

بررسی سازوکار رشد همبافتی در آرسنین‌پیریت‌های طلادار کانسار یگانلی-۲ (شمال تکاب): بینشی نوین از تعامل پیچیده سینتیک رشد بلور و تمرکز طلا

ابراهیم طالع فاضل

دانشیار گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بوعلی‌سینا، همدان، ایران

نویسنده مسئول: e.talefazel@basu.ac.ir *

نوع مقاله: پژوهشی

پذیرش: ۱۴۰۴/۶/۲۲

دریافت: ۱۴۰۴/۳/۲۸

چکیده

درک تعامل پیچیده میان توزیع عناصر کمیاب گرانبه (طلا، نقره و پلاتین) و سینتیک رشد بلور در زمین‌شناسی اقتصادی از اهمیت بالایی برخوردار است. در این پژوهش عوامل موثر بر مشارکت عناصر کمیاب، به‌ویژه طلا، طی رشد همبافتی بلور آرسنین‌پیریت به‌طور موردی در کانسار طلا یگانلی-۲ (شمال تکاب) توسط فناوری‌های الکترونی- اتمی مورد واکاوی قرار گرفته است. طبق شواهد میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، باندهای روشن غنی از آرسنیک (بیش از ۳ گرم در تن) با ضخامت ۱۰ نانومتر حاوی عناصر کمیاب ناهمگن دیگر (نظیر عناصر Cu, Sb, Pb و TI) هستند. بر اساس مطالعات توموگرافی کاوشگر اتمی (APT)، توزیع این عناصر ناهمگن در باندهای روشن غنی از آرسنیک به شکل جزیره‌ای، سازگار با الگوی رشد Stranski-Krastanov می‌باشد که با فاصله از این باندها، رشد همبافتی در نتیجه پالس‌های متناوب و کوتاه سیال گرمایی توسعه یافته است. طبق مطالعات، ایجاد آشفته‌گی شبکه بلوری آرسنین‌پیریت ناشی از تمرکز آرسنیک، منجر به افزایش جذب سطحی فلزات کمیاب و ظهور ناخالصی‌های "بدون ساختار" به‌ویژه در نقص‌های بلوری شده است. در مجموع، طبق شواهد بافتی- شیمیایی در مقیاس نانومتر از یک بلور آرسنین‌پیریت می‌توان گفت سینتیک رشد بلور و تعامل پیچیده آن با سیال گرمایی در حال تعادل، نقش مهمی در توزیع و تمرکز طلا دارد که می‌تواند به‌عنوان یک رهیافت اکتشافی در مقیاس کانی‌شناسی مورد توجه قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: آرسنین‌پیریت، عناصر گرانبه، توموگرافی کاوشگر اتمی، رشد همبافتی، کانسار یگانلی-۲

۱- پیشگفتار

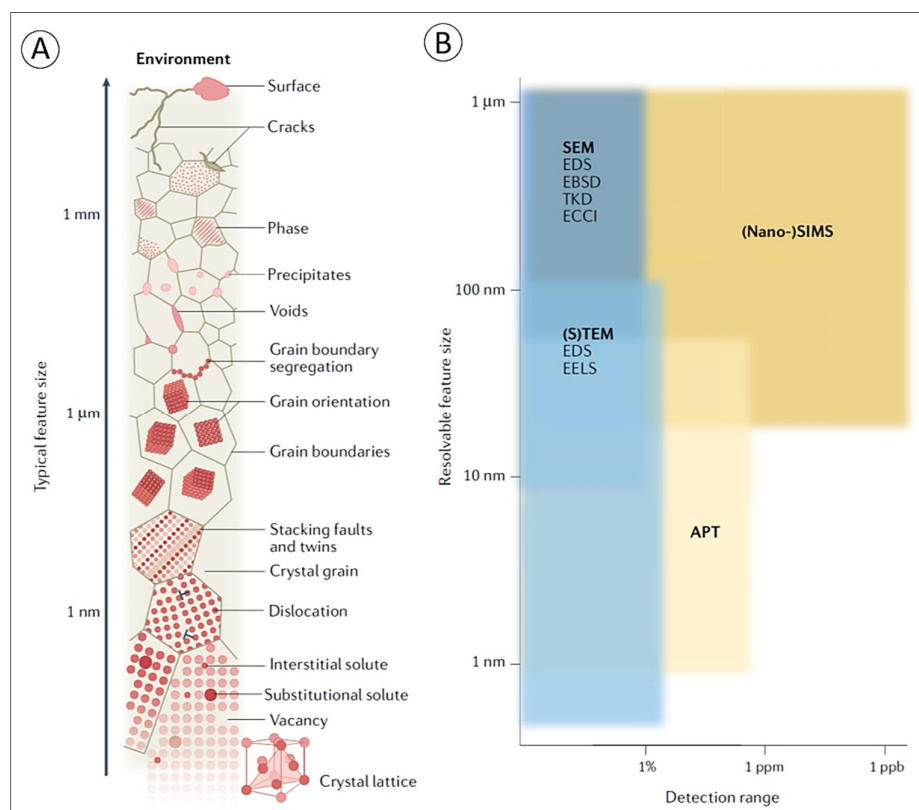
کمیاب به‌ویژه طلا موثر است. طبق مطالعات مختلف جاننشینی آرسنیک در گوگرد در شبکه پیریت باعث افزایش نقص و تغییر خصوصیات آن می‌شود که به‌طور بالقوه مشارکت عناصر طلا، مس، جیوه و تالیوم از سیستم گرمایی را ترویج می‌نماید (ریچ و همکاران، ۲۰۰۵؛ یان و همکاران، ۲۰۱۸؛ گوپون و همکاران، ۲۰۱۹؛ منگ و همکاران، ۲۰۲۲). در یک دهه گذشته فناوری‌های دستگاهی پیشرفته‌ای برای شناسایی میکرو/نانوذرات طلا و طلای انحلال یافته در شبکه بلوری کانی‌ها به‌ویژه پیریت معرفی شده که در شکل ۱ مهمترین آن‌ها بر اساس توان آشکارسازی نشان داده شده است.

تاکنون تعداد ۶ اندیس/ذخیره طلا در یال‌های شرقی و غربی تاق‌دیس ایمان‌خان و مجاورت کانسار مقیاس جهانی طلای زرشوران شناسایی شده است (مهندسین مشاور کاوشگران، ۱۳۹۲). مناطق مورد شناسایی شامل، چالداغ، آنومالی شمال‌شرقی، یگانلی ۱ و ۲ و قینرجه ۱ و ۲ هستند (شکل ۲). در این میان، کانسارهای طلای چالداغ و یگانلی

وجود رشد منطقه‌بندی در کانی‌ها یک اثر زمانی ثبت شده از سینتیک رشد بلور بوده که در فصل مشترک کانی و سیال در تعادل رخ می‌دهد (کیو و ژوو، ۲۰۲۵). در این میان، پیریت به‌عنوان فراوان‌ترین کانه سولفیدی در سیستم‌های گرمایی، مناسب‌ترین کانی برای ارزیابی تحول سیال گرمایی از طریق خصوصیات بافتی- شیمیایی است (به عنوان مثال، فوجروس و همکاران، ۲۰۱۹؛ وو و همکاران، ۲۰۱۹؛ لیانگ و همکاران، ۲۰۲۱). با این حال، رابطه میان سینتیک تبلور پیریت و غنی‌سازی عنصری به ویژه طلا توسط چندین مرتبه تزریق سیال گرمایی با ابهام مواجه است. آرسنین‌پیریت به‌عنوان مهمترین میزبان طلا در ذخایر طلای با سنگ میزبان رسوبی (نوع کارلین) و کوهزایی است که اغلب با رشد متناوب و منطقه‌بندی ترکیبی ظاهر می‌شود (فریمل، ۲۰۰۸؛ مونتین، ۲۰۱۸؛ هالی و همکاران، ۲۰۲۲). نحوه رشد و تکوین بلورهای پیریت بر فرایندهای غنی‌شدگی و افزایش عیار عناصر

متر حفاری مغزه‌گیری انجام شده که در حدود ۲۰۰۰ متر آن متعلق به کانسار طلای یگانی است (مهندسین مشاور کاوشگران، ۱۳۹۲). در این پژوهش از یک رویکرد جامع بافتی- شیمیایی برای بررسی شیمی بلور و ارتباط آن با فرایندهای پیچیده نانومقیاس توسط سازوکار رشد همبافتی در آرسنین‌پیریت‌های طلادار کانسار یگانی-۲ استفاده شده است.

(ذخیره احتمالی ۲۳ تن طلا با عیار حد ۰/۳ گرم در تن) پر عیارترین ذخایر شناسایی شده در محدوده کانسار زرشوران هستند (مهندسین مشاور کاوشگران، ۱۳۹۲). کانسار طلای یگانی-۲ در مختصات ۳۶°۴۳/۴' عرض شمالی و ۴۷°۰۸/۲' طول شرقی در ۴۲ کیلومتری شمال شهرستان تکاب و ناحیه معدنی تکاب- انگوران واقع شده است. در محدوده اکتشافی زرشوران مجموعاً بیش از ۶۰۰۰



شکل ۱. ویژگی‌های ریزساختاری یک بلور و فناوری‌های تحلیلی مورد استفاده برای تجزیه و تحلیل آن (بر اساس گالت و همکاران، ۲۰۲۱). A: ویژگی‌های ریزساختاری معمول یک کانی، از آرایش اتمی در شبکه بلوری تا طیف وسیعی از نقص‌های بلوری، فازها و دانه‌ها، تا نقص‌های سطح. B: بازه آشکارسازی و ابعاد بلوری قابل شناسایی توسط فناوری‌های مختلف. حروف اختصاری روش‌های دستگاهی: APT، توموگرافی پروب اتمی؛ EBSD، پراش الکترون برگشتی؛ ECCI، تصویربرداری کنتراست کانال الکترونی؛ EDS، طیف‌سنجی پرتو ایکس پراکنش انرژی؛ EELS، طیف‌سنجی اتلاف انرژی الکترون؛ SEM، میکروسکوپ الکترونی روبشی؛ SIMS، طیف‌سنجی جرمی یون ثانویه؛ (S)TEM، میکروسکوپ الکترونی عبوری (رویشی)؛ TKD، پراش کیکوچی عبوری.

Fig. 1. Microstructural features of a crystal and some analytical techniques used to analyze them (after Gault et al., 2021). A: Typical microstructural features of a mineral, from the atomic arrangement of a crystal lattice, through a range of crystalline defects, phases and grains, to imperfections at the surface. B: Detection range and crystal dimensions detectable by different analytical techniques. Abbreviations: APT, atom probe tomography; EBSD, electron backscattered diffraction; ECCI, electron- channeling contrast imaging; EDS, energy- dispersive X- ray spectroscopy; EELS, electron energy loss spectroscopy; SEM, scanning electron microscopy; SIMS, secondary ion mass spectrometry; (S)TEM, (scanning) transmission electron microscopy; TKD, transmission Kikuchi diffraction.

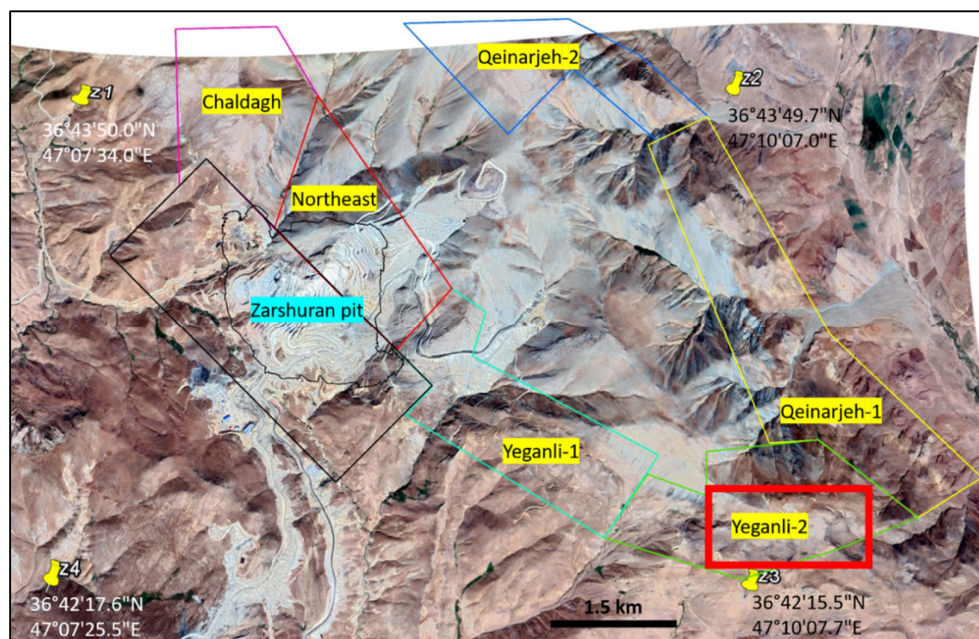
۲- زمین‌شناسی و کانه‌زایی

بخشی از زون البرز- آذربایجان محسوب می‌شود. سنگ‌های دگرگونی پی‌سنگ در ناحیه معدنی تکاب- انگوران توسط رسوبات قاره‌ای یا دریایی کم ژرفا با سن نئوپروتروزوئیک پوشیده شده‌اند. رخساره‌های رسوبی حاشیه دریا در ناحیه

ناحیه فلززایی تکاب- انگوران در ورقه ۱:۱۰۰۰۰۰ تخت سلیمان (باباخانی و قلمقاش، ۱۳۷۶) قرار دارد. این ناحیه بر اساس تقسیم‌بندی ساختاری ایران توسط نبوی (۱۳۵۵)،

قدیمی قرار گرفته‌اند. سنگ‌های آتشفشانی با سن میوسن اغلب شامل آندزیت و ریولیت هستند. پس از آن واحدهای جوان تراورتن با سن کواترنری در این ناحیه شکل گرفته که وضعیت توپوگرافی امروزی ناحیه متأثر از فرسایش این واحدها است. پهنه گسلی قینرجه-چهارطاق (موسوم به گسل تکاب) با روند NNW-SSE و طولی حدود ۸۰ کیلومتر مهمترین ساختار گسلی در ناحیه مورد مطالعه است که با حرکت راندگی موجب رانده شدن بلوک انگوران بر روی حوضه تکاب شده است (علوی و همکاران، ۱۹۸۲). مطالعات جدید گسل تکاب را به‌صورت یک گسل راستالغز با جابجایی ۱۵ کیلومتر نشان می‌دهد (آلن و همکاران، ۲۰۱۱؛ بیرالوند و همکاران، ۲۰۱۷). پیرامون این گسل چشمه‌های گرمایی (شکل ۳-A) با محتوای بالای طلا و نقره و همچنین نهشته‌های تراورتن نشان‌دهنده فعالیت‌های گرمایی-فلززایی از میوسن تاکنون است (دلیران، ۲۰۰۸).

تکاب با سازند تاشک در خرده قاره ایران مرکزی قابل مقایسه است (باباخانی و قلمقاش، ۱۳۷۶). شکل‌گیری سنگ اولیه گنیس‌های گرانیته ناحیه تکاب توسط سن‌سنجی رادیوژنیک U-Pb زیرکن حدود ۵۶۰ میلیون سال تعیین شده است (اشتوکلین و همکاران، ۲۰۰۴) که از این نظر قابل مقایسه با سن سنگ‌های دگرگونی منطقه ساغند در ایران مرکزی است (رضائی و تاکر، ۲۰۰۳). از لحاظ چینه‌نگاری ناحیه مورد مطالعه موسوم به ناحیه فلززایی تکاب-انگوران در حقیقت یک محدوده دگرگونی با سن پرمکمبرین می‌باشد که توسط واحدهای کربناتی و شیل‌های کامبرین زیرین و پس از آن دولومیت و سنگ‌آهک اردوئیسین پوشیده شده است (باباخانی و قلمقاش، ۱۳۷۶). پس از آن در نتیجه کوهزایی پروتوتیس و خروج این ناحیه از آب یک ناپیوستگی گسترده شکل گرفته و در نتیجه آن واحدهای سنگی کنگلومرا، مارن، توف و واحدهای آتشفشانی با سن ترشیری بر روی واحدهای



شکل ۲. تصویر هوایی google earth از وضعیت آنومالی‌های مختلف طلا در تاق‌دیس ایمان‌خان و موقعیت کانسار طلای یگانلی-۲ در بخش جنوبی آن.

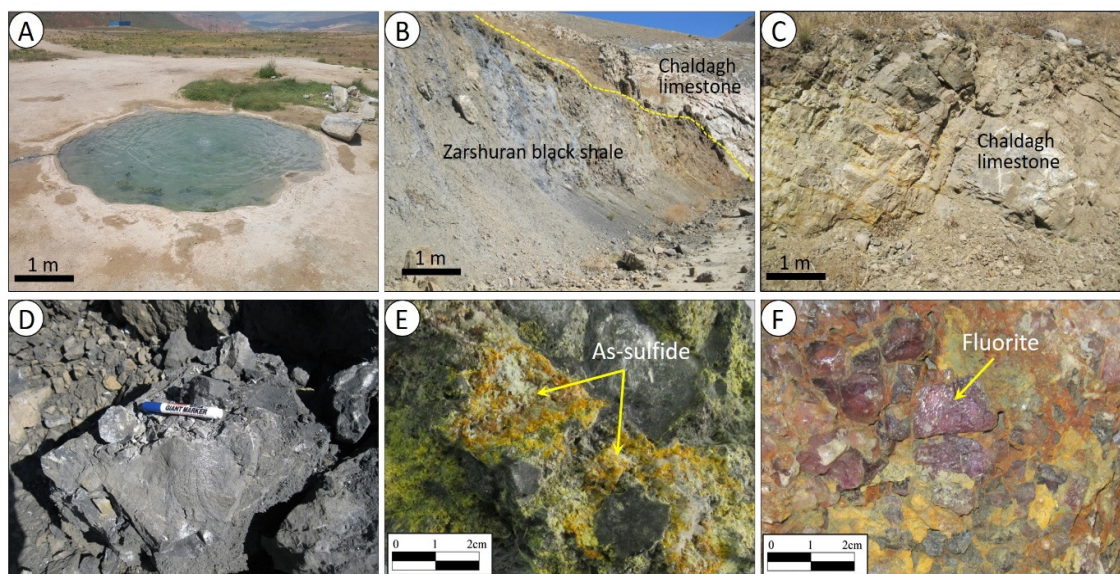
Fig. 2. Google earth aerial image of the various gold anomalies in the Iman Khan anticline and the location of the Yeganli-2 gold deposit in its southern part.

مورد مطالعه آثاری از کانه‌زایی در واحد ایمان‌خان مشاهده نشده است. این واحد به سمت بخش‌های فوقانی توسط واحد آهک چالداغ با سن نئوپروتروزوئیک فوقانی تا کامبرین زیرین نهشته شده که مرز فوقانی این واحد در برخی مناطق گسلی بوده و در نهایت به واحد شیل زرشوران ختم می‌شود.

منطقه مورد مطالعه از سه واحد زمین‌شناسی اصلی شامل (۱) واحد شیست ایمان‌خان، (۲) واحد آهک چالداغ و (۳) واحد شیل سیاه زرشوران، تشکیل شده است (شکل‌های ۳ و ۴). واحد ایمان‌خان با سن نئوپروتروزوئیک، قدیمی‌ترین واحد سنگی منطقه بوده که از سنگ‌های دگرگونی شیست، گنیس و آمفیبولیت تشکیل شده است. در محدوده کانسار

۵۰ درجه به سمت جنوب‌غرب و ۴۵-۷۰ درجه شمالی است (شکل ۲). توالی سنگ‌های جوان‌تر کامبرین-اردوویسین به سمت قسمت جنوبی تاقدیس دارای رخنمون هستند. در منطقه مورد مطالعه دوگروه اصلی گسلی شامل گسل‌های شمال-شمال‌غربی و شرقی-غربی، رخنمون دارند (شکل ۳).

واحد زرشوران با سن کامبرین زیرین از شیل‌های متناوب خاکستری تیره‌رنگ همراه میان لایه‌های آهک و سیلتستون تشکیل شده که دچار دگرگونی درجه ضعیف شده است. کانسار طلای یگانی به‌عنوان یکی از مهم‌ترین و پرمعيارترین آنومالی‌های طلا در یال غربی تاقدیس ایمان‌خان قرار دارد. این تاقدیس دارای ۷ کیلومتر طول و ۲ کیلومتر عرض، با یک راستای NW-SE، شیب ۳۵-

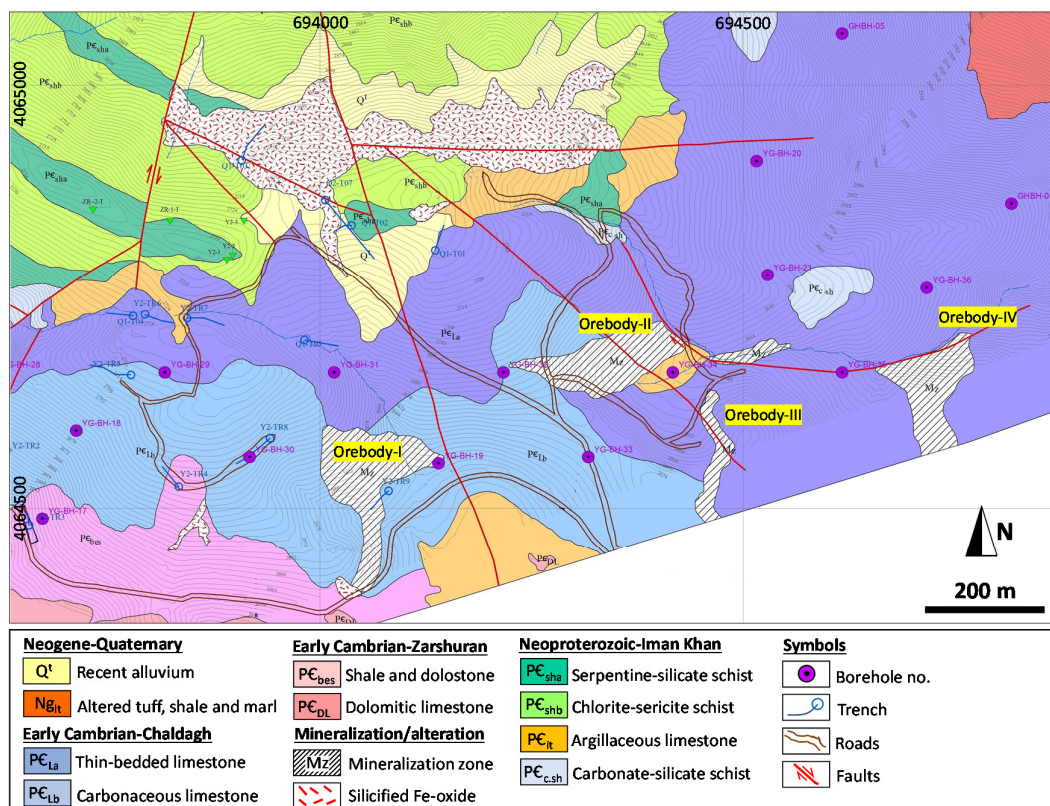


شکل ۳. تصاویر صحرایی و نمونه دستی از خصوصیات کانه‌سازی در کانسار طلای یگانی-۲. A: نمایی از چشمه تراورتن ساز در ناحیه تکاب-انگوران (دید به شمال)، B: مرز واحدهای سنگی شیل سیاه زرشوران و آهک چالداغ (دید به شمال)، C: نمایی نزدیک از واحد نازک لایه چالداغ (دید به شرق)، D: مواد آلی سیاه در واحد شیل سیاه زرشوران، E: رگه-رگچه سولفید آرسنیک در میزبان آهک چالداغ، F: باطله فلوریت بنفش.

Fig. 3. Field images and hand samples of the mineralization features in the Yeganli-2 gold deposit. A: View of the travertine-forming spring in the Takab-Anguran district (view to the north), B: Boundary of the Zarshuran black shale and Chaldagh limestone rock units (view to the north), C: Close-up view of the Chaldagh thin-layer unit (view to the east), D: Black organic matter in the Zarshuran black shale unit, E: As-sulfide vein-veinlet in the Chaldagh limestone host, F: Purple fluorite gangue.

آهن‌دار چالداغ) و اکسید-هیدروکسید آهن (وجود گوتیت، هماتیت و لیمونیت) به ترتیب فراوان‌ترین واحدهای دگرسان در کانسار طلای یگانی-۲ هستند. در این میان، دگرسانی اکسید آهن به‌صورت برون‌زاد و سایر دگرسانی‌ها ماهیت درون‌زاد دارند. کانی‌سازی در کانسار طلای یگانی-۲ از جنبه‌های مختلفی مشابه ذخایر طلای پراکنده دور از منشاء با سنگ میزبان رسوبی می‌باشد که خصوصیات این تیپ ذخایر نخستین بار توسط جانستون و رسل (۲۰۰۴) مورد بررسی قرار گرفته است. کانه‌زایی آرسنیک‌پیریت اغلب به صورت افشان و کمتر رگه-رگچه‌ای در سنگ میزبان کربناته واحد چالداغ شکل گرفته که از تمرکز قابل توجهی طلای برخوردار است (مهندسین مشاور کاوشگران، ۱۳۹۲).

کانه‌زایی در کانسار طلای یگانی-۲ در غالب چهار کانه‌تن (I, II, III, IV) به‌طور عمده در سنگ میزبان کربناتی حفره‌دار و غیرمنسجم واحد آهک چالداغ با راستای شمال-شمال‌شرقی شکل گرفته است (شکل‌های ۳ و ۴). کانه‌زایی با ژئومتری افشان، رگه-رگچه‌ای، فضا پرکن و برشی با کانه‌های فلزی پیریت، سولفید آرسنیک (اورپیمنت و رآلگار)، اسفالریت و گالن، شناخته می‌شود (شکل ۳). کانی‌های باطله نیز شامل کوارتز، فلوریت بنفش، باریت، کلسیت، دولومیت، میکا، کلریت و کانی‌های کمیاب آپاتیت، زیرکن و ایلیت، هستند (شکل ۳). دگرسانی‌های سیلیسی‌شدن (وجود کوارتزهای ریزبلور و ژاسپروئید)، آرژلیک (وجود کائولینیت و دیکیت)، سولفیدی‌شدن (وجود پیریت‌های ریزبلور افشان در زمینه واحد کربناتی



شکل ۴. نقشه زمین‌شناسی ساده شده از کانسار طلای یگانلی-۲ و موقعیت چهار کانه تن اصلی (I، II، III و IV) در آن.
 Fig. 4. Simplified geological map from the Yeganli-2 deposit and location of four major orebody (I, II, III, IV).

۳- روش مطالعه

مطالعه بر روی نمونه‌های جمع‌آوری شده از کانسار طلای یگانلی-۲ به‌طور مشخص از دو گمانه اکتشافی با شماره‌های YG-BH-19 (عمق ۷۵ متر از کانه تن I) و YG-BH-34 (عمق‌های ۸۸، ۱۱۰ و ۱۶۵ متر از کانه تن II)، صورت گرفته است (مراجعه به شکل ۴). نمونه‌های معرف کانسنگ، که آرسنین‌پیریت استوک‌ورک، سیلیسی‌شدن و پیریتی‌شدن را نشان می‌دادند، توسط مقاطع نازک-صیقلی به ضخامت ۱۰۰ میکرون بریده و صیقل داده شدند. پس از بررسی میکروسکوپی، انواع پیریت بر اساس بافت و شکل دسته‌بندی شده و آرسنین‌پیریت‌های دارای منطقه‌بندی برای مطالعات پتروگرافی و تعیین ترکیب شیمیایی انتخاب شد. مقاطع با لایه نازک کربنی (ضخامت تقریبی ۲۰۰ آنگستروم) اندود شده و با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل EVO MA15 همراه طیف EDS در دانشگاه خوارزمی تهران تصویربرداری شدند. بلورهای پیریت با محتوای آرسنیک بیش از ۱ درصد وزنی (wt.%) به عنوان آرسنین‌پیریت در نظر گرفته می‌شود (استپانو و همکاران، ۲۰۲۱) که توسط طیف

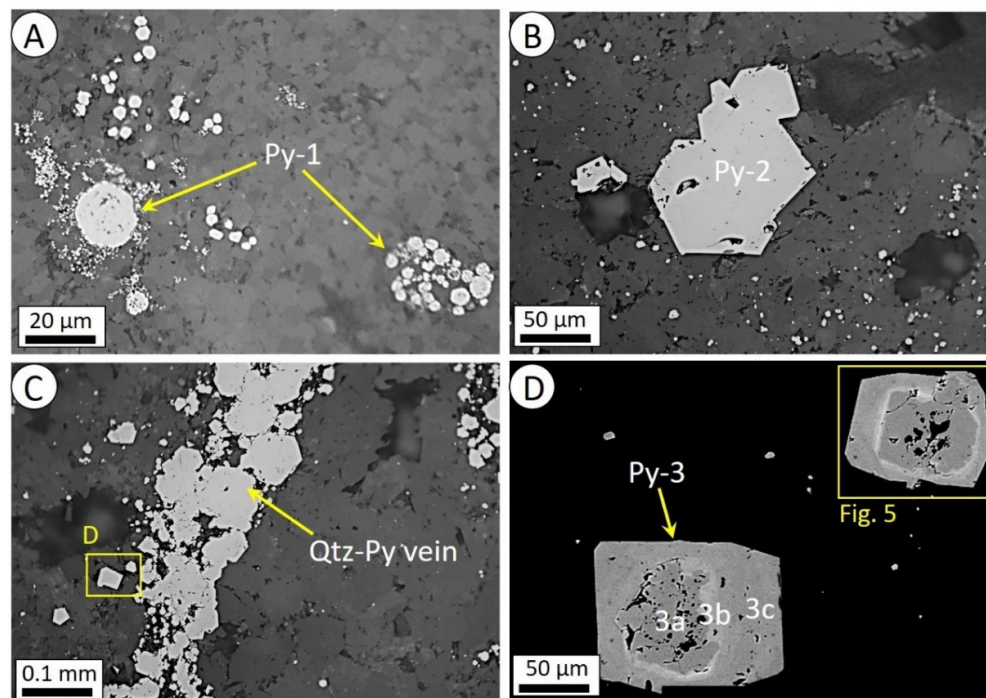
EDS مورد شناسایی قرار گرفتند. به‌منظور دستیابی به ترکیب شیمیایی، بلورهای آرسنین‌پیریت توسط فناوری ریزکالوالترونی (EPMA) مدل JEOL JXA-8230 در موسسه زمین‌شناسی شاندونگ (چین) مورد بررسی قرار گرفت. تجزیه نقطه‌ای با ولتاژ ۲۰ کیلوولت، جریان پرتو الکترونی ۱۰ نانوآمپر، قطر پرتو ایکس ۲ میکرون و زمان تابش ۵ تا ۲۰ ثانیه، انجام شده است. تجزیه و تحلیل توموگرافی کاوشگر اتمی (APT) با استفاده از دستگاه CAMECA LEAP 5000 XR در مرکز تحقیقاتی SHRIMP پکن (چین) انجام شد. سوزن APT حاوی منطقه غنی از As با نرخ تشخیص ۰/۰۰۶ یون در هر پالس، با لیزر ماوراء بنفش ($\lambda = 355$ نانومتر) انرژی ۸۰ pJ در هر پالس و نرخ پالس ۶۵ کیلوهرتز مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. نمونه‌ها در طول گرفتن داده‌ها در دمای ۵۰ کلوین نگهداری شدند. در طیف جرم به بار، پیک‌های بیش از دو برابر سطح پس‌زمینه شناسایی شدند و در نهایت با استفاده از نرم‌افزار CAMECA AP Suite 6.3 مورد پردازش قرار گرفتند. پس از شناسایی آرسنین‌پیریت‌های طلادار، تعداد دو فویل از این کانی با

آهکی میزبان Py-1 و Py-2 اغلب توسط دگرسانی گرمابی و رگه‌های کوارتز-پیریت بعدی قطع شده‌اند (شکل ۵). بلورهای Py-3 اغلب به‌صورت رگه‌های پیریت-کوارتز $\pm$ دولومیت آهن‌دار و افشان در سنگ میزبان کربناتی دگرسان شده تشکیل شده است. نسل Py-3 با ابعاد ۱۰۰ تا ۶۰۰ میکرون و رورشدی چندگانه (بافت هسته-جبه-لبه) به شکل‌های بلوری پی‌ریته‌درون و مکعب مانند مشخص می‌شود (شکل ۵). بلورهای Py-3 دارای ریزشکستگی و حاوی اذخال‌های آپاتیت و مونازیت هستند. بر اساس تصاویر میکروسکوپ الکترونی، بلورهای Py-3 را می‌توان بیشتر به سه زیربخش شامل، (۱) هسته متخلخل و تیره (Py-3a)، (۲) یک جبه روشن به ضخامت ۲-۸ میکرون (Py-3b)، و (۳) لبه بیرونی تاریک دارای پهنه‌بندی (Py-3c)، تفکیک کرد. مرزهای بین سه زیربخش Py-3 کاملاً مشخص و مسطح بوده که نشان‌دهنده مراحل رشد یا رویدادهای متمایز و کاملاً مشخص طی فرایند تبلور است. به منظور بررسی تحولات بافتی-شیمیایی و دستیابی به سینتیک رشد بلورهای آرسنین‌پیریت، مطالعات ژئوشیمیایی بر روی نسل Py-3 به شرح زیر انجام شده و نتایج آن در جدول ۱ ارائه شده است.

ضخامت ۱۰۰ نانومتر از دو مقطع صیقلی توسط یک جریان لیزری Ga^{+} برش داده شد که جزییات این روش توسط ویرث (۲۰۰۹) بیان شده است. پس از آماده‌سازی نمونه‌ها، تعیین خصوصیات نانومقیاس آن‌ها با استفاده از آشکارساز میدان تاریک حلقوی با زاویه بالا (HAADF) و میکروسکوپ الکترونی عبوری روبشی (STEM) در ولتاژ ۲۰۰ کیلوولت توسط دستگاه JEOL ARM200F در مرکز تحقیقاتی SHRIMP پکن (چین)، انجام شد.

۴- پتروگرافی و ژئوشیمی پیریت

طبق شواهد پتروگرافی سه نسل پیریت در کانسار یگانلی-۲ شناسایی شد که شامل، (۱) پیریت تمشکی یا فرامبوئیدال (Py-1)، (۲) پیریت جعبه‌ای (Py-2) و (۳) پیریت دارای پهنه‌بندی (Py-3) هستند (شکل ۵). طبق مطالعات، Py-1 به‌صورت تجمعات بلوری (قطر ۱۰ تا ۸۰ میکرون) از تک بلورهای ریز (قطر کمتر از ۵ میکرون) در سنگ میزبان آهکی کربن‌دار (واحد PC_{Lb}) شکل گرفته است. نسل Py-2 با ابعاد ۲۰ تا ۳۰۰ میکرون، بدون اذخال و ریزشکستگی در میزبان آهک نازک لایه (واحد PC_{La}) تشکیل شده است. سنگ‌های



شکل ۵. تصاویر میکروسکوپ الکترونی BSE از نسل‌های مختلف پیریت در کانسار طلای یگانلی-۲. A: پیریت فرامبوئیدال نسل اول (Py-1)، B: پیریت جعبه‌ای نسل دوم (Py-2)، C: رگه کوارتز-پیریت حاوی پیریت نسل سوم (Py-3)، D: رورشدی چندگانه هسته-جبه-لبه در بافت Py-3.

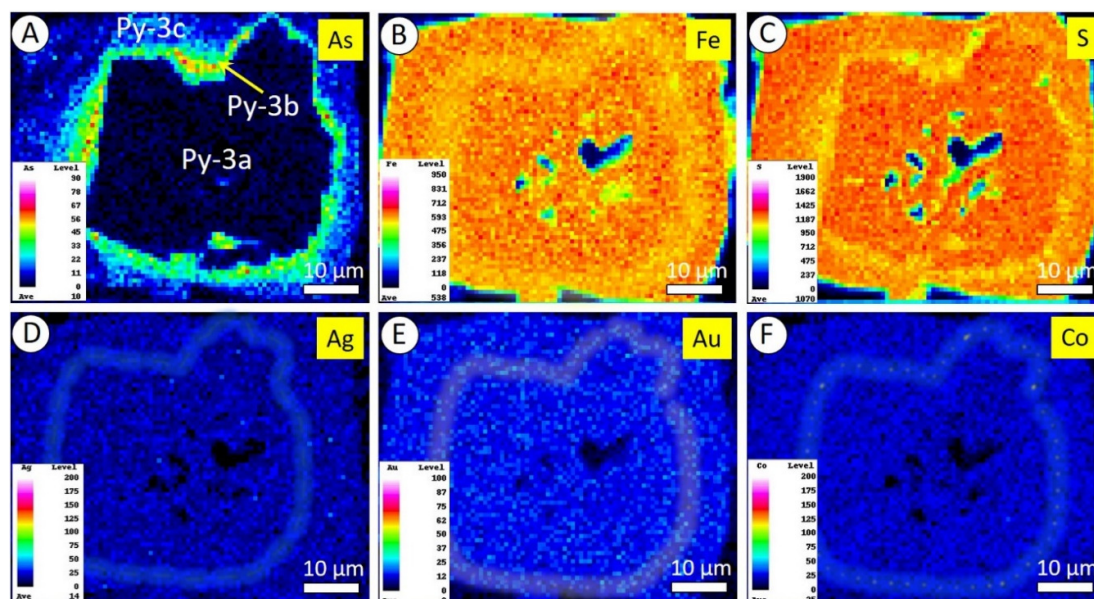
Fig. 5. BSE electron microscope images of different pyrite generations in the Yeganli-2 gold deposit. A: First-generation framboidal pyrite (Py-1), B: Second-generation box pyrite (Py-2), C: Quartz-pyrite vein containing third-generation pyrite (Py-3), D: Multiple core-mantle-rim overgrowth in the Py-3 texture.

جدول ۱. مقادیر کمینه، بیشینه و متوسط عناصر اصلی و کمیاب مختلف در پیریت‌های نسل سوم (Py-3) کانسار طلای یگانلی ۲- توسط EPMA. عناصر اصلی آهن و گوگرد بر حسب درصد وزنی و سایر عناصر کمیاب بر حسب ppm.

Table 1. Minimum, maximum and mean values of various major and trace elements in Py-3 of the Yeganli-2 gold deposit by EPMA. Major elements iron and sulfur based on wt.% and other trace elements in ppm.

	Value	S	Fe	Ag	As	Au	Co	Ni	Cu	Pb	Sb	Tl	Sn	Bi	Zn	Total
Py-3a (n=22)	Mean	52.23	50.18	bdl	2.34	0.02	0.26	0.22	0.08	0.04	0.04	0.11	0.01	0.07	0.01	100.02
	Max	53.81	51.17	0.02	3.82	0.04	0.81	0.88	0.12	0.13	0.13	0.18	0.06	0.12	0.04	100.07
	Min	50.61	48.21	bdl	1.91	bdl	0.12	bdl	0.02	0.02	0.02	bdl	0.02	0.02	0.02	99.32
Py-3b (n=14)	Mean	51.11	50.12	bdl	3.67	0.03	0.08	0.04	0.12	0.11	0.31	0.21	0.01	0.06	0.06	98.97
	Max	52.03	51.05	0.01	4.52	0.07	0.23	0.13	0.31	0.33	0.77	0.45	0.04	0.24	0.13	100.23
	Min	50.41	49.07	bdl	3.41	bdl	bdl	0.02	0.03	0.03	0.08	0.06	bdl	0.09	0.03	98.54
Py-3c (n=18)	Mean	52.08	50.08	bdl	3.55	0.01	0.02	0.03	0.03	0.04	0.06	0.14	0.01	0.06	0.02	99.33
	Max	53.06	51.06	0.02	4.33	0.03	0.06	0.10	0.06	0.22	0.23	0.21	0.03	0.11	0.08	100.32
	Min	50.87	48.53	bdl	2.53	bdl	0.01	0.02	bdl	bdl	0.08	bdl	bdl	0.03	0.02	99.78

bdl= below detection limit, n= point of analysis.



شکل ۶. تصاویر نقشه‌های عنصری EPMA از پیریت Py-3 در کانسار یگانلی ۲-: A: نقشه عنصری آرسنیک، B: نقشه عنصری آهن، C: نقشه عنصری گوگرد، D: نقشه عنصری نقره، E: نقشه عنصری طلا و F: نقشه عنصری کبالت.

Fig. 6. Images of EPMA elemental maps from the Py-3 in the Yeganli-2 deposit. A: Arsenic elemental map, B: Iron elemental map, C: Sulfur elemental map, D: Silver elemental map, E: Gold elemental map, and F: Cobalt elemental map.

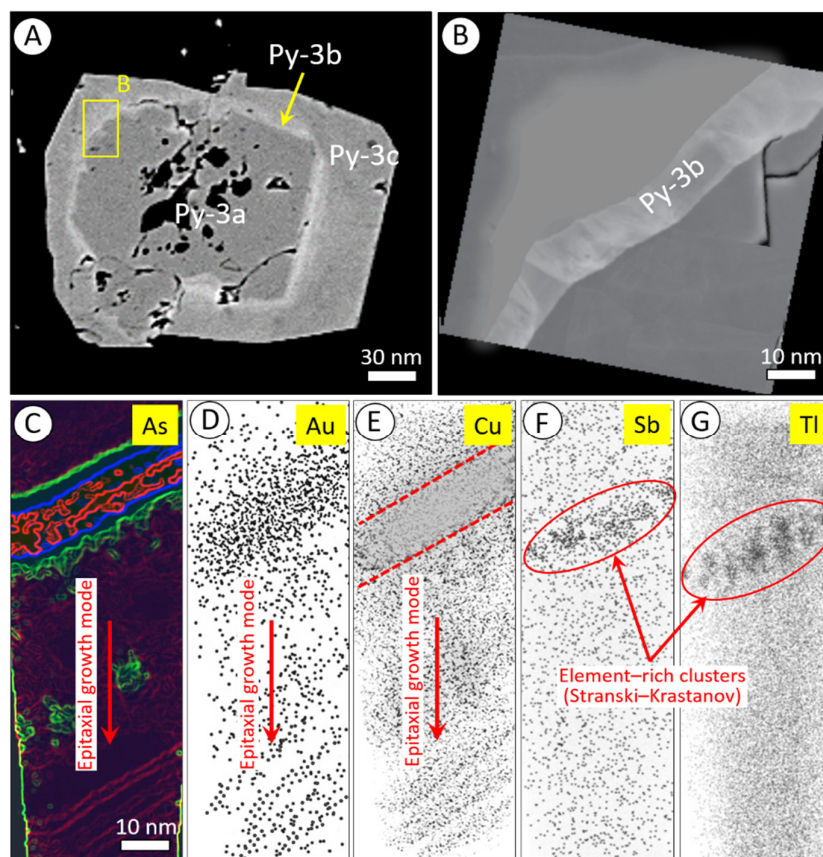
از عناصر Cu, As, Sb, Tl و Pb است. همچنین، ناحیه Py-3b از سطوح بالاتری از طلا برخوردار است. وجود عناصر کمیاب نظیر Au, Cu, Sb, Pb و Tl، اغلب به مناطق دارای As (نوار BSE روشن Py-3b) محدود می‌شوند. این خصوصیات ژئوشیمیایی نشان‌دهنده غنی‌سازی و تغییرات عنصری متمایز طی شکل‌گیری حوزه‌های مختلف پیریت Py3 بوده که حاکی از وجود فرایندهای پیچیده بر سینتیک رشد پیریت و نحوه مشارکت عناصر کمیاب می‌باشد که در ادامه به چگونگی آن پرداخته شده است.

طبق نقشه‌های عنصری EPMA بلورهای Py3 دارای سه ناحیه مجزا هستند (شکل ۶) که هر کدام دارای ترکیب شیمیایی متفاوتی هستند (جدول ۱). ناحیه Py-3a در هسته غنی از عناصر Co-Ni با غلظت As متغیر است. ناحیه Py-3b در جبهه باریک بوده و دارای محتوای بالایی از عناصر As, Au, Cu, Pb و Tl است (شکل ۶-A و جدول ۱). ناحیه Py-3c در لبه به شدت تحت تأثیر یک نوار BSE روشن (حدود ۵۰ نانومتر) بوده که تا حدودی حاوی عناصر کمیاب As, Au, Cu, Bi, Sn و Zn است (جدول ۱). در مقایسه با ناحیه Py-3c، ناحیه Py-3b دارای سطوح بالاتری

کمیاب در ناحیه Py-3b از روش APT در مقیاس نانومتر استفاده شد. طبق مطالعات، آنالیز APT توزیع ناهمگن عناصر کمیاب را در ناحیه غنی از As از باند روشن Py-3b نشان داد (شکل ۷-۳). به‌طور خاص، باند غنی از Sb، Cu و Au در پایه نمونه قابل توجه است که در بازسازی APT ضخامتی حدود ۱۰ نانومتر دارد (شکل ۷-۳ تا F). بالای نمونه APT با باندهای As-Cu نازک‌تر موازی با باند ۱۰ نانومتری، اما با محتوای کمتر عناصر کمیاب مشخص می‌شود. در امتداد نوارهای موازی، آرسنیک، طلا و مس در هر نوار به طور قابل مشاهده‌ای همگن هستند (شکل ۷-۳ تا F).

۴-۱- تغییرات ترکیب آرسنین‌پیریت در مقیاس نانومتر

یک نوار غنی از آرسنیک با وضوح حدود ۵ میکرون در ناحیه Py-3b توسط SEM (شکل ۷-۳) شناسایی شد که مشاهدات STEM (شکل ۷-۳) نیز آن را تأیید می‌کند. به غیر از پیریت، هیچ نانوذره یا فاز معدنی دیگری در تصاویر STEM یافت نشد (شکل ۷-۳). تجزیه و تحلیل‌های STEM نشان داد که آرسنیک تنها عنصر کمیاب شناسایی شده در باند Py-3b با کنتراست ناهمگن است. نتایج HAADF-STEM نشان‌دهنده عدم وجود نابجایی‌ها^۱، نقص‌های انباشتی^۲ و مرز دانه‌ها^۳ در پیریت‌های مورد مطالعه است. به منظور دستیابی به هندسه توزیع عناصر



شکل ۷. تصاویر میکروسکوپ الکترونی و APT از پیریت نسل سوم (Py-3). A: تصویر BSE از بخش‌های مختلف پیریت Py-3. B: تصویر STEM از بخش Py-3b. C: تصویر APT از رشد همبافتی آرسنیک، D: تصویر APT از رشد همبافتی طلا، E: تصویر APT از رشد همبافتی مس، F: تصویر APT از رشد خوشه‌ای آنتیموان، G: تصویر APT از رشد خوشه‌ای تالیوم.

Fig. 7. Electron microscope and APT images of third generation pyrite (Py-3). A: BSE image of different part of Py-3, B: STEM image of section Py-3b, C: APT image of arsenic epitaxial growth, D: APT image of gold epitaxial growth, E: APT image of copper epitaxial growth, F: APT image of antimony cluster growth, G: APT image of thallium cluster growth.

³ grain boundaries

¹ dislocations
² stacking faults

۵- بحث

وقوع عناصر کمیاب ممکن است توسط نرخ تبلور کانی نیز کنترل شود؛ چراکه با تبلور سریع پیریت معمولاً آرسنیک از طلا تفکیک می‌شود (وو و همکاران، ۲۰۲۱). تصور می‌شود که تبلور سریع موجب توزیع یکنواخت عناصر و تبلور آهسته اغلب به تشکیل نانوذرات فلزی منجر شود (فوجروس و همکاران، ۲۰۱۶). تناسب میان ترکیب کانی- سیال و رشد پیریت نیز بر توزیع و وقوع عناصر کمیاب تأثیر گذار است. طبق مطالعات وو و همکاران (۲۰۱۹) مناطق رشد در مقیاس نانو در پیریت حاوی طلا، آرسنیک، مس و سایر عناصر، توسط پدیده خودسازماندهی^۱ و تقسیم‌بندی در سطح مشترک بلور- سیال، که به نرخ انتشار یون در سطح مشترک رشد بلور مرتبط است، کنترل می‌شود. درک جامع از توزیع عناصر کمیاب به نوبه خود می‌تواند فرایندهای کانی‌شناسی مسئول مشارکت عناصر با ارزش را نشان دهد. علاوه بر این، تغییرات پس از تشکیل کانسنگ، مانند انحلال مجدد به کمک سیال یا انتشار عنصری ناشی از دگرگونی، می‌تواند خصوصیات پیریت را تغییر دهد (دوبوسک و همکاران، ۲۰۱۹؛ فوجروس و همکاران، ۲۰۱۹؛ لیانگ و همکاران، ۲۰۲۱) که قطعاً درک فرایندهای تبلور و مشارکت عناصر را بسیار پیچیده می‌نماید.

۵-۱- ژئوشیمی آرسنین پیریت و تعیین الگوی رشد

تحلیل‌های EPMA از وجود یک همبستگی منفی میان As و S خبر می‌دهد (شکل ۸-A)، و بر این اساس در نمودار سه‌گانه As-Fe-S (رومن و همکاران، ۲۰۱۹) آرسنیک از روند As⁻ پیروی می‌کند (شکل ۸-B). این مشاهدات نشان می‌دهد که As⁻ به‌صورت همسان به جای S⁻ در شبکه پیریت نشسته است (ریچ و همکاران، ۲۰۰۵؛ رومن و همکاران، ۲۰۱۹). بعلاوه، توزیع همگن طلا بدون تشکیل نانوذرات در باندهای رشد (شکل‌های ۶-E و ۷-D)، حاکی از آنست که طلا با جایگزینی همسان در شبکه آرسنین پیریت جانشین شده است. برای اطمینان از این موضوع از نمودار حلالیت درصد مولار آرسنیک در مقابل طلا با رابطه $C_{Au} = 0.02 \times C_{As} + 4$ (ریچ و همکاران، ۲۰۰۵) جهت نحوه رخداد طلا در آرسنین پیریت استفاده شد (شکل ۸-C). بر این مبنا، ترکیب آرسنین پیریت‌های کانسار یگانی-۲ زیر خط حلالیت Au-As قرار گرفتند که حاکی از مشارکت طلا (Au⁺) در شبکه آرسنین پیریت و عدم حضور آن به صورت نانوذرات طلا (Au⁰)

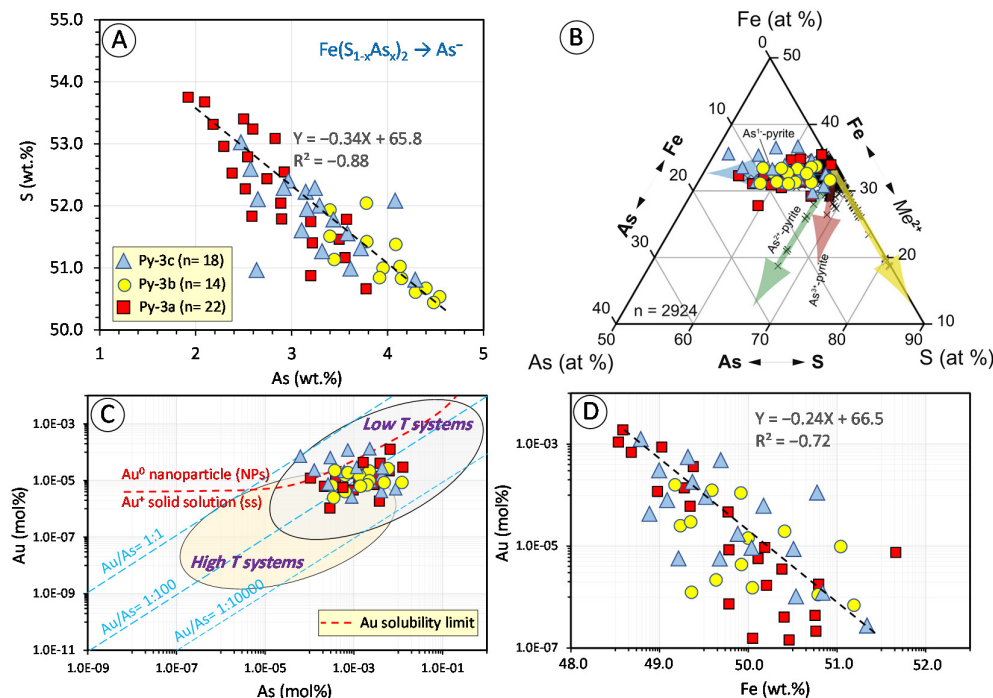
است (ریچ و همکاران، ۲۰۰۵؛ گوپون و همکاران، ۲۰۱۹). همچنین، همبستگی منفی میان Au و Fe (شکل ۸-D) نشان دهنده جایگزینی Au به جای Fe طبق رابطه $Au^{+} + ? \leftrightarrow Fe^{2+} + S^{2-}/(As^{-})$ (منگ و همکاران، ۲۰۲۲) است. محتویات مس و آهن نیز همبستگی منفی دارند. در مقیاس نانو، مس توزیعی شبیه به طلا در منطقه غنی از As دارد (شکل ۷-E)، که نشان می‌دهد مس ممکن است جایگزین همسان برای آهن باشد (پاچفسکی و همکاران، ۲۰۱۲؛ وو و همکاران، ۲۰۱۹). بر مبنای شواهد ذکر شده توزیع عناصر As، Au و Cu در خطوط رشد آرسنین پیریت کانسار طلای یگانی-۲ به‌صورت جانشینی‌های همسان یا "isomorphic substituents" رخ داده است. توزیع فضایی عناصر کمیاب در ساختمان کانی شواهد ارزشمندی در مورد نحوه رشد همبافتی در پیریت ارائه می‌دهد. نتایج EPMA و APT نشان داد که پهنه‌بندی عناصر کمیاب در Py-3 به ویژه در حوزه میکرومقیاس تا نانومقیاس به خوبی توسعه یافته است (شکل‌های ۶ و ۷). نتایج APT توزیع پهنه‌بندی شده عناصر کمیاب مانند As، Au و Cu را نشان می‌دهد (شکل ۷). طبق شواهد APT، نوارهای موازی با ضخامت و ترکیب متفاوت اغلب به‌عنوان پهنه‌های نوسانی که در طول رشد همبافتی شکل گرفته‌اند تفسیر می‌شود (وو و همکاران، ۲۰۱۹؛ فوجروس و همکاران، ۲۰۱۹؛ تان و همکاران، ۲۰۲۲؛ زای و همکاران، ۲۰۲۴). تاکنون سه الگوی رشد همبافتی شامل، (۱) الگوی رشد لایه به لایه موسوم به Frank-van der Merwe (۲) الگوی رشد لایه به لایه توام با رشد جزیره‌ای Stranski-Krastanov (۳) الگوی رشد جزیره‌ای سه‌بعدی موسوم به Volmer-Weber (شکل ۹) ارائه شده است (لوی و کوتولا، ۱۹۹۷).

به‌طور کلی، انتظار می‌رود که عناصر با شعاع یونی و بار الکتریکی مشابه در کلیه سطوح بلوری دارای توزیع یکنواخت باشند که در این صورت با الگوی رشد لایه به لایه موسوم به Frank-van der Merwe (شکل ۹-A) سازگار است. طبق شواهد APT در بلورهای آرسنین پیریت کانسار یگانی-۲ عناصر کمیاب As، Au و Cu با یک توزیع همگن در لایه‌های رشد همبافتی قابل مشاهده هستند که وجود خطوط رشد به دلیل عرضه و مصرف عناصر کمیاب در سطح مشترک سیال- کانی نسبت داده می‌شود (پوتنیس و همکاران، ۱۹۹۲؛ واتسون، ۲۰۰۴؛ وو و همکاران، ۲۰۱۹). این وضعیت با منطقه‌بندی نوسانی

¹ self-organization

الگوی رشد تپه و حفره ایجاد می‌شود (لوی و کوترلا، ۱۹۹۷). طبق مطالعات انجام شده فاصله شبکه بلوری در باندهای غنی از As اغلب بزرگتر از حوزه‌های بدون As هستند که نشان می‌دهد شبکه بلوری پیریت توسط As تغییر کرده و نقص‌هایی ایجاد شده است. در این حالت عناصر کمیاب دیگر نظیر Sb و Tl در فاصله‌های بلوری ایجاد شده را جهت جانشینی انتخاب می‌نمایند (ژو و همکاران، ۲۰۲۰).

مشاهده شده در تصاویر APT سازگار است (شکل C-۷ تا E). باندهای غنی از As (شکل F-۷ و G) حاوی عناصر کمیاب (به‌ویژه Sb و Tl) اغلب با حضور خوشه‌ها و افزایش عدم تطابق شبکه و کرنش بلوری، موجب اختلال در روند رشد همبافتی می‌گردند که با الگوی رشد جزیره‌ای موسوم به Stranski-Krastanov (S-K) (شکل B-۹) قابل تحلیل است. در این مدل، یک بلور ابتدا لایه به لایه روی بستر رشد کرده و سپس فراتر از چند لایه، با وقوع رشد جزیره مانند، اتم‌ها به صورت خوشه‌ای رسوب کرده و به نوعی



شکل ۸. A: نمودار دوتایی آرسنیک-گوگرد در آرسنیت پیریت‌های Py-3 و رابطه منفی میان آن‌ها؛ B: نمودار سه‌تایی Fe-As-S (ژنگ و همکاران، ۲۰۱۹) و پراکندگی نقاط Py-3 در راستای آرسنیک احیایی (As^{1-})؛ C: نمودار مولار As-Au (ددیتیوس و رایش، ۲۰۱۶) و قرارگیری آرسنیت پیریت‌های Py3 در محدوده سیستم‌های کم‌دما؛ D: ارتباط منفی طلا و آهن در ترکیب آرسنیت پیریت Py3

Fig. 8. A: Negative relationship between As-S binary diagram in Py-3 arsenite pyrite; B: Fe-As-S ternary diagram (Xing et al., 2019) and distribution of Py-3 along reduced arsenic (As^-); C: As-Au binary molar diagram (Deditius and Reich, 2016) and plotting of Py3 in the low-temperature systems; D: Negative relationship between gold and iron in the Py3 arsenite pyrite composition.

بلورهای آرسنیت پیریت (شکل F-۷ و G)، سازگار با الگوی رشد Stranski-Krastanov است.

۵-۲- تبلور آرسنیت پیریت و ارتباط آن با کانی‌سازی طلا

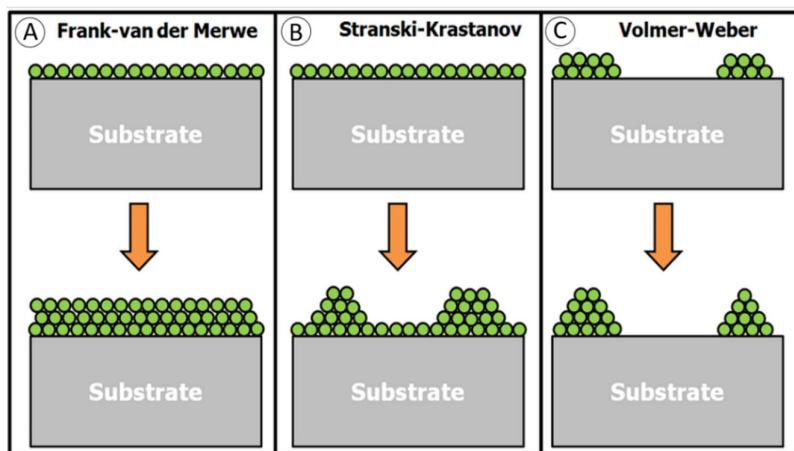
سینتیک تبلور آرسنیت پیریت را می‌توان به عنوان رشد همبافتی ناشی از اثر مرتبط با نقص ناخالصی^۱، در نظر گرفت

لازم به ذکر است الگوی رشد جزیره‌ای سه‌بعدی موسوم به Volmer-Weber به صورت تجمعات منقطع جزیره مانند به‌ویژه در سطوح پر شکستگی و صفحات ناپیوسته بلوری شکل می‌گیرد که این شواهد در بلورهای آرسنیت پیریت کانسار یگانگی-۲ مشاهده نشد. بنابراین طبق شواهد توموگرافی کاوشگر اتمی (APT)، توزیع کمیاب (به‌ویژه Sb و Tl) به شکل جزیره‌ای در باندهای روشن غنی از آرسنیک

¹ impurity-defect coupled effect

تشکیل می‌دهد. در نتیجه مناطق نوسانی در مقیاس نانو (شکل ۷-۷) اغلب توسط فرایند خودسازماندهی محدود به انتشار شکل می‌گیرند (وو و همکاران، ۲۰۱۹). اگرچه برخی از پژوهشگران واجفت‌شدگی^۲ عناصر آرسنیک و طلا را در باندهای غنی از آرسنیک بلور آرسنید پیریت پیشنهاد کرده‌اند (پوکرووسکی و همکاران، ۲۰۱۹؛ وو و همکاران، ۲۰۲۱)، اما وجود طلا در باندهای غنی از آرسنیک در آرسنید پیریت‌های کانسار طلای یگانگی^۳ (شکل‌های ۶ و ۷) حاکی از جفت‌شدگی^۳ طلا و آرسنیک در مقیاس نانومتری است. علاوه بر این، سایر عناصر کمیاب (نظیر Cu، Pb، Sb و TI) همراه یا نزدیک باندهای غنی از As (باند Py-3b؛ شکل ۶) در غلظت‌هایی که با محتوای As همبستگی مثبت دارند، غنی می‌شوند (شکل ۷) که رابطه شیمیایی بین این عناصر را نشان می‌دهد. آرسنیک به عنوان عامل اصلی تسهیل‌کننده غنی‌سازی طلا و سایر فلزات در آرسنید پیریت ظاهر می‌شود و محتوای As در سیالات کانه‌ساز را به یک عامل تعیین‌کننده غنی‌سازی طلا تبدیل می‌کند.

که این پدیده با فرایند خودسازماندهی بلوری انطباق دارد (کیسر، ۲۰۰۲؛ وو و همکاران، ۲۰۱۹). هنگامی که سیال کانه‌دار (غنی‌شده در عناصر کمیاب Hg، Sb، Pb، Au، Cu، As و TI) در یک ریزشکستگی تزریق می‌شود، آرسنید پیریت به صورت همبافت مطابق الگوی Frank-van der Merwe (رشد لایه به لایه) به تدریج رشد می‌کند. با گذشت زمان و افزایش غلظت عناصر کمیاب در محیط میزان ناخالصی‌های بلوری عدم تطابق شبکه را افزایش داده و الگوی رشد S-K (رشد جزیره‌ای) را در لایه همبافتی جدید ایجاد می‌کند، که منجر به ایجاد "جزایر" ناهمگن می‌شود (کیسر، ۲۰۰۲). تجمع این عناصر کمیاب به صورت موضعی عیوب شبکه فضایی را برای ناخالصی‌های غیرساختاری فراهم می‌کند. این "واکنش زنجیره‌ای" به‌طور موثر عناصر کمیاب را از سیال پیرامونی به دام انداخته و محتوای عنصر را در لایه همبافتی کاهش می‌دهد و واکنش زنجیره‌ای در این حالت متوقف می‌شود. برعکس، عیوب شبکه محلی در «جزایر» ترجیحاً عناصر کمیاب (مانند As و مس) را از سیال سطحی باقیمانده جذب کرده و سطوح ناپیوسته غنی از عنصر را در لایه همبافتی



شکل ۹. انواع الگوی رشد همبافتی در مواد (لوی و کوترلا، ۱۹۹۷). شامل: A: الگوی رشد Frank-van der Merwe، B: الگوی رشد Stranski-Krastanov، C: الگوی رشد Volmer-Weber.

Fig. 9. Types of epitaxial growth modes in materials (Levi and Kotrla, 1997). A: Frank-van der Merwe growth mode, B: Stranski-Krastanov growth mode, C: Volmer-Weber growth mode.

آرسنید پیریت‌های کانسار طلای یگانگی^۳، می‌توان گفت یک سیال فوق اشباع از طلا در هنگام کانی‌سازی وجود نداشته و جذب سطحی ناشی از حضور As در آرسنید پیریت به‌عنوان یک مکانیسم اصلی قادر بوده طلا و سایر عناصر کمیاب را از سیال گرمایی غیراشباع به دام اندازد. سینتیک پیچیده بافت

طبق مطالعات (دینگ و همکاران، ۲۰۱۳؛ ژیان و همکاران، ۲۰۱۹) عناصر ناخالصی مانند As و Cu می‌توانند خواص الکتروشیمیایی سطح دانه‌های پیریت را تغییر داده و نقص‌های بلوری ایجاد کنند که جذب فلز را از سیال کانه‌ساز افزایش دهد. با توجه به عدم مشاهده نانوذرات طلا در

³ coupling

² decoupling

کنترل می‌شود. تجمع نقایص شبکه ناشی از ناخالصی، منجر به انتقال از رشد لایه به لایه به رشد جزیره‌ای یا الگوی رشد Stranski-Krastanov شده که با توزیع همگن (منطقه‌بندی نوسانی) و ناهمگن (خوشه‌ای) عناصر کمیاب سازگار است. علاوه بر این، عناصر کمیاب از طریق جذب سطحی آرسنین-پیریت نیز قادرند از سیال گرمایی غیراشباع شکل بگیرند که در این حالت آرسنیک نقش کلیدی در تسهیل ادغام عناصر کمیاب، به‌ویژه طلا، ایفا می‌کند. در مجموع، طبق شواهد نانومتری بافتی-شیمیایی و سینتیک بلور آرسنین-پیریت، غنی‌سازی طلا در کانسار طلای یگانگی-۲ در طول رویدادهای متناوب و پالس‌های گرمایی چندعنصری در یک بازه زمانی کوتاه شکل گرفته است.

۷- قدردانی

منابع مالی این پژوهش توسط معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه بوعلی‌سینا تأمین شده است. از راهنمایی‌های بسیار مفید پژوهشگران آزمایشگاه تحقیقاتی SHRIMP پکن (چین) به‌ویژه پروفسور Qi Liu و دستیار آن دکتر Zhu Ma برای تفسیر تصاویر APT و آماده‌سازی نمونه‌ها صمیمانه قدردانی می‌شود. همچنین از داوران یافته‌های نوین زمین‌شناسی کاربردی کمال تشکر و سپاس را دارد.

References

- Alavi, M., Hajian, J., Amidi, M., Bolourchi, H (1982) Geology of the Takab-Saein-Qal'eh: Geological Survey of Iran, Report 50, 99 p.
- Allen, M. B., Kheirkhah, M., Emami, M. H., & Jones, S. J (2011) Right-lateral shear across Iran and kinematic change in the Arabia—Eurasia collision zone. *Geophysical Journal International*, 184: 555-574.
- Babakhani, A. R., and Ghalamghash, J (2001) Geological map of Takht-e Soleiman, scale 1:100000. Geological survey of Iran.
- Biralvand, M., Ballato, P., Balestrieri, M. L., Mohajjel, M., Sobel, E. R., Dunkl, I., Montegrossi, G., Ghassemi, M. R., Glodny, J., & Strecker, M. R (2023) Low-temperature thermochronologic response to magmatic reheating: Insights from the Takab metallogenic district of NW Iran, (Arabia-Eurasia collision zone). *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 24: e2022GC010561.
- Daliran, F (2008) The carbonate rock-hosted epithermal gold deposit of Agdarreh, Takab geothermal field, NW Iran; hydrothermal alteration and mineralization. *Miner. Deposita* 43: 383-404.

بلوری و ترکیب آرسنین‌پیریت در کانسار طلای یگانگی-۲ حاکی از وجود یک شار چند مرحله‌ای از سیالات با ویژگی‌های فلزی و فیزیکوشیمی مختلف است (شکل ۵-D). عناصر کمیاب به‌طور متفاوتی در بافت‌های خاص آرسنین‌پیریت متمرکز می‌شوند (Py-3b و Py-3c، شکل‌های ۶ و ۷) که منطبق با کانی‌سازی طلا توسط پالس‌های گرمایی متعدد و تمرکز آن در نواحی خاص و باریک از آرسنین‌پیریت است. طبق مطالعات انجام شده (نظیر ماسلنیکوف و همکاران، ۲۰۰۹؛ هو و همکاران، ۲۰۱۷؛ ژونگ و همکاران، ۲۰۱۷) ارتباط عنصری As، Sb، Tl و Pb در آرسنین‌پیریت‌های کانسار طلای یگانگی-۲ مشابه ذخایر گرمایی با دمای پایین نظیر کانسارهای طلای اپی‌ترمال و کارلین است. جدا شدن طلا و فلزات با دمای پایین (نظیر As، Sb، Tl و Pb) در مقیاس نانو (شکل‌های ۶ و ۷) حاکی از آنست که طلا ممکن است از مخزن سیال دیگری در عمق متفاوت نسبت به سایر عناصر منشأ گرفته باشد. به‌طور معمول، کانی‌سازی طلا و مس در دماهای بالاتری نسبت به ذخایر As، Sb، Tl و Pb شکل می‌گیرند (گلدفارب و گرووز، ۲۰۱۵؛ هو و همکاران، ۲۰۱۷)، بنابراین ممکن است منابع عمیق‌تری داشته باشند. در نتیجه می‌توان گفت در منطقه پی‌جویی یگانگی (شمال تکاب) سیال حاوی طلا و مس در حین بالا آمدن از عمق با سیال سطحی و کم دمای حاوی عناصر As، Sb، Tl و Pb برخورد کرده که این موضوع به وجود پتانسیل کانی‌سازی بیشتر طلا در عمق اشاره دارد.

۶- نتیجه‌گیری

تجزیه و تحلیل‌های نانومتری بافتی-شیمیایی در بلورهای آرسنین‌پیریت کانسار طلای یگانگی-۲، مشارکت ناهمگن عناصر کمیاب، به‌ویژه طلا را طی تاریخچه رشد همبافتی در این بلور نشان می‌دهد. عناصر کمیاب (نظیر As، Cu، Au، Sb، Pb و Tl) در باندهای غنی از آرسنیک بلور آرسنین‌پیریت متمرکز شده و رفتار ژئوشیمیایی پیچیده‌ای نشان می‌دهند. در این میان، عناصر آرسنیک، طلا و مس به‌عنوان محلول جامدهای همگن و ناهمگن در باندهای نانومقیاس آرسنین-پیریت وارد شده، در حالی که عناصر کمیاب دیگر نظیر سرب، آنتیموان، جیوه و تالیوم به‌عنوان ناخالصی‌های بدون ساختار در نقص‌های بلوری به‌صورت خوشه‌ای حضور دارند. توزیع و پراکندگی عناصر کمیاب توسط "واکنش‌های زنجیره‌ای" میان نقص شبکه بلوری و ناخالصی‌ها در طول رشد همبافتی

- Deditius, A. P., Reich, M (2016) Constraints on the solid solubility of Hg, Tl, and Cd in arsenian pyrite. *American Mineralogist*, 101: 1451–1459.
- Ding, W., Wang, X., Peng, H., Peng, Z., and Dong, B (2013) Effect of Cu-doping on the electrochemical performance of FeS₂. *Materials Research Bulletin*, 48: 4704–4710. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.08.022>.
- Dubosq, R., Rogowitz, A., Schweinar, K., Gault, B., and Schneider, D. A (2019) A 2D and 3D nanostructural study of naturally deformed pyrite: Assessing the links between trace element mobility and defect structures. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 174: 72. <https://doi.org/10.1007/s00410-019-1611-5>.
- Fougereuse, D., Reddy, S. M., Kirkland, C. L., Saxey, D. W., Rickard, W. D., and Hough, R. M (2019) Time-resolved, defect-hosted, trace element mobility in deformed Witwatersrand pyrite. *Geoscience Frontiers*, 10: 55–63, <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.03.010>.
- Fougereuse, D., Reddy, S. M., Saxey, D. W., Rickard, W. D. A., Van Riessen, A., and Micklethwaite, S (2016) Nanoscale gold clusters in arsenopyrite controlled by growth rate not concentration: Evidence from atom probe microscopy. *The American Mineralogist*, 101: 1916–1919, <https://doi.org/10.2138/am-2016-5781CCBYNCND>.
- Frimmel, H. E (2008) Earth's continental crustal gold endowment. *Earth and Planetary Science Letters* 267: 45–55, <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.11.022>.
- Gault, B., Chiaramonti, A., Cojocaru-Mirédin, O., Stender, P., Dubosq, R., Freysoldt, C., Makineni, S. K., Li, T., Moody, M., Cairney, J. M (2021) Atom probe tomography. *Nat Rev Methods Primers*, 1(51):10.1038/s43586-021-00047-w.
- Goldfarb, R. J., and Groves, D. I (2015) Orogenic gold: Common or evolving fluid and metal sources through time. *Lithos*, 233: 2–26, <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2015.07.011>.
- Gopon, P., Douglas, J. O., Auger, M. A., Hansen, L., Wade, J., Cline, J. S., Robb, L. J., and Moody, M. P (2019) A nanoscale investigation of Carlin-type gold deposits: An atom-scale elemental and isotopic perspective. *Economic Geology*, 114: 1123–1133, <https://doi.org/10.5382/econgeo.4676>.
- Holley, E. A., Fulton, A., Jilly-Rehak, C., Johnson, C., and Pribil, M (2022) Nanoscale isotopic evidence resolves origins of giant Carlin-type ore deposits. *Geology*, 50: 660–664, <https://doi.org/10.1130/G49888.1>.
- Hu, R., Fu, S., Huang, Y., Zhou, M. F., Fu, S., Zhao, C., Wang, Y., Bi, X., and Xiao, J (2017) The giant South China Mesozoic low-temperature metallogenic domain: Reviews and a new geodynamic model. *Journal of Asian Earth Sciences*, 137: 9–34, <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2016.10.016>.
- Johnston, M. K., and Ressel, M. W (2004) Carlin-type and distal-disseminated Au-Ag deposits: Related distal expressions of Eocene intrusive centers in north-central Nevada. *Society of Economic Geologists Newsletter*, 59: 12–13.
- Kaiser, N (2002) Review of the fundamentals of thin-film growth. *Applied Optics*, 41: 3053–3060, <https://doi.org/10.1364/AO.41.003053>.
- Kavoshgaran Consulting Engineers (2019) Instructions for monitoring of drilling operation, geological logging, and sampling in the 30,000-meter exploratory drilling project of the Zarshuran gold mine. Iranian Mines and Mineral Industries Development and Renovation Organization, Tehran, Report no. 99501, 33 p.
- Levi, A., and Kotrla, M (1997) Theory and simulation of crystal growth. *Journal of Physics Condensed Matter*, 9: 299–344, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/2/001>.
- Liang, Q. L., Xie, Z., Song, X. Y., Wirth, R., Xia, Y., and Cline, J (2021) Evolution of invisible Au in arsenian pyrite in Carlin-type Au deposits. *Economic Geology*, 116: 515–526. <https://doi.org/10.5382/econgeo.4781>.
- Maslennikov, V. V., Maslennikova, S. P., Large, R. R., and Danyushevsky, L. V (2009) Study of trace element zonation in vent chimneys from the Silurian Yaman-Kasy volcanic-hosted massive sulfide deposit (Southern Urals, Russia) using laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICPMS). *Economic Geology*, 104: 1111–1141. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.104.8.1111>.
- Meng, L., Zhu, S., Li, X., Chen, W. T., Xian, H., Gao, X., and Zhao, T (2022) Incorporation mechanism of structurally bound gold in pyrite: Insights from an integrated chemical and atomic-scale microstructural study. *The American Mineralogist*, 107: 603–613. <https://doi.org/10.2138/am-2021-7812>.
- Muntean, J. L (2018) Diversity in Carlin-Style Gold Deposits: Society of Economic Geologists, *Reviews in Economic Geology*, 20. <https://doi.org/10.5382/rev.20>.
- Nabavi, M. H (1976) An introduction to the geology of Iran. Geological Survey of Iran, 110 p (in Persian).
- Pačevski, A., Moritz, R., Kouzmanov, K., Marquardt, K., Zivkovic, P., and Cvetkovic, L (2012) Texture and composition of Pb-bearing pyrite from the Coka Marin polymetallic deposit, Serbia, controlled by nanoscale inclusions. *Canadian Mineralogist*, 50: 1–20. <https://doi.org/10.3749/canmin.50.1.1>.
- Pokrovski, G. S (2019) The nature and partitioning of invisible gold in the pyrite-fluid system. *Ore Geology Reviews*, 109: 545–563. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.04.024>.

- Putnis, A., Fernandez-Diaz, L., and Prieto, M (1992) Experimentally produced oscillatory zoning in the (Ba, Sr) SO_4 solid solution. *Nature*, 358: 743–745. <https://doi.org/10.1038/358743a0>.
- Qiu, W. J. and Zhou, M. F (2025) Self-organizational origin of oscillatory zoning in pyrite: A coupled diffusion–reaction model and pH-dependent As adsorption feedback mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.
- Ramezani, J., Tucker, R. D (2003) The Saghand Region, Central Iran: U-Pb geochronology, petrogenesis and implications for Gondwana Tectonics. *Am. J. Earth Sci*, 303: 622–665.
- Reich, M., Kesler, S. E., Utsunomiya, S., Palenik, C. S., Chrysosoulis, S. L., and Ewing, R. C (2005) Solubility of gold in arsenian pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69: 2781–2796.
- Román, N., Reich, M., Leisen, M., Morata, D., Barra, F., and Deditius, A. P (2019) Geochemical and micro-textural fingerprints of boiling in pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 246: 60–85. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.11.034>.
- Stepanov, A. S., Large, R. R., Kiseeva, E. S., Danyushevsky, L. V., Goemann, K., Meffre, S., Zhukova, I. and Belousov, I. A (2021) Phase relations of arsenian pyrite and arsenopyrite. *Ore Geology Reviews*, 136: 104285.
- Stockli, 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. *Geol. Soc. Am. Progr.* 36: 319.
- Tan, W., Reddy, S. M., Fougrouse, D., Wang, C. Y., Wei, B., Xian, H., Yang, Y., and He, H (2022) Superimposed microstructures of pyrite in auriferous quartz veins as fingerprints of episodic fluid infiltration in the Wulong Lode gold deposit, NE China. *Mineralium Deposita*, 57. <https://doi.org/10.1007/s00126-022-01104-4>.
- Watson, E. B (2004) A conceptual model for near-surface kinetic controls on the trace-element and stable isotope composition of abiogenic calcite crystals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68: 1473–1488. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.10.003>.
- Wirth, R (2009) Focused ion beam (FIB) combined with SEM and TEM: Advanced analytical tools for studies of chemical composition, microstructure and crystal structure in geomaterials on a nanometre scale. *Chemical Geology*, 261: 217–229. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.05.019>.
- Wu, Y. F., Evans, K., Hu, S. Y., Fougrouse, D., Zhou, M. F., Fisher, L. A., Guagliardo, P., and Li, J. W. (2021) Decoupling of Au and As during rapid pyrite crystallization. *Geology*, 49: 827–831. <https://doi.org/10.1130/G48443.1>.
- Wu, Y. F., Evans, K., Li, J. W., Fougrouse, D., Large, R. R., and Guagliardo, P (2019) Metal remobilization and ore-fluid perturbation during episodic replacement of auriferous pyrite from an epizonal orogenic gold deposit. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 245: 98–117. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.10.031>.
- Xian, H., He, H., Zhu, J., Du, R., Wu, X., Tang, H., Tan, W., Liang, X., Zhu, R., and Teng, H.H. (2019) Crystal habit-directed gold deposition on pyrite: Surface chemical interpretation of the pyrite morphology indicative of gold enrichment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 264: 191–204. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.08.011>.
- Xie, Z (2024) Does SW China have Carlin-type gold deposits?: A micro- to atomic-scale perspective. *Mineralium Deposita*, 59: 757–772. <https://doi.org/10.1007/s00126-023-01231-6>.
- Xing, Y. L., Brugger, J., Tomkins, A., and Shvarov, Y (2019) Arsenic evolution as a tool for understanding formation of pyritic gold ores. *Geology*, 47: 335–338.
- Yan, J., Hu, R., Liu, S., Lin, Y., Zhang, J., and Fu, S (2018) Nano-SIMS element mapping and sulfur isotope analysis of Au-bearing pyrite from Lannigou Carlin-type Au deposit in SW China: New insights into the origin and evolution of Au-bearing fluids. *Ore Geology Reviews*, 92: 29–41. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.10.015>.
- Zhong, J., Pirajno, F., and Chen, Y. J (2017) Epithermal deposits in South China: Geology, geochemistry, geochronology and tectonic setting. *Gondwana Research*, 42: 193–219. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2016.10.008>.
- Zhu, Q., Cook, N. J., Xie, G., Wade, B. P., and Ciobanu, C. L (2020) Arsenic-induced downshift of Raman band positions for pyrite. *Economic Geology*, 115: 1589–1600. <https://doi.org/10.5382/econgeo.4770>.

Epitaxial growth mechanism of the Au-bearing arsenian pyrites in Yeganli-2 gold deposit, north of Takab: New insight from complex interaction of crystal growth kinetics and gold concentration

E. Tale Fazel

Assoc. Prof., Dept., of Geology, Faculty of Science, Bu Ali Sina University, Hamedan, Iran

* e.talefazel@basu.ac.ir

Received: 2025.6.18 Accepted: 2025.9.13

Abstract

Understanding the complex interplay between the crystallization processes and distribution of precious trace elements (e.g., gold) is of great importance in economic geology. In this contribution, the effective factors on the incorporation of trace elements, especially gold, during the epitaxial growth of Au-bearing arsenian pyrite crystal in the Yeganli gold deposit (north of Takab) have been interpreted by advanced electron-atomic techniques. According to SEM evidence, As-rich (> 3 ppm) bright bands with a thickness of 10 nm have other trace elements (e.g., Cu, Sb, Pb, and Tl). According to the evidence of APT, the heterogeneous distribution of trace elements with the appearance of islands along the discontinuous planar features from the outer edge of the As-rich bright bands is known as Stranski-Krastanov growth mode, and with the distance from these bands, epitaxial growth occurs as a result of periodic fluid fluctuations. Also, As-induced lattice distortion facilitates surface adsorption of dopant trace metals, which leads to “unstructured” impurities clustering locally in crystal defects. In summary, based on nano-scale textural-chemical evidence from arsenitepyrite crystals, it can be said that the kinetics of crystal growth and its complex interaction with the equilibrating hydrothermal fluid play an important role in the distribution and concentration of gold, which can be considered as a prospecting implication at the mineralogical scale.

Keywords: Arsenian pyrite, Precious elements, Atom probe tomography, Epitaxial growth, Yeganli-2 deposit

Introduction

The mineral zoning is a time-recorded effect of crystal growth kinetics that occur at the mineral-fluid interface in equilibrium. Meanwhile, pyrite, as the most abundant sulfide mineral in hydrothermal systems, is the most suitable mineral for evaluation of hydrothermal fluid through textural-chemical properties. However, the relationship between pyrite crystallization kinetics and elemental enrichment (e.g., gold), by multiple hydrothermal fluid remains unclear. Arsenian pyrite is the most important gold bearing mineral in sedimentary-hosted deposits (e.g., Carlin-type) and orogenic Au deposits, which identified by multiple overgrowths and compositional zoning pattern. The growth and formation of pyrite crystals is effective on the enrichment processes and increase in the grade of trace elements (e.g., gold). The Yeganli-2 gold deposit is located at north of Takab city and belong to the Takab-Angouran metallogenic belt. A total of more than 6,000 meters of core drilling has been carried out in the Zarshuran exploration area, of which about 2,000 meters belong to the Yeganli gold deposit. In this study, a comprehensive textural-chemical approach was used to investigate crystal chemistry and its relationship to complex nano-scale processes through the epitaxial growth

mechanism in gold-bearing arsenian pyrites from the Yeganli-2 deposit.

Material and methods

The study was conducted on collected samples from the Yeganli-2 gold deposit, specifically from two exploration boreholes: YG-BH-19 (75 m depth from orebody I) and YG-BH-34 (88 m, 110 m, and 165 m depths from orebody II). The representative ore samples, showed arsenian pyrite stockwork, silicification and pyritization, were cut into 100-micron-thick thin-polished sections. The polished sections were coated with a thin carbon layer (about 200 Å thick) and imaged using an EVO MA15 scanning electron microscope (SEM) with EDS spectrum at Kharazmi University, Tehran. Pyrite crystals with an arsenic content of more than 1 wt.% are considered as arsenian pyrite. The elemental concentrations in arsenian pyrite were measured using a JEOL JXA-8230 electron probe microanalyzer (EPMA) at the Shandong Institute of Geological Science, Jinan, China. The atom probe tomography (APT) sample was prepared at the Beijing SHRIMP Center using a Thermo Fisher Scientific Scios 2 Ga⁺ FIB coupled with an SEM.

Results and discussion

Mineralization in the Yeganli-2 gold deposit is mainly occurring in four ore bodies (I, II, III, IV) formed mainly in porous carbonate host rock of the Chaldagh Limestone unit with an NNE-trend. Mineralization with a disseminated, vein-veinlets, space-filling and breccia geometry is known with pyrite, As-sulfide minerals (orpiment and realgar), sphalerite and galena. Gangue minerals include quartz, fluorite, barite, calcite, dolomite, mica, chlorite and minor minerals apatite, zircon and illite. Mineralization in the Yeganli-2 gold deposit is similar in many respects to disseminated gold deposits far from the source with sedimentary host rocks, the characteristics of which were first studied by Johnston and Ressel (2004). Arsenian pyrite mineralization is often disseminated and less often vein-veinlets in the carbonate host rock of the Chaldagh Limestone unit, which has a significant concentration of gold. Based on petrographic evidence, three pyrite generations were identified in the Yeganli-2 deposit, including (1) raspberry-shape or framboidal pyrite (Py-1), (2) box-shaped pyrite (Py-2), and (3) zoned pyrite (Py-3). Py-1 is formed as crystal aggregates (10 to 80 microns in diameter) of small single crystals (less than 5 microns in diameter) in a carbonaceous limestone host rock (PC_{Lb} unit). Py-2 generation with dimensions of 20 to 300 microns, without inclusions and microfractures, is formed in a thin-layered limestone host rock (PC_{La} unit). The limestones hosting Py-1 and Py-2 are often cut by hydrothermal alteration and subsequent quartz-pyrite veins. Py-3 crystals are often formed as pyrite-quartz±iron-bearing dolomite veins and disseminated in altered carbonate host rocks. Py-3 generation is characterized by dimensions of 100 to 600 microns and multiple growth (core-mantle-rim texture) in pyritohedron and cubic crystal shapes. Based on EPMA elemental maps, Py3 crystals have three distinct domains, each with a different chemical composition. The Py-3a part in the core is rich in Co-Ni elements with variable arsenic concentrations. The Py-3b part is narrow in the mantle and has a high content of As, Au, Cu, Pb, and Tl elements. The Py-3c part at the rim is strongly influenced by a bright BSE band (about 50 nm) which is rich in As, Au, Cu, Bi, Sn, and Zn elements. Compared to the Py-3c part, the Py-3b part has higher levels of Cu, As, Sb, Tl, and Pb elements, but lower levels of gold.

An As-rich band with a resolution of about 5 microns was identified in the Py-3b part by SEM images, which was also confirmed by STEM observations. Apart from pyrite, no other nanoparticles or mineral phases were found in the STEM images. STEM analyses showed that arsenic was the only trace element detected in the Py-3b band with heterogeneous composition. In order to obtain the geometry of the trace element distribution in the Py-

3b part, the nanometer-scale APT method was used. According to the studies, the APT analysis revealed a heterogeneous distribution of trace elements in the As-rich region of the bright Py-3b band. In particular, the As, Sb, Cu and Au-rich band at the base of the sample is notable, which is about 10 nm thick in the APT reconstruction. The top of the APT sample is characterized by thinner As-Cu bands parallel to the 10 nm band, but with lower trace element content. EPMA analyses indicate a negative correlation between As and S, and accordingly, in the As-Fe-S ternary diagram (Román et al., 2019), arsenic follows the As⁻ trend. These observations indicate that As⁻ is identically substituted for S⁻ in the pyrite lattice. Furthermore, the homogeneous distribution of gold without the formation of nanoparticles in the growth bands indicates that gold is substituted by identical substitution in the arsenic-pyrite lattice. The molar solubility diagram of arsenic versus gold with the relationship $C_{Au} = 0.02 \times C_{As} + 4 \times 10^{-5}$ (Rich et al., 2005) was used to predict the occurrence of gold in arsenian pyrite. The kinetics of arsenian pyrite crystallization can be considered as intergrowth due to the impurity-defect coupled effect, which is consistent with the process of crystal self-organization.

Conclusion

Nanoscale textural-chemical analyses of arsenian pyrite crystals from the Yeganli-2 gold deposit reveal the heterogeneous contribution of trace elements, especially gold, during the history of the epitaxial growth of this crystal. Trace elements (such as As, Au, Cu, Sb, Pb, and Tl) are concentrated in the As-rich bands of the arsenian pyrite crystal and show complex geochemical behavior. Among them, arsenic, gold, and copper are incorporated as homogeneous and heterogeneous solid solutions in the nano-scale bands of arsenian pyrite, while other trace elements such as lead, antimony, mercury, and thallium are present as structure-less impurities in crystal defects in the form of clusters. The distribution and dispersion of trace elements is controlled by "chain reactions" between lattice defects and impurities during intergrowth. The accumulation of impurity-induced lattice defects leads to a transition from layer-by-layer growth to island growth mode or the Stranski-Krastanov growth mode, which is consistent with homogeneous (oscillatory zoning) and heterogeneous (cluster) distribution of trace elements. In summary, according to nanotextural-chemical and kinetic evidence of arsenian pyrite crystal, gold enrichment in the Yeganli-2 gold deposit has formed during periodic events and multi-element hydrothermal pulses in a short time period.