

کاربرد کانی‌شناسی و ژئوشیمی عناصر فرعی و کمیاب در تعیین فازهای حامل عناصر استراتژیک در معدن روی و سرب انگوران - جنوب غرب زنجان

حافظ مرنگی

گروه زمین‌شناسی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

امیر مرتضی عظیم زاده

گروه زمین‌شناسی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

قاسم نباتیان

گروه زمین‌شناسی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

حسین کوهستانی

گروه زمین‌شناسی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

رامین محمدی نیایی

شرکت کالسیمین، زنجان، ایران

تاریخ دریافت: ۹۶/۴/۱۱ تاریخ پذیرش: ۹۶/۱۱/۲۵

amir.azimzadeh@znu.ac.ir

چکیده

معدن روی و سرب انگوران در جنوب غربی زنجان و در پهنه‌ی ساختاری سنندج - سیرجان قرار دارد. این ذخیره معدنی از نظر چینه‌شناسی در مجموعه دگرگونی پروتروزویک تکاب واقع شده است. شیست‌های هم‌ارز سازند کهر در فرودپواره و دولومیت‌های جان‌گوتاران (هم‌ارز سازند سلطانیه) در فرادپواره، کانی‌سازی روی و سرب انگوران را در میان گرفته‌اند. کانی‌سازی به دو بخش کلی سولفیدی و کربناتی تقسیم می‌شود. اسفالریت، گالن و پیریت مهم‌ترین کانی‌های بخش سولفیدی هستند. بافت غالب در بخش سولفیدی، برشی، توده‌ای و دانه‌پراکنده است. اسمیت‌زونیت، همی‌مورفیت، سروزیت و میمیت از مهم‌ترین کانی‌های بخش کربناتی هستند که بافت‌های غالب در این بخش شامل برشی، گل‌کلی و پرکننده فضاهای خالی است. اسمیت‌زونیت به عنوان فراوان‌ترین کانی بخش کربناتی مطرح می‌باشد که دارای حداقل سه نوع مختلف با رنگ‌های متفاوت است. آنالیزهای ژئوشیمیایی انجام یافته بر روی نمونه‌های برداشت شده از بخش‌های مختلف توده‌ی معدنی، نشان می‌دهند که مجموع عناصر کمیاب خاکی (ΣREE) در این نمونه‌ها ناچیز می‌باشد. بیشترین مقدار این عناصر در شیست‌های کانه‌دار تمرکز دارد و مجموع عناصر کمیاب خاکی سبک (ΣLREE) نسبت به مجموع عناصر کمیاب خاکی سنگین (ΣHREE) دارای غنی‌شدگی است. آنالیزهای شیمیایی انجام شده با استفاده از روش‌های (OES+INAA - MS+ICP - ICP) بر روی کانی‌های جدا شده از نمونه‌های معدنی معدن روی و سرب انگوران، نشانگر غنی‌شدگی کانی اسفالریت از عناصری نظیر نقره، گالیم، ژرمانیم، ایندیم، کادمیم، کبالت، نیکل، آرسنیک و سلنیم می‌باشد. در صورتیکه کانی اسمیت‌زونیت از عناصر کادمیم، نیکل، کبالت و آرسنیک غنی شده است. براساس مطالعات ژئوشیمیایی، اسمیت‌زونیت در کانسنگ کربناتی و اسفالریت در کانسنگ سولفیدی، به عنوان مهم‌ترین میزبان برای عناصر فرعی محسوب می‌گردند و از نظر کاربردی برای استحصال این عناصر دارای اهمیت می‌باشند.

کلمات کلیدی: اسفالریت، اسمیت‌زونیت، عناصر فرعی و کمیاب، روی و سرب انگوران، زنجان

مقدمه

غیرسولفیدی که خود به دو دسته کانسارهای سوپرژن و هیپوژن تقسیم می‌شوند، بوجود می‌آیند. این کانسارها شامل کانسارهای تیپ دره می‌سی‌سی‌پی (MVT)، کانسارهای تیپ جانشینی (Manto type) در سنگ‌های کربناته (Large, 2001; Hitzman et al., 2003) و کانسارهای برون‌دیمی رسوبی (SEDEX, SHMS) می‌باشند (Large, 2001). کانسارهای سوپرژن از کانسارهای غیرسولفیدی هیپوژن و کانسارهای سولفیدی به وجود می‌آیند (Hitzman et al., 2003). طبقه‌بندی کانی‌شناسی پیشنهاد شده توسط (Large, 2001) برای کانسارهای غیرسولفیدی شامل کانسارهای کالامین‌دار

در سال‌های اخیر با توجه به کاربرد عناصر و همچنین رویکردهای صنعتی و اقتصادی حاکم، تعدادی از آنها (حدوداً ۳۰ عنصر) که فراوانی اندکی در طبیعت دارند، به عنوان عناصر استراتژیک معرفی شده‌اند. از میان این عناصر، تعدادی شامل کادمیم، ایندیم، ژرمانیم، گالیم، تالیم، رنیم، سلنیوم و تلوریم به صورت پراکنده در کانسارهای سولفیدی یافت می‌شوند (فیروززی ۱۳۹۱). در کانسارهای سولفیدی بویژه کانسارهای سرب و روی، اسفالریت به عنوان مهم‌ترین میزبان عناصر کادمیم، ایندیم، ژرمانیم و گالیم محسوب می‌گردد (Paradis, 2015). از اکسیداسیون کانسارهای سولفیدی، کانسارهای

برای هضم نمونه‌ها از روش چهار اسید (Hydrochloric, Nitric, Perchloric and Hydrofluoric) استفاده گردید. نمونه‌های هضم شده با استفاده از روش های MS - ICP و OES - ICP آنالیز شدند. بخشی از همان نمونه‌ها جهت بررسی‌های تکمیلی با استفاده از روش INAA آنالیز گردیدند.

زمین‌شناسی

کانسار روی و سرب انگوران در زیر پهنه تکاب - تخت سلیمان - انگوران واقع شده است. این زیر پهنه، خود بخشی از پهنه ساختاری سنندج - سیرجان می‌باشد (نجفی و همکاران، ۱۳۹۵) که در محل تلاقی با سنگ‌های آتشفشانی سنوزوییک مربوط به کمان آتشفشانی ارومیه دختر واقع شده است (Daliran et al., 2013; Mohajjel et al., 2003). روند عمومی کانی‌سازی در این کانسار، شمال غرب - جنوب شرق می‌باشد. جایگاه چینه‌شناسی این کانسار، مجموعه‌های دگرگونی پروتوزوییک شمال شرق تکاب است (ابراهیمی و همکاران، ۱۳۸۹).

مهم‌ترین واحدهای سنگی در محدوده معدن روی - سرب انگوران، سنگ‌های دگرگونی شامل شیست‌ها، مرم‌های آهکی، گنایس و آمفیبولیت‌ها می‌باشند که با روند شمال غرب - جنوب شرق قرار گرفته و مستقیماً توسط واحدهای الیگومیوسن به صورت ناهمساز پوشیده شده‌اند (محمدی نیایی و همکاران، ۱۳۸۹). مجموعه دگرگونی یادشده دو فاز دگرگونی (M_1 و M_2) و دو فاز دگرشکلی (D_1 و D_2) را متحمل شده‌اند (Saki, 2010). سرخوشی و همکاران، (۱۳۹۳)، در غرب معدن انگوران (کوه آرگون)، ۳ گروه سنگ‌های دگرگونی، شامل گارنت شیست‌ها، میکاشیست‌ها و موسکویت شیست‌ها را مطالعه و در آن‌ها، سه فاز دگرشکلی D_1 ، D_2 ، D_3 و دوفاز دگرگونی M_1 و M_2 را گزارش کرده‌اند. براساس ژئوشیمی عناصر اصلی و فرعی، سنگ مادر مجموعه دگرگونی تکاب در حاشیه فعال قاره نهشته شده است (Saki, 2010). همچنین براساس شواهد خط‌درز مربوط به پالئوتتیس که به صورت مجموعه‌های افیولیتی (سنگ‌های تامافیک، متالترامافیک) در اطراف مجموعه دگرگونی تکاب وجود دارد، می‌توان تشکیل این منطقه را با مدل مجموعه‌های حاشیه قاره‌ای شبیه دانست که پی‌سنگ پرکامبرین ایران را شکل داده‌اند (Saki, 2010).

کانی‌سازی روی و سرب انگوران در دماغه ناقدیسی با پی‌سنگ دگرگونی قرار گرفته (غضنفری، ۱۳۷۱) و به وسیله سه گسل در منطقه محصور شده است (محمدی نیایی و همکاران، ۱۳۸۹). سنگ‌های فرادیواره آن دولومیت‌های جان‌گوتاران (هم‌ارز سازند سلطانیه) معرفی شده‌اند (غضنفری، ۱۳۷۱). شیست‌های فرودیواره ماده معدنی عبارت از کوارتز-سریسیت شیست‌هایی به رنگ سبز روشن متمایل به سفید و شیست‌های کربناته با میان-لایه‌های کوارتزیت و مقادیر کمی موسکویت، کلریت، اپیدوت و بیوتیت شیست به همراه باندهای مرم هستند (غضنفری ۱۳۷۱؛ محمدی نیایی، ۱۳۷۷؛ Boni et al., 2007; Daliran et al., 2013). در شیست‌های فرودیواره، آاناتاز به صورت انبوه‌ای با کلسیت تشکیل شده است (عظیم زاده و مرنگی، ۱۳۹۵). بر مبنای مطالعات (Smith et al., 2009) تشکیل کانی آاناتاز نیازمند دمای پایین و شرایط آگون می‌باشد. به سمت شمال، توالی شیستی توسط سنگ‌های بازیک - الترابازیک ناپیوسته به ضخامت ۱۰۰ - ۵۰ متر پوشیده می‌شوند.

این سنگ‌ها شامل بازالت بالشی، آمفیبولیت، متابازالت و سربانتینیت می‌باشند (Daliran et al., 2013). دیدگاه‌های متفاوتی در مورد سن سنگ

(اسمیت‌زونیت و همی‌مورفیت)، کانسارهای سیلیکات‌دار (ویلیمیت و فرانکلینیت) و کانسارهای سیلیکات روی هیدراته (تیپ گوسان) می‌باشد.

معدن روی و سرب انگوران با توجه به شرایط خاص زمین‌شناسی، وجود ذخائر بزرگ سولفور و کربناته با عیار و تناژ بالا و همچنین نسبت پایین باطله به ماده معدنی (W/O)، یکی از معادن روی و سرب منحصر به فرد دنیا می‌باشد (شرکت توسعه معادن روی ایران، ۱۳۸۲). کانی‌سازی در این معدن به دو بخش سولفیدی و غیر سولفیدی تقسیم می‌شود. بخش اصلی ذخیره این معدن غیرسولفیدی است بطوریکه براساس (Hitzman, 2003) و (Kärner, 2006)، معدن روی و سرب انگوران در رده‌ی کانسارهای غیرسولفیدی قرار می‌گیرد. در معدن انگوران، بیش از چهار پنجم ذخیره روی و سرب به صورت کربناتی می‌باشد. در بین کانی‌های کربناتی این معدن، اسمیت‌زونیت مهم‌ترین، متنوع‌ترین و فراوان‌ترین کانی کربناتی روی است. بر مبنای مطالعات مقدماتی انجام یافته، برخی از عناصر فرعی و کمیاب در نمونه‌های معدنی این معدن، از تمرکز قابل توجهی برخوردار می‌باشند. از این رو در مطالعه حاضر، توزیع ژئوشیمیایی عناصر فرعی و کمیاب در انواع مواد معدنی و ارتباط آن‌ها با کانی‌های عمده بخش غیر سولفیدی (اسمیت‌زونیت) و بخش سولفیدی (اسفالریت) بطور دقیق مورد بررسی قرار گرفته است تا آنومالی‌های مربوط به عناصر فرعی و کمیاب در بخش‌های مختلف معدن تعیین و سپس کانی‌های احتمالی میزبان عناصر یاد شده شناسایی شوند. تعیین دقیق مشخصات کاراکتریستیک کانی‌ها و تنوع آن‌ها و سپس محتوی عناصر فرعی و کمیاب کانی‌های یاد شده، می‌تواند ضمن معرفی محصولات جانبی (By product) در این معدن ارزش اقتصادی معدن را تحت تاثیر قرار دهد.

روش تحقیق

در پژوهش حاضر، مطالعات در سه بخش (۱) بازدید میدانی و نمونه‌برداری (۲) تهیه مقاطع و انجام تجزیه‌های دستگاهی (۳) تجزیه و تحلیل و پردازش داده‌ها انجام گرفته است. تعداد ۱۰ عدد مقطع صیقلی و ۲۵ عدد مقطع نازک - صیقلی در آزمایشگاه تهیه مقاطع میکروسکوپی دانشگاه زنجان و تعداد ۱۵ عدد مقطع نازک - صیقلی در آزمایشگاه تهیه مقاطع میکروسکوپی دانشگاه مونتان لئون - اتریش تهیه گردید. مطالعات سنگ‌نگاری و کانه‌نگاری با استفاده از میکروسکوپ پلاریزان دو منظوره مدل GX در گروه زمین‌شناسی دانشگاه زنجان و میکروسکوپ پلاریزان دو منظوره مدل Olympus BX40 در دانشگاه مونتان لئون - اتریش انجام شده است. مطالعات اسپکتروسکوپی لیزر رامان بر روی ۳۶ نقطه از کانی‌های مختلف در آزمایشگاه لیزر رامان اسپکتروسکوپی دانشگاه مونتان لئون - اتریش با استفاده از دستگاه Jobin Yvon LABRAM confocal - Raman spectrometer انجام شد. این دستگاه مجهز به یک لیزر Nd - YAG ۵۳۲،۰۲ نانومتر می‌باشد.

داده‌های حاصل از اسپکتروسکوپی لیزر رامان کانی‌های انگوران با استفاده از نرم‌افزار CrystalSleuth با کانی‌های مرجع مقایسه شدند. به منظور بررسی میزان کمی عناصر اصلی، فرعی و کمیاب در بخش‌های مختلف ماده معدنی معدن روی و سرب انگوران، تعداد ۷ نمونه از این بخش‌ها انتخاب شد.

نمونه‌های مزبور در شرکت رزآما به روش MS - ICP آنالیز گردیدند. در مرحله بعد، سه نمونه اسمیت‌زونیت متفاوت، یک نمونه اسفالریت و یک نمونه دولومیت انتخاب شدند. نمونه‌ها، پس از خردایش و شستشو، با استفاده از میکروسکوپ بینوکولار در آزمایشگاه فسیل‌شناسی دانشگاه زنجان جدا و نمونه‌های بالای ۹۸٪ کانی خالص انتخاب و به آزمایشگاه ActLab در کانادا ارسال شدند.

در بخش‌های پایین و کانسنگ کربناتی روی در بخش‌های بالایی قرار گرفته است. کانی‌سازی در این معدن طی مراحل هیپوزن تشکیل و مراحل سوپرژن توسعه یافته است.

کانه‌زایی

همانطور که اشاره شد، کانی‌سازی در این معدن، از عمق به سطح، دارای دو نوع ماده معدنی سولفیدی و کربناتی است که براساس ساخت، بافت، کانی‌شناسی و نوع ماده معدنی به انواع مختلفی مانند ماده معدنی خیلی کم‌عیار، کالامین، کربنات نرم، کربنات برشی، کربنات سخت، مخلوط (سولفید - کربنات)، سولفید و شیست کانه‌دار تقسیم می‌شود (شکل ۲).

بخش سولفیدی

این بخش دارای کانی‌شناسی ساده‌ای است و غالباً از اسفالریت به همراه مقادیر اندکی گالن و پیریت تشکیل شده است. کانی‌های کربناتی و اکسیدی، همانند اسمیت‌زونیت، سروزیت، لیمونیت و گوتیت نیز در این بخش وجود دارند. بافت‌های برشی، توده‌ای، دانه‌پراکنده و گل‌کلمی در بخش سولفیدی دیده می‌شوند. ماده معدنی سولفیدی برشی شده در مجاورت سنگ‌های کربناتی میزبان شامل قطعاتی از سنگ‌های کربناته و عمدتاً دولومیتی هستند (شکل ۳).

مادر سنگ‌های دگرگونی منطقه تکاب وجود دارد و عمدتاً سن آن‌ها را نئوپروتروزویک تا کامبرین در نظر می‌گیرند (Stöckli et al., 2004).

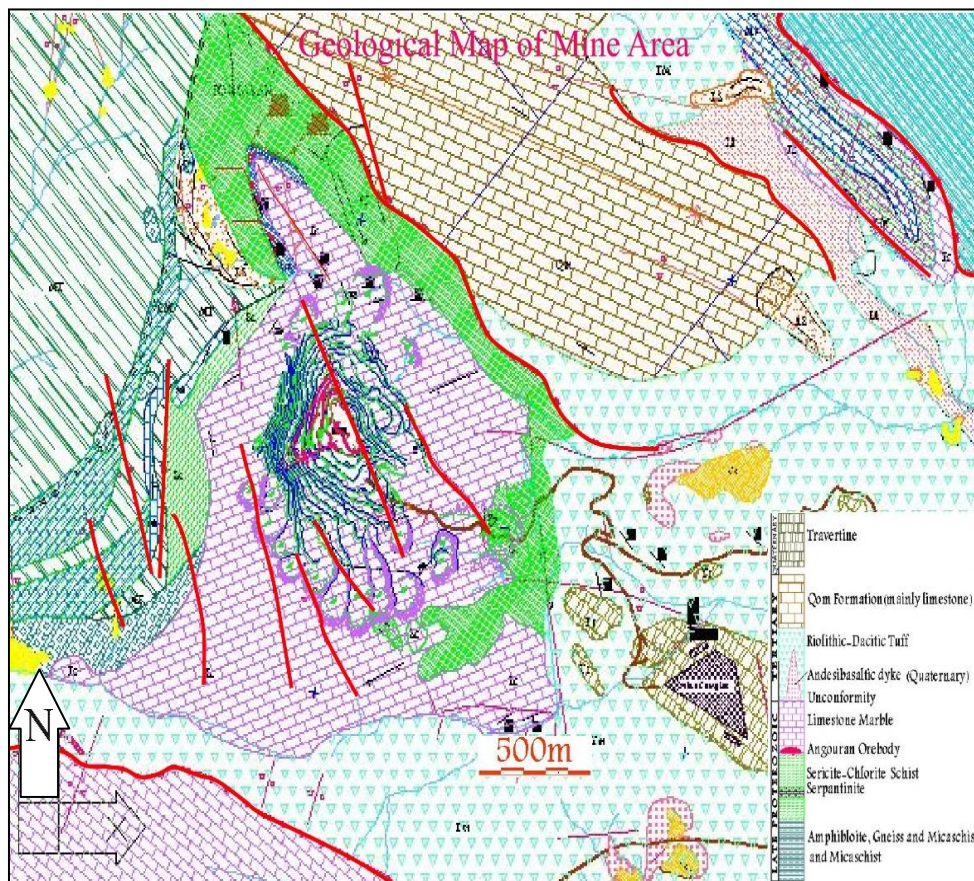
سن‌سنجی U/Pb انجام شده بر روی سنگ مادر گنایس‌های مجموعه دگرگونی تکاب، سنی در حدود ۵۶۰ میلیون سال را نشان می‌دهند (Stöckli et al., 2004). سن مرمرهایی که بر روی واحد دگرگونی قرار گرفته‌اند، با توجه به داده‌های میکروفسیلی، بیانگر سنی معادل نئوپروتروزویک تا کامبرین است (Hamdi, 1995).

ژئومتری ماده معدنی

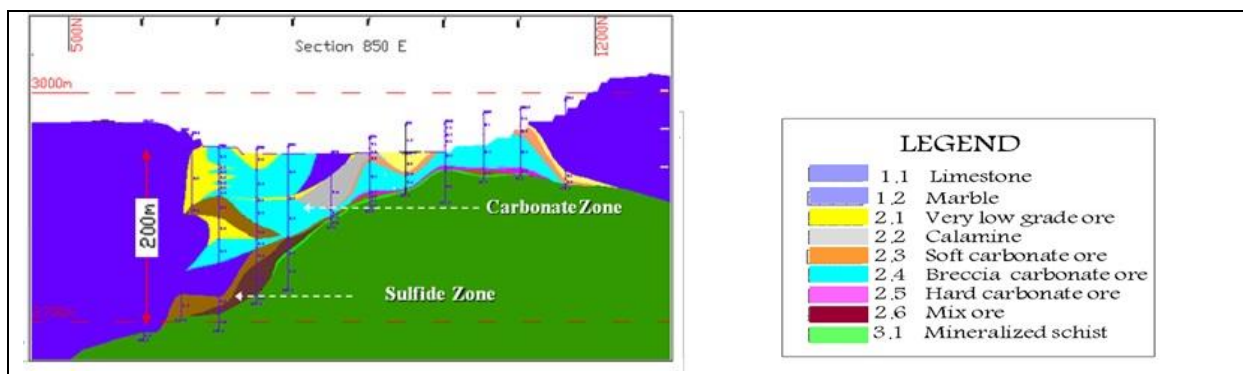
کانی‌سازی در معدن روی و سرب انگوران دارای ژئومتری پیچیده‌ای می‌باشد. کانی‌سازی در این معدن با گسل‌های متعددی در ارتباط است (شکل ۱) که نقش کنترل‌کننده اصلی را در شکل‌کانی‌سازی دارند (محمدی نیایی و همکاران، ۱۳۸۹).

به اعتقاد محمدی نیایی (۱۳۹۵)، گسل‌های مختلف معدن روی و سرب انگوران به صورت پویا عمل و به‌طور مکرر، کانی‌سازی را برشی نموده‌اند و از این طریق، مسیر کانی‌سازی جدید را کنترل کرده‌اند. مواد معدنی سولفیدی و کربناتی در این معدن براساس ساخت، بافت و کانی‌شناسی به بخش‌های مختلف تقسیم می‌گردند (شکل ۲). به اعتقاد Gilg et al., (2006)، کانسنگ کربناته روی با ضخامت متوسط ۲۰۰ متر به‌صورت غیرهم‌شیب در کمربان مرمرها واقع شده است و کانسنگ سولفیدی را می‌پوشاند.

براساس Daliran et al., (2013)، معدن انگوران به صورت یک پایپ برشی مخروطی است و منطقه‌بندی عمودی دارد بطوریکه کانسنگ سولفیدی



شکل ۱. نقشه زمین‌شناسی ۱:۱۰۰۰۰ معدن روی و سرب انگوران (غضنفری، ۱۳۷۱، محمدی نیایی، ۱۳۸۹)



شکل ۲. مقطع شرقی - غربی کانه‌زایی روی و سرب انگوران (محمدی نیایی، ۱۳۹۵)

(شکل ۸ الف). نسل تاخیری پیریت در رگچه‌های کربناتی و سیلیسی به صورت بلورهای خوش شکل منفرد و خوشه‌ای دیده می‌شود (شکل ۸ ب).

بخش کربناتی

با توجه به اینکه کانی‌های کانسنگ کربناتی در نمونه‌های دستی و همچنین با استفاده از میکروسکوپ نوری به آسانی قابل شناسایی و تفکیک نیستند، لذا جهت تشخیص تنوع کانی‌های یاد شده به صورت کاراکتریستیک و با دقت بالا از اسپکتروسکوپی لیزر رامان استفاده شده است. کانی‌شناسی بخش کربناته بسیار متنوع است. اسمیت‌زونیت، همی مورفیت و سروزیت از مهم‌ترین کانی‌های بخش کربناته هستند.

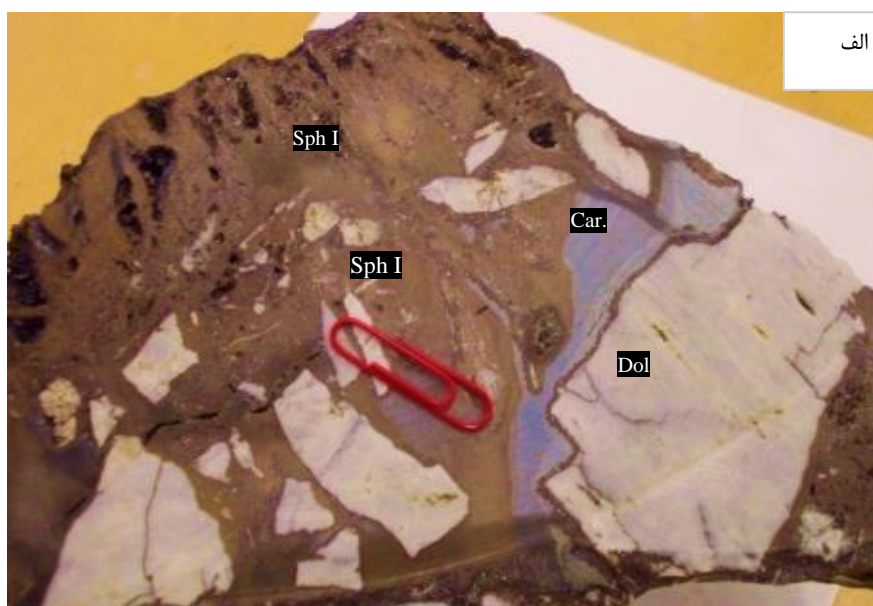
از کانی‌های دیگر می‌توان به میمیتیت، پیرومورفیت، هیدروزینسیت، آنگلزیت، بیودانتیت و اسکورودایت اشاره نمود. کانی‌های یاد شده، بافت‌های گل‌کلمی، پُرکننده فضای خالی و برشی را در بخش کربناته تشکیل داده‌اند. کوارتز، کلسیت، اکسیدهای آهن و کانی‌های رسی، مهم‌ترین کانی‌های باطله را در این بخش از معدن انگوران تشکیل می‌دهند. حداقل سه نوع اسمیت‌زونیت به رنگ‌های متفاوت، عقیقی، صورتی و سفید در کانسار روی و سرب انگوران تشخیص داده شده است (شکل ۹). تنوع کانی اسمیت‌زونیت در طیف رامان دارای پیک‌های شاخص در 3.02×10^{-1} ، 1.094 و 1.410 می‌باشند (شکل ۱۰).

به‌طور کلی در این معدن حداقل دو فاز در کانی‌سازی سولفیدی مشاهده می‌شود که سبب تشکیل اسفالریت‌های نسل اول و اسفالریت‌های نسل دوم شده است. نسل‌های متفاوت کانی اسفالریت با توجه به رنگ، بافت و ساخت آن‌ها از هم متمایز می‌شوند.

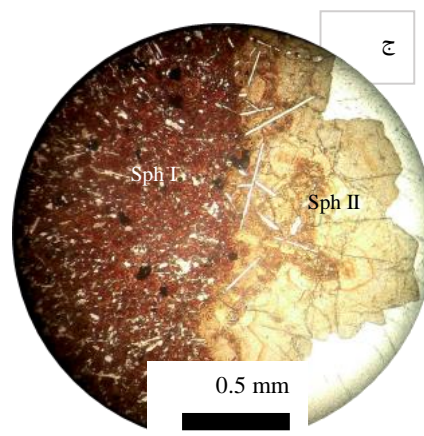
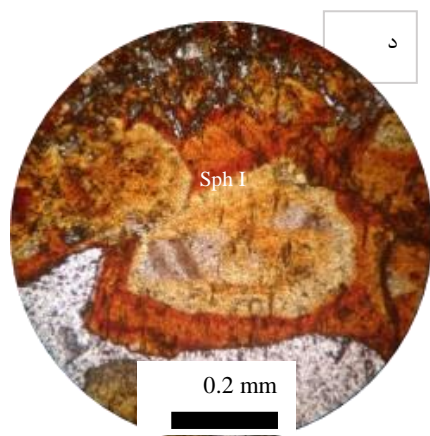
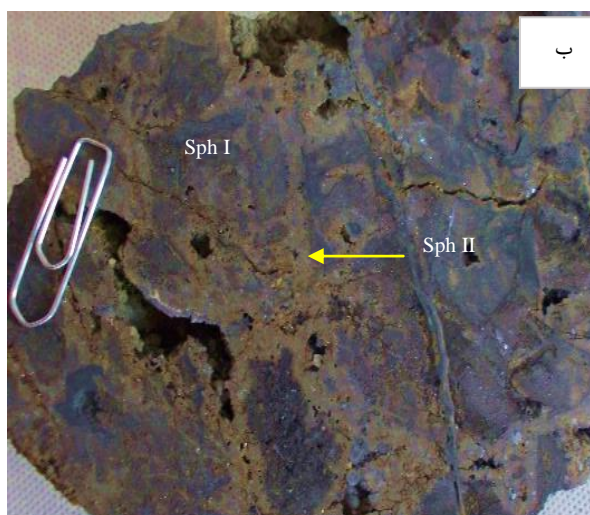
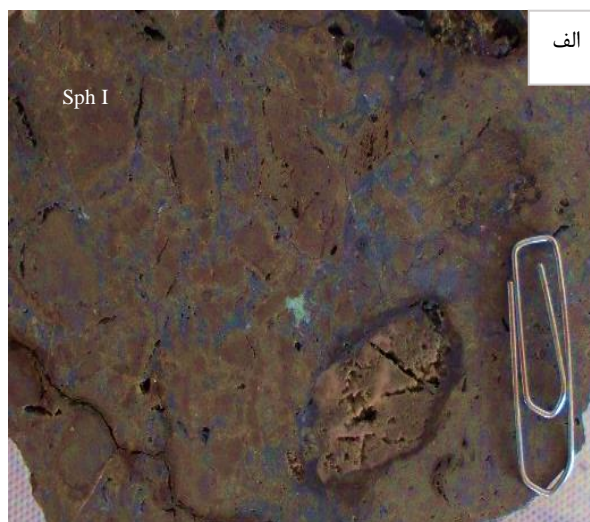
اسفالریت‌های نسل اول (Sph I) دارای رنگ تیره‌تری هستند و سیمان بین قطعات برشی کربناتی را تشکیل می‌دهند. بافت آن‌ها غالباً توده‌ای بوده (شکل ۳، شکل ۴ الف، ج) و بعضی از آن‌ها دارای منطقه‌بندی هستند (شکل ۴ د). اسفالریت‌های نسل دوم (Sph II)، رنگ روشن‌تری دارند و در فضای بین سولفیدهای نسل اول به صورت رگچه‌ای دیده می‌شوند (شکل ۴ ب).

در بخش‌هایی از ماده معدنی سولفیدی، اسفالریت‌ها به اسمیت‌زونیت تبدیل شده و بافت بازماندی در اسفالریت و بافت گل‌کلمی در اسمیت‌زونیت را ایجاد کرده‌اند (شکل ۵). ماده معدنی سولفیدی مجدداً برشی شده و فضای بین قطعات برشی توسط سیمان کربناتی و سیلیسی پر شده است (شکل ۶). گالن نیز همانند اسفالریت دارای حداقل دو نسل می‌باشد.

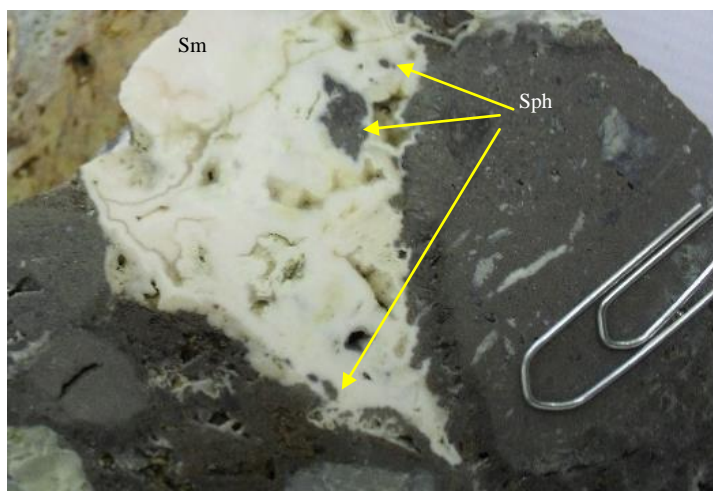
گالن نسل اول به صورت اذخال در داخل اسفالریت نسل اول تشکیل شده است (شکل ۷ الف). گالن نسل دوم به همراه اسفالریت نسل دوم تشکیل شده است (شکل ۷ ب) و در برخی موارد، اسفالریت‌های نسل دوم را قطع کرده است. پیریت به صورت اذخال در داخل اسفالریت تشکیل شده است و در بعضی موارد هم‌رشدی آن با اسفالریت نیز در مقاطع میکروسکوپی دیده می‌شود



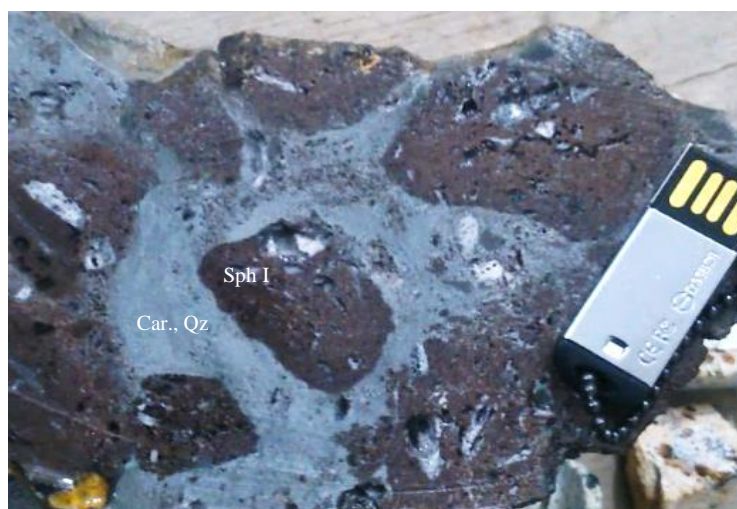
شکل ۳. بافت برشی با قطعات کربناتی (دولومیت Dol) و سیمان اسفالریت (Sph) و سیمان کربناتی (Car.).



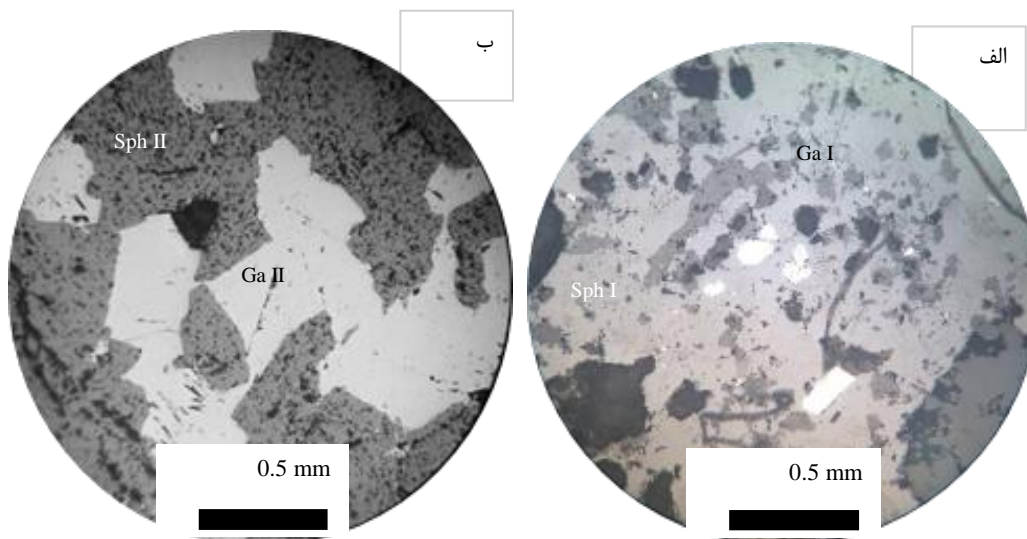
شکل ۴. الف) اسفالریت نسل اول (Sph I) توسط فاز تاخیری سولفیدی برشی شده‌است. ب) اسفالریت‌های نسل دوم (Sph II) در فضای بین اسفالریت‌های برشی شده نسل اول (Sph I)، به صورت رگچه‌ای تشکیل شده‌اند (تصویر با اندکی تغییر در کنتراست). ج) اسفالریت نسل اول (Sph I) و نسل دوم (Sph II) (نور عبوری). د) منطقه‌بندی در اسفالریت نسل اول (Sph I) (نور عبوری)



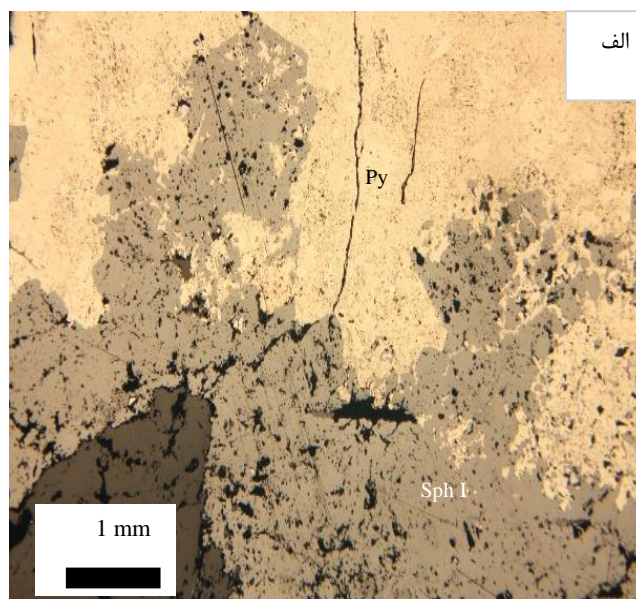
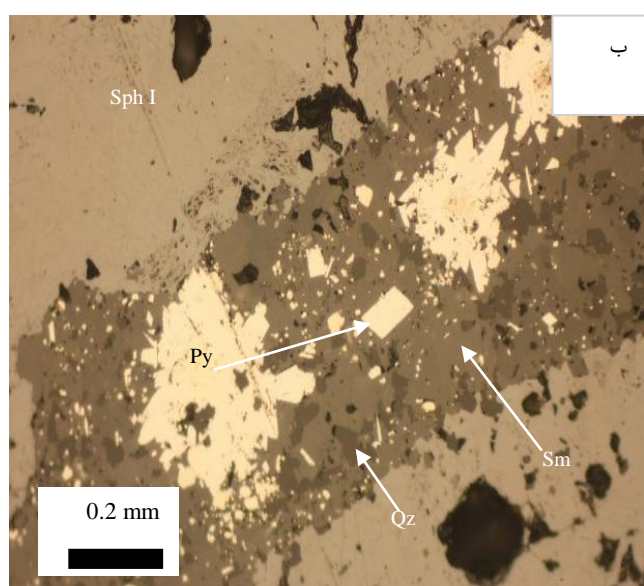
شکل ۵. تبدیل اسفالریت (Sph) به اسمیت‌زونیت سفید (Sm) و ایجاد بافت بازماندی اسفالریت و بافت گل‌کلمی در اسمیت‌زونیت



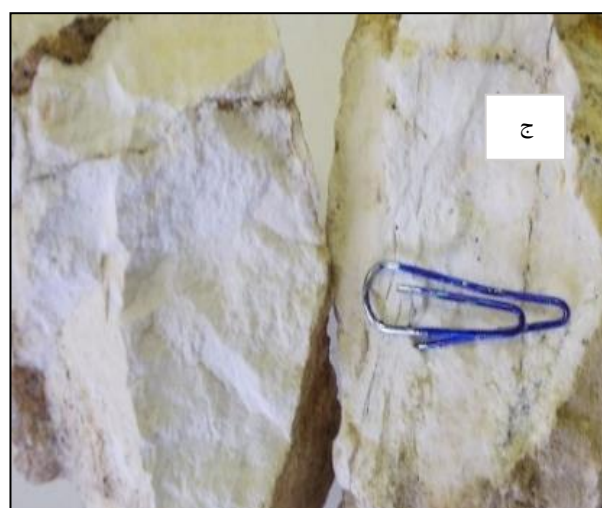
شکل ۶. ایجاد بافت برشی در سولفیدها (اسفالریت) توسط فازهای تاخیری کربناتی (Car.) - سیلیسی (Qz).



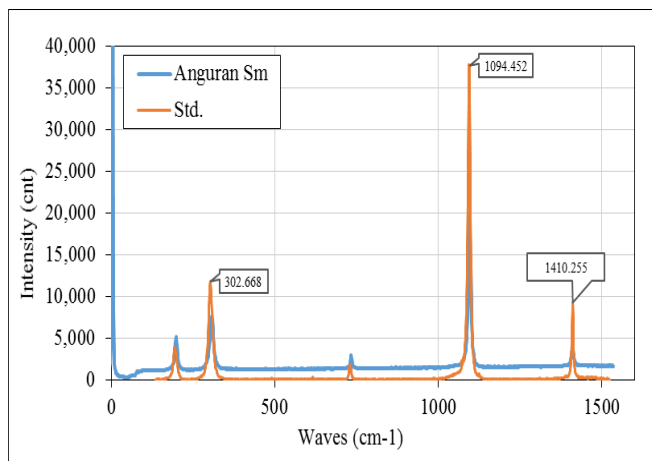
شکل ۷. الف) گالن نسل اول (Ga I) در داخل اسفالریت نسل اول (Sph I) به صورت ادخال دیده می‌شود، ب) گالن نسل دوم (Ga II) و اسفالریت نسل دوم (Sph II) به صورت همزمان تشکیل شده‌اند.



شکل ۸. الف) پیریت به صورت هم‌رشدی با اسفالریت تشکیل شده است، ب) بلورهای خوش‌شکل پیریت در رگچه‌ی کربناتی - سیلیسی (اسمیت‌زونیت (Sm) - کوارتز (Qz)) درون اسفالریت Sph.



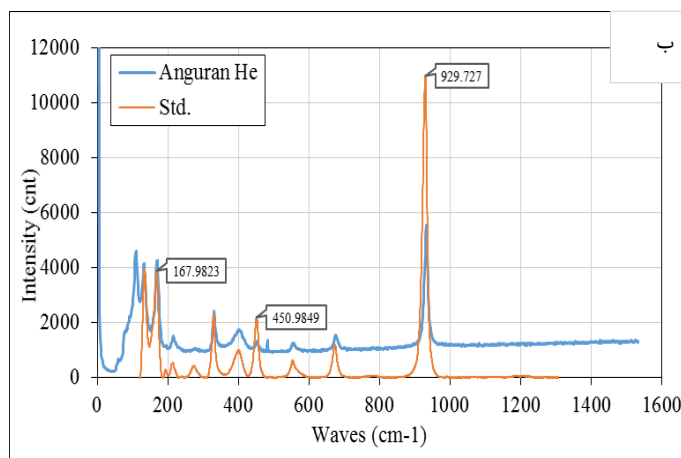
شکل ۹. الف) اسمیت‌زونیت عقیقی، ب) اسمیت‌زونیت صورتی، ج) کالامین (اسمیت‌زونیت سفید)



شکل ۱۰. طیف رامان اسمیت‌زونیت‌های معدن انگوران (آبی) و مقایسه آن با اسمیت‌زونیت مرجع (نارنجی)

سروزیت به عنوان مهم‌ترین کانی کربنات سرب در بخش کربناتی معدن انگوران وجود دارد. این کانی در فضاهاى خالی به صورت تیغه‌ای رشد کرده است (شکل ۱۲).

همی‌مورفیت بعد از اسمیت‌زونیت، فراوان‌ترین کانی سیلیکات روی در بخش کربناتی می‌باشد. این کانی با آگرگیت‌های متفاوتی در این معدن دیده می‌شود (شکل ۱۱ الف). طیف رامان همی‌مورفیت انگوران دارای پیک‌های شاخص $Cm-1$ ، 1331 ، 170 و 933 می‌باشد که مقایسه آن با همی‌مورفیت مرجع در شکل ۱۱ ب نشان داده شده است.



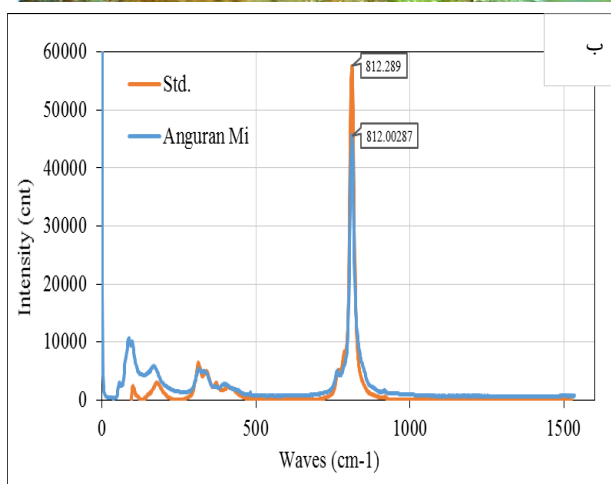
شکل ۱۱. الف) تشکیل همی‌مورفیت (He) در سطح اسمیت‌زونیت (Sm) ب) طیف رامان همی‌مورفیت معدن انگوران (آبی) و مقایسه آن با همی‌مورفیت مرجع (قرمز) (Durango - Mexico)



شکل ۱۲. تشکیل بلورهای تیغه‌ای سروزیت (Ce) در فضاهای خالی

شعاعی، تیغه‌ای منفرد و تیغه‌ای تجمعی دیده می‌شود (شکل ۱۳ الف). (شکل ۱۳ ب) طیف رامان کانی میمیتیت را نشان می‌دهد.

میمیتیت نیز در بخش کربناتی معدن انگوران به عنوان مهم‌ترین و فراوان‌ترین کانی آرسناتی با رنگ‌های سبز زیتونی، سبز روشن، زرد و شکل‌های



شکل ۱۳. الف) میمیتیت (Mi) شعاعی (سبز) در زمینه اسمیت‌زونیت (قهوه‌ای) و تیغه‌هایی از همی مورفیت (He). ب) طیف رامان میمیتیت معدن انگوران (آبی) و مقایسه آن با میمیتیت مرجع (نارنجی) (Mexico - Chihuahua)

ژئوشیمی

صورت کلی از بخش‌های مختلف ماده معدنی (کالامین، مخلوط کم عیار، دپو عیار متوسط، دپو پرعیار اکسیدی، بخش سولفیدی، شیست‌های کانه‌دار و بخش فلوتورین) نمونه‌برداری انجام گرفته است (جدول ۱). سپس مناطق مستعد به صورت دقیق‌تر بررسی شده و در نهایت با جدایش کانی‌های مستعد، آنالیزهای ژئوشیمیایی برای تعیین عناصر فرعی و کمیاب انجام شده‌اند.

جهت بررسی نحوه‌ی پراکندگی و تعیین مقادیر کیفی و کمی عناصر فرعی و کمیاب در معدن روی و سرب انگوران، طراحی آنالیزها جهت تشخیص فازهای حامل عناصر فرعی و کمیاب با استفاده از روش‌های MS - ICP و ICP - MS انجام گرفته است. برای این منظور، ابتدا به

جدول ۱. موقعیت و مشخصات نمونه‌های معدن روی و سرب انگوران

Sample No.	Description	Rock type	Location	Analyses method
Calamine	کالامین	کربنات	دیو	MS - XRD ICP
H grade	پرعیار اکسیدی	کربنات	دیو	MS - XRD, ICP
Fluorite	فلوئورین	کربنات	محدوده فلوئورین	MS - XRD, ICP
Sulfur	سولفور	سولفید	دیو	MS - XRD, ICP
Schist	شیست کانه دار	شیست	دیو	MS - XRD, ICP
Mix L grade	مخلوط کم عیار	کربنات - سولفید	دیو کم عیار	MS - XRD, ICP
M grade	عیار متوسط	کربنات	دیو عیار متوسط	MS - XRD, ICP

مجموع عناصر کمیاب خاکی (ΣREE) با مقدار $148/58$ ppm در نمونه شیست کانه‌دار مشاهده می‌شود (شکل ۱۴). بطوریکه در این شکل مشخص می‌گردد در تمامی نمونه‌های آنالیز شده، مجموع عناصر کمیاب خاکی سبک (ΣLREE) نسبت به مجموع عناصر کمیاب خاکی سنگین (ΣHREE)، دارای غنی‌شدگی هستند.

در نمونه‌های آنالیز شده، مقادیر عناصر نقره، کادمیم، آرسنیک، کبالت، گالیم، نیکل و آنتیموان آنومالی مثبت نشان می‌دهند (جدول ۳). جدول ۴ مقادیر ضریب هم‌بستگی ΣREE را با عناصر اصلی در نمونه‌های معدنی آنالیز شده، نشان می‌دهد. بر این اساس مجموع عناصر کمیاب خاکی با عناصر آلومینیم (Al)، پتاسیم (K) و فسفر (P) بیشترین هم‌بستگی را نشان می‌دهند.

جهت تشخیص فازهای کانی‌شناسی در نمونه‌های یادشده، آنالیز XRD بر روی هفت نمونه انجام شد. بر این اساس، نمونه کالامین، غالباً از اسمیت-زونیته با مقدار کمتری همی‌مورفیت به صورت جانبی تشکیل شده‌است. نمونه‌های پرعیار اکسیدی غالباً از اسمیت‌زونیته، کلسیت و کوارتز به همراه مقدار کمتری از کلسیت و کربنات و سولفات سرب تشکیل شده‌اند. نمونه فلوئوریت متشکل از سروزیت، فلوئوریت و کوارتز به همراه کلسیت می‌باشد. نمونه سولفور از اسفالریت، گالن، اسمیت‌زونیته و سروزیت و مقدار کمتری پیریت و کوارتز تشکیل شده است. نمونه مخلوط کم‌عیار غالباً دارای اسمیت‌زونیته و سروزیت می‌باشد و نمونه‌های عیار متوسط نیز غالباً از اسمیت‌زونیته و کلسیت تشکیل شده‌اند (جدول ۲). نمونه‌ها بعد از بررسی کانی‌شناسی با روش XRD، با روش MS - ICP آنالیز شدند (جدول ۳). در نمونه‌های آنالیز شده، مقادیر عناصر فرعی و کمیاب مورد بررسی قرار گرفتند. براساس این آنالیزها، بیشترین مقدار

جدول ۲. نتایج آنالیز XRD نمونه‌های معدن روی و سرب انگوران

Sample No.	Description	Rock type	Major Minerals
Calamine	کالامین	کربنات	ZnCO_3
H grade	پرعیار اکسیدی	کربنات	ZnCO_3 , CaCO_3 , SiO_2
Fluorite	فلوئورین	کربنات	PbCO_3 , CaF_2 , SiO_2
Sulfur	سولفور	سولفید	PbCO_3 , ZnCO_3 , ZnS , PbS
Schist	شیست کانه دار	شیست	ZnCO_3 , SiO_2
Mix L grade	مخلوط کم عیار	کربنات - سولفید	ZnCO_3 , CaCO_3
M grade	عیار متوسط	کربنات	ZnCO_3 , CaCO_3

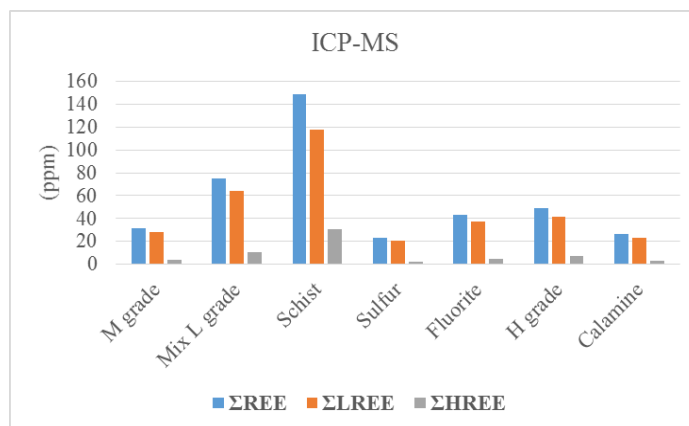
جدول ۳. نتایج آنالیز MS - ICP مربوط به نمونه‌های مورد مطالعه معدن انگوران (علائم اختصاری: Schist, Sulfur (Su), Fluorite (Fl), H grade (H g), Calamine (Cal), (M grade (M g), Mix M grade (M L g), (Sch)

	MS (ppm) - ICP						
	Cal	H g	Fl	Su	Sch	M L g	M g
Ag	۱/۴	۶	۸۰	۱۳/۴	۰/۸	۶	۷۵/۴
Au*	۱۳	۶	۶	<	۱۹	<	۱۳
Al	۵۰۴	۱۳۹۶۴	۲۴۵۳۱	۷۲۶۵	۵۶۷۴۸	۱۷۳۳۶	۳۱۰۰
As	۵۳۸	۱۱۵۴	۴۸۴۳	۱۰۶۹	۱۰۰۰	۱۷۲۵	۸۸۲
Ba	۹	۲۹	۴۸۱	۱۶	۷۸	۳۶	۵۹۶
Be	۰/۳	۰/۸	۰/۴	۰/۴	۰/۹	۲	۱/۱
Bi	<۰/۱	<۰/۱	۰/۳	۰/۲	۰/۲	<۰/۱	<۰/۱
Ca	۱۲۱۰	۵۱۲۵۶	>۱۰٪	۲۰۸۸	۷۲۸۳	>۱۰٪	>۱۰٪
Cd	۱۳۵۰	۸۰۸	۱۸۵	۹۰۰	۲۳۰۵	۱۰۲۵	۸۲۲
Ce	۱۱	۱۷	۱۷	۸	۳۶	۲۶	۱۳
Co	۳۵۰/۹	۳۱۳/۱	۶/۲	۳۷۰/۴	۱۹۵/۵	۱۹۷	۲۱۸
Cr	۱۰	۷۹	۹۲	۷۴	۴۱۲	۱۳۱	۲۳
Cs	<۰/۵	۲	۱/۱	۱/۷	۸/۲	۳/۷	۰/۹
Cu	۶۳	۶۹	۳۴۷	۲۰	۶۰	۷۶	۱۱۶
Dy	۰/۴	۰/۸۶	۰/۶۶	۰/۳۹	۳/۳۶	۱/۲	۰/۴۲
Er	<۰/۰۵	۰/۳۹	۰/۰۸	<۰/۰۵	۳/۴۷	۰/۷۳	<۰/۰۵
Eu	۰/۱۳	۰/۲۹	۰/۴۱	۰/۱۲	۱/۰۳	۰/۴۳	۰/۴
Fe	۵۷۴۱	۱۴۷۷۷	۲۹۹۰۰	۲۰۵۴۰	۲۹۹۲۰	۲۶۰۶۲	۱۷۶۵۶
Ga	.	.	۵/۰۸	.	.	۳/۰۷	۸/۸۵
Ge
Gd	۰/۴۶	۰/۸۸	۰/۷۴	۰/۴۲	۲/۸۵	۱/۳۹	۰/۴۳
Hf	<۰/۵	<۰/۵	<۰/۵	<۰/۵	<۰/۵	<۰/۵	<۰/۵
In	<۰/۵	<۰/۵	<۰/۵	<۰/۵	<۰/۵	<۰/۵	۲/۰۱
K	۲۹۹	۳۲۵۹	۳۵۶۴	۱۹۶۲	۸۲۳۹	۲۹۹۶	۷۴۷
La	۵	۱۰	۷	۴	۲۱	۱۶	۶
Li	<۱	۶	۱۰	۵	۲۱	۱۳	۳
Lu	<۰/۱	۰/۱۱	<۰/۱	<۰/۱	۰/۳۵	۰/۱۳	<۰/۱
Mg	۴۰۰۵	۳۲۲۲	۷۸۷	۲۱۳۱	۲۵۴۱	۵۴۶۶	۲۶۲۷
Mn	۶۴۵	۱۰۰۰	۷۶	۲۸۴	۱۳۹۰	۱۰۱۵	۴۲۶
Mo	۲/۵	۵/۱	۲/۷	۷/۲	۴	۷/۴	۶/۲
Na	<۱۰۰	۱۳۶	۳۲۷	۱۱۴	۱۴۴	۱۹۸	<۱۰۰
Nb	<۱	۲	۱/۶	۱/۴	۸/۵	۱/۷	<۱
Nd	۴/۷	۷/۹	۷/۷	۵	۱۹/۳	۱۱/۶	۵/۱
Ni	۵۰۴	۷۰۶	۳۵	۶۹۸	۱۰۳۴	۴۷۴	۴۶۷
P	۱۵۳	۲۶۰	۱۸۱	۲۳۵	۵۵۴	۲۶۶	۱۲۸
Pb	۱۵۸۸	۳۰۹۷	>۳٪	>۳٪	۲۰۶	۴۲۷۴	۳۴۹۵
Pr	۱/۰۴	۱/۸۸	۱/۷۵	۱/۱۱	۴/۵۸	۲/۸۶	۱/۱۳
Rb	<۱	۱۰	۱۰	۷	۲۳	۱۱	۲
S	<۵۰	<۵۰	۱۲۳۴	>۳٪	<۵۰	<۵۰	<۵۰
Sb	۱۹/۳	۳۴/۱	۲۵۰/۲	۲۱/۴	۴/۲	۵۳/۲	۷۸/۹
Sc	۰/۷	۳/۷	۲/۶	۱/۸	۳۲/۲	۵/۴	۱/۳
Se	۲۳/۹۸	۱۴/۲۱	<۰/۵	۲۱/۸۹	۶/۹۱	۹/۸۱	۱۷/۱
Sm	۰/۶۱	۱/۱۷	۱/۳۱	۰/۶۳	۲/۶۶	۱/۷۶	۰/۹۴

ادامه جدول ۳،

Sn	۱/۳	۱	۳/۲	۱	۱/۴	۱/۳	۴/۵
Sr	۴	۱۴	۶۵	۱۵	۱۲	۳۵	۳۱
Ta	<۰/۱	<۰/۱	<۰/۱	<۰/۱	۰/۴۳	<۰/۱	<۰/۱
Tb	۰/۱۴	۰/۲۲	۰/۱۹	۰/۱۴	۰/۶۶	۰/۳۱	۰/۱۵
Te	<۰/۱	<۰/۱	۰/۳۸	<۰/۱	<۰/۱	<۰/۱	<۰/۱
Th	۰/۷۷	۲/۱۶	۴/۵۳	۱/۵۶	۴/۷۶	۲/۱۷	۱/۱۳
Ti	<۱۰	۴۳۷	۳۵۲	۲۰۵	۳۷۲۷	۶۳۵	<۱۰
Tl	۰/۳۳	۰/۷۶	۲/۵۶	۱۱/۵۴	۱/۰۵	۱/۰۱	۰/۳۵
Tm	<۰/۱	<۰/۱	<۰/۱	<۰/۱	۰/۳۲	۰/۱۱	<۰/۱
U	۱	۱/۹	۳/۷۳	۵/۹	۱/۴	۱/۱۱	۱/۵
V	۲۱	۷۵	۴۰	۵۰	۱۲۸	۶۹	۳۱
W	<۰/۵	۳/۹	۱/۷	۲/۱	۲	۴۰/۷	۱۲
Y	۱/۶	۴/۲	۳	۱	۱۷/۲	۶/۲	۲/۳
Yb	۰/۱	۰/۴	۰/۲	۰/۱	۲/۶	۰/۶	۰/۲
Zn	>۳٪	>۳٪	۱۴۲۴۷	>۳٪	>۳٪	>۳٪	>۳٪
Zr	<۵	<۵	۵	<۵	۵	۵	<۵

*Ppb



شکل ۱۴. فراوانی مجموع عناصر کمیاب خاکی در نمونه‌های معدنی مورد مطالعه معدن انگوران

جدول ۴. ضریب هم‌بستگی عناصر اصلی با مجموع عناصر کمیاب خاکی در نمونه‌های معدنی مورد مطالعه در معدن انگوران (آنالیز ICP - MS)

	Al	Cd	Fe	K	P	Pb	Zn	ΣREE
Al	۱/۰۰							
Cd	۰/۵۸	۱/۰۰						
Fe	۰/۷۴	۰/۰۳	۱/۰۰					
K	۰/۹۹	۰/۵۷	۰/۷۲	۱/۰۰				
P	۰/۹۱	۰/۷۹	۰/۵۳	۰/۹۴	۱/۰۰			
Pb	- ۰/۱۲	- ۰/۶۰	۰/۳۵	- ۰/۱۲	- ۰/۲۸	۱/۰۰		
Zn	- ۰/۱۶	۰/۵۹	- ۰/۴۶	- ۰/۰۹	۰/۲۳	- ۰/۶۴	۱/۰۰	
ΣREE	0.94	۰/۷۵	۰/۶۰	۰/۹۳	۰/۹۴	- ۰/۴۱	۰/۱۴	۱/۰۰

ژئوشیمی کانی‌ها

جهت شناسایی کانی‌های مستعد تمرکز عناصر فرعی و کمیاب و تعیین مقادیر کیفی و کمی آنها آنالیزهای شیمیایی بر روی کانی کربناتی و سولفیدی جدایش یافته انجام شده است (جدول ۵).

اسفالریت

بر اساس آنالیزهای انجام شده بر روی اسفالریت‌های نسل اول (افق ۲۷۴۰) جدا شده از بخش سولفیدی (نمونه ۴ - T - 7) این کانی میزبان عناصری مانند نقره ۱۸۹ ppm، کادمیم ۲۰۰۰ ppm >، آرسنیک ۴۹۹ ppm، گالیم ۴۱۹ ppm، ژرمانیم ۳۲/۵ ppm، ایندیم ۴/۱ ppm، نیکل ۱۱۲ ppm و کبالت ۳۸۱ ppm می‌باشد (جدول ۶، شکل ۱۵).

دولومیت

نمونه ۴ - T - C (افق ۲۷۴۰) از قطعات برشی دولومیتی در کانسنگ سولفیدی است و حاوی نقره ۳۴ ppm، کادمیم ۱/۵ ppm، آرسنیک ۴/۷ ppm، گالیم ۴/۴ ppm، ژرمانیم ۰/۱ ppm <، ایندیم ۰/۱ ppm، نیکل ۱۲/۸ ppm و کبالت ۵/۹ ppm می‌باشد (جدول ۶، شکل ۱۵).

اسمیت‌زونیت سفید (کالامین)

نمونه ۳ - T نوعی کالامین متراکم و سخت می‌باشد که از افق ۲۷۴۰ برداشت شده است. بخش غالب این نمونه اسمیت‌زونیت سفید می‌باشد و حاوی نقره ۱/۲ ppm، کادمیم ۲۰۰۰ ppm >، آرسنیک ۱۱۳ ppm، گالیم ۰/۹ ppm، ژرمانیم ۰/۱ ppm <، ایندیم ۰/۱ ppm، نیکل ۱۱۸ ppm و کبالت ۲۳۰ ppm است (شکل ۱۶).

اسمیت‌زونیت عقیقی

نمونه ۲۷۴۰ - A (افق ۲۷۴۰) نوعی اسمیت‌زونیت با رنگ عقیقی می‌باشد که به طور مستقیم از اسفالریت بوجود آمده است. این نوع از اسمیت‌زونیت به‌طور مستقیم با اسفالریت‌های بخش سولفیدی در ارتباط است و به صورت بافت رگچه‌ای اسفالریت‌ها را قطع می‌کند. این کانی حاوی نقره ۰/۱۸ ppm، کادمیم ۱۹/۶ ppm، آرسنیک ۱۴/۱ ppm، گالیم ۰/۸ ppm، ژرمانیم ۰/۱ ppm <، ایندیم ۰/۱ ppm <، نیکل ۱۰۲۰ ppm و کبالت ۷۷۶ ppm می‌باشد (شکل ۱۶).

اسمیت‌زونیت صورتی

نمونه ۳ - O (افق ۲۸۶۰) نوعی اسمیت‌زونیت با رنگ صورتی و بافت

گل کلمی می‌باشد. این نوع از اسمیت‌زونیت‌ها در بخش روباز و کربناتی فراوان هستند و حاوی نقره ۰/۸۱ ppm، کادمیم ۷۰۰ ppm، آرسنیک ۵۹۹ ppm، گالیم ۰/۸ ppm، ژرمانیم ۰/۱ ppm <، ایندیم ۰/۱ ppm <، نیکل ۶۰۷ ppm و کبالت ۳۴۰ ppm می‌باشند (شکل ۱۶). براساس داده‌های جدول ۷، نقره با مس، کادمیم، سرب، روی و گالیم دارای هم‌بستگی مثبت می‌باشد. بر همین اساس کادمیم نیز با نقره، سرب، روی و گالیم هم‌بستگی مثبت نشان می‌دهد. آرسنیک بیشترین هم‌بستگی را با عناصر گوگرد، آلومینیم، فسفر و آنتیموان دارد. گالیم نیز با نقره، مس، سرب و روی بیشترین هم‌بستگی را نشان می‌دهد. نیکل دارای بیشترین هم‌بستگی با عناصر کبالت، گوگرد و روی است و کبالت علاوه بر نیکل با عنصر روی نیز هم‌بستگی بالایی دارد.

بحث

ساخت، بافت و کانی‌شناسی مواد معدنی معدن روی و سرب انگوران نشان می‌دهند که کانی‌سازی طی مراحل سولفیدی (مرحله اول و مرحله دوم) و کربناتی (هیپوژن و سوپرژن) تشکیل شده است. بطوریکه اشاره شد، کانی‌شناسی در بخش کربناتی معدن انگوران بسیار پیچیده است و کانی‌های این بخش طی فرایندهای مختلف تشکیل شده‌اند و دارای تنوع رنگ، شکل و اندازه می‌باشند. براساس مطالعات اسپکتروسکوپی رامان، کانی‌های اسمیت-زونیت، همی‌مورفیت و میمیت در این معدن با آگرگیت‌ها و رنگ‌های متنوع تشکیل شده‌اند. بررسی عناصر فرعی و کمیاب با استفاده از روش MS - ICP در بخش‌های مختلف ماده معدنی نشانگر تمرکز عناصر کمیاب حاکی در شیب‌ها کانه‌دار می‌باشد. هم‌بستگی مثبت عناصر کمیاب با عناصر آلومینیم (Al) و پتاسیم (K) نشان می‌دهد عناصر یاد شده احتمالاً در کانی‌های فلدسپاتی و آلومینوسیلیکاته و یا محصول فرآیند برون‌زاد آن‌ها (کانی‌های رسی) موجود در شیب‌های کانه‌دار تمرکز یافته‌اند. از نظر ژئوشیمیایی، براساس مطالعات قدیمی و نباتیان (۱۳۹۳)، مقادیر عناصری نظیر آرسنیک، نقره، روی، آهن و کادمیم با افزایش عمق، روند افزایشی را در معدن روی و سرب انگوران نشان می‌دهند. اسفالریت یکی از معمول‌ترین کانی‌های سولفیدی است که از لحاظ اقتصادی، فراوان‌ترین منبع روی می‌باشد. این کانی با فرمول ساده ZnS می‌تواند انواع گسترده‌ای از عناصر را نظیر آهن و کادمیم در شبکه خود جایگزین نماید (Cook et al., 2009; Di Benedetto et al., 2005). در کانسارهای سرب و روی، اسفالریت به عنوان حامل اصلی و منبع تولید گالیم (Ga) (Moskalyk, 2003)، ژرمانیم (Ge) (Holl et al., 2007)، ایندیم (In) (Alfantazi and Moskalyk, 2003)

جدول ۵. موقعیت و مشخصات کانی‌های کربناتی و سولفیدی جدایش یافته در معدن روی و سرب انگوران

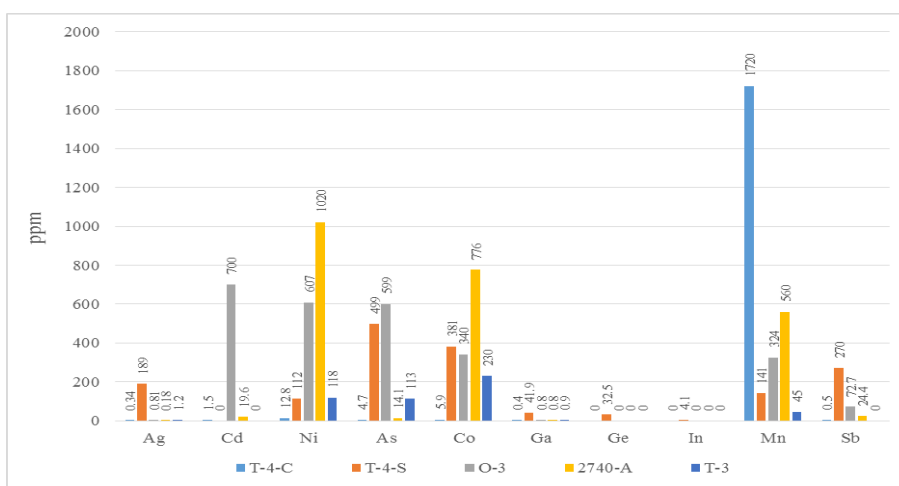
Sample No.	Description	Rock type	Location
۴ - T - ۶ C	دولومیت	کربنات	افق ۲۷۴۰
۴ - T - ۷ S	اسفالریت	سولفید	افق ۲۷۴۰
۳ - O ۲	اسمیت‌زونیت صورتی	کربنات	افق ۲۸۶۰
۱ - A ۲۷۴۰	اسمیت‌زونیت عقیقی	کربنات	افق ۲۷۴۰
۳ - T ۴	اسمیت‌زونیت سفید	کربنات	افق ۲۷۴۰

جدول ۶. نتایج مربوط به آنالیز شیمیایی کانی‌های کربناتی و سولفیدی جدایش یافته در معدن روی و سرب انگوران. دولومیت (C-۴-T-۶)، اسفالریت (S-۴-T-۷)، اسمیت‌زونیت صورتی (O-۳-۲)، اسمیت‌زونیت عقیقی (A-۲۷۴۰-۱)، اسمیت‌زونیت سفید (T-۳-۴).

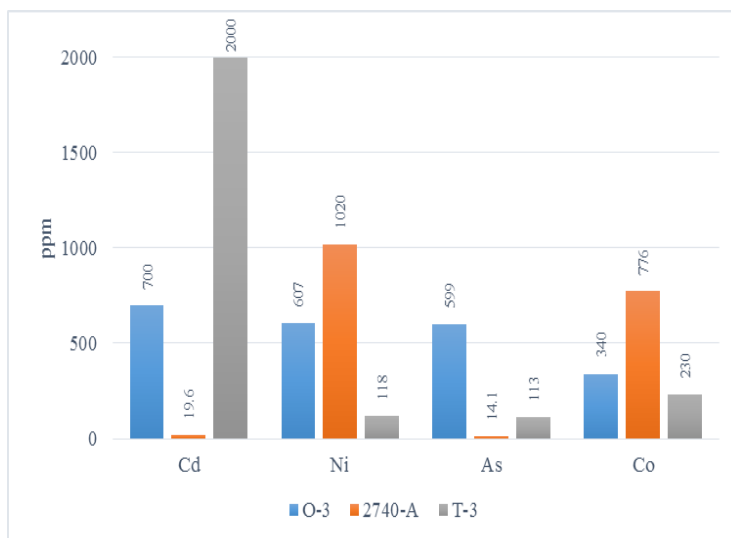
Analyte Symbol	-۶ T ۴ - - C	- ۷ T - ۴ - S	- ۲ O ۳ -	- ۲۷۴۰ - ۱ A	- ۴ T ۳ -	Unit Symbol	Detection Limit	Analysis Method
Au	< ۲	< ۲	< ۲	< ۲	< ۲	ppb	۲	INAA
Ag	۰/۳۴	۱۸۹	۰/۸۱	۰/۱۸	۱/۲	ppm	۰/۰۵	MULT INAA/TD - ICP/TD - MS
Cu	۲/۳	۳۰۲	۲۷/۱	۶/۳	۶۶/۶	ppm	۰/۲	MULT TD - ICP/TD - ICP - MS
Cd	۱/۵	> ۲۰۰۰	۷۰۰	۱۹/۶	> ۲۰۰۰	ppm	۰/۱	MULT TD - ICP/TD - ICP - MS
Mo	< ۱	۵	۶	۷	۲	ppm	۱	TD - ICP
Pb	۳۸/۵	۳۵۴۰	۱۸۳۰	۱۳۱۰	۳۱۱۰	ppm	۰/۵	MULT TD - ICP/TD - ICP - MS
Ni	۱۲/۸	۱۱۲	۶۰۷	۱۰۲۰	۱۱۸	ppm	۰/۵	MULT INAA/TD - ICP/TD - MS
Zn	۲۳۶۰	> ۱۰۰۰۰۰	> ۱۰۰۰۰۰	> ۱۰۰۰۰۰	> ۱۰۰۰۰۰	ppm	۰/۵	MULT INAA/TD - ICP/TD - MS
S	۰/۰۱	> ۲۰	۰/۰۵	۰/۰۳	۰/۰۲	%	۰/۰۱	TD - ICP
As	۴/۷	۴۹۹	۵۹۹	۱۴/۱	۱۱۳	ppm	۰/۵	INAA
Bi	< ۰/۱	< ۰/۱	< ۰/۱	< ۰/۱	< ۰/۱	ppm	۰/۱	MULT TD - ICP/TD - ICP - MS
Ca	۲۰/۱	۰/۲	۰/۵۴	۰/۴۶	۰/۲۸	%	۰/۰۱	TD - ICP
Co	۵/۹	۳۸۱	۳۴۰	۷۷۶	۲۳۰	ppm	۰/۱	MULT INAA/TD - ICP - MS
Cr	۹	۴۱	۵	۲	۳	ppm	۱	MULT INAA/TD - ICP - MS
Fe	۱/۰۲	۳/۱۲	۰/۲	۰/۵۳	< ۰/۰۱	%	۰/۰۱	INAA
Ga	۰/۴	۴۱/۹	۰/۸	۰/۸	۰/۹	ppm	۰/۱	TD - MS
Ge	< ۰/۱	۳۲/۵	< ۰/۱	< ۰/۱	< ۰/۱	ppm	۰/۱	TD - MS
Hg	< ۱۰	> ۱۰۰۰۰	۴۸۰	۲۶۰	۲۹۰	ppb	۱۰	TD - MS
In	< ۰/۱	۴/۱	< ۰/۱	< ۰/۱	< ۰/۱	ppm	۰/۱	TD - MS
Mg	۱۰/۹	۰/۱۲	۰/۰۵	۰/۲	< ۰/۰۱	%	۰/۰۱	TD - ICP
Mn	۱۷۲۰	۱۴۱	۳۳۴	۵۶۰	۴۵	ppm	۱	TD - ICP
Sb	۰/۵	۲۷۰	۷۲/۷	۲۴/۴	< ۰/۱	ppm	۰/۱	INAA
Se	< ۰/۱	۱۸/۱	۱۷/۶	۱۴/۶	۱۶/۵	ppm	۰/۱	TD - MS
Te	< ۰/۱	۰/۱	< ۰/۱	< ۰/۱	< ۰/۱	ppm	۰/۱	TD - MS
Tl	< ۰/۰۵	۱/۱۸	۰/۱	< ۰/۰۵	< ۰/۰۵	ppm	۰/۰۵	TD - MS

جدول ۷. ضریب هم‌بستگی عناصر اصلی، فرعی و کمیاب کانی‌های کربناتی جدایش یافته در معدن انگوران بر مبنای روش‌های (OES+INAA - MS+ICP - ICP)

	Ag	Cu	Cd	Pb	Ni	Zn	S	Al	As	Ca	Co	Fe	Ga	Mg	Mn	P	Sb
Ag	۱/۰۰																
Cu	۰/۹۶	۱/۰۰															
Cd	۰/۹۶	۱/۰۰	۱/۰۰														
Pb	۰/۸۴	۰/۹۳	۰/۹۱	۱/۰۰													
Ni	۰/۴۵	۰/۳۵	۰/۳۹	۰/۰۳	۱/۰۰												
Zn	۰/۴۲	۰/۵۳	۰/۴۸	۰/۸۰	۰/۶۱	۱/۰۰											
S	۰/۱۶	۰/۰۶	۰/۰۲	۰/۳۱	۰/۶۳	۰/۶۸	۱/۰۰										
Al	۰/۰۵	۰/۲۴	۰/۲۴	۰/۲۸	۰/۰۷	۰/۱۷	۰/۵۶	۱/۰۰									
As	۰/۴۲	۰/۲۱	۰/۱۹	۰/۳۰	۰/۱۸	۰/۴۲	۰/۸۷	۰/۸۱	۱/۰۰								
Ca	۰/۴۳	۰/۵۳	۰/۴۹	۰/۸۱	۰/۶۰	۱/۰۰	۰/۶۸	۰/۱۸	۰/۴۱	۱/۰۰							
Co	۰/۳۶	۰/۱۸	۰/۲۳	۰/۱۹	۰/۹۵	۰/۶۸	۰/۴۷	۰/۳۵	۰/۰۲	۰/۶۸	۱/۰۰						
Fe	۰/۸۱	۰/۸۵	۰/۸۲	۰/۹۷	۰/۱۶	۰/۸۷	۰/۵۳	۰/۰۸	۰/۵۰	۰/۸۸	۰/۲۵	۱/۰۰					
Ga	۰/۵۶	۰/۶۹	۰/۶۵	۰/۹۱	۰/۴۵	۰/۹۸	۰/۵۵	۰/۲۷	۰/۳۴	۰/۹۸	۰/۵۷	۰/۹۳	۱/۰۰				
Mg	۰/۴۲	۰/۵۳	۰/۴۸	۰/۸۰	۰/۶۱	۱/۰۰	۰/۶۸	۰/۱۸	۰/۴۲	۰/۶۸	۱/۰۰	۰/۸۷	۰/۹۸	۱/۰۰			
Mn	۰/۶۶	۰/۷۵	۰/۷۱	۰/۹۴	۰/۳۶	۰/۹۶	۰/۵۸	۰/۴۳	۰/۴۳	۰/۹۶	۰/۴۶	۰/۹۷	۰/۹۹	۰/۹۶	۱/۰۰		
P	۰/۶۸	۰/۵۹	۰/۵۶	۰/۷۳	۰/۲۴	۰/۷۷	۰/۸۳	۰/۴۰	۰/۸۶	۰/۷۷	۰/۱۸	۰/۸۷	۰/۷۶	۰/۷۷	۰/۸۳	۱/۰۰	
Sb	۰/۰۴	۰/۱۲	۰/۱۶	۰/۰۹	۰/۵۵	۰/۴۷	۰/۹۶	۰/۷۴	۰/۹۰	۰/۴۶	۰/۳۲	۰/۳۳	۰/۳۱	۰/۴۶	۰/۳۵	۰/۷۳	۱/۰۰



شکل ۱۵. فراوانی برخی از عناصر فرعی و کمیاب در نمونه‌های تک‌کانی معدن روی و سرب انگوران، دولومیت (T-4-C)، اسفالریت (T-4-S)، (O-3) - اسمیت‌زونیت صوری (O-3)، اسمیت‌زونیت عقیقی (A-2740-1)، اسمیت‌زونیت سفید (T-3-4).



شکل ۱۶. مقایسه سه نوع اسمیت‌زونیت براساس مقادیر عناصر فرعی. اسمیت‌زونیت صورتی (O-3)، اسمیت‌زونیت عقیقی (A-2740)، اسمیت‌زونیت سفید (T-3)، (۴-۳).

هم‌بستگی آرسنیک با گوگرد در نمونه‌های کربناتی، نشان دهنده تمایل این عنصر به کانی‌های بخش سولفیدی می‌باشد. از طرفی با توجه به وجود مقادیر بالایی از این عنصر در اسفالریت معدن انگوران، تشکیل محلول جامد Zn (As,S) در اسفالریت، دور از انتظار نیست.

اسفالریت به عنوان یکی از منابع مهم جهت تولید گالیم (Ga) مطرح می‌باشد (Moskalyk, 2003). براساس مطالعات (Kramer et al., 1987)، گالیم با ترکیب Ga_2S_3 در اسفالریت محلول جامد تشکیل می‌دهد. مقدار گالیم در کانسارهای دما پایین، مانند کانسارهای جانشینی در سنگ‌های کربناتی، بالا است (Cook et al., 2009). (Moskalyk 2003) در کانسارهای نوع دره می‌سی‌سی‌پی (MVT) آمریکا، مقدار گالیم را ۵۰ ppm اندازه‌گیری کرده است. (Melcher et al., 2006) مقدار گالیم را در کانی‌های اسفالریت تعدادی از کانسارهای سرب و روی نامیبیا، بررسی و میزان آن را چند صد پی‌پی‌ام در نسل اسفالریت اصلی کانسار Khusib Springs و ۳۱۲۰ - ۲۰۰۰ ppm در اسفالریت‌های بسیار کم آهن Tsumeb ore گزارش نموده است. به‌طور معمول، مقدار گالیم در کانسارهای بوکسیت ۱۶۰ ppm - ۱۰ < و با میانگین ۵۰ ppm وجود دارد و در کانسارهای روی تیپ می‌سی‌سی‌پی (MVT)، مقدار گالیم ۰/۱ - ۰/۱۰ می‌باشد (Paradis, 2015). میزان گالیم در نمونه‌های کربناتی این معدن بسیار ناچیز است اما در اسفالریت ۴۱/۹ ppm می‌باشد. بنابراین بیشترین تمرکز این عنصر در بخش سولفیدی و در کانی اسفالریت است.

اسفالریت و ورتزیت (Wurtsite) مهم‌ترین منبع اقتصادی برای ژرمانیم هستند (Cook et al., 2009). ژرمانیم در برخی موارد، در سولفید روی تا ۳۰۰۰ ppm می‌تواند وجود داشته باشد (Bernstein, 1985). ژرمانیم در اسفالریت‌های با مقادیر آهن کم متمرکز می‌شود (Cassard, et al., 1996; Johan, 1988; Johan et al., 1986; Johan et al., 1983).

در نمونه‌های آنالیز شده از معدن انگوران و در کانی‌های کربناتی میزان ژرمانیم کمتر از حد آشکارسازی می‌باشد ولی در بخش سولفیدی و کانی اسفالریت مقدار آن ۳۲/۵ ppm است. بنابراین احتمال می‌رود تمرکز اصلی این عنصر در بخش سولفیدی و در کانی اسفالریت باشد.

اسفالریت‌های ایندیم‌دار به صورت گسترده توسط (Patrick et al., Schwarz Burke et al., 1980; Ishihara et al., 2007; 1993; Schampera et al., 2002) بررسی شده‌اند، این پژوهشگران معتقدند

و برخی عناصر دیگر از جمله نقره (Ag)، کادمیم (Cd)، جیوه (Hg)، آرسنیک (As) و تالیوم (Tl) می‌باشد. علاوه بر آن برخی از عناصر مانند منگنز، کبالت و مس که دارای یون‌های هم اندازه با روی (Zn) هستند، از طریق جانشینی ساده وارد ساختار اسفالریت می‌شوند (Cook et al., 2009; Ye et al., 2011). آهن (Fe)، کادمیم (Cd)، گالیم (Ga)، ایندیم (In)، آنتیموان (Sb) و بیسموت (Bi) جزء عناصر کالکوفیل هستند و شباهت زیادی با روی (Zn) دارند، بنابراین در کانی اسفالریت، جایگزین Zn می‌شوند. اما سلنیم (Se) و تلوریم (Te) عناصر سیدروفیل هستند و جایگزین سولفور (S) در سولفیدها می‌گردند (Qian, 1987).

برخی از پژوهشگران معتقدند که مقادیر فراوانی از عنصر نقره ممکن است در شبکه کانی اسفالریت جایگزین گردد. گاهی اوقات این عنصر به‌صورت کانی‌های نقره‌دار نیز در مقیاس میکروسکوپی و به شکل اذخال در داخل کانی‌های دیگر دیده می‌شود (Cook et al., 2009). میزان نقره در نمونه‌های کربناتی این معدن بسیار ناچیز است اما در اسفالریت ۱۸۹ ppm می‌باشد. بنابراین بیشترین تمرکز این عنصر در بخش سولفیدی و در کانی اسفالریت است.

یون Cd^{2+} دارای شعاع یونی، کوالانسی و خصوصیات شیمی بلوری شبیه به Zn^{2+} است، بنابراین می‌تواند رفتار ژئوشیمیایی مشترکی را نشان دهد. اسفالریت مهم‌ترین و اقتصادی‌ترین کانی حاوی کادمیم می‌باشد که مقدار کادمیم در آن در محدوده ۰/۱ تا ۰/۶ درصد وزنی است (Lin et al., 2012; Schwartz, 2000). در برخی از کانسارهای نوع دره می‌سی‌سی‌پی (MVT)، مقدار کادمیم بیشتر و به چند درصد می‌رسد (Cook et al., 2009). در معدن روی و سرب انگوران، مقدار کادمیم در کانی اسفالریت و فرآورده‌های سوپرز آن (اسمیت‌زونیت) بیشتر از ۲۰۰۰ ppm می‌باشد، بنابراین می‌توان کانی اسفالریت را به عنوان میزبان اصلی کادمیم در این معدن در نظر گرفت. (Clark, 1970) مقادیر آرسنیک را در اسفالریت‌های صورتی روشن، معدن Alacran شبلی به مقدار $1/7 \pm 0/3$ درصد وزنی گزارش کرده است و در اسفالریت‌های آرسنیک‌دار دماپایین، تشکیل محلول جامد Zn (As,S) را پیشنهاد نموده است. همچنین آرسنیک از کانسارهای شیل سیاه، در محدوده صدها ppm گزارش شده است (Orberger et al., 2003). در کانی‌های اسفالریت معدن انگوران، مقادیر آرسنیک ۴۴۹ ppm می‌باشد.

برای مثال، اسمیت‌زونیت سفید (تشکیل دهنده اصلی کالامین)، حاصل فرایند برون‌زاد بوده و احتمالاً از اسمیت‌زونیت‌های گروه اول، دوم و اسفالریت حاصل شده است. بنابراین با در نظر گرفتن مواردی نظیر این، تفاوت در ترکیب اسمیت‌زونیت‌ها قابل توجه است.

نتیجه‌گیری

فراوان‌ترین کانی‌های تشکیل شده در بخش‌های سولفیدی و کربناتی معدن انگوران شامل کانی‌های اسفالریت، اسمیت‌زونیت، همی‌مورفیت و میمیتیت دارای تنوع بافت، فرم، رنگ و اندازه می‌باشند. تشخیص تنوع یاد شده با استفاده از بررسی نمونه‌های دستی و مطالعات میکروسکوپ نوری ممکن نمی‌باشد. بنابر این از اسپکتروسکوپی لیزر رامان جهت تشخیص کاراکتریستیک کانی‌شناسی و تنوع بافت، فرم و رنگ استفاده شده است.

با توجه به مطالعات اسپکتروسکوپی لیزر رامان بر روی کانی‌های تشکیل شده در بخش‌های سولفیدی و کربناتی معدن انگوران مشخص گردید کانی اسمیت‌زونیت در ۳ نوع مختلف به صورت اسمیت‌زونیت عقیقی با بافت رگه - رگچه‌ای، اسمیت‌زونیت صورتی با بافت گل‌کلمی و اسمیت‌زونیت سفید (تشکیل دهنده اصلی کانسنگ کالامین) با بافت جانشینی / گل‌کلمی تشکیل شده است. با توجه به مطالعات اسپکتروسکوپی لیزر رامان بر روی کانی‌های تشکیل شده در بخش‌های سولفیدی و کربناتی معدن انگوران مشخص گردید کانی میمیتیت در ۳ نوع مختلف به صورت میمیتیت سبز زیتونی با بافت بافت پرکننده‌ی فضای خالی (بلورهای تجمعی خوش‌شکل)، میمیتیت سبز روشن با بافت پرکننده‌ی فضای خالی شعاعی و میمیتیت زردرنگ با بافت پرکننده‌ی فضای خالی (بلورهای منفرد و تجمعی خوش‌وجه) تشکیل شده است.

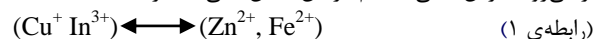
بر مبنای مطالعات ژئوشیمیایی با استفاده از روش MS - ICP، مقادیر عناصر کمیاب خاکی (REE) در بخش‌های مختلف توده معدنی ناچیز می‌باشد. بیشترین مقدار مجموع عناصر کمیاب خاکی در شلیست‌های کانهدار تمرکز دارد. در نمونه‌های آنالیز شده، مقادیر عناصر کمیاب خاکی سبک نسبت به عناصر کمیاب خاکی سنگین، دارای غنی‌شدگی می‌باشند.

بر مبنای مطالعات ژئوشیمیایی با استفاده از روش‌های (ICP - MS+ICP - OES+INAA) در کانسنگ سولفیدی، اسفالریت به‌عنوان مهم‌ترین کانی حامل عناصر فرعی و کمیاب محسوب می‌گردد. این کانی به‌عنوان منبع اصلی عناصری نظیر نقره، کادمیم، ژرمانیم، کبالت، آرسنیک، گالیم و ایندیم با عیار اقتصادی قابل تامل است.

بر مبنای مطالعات ژئوشیمیایی با استفاده از روش‌های (ICP - MS+ICP - OES+INAA) در کانسنگ کربناتی، اسمیت‌زونیت به‌عنوان یکی از مهم‌ترین کانی‌های میزبان برای عناصر فرعی و کمیاب محسوب می‌گردد. تلفیق مطالعات اسپکتروسکوپی لیزر رامان و آنالیزهای ژئوشیمیایی نشان می‌دهد، اسمیت‌زونیت عقیقی و صورتی دارای مقادیر بالایی از نیکل و کبالت می‌باشند. این در صورتی است که اسمیت‌زونیت صورتی از میزان آرسنیک بالایی نیز برخوردار است. اسمیت‌زونیت سفید (تشکیل دهنده اصلی کانسنگ کالامین) دارای مقادیر بالایی از کادمیم می‌باشد. عناصر یاد شده از عیار اقتصادی قابل تامل برخوردار می‌باشند.

کانی اسفالریت و اسمیت‌زونیت در معدن انگوران، به دلیل فراوانی در کانسنگ و همچنین حمل عناصر فرعی و کمیاب، از جنبه‌ی کاربردی، جهت استحصال عناصر یاد شده بسیار حائز اهمیت می‌باشند.

اسفالریت (ZnS) و روکوزیت (CuInS₂)، محلول جامد تشکیل می‌دهند (Cook et al., 2009). ایندیم در شبکه بلوری اسفالریت، به‌طور مستقیم و مطابق رابطه‌ی ۱ و ۲ جایگزین روی می‌شود (Cook et al., 2009). در نمونه‌های کربناتی آنالیز شده، مقدار ایندیم کمتر از حد آشکارسازی است ولی در بخش سولفیدی و کانی اسفالریت میزان آن ۴/۱ ppm می‌باشد. از این رو انتظار می‌رود میزان اصلی ایندیم در این معدن کانی اسفالریت باشد.



(Viets et al., 1992)، افزایش نسبی در غلظت نیکل و کبالت را با سنگ‌های مافیک مرتبط می‌دانند. از طرفی (Hagni, 1983)، (Wu et al., 1996) و (Fennel, 1996) معتقدند که مقادیر این دو عنصر محدود به مناطقی هستند که شوراها فلزدار در آنجا به سنگ میزبان وارد شده‌اند. به این معنی که، کاهش سیستماتیک مقادیر نیکل و کبالت باید مسیر سیال را مشخص نماید (احیا و همکاران، ۱۳۸۸). بر این اساس، به دلیل وجود سنگ‌های مافیک و الترامافیک در بین شلیست‌های فرودیواره معدن روی و سرب انگوران، مدل اول (منشا مافیک) به عنوان منشاء عناصر کبالت و نیکل، از توجیه بیشتری برخوردار است.

همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد، گروهی از عناصر کمیاب وجود دارند که در کانی‌های سولفیدی تمرکز پیدا می‌کنند و به عبارت دیگر، میزان اصلی آنها کانی‌های سولفیدی می‌باشند. از بین این کانی‌های سولفیدی اسفالریت به عنوان یکی از مهم‌ترین کانی‌ها می‌باشد که در بخش سولفیدی معدن انگوران فراوانی قابل ملاحظه‌ای دارد. طبق مطالعات پیشین و همچنین مطالعه‌ی حاضر، ثابت شده است که کانی‌سازی در معدن روی و سرب انگوران طی مراحل مختلفی (درون‌زاد و برون‌زاد) تشکیل شده است. کانی‌سازی سولفیدی به وسیله‌ی سیالات کانه‌ساز درون‌زاد و برون‌زاد طی مراحل مختلف دستخوش تغییراتی شده و با جایجایی روی، باعث تشکیل انواع اسمیت‌زونیت‌ها شده‌اند. اسمیت‌زونیت‌ها به‌طور کلی به سه نوع، قابل تقسیم هستند. ۱ - اسمیت‌زونیت‌هایی که مستقیماً از اسفالریت تشکیل شده‌اند. ۲ - اسمیت‌زونیت‌هایی که حاصل جایجایی و تشکیل از اسمیت‌زونیت‌های گروه اول هستند. ۳ - اسمیت‌زونیت‌هایی که محصول جایگزینی در آهک‌ها هستند و کانسنگ کالامین را تشکیل داده‌اند. تفاوت در رنگ، از شاخصه‌های اصلی اسمیت‌زونیت‌هاست.

آنالیزهای انجام شده بر روی نمونه‌های جدایش یافته از کانی‌های اسفالریت و اسمیت‌زونیت معدن روی و سرب انگوران نشان می‌دهند، کانی اسفالریت میزبان اصلی عناصری مانند نقره، کادمیم، آرسنیک، گالیم، ژرمانیم، ایندیم، نیکل و کبالت می‌باشد. با توجه به اینکه در این معدن ماده معدنی اولیه سولفیدی است، بنظر می‌رسد منشأ اولیه‌ی اسمیت‌زونیت‌های مختلف، اسفالریت‌ها می‌باشند. از این رو احتمال می‌رود با تبدیل اسفالریت به اسمیت‌زونیت و همچنین تحول اسمیت‌زونیت‌ها، عناصر کادمیم، نیکل و کبالت در آن‌ها تمرکز پیدا کرده‌اند. تلفیق مطالعات کانی‌شناسی (اسپکتروسکوپی لیزر رامان) و آنالیزهای شیمیایی نشان می‌دهند، اسمیت‌زونیت‌هایی که دارای مقادیر نیکل و کبالت بیشتری هستند، به رنگ عقیقی دیده می‌شوند و اسمیت‌زونیت‌های سفید دارای کادمیم بیشتری هستند. بنابراین رنگ کانی اسمیت‌زونیت از عناصر فرعی و کمیاب محتوای آن ناشی می‌شود و نتایج آزمایشگاهی نیز موید این موضوع هستند.

بنابراین تغییرات مشاهده شده در ترکیب و مقادیر عناصر فرعی و کمیاب در انواع مختلف اسمیت‌زونیت بدلیل تفاوت در نوع اسمیت‌زونیت‌ها می‌باشد.

منابع

- ابراهیمی. م. ح.، آفتابی. ع.، محمدی نیایی. ر.، ۱۳۸۹، ویژگی های ساختی، بافتی، کانی شناسی و ژئوشیمیایی و الگوی تشکیل کانسار انگوران در مثلث کانسارهای نوع متصاعدی - رسوبی (Sedex)، سولفید توده ای (VMS) و دره می سی سی پی (MVT). مجله پتروولوژی، ص ۱ - ۱۰.
- احیا. ف.، لطفی. م.، رسا. ا.، ۱۳۸۸، ژئوشیمی و ژئوترموتری اسفالریت در کانسار سرب و روی عمارت با سنگ میزبان کربناتی، فصل نامه زمین شناسی کاربردی، شماره ۲، ص ۹۴ - ۱۰۰.
- بهار فیروزی. خ.، ۱۳۹۱، زمین شناسی اقتصادی عناصر کمیاب. سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور، دوره هجدهم، زمستان، ۵ صفحه.
- شرکت توسعه معادن روی ایران، ۱۳۸۲، گزارش زمین شناسی معدن معدن روی و سرب انگوران، زنجان، ایران.
- سرخوشی. ع.، مؤذن. م.، ایزدیار. ج.، ۱۳۹۳، پتروگرافی و بررسی ارتباط بین دگرشکلی و دگرگونی سنگ های رسی دگرگون کوه ارغون، غرب معدن سرب و روی انگوران، استان زنجان، فصل نامه زمین شناسی ایران، شماره ۲۹، ص ۴۷ - ۵۷.
- عظیم زاده. ا. م.، مرنگی. ح.، ۱۳۹۵، اولین گزارش کانی زایی آناز در شیست های میزبان کانسار سرب و روی انگوران، هشتمین همایش انجمن زمین شناسی اقتصادی ایران، زنجان، دانشگاه زنجان.
- غضنفری. ف.، ۱۳۷۱، پروژنز سنگ های دگرگونی در شمال شرقی تکاب با نگرشی ویژه به کانی سازی روی و سرب در معدن انگوران. پایان نامه کارشناسی ارشد، تهران، دانشگاه تهران.
- قدیمی. س.، نباتیان. ق.، ۱۳۹۳، بررسی زمین شیمیایی معدن روی - سرب انگوران و اثرات فعالیت های معدنکاری بر آلودگی منطقه. مجله زمین شناسی کاربردی پیشرفته، جلد ۱۳، ص ۵۶ - ۶۶.
- محمدی نیایی. ر.، ۱۳۷۷، ماگماتیزم گرانیتوئیدهای نوع دوران در شمال غرب ایران، کرمان، دانشگاه شهید باهنر کرمان.
- محمدی نیایی. ر.، ۱۳۹۵، گسلش فرایندی پویا در تکوین نهشته های سولفیدی و ناسولفیدی کانسار انگوران، هشتمین همایش انجمن زمین شناسی اقتصادی ایران، زنجان، دانشگاه زنجان.
- محمدی نیایی. ر.، یاسمی. ن.، موسوی مطلق. س. ه.، ۱۳۸۹، تکوین و تکامل کانه زایی کانسار انگوران و رابطه آن با گسلش های چند مرحله ای، چهاردهمین همایش انجمن زمین شناسی ایران، ارومیه، دانشگاه ارومیه.
- نجف زاده. م.، ابراهیمی. م.، مختاری. م.، ع. ا.، کوهستانی. ح.، ۱۳۹۵، رخداد معدنی عربشاه: کانه زایی اپی ترمال طلا - آرسنیک - آنتیموان تیپ کارلین در پهنه فلز زایی تکاب - انگوران - تخت سلیمان، آذربایجان غربی، مجله زمین شناسی کاربردی پیشرفته، جلد ۲۲، ص ۶۲ - ۷۷.
- Alavi. M., 1994, Tectonic of the Zagros orogenic belt of Iran; new data and in. Vol: 229, p: 211 - 238.
- Alfantazi. A. M., Moskalyk. R. R., 2003, Processing of indium: a review, Miner Eng, Vol: 16, p: 687 - 694.
- Daliran. F. Ken. P., Johannes. W., Zsolt. A. B., Ronald. J. B., 2013, The Angouran Zn (Pb) deposit, NW Iran, Evidence for a two stage, hypogene zinc sulfide-zinc carbonate mineralization. Ore Geology Reviews Vol: 53, p: 373 - 402.
- Bernstein. L. R., 1985, Germanium geochemistry and mineralogy, Geochim. Cosmochim Vol:49, p: 2409 - 2422.
- Boni. M., Gilg. H. A., Balassone. G., Schneider. J., Allen. C. R., Moore. F., 2007, Hypogene Zn carbonate ores in the Angouran deposit, NW Iran, Miner Deposita.
- Burke. E. A. J., Kieft. C., 1980, Roquesite and Cu-In - bearing sphalerite from Langban, Bergslagen, Sweden, Can. Mineral Vol: 18, p: 361 - 363.
- Cassard. D. J., Chabod. C., Marcoux. E., Bourguine. B., Castaing. C., Gros. Y., Kosakevich. A., Moisy. M., Viallefond. L., 1996, Mise en place et origine des mineralisations du gisement a Zn, Ge, Ag, (Pb, Cd) de Noailhac - Saint - Salvy (Tarn, France), Chron. Recherche Minie, Vol: 514, p: 3 - 37.
- Clark. A. H., 1970, Arsenian sphalerite from Mina AlcaraLarga, Copiapo, Chile, Am. Mineral Vol: 55, p: 1794-1797.
- Cook. N. j., Ciobanu. C. L., Pring. A., Skinner. W., Shimizu M., Danyushevsky. Leonid., Saini - Eidukat. B., Melcher. F., 2009, Trace and minor elements in sphalerite: A LA - ICPMS study: Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol: 73, p: 4761-4791.
- Di Benedetto. F., Bernardini. G. P., Costagliola. P., Plant. D., Vaughan. D. J., 2005, Compositional zoning in sphalerite crystals: Am. Mineral, Vol: 90, p: 1384-1392.
- Fennel. M.J., Hagni. R.D., Bradley. M.F., 1996, Mineralogy, paragenetic sequence, mineral zoning, and genesis at the Magmont - West mine southeast Missouri lead district: Society of Economic Geologists Vol: 4, p: 597 - 610.
- Gilg. H. A., Boni. M., Balassone. G., Allen. C. R., Banks. D., Moore. F., 2006, Marble - hosted sulfide ores in the Angouran Zn - (Pb - Ag) deposit, NW Iran: interaction of sedimentary brines with a metamorphic core complex. Vol: 41, p: 1 - 16.
- Hagni. R.D., 1983, Minor elements in Mississippi Valley - Type ore deposits: American Institute of Mining Engineers, New York Vol: 3, p: 77 - 81.
- Hamdi. B., 1995, Precambrian-Cambrian deposits in Iran. In: Hushmandzadeh, A. (Ed.), Treatise of the Geology of Iran, No: 20, GSI (535 p.)
- Hitzman. M.W., Reynolds. N.A., Sangster. D. F., Allen. C.R., Carman. C. E., 2003, Classification, Genesis, and Exploration Guides for Nonsulfide Zinc Deposits: Economic Geology Vol: 98, p: 685 - 714.

- Höll. R., Kling. M., Schroll. E., 2007, Germanium: geochemistry, mineralogy, geology, and economics — a review: *Ore Geology Reviews* Vol: 30, p: 145 – 180.
- Ishihara. S., Endo. Y., 2007, Indium and other trace elements in volcanogenic massive sulphide ores from the Kuroko, Besshi and other types in Japan: *Bull. Geol. Surv. Jpn* Vol:58, p: 7 – 22.
- Johan. Z., 1988, Indium and germanium in the structure of sphalerite: an example of coupled substitution with copper: *Mineral. Petrology* Vol: 39, p: 211 – 229.
- Johan. Z., Oudin. E., 1986, Pre'sence de grenats, Ca et d'un e'quivalent ferrife're, germanife're et gallife're de la sapphirine, $Fe(GeO_4)_3, Ca_3Al_2((Ge, Si)O_4)_{34}(Ga, Sn, Fe)(Ga, Ge)_6O$, dans la blende des gisements de la zone axiale pyre'ne'enne. Conditions de la Conditions de la phases: *Sci. Ser* 816: 811.
- Johan. Z., Oudin. E., Picot. P., 1983, Analogues germanife gallife`res des silicates et oxydes dans les gisements de zinc des Pyre'nees centrales, France. argutite et carboirite, deux nouvelles especes minerales: *Tscherm. Mineral. Petrogr*, Vol: 31, p: 97 – 119.
- Kärner. K., 2006, The Metallogeneses of the Skorpion Non - Sulphide Zinc Deposit Namibia. Doctoral Thesis, Wittenberg: Universität Halle - Wittenberg.
- Krämer. V., Hirth. H., Hofherr. M., Trah. H. - P., 1987, Phase studies in the systems $Ag_2Te-Ga_2Te_3, ZnSe-In_2Se$ and $ZnS-Ga_2S$. *Thermochim. Acta* 112, p: 89–94.
- Large. D., 2001, The geology of non - sulphide zinc deposits - An overview: *Erzmetall*, Vol: 54, p: 264 – 276.
- Lin. Y., Cook. N. J., Tiegeng. L., Cristiana. L. C., Wei. G., Yulong. Y., 2012, The Niujiaotang Cd - rich zinc deposit, Duyun, Guizhou province, southwest of China: ore genesis and mechanisms of cadmium concentration: *Miner Deposita*, Vol: 47, p: 683 – 700.
- Melcher. F., Oberthur. T., Rammlmair. D., 2006, Geochemical and mineralogical distribution of germanium in the Khusib Springs Cu–Zn–Pb–Ag sulfide deposit, Otavi Mountain Land, Namibia: *Ore Geology*, Vol: 28, p: 32 – 56.
- Mohajjel. M., Fergusson. C.L., Sahandi. M.R., 2003, Cretaceous–Tertiary convergence and continental collision, Sanandaj–Sirjan Zone, western Iran: *Jurnal of Asian Earth Scinence*, Vol: 21, p: 397 – 412.
- Moskalyk. R.R., 2003, Gallium: the backbone of the electronics industry: *Minerals Engineering*, Vol: 16, p: 921 – 929.
- Orberger. B., Pasava. J., Gallien. J. P., Daudin. L. a., Trocellier. P., 2003, Se, As, Mo, Ag, Cd, In, Sb, Pt, Au, Tl, Re traces in biogenic and abiogenic sulfides from Black Shales (Selwyn Basin, Yukon territories, Canada): a nuclear microprobe study: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res*, Vol: B210, p: 441–448.
- Paradis. S., 2015, Indium, germanium and gallium in volcanic - and. British Columbia: Geological Survey Paper.
- Patrick. R. A. D., Dorling. M., Polya. D. A., 1993, TEM study of indium - and copper - bearing growth - banded sphalerite: *Can. Mineral*, Vol: 31, p: 105 – 117.
- Qian. X., 1987, Trace elements in galena and sphalerite and their geochemical significance in distinguishing the genetic types of Pb–Zn ore deposits: *Chin. J. Geochem* vol: 6, p: 177 – 190.
- Saki. A., 2010, Proto - Tethyan remnants in northwest Iran: Geochemistry of the gneisses and metapelitic rocks: *Gondwana Research*, Vol:17, p: 704 – 714.
- Schwartz. M. O., 2000, Cadmium in zinc deposits: economic geology of a polluting element: *Int. Geol. Rev*, Vol: 42, p: 445–469.
- Schwarz - Schampera. U., Herzig. P. M., 2002, Indium: Geology, Mineralogy, and Economics: Springer, 257 pp.
- Smith. S., Stevens. R., Liu. S., Li. G., Navrotsky. A., Boerio - Goates. J., Woodfield. B. F., 2009, Heat capacities and thermodynamic functions of TiO_2 anatase and rutile: analysis of phase stability. Vol: 94(2–3), pp: 236 – 243.
- Stöckli D.F., Hassanzadeh J., Stockli L.D., Axen G., Walker J.D., Dewane T.J., 2004, Structural and geochronological evidence for Oligo - Miocene intra - arc low - angle detachment faulting in the Takab - Zanjan area, NW Iran: *Abs., Prog. Geol. Soc. Am.*, 36: 319.
- Viets. J. G., Hopkins. R. T., Miller. B. M., 1992, Variations in minor and trace metals in sphalerite from Mississippi Valley type deposits of the Ozark region: genetic implications: *Economic Geology*, Vol: 87, p: 1897 – 1905.
- Wu. Y., Hagni. R. D., Paarlberg. N., 1996, Silver distribution in iron sulphides at the Buick and Brushy Creek Mines, Viburnum Trend, southeast Missouri: *Society of Economic Geologists*, Vol: 4, p: 577 – 587.
- Ye. L., Cook. N. J., Ciobanu. C. L., Yuping. L., Qian. Z., Tiegeng. L., Wei. G., Yulong. Y., Danyushevskiy. L., 2011, Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: A LA - ICP MS study: *Ore Geology Reviews* Vol: 39, p: 188 – 217.