

## مطالعات کاربردی و تلفیقی لیزر رامان اسپکتروسکوپی و ریزدماسنجی در محاسبه شوری میانبراهای سیال: مطالعه موردی کانسار فلوئوریت سولکان، زنجان (شمال غرب ایران)

محیا منوچهری نیا

دانشکده علوم زمین، دانشگاه دامغان، دامغان

امیر مرتضی عظیم‌زاده

گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان

نادر تقی پور

دانشکده علوم زمین، دانشگاه دامغان، دامغان

حافظ مرنگی

گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان

تاریخ پذیرش: ۹۶/۸/۲۲

تاریخ دریافت: ۹۶/۶/۱۶

amir.azimzadeh@znu.ac.ir

### چکیده

کانسار فلوئوریت سولکان در زون سندانج - سیرجان و در مجاورت معدن روی - سرب انگوران (حدود ۵۰۰ متر) واقع شده است. لیتولوژی غالب در محدوده کانسار سولکان شامل سنگ‌های دگرگونی آمفیبول‌شیت، میکاشیت، مرمر گرافیت‌دار و گنایس با سن پرکامبرین می‌باشد. جهت تعیین شرایط تشکیل کانی‌سازی فلوئوریت سولکان از دیدگاه ترمودینامیکی و فیزیکوشیمیایی، میانبراهای سیال به دام افتاده در کانی فلوئوریت با کاربرد دو روش ریزدماسنجی و لیزر رامان اسپکتروسکوپی و به صورت تلفیقی مورد مطالعه قرار گرفتند. میانبراهای سیال اولیه و دو فاز غنی از مایع که دارای فراوانی زیادی در کانی فلوئوریت می‌باشند، جهت انجام مطالعات انتخاب گردیدند. در میانبراهای سیال مورد مطالعه دمای همگن شدن به فاز مایع در محدوده ۱۲۰ تا ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد تعیین گردید. نقطه ذوب نهایی یخ نیز در محدوده ۲۵٫۵ - تا ۱۴٫۴ - درجه سانتی‌گراد اندازه‌گیری شد. بر اساس اندازه‌گیری‌های ریز دماسنجی، بیشترین فراوانی شوری (NaCl+CaCl<sub>2</sub>) برآورد شده در سیستم H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCl<sub>2</sub> در محدوده ۱۸ تا ۲۰ درصد قرار می‌گیرد. بر روی یک میانبار سیال منفرد از مجموعه میانبراهای سیال اولیه و دو فاز غنی از مایع در کانی فلوئوریت اندازه‌گیری‌های لیزر رامان اسپکتروسکوپی انجام گرفت. با استفاده از توزیع کوشی-لورنتز طیف بدست آمده و رابطه  $\Delta v_1 = 3222.8 + 1.69 \text{ sal}$  شوری فاز مایع در دو مرحله به ترتیب ۱۸٫۶ و ۱۸٫۱ درصد محاسبه شد. مقدار شوری بدست آمده با استفاده از روش لیزر رامان اسپکتروسکوپی و مقایسه آن با مقدار شوری تعیین شده از روش سرمایش، نشان دهنده تطابق معنی‌دار نتایج این دو روش می‌باشد.

**کلمات کلیدی:** لیزر رامان اسپکتروسکوپی، ریزدماسنجی، شوری، میانبراهای سیال، سولکان، زنجان

### مقدمه

در تشکیل کانسارهای فلزی شوراب‌ها نقش بسیار مهمی ایفا می‌کنند و برای هر سیستم کانی‌زایی از شرایط ترمودینامیکی و فیزیکوشیمیایی متفاوتی برخوردار می‌باشند. از این رو مطالعه میانبراهای سیال به عنوان بازمانده‌هایی از شوراب‌های گذشته در شناسایی و نحوه تشکیل آنها کارایی قابل توجهی دارد. بررسی میانبراهای سیال می‌تواند اطلاعات جامع و کاملی در مورد چگالی، فشار، دما، مقدار شوری، ترکیب گازهای سیال، مقادیر ایزوتوپ‌های پایدار و مقدار مواد محلول درون سیال فراهم نماید (Shepherd et al., 1985). بویژه آنکه آگاهی از شوری میانبراهای سیال از اهمیت خاصی در تفسیر منشاء سیالات زمین‌شناسی و نقش آنها در تشکیل کانسارها و همچنین فرآیندهای مانند دیاژنز، دگرگونی و

فرآیندهای گرمایی دارد (Roedder, 1984). محاسبه ترکیب شیمیایی و میزان شوری فاز مایع در میانبراهای سیال با روش‌های متعددی انجام می‌گیرد. رایج‌ترین و معمول‌ترین آزمایشاتی که بر روی میانبراهای سیال انجام داده می‌شود، آزمایش گرمایش - سرمایش است که بر پایه این روش دما و شوری محلول گرمایی موثر در کانی‌زایی تعیین می‌شود. در سالهای اخیر برای سنجش ترکیب شیمیایی فازهای جامد، مایع و فازهای گازی چند اتمی (Polyatomic) در میانبراهای سیال از آنالیز لیزر رامان اسپکتروسکوپی نیز که یک روش غیر تخریبی، دقیق و سریع است، استفاده می‌شود (Azimzadeh, 2017; Bakker and Frezzotti et al., 2012). روش لیزر رامان اسپکتروسکوپی بر مبنای پراکنش غیر الاستیک نور برخوردی به ماده در حالت‌های مختلف جامد، مایع و گاز

انتقال داده شد. سپس توسط میکروسکوپ پلاریزان پتروگرافی میانبارهای سیال موجود در فلونئوریت سولکان مورد بررسی قرار گرفت. ریزدماسنجی بر روی ۲۰۰ میانبار سیال اولیه و ثانویه کاذب و حتی‌الامکان بدون دم بریدگی در کانی فلونئوریت کانسار سولکان توسط دستگاه Linkam THMSG 600 در آزمایشگاه ریزدماسنجی دانشگاه دامغان انجام گرفت. این دستگاه قادر به اندازه‌گیری محدوده دمایی  $196^{\circ}\text{C}$  تا  $+600^{\circ}\text{C}$  می‌باشد. آنالیزهای لیزر رامان اسپکتروسکوپی بر روی تعدادی از میانبارهای سیال موجود در کانی فلونئوریت انجام شد. کلیه آنالیزها توسط دستگاه لیزر رامان اسپکتروسکوپی Jobin Yvon LABRAM Raman spectrometer - confocal در آزمایشگاه میانبارهای سیال دانشگاه لئوبن در کشور اتریش انجام شد. این دستگاه مجهز به یک لیزر Nd - YAG  $532/0.2$  نانومتر می‌باشد.

### زمین‌شناسی منطقه

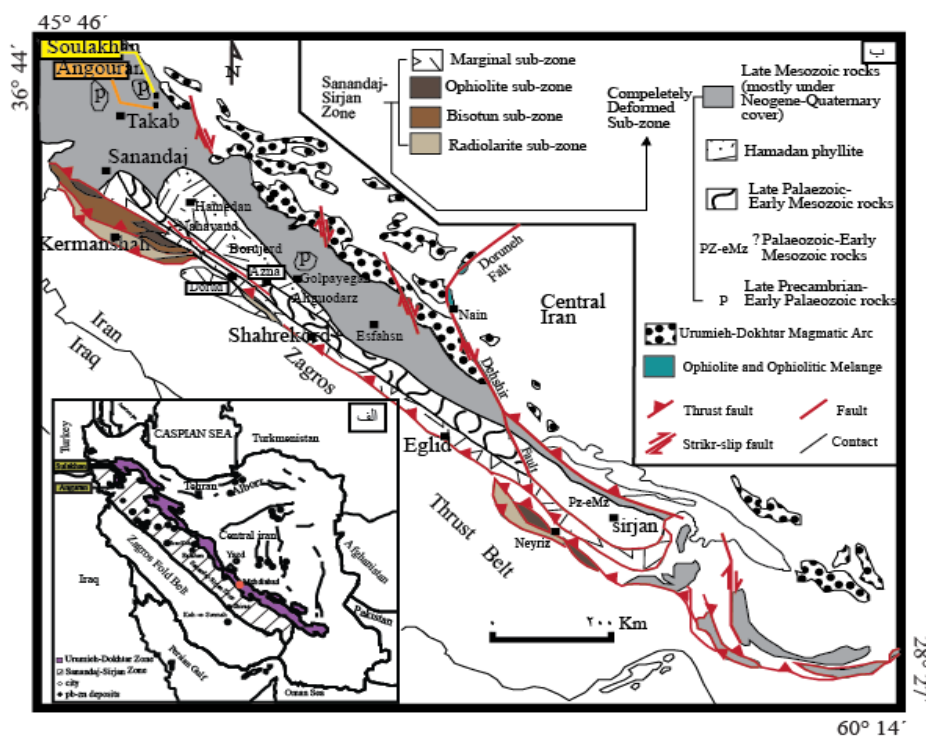
کانسار سولکان در منطقه تکاب قرار دارد. این کانسار به همراه معدن روی - سرب انگوران در شمال زون سنندج - سیرجان و در بخش غربی پهنه البرز - آذربایجان قرار گرفته‌است (شکل ۱ الف، ب). در منطقه تکاب شواهدی متعددی مبنی بر کوهزایی در مقیاس وسیع با سن ائوسن تا میوسن وجود دارد (Glennie, 2000; Alavi, 1994; Gilg et al., 2003; Daliran et al., 2013; Richards et al., 2006; Stocklin, 1998) که می‌توانند از دیدگاه تشکیل کانسارهای فلزی قابل توجه باشند (نجف‌زاده و همکاران، ۱۳۹۵ و منابع آن؛ مرنگی و همکاران، ۱۳۹۶ و منابع آن).

طراحی شده است. این پراکنش که به آن پراکنش رامان نیز می‌گویند برای هر ترکیب شیمیایی منحصر به فرد است. در این روش، محاسبات بر پایه اندازه‌گیری پرتوهای غیر الاستیک (رامان) پراکنش یافته از سطح ماده انجام می‌گیرد که نتایج آن به صورت یک طیف رامان (شدت نور پراکنش یافته در مقابل عدد موج نور پراکنش یافته) نمایش داده می‌شود. شوری فاز مایع در میانبارهای سیال با استفاده از لیزر رامان اسپکتروسکوپی بر اساس شکل هندسی طیف بدست آمده از فاز مایع یا به عبارتی محلول حاوی نمک‌ها قابل محاسبه می‌باشد (Baumgartner, Rull and De Saja 1986; Frantz et al., and Bakker, 2008; (1993).

هدف از انجام این پژوهش تعیین شوری میانبارهای سیال موجود در کانی فلونئوریت کانسار سولکان بوسیله آزمایش ریز دماسنجی و لیزر رامان اسپکتروسکوپی و همچنین مقایسه این دو روش با یکدیگر می‌باشد. کانسار فلونئوریت - روی - سرب سولکان در محدوده معدن روی سرب انگوران در زون سنندج - سیرجان و در ۱۲۵ کیلومتری غرب شهر زنجان واقع شده است. این کانسار در شمال پیت معدن روی - سرب انگوران قرار گرفته است.

### مواد و روش‌ها

پس از بررسی‌های صحرایی به منظور مطالعه میانبارهای سیال کانسار سولکان از سه طیف رنگی کانی فلونئوریت (دودی، سفید، بنفش) نمونه‌برداری شد. نمونه‌ها حتی‌الامکان خالص و شفاف و از ترانه‌های عمود بر رگه ماده معدنی، برداشت شدند. تعداد ۲۱ نمونه جهت تهیه مقاطع دوبر صیقل انتخاب گردید و به کارگاه مقطع‌گیری دانشگاه دامغان

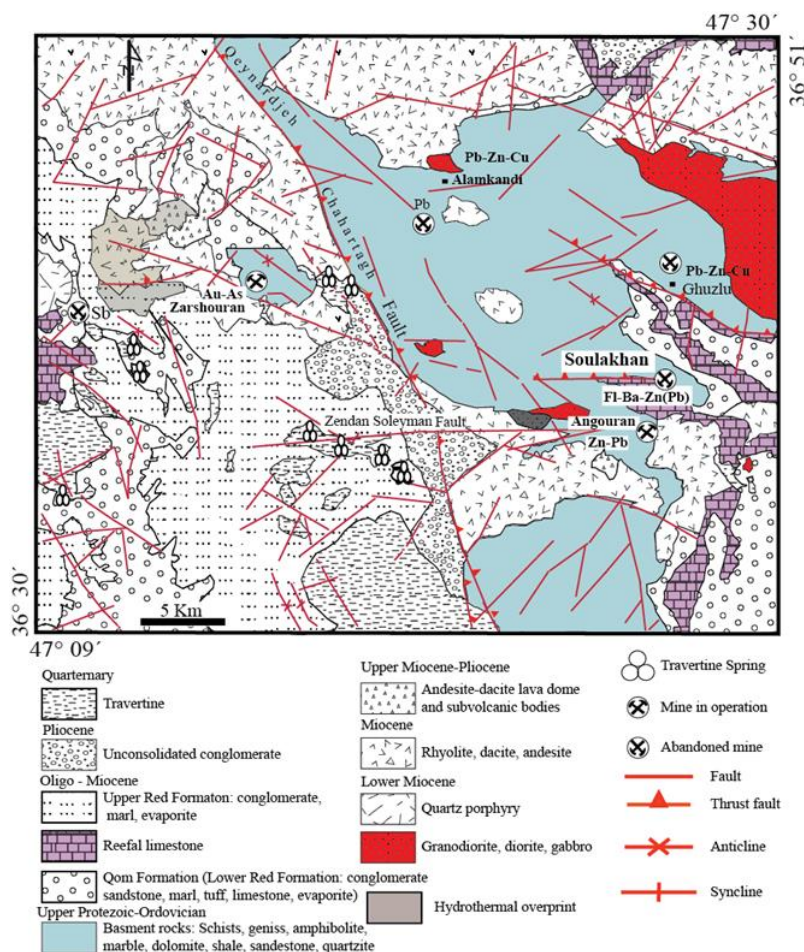


شکل ۱. الف) نقشه زمین‌شناسی معادن سرب و روی ایران. ب) موقعیت منطقه مورد مطالعه در زون سنندج - سیرجان (نقشه زمین‌ساختی جنوب باختری زون سنندج - سیرجان با تغییرات از Mohajjel et al., 2003)

بخش شمالی منطقه را به خود اختصاص داده است که شامل آهک‌های دریایی و تبخیری‌ها می‌باشد. سنگ‌شناسی این مجموعه نشان‌دهنده یک دریای کم عمق و توالی قاره‌ای است. با توجه به فسیل‌های موجود می‌توان زمان میوسن آغازی - میانی را به این واحد نسبت داد (Rahimpour - Bonab and Kazemi, 2003, Babakhani et al., 2002). به دلیل وجود گسل‌های تراسی، بیشتر لیتولوژی‌های منطقه در تماس با نهشته‌های ترشیری می‌باشند. نهشته‌های کواترنری در منطقه شامل مقادیر قابل توجهی از تراورتن با ضخامت ۳۰ متر، گراول و رسوبات آبرفتی هستند. در داخل تراورتن‌ها چشمه‌های آب گرم مشاهده می‌شود که از رسوبات کربناته منطقه سرچشمه می‌گیرند (Naumann, 1961; Damm, 1968). کانسار طلای گرمابی زرشوران تقریباً در ۳۰ کیلومتری شمال غرب کانسار سولکان و در داخل سنگ‌های ریولیت، آندزیت، توف و برش قرار دارد که سن آنها میوسن میانی تخمین زده شده است (Mehrabi et al., 1999). کانی‌زایی فلوئوریت - روی - سرب به صورت جانشینی در داخل مرمهرهای گرافیت‌دار رخ داده است. همچنین در بعضی قسمت‌ها، کانی‌زایی در مرز بین میکاشیت و مرمهرها گرافیت به چشم می‌خورد.

کانسار سولکان در ۵۰۰ متری شمال پیت معدن روی - سرب انگوران و در داخل کمپلکس‌های دگرگونی (core complex) پرکامبرین با ترکیب سنگ‌شناسی دولومیت، کوارتزیت، ضخامت نازکی از مرمر گرافیت‌دار افقی، آمفیبول‌شیست، لایه‌های کربناتی، بازالت‌های پیولوا با بدنه سرپانتینی شده، گنایس و میکاشیت قرار گرفته است (Daliran et al., 2012). این سری سنگ‌ها تحت تاثیر رخساره‌ی شیست سبز تا آمفیبولیت دگرگون شده‌اند (شکل ۲). مجموعه‌ی سنگی یاد شده نشانگر برآمدگی میان اقیانوسی می‌باشد (Daliran et al., 2013; Gazanfari, 1991). همچنین این مجموعه به وسیله‌ی مرمر و کوارتزیت‌ها از ماده‌ی معدنی تفکیک می‌شوند. مرز بین مرمرها و کمپلکس‌های دگرگونی تراسی یا به وسیله‌ی گسل تفکیک شده است. این ناپیوستگی بوسیله تکرار سرپانتینیت‌ها و شیست‌های سبز که گاه تا درجه آمفیبولیتی دگرگون شده‌اند مشخص است (Daliran et al., 2013). مطالعات سن‌سنجی انجام شده به روش Pb - U بر روی کانی زیرکن از گرانیتهای منطقه نشان می‌دهد که این گرانیتهای در زمان پان‌آفریکن (حدود ۵۶۰ میلیون سال پیش) تشکیل شده‌اند (حمدی، ۱۳۷۴).

سنگ میزبان ماده‌ی معدنی در کانسار سولکان بوسیله‌ی توالی معادل بخش F سازند قم با سن الیگو - میوسن پوشیده شده و قسمت اعظم



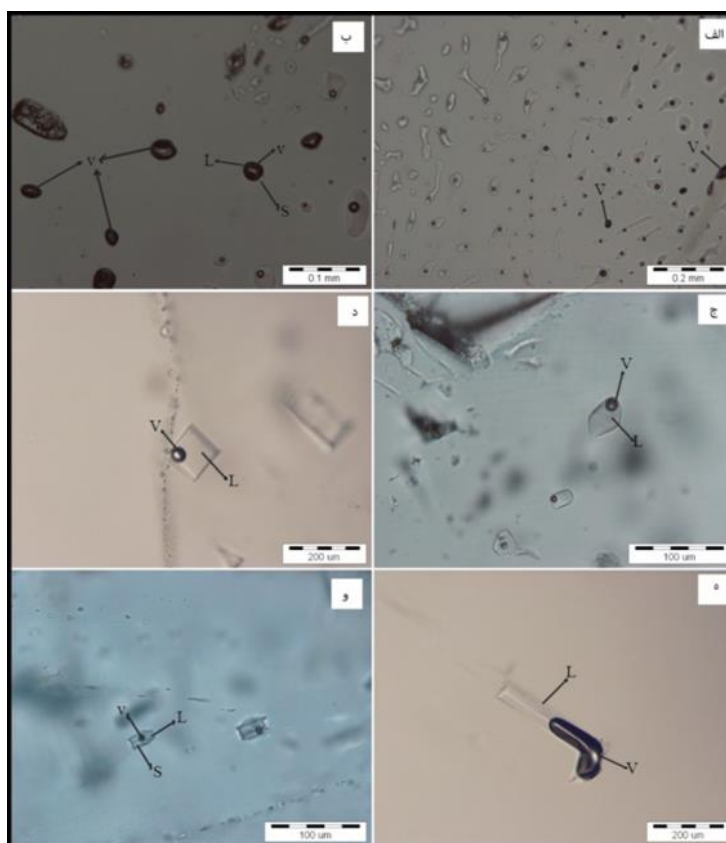
شکل ۲. نقشه زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه (با تغییرات از Daliran, 2008).

## بحث و نتایج

### پتروگرافی میانبارهای سیال

مطالعات پتروگرافی میانبارهای سیال می‌تواند به شناسایی روابط پیچیده میان میانبارهای سیال و کانی‌های میزبان کمک نماید (Goldstein and Reynolds, 1994; Van den Kerkhof and Hein, 2001) از این جهت در این مطالعه به بررسی دقیق پتروگرافی میانبارهای سیال موجود در کانی فلونوریت پرداخته شده است. میانبارهای سیال، به تعداد فراوان و با توزیع و ترکیب‌های متفاوت در فلونوریت سولکان وجود دارند. میانبارهای سیال مشاهده شده مطابق معیارهای (Rodder, 1984) به طور عمده از نوع اولیه، ثانویه و مقدار کمتر ثانویه دروغین می‌باشند. اشکال مشاهده شده میانبارهای سیال در کانی فلونوریت، به ترتیب فراوانی به صورت نامنظم، کشیده، پهن، کروی، بیضی و شکل منفی بلور و ناقص منفی بلور دیده شده‌اند. البته شکل‌های منفی بلور در فلونوریت دودی غالب می‌باشند. طبق رده‌بندی ارائه شده بوسیله (Shepherd et al., 1985) که بر مبنای تعداد فازهای

میانبارهای سیال تعریف شده است، ۶ نوع میانبار سیال به شرح زیر قابل تشخیص می‌باشد. نوع اول: گروهی از میانبارها می‌باشند که تنها از فاز گاز تشکیل شده‌اند (شکل ۳ الف و ب). نوع دوم: این نوع از میانبارهای سیال تماماً از مایع پر شده‌اند و ساده‌ترین نوع میانبار می‌باشند و به اشکال مختلفی دیده می‌شوند (اکثراً کروی) که احتمالاً حاصل یک باریک‌شدگی هستند (تک فازی مایع). نوع سوم: میانبارهای دوفازی غنی از مایع با فراوانی نسبتاً زیاد می‌باشند (شکل ۳ ج و د). نوع چهارم: میانبارهای دوفازی غنی از گاز می‌باشند که بیشتر حجم سیال را حباب گاز تشکیل می‌دهد (شکل ۳ ه). نوع پنجم: میانبارهای سه فازی جامد-مایع - گاز که فاز جامد در این نوع میانبارها، در حجمی از مایع احاطه شده است (شکل ۳ و). حضور میانبارهای سیال نوع یک همراه با میانبارهای سیال نوع چهارم می‌تواند نشان دهنده پدیده جوشش باشد (Simmons et al., 2000). تحت تاثیر این عمل، پایداری کمپلکس‌های حامل فلزات کمتر می‌گردد و ته‌نشست ناگهانی کانه‌ها در یک مقیاس کوچک اتفاق می‌افتد (Bodnar and Beane, 1980).



شکل ۳. تصاویر میکروسکوپی میانبارهای سیال در کانی فلونوریت کانسار سولکان. الف و ب) تجمعی از میانبارهای تک فازی گازی به همراه میانبارهای دو فازی غنی از مایع. ج و د) میانبارهای دو فازی غنی از مایع. ه) میانبارهای دو فازی غنی از گاز. و) میانبارهای سه فازی جامد - مایع - گاز.

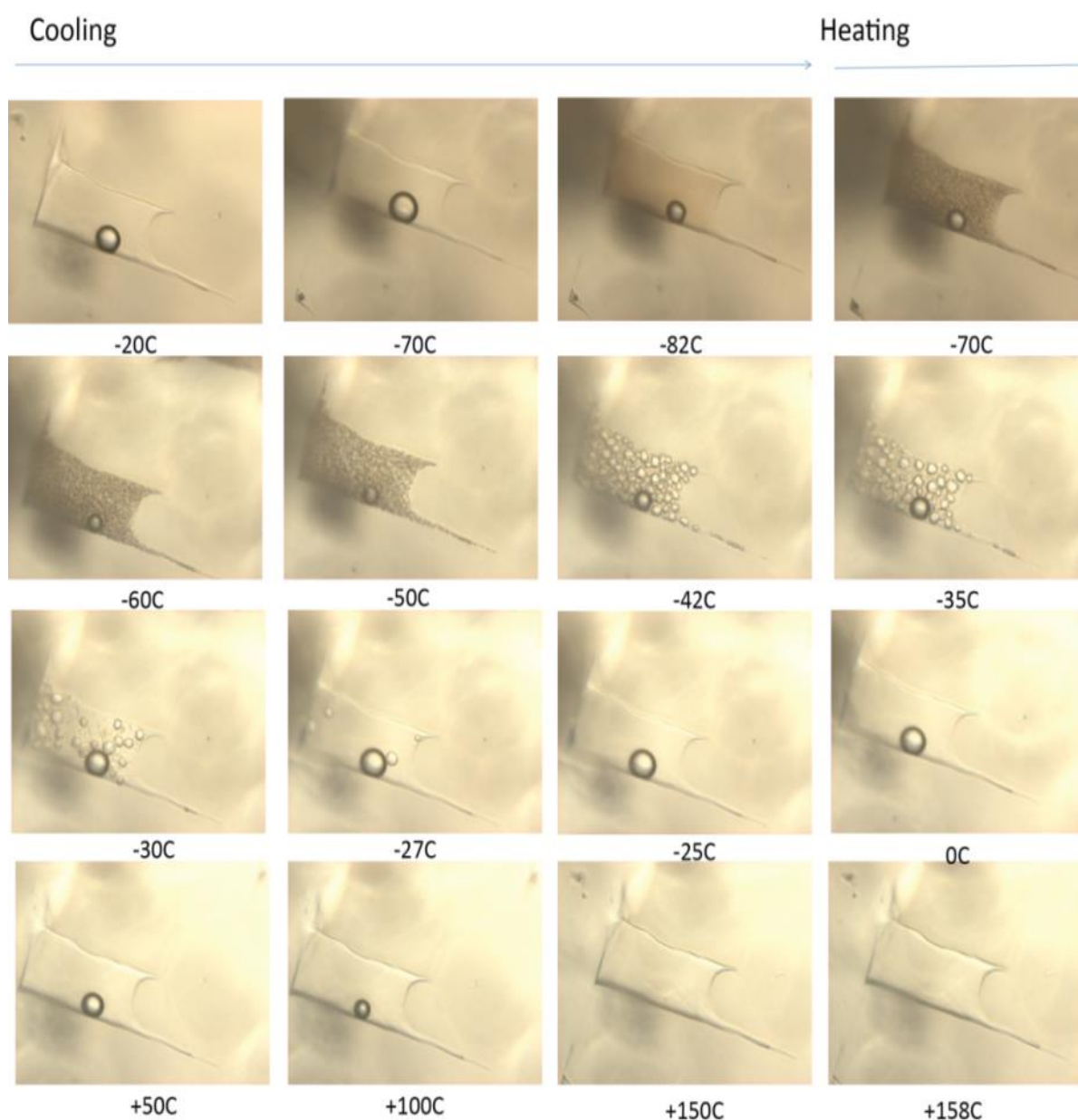
### ریزدماسنجی

آزمایش ریزدماسنجی شامل مراحل سرمایش و گرمایش بر روی ۱۳۵ میانبار سیال که بیشتر آنها اولیه و تعداد کمتری ثانویه کاذب بوده‌اند، انجام گردید (شکل ۴ - ۴) از این تعداد بر روی ۱۲۳ میانبار سیال، میزان

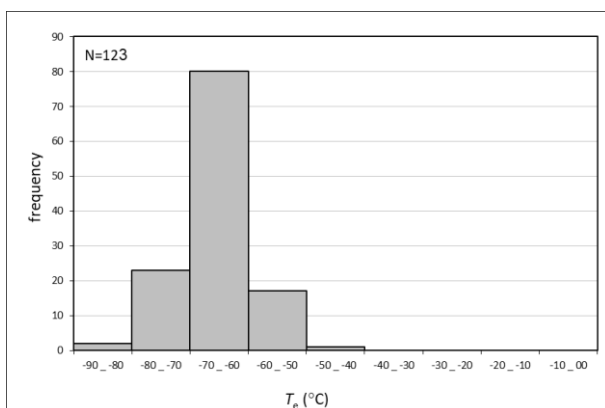
دمای ایزوتکتیک نیز اندازه‌گیری شد. طبق مطالعات ریزدماسنجی و با توجه به نمودارهای شکل ۵ محدوده دمای همگن‌شدگی برای ۱۳۲ میانبار سیال از ۱۲۰ تا ۱۹۰ درجه‌ی سانتی‌گراد تشخیص داده شد که بیشترین فراوانی در محدوده دمای ۱۷۰ - ۱۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد

گراد که بیشترین فراوانی را دارد، نشان‌دهنده‌ی سیستم  $\text{CaCl}_2(\text{Mg}) - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$  می‌باشد (Davis et al., 1990; Crawford, 1981;). همچنین محدوده دمایی حدوداً  $50^\circ\text{C}$  تا  $53^\circ\text{C}$  درجه سانتیگراد به حضور کاتیون‌های  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  و  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  و  $\text{Mg}^{2+}$  در محلول اشاره می‌نماید (Yao et al., 2001) و دمای بسته شدن میانبار سیال در سیستم  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$  را تایید می‌کند. البته در این حالت حضور کاتیون  $\text{Na}^+$  نسب به کاتیون  $\text{Ca}^{2+}$  همیشه بیشتر می‌باشد (Grandia et al., 2003).

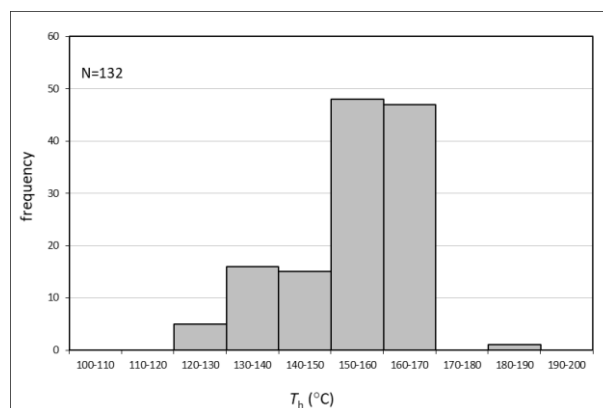
می‌باشد (شکل ۵ الف). برای انجام مطالعات سرمایش، میانبارهای سیال تا حدود  $90^\circ\text{C}$  درجه سانتی گراد سرد شدند و پس از انجماد کامل، به آرامی گرم گردیدند. دمای ذوب اولین بلور یخ در کانی فلوئوریت سولکان محدوده‌ی دمایی گسترده‌ای را به خود اختصاص می‌دهد. اما در سه محدوده‌ی دمایی  $50^\circ\text{C}$  تا  $60^\circ\text{C}$  (۱۷ میانبار سیال)،  $60^\circ\text{C}$  تا  $70^\circ\text{C}$  (۸۰ میانبار سیال) و  $70^\circ\text{C}$  تا  $80^\circ\text{C}$  (۲۳ میانبار سیال) درجه سانتیگراد بیشترین فراوانی را از خود نشان می‌دهند (شکل ۵ ب). دمای ایتکتیک میانبارهای سیال در محدوده‌ی دمایی حدوداً  $60^\circ\text{C}$  تا  $70^\circ\text{C}$  درجه سانتی



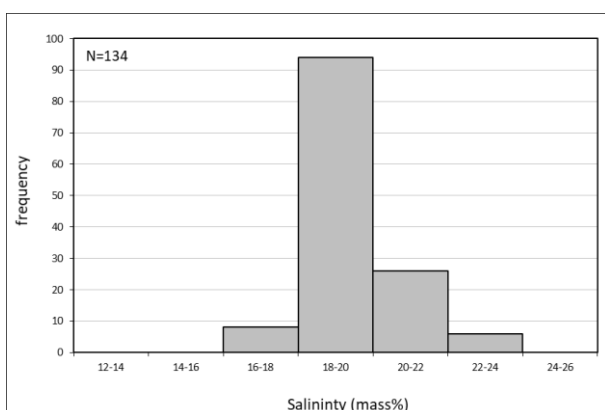
شکل ۴: تصاویری از تجربه سرمایش و گرمایش یک سیال درگیر دو فازی غنی از مایع در کانی فلوئوریت کنسار سولکان. شروع ذوب بلورهای یخ- ( $T_e$ ) تا ذوب آخرین بلورهای یخ ( $T_m$ ) و دمای همگن‌شدن به فاز مایع ( $T_h$ ).



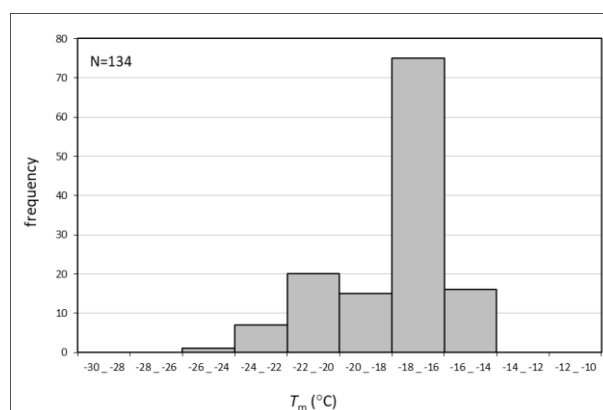
ب.



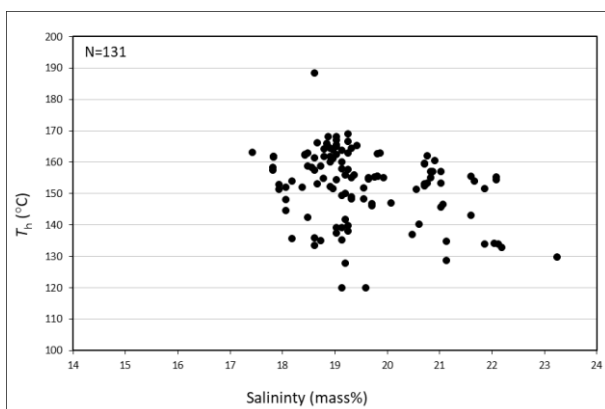
الف.



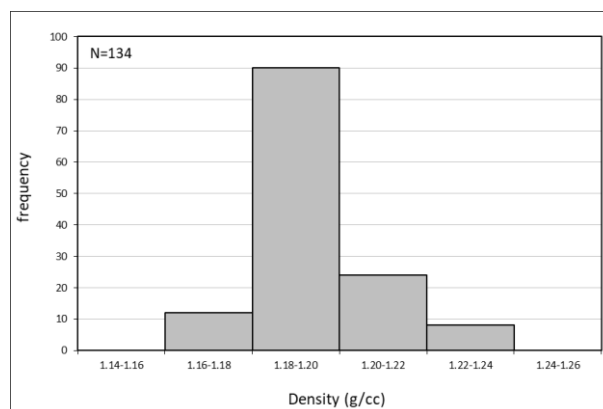
د.



ج.



و.



ه.

شکل ۵. الف) هیستوگرام دمای همگن شدگی ( $T_h$ )، ب) دمای اولین ذوب بلور یخ ( $T_e$ )، ج) دمای ذوب آخرین بلور یخ ( $T_m$ )، د) شوری در میانبرهای سیال اندازه‌گیری شده در کانی فلونوریت کانسار سولکان، ه) هیستوگرام چگالی میانبار سیال، و) نمودار دمای همگن شدن در مقابل شوری میانبار سیال در فلونوریت کانسار سولکان

در تعداد کمتری از میانبرهای سیال دمای اولین ذوب بلور یخ در محدوده ۵۶ - درجه سانتی‌گراد اندازه‌گیری شده است که نشان دهنده حضور فاز  $CO_2$  در میانبار سیال می‌باشد. اغلب میانبرهای سیال حاوی  $CO_2$  قبل از همگن شدن و در حین گرمایش شکفته می‌شوند یا به عبارتی به علت فشار درون میانبار سیال عمل تراوش اتفاق می‌افتد (شکل ۵ ج). میزان شوری محلول با استفاده از نرم افزار AqSo Vir از

(Shepherd et al., 1985). این پدیده در انجام آزمایش گرمایش در دمای ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد قابل مشاهده بود. دمای ذوب آخرین بلور یخ برای ۱۳۴ میان بار سیال بین ۲۵٫۵ - تا ۱۴٫۴ - درجه ی سانتی‌گراد با فراوانی در محدوده ۱۸ - تا ۱۶ - درجه ی سانتی‌گراد تعیین گردید

$$\Delta v_1 = 3222.8 + 1.69 \text{ sal} \quad \longrightarrow \quad \text{معادله ۱}$$

در رابطه فوق  $\Delta v_1$  عدد موج طیف رامان ( $\text{cm}^{-1}$ ) و sal شوری (mass %) است.

### نتیجه‌گیری

با انجام مطالعات پتروگرافی میانبارهای سیال در کانسار سولکان بر روی کانی فلونوریت، میانبارهای سیال بیشتر به صورت اشکال نامنظم، کشیده، پهن، کروی، بیضی و شکل منفی بلور و ناقص منفی بلور تشخیص داده شد. همچنین بر مبنای تعداد فاز، شش نوع مشاهده شده‌اند. طبق مطالعات ریزدماسنجی انجام شده بر روی میانبارهای سیال اولیه و دوفازی، دامنه‌ی دمای همگن شدگی در کانی فلونوریت ۱۲۰ تا ۱۹۰ درجه سانتی گراد، محدوده‌ی دمای ذوب آخرین بلور یخ بین ۲۵،۵ - تا ۱۴،۴ - درجه - ی سانتی گراد تعیین گردید. میزان شوری با بیشترین فراوانی مقدار ۱۸ تا ۲۰ در سیستم  $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl} - \text{CaCl}_2$  اندازه‌گیری شد. طیف‌های بدست آمده از اندازه‌گیری‌های لیزر رامان اسپکتروسکوپی بر روی فاز مایع در میانبار سیال دو فازی غنی از مایع نشان می‌دهد که فاز مایع  $\text{H}_2\text{O}$  همراه با یون‌های کلرید می‌باشد. بر اساس توزیع کوشی - لورنتز و آنالیزهای لیزر رامان اسپکتروسکوپی بر روی یکی از میانبار سیالی که بررسی‌های ریزدماسنجی آن انجام شده بود درجه شوری ۱۸،۶ تا ۱۸،۱ درصد محاسبه گردید. مقایسه نتایج بدست آمده در محاسبه شوری میانبارهای سیال دو فازی غنی از مایع بر اساس روش‌های ریزدماسنجی و لیزر رامان اسپکتروسکوپی نشان دهنده انطباق نتایج روش‌های یاد شده با یکدیگر و دقت روش لیزر رامان اسپکتروسکوپی است.

نتایج بدست آمده از اندازه‌گیری‌های ریزدماسنجی و لیزر رامان اسپکتروسکوپی نشان می‌دهند که در مطالعات میانبارهای سیال می‌توان با کاربرد روش لیزر رامان اسپکتروسکوپی به صورت انفرادی و یا ترکیبی به نتایج دقیق و قابل اعتمادی دسترسی یافت. البته با توجه به زمان کوتاه انجام آنالیز لیزر رامان اسپکتروسکوپی نسبت به روش‌های ریزدماسنجی، این روش در تعیین میزان شوری میانبارهای سیال از کارایی قابل تاملی برخوردار است.

### قدردانی

نویسندگان این مقاله، از مدیریت محترم مجتمع سرب و روی انگوران جهت بازدید زمین‌شناسی از محدوده معدن، کارشناسان محترم شرکت مهندسی مشاور کوشا معدن که در مراحل نمونه‌برداری ما را همراهی کردند و همچنین پروفسور دکتر رونالد باکر از دانشگاه مونتان لئون که امکان استفاده از آزمایشگاه میانبارهای سیال را برای ما فراهم نمودند، تشکر و قدردانی می‌نمایند.

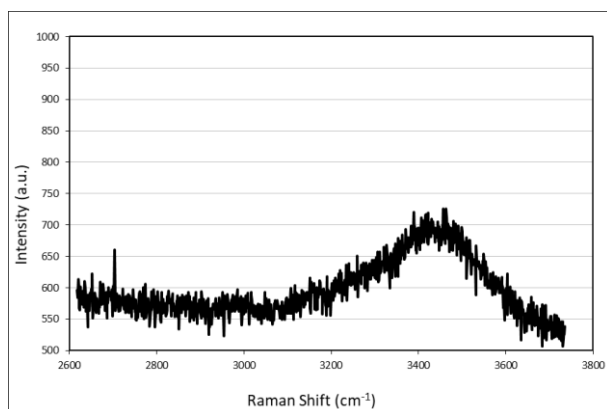
بسته نرم افزاری (© R.J. Bakker 2008) v.2 Software Package Fluid و بر مبنای معادلات (Oakes at al. 1990) بدست آمده است. میزان شوری ( $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$ ) با بیشترین فراوانی در محدوده ۱۸ تا ۲۰ درصد در سیستم  $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl} - \text{CaCl}_2$  اندازه‌گیری شد (شکل ۵ د). با استفاده از شوری میانبارهای سیال و دمای همگن شدن می‌توان چگالی سیال را با تقریب نسبتاً خوبی محاسبه نمود (شکل ۵ و). بطوریکه ملاحظه می‌گردد میانبارهای سیال مطالعه شده در فلونوریت - های کانسار سولکان، چگالی با مقدار ۱،۱۷ تا ۱،۲۳ گرم بر سانتی‌متر مکعب را نشان می‌دهند. در روند تکامل سیال گرمایی پدیده سردشدگی به وقوع پیوسته است و کاهش دمای همگن‌شدگی، سبب افزایش چگالی، کاهش سرعت سیال کانسنگ‌ساز و در نهایت نهشت مواد معدنی شده است. شکل ۵ و نمودار دمای همگن شدن در مقابل شوری میانبار سیال در فلونوریت کانسار سولکان را نشان می‌دهد. با توجه به نمودار با افزایش دما میزان شوری کاهش و در برخی از میانبارهای سیال ثابت باقی می‌ماند البته تغییرات میزان شوری نسبت به افزایش دما چندان زیاد نمی‌باشد که این امر می‌تواند نشانگر اختلاط سیال مؤثر در کانی‌زایی با آب جوی باشد.

### اندازه‌گیری شوری میانبار سیال با استفاده از لیزر رامان

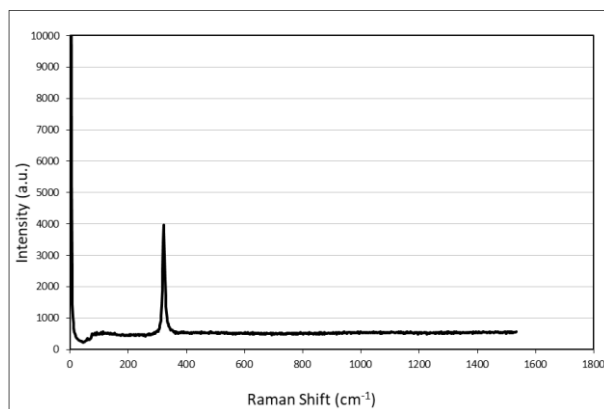
#### اسپکتروسکوپی

به منظور شناسایی دقیق‌تر فازهای مایع و گاز و محاسبه شوری فاز مایع بر مبنای روشی متفاوت از ریزدماسنجی، از روش لیزر رامان اسپکتروسکوپی استفاده شده است. از این رو بر روی کانی میزبان و یک میانبار سیال که اندازه‌گیری‌های ریزدماسنجی بر روی آن صورت گرفته بود، آنالیز لیزر رامان اسپکتروسکوپی انجام گردید. طیف بدست آمده از آنالیزهای لیزر رامان اسپکتروسکوپی بر روی کانی میزبان نشان دهنده یک پیک شاخص در  $\text{cm}^{-1} - 321,3^1$  می‌باشد که معرف کانی فلونوریت است. طیف رامان حاصل از آنالیز فاز گاز در محدوده  $\text{cm}^{-1} - 3657^1$  قرار می‌گیرد که نشانگر بخار آب (Chou et al., 1990) می‌باشد. همچنین دو اندازه‌گیری به وسیله لیزر رامان اسپکتروسکوپی بر روی فاز مایع انجام شد، طیف‌های بدست آمده بیانگر وجود آب به عنوان محلول اصلی هستند (شکل ۶ ج و د). بطوریکه در شکل ۶ ج و د نیز مشاهده می‌گردد، طیف‌های بدست آمده با طیف رامان آب خالص تفاوت چشم‌گیری نشان می‌دهند که حاکی از جایجائی پیک ۱ (مراجعه شود به توزیع کوشی - لورنتز، شکل ۷) در هر دو اندازه‌گیری می‌باشد.

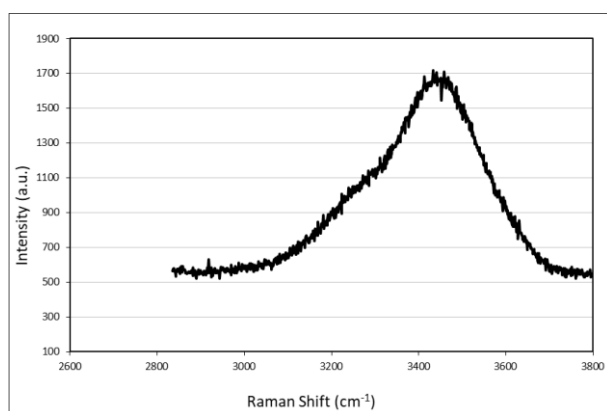
با توجه به توزیع کوشی - لورنتز، طیف رامان برای آب خالص نشان دهنده سه پیک در  $\text{cm}^{-1} - 3220^1$  (پیک ۱)،  $\text{cm}^{-1} - 3433^1$  (پیک ۲) و  $\text{cm}^{-1} - 3617^1$  (پیک ۳) به شرح شکل ۷ می‌باشد. طبق مطالعات Baumgartner and Bakker (2008) موقعیت پیک شماره ۱ بر روی طیف یاد شده به عنوان یک فاکتور مهم در تعیین شوری محلول‌ها بویژه در سیستم  $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$  بشمار می‌رود. شوری محلول می‌تواند بر مبنای رابطه پیشنهاد شده زیر محاسبه گردد. بر پایه جایجائی پیک ۱ و با استفاده از نرم افزار Peak Fit 2002 v. 4. 12 (شکل ۸ و ۹) و رابطه پیشنهادی (Baumgartner and Bakker, 2008) شوری فاز مایع محاسبه گردید که نتایج آن به ترتیب برای دو اندازه‌گیری متوالی ۱۸،۶ و ۱۸،۱ درصد می‌باشد.



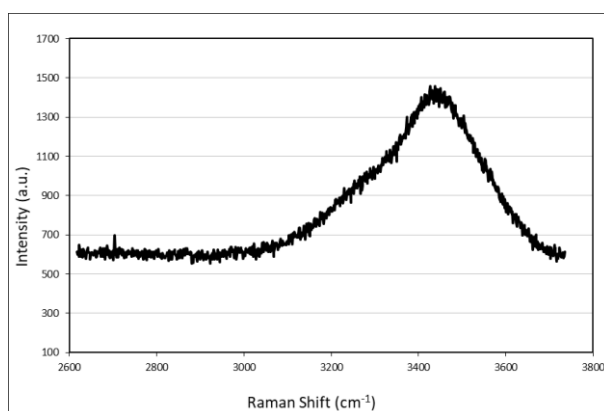
ب.



الف.

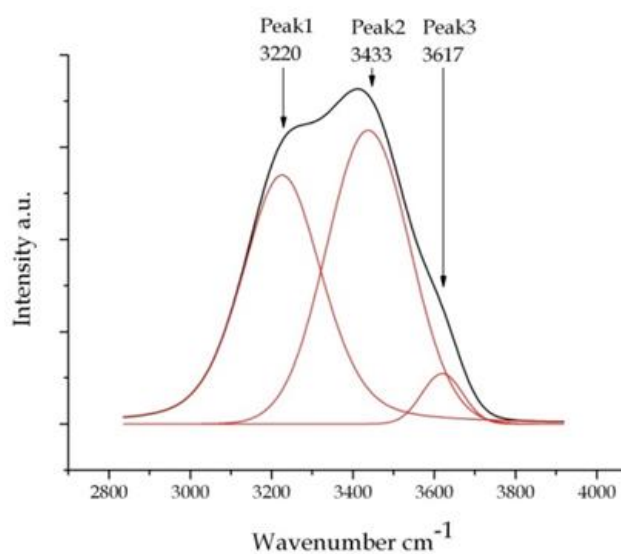


د.

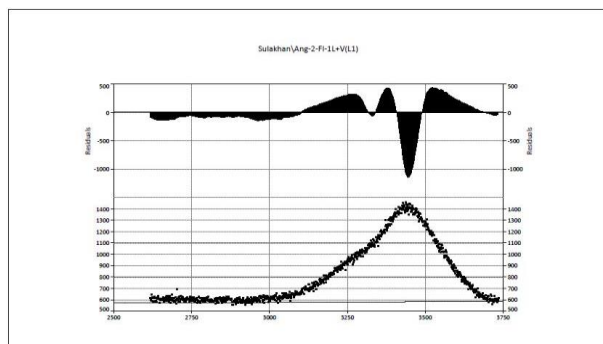


ج.

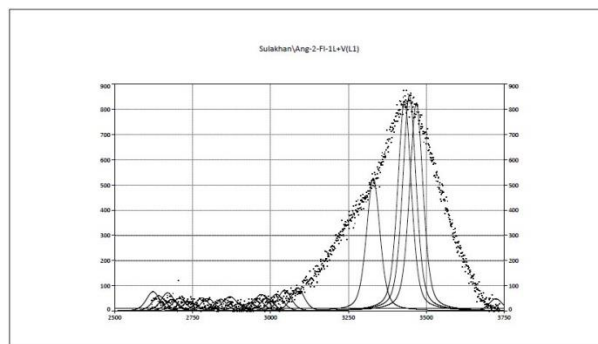
شکل ۶. طیف‌های بدست آمده از اندازه‌گیری‌های لیزر رامان اسپکتروسکوپی بر روی یک میانبار سیال منفرد. الف) کاننی میزبان (فلوئوریت) ب) فاز گاز (H<sub>2</sub>O) و ج، د) فاز مایع (H<sub>2</sub>O ± Salt)



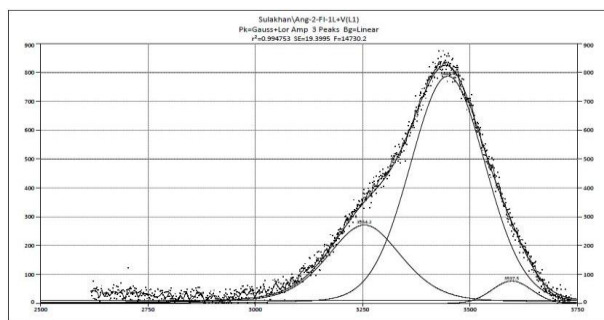
شکل ۷. توزیع کوشی - لورنتز برای طیف رامان آب خالص



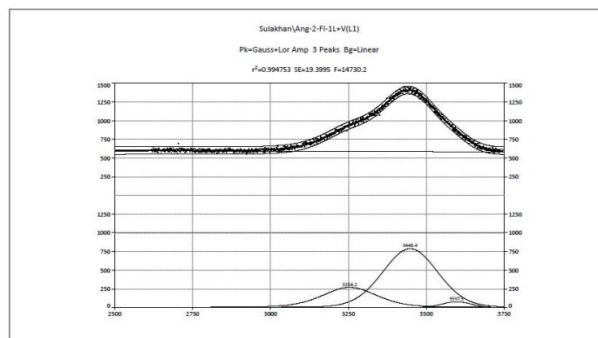
ب.



الف.

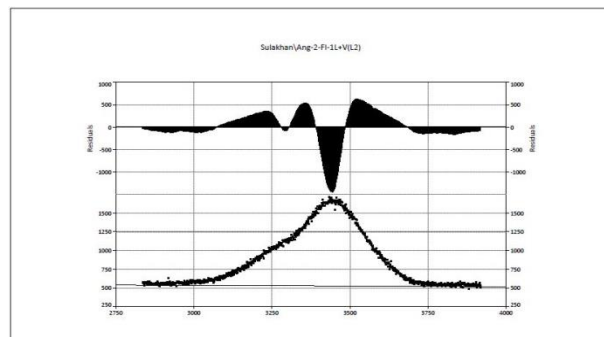


د.

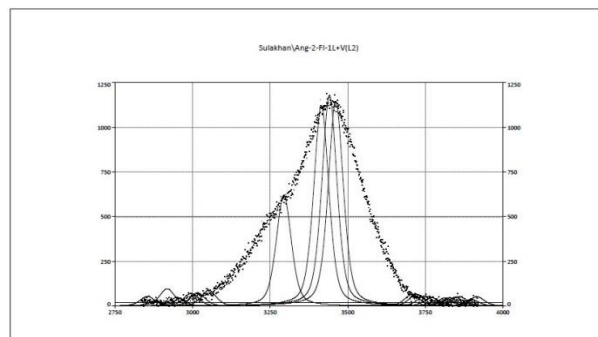


ج.

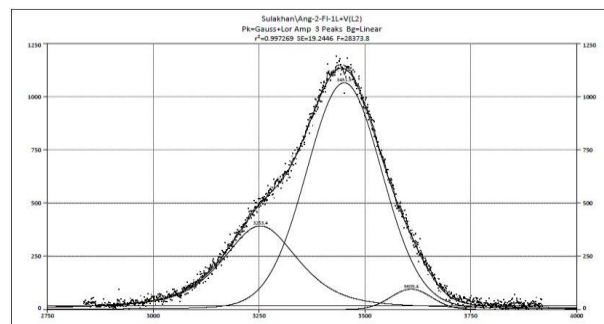
شکل ۸. پردازش طیف رامان فاز مایع میانبار سیال منفرد (طیف مرجع: شکل ۶ - ج) بر مبنای توزیع کوشی - لورنتز و با استفاده از نرم افزار 12. 4. 2002 v. Peak Fit (الف) برآورد پیک‌های (نقاط حداکثر) منحنی، (ب) رسم منحنی بر مبنای روش باقیمانده، (ج) برآورد بازه اطمینان، (د) تفکیک پیک‌های (نقاط حداکثر) منحنی. میزان جابجایی پیک شماره ۱ نسبت به طیف رامان آب خالص حاکی از شوری فاز مایع میانبار سیال است.



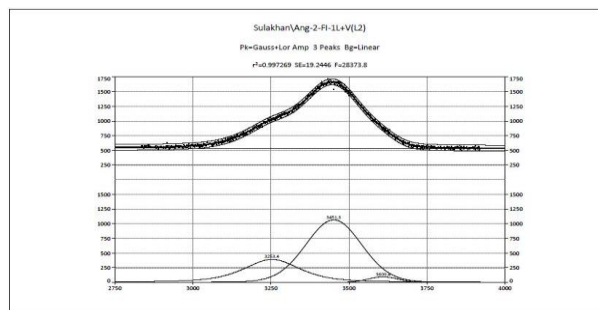
ب.



الف.



د.



ج.

شکل ۹. پردازش طیف رامان فاز مایع میانبار سیال منفرد (طیف مرجع: شکل ۶ - د) بر مبنای توزیع کوشی - لورنتز و با استفاده از نرم افزار 12. 4. 2002 v. Peak Fit (الف) برآورد پیک‌های (نقاط حداکثر) منحنی، (ب) رسم منحنی بر مبنای روش باقیمانده، (ج) برآورد بازه اطمینان، (د) تفکیک پیک‌های (نقاط حداکثر) منحنی. میزان جابجایی پیک شماره ۱ نسبت به طیف رامان آب خالص حاکی از شوری فاز مایع میانبار سیال است.

## منابع

- احمدی، ب.، ۱۳۷۴، زمین‌شناسی ایران، سنگ‌های رسوبی پرکامبرین - کامبرین در ایران، انتشارات سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور.
- مرنگی، ح.، عظیم‌زاده، ا. م.، نباتان، ق.، کوهستانی، ح.، محمدی نیایی، ر.، ۱۳۹۶، کاربرد کانی‌شناسی و ژئوشیمی عناصر فرعی و کمیاب در تعیین فازهای حامل عناصر استراتژیک در معدن روی و سرب انگوران - جنوب غرب زنجان، مجله زمین‌شناسی کاربردی پیشرفته، پاییز ۱۳۹۶، دوره ۷، شماره ۲۵، ص ۱۱۳ - ۹۵.
- نجف‌زاده، م.، ابراهیمی، م.، مختاری، م. ع.، ا.، کوهستانی، ح.، ۱۳۹۵، رخداد معدنی عرشاه: کانه‌زایی اپی‌ترمال طلا - آرسنیک - آنتیموان تیپ کارلین در پهنه فلززایی تکاب - انگوران - تخت سلیمان، آذربایجان غربی، مجله زمین‌شناسی کاربردی پیشرفته، جلد ۲۲، ص ۶۲ - ۷۷.
- Alavi, M., 1994, Tectonics of the Zagros orogenic belt of Iran: new data and interpretation. *Tectono physics*, Vol: 229, p: 211 - 238.
- Babakhani, A.R., Omrani, J., Mosavi, A., Abdolahi, H.R., 2002, Geological maps 1: 10,000 Anguran area, Geological Survey and mineral exploration of Iran and Iran Zinc Mines Development Company, unpublished.
- Bakker, R., Azimzadeh, A.M. 2017, Combined Raman spectroscopy and low temperature microthermometry: Identification of salts in fluid inclusions. Second biennial fluid inclusion conference (INFI - II). University of Zanjan.
- Raman spectroscopy of pure H<sub>2</sub>O and NaCl - H<sub>2</sub>O containing synthetic fluid inclusions in quartz - a study of polarization effects. *Mineralogy and Petrology*, Vol: 95 (1 - 2), P: 1 - 15.
- Baumgartner, M., Bakker, R., 2008, Raman spectroscopy of pure H<sub>2</sub>O and NaCl - H<sub>2</sub>O containing synthetic fluid inclusions in quartz - a study of polarization effects. *Mineralogy and Petrology*, Vol: 95 (1 - 2), P: 1 - 15.
- Beane, R.E., 1983, The magmatic - meteoric transition. *Geotherm. Resour. Coun. Spec. Rep*, Vol: 13, P: 245-253.
- Bodnar, R.J., Beane, R.E., 1980, Temporal and spatial variations in hydrothermal fluid characteristics during vein filling in preore cover overlying deeply buried porphyry Copper, type mineralization at red mountain, Arizona, *Economic Geology*, Vol: 75, P: 876 - 893.
- Chou, I. M., Pasteris, J.D., Seitz, J.C., 1990, High - density volatiles in the system C-O-H-N for the calibration of a laser Raman microprobe. *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol: 54, P: 535-543.
- Crawford, M.L., 1981, Phase equilibria in aqueous fluid inclusions. *Mineral. Assoc. Can. Short Course Handbook*, 6: 75 - 100.
- Daliran, F., 2008, The carbonate rock - hosted epithermal gold deposit of Agdarreh, Takab geothermal field, NW Iran - hydrothermal alteration and mineralization. *Miner. Deposita*, Vol: 43, P: 383-404.
- Daliran, F., Pride, K., Walther, J., Berner, Z.A., Bakker, R.J., 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.
- Damm, B., 1968, Geologie des Zendan - I Suleiman und seiner Umgebung südöstliches Balqash - Gebirge Nordwest - Iran. *Beiträge zur Archäologie und Geologie des Zendan - I Suleiman*, Teil 1. Franz Steiner Verlag, Wiesbaden, P: 1-52.
- Davis, D.W., Lowenstein, T.K., Spencer, R.J., 1990, Melting behavior of fluid inclusions in laboratory - grown halite crystals in the systems NaCl - H<sub>2</sub>O, NaCl - KCl - H<sub>2</sub>O, NaCl - MgCl<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O, And NaCl - CaCl<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol: 54, P: 591-601.
- Frantz, J.D., Dubessy, J., Mysen, B., 1993, An optical cell for Raman spectroscopic studies of supercritical fluids and application to the study of water to 500°C and 2000 bar. *Chemical Geology*, Vol: 106, P: 9-26.
- Frezzotti, M.L., Tecce, B., Casagli, A., 2012, Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis. *Journal of Geochemical Exploration*, Vol: 112, P: 1-20.
- Gazanfari, F., 1991, Metamorphic and igneous petrogenesis in NE of Takab with special regard to zinc mineralization in the Angouran mine. Unpublished MSc Thesis, Teheran University, P: 530. (in Farsi).
- Gilg, H.A., Allen, C., Balassone, G., Boni, M., Moore, F., 2003, The 3 - stage evolution of the Angouran Zn Oxide - Sulfide deposit, Iran. In: Eliopoulos D Et Al (Eds) mineral exploration and sustainable development. Millpress, Rotterdam: P: 77-80.
- Gilg, H.A., Boni, M., Balassone, G., Allen, C., David, B., Moore, F., 2006, Marble - hosted sulphide ores in the Angouran Zn - (Pb - Ag) deposit, NW Iran: interaction of sedimentary brines with a metamorphic core complex. *Mineralium Deposita*, Vol: 1, P: 1-16.
- Glennie, K.W., 2000, Cretaceous tectonic evolution of Arabia's eastern plate margin: A tale of two oceans in: Middle East models of Jurassic/Cretaceous carbonate systems. *SEPM special Publication*, Vol: 69, P: 9-20.
- Goldstein, R.H., Reynolds, T., 1994, Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals: *SEPM Short Course* 31. Society for Sedimentary Geology, Vol: 199, P: 1 - 43.
- Grandia, F., Cardellach, E., Canals, A., Banks, D.A., 2003, Geochemistry of the fluids related to epigenetic carbonate - hosted zn - pb deposits in the Maestrat basin, Eastern Spain: fluid inclusion and isotope (Cl, C, O, S, Sr) evidence. *Economic Geology*, Vol: 98, P: 933-954.
- Guilbert, J.M., Park, Jr.C.F., 1997, The geology of ore deposits, Freeman and company, New York, P: 985.
- Mehrabi, B., Yardley, B.W.D., Cann, J.R., 1999, Sediment - hosted disseminated gold mineralization at Zarshuran, NW Iran. *Miner Deposita*, Vol: 34, P: 673 - 696.

- Mohajjel, M., Fergusson, C.L., Sahandi, M.R., 2003, Cretaceous - Tertiary convergence and continental collision, Sanandaj - Sirjan zone, Western Iran. *Journal of Asian Earth Sciences*, Vol: 21, P: 397 - 412.
- Naumann, E., 1961, *Geographische Und Geologische Einordnung*. Teheran forsch, Vol: 1, P: 15-32.
- Rahimpour - Bonab, H., Kazemi, H., 2003, Geology, mineralogy and genesis of the gharah - gol boron deposit, Swofzanzan, Iran. *J Sci univ Tehran*, Vol: 29, P: 1-23.
- Richards, J.P., Wilkinson, D., Ullrich, T., 2006, Geology of the sari gunay epithermal gold deposit, Northwest Iran. *Econ.Geol*, Vol: 101, P: 1455-1496.
- Roedder, E., 1984, Fluid inclusions: Reviews in mineralogy, Vol: 12, p: 644.
- Rull, F.D., Saja, J.A., 1986, Effect of electrolyte concentration on the Raman spectra of water in aqueous solutions. *J Raman Spectrosc*, Vol: 17, P: 167-172.
- Shepherd, T., Rankin, A.H., Alderton, D., 1985, A practical guide to fluid inclusions studies, Blackie, Glasgow, P: 239.
- Simmons, S.F., Simpson, M.P. Mauk, J., 2000, The mineral products of boiling in the golden cross epithermal deposit. *New Zealand Minerals and Mining Conference Proceedings*, P: 209 - 216.
- Stöcklin, J., 1968, Structural history and tectonics of Iran - a review. *Bull. Am. Assoc. Pet. Geol.*, Vol: 52, P: 1223-1258.
- Van den Kerkhof, A.M., Hein, U.F., 2001, Fluid inclusion petrography. *Lithos*, Vol: 55, P: 27-4.
- Yao, Y., Murphy, P.J., Robb, L.J., 2001, Fluid characteristics of granitoid - hosted gold deposits in the birimian terrane of Ghana: a fluid inclusion microthermometric and Raman spectroscopic study. *Economic Geology*, Vol: 96, P: 1611-43.