولفیدشدنگی حدواتسط است. وجود اسفالریتهای کم آهن در منطقه، نیز نشانگر سولفیدشدنگی حدواتسط است [۳۵].

زیاد نبوده است. این امر گویای فراوانی کم پیریت در پهنه‌های کانی‌سازی شده چنگوره است.

### بحث و بررسی زمین شیمی اسفالریت

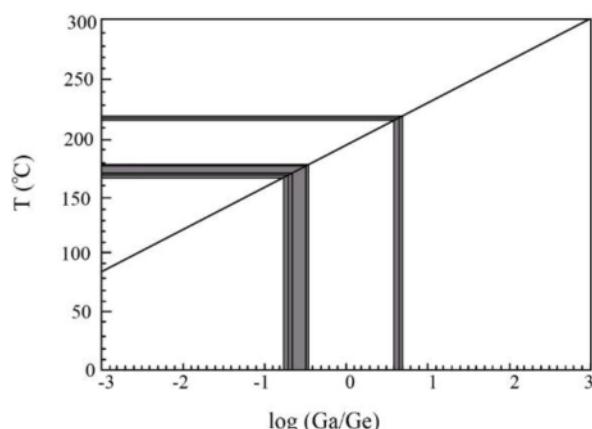
عامل ترکیب کننده‌ی اصلی یک کانی گرمایی به طور مشخص تراکم عناصر در سیال گرمایی طی تهنشست کانی است که در هر زمان توسط واکنش سیال با سنگ‌های همبر، دما و فشار حاکم، و نسبت‌های سیال به سنگ کنترل می‌شود [۲۳، ۲۲]. عوامل دیگری نیز بر شرکت عناصر جزیی در کانی‌های سولفیدی گرمایی تأثیر می‌گذارند که می‌توان به نرخ تهنشست کانی [۲۴]، ضریب جدایش عنصر جزیی بین سیال و کانی و تفکیک کانی‌های همزاد [۲۵] اشاره کرد.

اسفالریت با داشتن فرمول ساده، می‌تواند طیفی وسیعی از عناصر کمیاب از قبیل کادمیم، منگنز، کبالت، مس، گالیم و ژرمانیوم را از طریق جاشینی ساده بجای  $\text{Zn}$  در ساختار خود داشته باشد [۲۷، ۲۶]. با توجه به نتایج EPMA، اسفالریتهای توده‌ای داخل رگچه‌ها به رنگ زرد روشن و کم آهن هستند ولی بخش‌های تیره در بافت کلوفرم دارای آهن بیشتر و در بخش‌های روشن تر کم آهن بوده و به نسبت غنی از کادمیم هستند. متوسط مقادیر عناصر  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Ga}$  و  $\text{Ge}$  اندازه‌گیری شده در شبکه اسفالریت به ترتیب  $3960$ ,  $5870$ ,  $970$  و  $1380$  ppm است و میانگین نسبت‌های  $\text{Zn}/\text{Cd}$  و  $\text{Ga}/\text{Ge}$  به  $165/4$  و  $139/1$  بدست آمد (جدول ۲). به روشنی دیده می‌شود که همبستگی آهن با کادمیم منفی است، بطوریکه مقدار کادمیم در اسفالریتهای به رنگ روشن تر بیشتر از انواع تیره‌تر است. از سوی دیگر، همبستگی مثبت بین کادمیم با روی دیده می‌شود و این عناصر همبستگی منفی با آهن دارند یعنی با افزایش مقدار آهن اسفالریتهای، تراکم عناصر روی و کادمیم کاسته می‌شود (جدول ۲).

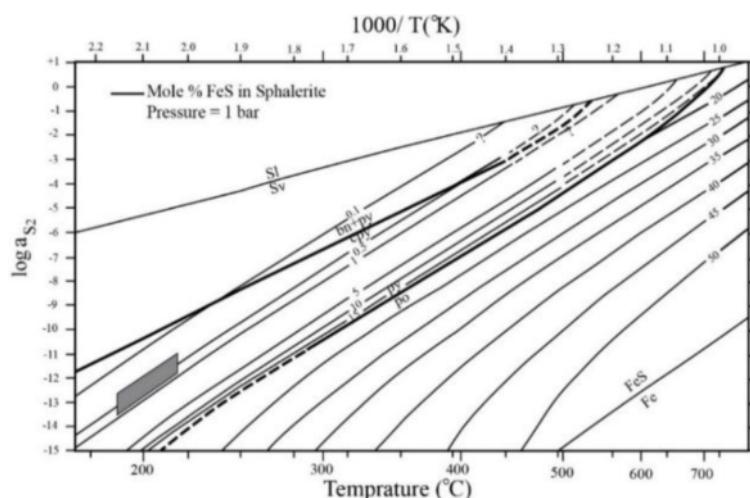
### زمین‌دانسانجی اسفالریت و گالن

زمین‌دانسانج نسبت گالیم به ژرمانیوم ( $\text{Ga}/\text{Ge}$ ) در اسفالریت برمنای دو فرض پایه گذاری شده است [۲۳]:  
 الف) انسجام زمین‌شیمیایی قوی گالیم-آلومینیوم ( $\text{Ga-Al}$ ) و ژرمانیوم-سیلیسیم ( $\text{Ge-Si}$ ) به منظور قابل استفاده کردن ثابت‌های تعادل برای واکنش‌های آبپوشی در دماهای مختلف و  
 ب) وجود کانی‌های غنی از گالیم و ژرمانیوم و عدم تفکیک قابل توجه گالیم-ژرمانیوم طی تشکیل آنها. با فرض آنکه نسبت گالیم به ژرمانیوم در سیال مساوی این نسبت در

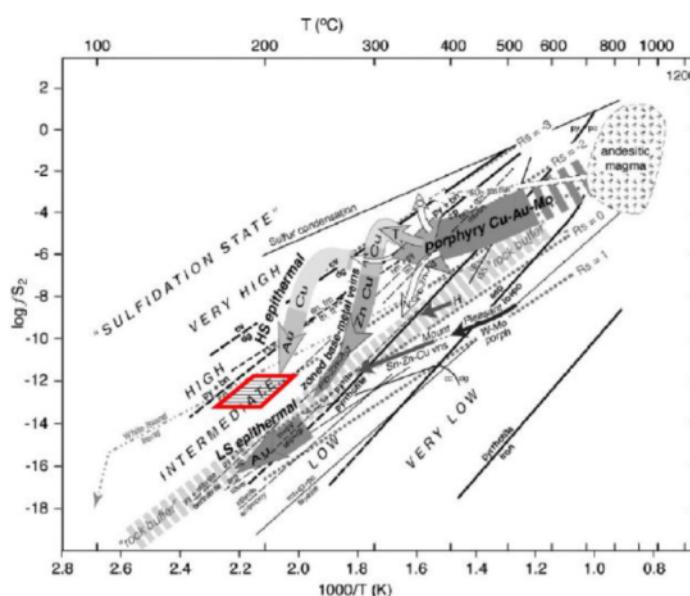
## جدول ۲ ترکیب عناصر اصلی و جزئی نمونه‌های اسفالریت ذخیره چنگوره.



شکل ۴ نمودار وابستگی دمای تشکیل اسفالریت و نسبت  $\log \text{Ga}/\text{Ge}$  در آن. قسمت هاشور خورده به دمای تشکیل اسفالریت های ذخیره چنگوره در گستره دمایی  $170\text{--}220^{\circ}\text{C}$  اشاره دارد [۲۸].



شکل ۵ نمودار ارتباط فازی در سیستم Fe-Zn-S [۳۳]؛ نوار حاکسنری نشان دهنده گستره تغییرات درصد مولی FeS در نمونه های اسفالریت ذخیره چنگوره با توجه به دمای تشکیل آنها را نشان می دهد. گستره تغییر Log  $a_{\text{S}_2}$  سیال از روی نمودار تعیین شده است.



شکل ۶ نمودار Log  $f_{\text{S}_2}$  نسبت به دما برای توصیف شرایط سیال تشکیل دهنده انواع ذخایر گرمایی [۳۴]. با توجه به گریزندگی گوگرد برآورد شده، تشکیل ذخیره چنگوره از نوع فراگرمایی با شرایط سولفیدشدگی حدواتسط تعیین می شود.

$\text{CdCl}_m(\text{H}_2\text{O})_n^{2-m}$  در گستره وسیعی از دما ( $T < 45^\circ\text{C}$ )  $\text{mol/kgH}_2\text{O} \leq 1$ ) و غلظت کلرید ( $\text{Cl}^- \leq m\text{Cl} \leq 0.04$ ) می‌تواند پایدار باشد. از اینرو علاوه بر دما، حضور کمپلکس‌های  $\text{Cd}$ , شوری (غلظت  $\text{Cl}^-$ ), تراکم کل گوگرد احیا ( $\sum S_{\text{red}}$ ) و pH محلول‌های گرمایی عوامل اصلی میزان جانشینی  $\text{Cd}$  در اسفالریت بحساب می‌آیند. به توجه به شکل ۸، با در نظر گرفتن تأثیر عوامل کمپلکس‌ساز، منحنی‌های ۲ تا ۵ روند معکوسی را در مقایسه با منحنی ۱ به نمایش خواهند گذاشت. در مقادیر مشابه  $\sum S_{\text{red}}$  و pH و شوری  $\text{Cl}^-$  ( $\text{mCl}^-$ ), تفاوت چندانی در  $K_T$  محاسبه شده در دماهای مشابه دیده نمی‌شود (منحنی‌های ۲ و ۳ و ۴ و ۵). با این وجود، تراکم گوگرد احیایی سیال گرمایی تأثیر مستقیمی در ضربیت توزیع  $\text{Cd}$  در اسفالریت دارد در حالیکه شوری و pH چندان نقشی ندارند.  $\sum S_{\text{red}}$  بالا  $K_T$  را به مقادیر پایین‌تر جابجا می‌کند و موجب تشکیل اسفالریت فقیر از  $\text{Cd}$  خواهد شد و برعکس، که به ترتیب با شرایط تشکیل ذخایر MVT و SEDEX و سازگار است (شکل ۸).

در شرایط فیزیکوشیمیایی مشابه در دمای به  $300^\circ\text{C}$  ضربیت جدایش  $K_T$  به بیشترین مقدار خود می‌رسد بنابراین انتظار می‌رود که در شرایط سیال گرمایی و دماهای بالا جایگزینی  $\text{Cd}$  در شبکه اسفالریت بیشینه باشد ولی از آنجاکه انحلال پذیری اسفالریت در دمای  $300^\circ\text{C}$  ۴ برابر بیشتر از دمای  $150^\circ\text{C}$  در سیال با  $\text{pH} = 2$  و  $\text{mNaCl} = 6$  است می‌توان نتیجه گرفت که در سیستم‌های دما بالا تراکم اسفالریت با بالا هنگامی صورت می‌گیرد که دما کاهش یابد (شکل ۸). در حالت کلی، تفاوت شرایط فیزیکوشیمیایی سیالات گرمایی سازنده انواع ذخایر سرب و روی عامل اصلی تعیین کننده تراکم  $\text{Cd}$  و تفاوت در نسبت‌های  $\text{Zn/Cd}$  اسفالریت است [۳۶]. از اینرو با توجه به گستره دمای تشکیل و مقدار گوگرد نسبتاً پایین (درجه سولفیدشدنی متوسط) و تراکم میانگین  $\text{Cd}$  ( $5870 \text{ ppm}$ ) و نسبت میانگین ( $165/4$ ) در اسفالریت‌های ذخیره چنگوره موقعیت آن در حدود ذخایر MVT و SedEx قرار داشته و شرایط ترمودینامیکی سیال آن با ذخایر گرمایی دما متوسط تا بالا همخوانی دارد (شکل ۸).

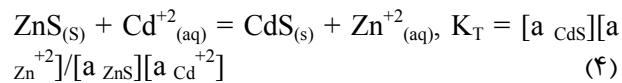
### مدل کانی سازی ذخیره

عوامل مقدار  $\text{Cd}$  و نسبت  $\text{Zn/Cd}$  اسفالریت موضوع پژوهش-های اخیر جهت رده‌بندی انواع ذخایر سرب و روی در چین [۳۶] بوده‌اند و بر اساس ۷۰ نمونه اسفالریت جدا شده (از ۹ کانسار شناخته شده) که مورد تجزیه به روش طیفسنجی نشر نوری پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES) قرار گرفته‌اند این ذخایر به سه گروه دما بالا، دماپایین و برونده‌ی متصاعدی-رسوبی یا (SedEx) تقسیم شده‌اند [۳۷] (شکل ۷):

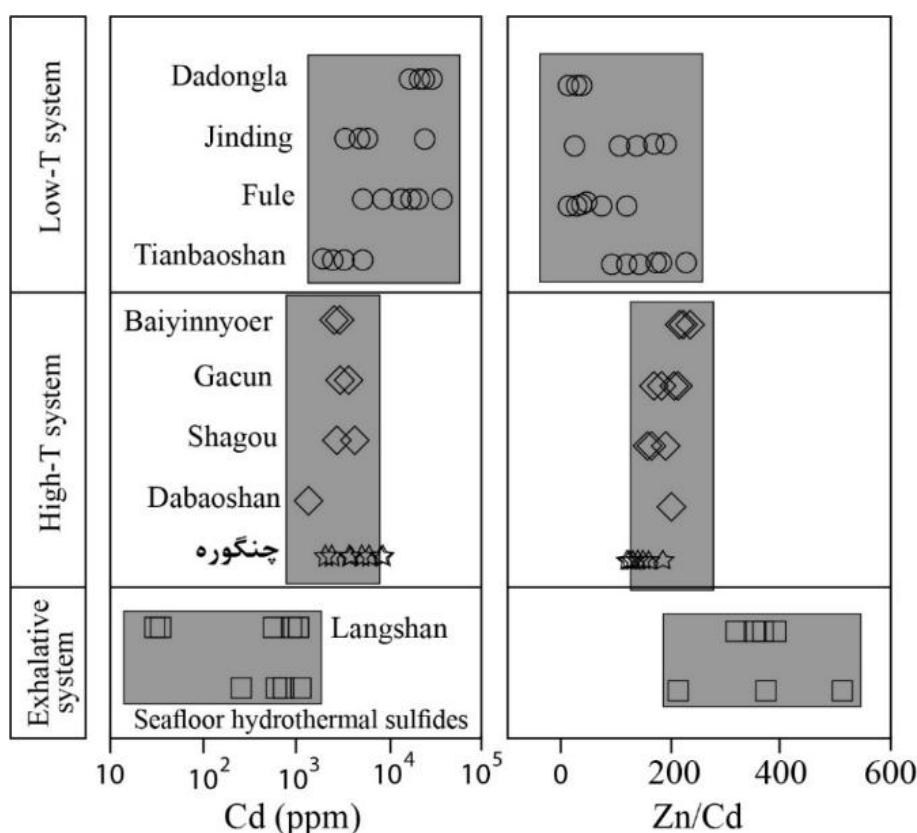
(الف) سیستم دمابالا که طیف وسیعی از ذخایر گرمایی با خاستگاه وابسته به توده‌های نفوذی، اسکارنی و سولفیدتوده‌ای را دربرمی‌گیرد در شرایط دمایی  $200-250^\circ\text{C}$  تشکیل شده  $\text{Zn/Cd}$  است و متوسط تراکم کادمیم  $2933 \text{ ppm}$  و نسبت  $\text{Zn/Cd}$  نیز در گستره  $155$  تا  $223$  در تغییر است؛ ب) سیستم دما پایین به ذخایر نوع دره می‌سی سی پی (MVT) تعلق دارد که بطور مشخص در دمای کمتر از  $200^\circ\text{C}$  تکوین یافته‌اند و مقدار  $\text{Cd}$  بالا ( $2415-34981 \text{ ppm}$ ) و نسبت  $\text{Zn/Cd}$  پایین-تر از سایر گروه‌ها ( $17-201$ ) دارند؛ و پ) سیستم ذخایر که با داشتن مقادیر ناچیز کادمیم ( $1174-259 \text{ ppm}$ ) و نسبت  $\text{Zn/Cd}$  قابل توجه ( $510-211$ ) مشخص شده‌اند. میانگین تراکم  $\text{Cd}$  در نمونه‌های اسفالریت چنگوره  $580.0 \text{ ppm}$  است و با داشتن نسبت  $\text{Zn/Cd}$  حدود  $165/4$  می‌تواند در رده ذخایر فرآگرمایی - رگه‌ای وابسته به توده نفوذی قرار بگیرد (شکل ۷).

### تحلیل ترمودینامیکی مقدار $\text{Cd}$ و نسبت $\text{Zn/Cd}$ اسفالریت

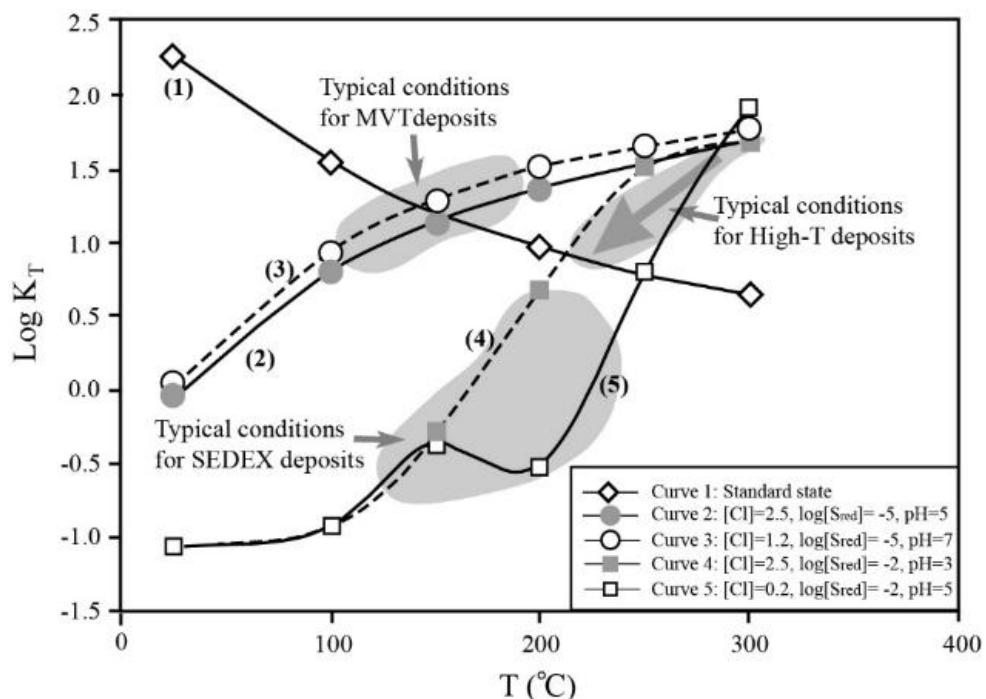
جایگزینی  $\text{Cd}$  و  $\text{Zn}$  بین سیال و فاز جامد (کانی) براساس واکنش تعادلی زیر صورت می‌گیرد [۳۸]:



به طور نظری، در نبود یون‌های کمپلکس‌ساز ضربیت توزیع ( $K_T$ ) با افزایش دما از  $25$  تا  $300^\circ\text{C}$  درجه سانتیگراد افت سریعی نشان می‌دهد (منحنی ۱ شکل ۸). از اینرو دماهای پایین جانشینی  $\text{Cd}$  در شبکه اسفالریت را مساعد می‌کند اما در سیال‌های گرمایی کمپلکس‌های آبگین سرب و کادمیم بصورت  $\text{Zn}^{+2}$  و  $\text{Cd}^{+2}$  جایگزین هم می‌شوند [۴۰، ۳۹] و لیگاندهای  $\text{OH}^-$  و  $\text{HS}^-$  در این سیال‌ها بسیار متداولند. برای مثال



شکل ۷ نمودار توزیع تراکم Cd و نسبت Zn/Cd در ۹ کانسار شناخته شده چین [۳۶] و موقعیت ذخیره چنگوره در آن. داده‌های مربوط به سولفیدهای زیردریایی برگرفته از مرجع [۳۷].



شکل ۸ نمودار جدایش Zn-Cd بین سیال و اسفالریت همزیست بر اساس  $\log K_T$  نسبت به دما در شرایط گرمابی متفاوت از نظر فعالیت-Cl.  $\sum S_{\text{red}}$  و pH [۳۶]. ذخیره چنگوره با گستره کانسارهای دما بالا تا متوسط هم خوانی دارد.

- on Economic Geology, University of Tabriz (2015), 90 p.
- [7] Nabavi M., "Preface to Iran Geology". Geological Survey & Mineral Explorations of Iran (GSI) (1976) 109 p.
- [8] Aghanabati E., "Geology of Iran". Geological Survey & Mineral Explorations of Iran (GSI) (2004) 586 p.
- [9] Nabi T., Mehranias S. R., Eslami H., "Study of lead mineralization in the Changureh region - Northwest of Takestan (Qazvin province)". The 19<sup>th</sup> Iranian Geological Society conference and the 9<sup>th</sup> National Geological Conference of Payame Noor University (2015).
- [10] Azizi B., Makizadeh M.A., "The origin of hydrothermal alteration using stable isotopes in the Takestan region (lower Tarom zone)". Journal of Economic Geology, 1 (2009) 115-101.
- [11] Alijani L., "Study of economic geology and genesis of Changureh polymetal with emphasis on Lead mineralization, Northwest of Takestan, Qazvin Province". M.s. thesis on Economic Geology, University of Tabriz (2015), 102 p.
- [12] Costagliola P., Di Benedetto F., Benvenuti M., Bernardini G.P., Cipriani C., Lattanzi P.F., Romanelli M., "Chemical speciation of Ag in galena by EPR spectroscopy". American Mineralogist 88 (2003) 1345-1350.
- [13] Renock D., Becker U., "A first principles study of coupled substitution in galena", Ore Geology Reviews 42 (2011) 71-83.
- [14] George L., Cook N. J., Ciobanu C. L., Wade B. P., "Trace and minor elements in galena: A reconnaissance LA-ICP-MS study". Am. Mineral. 100 (2015) 548-569.
- [15] Amcoff O., "The solubility of silver and antimony in galena". Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte 6 (1976) 247-261.
- [16] Atanassova R., Bonev I. K., "Two crystallographically different types of skeletal galena associated with colloform sphalerite", Mineral. Petrol 44 (2006) 1-18.
- [17] Barrie C. D., Boyce A. J., Boyle A., Williams P. C. K., Blake J. K., Wilkinson J. J., Lowther M., Mcdermott P., Prior D. J., "On the growth of colloform textures: a case study of sphalerite from the Galmy ore body, Ireland", J. Geol. Soc. London 166 (2009) 563-582.
- [18] Zotov A.V., Kudri, A.V., Levin K.A., Shikina N.D., Varyash L.N., "Experimental studies of the solubility and complexing of selected ore elements (Au, Ag, Cu, Mo, As, Sb, Hg) in aqueous solutions", (1995) 95-132. In: Shmulovich K.I.,

### برداشت

گالن و اسفالریت همراه با مقداری پیریت و به ندرت کالکوپیریت و تتراهریت- تنانیت مهمترین کانی‌های سولفیدی ذخیره گرمابی- رگه‌ای چنگوره هستند. شیمی کانی نمونه‌های اسفالریت بیانگر جانشینی طیفی وسیع از عناصر کمیاب از قبیل، کادمیم، منگنز، کالت، مس، گالیم و ژرمانیم بجای Zn در شبکه اسفالریت است. علاوه بر دما، حضور کمپلکس‌های آبگین Cd، شوری (تراکم Cl<sup>-</sup>)، تراکم کل گوگرد pH ( $\Sigma S_{red}$ ) و محصول‌های گرمابی عوامل اصلی میزان جانشینی Cd در اسفالریت بحساب می‌آیند. زمین دماسنجی اسفالریت و گالن به ترتیب براساس نسبت‌های Ga/Ge و Sb/Bi گستره دمایی ۱۷۰-۲۲۰°C و محاسبه log aS<sub>2</sub> از قردادشته و شرایط دما و سولفیدشدنی متوسط را برای ذخیره گرمابی چنگوره پیشنهاد می‌کند. با توجه به گستره دمای تشکیل و مقدار گوگرد نسبتاً پایین و تراکم میانگین Cd (۵۸۷۰.ppm) و نسبت میانگین (۱۶۵۴) در اسفالریت‌های ذخیره چنگوره موقعیت آن در حدود متوسط ذخایر MVT و SedEx قرار داشته و شرایط ترمودینامیکی سیال آن با ذخایر گرمابی دما متوسط تا بالا همخوانی دارد.

### مراجع

- [1] Zamin Fanavar Poya., "Preliminary Report on prospecting and exploration of Changureh Pb deposit in the North of Takestan" (2004), 125 p.
- [2] Scott S.D., "Chemical behaviour of sphalerite and arsenopyrite in hydrothermal and metamorphic environments", Mineral. Mag 47 (1983) 427-435.
- [3] Deer W. R. S., Howie R. A., Zussman J., "An introduction to the rock forming minerals", Longman Scientific & Technical, Seventeenth impression (1378) 528p.
- [4] Boyle R. W., Jambor J. L., "The geochemistry and geothermometry of sphalerite in the lead-zinc-silver lodes of the Keno Hill-Galena Hill area, Yukon", Can. Mineral 7 (1963) 479-496.
- [5] Viets J.G., Hopkins R.T., Miller B.M., "Variations in minor and trace elements in sphalerite from Mississippi Valley-Type deposits of the Ozark region: genetic implications", Economic Geology 87 (1992) 1897-1905.
- [6] Ehtesham Z., "Lithogeochemical and Economic Geology Analysis of the Haft Sandogh district, North of Takestan, Qazvin Province" M.s. thesis

- [31] Barnes H. L., "Geochemistry of hydrothermal ore deposits" (1997) John Wiley Sons.
- [32] Lusk J., Calder B.O.E., "The composition of Sphalerite and associated sulfides in reactions of the Cu-Fe-Zn-S, Fe-Zn-S and Cu-Fe-S systems at 1 bar and temperatures between 250 and 535°C", Chemical Geology 203 (2004) 319-345.
- [33] Scott S.D., Barnes H., "Sphalerite geothermometry and geobarometry". Econ Geol 66 (1971) 653-669.
- [34] Einaudi, M.T., Hedenquist, J.W., and Inan E.E., 2003. Sulfidation State of Fluids in Active and Extinct Hydrothermal Systems: transitions from Porphyry to Epithermal Environments. Society of Economic Geologists, Special Publication 10, 285-313.
- [35] John D.A., Garside L.J., Wallace A.R., "Magmatic and tectonic setting of Late Cenozoic epithermal gold-silver deposits in northern Nevada, with an emphasis on the Pah Pah and Virginia Ranges and the Northern Nevada Rift" Geological Society of Nevada Special Publication 29 (1999) 64-158.
- [36] Wen H., Zhu C., Zhang Y., Cloquet C., Fan H., Fu S., "Zn/Cd ratios and cadmium isotope evidence for the classification of lead-zinc deposits", Sci. Rep., (2016), doi:10.1038/srep25273.
- [37] Schmitt A. D., Galer S. J. G., Abouchami W., "High-precision cadmium stable isotope measurements by double spike thermal ionization mass spectrometry". J. Anal. Atom. Spectrom 24 (2009) 1079–1088.
- [38] Sverjensky D. A., Shock E. L., Helgeson H. C., "Prediction of the thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000 °C and 5 kbar" Geochim Cosmochim Acta 61 (1997) 1359–1412.
- [39] Bazarkina E. F., Pokrovski G. S., Zotov A. V., Hazemann, J.L., "Structure and stability of cadmium chloride complexes in hydrothermal fluids" Chem. Geol. 276 (2010) 1–17.
- [40] Tagirov B. R., Seward T. M., "Hydrosulfide/sulfide complexes of zinc to 250 °C and the thermodynamic properties of sphalerite" Chem. Geol. 269 (2010) 301–311.
- Yardley B.W.D., Gonchar G.G., (eds.), Fluids in the Crust: Equilibrium and transport properties, Chapman and Hall, London, 323 p.
- [19] Acero P., Cama J., Ayor C., "Rate law for galena dissolution in acidic environment", Chem Geol 245 (2007), 219-229.
- [20] Szczerba M., Sawlowicz Z., "Remarks on the origin of cerussite in the Upper Silesian Zn-Pb deposits, Poland", Mineralogia 40 (2009) 53-64.
- [21] Forghani Tehrani G., Gheshlaghi A., "Mining wastes: specification, purification and environmental impacts", Shahrood University of Technology (2016), 600 p.
- [22] Whitney, D. L., & Evans, B. W. (2010). Abbreviations for names of rock-forming mineral. American mineralogist, 95(1), 185.
- [23] Moller P., "Development and application of the Ga/Ge-Geothermometer for sphalerite from sediment hosted deposits", In Germann K. (ed.), Geochemical aspects for Ore Formation in Recent and Fossil Sedimentary Environments", (1985) 15-30.
- [24] Geletii V.F., Chernishev L.V., Pastushkova T.M., "Distribution of cadmium and manganese between galena and sphalerite", Geologija Rudnykh Mestozhdenii 21 (1979) 66-75.
- [25] Wu Y., Hagni R.D., Paarlberg N., "Silver distribution in iron sulphides at the Buick and Brushy Creek Mines, Viburnum Trend, southeast Missouri", Society of Economic Geologists 4 (1996) 577-587.
- [26] Cook N. J., Ciobanu C. L., Pring A., Skinner W., Shimizue M., Danyushevsky L., Saini-Eidukat B., Melcher F., "Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study" Geochim. Cosmochim. Acta 73 (2009) 4761–4791.
- [27] Ye L., Cook N. J., Ciobanu C. L., Liu Y. P., Zhang Q., Gao W., Yang Y. L., Danyushevsky L. V., "Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: a LA-ICPMS study" Ore Geol. Rev 39 (2011) 188–217.
- [28] Marques de Sá, C., Noronha F., "Ga/Ge in Sphalerite Geothermometer - Application to Braçal Deposit", Comunicações Geológicas 99 (2012) 5-10.
- [29] Song X., "Minor Elements and Ore Genesis of the Fankou Lead-Zinc deposit, China" Mineralium Deposita 19 (1984) 95-104.
- [30] Monterio et al., 2005. Geology, "petrography, and mineral chemistry of the Vazante no sulfide and Ambrosia and Fagundes sulfide-rich carbonate-hosted Zn-(Pb) deposits, Minas Gerais", Brazil. Ore Geology Reviews, 34 p.