بررسی روند تشکیل گرافیت در کانسار سولکان، استان زنجان با استفاده از FT-IR و XRD

محیا منوچهری‌نیا[۱]، نادر تقی‌پور[۲*] و حافظ مرنگی[۳]

۱- شرکت مهندسین مشاور کوشا معدن، تهران
۲- گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه دامغان
۳- گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان

نویسنده مسئول: * Taghipour@du.ac.ir

دریافت: ۹۶/۲/۲۰ پذیرش: ۹۶/۹/۱۸

چکیده

کانسار فلوئوریت- باریت- روی- سرب سولکان در زون سنندج- سیرجان و در ۱۲۵ کیلومتری غرب زنجان در مجاورت (حدود ۵۰۰ متر) معدن روی - سرب انگوران واقع شده است. سنگ‌های غالب در این منطقه شامل آمفیبول‌شیست، میکاشیست، مرمر گرافیت‌دار و گنیس منتسب به پرکامبرین هستند که قدیمی‌ترین واحد شناخته شده در این منطقه می‌باشند. کانی‌زایی در کانسار سولکان در حدفاصل مرمرهای حاصل از دگرگونی سنگ‌آهک و دولومیت در بخش زیرین و میکاشیست در بخش بالایی رخ داده است. گرافیت با حاشیه نامشخص و پراکنده در تمامی سنگ‌های دگرگونی منطقه قابل تشخیص می‌باشد. با انجام آنالیز SEM-EDX, XRD وجود گرافیت به صورت ادخال در کانی فلوئوریت موجود در کانسار سولکان تایید گردید. گرافیت به شکل‌های منظم، کروی، بیضوی، هگزاگونال و کوبیک و هم به صورت نامنظم که عمدتاً فضای خالی سطوح رخ و شکستگی‌های فلوئوریت را پر کرده‌اند، حضور دارد. با انجام آنالیز طیف‌سنجی FT-IR، ساختار مواد آلی شکل گرفته در طی دگرگونی منطقه سولکان- انگوران به‌طور دقیق بررسی شد. کروژن در تمامی مراحل دگرگونی حضور دارد و کم کم به طرف دگرگونی بالاتر با از دست رفتن مواد فرار و تجمع کربن، گرافیت تشکیل شده است. بر اساس این داده‌ها مشخص شد که ادخال‌های گرافیت موجود در فلوئوریت کانسار سولکان احتمالا دارای دو منشاء با دماهای متفاوت می‌باشند.

واژه‌های کلیدی: گرافیت، طیف‌سنجی مادون قرمز (FT-IR)، XRD، کانسار سولکان، زنجان

۱- مقدمه

عنصر کربن به وفور و با منشاهای متفاوت در سنگ‌های آذرین، دگرگونی و رسوبی وجود دارد. بقایای آلی مهم‌ترین منشاء کربن در سنگ‌های رسوبی می‌باشند. مواد آلی موجود در سنگ منشاء تحت تاثیر تغییرات دما و فشار بیش از بار زمین‌شناسی بلوغ یا رسیده می‌شوند. تعیین بلوغ حرارتی مواد آلی پراکنده در رسوبات، پارامتر کلیدی برای ارزیابی پتانسیل یک سنگ منشاء می‌باشد. کروژن‌ها تکنیک رایج برای تعیین کمیت بلوغ حرارتی می‌باشند (بونولدی و همکاران، ۲۰۱۶). کروژن به ماده‌ی آلی موجود در سنگ‌های رسوبی گفته می‌شود که به صورت ماکرومولکول، در حلال‌های آلی قابل حل نمی‌باشند (کاراباکان و یوروم، ۱۹۹۸). به بخشی از کروژن که در حلال‌های آلی حل می‌شوند، بیتومن گفته می‌شود. با گذشت زمان و طی فرآیندهای زمین‌شناسی خرده‌های مواد آلی به مواد خالص کربن‌دار و گرافیت تبدیل می‌شوند، که به عنوان محصول نهایی به شمار می‌آیند (بوسک و هوانگ، ۱۹۸۵). کانی گرافیت در محدوده وسیعی از محیط‌های زمین‌شناسی تشکیل می‌شود و احتمالاً در سنگ‌های رسوبی که دارای مواد آلی می‌باشند و تحت تاثیر دگرگونی ناحیه‌ای یا مجاورتی قرار گرفته‌اند، به وجود می‌آید (دایموسکی و همکاران، ۱۹۹۳؛ وپنکا و پاستریس، ۲۰۰۹). بر اثر گرم شدن کربنات‌ها و یا دگرگونی رسوبات غنی از مواد آلی، CH_4 و CO_2 حاصل می‌شوند که از اجتماع CO_2 و CH_4 کربن خالص آزاد می‌شود، که این کربن خالص به وجود آورنده‌ی گرافیت می‌باشد (رامبل، ۲۰۱۴).

ته‌نشست گرافیت در داخل سنگ و یا درون میانبار سیال بر اثر تغییر دما، فشار، فوگاسیته اکسیژن و فوگاسیته هیدروژن در سیال دارای C-O-H شکل می‌گیرد (سزار، ۱۹۹۵; ساتیش کومار، ۲۰۰۵; اولمر و لوت، ۱۹۹۱; مورگان و همکاران، ۱۹۹۳). بلورهای گرافیت بسیار بزرگ، زمانی که دما و فشار محیط کم می‌شود از محلول

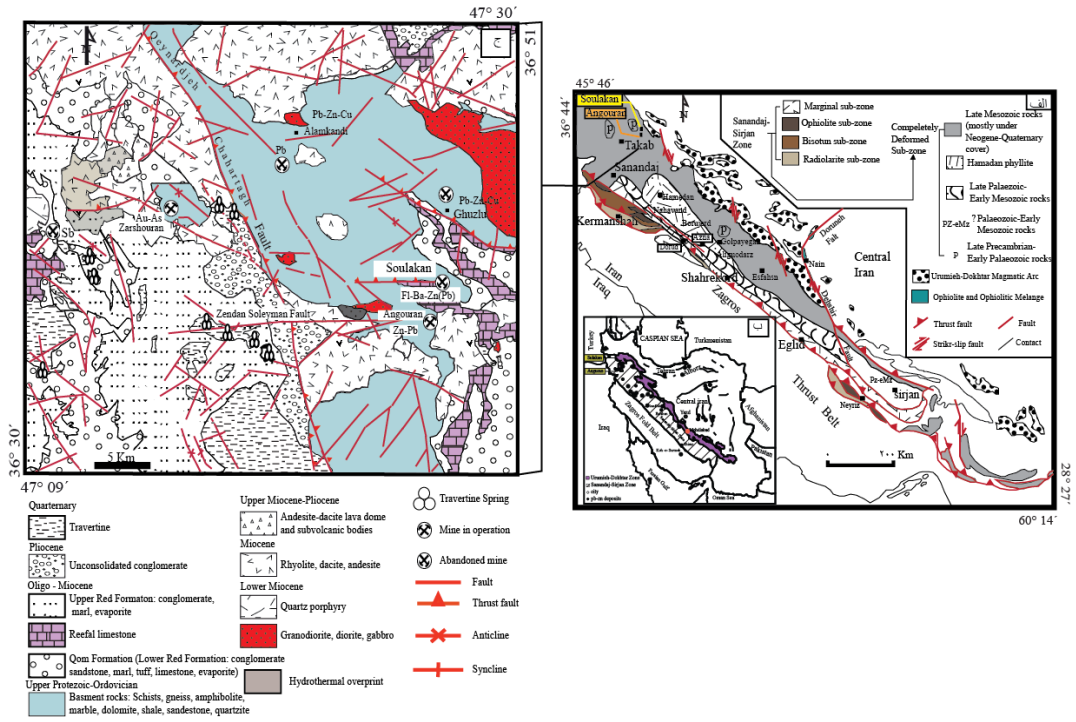
غنی از CO_2 شکل می‌گیرد (پاتریس، ۱۹۹۹). گرافیت از دگرگونی مواد آلی یا نهشته شدن از سیالات غنی از کربن به وجود می‌آید (ساتیش کومار، ۲۰۰۵). طیف‌سنجی مادون قرمز[1] برای شناسایی ساختار مولکولی ترکیبات آلی زمین‌شناسی (ساختار ماسرال در کروژن و ذغال) ابزار بسیار سودمندی می‌باشد (گوا و بستین، ۱۹۹۸; مسترلیزد و گلیسون، ۲۰۰۰; یول و همکاران، ۲۰۰۰). تصور می‌شود تکنیک FT-IR ارجح‌ترین روش طیف‌سنجی فرو سرخ است که در آن تابش فروسرخ از میان نمونه عبور داده می‌شود. طیف حاصل که نشان‌دهنده‌ی میزان جذب و انتقال مولکولی است، یک اثر انگشت مولکولی را برای نمونه ارائه می‌دهد. معمولاً محدوده‌ی مورد استفاده برای طیف‌سنجی جذبی فروسرخ، $۴۰۰۰۰Cm^{-1}$ تا ۴۰۰ است، زیرا جذب طیفی بیش‌تر ترکیبات آلی و یون‌های غیر آلی در این محدوده قرار دارد (کوآتیسم، ۲۰۰۰). جنبه‌های کیفی طیف‌سنجی فروسرخ یکی از ویژگی‌های قدرتمند این تکنیک تحلیلی متفاوت و تنوع پذیر است (بوسر و برنارد، ۱۹۹۳).

برای بدست آوردن روند گرافیتی شدن در طی دگرگونی در کانسار سولکان، از آنالیز SEM-EDX, XRD با وضوح بالا بر روی مواد گرافیتی موجود در سنگ میزبان و هم‌چنین کانی فلوئوریت کانسار سولکان استفاده شده است.

۲- زمین‌شناسی منطقه

کانسار فلوئوریت-باریت –سرب و روی سولکان در منطقه جنوب‌شرقی زنجان قرار گرفته است. این منطقه در زون سنندج -سیرجان و در بخش باختری پهنه البرز - آذربایجان و کمربند کوهزایی زاگرس که حاصل بسته شدن کمان ارومیه – دختر می‌باشد، واقع شده است (شکل ۱-الف). کمربند کوهزایی زاگرس حاصل تصادم بین ورقه‌ی آفریقا - عربستان و اوراسیا – ایران و فرورفتن اقیانوس نئوتتیس در طی زمان کرتاسه می‌باشد. در منطقه‌ی تکاب شواهدی مبنی بر کوهزایی در مقیاس وسیع با سن ائوسن تا میوسن وجود دارد (علوی، ۱۹۹۴; گیلگ و همکاران، ۲۰۰۳; گلنی، ۲۰۰۰; دلیران و همکاران، ۲۰۱۳; ریکارد و همکاران، ۲۰۰۶; اشتوکلین، ۱۹۹۸). این کانسار در ۵۰۰ متری شمال معدن روی-سرب انگوران و در درون کمپلکس دگرگونی با ترکیب سنگ‌شناسی دولومیت، کوارتزیت، ضخامت نازکی از مرمر گرافیت‌دار افقی، لایه‌ی با ضخامت ۵۰ تا ۱۰۰ متر متابازیک، آمفیبول‌شیست، کربنات‌ها، بازالت‌های پیلولاوا با بدنه‌ی سرپانتینی شده، گنایس و میکاشیست رخ داده است. این سری سنگ‌ها تحت تاثیر رخساره‌ی شیست‌سبز تا آمفیبولیت دگرگون شده‌اند که این مجموعه‌ی سنگی نشانگر برآمدگی میان اقیانوسی می‌باشد (دلیران و همکاران، ۲۰۱۳; غضنفری، ۱۹۹۱). در بخش زیرین شیست‌های منطقه، افقی از آهک و دولومیت‌های دگرگونی (مرمر) قرار گرفته است. همبری آهک و سنگ‌های دگرگونی اغلب گسله و یا با ناپیوستگی است. این ناپیوستگی به وسیله تکرار سرپانتینیت‌ها و شیست‌های سبز که تا درجه‌ی آمفیبولیتی دگرگون شده‌اند مشخص است (دلیران و همکاران، ۲۰۱۳). در کوه لعل‌کان بر روی واحد مرمر و دولومیت پرکامبرین، یک سری سنگ‌های دگرگونی شامل گنیس قرار دارند. در این قسمت یک توده‌ی کوچک بازیک همراه تناوبی از میکاشیست و کوارتزیت را قطع کرده است که این توده‌ی نفوذی حاصل فعالیت‌های آتشفشانی الیگومیوسن می‌باشد. در بالاترین بخش‌های رسوبات الیگومیوسن یک افق آهکی با سن میوسن آغازی - میانی قرار گرفته و این واحد را شاید بتوان هم‌ارز بخش F سازند قم در نظر گرفت که قسمت اعظم بخش شمالی منطقه را به خود اختصاص داده است (علوی، ۱۹۹۴; رحیم‌پور بناب و کاظمی، ۲۰۰۳; باباخانی و همکاران، ۲۰۰۲; غضنفری، ۱۹۹۱) (شکل ۱-ب). به دلیل وجود گسل‌های تراستی بیش‌تر واحدهای سنگ‌شناسی منطقه در تماس با نهشته‌های ترشیری می‌باشند. نهشته‌های کواترنری در منطقه نیز شامل مقادیر قابل‌توجهی 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 گرفته‌اند (ناومن، ۱۹۹۱; دم، ۱۹۶۸). کانسار طلا-آرسنیک با سن میوسن میانی زرشوران در فاصله‌ی تقریبی ۳۰ کیلومتری شمال غرب کانسار سولکان و در داخل آهک‌های سیلتی سیاه و شیل کربناته با لایه‌هایی از دولومیت قرار دارند (محرابی و همکاران،. ۱۹۹۹) (شکل ۱-ج).

[1] Fourier-transform infrared spectroscopy



شکل ۱. الف و ب. موقعیت زیر پهنه سنندج- سیرجان در نقشه زمین‌ساختی جنوب باختری (با تغییرات جزئی از محجل و همکاران، ۲۰۰۳) موقعیت منطقه مورد مطالعه روی نقشه نشان داده شده است. ج. نقشه زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه (با تغییرات جزئی از دلیران، ۲۰۰۸)

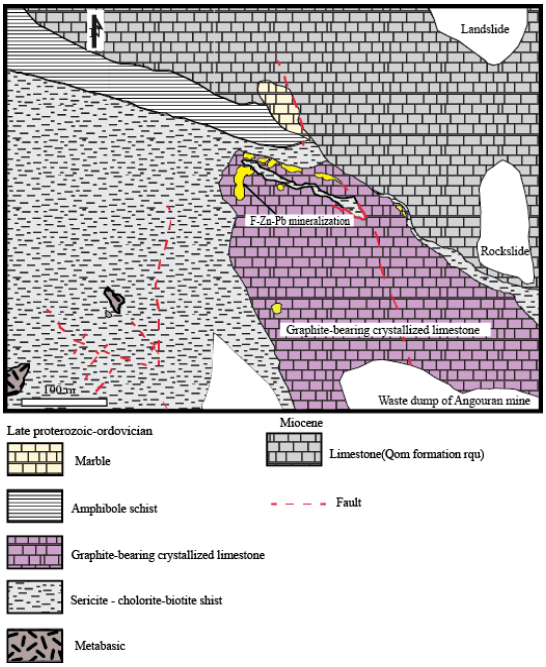
۳- زمین شناسی محدوده‌ی معدنی

مجموعه‌ی سنگی متابازیک با سن پرکامبرین زیرین، قدیمی‌ترین واحد شناخته شده موجود در محدوده‌ی مورد مطالعه می‌باشد (گزارش معدن زمین، ۱۳۹۱). این متابازیک‌ها احتمالاً حاصل دگرگونی سنگ‌های الترامافیکی می‌باشند. این واحد به صورت توده‌ای داخل میکاشیست‌های انگوران در سطح رخنمون پیدا کرده است (شکل ۲). میکاشیت‌های انگوران با سن پرکامبرین میانی با روندی غربی – شرقی با شیب ملایم غرب منطقه را فرا گرفته است. بر روی این شیست‌ها، آهک‌های کانی‌سازی شده خاکستری قرار گرفته‌اند که متحمل دگرگونی شده و به مرمر تبدیل شده‌اند. این مرمرها دارای لایه‌های نازکی از گرافیت می‌باشند. کانی‌زایی فلوئوریت- باریت- روی –سرب سولکان به صورت جانشینی در داخل مرمرهای دارای گرافیت رخ داده است. هم‌چنین در بعضی قسمت‌ها کانی‌زایی در مرز بین میکاشیست و مرمرهای دارای گرافیت به چشم می‌خورد. واحد سبزرنگ آمفیبولیت‌شیست با روند غربی – شرقی و سن پرکامبرین بر روی میکاشیست‌ها و در زیر واحد آهکی الیگو-میوسن قرار گرفته است. این واحد متحمل دگرگونی تا حد رخساره آمفیبولیت شده است (شکل ۲).

۴- روش کار

در پژوهش حاضر، نمونه‌برداری از واحدهای سنگی مختلف منطقه مورد مطالعه انجام شد. تعداد ۲۴ عدد مقطع نازک در کارگاه مقطع‌گیری دانشگاه دامغان تهیه گردید. مطالعات سنگ‌نگاری و کانه‌شناسی با استفاده از میکروسکوپ پلاریزان دو منظوره مدل GX در دانشکده علوم‌زمین دانشگاه دامغان انجام گردید. نمونه‌برداری تکمیلی برای تعیین درجه‌ی بلوغ مواد آلی در سنگ‌های دگرگونی منطقه‌ی مورد مطالعه از میکاشیست‌ها به سمت آمفیبولیت‌ها انجام گرفت. از بین نمونه‌ها، تعداد ۶ نمونه انتخاب گردید و خرد و در ابعاد ۲۰۰ مش پودر شدند. در مرحله‌ی اول از نمونه‌های مورد نظر قرص تهیه گردید و مورد آزمایش طیف‌سنجی تغییر شکل فرو سرخ فوریه (FT-IR) قرار گرفت. برای تایید حضور گرافیت تعداد سه نمونه از فلوئوریت و سنگ میزبان کانی‌زایی به مرکز پراش اشعه ایکس (XRD) دانشگاه دامغان فرستاده شد. سپس نتایج بدست آمده با استفاده از نرم‌افزار Xpert مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. هم‌چنین نمونه‌هایی از کانی فلوئوریت با ابعاد ۱×۱ سانتی‌متری انتخاب شد و سپس در پژوهشکده متالوژی رازی کرج به وسیله‌ی طلا پوشش داده شدند. از این نمونه‌ها تصاویر SEM تهیه شد

و به صورت نیمه‌کمی مورد آنالیز EDX قرار گرفتند. در مرحله‌ی بعد، برای بالا بردن غلظت مواد آلی و دستیابی به طیف‌های شاخص، نمونه‌های مذکور ابتدا به‌وسیله اسید کلریدریک (HCl) و سپس به وسیله اسید فلوئوریدریک (HF) هضم شدند. از نمونه‌های باقی‌مانده بر روی کاغذ صافی، قرص تهیه شد و طیف‌سنجی FT-IR در آزمایشگاه شیمی دانشگاه زنجان انجام پذیرفت.



شکل ۲. نقشه زمین‌شناسی محدوده کانسار سولکان

۵-بحث

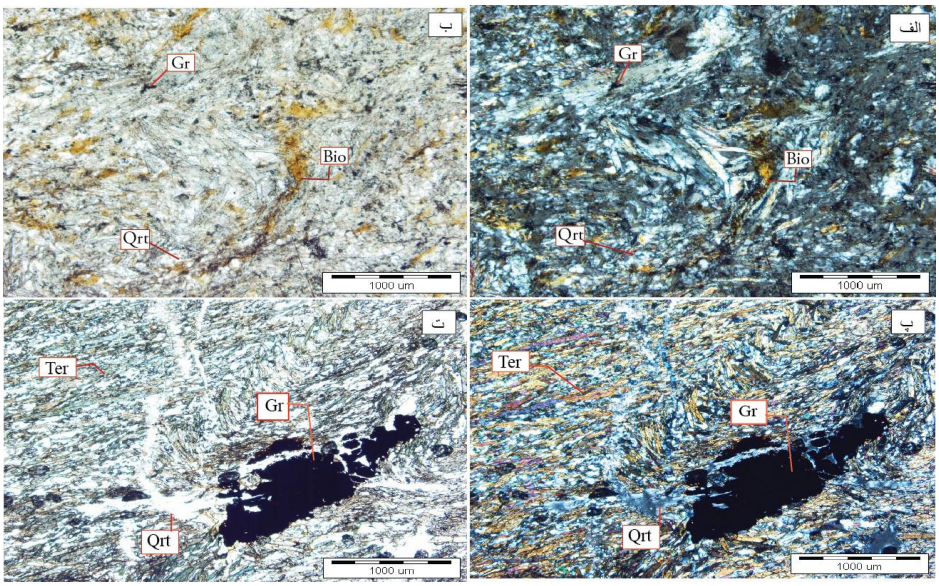
۵-۱-پتروگرافی

با توجه به مطالعات سنگ‌شناسی و میکروسکوپی صورت گرفته در منطقه مورد مطالعه، میکاشیست‌های منطقه کانی‌های سریسیت، مسکوویت، اپیدوت، فنوکریست‌های کوارتز با بلورهای بی‌شکل دارای حاشیه گرد شده و خلیجی در این سنگ‌ها حضور دارند و کلریت هم به مقدار کمتر در اطراف اپیدوت مشاهده می‌شود. سیال‌های غنی از Ca می‌توانند باعث اپیدوتی شدن سنگ میزبان شوند (اسکیرو و فرانکلین، ۱۹۹۴). یکی دیگر از کانی‌های تشکیل‌دهنده میکاشیست‌های منطقه بیوتیت می‌باشد. این کانی اغلب نیمه شکل‌دار تا بی‌شکل و دارای حواشی سوخته شده و چندرنگی قوی است و ۵ تا ۱۰ درصد حجم فنوکریست‌ها را تشکیل می‌دهد که در رخساره شیست‌سبز دگرگون شده‌اند. کانی فرعی کلسیت و بافت کلی سنگ لپیدوبلاست (جریانی) می‌باشد (شکل ۳-الف و ب). مواد آلی با حاشیه نامعلوم و قهوه‌ای مایل به خاکستری نیز به صورت پراکنده دیده شده است. در نمونه‌های دستی این ناحیه حالت شیستی واضح می‌باشد. آمفیبول‌شیست در نمونه دستی و هم در زیر میکروسکوپ حالت شیستوزیته دارند که این عمل در نتیجه عملکرد فشارهای جهت‌دار می‌باشد. در داخل مقطع میکروسکوپی کانی‌های اکتینولیت و ترمولیت به فراوانی و با کانی فرعی کلریت یافت می‌شود و هم‌چنین دارای کانی‌های کدر همانند هماتیت و گرافیت و رگه‌های سیلیسی می‌باشند (شکل ۳-پ و ت). سنگ آهک متبلور گرافیت‌دار مجموعه‌ای از کلسیت‌های دانه‌ای بی‌شکل و با رخ کامل (نسبت به رمبوئدریک) است. کلسیت‌ها در دو اندازه‌ی متفاوت وجود دارند که اندازه‌ی درشت آن‌ها نشان‌دهنده‌ی تبلور مجدد بر اثر دگرگونی می‌باشد (شکل ۴).

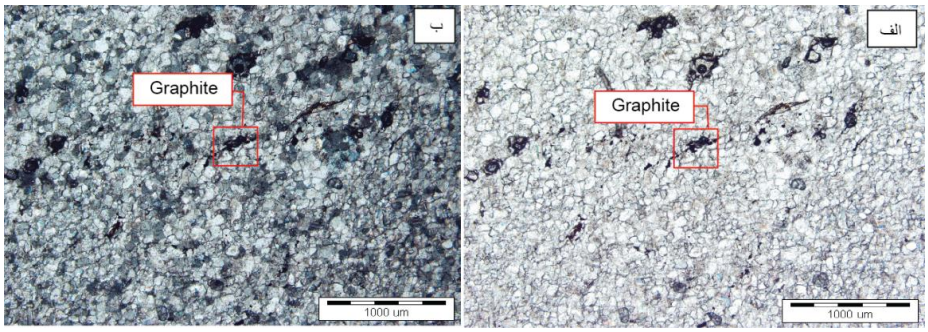
۵-۲- پتروگرافی گرافیت

گرافیت به صورت ادخال جامد در داخل فلوئوریت سولکان تشخص داده شد که می‌توان آن‌ها را به دو گروه کلی تقسیم کرد. گروه اول یا گرافیت‌های نامنظم که دارای اندازه‌های متفاوتی می‌باشند و در بعضی مواقع اندازه آن‌ها به قدری بزرگ می‌باشد که حتی در نمونه

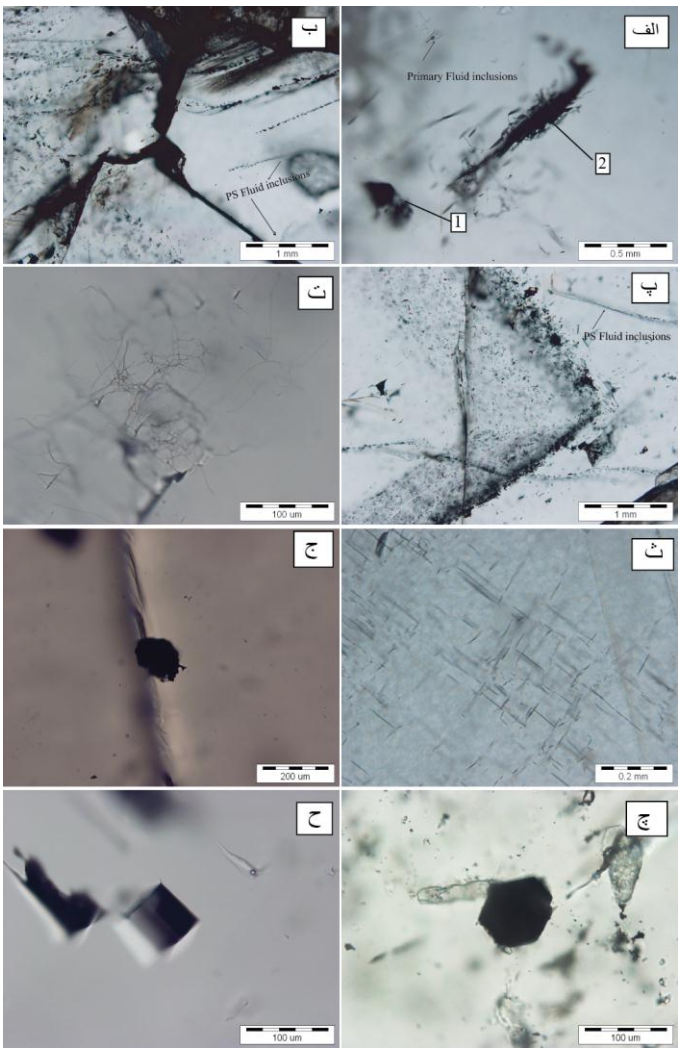
دستی با چشم غیر مسلح نیز قابل تشخیص می‌باشند. اندازه گرافیت به درجه دگرگونی مواد کربن‌دار بستگی دارد (لوکوی و همکاران، ۱۹۹۸). هم‌چنین این نوع گرافیت شدیداً بی‌قاعده از بلورهای تجمعی گرافیت می‌باشند و به صورت دانه‌ای (شکل ۵-الف) در داخل کانی فلوئوریت پراکنده هستند. حضور گرافیت بی‌شکل در بیش‌تر مواقع از درز و شکاف‌ها (شکل۵-ب) یا رخ‌های موجود (شکل ۵-پ) در کانی فلوئوریت پیروی می‌کند. دندریتی یا منشعب یا بنا به تعریف لوکوی و همکاران (۱۹۹۸)، ستاره‌ای (شکل ۵-ت) و داربستی یا اسکلتی (شکل ۴-ث) از انواع دیگر گرافیت‌های بی‌شکل دیده شده در فلوئوریت‌های سولکان می‌باشند. این اشکال حاصل رشد بیش از حد گرافیت می‌باشند (ویز، ۱۹۸۰). این امر نشان‌دهنده این است که حضور برخی از گرافیت‌ها بعد از کانی‌زایی فلوئوریت نیز اتفاق افتاده است. گروه دوم با اشکال هندسی منظم‌تری ظاهر شده‌اند. اشکالی چون کروی و بیضوی با اندازه حدوداً 3mm مشاهده شده‌اند. حضور اشکال کروی و بیضوی نشان‌دهنده این است که زمانی‌که گرافیت به شکل پایدار خود یعنی هگزاگونال تبدیل می‌شود، زائده‌هایی از آن جدا می‌شوند که این زائده‌ها اشکال کروی و بیضوی را تشکیل می‌دهند (جاسزسزاک و همکاران، ۲۰۰۳) (شکل ۵-ج). اشکال هگزاگونال (شکل ۵-چ) و کوبیک (شکل ۵-ح) از فراوانی بیش‌تری نسبت به دیگر اشکال برخوردار هستند. با افزایش درجه‌ی دگرگونی مواد کربنی نخست به گرافیت‌های بی‌شکل و سپس با افزایش دما و فشار در رخساره‌های دگرگونی بالاتر، گرافیت بی‌شکل به گرافیت با ساختار بلورین (هگزاگونال) تبدیل شده است (لاندیز، ۱۹۷۱).



شکل۳ . الف و ب) تصاویر میکروسکوپی از میکاشیست دو نور XPL و PPL تناوبی از میکا عمدتاً بیوتیت و کوارتز همراه با جهت یافتگی حاصل از دگرگونی ناحیه‌ای و همراه با کانی گرافیت در نشان می‌دهد. (پ) و (ت) تصاویر میکروسکوپی آمفیبولیت در دو نور XPL و PPL همراه با رگه های سیلیسی حاوی گرافیت



شکل ۴. سنگ آهک در زیر میکروسکوپ در نور الف) PPL و ب) XPL



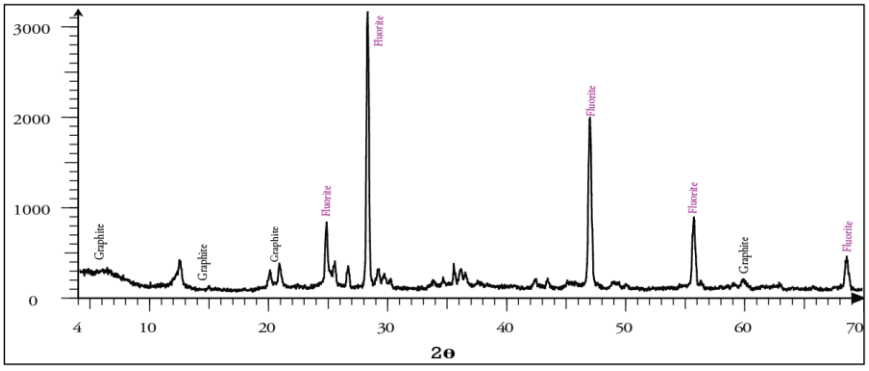
شکل ۵. الف) تصویری از گرافیت‌های شدیداً بی‌قاعده، ب) گرافیت‌هایی که از شکستگی‌ها تبعیت کرده‌اند، پ) گرافیت شکل گرفته در امتداد سطوح رخ‌های موجود در فلوئوریت، ت) گرافیت‌های ستاره‌ای، ث) گرافیت‌های داربستی، ج) گرافیت‌های کروی. چ) گرافیت‌های هگزاگونال. ح) گرافیت‌های کوبیک

پس از مشاهده میکروسکوپی کانی گرافیت در داخل فلوئوریت‌های سولکان، بر روی نمونه فلوئوریت، آنالیز XRD انجام شد که پیک‌های مشاهده شده، مربوط به فلوئوریت و گرافیت می‌باشد (شکل ۶). دامنه و محل قرارگیری پیک بر روی محور X بسته به شکل گرافیت متغیر می‌باشد. پیک‌های گرافیتی در محدوده‌ی ۲۰ Θ تا ۳۰ Θ نشان‌دهنده گرافیت رومبوئدرال می‌باشد و گرافیت رومبوئدرال حاکی از درجه‌ی دگرگونی بالا است (کاویسینسکا، ۱۹۸۰: بارینیچیا و همکاران، ۱۹۹۷). بلورهای گرافیت به وسیله بافت‌هایی به شکل مخروطی، فلسی، دودکشی و اسفرولیتی که از رایج‌ترین اشکال بافتی و مخفی‌بلور در گرافیت‌ها می‌باشند، پوشیده می‌شوند (لوکوی و همکاران، ۲۰۰۹; دایموسکی و همکاران، ۲۰۰۹; بارینیچیا و همکاران، ۲۰۰۹). بنابراین قرارگیری گرافیت بی‌شکل در کنار گرافیت شکل‌دار احتمالاً نشان‌دهنده دو منشأ برای گرافیت می‌باشد. با استفاده از تصاویر SEM از نمونه‌ی فلوئوریت با بزرگنمایی بالا گرافیت کاملاً مشخص شد. هم‌چنین همزمان از همان نقطه آنالیز EDX نیز انجام شد که پیک واضحی از کربن (ترکیب اصلی گرافیت) را نشان می‌دهد (شکل ۷).

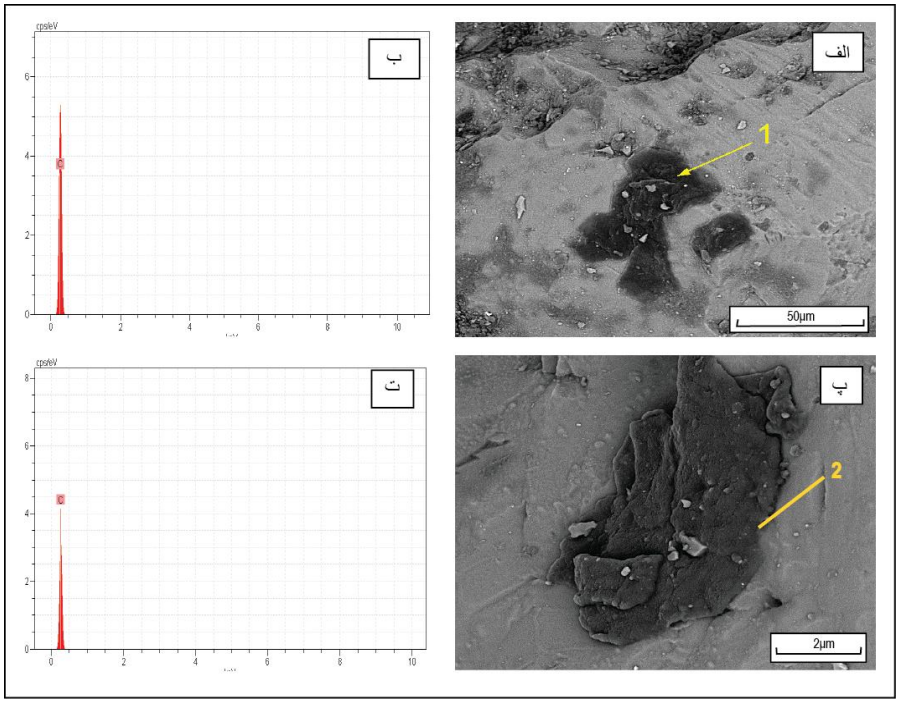
۵-۳- طیف‌سنجی FT-IR

تغییرات ساختاری و پیوندی در مواد کربنی موجود در سنگ‌های رسوبی روند دیاژنز و دگرگونی را نشان می‌دهند. از این جهت برای بررسی روند این تغییرات، طیف‌سنجی FT-IR بر روی میکاشیت‌های انگوران،

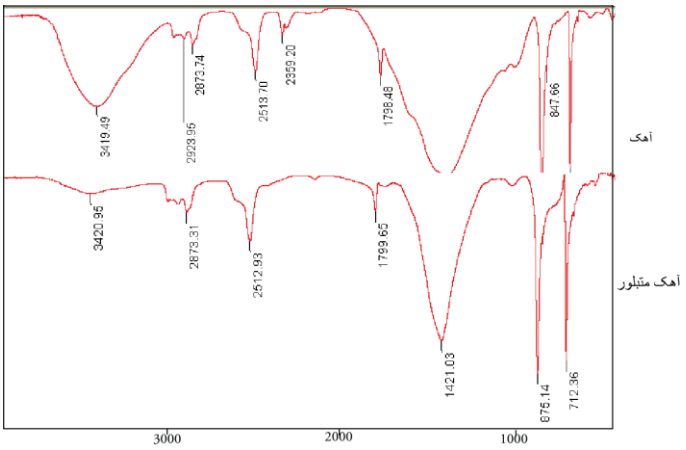
آمفیبولیت و مرمرهای گرافیت‌دار انجام گردید. طیف‌های از کشیدگی مولکول OH، ۲۹۲۵ و ۲۸۶۵ مربوط به کشیدگی متقارن و نامتقارن مولکول‌های CH_2 و CH_3 و ۱۷۰۵ و cm^{-1} ۱۶۳۰ به ترتیب مربوط به خمیدگی‌های C=O و C=C را نشان می‌دهد (پیتکایرن و همکاران، ۲۰۰۵). با افزایش حرارت در اثر افزایش بار رسوبی فوقانی، عامل‌های باندی C- C مولکول‌های آلی موجود در کروژن شکسته می‌شوند. بنابراین با بالا رفتن حرارت همگام با افزایش فشار، باندهای C- C بیش‌تری در کروژن و مولکول‌های هیدروکربنی که قبلا تشکیل شده بودند، شکسته می‌شود. جدا شدن متان و دیگر هیدروکربن‌ها سبب می‌شود که کروژن باقی‌مانده نسبتاً از کربن غنی شود. کروژن در دمای بالاتر از ۲۳۰ درجه سانتی‌گراد کروژن را با خطوط طیفی در ۳۶۲۰ و Cm^{-1} ۳۴۰۰ ناشی کلیه مواد هیدروکربوری خود را از دست می‌دهد و تنها به صورت گرافیت باقی می‌ماند. مقایسه‌ی طیف FT-IR از نمونه‌های آهک دگرگون نشده و آهک متبلور کانسار سولکان یک روند کاهشی را در شدت طیفی نشان می‌دهند (شکل ۸). خطوط طیفی به ویژه در طول موج‌های ۳۴۲۰ ، ۲۹۲۳ ، ۲۸۷۳ و ۱۸۹۸ کاهش می‌یابند که نشان‌دهنده‌ی از دست رفتن مواد فرار مانند H_2O، OH، CH_2 و CH_3 است. هم‌چنین جذب گستره‌ی ۱۴۲۱ و ۸۷۵ احتمالاً به واسطه‌ی کشیدگی C=O و C=C و دگرشکلی C–H می‌باشد (روهزهیت و همکاران، ۱۹۸۰). طیف FT-IR در نمونه‌های آهک دگرگون نشده دلالت بر کروژن نابالغ دارد.



شکل ۶. نمودار طیف‌های XRD کانی فلوئوریت سولکان که حاوی گرافیت می‌باشد.

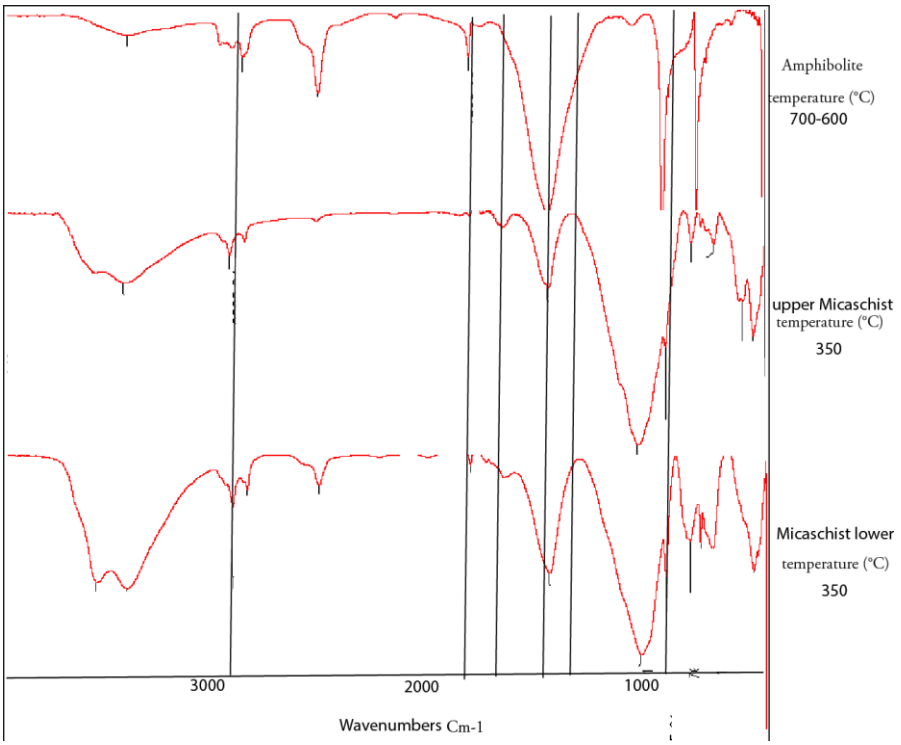


شکل ۷. الف وپ) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) گرافیت مخروطی در کانی فلوئوریت. ب و ت) تصاویر نمودار طیف‌های EDX گرافیت موجود در کانی فلوئوریت



شکل ۸. طیف FT-IR حاصل از آهک و آهک متبلور دربرگیرنده‌ی فلوئوریت سولکان

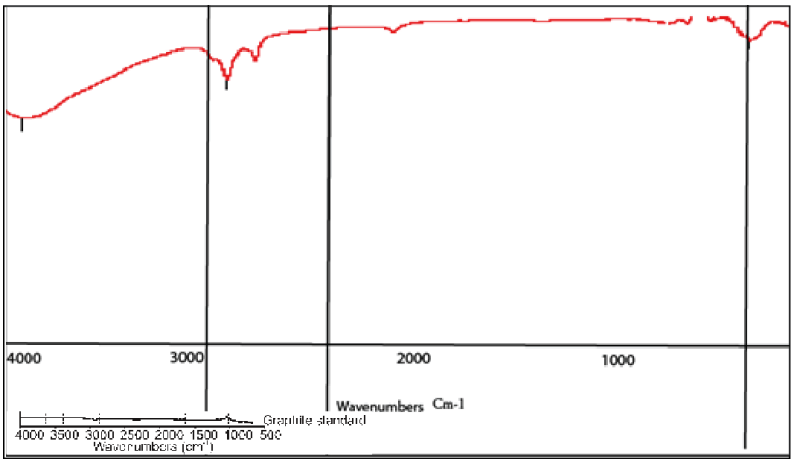
طیف به دست آمده از آنالیز FT-IR از سنگ‌های دگرگون شده سولکان، نخستین آثار گرافیتی شدن در نمونه‌های رخساره شیست‌سبز را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۹ مشخص می‌باشد با افزایش درجه‌ی دگرگونی از سمت رخساره‌ی شیست‌سبز به سمت رخساره‌ی آمفیبولیت ضمن افزایش فشار و دما در میکاشیست و آمفیبول کم کم پیوند بین مواد آلی شکسته می‌شود و مواد فرار خود را از دست می‌دهند و میزان کربن افزایش می‌یابد و به سمت گرافیتی شدن می‌رود. البته لازم به ذکر است مواد کربن‌دار نابالغ در سرتاسر دگرگونی پیشرونده وجود دارند. هم‌چنین خطوط طیفی به ویژه در طول موج‌های ۳۶۲۰ و ۳۵۰۰، ۲۹۲۵ و ۱۸۳۰ کاهش می‌یابند که نشان‌دهنده‌ی از دست رفتن پیشرونده‌ی مواد فرار مانند CH_2, OH, H_2O و CH_3 و افزایش جذب در طیف‌های ۱۴۲۵ تا ۸۵۰ که نشان‌دهنده‌ی غنی شدن از کربن و خمیدگی‌های C=O و C=C طی دگرگونی به واسطه‌ی گرافیتی شدن روی می‌دهند (پیتکرن و همکاران، ۲۰۰۵). نتایج حاصل از FT-IR آهک دگرگون شده و دگرگون نشده نیز نتیجه‌ای مشابه با روند دگرگونی منطقه از خود نشان می‌دهد.



شکل ۹. طیف FT-IR در میکاشیت پایینی، میکاشیست بالایی و آمفیبولیت شیست برای تشخیص پختگی کروژن و گرافیتی شدن. ۱- طیف ۳۶۲۰ و طیف ۳۵۰۰ کشش OH, ۲- طیف ۲۹۲۵ تا ۲۸۵۰ کشش در C-H. ۳- طیف ۱۷۱۶ C = O, ۴- طیف ۱۶۱۷ C = C کشش, ۶ و ۵- طیف ۱۰۰۰-۱۳۰۰, C-O ۷- طیف ۸۱۹ C-H.

۵-۴- منشأ گرافیت در کانسار فلوئوریت سولکان

طیف‌های فروسرخ نمونه فلوئوریت کانسار سولکان، شباهت زیادی با الگوی دگرگونی منطقه از خود نشان داده با این تفاوت که خطوط طیفی کمتر و تنوع کمی در جذب را نشان می‌دهند. در شکل ۱۰ کاهش شدید مواد فرار مشاهده می‌شود که در نتیجه، به پیک استاندارد گرافیت نزدیک‌تر شده است. گرافیت به دلیل اینکه مولکولی متقارن می‌باشد در آنالیز طیف‌سنجی فروسرخ هیچ طیفی را نشان نمی‌دهد. زمانی که اتم‌ها لرزش می‌یابند تغییری در گشتاور دو قطبی ایجاد نمی‌کنند (ون در مارل و بوتل اسپاچر، ۱۹۷۶). باندهای طیفی خیلی ضعیف در ۲۹۲۵ و ۲۶۸۰ به ناخالصی‌های موجود در ساختار بلور مانند H_2O و CH_4 نسبت داده می‌شود (پیتکایرن و همکاران، ۲۰۰۵).



شکل ۱۰. طیف FT-IR مربوط به کانی فلوئوریت کانسار سولکان

۶- نتیجه‌گیری

با توجه به مطالعات سنگ‌شناسی و میکروسکوپی سنگ‌های میزبان کانسار سولکان در تمامی نمونه‌های دگرگونی منطقه، آثار مواد آلی تشخیص داده شده است. البته مواد آلی در درجات دگرگونی پایین‌تر بیش‌تر به صورت پراکنده و متمایل به قهوه‌ای با حاشیه نامشخص حضور دارند و هر چه درجه دگرگونی بالاتر می‌رود اندازه بلورهای گرافیت بزرگ‌تر با حاشیه تقریبا مشخص می‌باشند. گرافیت به صورت ادخال جامد و به صورت اشکال منظم کروی، بیضوی، هگزاگونال و کوبیک و نامنظم و شدیداً بی‌قاعده در کانی فلوئوریت کانسار سولکان می‌باشد. بررسی‌های طیفی FT-IR از سنگ‌های دگرگونی منطقه دلالت بر حضور کروژن نابالغ در تمامی درجات دگرگونی دارد و با پیش رفتن دگرگونی مواد فرار از دست می‌روند و کربن غنی می‌شود و طی بالارفتن دما، گرافیتی شدن رخ می‌دهد. بررسی‌های طیف فروسرخ از فلوئوریت سولکان نشان‌دهنده خطوط طیفی کمتر و تنوع کم در جذب است و شباهت با طیف استاندارد گرافیت دارد. تحلیل آنالیز XRD از پیک‌های گرافیتی در محدوده‌ی ۲۰ تا ۳۰ در آنالیز XRD نشان‌دهنده گرافیت رومبوئدرال است که حاکی از درجه‌ی دگرگونی بسیار بالا می‌باشد. گرافیت موجود در کانسار سولکان احتمالاً از دو منشأ با درجه‌ی دمایی متفاوت سرچشمه گرفته است. سنگ‌های دگرگونی و سنگ‌های همبر کانی‌زایی تأمین‌کننده‌ی بسیار مهم گرافیت داخل فلوئوریت می‌باشند. حضور گرافیت‌های رمبوهدرال که برای تشکیل نیاز به درجه‌ی دمای بسیار بالا دارد احتمالاً منشاء خارج از این محیط داشته است یا به علت تجمع کربن زیاد در منطقه شکل هندسی منظم‌تر پیدا کرده‌اند. هم‌چنین همراه بودن گرافیت با رگه‌ی سیلیسی داخل آمفیبولیت‌شیست نیز منشأ دوم گرافیت را تایید می‌کند.

۷- تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله، از شرکت ریزکاوان منابع زمین به عنوان حامی مالی در انجام آنالیزها و هم‌چنین از جناب آقای مهندس حیدر جلیلیان که در زمینه‌ی تحلیل آنالیزهای FT-IR ما را یاری کردند، سپاسگزاریم.

منابع

Alavi, M (1994) Tectonics of the Zagros orogenic belt of Iran: new data and interpretation. Tectono physics, 229: 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

Barrenechea, J. F., Luque, F. J., Millward, D., Ortega, L., Beyssac, O., Rodas, M (2009) Graphite morphologies from the Borrowdale deposit (NW England, UK Raman and SIMS data). Contributions to Mineralogy and Petrology 158: 37-51.

Barrenechea, J.F., Luque, F.J., Rodas, M., Pasteris, J.D (1997) Vein-type graphite in the Jurassic volcani rocks of the external zone of the Betic Cordillera (Southern Spain). *Canadian Mineralogist*, 35: 1379-1390.

Bonoldi, L., Di Paolo, L. and Flego, C (2016) Vibrational spectroscopy assessment of kerogen maturity in organic-rich source rocks. Vibrational Spectroscopy, 87: 14-19.

Bowser, S.S. and Bernhard, J.M (1993) Structure, bioadhesive distribution and elastic properties of the agglutinated test of Astrammina rara (Protozoa: Foraminiferida). Journal of Eukaryotic Microbiology, 40(2): 121-131.

Buseck, P. R., and Huang, B. J (1985) Conversion of carbonaceous material to graphite during metamorphism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, V *49*(10), pp 2003-2016.

Cesare, B (1995) Graphite precipitation in C-O-H fluid inclusions: Closed system compositional and density changes, and thermobarometric implications: Contributions to Mineralogy and Petrology, 122: 25–33.

Coatesm, J (2000) Interpretation of Infrared Spectra, a Practical Approach. Infrared Spectroscopy. DOI: 10.1002/9780470027318.a5606.

Daliran, F (2008) The carbonate rock-hosted epithermal gold deposit of Agdarreh, Takab geothermal field, NW Iran – hydrothermal alteration and mineralization. Mineralium Deposita, 43: 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, 53: 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: 1–52.

Dimovski, S., Jaszczak, J. A., Robinsonc, G.W., Gogotsia, Y., Hackneyd, S.A (2009) Naturally occurring cones and tubes of graphite: Mineralogy and Petrology, 158: 37-41.

Gazanfari, F (1991) Metamorphic and igneous petrogenesis in Ne of Takab with special regard to Zinc mineralization in the Angouran mine. Unpublished M.Sc. Thesis, Teheran university 530 Pp. (In Persian).

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: 77–80.

Glennie, K.W (2000) Cretaceous tectonic evolution of Arabia'seastern plate margin: A tale of two oceans in: Middle East models of Jurassic/Cretaceous carbonate systems. Sepm special Publication, 69: 9–20.

Guo, Y. and Bustin, R.M (1998) Micro-FTIR spectroscopy of liptinite macerals in coal. International Journal of Coal Petrology, 36: 259–275.

Jaszczak, J.A., Robinson, G.W., Dimovski, S., Gogotsi, Y (2003) Naturally occurring graphite cones. Publication in Carbon, 41: 2085-2092.

Karabakan, A and Yurum, Y (1998) Effect of the mineral matrix in the reactions of oil shales: 1. Pyrolysis reactions of Turkish Goynuk and Us Green River oil shales Fuel, 77: 1303–1309

Kwiecinska, B (1980) Mineralogy of natural graphites: Polska Akademi Nauk, Prace Mineralogiczne, 67: 5-79.

Landis C.A (1971) Graphitization of dispersed carbonaceous material in metamorphic rocks, Contr. Mineral and Petrol, 30: 34-45.

Luque, F.J., Ortega1, L., Barrenechea1, J.F., Millward, L., Beyssac, O., Huizenga, J-M (2009) Deposition of highly crystalline graphite from moderate temperature fluids. Geology Article ID, 37: 275-278.

Luque, F.J., Pasteris, J.D., Wopenka, B., Rodas, M., Barrenechea, J.F (1998) Natural fluid-deposited Graphite mineralogical characteristics and Mechanisms of formation. Science, 298: 471-498.

Madanzamin Company (1391) Geological report of the lead and zinc mine of Anguran (in Persian)

Masterlitz, M. and Glikson, M (2000) In-situ analysis of solid bitumen in coal: examples from the Bowen Basin and the Illinois Basin. International Journal of Coal Petrology, 42: 207–220.

Mehrabi, B., Yardley, B.W.D., Cann, J.R (1999) Sediment-hosted disseminated gold mineralization at Zarshuran, NW Iran. Miner Deposita, 34: 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, 21: 397–412.

Morgan, G.B., Chou, I.M., Pasteris, J.D., Oslen, S.N (1993) Re-equilibration of CO2 fluid inclusions at controlled hydrogen fugacities. J. Metamorph. Geology, 11: 155–164.

Naumann, E (1961) Geographische Und Geologischeeinordnung. Teheran forsch, 1:15–32.

Pasteris, J.D (1999) Causes of the uniformly high crystallinity of graphite in large epigenetic deposits: Journal of Metamorphic Geology, 17: 779–787.

Pitcairn, L., Roberts, R., Teagle, D.A.H., Craw, D (2005) Detecting hydrothermal graphite deposition during metamorphism and gold mineralization. Geological Society, 162: 429–432

Rahimpour-Bonab, H., Kazemi, H (2003) Geology, mineralogy and genesis of the Gharah-Gol boron deposit, SW of Zanjan, Iran. J Sci. University of Tehran, 29:1–23(In Persian).

Richards, J.P., Wilkinson, D., Ullrich, Th (2006) Geology of the Sari Gunay epithermal gold deposit, Northwest Iran. Econ. Geol., 101: 1455–1496.

Rouxhet, P.G., Robin, P.L., Nicaise, G (1980) Characterization of kerogens and their evolution by infrared spectroscopy. In: Durand, B. (ed.) Kerogen. Technip, Paris, 163–190.

Rumble, D (2014) Hydrothermal graphite Carbon. Elements, 10: 427–433.

Satish-Kumar, M (2005)Graphite-bearing co2-fluid inclusions in granulites: insights on graphite precipitation and carbon isotope evolution. Geochimica et Cosmochimica Acta, 69: 3841–3856.

Skirrow, R.G., Franklin, J.M (1994) Silisification and Metal Leaching in Semiconformable sulfide deposit, Snow Lake, Manitoba, Economic Geology, 89: 31-50.

Stöcklin, J (1968) Structural history and tectonics of Iran-a review. Bull. Am. Assoc. Pet. Geology, 52: 1223–1258.

Ulmer, P., Luth, R. W (1991) The graphite-COH fluid equilibrium in P, T, fO2 space. An experimental determination to 30 Kbar and1600°C. Contrib. Mineral. Petrology, 106: 265–272.

Van Der Marel, H.W., and Beutelspacher, H (1976) Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures. Elsevier, Amsterdam.

Weis, P. L (1980) Graphite skeleton crystals-A newly recognized morphology of crystalline carbon in metasedimentary rocks. Geology, 8: 296-927.

Wopenka, B., and Pasteris, J.D (1993) Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite: applicability of raman microprobe spectroscopy: American Mineralogist, 1: 533-557.

Yule, B.L., Roberts, S., Marshall, J.E.A (2000) The thermal evolution of sporopollenin. Organic Geochemistry, 31: 859–870.

Investigation of the formation of graphite in Solakan deposit, Zanjan province using FT-IR and XRD

M. Manouchehrinia[1], N. Taghipour[2*] and H. Marangi[3]

1- Kusha Madan Consultant Engineers Co. Tehran
2- Dept., of Geology, Faculty of Earth Sciences, Damghan University
3- Dept., of Geology, Zanjan University

**Taghipour@du.ac.ir*

Recieved: 2017/5/10 Accepted: 2017/12/9

Abstract

Fluorite-barite-zinc-lead Solakan deposit is located in Sanandaj-Sirjan zone and in 125 Km of western Zanjan in the vicinity of zn-pb Anguran mine (about 500 meters). The dominant lithology of this region is consisting of amphibole schist, mica schist, graphite-bearing marble and gneiss with Precambrian age which is the oldest known unit in this region. Mineralization is occurred between the marbles (metamorphosed limestone and dolomite) in the lower part and mica schist in the upper part in the Solakan deposit. Graphite is distinguishable with an unspecified and scattered margin in all the metamorphic rocks of the region. SEM-EDX and XRD analysis confirmed occurrence of graphite in fluorite mineral in Solakan deposit. Graphite is present with regular shapes such as spherical, oral, hexagonal, cubic and in irregular shapes that generally fallow the cleavage and fractures in within fluorite. The structure of organic matter formed during the metamorphism of the Solakan-Angouran region was thoroughly investigated by FT-IR spectroscopy. Kerogen is present in all metamorphic stages with the loss of volatile matter with increasing of metamorphic degree and accumulation of carbon, graphite was formed. Based on this data, it was confirmed that the graphite inclusions in the fluorite probably display two sources with different temperatures in Solakan deposit.

Keywords: Graphite, Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), XRD, Solkan Deposit, Zanjan