



دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر  
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال دوازدهم، شماره‌ی ۴۶  
تابستان ۱۴۰۰، صفحات ۳۹-۵۳

## طیف سنجی لیزر رامان فازهای شیمیایی داخل میانبراهای سیال کانسار مس، طلای مسجد داغی شمال غرب ایران

صولت عطالو

گروه زمین شناسی و معدن، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

Email: [atasolat@iau.ac.ir](mailto:atasolat@iau.ac.ir)

دریافت: ۱۴۰۱/۰۲/۲۶ بازنگری: ۱۴۰۱/۰۳/۱۴ پذیرش نهایی: ۱۴۰۱/۰۳/۱۹

### چکیده

کانسار مسجدداغی در زون ماگمایی- فلززایی ارسباران و در تقسیم‌بندی زون‌های ساختاری ایران در زون البرز- آذربایجان واقع شده است. وسیع‌ترین واحد سنگی منطقه آندزیت تا تراکی آندزیت بوده و آگلومرای آندزیتی، توف سنگی لاتیتی و هورنبلند بازالت پورفیری در ارتفاعات شرقی و فلیش‌های ائوسن در جنوب منطقه گسترش دارند. توده میزبان کانه‌زایی دیوریت پورفیری و دگرسانی‌ها شامل پتاسیک، فلیک، آرژلیک و سیلیسی شدن می‌باشد. بیش‌ترین بافت کانه‌زایی بافت پراکنده بوده و بافت‌های پرکننده فضای خالی، رگه و رگچه نیز شایع می‌باشد. علاوه بر زون‌های استوک و رک و رگه‌های ضخیم سیلیسی، وجود دایک‌های دیوریتی و مافیکی، رگه‌های سیلیسی خاکستری مینرالیزه، سیلیسی سفید، سیلیسی- باریتی، سولفیدی، ژیپسی و کلسیتی از پدیده‌های مهم کانسار مسجدداغی می‌باشد. مطالعات پتروگرافی ۲۶ مقطع دوبر صیقل و سنجش پارامترهای ژئوترموتری ۱۰۵ میانبر سیال اولیه در چهار گروه رگه سیلیسی خاکستری، سیلیسی سفید، سیلیسی خاکستری- سفید و سیلیسی- باریتی ۶ گمانه حفاری صورت گرفت. وجود فازهای جامد ناشناخته، فازهای جامد اپک همراه فازهای نمک و دمای ائوتکتیک (میانگین  $40/86^{\circ}\text{C}$ ) میانبراهای سیال مسجدداغی، ضرورت شناسایی همه فازهای داخل میانبراهای سیال را تقویت نمود. تعداد ۱۰ میانبر سیال براساس مطالعات پتروگرافی انتخاب و با روش طیف سنجی لیزر رامان آنالیز گردید. در طیف سنجی لیزر رامان بر اساس بیک‌های اصلی شدت رامان کانی‌هایی با ترکیب شیمیایی مگنتیت، انگلزیت، مالاکیت، سروزیت، کروندوم، اورتوکلاز، انیدریت، فلورآپاتیت، پاراگونیت، فورستریت، رتیل، هماتیت، آمبلی‌گونیت، اپسومیت، کوارتز، باریت، بلند، آرتینیت، کریزوتیل، سانیدین، پاراگاسیت و سولفور و دی اکسیدکربن در داخل میانبراهای سیال کانسار مسجدداغی شناسایی گردید.

**کلید واژه:** طیف سنجی رامان، میانبر سیال، دیوریت پورفیری، دگرسانی، فازهای شیمیایی، مسجدداغی، سیه رود.

## مقدمه

کانسار مسجد داغی در شمالغرب ایران، در فاصله ۴ کیلومتری شرق سیه رود به جلفا در مجاورت رود ارس و با مرکزیت مختصات "۴۰' ۵۲' ۳۸° عرض و "۲۵' ۵۶' ۴۵° طول جغرافیایی واقع شده است (شکل ۱).

اکتشاف منطقه معدنی مسجدداغی از سال ۱۳۷۹ توسط سازمان زمین‌شناسی کشور با نمونه‌برداری سنگی، حفر ۱۸ ترانشه اکتشافی بر روی رگه‌های سیلیسی، تهیه نقشه زمین‌شناسی اکتشافی ۳۰۰۰: ۱ (شکل ۲) [۱] و ۵۰۰۰: ۱، حفاری ۱۶ گمانه اکتشافی مجموعاً بطول ۱۸۸۲ متر با شناسایی آنومالی طلا-مس شروع شده است [۲].

اکبرپور رساله دکتری [۳]، زنوزی [۴] و یداللهی میدانی [۵] مطالعات رساله کارشناسی ارشد خود را در این کانسار انجام داده‌اند. ابراهیمی و همکاران مطالعاتی در این کانسار داشته‌اند [۶]. شرکت ملی صنایع مس ایران در سال ۱۳۸۸ با حفر ۶۷ گمانه به طول ۳۸۶۰۰ متر، اکتشافات کانسار را تکمیل نموده و ۲۰۴ میلیون تن ذخیره مس با عیار متوسط ۳/۳ درصد و ۲۰ میلیون تن ذخیره طلا با عیار متوسط ۳۲۰ ppb برآورد کرده است [۲]. سن کانه زایی پورفیری مسجدداغی با سن سنجی ایزوتوپی به روش Re-Os بر روی مولیبدنیت‌های موجود در استوک و رگه‌های سیلیسی برابر ۲۰/۴۶ میلیون سال برآورد شده است [۷].

یکی از روش‌های تجزیه میانبارهای سیال مبتنی بر سالم نگه‌داشتن میانبارهای سیال، روش غیرمخرب طیف سنجی لیزر رامان (Laser Raman Spectroscopy) با کاربرد گسترده در تشخیص کیفی فازهای جامد، مایع، گاز و تشخیص یون‌های چند اتمی در محلول می‌باشد [۸] و [۹]. با توجه به ابعاد بسیار کوچک میانبارهای سیال و مقدار ناچیز مواد درون آن‌ها (حدود  $10^{-1}$  گرم) اعتبار روش رامان توانایی آنالیز ذرات بسیار کوچک در درون میانبارهای سیال است. تابش رامان حاصل ارتعاش پیوندهای بین اتم‌ها بوده و از طیف فرکانسی این تابش‌ها برای شناسایی فازهای موجود و از مقایسه ارتفاع پیکرها (غلظت متناسب با ارتفاع پیکر)

برای تعیین نسبت‌های اجزای تشکیل دهنده استفاده می‌شود. در ادامه مطالعات ژئوترموتری میانبارهای سیال کانسار پورفیری\_ اپی ترمال مس، طلای مسجدداغی و ضرورت شناسایی کامل فازهای جامد، مایع و گاز موجود در داخل میانبارهای سیال، برای اولین بار در کانسارهای شمالغرب ایران میانبارهای سیال با روش طیف سنجی لیزر رامان آنالیز شده و در این مبحث به مطالعات و نتایج آن پرداخته می‌شود.

## مواد و روش‌ها

کوارتز به دلیل شفافیت، فراوانی و تمایل برای تشکیل میانبارهای بزرگ، بهترین کانی برای مطالعات میانبارهای سیال در سنگ‌های آذرین است. برای مطالعات پتروگرافی و ژئوترموتری میانبارهای سیال، ۲۲ نمونه از چهار گروه رگه سیلیسی خاکستری، سیلیسی سفید، سیلیسی خاکستری-سفید و سیلیسی-باریتی، ۶ گمانه حفاری (شکل ۳) و ۴ نمونه از رگه‌های سیلیسی سطحی برای تهیه مقاطع دوبرصیقل انتخاب گردید. پس از بررسی پتروگرافی، پارامترهای ژئوترموتری ۱۰۵ میانبار سیال اولیه در آزمایشگاه کانی‌شناسی مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران به کمک Linkam Stage:THMS600 گرم‌کننده و منجمدکننده مدل برآورد نصب بر روی میکروسکوپ ZEISS با دامنه حرارتی  $196^{\circ}\text{C}$  تا  $600^{\circ}\text{C}$  مورد سنجش قرار گرفت.

با توجه به نتایج مطالعات ژئوترموتری میانبارهای سیال برای شناسایی تکمیلی فازهای موجود در میانبارهای سیال منطقه، تعداد ۱۰ میانبار سیال از مقاطع نمونه‌های Am14, Bh39-383, Bh39-533, Bh39-727, Bh39-968 براساس مطالعات پتروگرافی انتخاب و در آزمایشگاه فیزیک دانشگاه تربیت مدرس با روش طیف سنجی لیزر رامان آنالیز گردید. برای دقت بیش‌تر، برخی از میانبار سیال طی دو و یا سه مرحله در سطوح مختلف شدت لیزر رامان مورد آنالیز قرار گرفت. نتایج آنالیز بصورت نمودار ترسیم و فازهای جامد و گاز مربوط به هر پیکر شناسایی و مشخص گردید.

## نتایج و بحث

الف- زمین شناسی و کانه‌زایی

منطقه مسجدداغی در تقسیم بندی زون‌های ساختاری ایران در زون البرز-آذربایجان قرار گرفته است [۱۰]. وسیع‌ترین واحد سنگی کانسار مسجدداغی آندزیت تا تراکی آندزیت می‌باشد. واحدهای سنگی توف لایتی، آگلومرای آندزیتی و هورنبلند بازالت پورفیری در ارتفاعات شرقی منطقه و فلیش‌های ائوسن در جنوب منطقه شامل ماسه سنگ آهکی، شیل و ماسه سنگ نازک لایه به رنگ خاکستری تا سبز، شدت خرد و چین خورده قرار دارند (شکل ۲).

برخلاف اغلب معادن پورفیری ایران که در زون ارومیه- دختر قرار گرفته‌اند کانسارهای مس، طلا و مولیبدن شمالغرب ایران منطبق بر توده‌های نفوذی قره‌داغ و در زون البرز- پونتیدس واقع شده است که پس از عبور از شمال ترکیه، قفقاز کوچک وارد ایران می‌گردد [۱۱].

معادن ارمنستان در این زون شامل آگارات، پاراچای، کاجاران [۱۲] و در ایران شامل کانسارهای پورفیری سونگون، هفت چشمه، انجرد، سوناجیل، مسجدداغی، نیاز و صاحب دیوان می‌باشند [۱۳].

میزبان اصلی کانه‌زایی منطقه مسجدداغی دیوریت پورفیری بوده و سنگ‌های کوارتز مونزونیت، مونزودیوریت، کوارتز دیوریت و گرانودیوریت نیز در عمق منطقه وجود دارد. واحدهای سنگی منطقه معدنی توسط دایک‌های متعدد دیوریتی و مافیکی قطع گردیده‌اند که اغلب در امتداد گسل‌های منطقه تزریق شده‌اند.

دگرسانی پتاسیک با وسعت کم در طرفین رودخانه فصلی آریاچای دیده می‌شود. دگرسانی فیلیک به صورت هاله‌ای اطراف دگرسانی پتاسیک را فراگرفته است.

این دو دگرسانی تا عمق ۱۰۱۱ متری گسترش دارد. دگرسانی آرژیلیک در سطح منطقه معدنی گسترش زیاد داشته و به تدریج به دگرسانی پروپلیتیک در سمت شرق

تبدیل می‌گردد. دگرسانی سیلیسی اغلب واحدهای سنگی منطقه را متأثر کرده و دگرسانی کلریتی در دایک‌های آندزیت تا لایت حضور دارد.

کالکوپیریت، مولیدنیت، بورنیت، گالن، کالکوسیت، کوولیت، اسفالریت، مگنتیت و سولفوسالت‌های تتراهدريت و تنانیت بیش‌ترین کانه موجود در مقاطع نمونه‌های گمانه‌های حفاری می‌باشد. بافت پراکنده بیش‌ترین بافت کانه‌زایی بوده و بافت‌های پراکنده فضای خالی، رگه و رگچه نیز شایع می‌باشد.

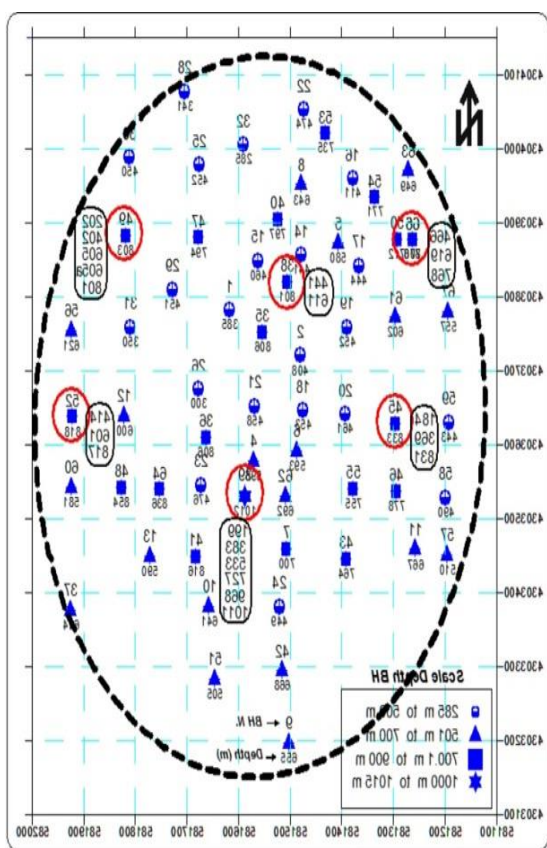
علاوه بر رگه‌های ضخیم سیلیسی، زون‌های استوک و رک سیلیسی، رگه‌های سیلیسی خاکستری مینرالیزه، سیلیسی سفید، سیلیسی-باریتی، سولفیدی، ژپسی و کلسیتی از پدیده‌های مهم مسجد داغی می‌باشد. رگه‌های استوک و رک سیلیسی برنگ خاکستری و متراکم در نمونه‌هایی مانند BH24-436 و BH8-318 (شکل ۴-الف)، رگه‌های سیلیسی خاکستری با هاله فلدسپار آلکالن همراه با کانه‌های فلزی در نمونه‌های BH49-، BH36-622، BH52-817، BH8-639 801 (شکل ۴-ب) وجود دارد.

رگه‌های سیلیسی سفیدرنگ اغلب بدون کانه‌زایی بوده و نسبت به رگه‌های سیلیسی خاکستری در سه حالت متقاطع (نمونه BH39-387) (شکل ۴-پ)، موازی (نمونه BH66-466) (شکل ۴-ت) و یا در بازشدگی طولی داخل رگه‌های سیلیسی خاکستری (نمونه BH49-605) (شکل ۳-ث) و (نمونه BH45-353) (شکل ۳-ج) تشکیل شده است.

رگه‌های سیلیسی-باریتی در نمونه‌های نزدیک به سطح (نمونه BH39-199) وجود داشته و رگه‌های غنی سولفیدی و سیلیسی خاکستری را قطع نموده است (شکل ۴-چ). رگه‌های سولفیدی غنی از پیریت و کالکوپیریت بوده و رگه‌های سیلیسی خاکستری را قطع و یا در داخل این رگه‌ها نفوذ کرده است.

برخی از رگه‌های سولفیدی از پیریت (نمونه BH42-296) از کالکوپیریت (نمونه BH39-601) و یا از پیریت

رگه‌های سیلیسی خاکستری فراوان‌ترین و قدیمی‌ترین، رگه‌های سیلیسی سفید جوان‌ترین و رگه‌های کلسیتی کمیاب-ترین رگه موجود در کانسار می‌باشد. ترتیب سنی رگه‌ها از قدیم به جدید شامل رگه‌های سیلیسی خاکستری مینرالیزه، سولفیدی، سیلیسی-باریتی و سیلیسی سفید رنگ می‌باشد. تعدادی از نمونه‌ها دارای هر دو نوع رگه سیلیسی خاکستری قدیمی و رگه سیلیسی سفید جوان می‌باشد.

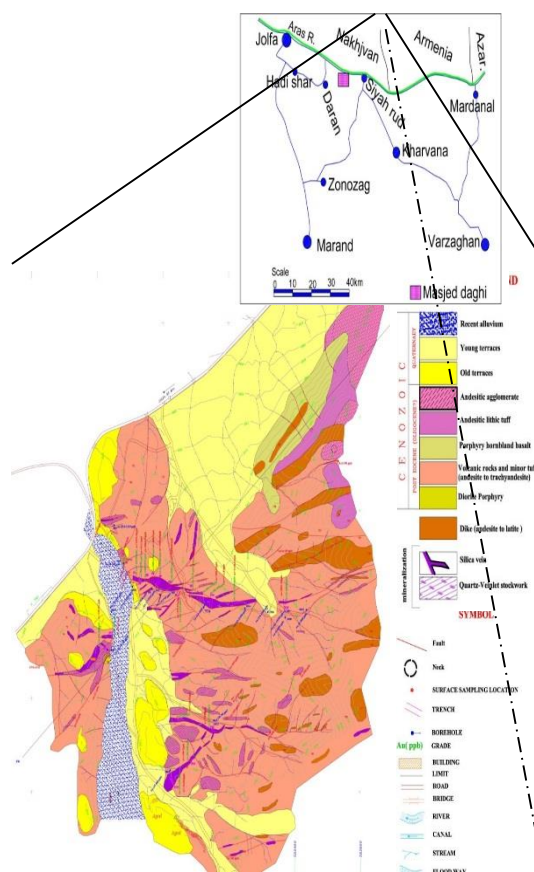


شکل ۳: گمانه نمونه برداری با دایره و عمق نمونه‌ها در زیر آن درج شده است.

و کالکوپیریت (نمونه BH9-655) تشکیل شده است (شکل ۴-ح).

رگه‌های ژپسی در سنگ میزبان دیوریتی بوده و رگه‌های سیلیسی خاکستری را قطع یا در داخل آن‌ها تشکیل شده است. رگه‌های کلسیتی (سیلیسی-کربناته) با ترکیب کلسیت (۴۵ تا ۵۰ درصد) و کوآرتز (۴۰ تا ۵۰ درصد)، حاوی پیریت خود شکل و بافت غربالی همراه با گالن هستند.

شکل ۱ کانسار مسجدداغی در شمالغرب ایران، در فاصله ۴ km شرق سیه رود به جلفا در مجاورت رود ارس واقع شده است.



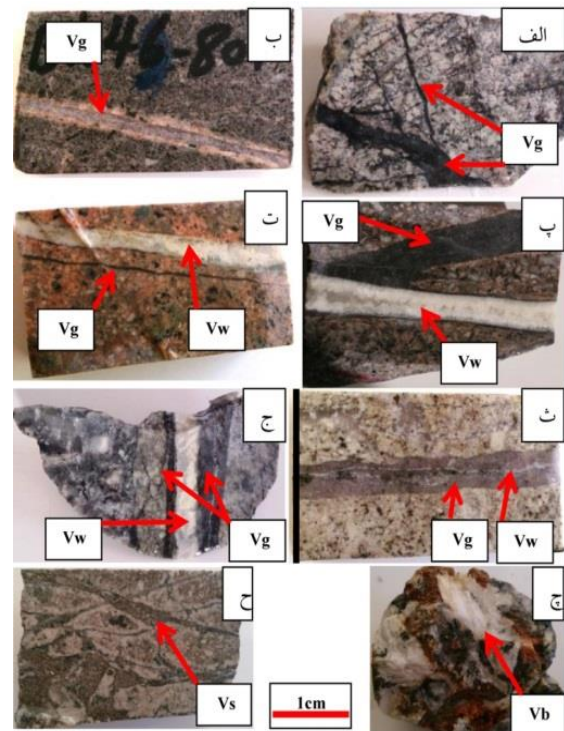
شکل ۲: نقشه زمین شناسی ۱:۳۰۰۰ منطقه معدنی مسجدداغی، واحد سنگی منطقه آندزیت تا تراکی آندزیت، توف سنگی لایتی، آگلومرای آندزیتی، هورنبلند بازالت پورفیری و فلیش های ائوسن می باشد. با اندکی تغییر از سازمان زمین شناسی کشور [۱]

میانبراهای سیال تک فاز گاز (V) در رگه سیلیسی سفید نمونه‌های Bh49-605, Bh39-1011, Bh66-466 (شکل ۵-۵) (ب) همراه با میانبراهای سیال دو فاز مایع و گاز وجود دارد. میانبراهای سیال اولیه دو فاز مایع و گاز غنی از مایع (L+V) از عمق ۱۹۹ متری تا ۸۳۱ متری در اغلب نمونه‌های رگه‌های سیلیسی سفید Bh45-831, Bh49-605a, Bh45-369, Bh52-414 و Bh39-199 وجود دارد.

نمونه‌ها از رگه‌های زون دگرسانی پتاسیک و فلیک سنگ دیوریت می‌باشد. در میانبراهای دو فاز غنی از مایع بیش از ۷۰ درصد حجم میانبراهای سیال را مایع آبگین تشکیل داده و همگن شدن فاز بخار به فاز مایع رخ داده است. میانبراهای سیال دوفازی مایع و گاز غنی از گاز (V+L) در نمونه‌های رگه‌های سیلیسی سفید Bh66-466 و Bh49-801 وجود داشته و حدود ۸۵ تا ۹۵ درصد حجم میانبار را گاز و ۵ تا ۱۵ درصد را فاز مایع اشغال کرده است (شکل ۵-۵ پ).

میانبراهای سیال اولیه چندفازی (سه فاز، چهار فاز، پنج فاز) (علاوه بر مایع، گاز و هالیت دارای فازهای هماتیت، سیلویت، جامد ۱ و جامد ۲ می‌باشد. بیشترین تعداد میانبراهای سیال چندفازی به تیپ چهار فاز و کمترین تعداد به تیپ پنج فاز تعلق دارد. اغلب نمک سیلویت اندازه گیری شده در پنج فاز می‌باشد (شکل ۵-۵ ت).

سنگ میزبان این میانبراهای سیال دیوریت و در نمونه-Bh39-1011 کوارتز موزونیت می‌باشد. میانبراهای سیال چندفازی در نمونه رگه‌های سیلیسی خاکستری Bh66-466, Bh49-605, Bh38-441, Bh52-817, Bh49-801, Bh39-1011, 466 زون دگرسانی پتاسیک واقع شده است.



شکل ۴: تصویر چند نمونه برداشتی از گمانه‌ها برای مطالعه میانبراهای سیال، الف: رگه‌های استوک ورک سیلیسی خاکستری Vg در نمونه BH8-318 ب: رگه‌های سیلیسی خاکستری Vg با هاله فلدسپار آلکان در نمونه BH49-801 پ: قطع رگه‌های خاکستری Vg با رگه‌های سیلیسی سفید Vw در نمونه BH39-387 ت: رگه سیلیسی سفید Vw موازی با رگه خاکستری Vg در نمونه BH66-466 ث: رگه سیلیسی سفید باریک Vw در بازشدگی مجدد طولی داخل رگه‌های سیلیسی خاکستری Vg در نمونه BH49-605 تشکیل شده است. ج: رگه‌های سیلیسی سفید ضخیم Vw در بازشدگی طولی داخل رگه سیلیسی خاکستری Vg در نمونه BH45-353 تشکیل شده است. چ: رگه‌های سیلیسی - باریتی Vb در نمونه BH39-199 ح: رگه‌های غنی سولفیدی Vs در نمونه BH9-655 رگه سیلیسی خاکستری را قطع نموده است.

#### ب - میانبراهای سیال

بر اساس مطالعات پتروگرافی و ترمومتری، میانبراهای سیال مسجداغی به سه دسته تک فاز، دو فاز و چندفازی تقسیم می‌شوند. میانبراهای سیال تک فاز مایع (L) در رگه باریتی و رگه‌های سیلیسی سفید مانند نمونه‌های Bh52-414 و Bh45-831 (شکل ۵-الف) همراه با میانبراهای اولیه دو فاز غنی از مایع وجود دارد.

بنیان‌ها و هیدروکربورهای سنگین هرکدام داری پیک مشخص و مخصوص به خود می‌باشند. با این روش می‌توان ترکیبات  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  را به صورت کیفی شناسایی نمود [۱۵].

برتری روش طیف سنجی رامان، سادگی آماده سازی نمونه و دقت بالا برای شناسایی شیمی و ساختار نمونه هایی با اندازه‌های بسیار کوچک (تا حد یک میکرومتر) است [۱۶] و [۱۷]. از طرفی دارای محدودیت‌هایی مانند استفاده از پرتوهای با تابش ضعیف، احتمال انحلال و تخریب برخی از فازهای میانبرهای سیال با استفاده از پرتوهای قوی، تداخل تابش‌های فلئورسانس و رامان، نبود پیک‌های شاخص برای برخی از عناصر مثل  $\text{Na}$ ،  $\text{K}$ ،  $\text{Mg}$ ،  $\text{Na}$  و  $\text{Cl}$  در میانبرهای سیال می‌باشد.

معمولاً کانی‌های هالیت، سیلویت، انیدریت، میکاها، هماتیت و مگنتیت، ناکولیت، پلاژیوکلازها، کلسیت و دولومیت در داخل میانبرهای سیال مشاهده می‌شود. گاهی ذراتی از کانی‌هایی مثل مگنتیت، روتیل یا کانی‌های سولفیدی در هنگام تشکیل حجره اولیه و بسته شدن آن، به تله افتاده و پس از تشکیل فازهای دختر در کنار آن‌ها مشاهده شود [۱۵].

در میانبرهای سیال مورد مطالعه مسجداغی، فاز نمک غالب هالیت با مشخصات نوری و مورفولوژی ظاهری (شکل کوبیک) می‌باشد. سیلویت در نمونه‌ها با اندازه کوچک‌تر از هالیت بوده و در دمای پایین‌تری نسبت به هالیت حل می‌شود. فازهای جامد اپیک و در مواردی دو فاز جامد اپیک به همراه فازهای نمک در بسیاری از میانبرها مشاهده می‌شود. فاز جامد اپیک بیش‌تر از نوع هماتیت به شکل هگزاگونال و یا بصورت توده‌ای و به رنگ قرمز تیره تا قهوه‌ای مشاهده می‌شود (شکل ۵-ت). میانبرهای سیال چهار فاز فراترین چندفازی در توده کانه دار مسجداغی بوده و علاوه بر مایع، گاز و هالیت جزء چهارم داخل میانبرهای سیال را هماتیت، سیلویت و در اکثر موارد جامد ناشناخته تشکیل می‌دهد. در میانبرهای سیال پنج فاز علاوه بر مایع، گاز، هالیت، جزء

داده‌های حاصل از دمای همگن شدن، مقادیر شوری و تنوع فازی میانبرهای سیال کانسار مسجداغی وجود دو سیال کانی‌ساز را مشخص می‌نماید.

میانبرهای سیال چند فازی با دمای متوسط همگنی  $343^\circ\text{C}$  و میانگین مقدار شوری معادل  $\text{NaCl}$  wt % برابر ۵۵٪ در رگه‌های سیلیسی خاکستری در تمام نمونه‌ها (غیر از گمانه ۴۵) تا عمق ۱۰۱۱ متری دارای ویژگی کانه‌زایی نوع پورفیری هستند. میانبرهای سیال دو فازی  $L+V$  با دمای متوسط همگنی  $186^\circ\text{C}$  و میانگین مقدار شوری معادل ۶/۲۳٪ وزنی  $\text{NaCl}$  می‌باشد.

در رگه‌های سیلیسی سفید و رگه‌های سیلیسی-باریتی تا عمق ۴۱۴ متری نیمه شرقی، تا عمق ۶۰۵ متری شمالشرق و تا عمق ۸۳۱ متری در نیمه غربی کانسار دارای ویژگی کانه‌زایی نوع اپی ترمال هستند.

اغلب میانبرهای سیال چندفازی کانسار مسجداغی در نمودار (Large (1988)، [۱۴] در حوزه لیگاند‌های کلریدی مس-طلای پورفیری قرار می‌گیرد. تعدادی کمی از میانبرهای سیال چند فازی و تمام میانبرهای سیال دوفازی در حوزه لیگاند کمپلکس سولفیدی قرار می‌گیرند.

براساس شواهد میانبرهای سیال، پدیده جوشش در سیالات کانه ساز مسجداغی اتفاق افتاده است. کانی‌سازی پورفیری در دمای  $515^\circ\text{C}$  و در عمق ۴/۳۴ کیلومتری و کانه‌زایی نوع اپی ترمال در دمای  $155^\circ\text{C}$  رخ داده است. احتمال افزایش دمای همگنی برخی میانبرهای سیال تا  $700^\circ\text{C}$  و شوری ۸۴٫۵۶٪ وجود دارد.

ج- طیف سنجی رامان

روش طیف‌سنجی رامان یکی از موفق‌ترین روش‌های اندازه‌گیری فازهای درون میانبرهای سیال مثل گازهای  $\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{CO}_2$ ،  $\text{N}_2$ ،  $\text{H}_2\text{S}$ ،  $\text{CH}_4$  کانی‌های دختر دارای ترکیبات  $\text{SO}_4^{2-}$  و  $\text{CO}_3^{2-}$  مثل انیدریت، ژپس، کلسیت، دولومیت با ایجاد پیک‌های مخصوص است. عناصر خالص، هالیدها، سولفیدها، اکسیدها و هیدرواکسیدها، کربنات‌ها، کربنات-های هیدراته، سولفات‌ها، فسفات‌ها، بورات‌ها، سیلیکات‌ها، گازها،

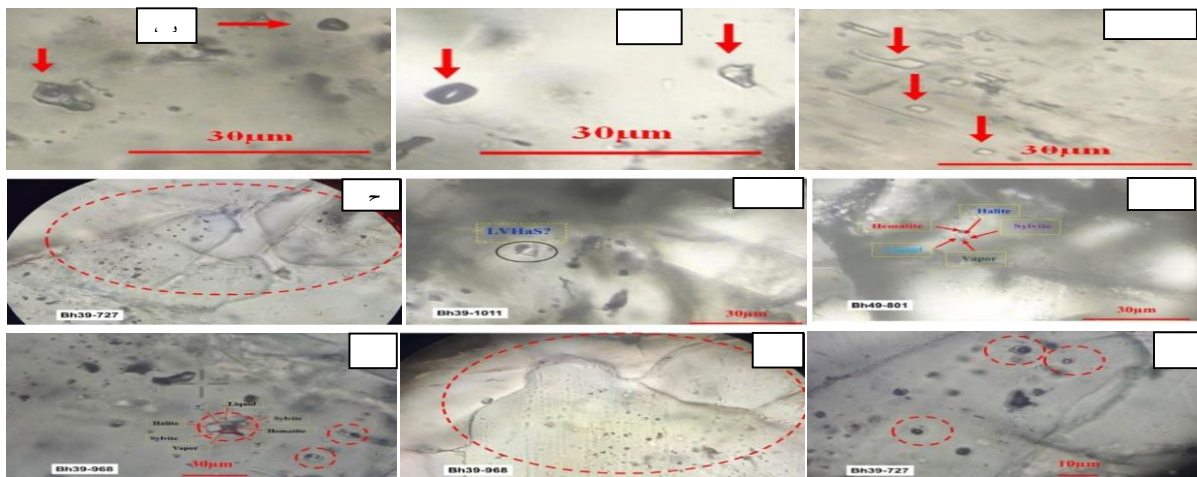
اوتوکتیک (میانگین  $40/86^{\circ}\text{C}$ ) میانبرهای سیال مسجداغی، دلایلی بودند که تعداد ۱۰ میانبر سیال اولیه از بلورهای کوارتز مانند نمونه های Bh39-727 (شکل ۵-ج، چ) و نمونه Bh39-968 (شکل ۵-ح، خ) انتخاب و با استفاده از روش طیف سنجی لیزر رامان برای شناسایی همه فازهای داخل میانبرهای سیال آنالیز گردید.

در مطالعات طیف سنجی لیزر رامان میانبرهای سیال مسجداغی، ویراسیون از دامنه  $400 \text{ Raman shift (cm}^{-1}\text{)}$  شروع تا ۱۷۳۰ ادامه یافت. در اغلب نمونه ها با هدف بررسی دقیق، آنالیز طی دو مرحله و در مواردی طی سه مرحله (Run) در سطوح مختلف شدت رامان (Raman intensity) از صفر تا ۵۵۰۰۰ انجام و نمودارها ترسیم گردید. در هر مرحله بررسی طیف سنجی رامان میانبر سیال، بطور متوسط حدود ۱۵ پیک با شدت های مختلف مشخص گردید. در مجموع ۱۹ مرحله طیف سنجی لیزر رامان ۲۸۴ پیک اولیه مشخص گردید. بر اساس شدت رامان ( غلظت متناسب با ارتفاع پیک) در کل ۱۰ میانبر سیال، تعداد ۳۸ پیک اصلی (جدول ۱) شناسایی شد.

جامد چهارم و پنجم را سیلویت، هماتیت و یا جامد ناشناخته ۲ تشکیل می دهد (شکل ۵-ث).

یکی از روش های مهمی که شمای کلی از ترکیب کاتیون ها و آنیون های موجود در سیال را در اختیار می گذارد استفاده از دمای اوتکتیک ( $T_E$ ) یا دمای ذوب اولیه است [۱۸]. دمای اوتکتیک در ۷ میانبر سیال مسجداغی از  $30^{\circ}\text{C}$  تا  $47^{\circ}\text{C}$  با میانگین  $40/86^{\circ}\text{C}$  می باشد. با توجه به دمای اوتکتیک  $20/8^{\circ}\text{C}$  و  $10/6^{\circ}\text{C}$  به ترتیب برای  $\text{H}_2\text{O}$ - و  $\text{H}_2\text{O-NaCl}$  وجود نمک های دیگری غیر از هالیت و سیلویت در داخل میانبرهای سیال قطعی است تا دمای اوتکتیک به  $47^{\circ}\text{C}$  کاهش یابد.

با توجه به مقادیر دمای اوتکتیک اندازه گیری شده مناسب ترین ترکیبات نمکی قابل پیش بینی در میانبرهای سیال مسجداغی طبق جدول (Borisenko(1977) (نقل از [۵]) شامل ترکیبات  $\text{H}_2\text{O-CaCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O-Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O-NaCl-FeCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O-FeCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O-NaCl-MgCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O-MgCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O-NaCl-KCl}$  می باشد. لذا وجود فازهای جامد ناشناخته، فاز جامد اپیک همراه فازهای نمک و دمای



شکل ۵: الف: میانبر سیال تک فاز مایع در نمونه Bh45-831 ب: میانبر سیال تک فاز گاز نمونه Bh66-466 پ: میانبر دو فاز غنی از گاز نمونه Bh66-466. ت: میانبر سیال چند وجهی نامنظم با فازهای جامد هالیت، سیلویت، هماتیت در نمونه Bh49-801. ج: بلورهای کوارتز نمونه Bh39-727 با میانبرهای سیال (چ): میانبرهای سیال با فاز جامد ناشناخته در بلورهای کوارتز نمونه Bh39-727. ح: بلورهای کوارتز نمونه Bh39-968 با میانبرهای سیال (خ): میانبرهای سیال با فاز جامد ناشناخته در بلورهای کوارتز نمونه Bh39-968 وجود دارد.

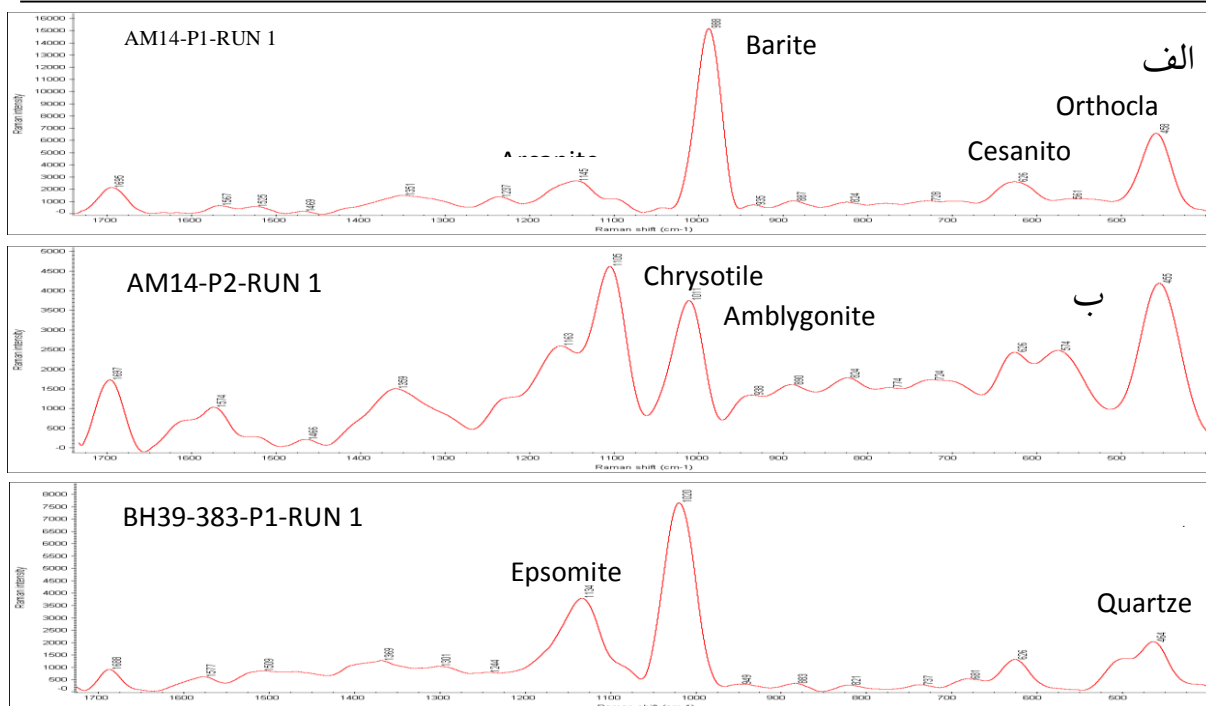
جدول ۱- آنالیز اغلب نمونه‌ها طی چند مرحله و در سطوح مختلف شدت رامان (Raman intensity) از صفر تا ۵۵۰۰۰ انجام و پیک‌های اصلی مشخص شد.

ردیف	نمونه	Run	Raman intensity	تعداد کل پیک	تعداد پیک اصلی شدید
۱	Am14-p1	۱	۰-۱۶۰۰۰	۱۵	۲
		۲	۰-۳۰۰۰	۱۵	۴
۲	Am14-p2	۱	۰-۳۰۰۰	۱۵	۳
		۲	۰-۴۵۰۰۰	۱۴	۳
۳	Bh39-383-p1	۱	۰-۸۰۰۰	۱۵	۲
۴	Bh39-383-p2	۱	۰-۷۰۰۰	۱۸	۴
		۲	۰-۴۵۰۰	۱۴	۱
۵	Bh39-533-p1	۱	۰-۲۴۰۰	۱۳	۱
		۲	۰-۷۰۰۰	۱۶	۲
۶	Bh39-533-p2	۱	۰-۹۰۰۰	۱۷	۲
۷	Bh39-727-p1	۱	۰-۲۴۰۰۰	۱۲	۴
		۲	۰-۱۸۰۰۰	۱۲	۲
۸	Bh39-727-p2	۱	۰-۴۰۰۰۰	۱۳	۲
		۲	۰-۵۵۰۰۰	۱۳	۲
۹	Bh39-968-p1	۱	۰-۱۵۰۰۰	۱۶	۱
		۲	۰-۹۰۰۰	۱۶	۱
		۳	۰-۱۴۰۰۰	۱۶	۲
۱۰	Bh39-968-p2	۱	۰-۲۴۰۰۰	۱۶	۱
		۲	۰-۹۰۰۰	۱۸	۲

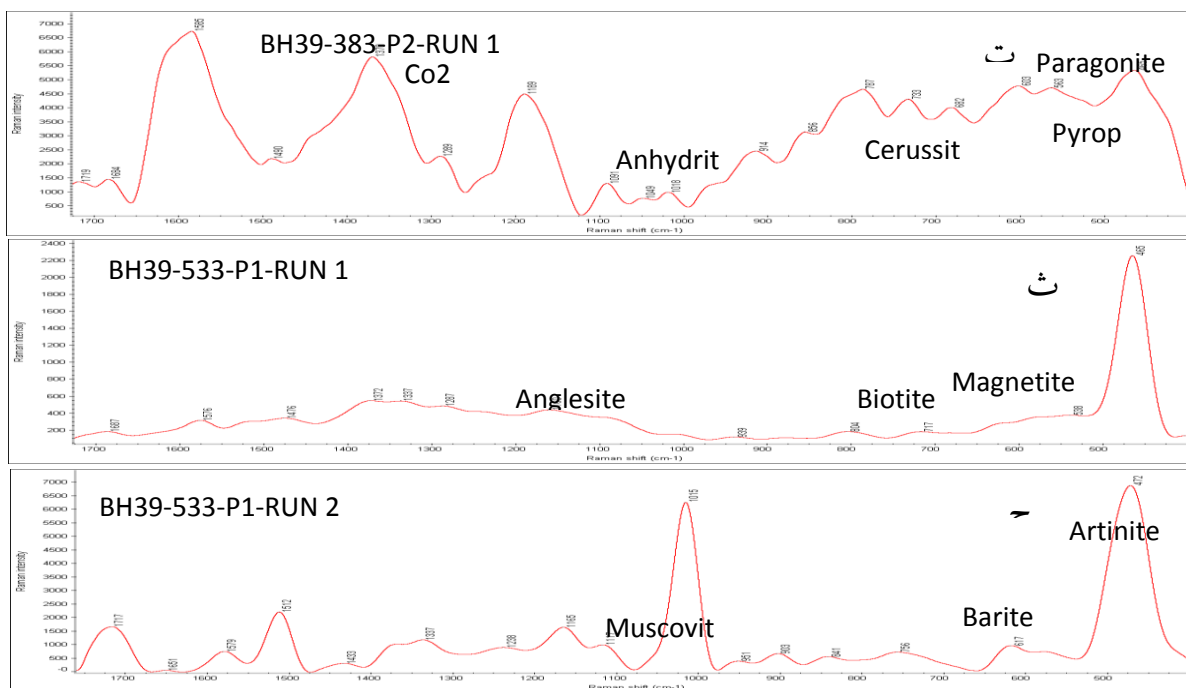
با توجه به شروع ویراسیون از  $400 \text{ Raman shift}(\text{cm}^{-1})$  تشخیص کانی‌هایی مانند هالیت، سیلویت، کالکوپیریت، گالن، پیریت، مارکاسیت و آرسنیک با ماکزیمم Raman shift به ترتیب برابر  $358, 291, 378, 270, 428, 387$  و  $253$  در این روش ممکن نگردید.

پیک‌های حاصل از میانبرهای سیال مسجداغی با پیک‌های استاندارد  $830$  ترکیب شامل سولفیدها، اکسیدها و هیدرو اکسیدها، کربنات‌ها، کربنات‌های هیدراته، سولفات‌ها، فسفات‌ها، بورات‌ها، سیلیکات‌ها، هالیدها، گازها، بنیان‌ها و عناصر خالص ارائه شده توسط (2012) Frezzotti [۱۶] مقایسه و ترکیب یا عنصر مربوط به هر پیک مشخص شد (شکل ۶- الف، ب، پ، ت، ث، ج، چ، ح، خ).

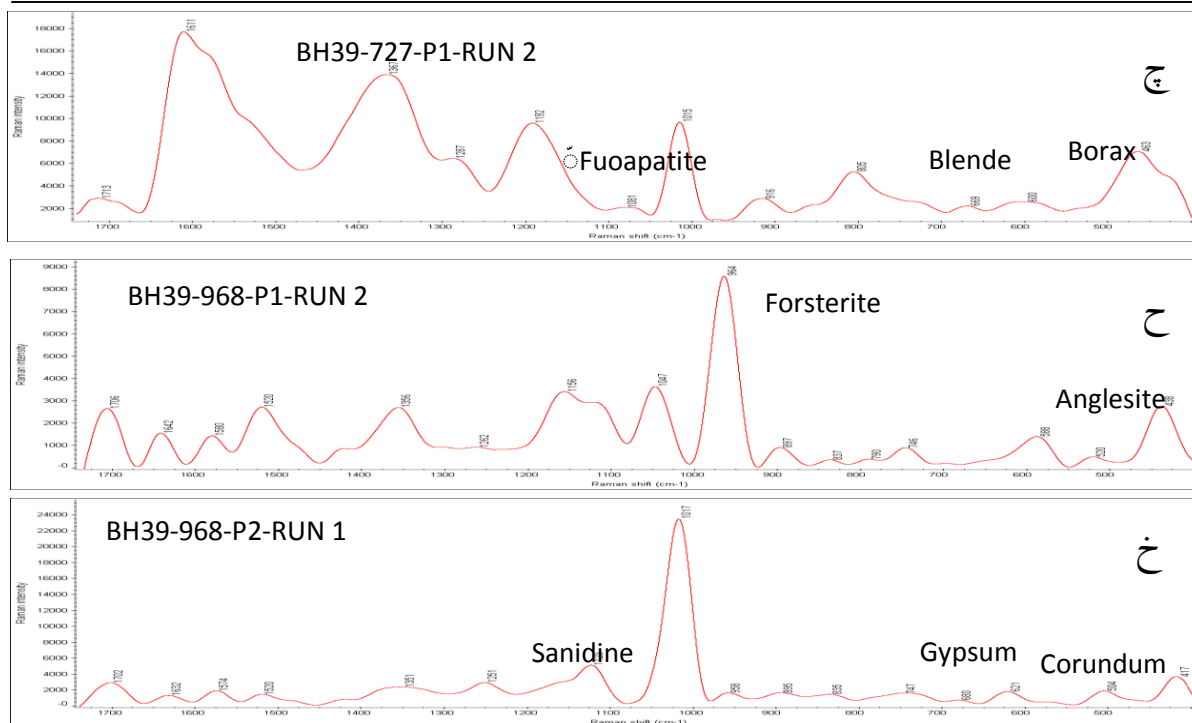




شکل ۶: الف: در نمودار شیفت و شدت رامان میانبار سیال AM14-P 1 کانی‌های Barite, Orthoclase, Arcanite, Csanito در ران اول شناسایی شد. ب: در نمودار میانبار سیال AM14-P2 کانیهای Chrysotile, Amblygonite در ران اول شناسایی شد. پ: در نمودار میانبار سیال BH39-383-P1 کانی های Quartz و Epsomite در ران اول شناسایی شد.



ادامه شکل ۶: ت: در نمودار شیفت و شدت رامان میانبار سیال BH39-383-P2 کانی های Anhydrite, Cerussite, Pyrop, Paragonite, و Co<sub>2</sub> در ران اول شناسایی شد. ث: در نمودار میانبار سیال BH39-533-P1 کانی های Magnetite, Anglesite, Biotite در ران اول شناسایی شد. ج: در نمودار میانبار سیال BH39-533-P1 کانی های Artinite, Barite, Muscovit در ران دوم شناسایی شد.



ادامه شکل ۶: ج: در نمودار شیف و شدت رامن میانبار سیال BH39-727-P1 کانیهای Blend, Borax, Fuoapatite در ران دوم شناسایی شد. ح: در نمودار میانبار سیال BH39-968-P1 کانیهای Anglesite, Forsterite در ران دوم شناسایی شد. خ: در نمودار میانبار سیال BH39-968-P2 کانیهای Corundum, Gypsum, Sanidine در ران اول شناسایی شد.

است. با بررسی نمودارهای حاصل و اولویت بندی براساس شدت پیک‌ها با در نظر گرفتن سطوح مختلف شدت رامن (Raman intensity) کانیهای موجود در هر میانبار سیال بشرح جدول ۳ مشخص شد.

علاوه بر کانی‌های مشخص شده هالیت، سیلویت و هماتیت در مطالعات ترمومتری میانبارهای سیال، مجموعه کانی‌های اولیه شناسایی شده توسط آنالیز طیف سنجی رامن به تفکیک در هر کدام از میانبارهای سیال در جدول ۲ مشخص شده

جدول ۲- مجموعه کانیهای شناسایی شده اولیه توسط طیف سنجی رامن به تفکیک هر یک از میانبارهای سیال مشخص شده است.

Sample	Run	Raman shift	R. Intensity	Mineral	Vibration	Type
Am14-p1	1	458	7000	Orthoclase		tectosilicate
		626	3000	Cesanito	vs	hydr sulfate
		988	15000	Barite	vs	sulfate
		1145	2990	Arcanite	w	sulfate
	2	450	2800	Anglesite	mw	sulfate
Am14-p2	1	1011	3700	amblygonite		phosphite
		1105	4600	Chrysotile		phyllosilicate
	2	461	25000	Barite	s	sulfate
Bh39-383-p1	1	464	1750	Quartz		tectosilicate
		1134	3600	Epsomite	vw	hydr sulfate
Bh39-383-p2	1	465	5000	Paragonite		phyllosilicate

		563	4500	Pyrope		orthosilicate
		682	3700	Cerussite	m	carbonate
		1018	1300	Anhydrite	vs	sulfate
		1370	1370	co2	w	gasse
Bh39-533-p1	1	538	400	Magnetite	s	Ox,Hyrox
		717	200	Biotite		phyllosilicate
		1160	450	Anglesite	w	sulfate
	2	472	6750	Artinite	w	hyd carbonat
		617	900	Barite	w	sulfate
		1117	1000	Muscovite	mw	hydr sulfate
Bh39-533-p2	1	427	500	Coesite		tectosilicate
		1131	5200	Anhydrite	mw	sulfate
Bh39-727-p1	1	462	10700	Sulfur	s	Nativ
	2	463	7000	Borax		borate
		669	2500	Blende	w	Nativ
		1081	2500	Fluoapatite	mw	phosphte
Bh39-727-p2	1	462	11000	Sanidine		tectosilicate
		583	8000	Orthoclase		tectosilicate
		666	9000	Spinel	mw	Ox,Hyrox
	2	453	14000	Andalusite		orthosilicate
		537	500	Malachite	ms	hyd carbonat
Bh39-968-p1	1	609	1000	Rutile	vs	Ox,Hyrox
		609	1000	Hematite	m	Ox,Hyrox
		1342	3100	thermonatrite	sh	hyd carbonat
	2	438	3000	Anglesite	mw	sulfate
		964	8250	Forsterite		orthosilicate
	3	965	6200	Fluoapatite	vs	phosphte
		1017	13000	Pargasite		inosilicate
Bh39-968-p2	1	417	4000	Corundum	vs	Ox,Hyrox
		621	2000	Gypsum	w	sulfate
		1123	5000	Sanidine		tectosilicate
	2	1122	3000	Dypingite	vs	hyd carbonat
		1161	2800	Quartz		tectosilicate

جدول ۳- کانی‌های موجود در هر میانبار سیال با اولویت بندی براساس شدت پیک‌ها در سطوح مختلف شدت رامان (Raman intensity) بشرح جدول ۳ مشخص شد.

Sample	Run	Raman shift	R. Intensity	Mineral
Am14-p1	1	458	7000	orthoclase
		988	15000	barite
	2	450	2800	anglesite
Am14-p2	1	1011	3700	amblygonite
		1105	4600	chrysotile
	2	461	25000	barite
Bh39-383-p1	1	464	1750	quartz
		1134	3600	epsomite
Bh39-383-p2	1	465	5000	paragonite
		682	3700	cerussite
		1370	1370	co2
Bh39-533-p1	1	538	400	magnetite
		1160	450	anglesite
	2	472	6750	artinite
Bh39-533-p2	1	1131	5200	anhydrite
Bh39-727-p1	1	462	10700	sulfur
	2	669	2500	blende
Bh39-727-p2	2	537	500	malachite
Bh39-968-p1	1	609	1000	rutile\hematite
		438	3000	anglesite
	2	964	8250	forsterite
		965	6200	fluoaapatite
	3	1017	13000	pargasite
Bh39-968-p2	1	417	4000	corundum
		1123	5000	sanidine
	2	1161	2800	quartz

میانبرهای سیال تک فاز مایع و تک فاز گاز در رگه های باریتی و رگه های سیلیسی سفید همراه با میانبرهای اولیه دو فاز غنی از مایع و گاز از عمق ۱۹۹ متری تا ۸۳۱ متری وجود دارد.

میانبرهای سیال چندفازی (سه فاز، چهار فاز، پنج فاز) علاوه بر مایع، گاز و هالیت دارای فازهای هماتیت، سیلویت، جامد ۱؟ و جامد ۲؟ می باشد. میانبرهای سیال چندفازی در رگه های سیلیسی خاکستری زون دگرسانی پتاسیک با سنگ میزبان دیوریت می باشد.

داده های حاصل از دمای همگن شدن، مقادیر شوری و تنوع فاز میانبرهای سیال کانسار مسجدداغی وجود دو سیال کانی ساز را مشخص می نماید.

میانبرهای سیال چند فاز با دمای متوسط همگنی  $343^{\circ}\text{C}$  و میانگین مقدار شوری معادل  $\text{wt \% NaCl}$  برابر ۵۵٪ در رگه های سیلیسی خاکستری و در تمام نمونه ها (غیر از گمانه ۴۵) تا عمق ۱۰۱۱ متری دارای ویژگی کانه زایی نوع پورفیری هستند.

میانبرهای سیال دوفازی L+V با دمای متوسط همگنی  $186^{\circ}\text{C}$  و میانگین مقدار شوری معادل برابر  $\text{NaCl}/6/23$  در رگه های سیلیسی سفید و رگه های سیلیسی- باریتی تا عمق ۴۱۴ متری در نیمه شرقی، تا عمق ۶۰۵ متری در شمالشرق و در نیمه غربی کانسار تا عمق ۸۳۱ متری دارای ویژگی کانه زایی نوع اپی ترمال هستند.

اغلب میانبرهای سیال چندفازی کانسار مسجدداغی در حوزه لیگاندهای کلریدی مس- طلای پورفیری قرار می گیرد. تعدادی کمی از میانبرهای سیال چند فاز و تمام میانبرهای سیال دوفازی در حوزه لیگاند کمپلکس سولفیدی قرار می گیرند.

در بررسی طیف سنجی لیزر رامان فازهای داخل میانبرهای سیال کانسار مسجدداغی، براساس شیفت و شدت پیک های اصلی رامان در میانبر سیال نمونه AM14-P1 کانیهای باریت، اورتوکلاز در ران اول (شکل ۶-الف) و انگلزیت در ران دوم شناسایی شد.

در میانبر سیال AM14-P2 کانی های کریزوتیل و آمبلی گونیت در ران اول (شکل ۶-ب) و باریت در ران دوم شناسایی گردید.

در میانبر سیال BH39-383-P1 کانیهای اپسومیت، کوارتز (شکل ۶-پ) و در میانبر سیال BH39-383-P2 کانی های انیدریت، پیروپ، سروزیت، پاراگونیت و  $\text{CO}_2$  (شکل ۶-ت) شناسایی شد.

در میانبر سیال BH39-533-P1 کانیهای انگلزیت، مگنتیت در ران اول (شکل ۶-ث) و کانیهای آرتینیت، باریت و مسکویت در ران دوم (شکل ۶-ج) مشخص شد.

در میانبر سیال BH39-727-P1 کانی های فلورآپاتیت، بوراکس و اسفالریت (شکل ۶-چ) و سولفور و در میانبر سیال BH39-727-P2 کانی مالاکیت شناسایی گردید.

در میانبر سیال BH39-968-P1 کانی های فورستریت و انگلزیت در ران دوم (شکل ۶-ح) رتیل و هماتیت در ران اول، پارگاسیت در ران سوم مشخص گردید.

در میانبر سیال BH39-968-P2 کانی های کروندوم، سانیدین و ژیس در ران اول (شکل ۶-خ) و کوارتز در ران دوم شناسایی گردید.

## برداشت

بر اساس مطالعات پتروگرافی و ترمومتری، میانبرهای سیال کانسار مسجدداغی با ترکیب توده نفوذی دیوریت پورفیری به سه گروه تک فاز، دو فاز، چندفازی تقسیم می شوند.

[۳] اکبرپور، ا.، ۱۳۸۴، زمین‌شناسی اقتصادی منطقه کیمکی با نگرش ویژه بر کانی‌سازی طلا و مس (مسجدداغی جلغا) آذربایجان شرقی، پایان‌نامه دکتری، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران، ۲۶۲ صفحه.

[۴] زنوزی، ر.، ۱۳۸۵، کانی‌شناسی و تعیین ژنر کانسار طلا در محدوده مسجد داغی (جنوب شرق جلغا)، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران، ۱۳۷ صفحه.

[۵] یداللهی میدانی، ر.، ۱۳۸۹، مطالعات سیالات درگیر و ایزوتوپ‌های پایدار (O.C.H.S) کانسار مسجدداغی جلغا، آذربایجان شرقی، ایران، رساله کارشناسی ارشد، دانشگاه تهران، ۱۴۱ صفحه.

[۶] ابراهیمی، س.، علیرضایی، س.، ۱۳۸۹، بررسی ارتباط ژنتیکی کانی‌سازی طلای اپی‌ترمال و مس پورفیری در مسجدداغی، بیست و نهمین گردهمایی علوم زمین.

[7] Aghazadeh, M., Hou Z., badrzadeh, Z., Zhou L., 2015, Temporal-spatial distribution and tectonic setting of porphyry copper deposits in Iran: Constraints from zircon U-Pb and molybdenite Re-Os geochronology, *Ore Geology Reviews* 70, 385-406.

[8] Bakker, R. J., 2004- Raman spectra of fluid and crystal mixtures in the system H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O-NaCl and H<sub>2</sub>O-MgCl<sub>2</sub> at low temperatures: applications to fluid inclusion research. *Canadian Mineralogist* 42: 1283-1314.

[9] Burruss, R. C., 2003- Raman spectroscopy of fluid inclusions. In: Samson, I., Anderson, A., Marshall, D. (Eds.). *Fluid inclusions: analysis and interpretation: Mineralogical Association of Canada, short course series*, 32: 279-289.

[۱۰] نبوی، ح.، ۱۳۵۵، دیباچه‌ای بر زمین‌شناسی ایران، سازمان زمین‌شناسی کشور.

[11] Aghazadeh, M., Castro, A., Badrzadeh, Z., Vogt, K., 2011, Post-collisional polycyclic plutonism from the Zagros hinterland: the Shaivar Dagh plutonic complex, Alborz belt, Iran. *Geol. Mag.* 148, 980-1008.

[۱۲] جمالی، ح.، ۱۳۹۱، زون بندی‌های متالوژنیکی و کنترل‌کننده‌های تکتونو-ماگمای آنها در کمربند ماگمایی اهر، ارسباران، شمال غرب ایران، پایان‌نامه دکتری، دانشگاه خوارزمی، ۳۵۴ صفحه.

[۱۳] عطالو، ص.، ۱۳۸۸، بررسی پراکندگی و اولویت اکتشافی اندیس‌های معدنی فلزی شمالغرب، گزارش داخلی دفتر اکتشافات شمالغرب، شرکت ملی صنایع مس ایران، ۱۲۰ صفحه.

[14] Large, R., Huston, D., Mc Goldbrick, P., Mc Arture, 1988, Gold distribution and genesis in paleozoic volcanic massive sulphide system, *Geol. Soc. Aus.*, V.22, p.121-128.

[۱۵] حاج‌علیلو، ب.، ۱۳۸۷، ژئوترموتری میانبارهای سیال، انتشارات دانشگاه پیام نور، ۳۰۹ صفحه.

[16] Frezzotte, M. L., Tecce, F. & Casagli, A., 2012, Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis. *Journal of Geochemical Exploration* 112: p 1-20.

[17] Burke, E. A. J., 2001, Raman microspectrometry of fluid inclusions. *Lithos* 55: 139-158.

بر اساس شواهد میانبارهای سیال، پدیده جوشش در سیالات کانه‌ساز مسجدداغی اتفاق افتاده و کانی‌سازی پورفیری در دمای C° ۵۱۵ و در عمق ۴/۳۴ کیلومتری و کانه‌زایی نوع اپی‌ترمال در دمای C° ۱۵۵ رخ داده است.

میانبار سیال دارای فازهای جامد و گازی هستند که توسط مطالعات ترمومتری قابل‌شناسایی نبوده و با روش طیف‌سنجی لیزر رامان قابل‌شناسایی می‌باشد.

میانبارهای سیال چندفازی با توجه دمای بالای تشکیل و تنوع فازهای موجود مایع، گاز، هالیت، سیلوت، هماتیت و جامدهای ناشناخته مناسب‌ترین میانبار سیال برای آنالیز طیف‌سنجی لیزر رامان می‌باشد.

در بررسی طیف‌سنجی لیزر رامان فازهای داخل میانبارهای سیال کانسار مسجدداغی کانی‌های مگنتیت، سروزیت، رتیل، هماتیت، اسفالریت، مالاکیت، باریت، اورتوکلاز، انگلریت، کریزوتیل، آمبلی‌گونیت، اپسومیت، انیدریت، پیروپ، پاراگونیت، آرتینیت، مسکویت، فلورآپاتیت، فورستریت، پارگاسیت، کروندوم، سانیدین، ژپس، کوارتز و CO<sub>2</sub> شناسایی گردید.

## قدردانی

این پژوهش با حمایت مالی امور تحقیق و توسعه شرکت ملی صنایع مس ایران انجام شده است.

لذا از مساعدت مدیریت و کارشناسان محترم این امور و مدیریت امور اکتشافات تقدیر و تشکر می‌گردد.

## منابع

[۱] سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، ۱۳۷۹- نقشه زمین‌شناسی ۱:۵۰۰۰ محدوده اکتشافی مسجدداغی.

[۲] شرکت ملی صنایع مس ایران، ۱۳۸۸- گزارش مطالعات زمین‌شناسی و عملیات اکتشافی محدوده مسجدداغی، ۱۸۹ صفحه.

- [18] Bodnar, R. J. & Vityk, M.O., 1994, Interpretation of microthermometric data for H<sub>2</sub>O-NaCl fluid inclusions, In De Vivo, B. and Frezzotti, M. L. (Eds.) Fluid inclusions in minerals: methods and applications, IMA Short Course Volume, Virginia Polytechnic Institute and State University Press, p. 117-130.