



## بررسی سازوکار شکل‌گیری نانوذرات طلا در ساختار بلوری آرسنین‌پیریت‌های کانسار زرشوران با استفاده از فناوری‌های الکترونی پیشرفته

ابراهیم طالع فاضل\*

گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه بوعلي سينا، همدان، ايران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۱۲/۱۴، نسخه نهایی: ۱۴۰۱/۲/۲۰)

چکیده: ویژگی قابل توجهی که ذخایر طلای افshan با سنگ میزبان روسی (از جمله نوع کارلین) را از سایر ذخایر طلا متمایز می‌کند، حضور نانوذرات نامرئی طلا به‌ویژه در ترکیب کانه‌های Fe-As-S چون آرسنین‌پیریت است. در این پژوهش، بهطور مشخص از باریکه یون متمرکز همراه فناوری میکروسکوپ الکترونی روبشی (FIB-SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا (HR-TEM) برای واکاوی چگونگی توزیع نانوذرات نامرئی طلا در کانسار زرشوران (شمال تکاب) استفاده شد. این واکاوی الکترونی بهطور مشخص برای آرسنین‌پیریت‌های طلدار (Py4) این کانسار با بافت گل کلمی و متوسط طلا  $21 \text{ ppm}$  و آرسنیک  $2/4$  درصدوزنی انجام شد. براساس نتایج بدست آمده، فعالیت‌های ماگمایی-گرمایی پس از شکل‌گیری کانسنگ روسی زرشوران منجر به بازتبلور آرسنین‌پیریت‌های طلدار و در نتیجه باز توزیع عنصر کمیاب و به‌ویژه شکل‌گیری نانوذرات طلا در ریزشکستگی‌های ترمیم‌شده بلور شده است. تصاویر میدان تاریک حلقوی با زاویه بالا (HAADF) نشان می‌دهند که یون‌های طلای موجود در سیال گرمایی تحت اشباع از طلا، ناشی از اثر بازپخت حرارتی (Annealing heating) به تدریج نانوذرات طلا (کوچکتر از  $100 \text{ نانومتر}$ ) را در ناخن‌فرهای گسیختگی‌های انباستی بلور آرسنین‌پیریت جای داده‌اند و رخداد این چرخه مداوم موجب شکل‌گیری کانسار زرشوران با مقیاس جهانی شده است.

واژه‌های کلیدی: آرسنین‌پیریت؛ نانوذرات طلا؛ فرایند بازپخت؛ کانسار زرشوران.

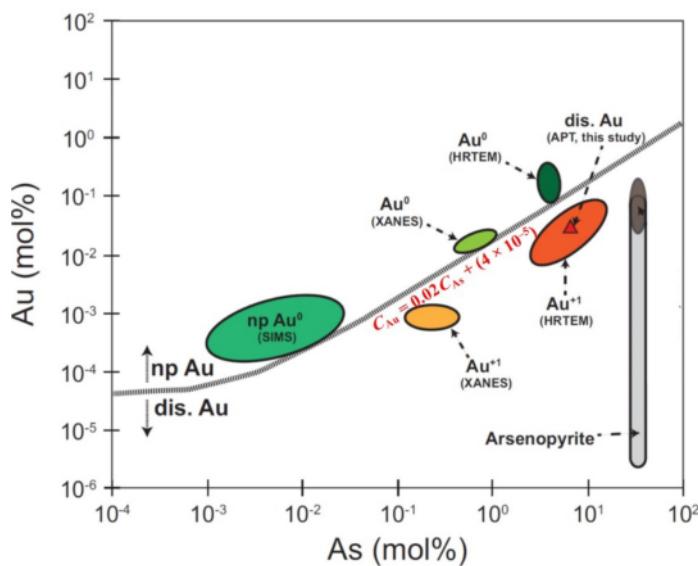
که در آن،  $C_{\text{Au}}$  و  $C_{\text{As}}$  به ترتیب غلظت طلا و آرسنیک هستند [۲]. در یک ده گذشته، فناوری‌های دستگاهی پیشرفته‌ای برای آشکارسازی نانوذرات طلا و طلای حل شده در شبکه بلور پیریت معرفی شده که در شکل ۱ مهمترین آنها به تناسب کاربرد نشان داده شده‌اند.

منطقه تکاب-انگوران در شمال‌غرب ایران، به عنوان مهمترین ناحیه تمرکز ذخایر طلای افshan نامرئی با سنگ میزبان روسی معرفی شده [۳] که کانسار طلای زرشوران به عنوان بزرگترین کانسار طلای ایران، در این منطقه واقع است. این کانسار از نظر زمین‌شناسی در یال غربی تاقدیس ایمان‌خان (راستای شمال‌غرب-جنوب‌شرق) جای دارد. براساس بررسی‌های اکتشافی تفصیلی و حفاری‌های اخیر [۴، ۵]، تعداد ۶ نهشته یا منطقه امیدبخش طلا

### مقدمه

طلا اغلب در کانی‌های سولفیدی چون پیریت (یا آرسنین‌پیریت)، آرسنین‌پیریت و پیروتیت به صورتی نامرئی وجود دارد. در میان سایر کانه‌های سولفیدی، پیریت به دلیل ساختار بلوری ویژه در تمرکز طلا نقش بسزایی دارد. توزیع نانوذرات طلا در کانی‌های سولفیدی با دو سازوکار مختلف یکی وابسته به بافت کانی و دیگری در ارتباط با بیشینه حلایت طلا در سولفیدهای دارای آرسنیک، کنترل می‌شود [۱]. بالاتر از بیشینه حلایت، طلای اضافی به صورت نانوذرات طلا رسوب می‌کند ( $\text{Au}^0$ ، در حالی که زیر این حد، طلا یک محلول جامد در شبکه بلوری ( $\text{Au}^+$ ) تشکیل می‌دهد. در آرسنین‌پیریت، بیشینه حلایت طلا در محلول جامد براساس رابطه  $\text{C}_{\text{Au}} = 0.02\text{C}_{\text{As}} + (4 \times 10^{-5})$  حدود ۲ درصدوزنی برآورد می‌شود

\*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۸۳۱۱۸۷۹۶، پست الکترونیکی: tale.fazel@gmail.com



شکل ۱ استفاده از فناوری‌های الکترونی پیشرفته برای آشکارسازی گونه‌های مختلف طلا (نانوذره یا محلول در شبکه) نسبت به منحنی حد انحلال پذیری طلا در سیال [۲]. (C<sub>Au</sub> در نزدیکی ساختار لبه، C<sub>As</sub>: میکروسکوپی الکترونی عبوری باقدرت تفکیک بالا، C<sub>As</sub>: طیفسنجی جرمی یون ثانویه، dis. APT: برش نگاری ریزکاوه اتمی).

تحقيقات علوم زمین آلمان (GFZ)، بررسی شدند. تجزیه نقطه‌ای با ولتاژ ۲۰ کیلوولت، جریان باریکه الکترونی ۱۰ نانوآمپر، قطر پرتو ایکس ۲ میکرون و زمان تابش ۵ تا ۲۰ ثانیه انجام شد. نمونه‌های معیار مورد استفاده برای واسنجی عناصر مختلف در این آزمایش FeS<sub>2</sub> (برای عناصر Fe و S)، CoAsS (برای عناصر Co و As) و FeI<sub>2</sub> (برای عنصر Au) بودند. فناوری‌های پیشرفته طلای آزاد (برای عنصر Au) بودند. فناوری‌های پیشرفته پوتسدام (آلمان)، استفاده شدند. به این منظور، پس از شناسایی سویه پیریت طلادر (آرسین پیریت‌های گل کلمی Py4)، تعداد سه تراشه آرسین پیریت طلادر به اندازه ۱۵ × ۱۰ × ۰,۱۵ میکرومتر مکعب از سه مقطع صیقلی با یک جریان لیزری Helios G4 UC توسط یک منبع یون گالیوم بریده شد. سطوح مورد نظر با لایه‌های نازک محافظ پلاتین و در پی آن مواد پراکنده در جلو و کناره‌ها توسط یون‌های گالیوم با ولتاژ ۳۰ کیلوولت و جریان ۴۷ نانوآمپر پوشانده شدند. سپس، جلوی هر تراشه توسط یون‌های گالیوم با جریان ۲/۵ nA آسیاب شد. همه تراشه‌های FIB سرانجام با ولتاژ ۵ کیلوولت و جریان ۴۱ pA پرداخت شدند تا مواد دواره رسوب شده حذف شوند. روش‌های دقیق تراشه FIB توسط ویرث [۸، ۹] شرح داده شده است. تراشه‌های FIB سرانجام توسط شبکه‌های مس ثابت شدند و پوشش کربنی

در این ناحیه شناسایی شده و ادامه عملیات پی‌جوبی به‌ویژه در یال شرقی تاقدیس ایمان خان در حال انجام است. با وجود گزارش احتمال حضور ذرات طلا با اندازه میکرو تا نانومتری در کانسار زرشوران [۷، ۸]، تاکنون به درک جامعی از فرایند شکل‌گیری و چگونگی توزیع نانوذرات طلا در این کانسار نرسیده‌اند. در این پژوهش، بهمنظور بررسی سازوکار شکل‌گیری نانوذرات طلا و ارتباط آن با شبکه بلوری پیریت یک بررسی ترکیبی با فناوری‌های پیشرفته میکروسکوپ الکترونی روبشی با باریکه یونی متمرکز (FIB-SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا (HRTEM) بر مغزه‌های حفاری دارای پیریت طلادر در کانسار زرشوران انجام شده است. نتایج این پژوهش اطلاعات جدیدی از توزیع فضایی و تغییر شکل ریزساختار پیریت گرمایی به دست می‌دهد. این نه تنها پیامد مهمی برای واکاوی سازوکار تشکیل نانوذرات طلا در پیریت است، بلکه شواهد ارزشمندی برای پی‌جوبی‌های زمین شیمیایی ذخایر طلای پنهان در مقیاس نانو ارایه می‌نماید.

#### روش بررسی

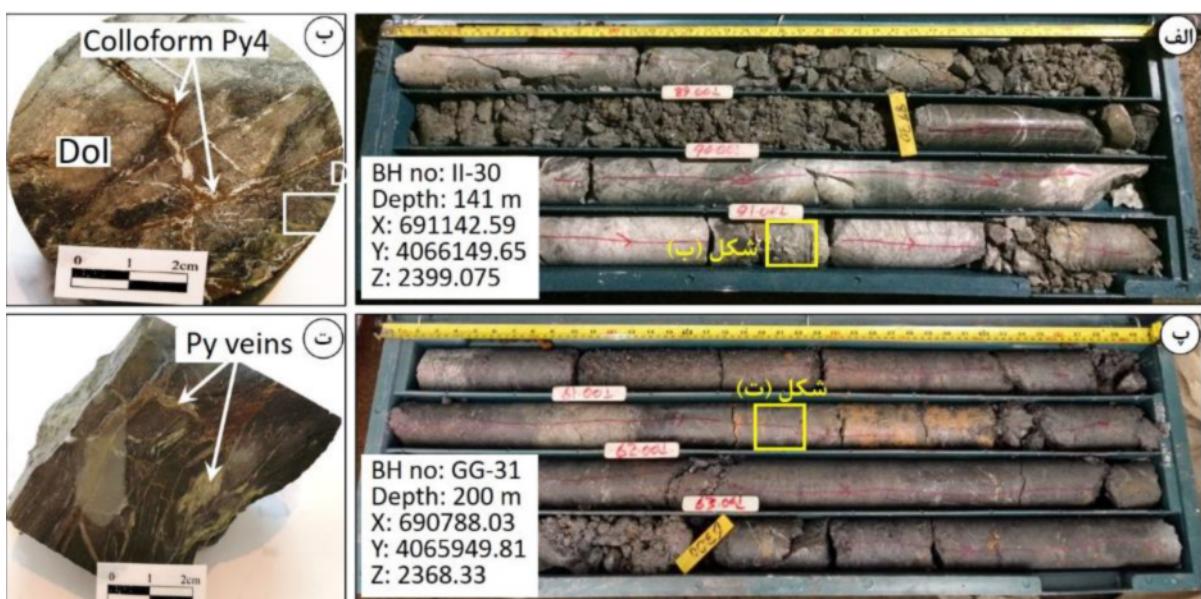
نمونه‌برداری به‌طور مشخص از دو مغزه حفاری با شماره‌های GG-31 (عمق‌های ۱۰۵ و ۱۳۳ متر) و II-30 (عمق‌های ۷۳، ۹۱ و ۱۱۲ و ۱۲۱ متر)، انجام شد (شکل ۲). برای دستیابی به ترکیب شیمیایی انواع مختلف پیریت و به‌ویژه شناسایی سویه طلادر پیریت، حدود ۸۰ نقطه با دستگاه تجزیه ریزکاوه الکترونی

الیگوسن، پیشروی دریایی الیگومیوسن موجب نهشت کنگلومرای بنفش، شیل‌های میکادر و ماسه‌سنگ‌های آهکی الیگومیوسن معادل سازند قم بر واحدهای قدیمی‌تر شده است. نهشته‌های شیمیایی‌آواری رسوی معادل سازند قرمز بالایی، شامل تنابوهای ماسه‌سنگ‌های آهکی قرمز، آهک توده‌ای و مارن، جدیدترین واحد رسوی دریایی منطقه را تشکیل می‌دهند که گدازه‌های آتشفسانی جوان از جنس آندزیت تا تراکی آندزیت پورفیری با شیب ملایمی بر سازند قرمز بالایی قرار دارند (شکل ۳). سرانجام، عملکرد چشم‌های آب‌گرم تراوتن ساز در برخی از مناطق رخنمون‌هایی را تشکیل داده‌اند که نشانگر فعالیت گرمایی کواترنری در منطقه هستند [۳]. از ساختارهای مهم تشکیل شده در این منطقه، تاقدیس ایمان‌خان با راستای شمال‌شرق‌جنوب‌غرب است که در یال غربی آن کانسار طلای زرشوران وجود دارد (شکل ۳). چهار گسل اصلی موجود در راستای دره معدن، دره‌های کبکان، کربلایی عباس و مالدرسی از شکستگی‌های عرضی با روند شمال‌غربی جنوب‌شرقی در تاقدیس ایمان‌خان هستند که در رخداد کانه‌زایی نقش بهسازی داشته‌اند (شکل ۳). براساس سن‌سنگی برپایه Ar/Ar و K/Ar در دگرسانی آرژیلیک و سنگ‌های آتشفسانی منطقه، کانه‌زایی در کانسار زرشوران در  $۰.۴ \pm ۰.۲$  میلیون سال پیش همزمان با فعالیت آتشفسانی میوسن ( $۲.۹ \pm ۱.۷$  میلیون سال)، رخ داده است [۶].

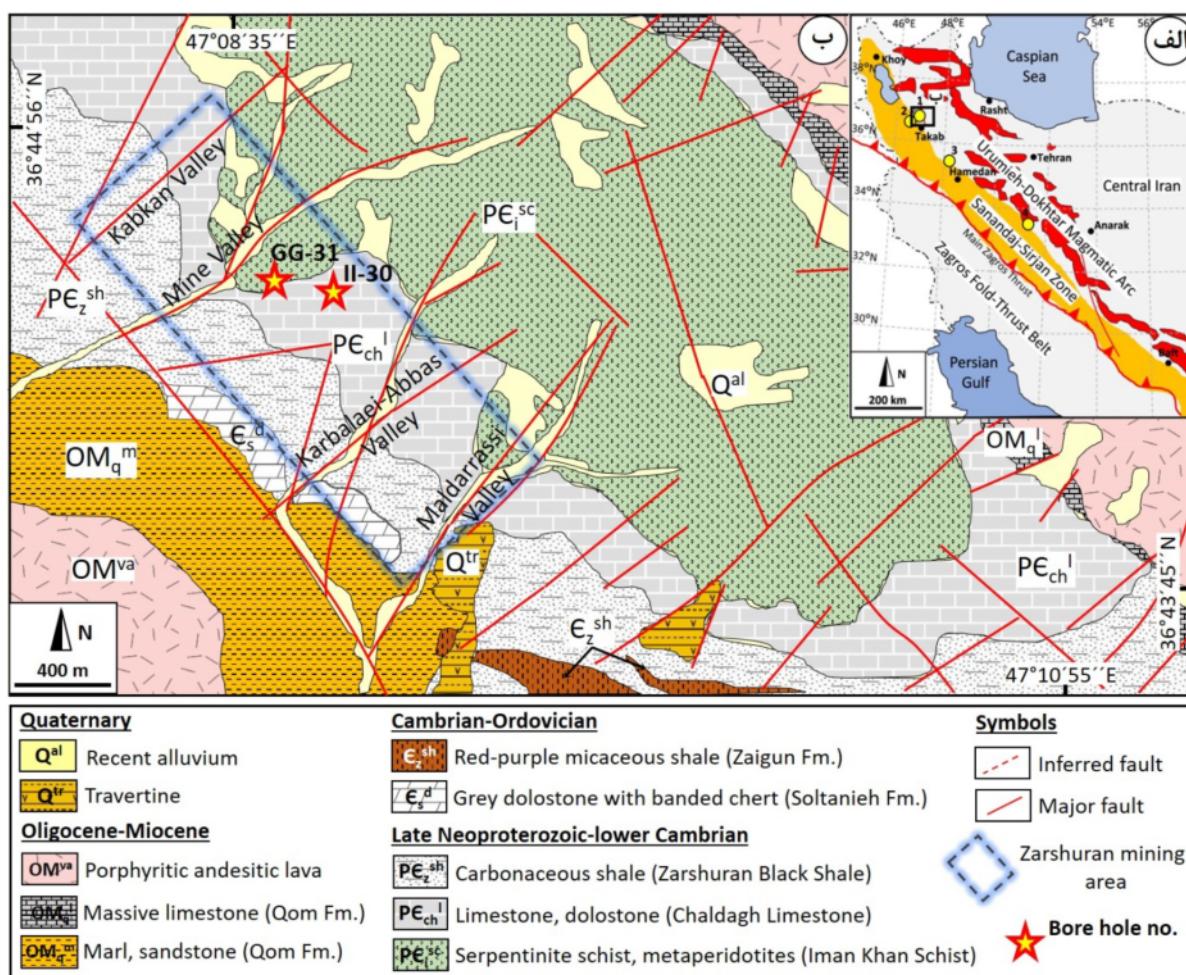
نداشتند. تراشه‌ها با یک میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل FEI Tecnai G2 F20 X-Twin مجهر به آشکارساز میدان تاریک حلقوی با زاویه بالا (HAADF) و طیفسنج پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDX)، با ولتاژ ۲۰۰ کیلوولت بررسی شدند. الگوهای پراش (تبديل فوريه سريع، FFT) از تصاویر لبه‌های شبکه با وضوح بالا محاسبه شد.

#### زمین‌شناسی

کانسار طلای زرشوران به مساحت ۳۷ کیلومترمربع در فاصله ۳۵ کیلومتری شمال شهرستان تکاب (استان آذربایجان غربی)، واقع است. این منطقه از نظر تقسیم‌های ساختاری زمین‌شناسی ایران، در پهنه سندج‌سیرجان [۱۰] و زیر پهنه البرز‌آذربایجان [۱۱] قرار دارد. سنگ بستر منطقه شامل سنگ‌های دگرگونی سرپنتینیت شیست و پریدوتیت‌های دگرگونی به نام واحد ایمان‌خان است. پس از آن، واحد کربناتی چالاغ و واحد شیل، لای سنگ و آهک نازک‌لایه زرشوران به عنوان سنگ‌های میزان اصلی کانسار، بهطور ناپیوسته بر واحد دگرگونی قدیمی قرار گرفته‌اند (شکل ۳). روی این واحد، دولستون‌های خاکستری رنگ با میان لایه‌های چرت (سازند سلطانیه) و شیل‌های میکادر قرمز (سازند زاگون) تشکیل شده‌اند. پس از یک وقفه چینه‌شناسی بزرگ به‌دلیل بسته‌شدن اقیانوس پروتوتیس و خروج سنگ‌های منطقه از آب طی اردوویسین تا



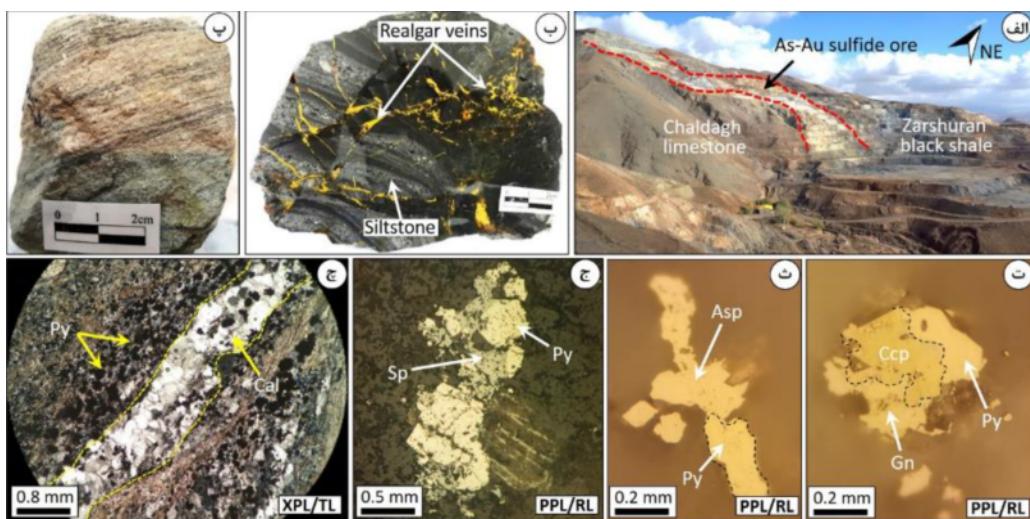
شکل ۲ تصاویر مغزه‌های حفاری شماره II-30 (عمق ۸۹ تا ۹۱ متر) و GG-31 (عمق ۶۱ تا ۶۳ متر) از بخش‌های پرعيار کانسار زرشوران که برای انتخاب نمونه مناسب بررسی شده‌اند. موقعیت گمانه‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۳ (الف) نقشه پهنه‌های زمین‌شناسی ساختاری ایران و موقعیت ذخایر اصلی طلا در راستای پهنه سندج-سیرجان شامل کانسارهای (۱) طلای زرشوران (۲) آق دره (۳) ساریگونی و (۴) موت، ب نقشه زمین‌شناسی تاقدیس ایمان‌خان و موقعیت منطقه معدنی زرشوران در یال غربی آن [۵]. موقعیت گمانه‌های مورد بررسی (II-30) و GG-31 در شکل نشان داده شده است.

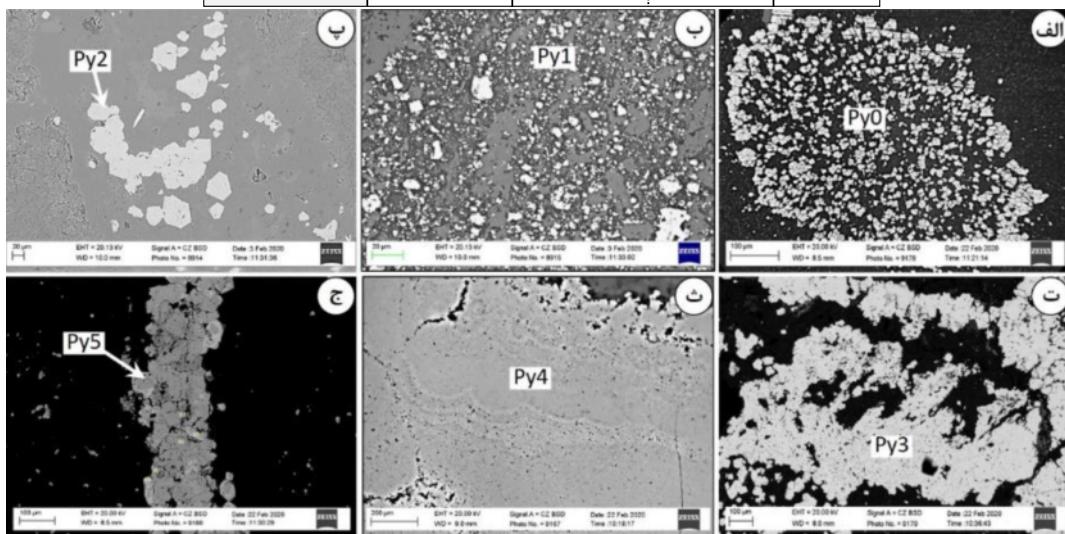
دولومیت، موسکوویت‌ایلیت و آلونیت هستند (شکل ۴ج). کانه‌زایی رگه-رگچه‌ای که رخداد طلا را به صورت ذرات آزاد (با اندازه ۵ تا ۳۰ میکرون) دارد [۱۲]، بهویژه همراه سولفیدهای آرسنیک (چون اورپیمنت و رآلگار)، سینابر و اسفالریت گل کلمی رخ داده است (شکل ۴ب). افرون بر این، بخشی از کانه‌زایی پیریت و آرسنین-پیریت نیز در سنگ میزبان کربناتی واحد چالداغ رخ داده است که اغلب با حضور طلا در ترکیب شیمیایی شناخته می‌شود. انواع مختلفی از دگرسانی‌های گرمابی شامل دگرسانی‌های سیلیسی، آرژیلیک، سریستی و کربنات‌زدایی در کانسار زرشوران دیده شده است. مجموعه مراحل رخداد کانه‌زایی و موقعیت انواع پیریت‌ها همراه تصاویر میکروسکوپ الکترونی در شکل ۵ نشان داده شده است.

**کانه‌زایی و توالی همیزایی** کانه‌زایی طلا در کانسار زرشوران در میزبان سنگ‌های رسوبی پرکامبرین شامل شیل‌سیاه و لای سنگ واحد زرشوران، بخش بالایی سنگ‌آهک چالداغ و ژاسپروئیدها، با روند شمال-شمال-شرقی، رخ داده است (شکل‌های ۴الف و ب). بخش بالایی سنگ‌آهک چالداغ در اثر عملکرد سیال گرمایی اسیدی به یک سنگ-آهک پودری متخلخل با ظاهر لایه لایه تبدیل شده است که در واقع یک آهک دولومیتی آهن‌دار محاسب می‌شود (شکل ۴پ). کانه‌زایی با شکل افسان (دانه پراکنده)، رگه-رگچه‌ای، پرکننده، فضای خالی و برشی با کانه‌های فلزی پیریت، آرسنوبیریت، کالکوبیریت، سولفیدهای آرسنیک (رآلگار و اورپیمنت)، اسفالریت، مگنتیت، پیروتیت، سینابر و گالن همراه است (شکل‌های ۴ت-ج). کانه‌های باطله نیز شامل کوارتز، باریت، فلوریت، کلسیت،



شکل ۴ تصاویر کانه‌زایی از بخش‌های مختلف کانسار زرشوران: (الف) دورنمایی از معدن زرشوران و موقعیت کانسینگ سولفیدی طلا-آرسنیک بین واحدهای زرشوران و آهک چالداغ (دید به سمت شمال شرق)، (ب) رگه-رچجه‌های رالگار در میزان لای سنگ واحد زرشوران، (پ) آهک دولومیتی چالداغ با ماهیت پودری و دارای لایه‌بندی، (ت) درهمرشدی پیریت، کالکوپیریت و گالن، (ث) همراهی آرسنوفیریت و پیریت، (ج) درهمرشدی پیریت و اسفالریت، (ج) رگه کلسیت همراه پیریت افسان در زمینه آهک چالداغ. (گالن Gn، کالکوپیریت Ccp، آرسنوفیریت Asp، اسفالریت Sp، کلسیت Cal-PPL-نور قطبیده صفحه‌ای، XPL-نور قطبیده متقطع، RL-نور بازتابی، TL-نور عبوری).

Minerals	Stages Sedimentary-Diagenetic stage	Hydrothermal stage		Post stage
		Early stage	Late stage	
Framboidal pyrite	Py0			
Fine-grain pyrite	Py1			
Coarse-grain pyrite		Py2		
Sponge pyrite		Py3		
Colloform pyrite			Py4	
Vein-type pyrite			Py5	
Invisible gold				
Realgar/orpiment				
Galena/sphalerite				
Barite/fluorite				
Dolomite/calcite				
Sericite/oxides				



شکل ۵ توالی همیزایی مجموعه کانی‌ها و جایگاه انواع مختلف پیریت (الف تا ج) همراه با تصاویر میکروسکوپ الکترونی در کانسار طلای زرشوران.

مقدار ۴۵/۳۲-۴۵/۴۵ wt% (متوسط ۴۵/۳۸ wt%)، گوگرد به مقدار ۵۳/۱۵-۵۳/۳۷ wt% (متوسط ۵۳/۲۶ wt%) و آرسنیک (در گستره ۵۷۵-۱۱۳۹ ppm؛ متوسط ۸۷۵ ppm) است. پیریت گل کلمی (Py4) دارای آهن به مقدار ۴۶/۹۶-۴۷/۰۲ wt% (متوسط ۴۶/۹۹ wt%)، گوگرد به مقدار ۵۱/۰-۵۲/۴۹ wt% (متوسط ۵۱/۲۰-۵۲/۴۹ wt%) و آرسنیک (در گستره ۱۷۲۰-۶-۳۱۶۷۸ ppm؛ متوسط ۵۱/۸۴ wt%) است. پیریت رگهای (Py5) دارای آهن به مقدار ۲۴۴۴۲ ppm (متوسط ۴۶/۱۲-۴۶/۴۲ wt%) و آرسنیک (در گستره ۵۲/۳۵-۵۳/۰۲ ppm؛ متوسط ۵۲/۶۸ wt%) است. پیریت رگهای (Py5) دارای آهن به مقدار ۴۵-۵۲ ppm (متوسط ۴۹ ppm)، است. همچنین، مقداری طلا در ترکیب Py0، Py3 و Py5 (به طور متوجه کمتر از ۱ ppm) و Py1 و Py2 (متوجه ۱ ppm) و Py4 (متوجه ۲۱ ppm) اشکار شده است (جدول ۲). براین اساس، پیریتهای گل کلمی (Py4) بیشترین مقدار آرسنیک و طلا را نسبت به سایر پیریتهای دارند که بررسی‌های دستگاهی پیشرفت‌های برای تعیین چگونگی پراکندگی و شکل‌گیری نانوذرات طلا در این نوع پیریت انجام شد. با توجه به مقدار بالای آرسنیک در پیریتهای گل کلمی (متوجه ۲/۴ درصدوزنی) می‌توان آن‌ها را آرسنیپیریت نامید که نمودار دوتایی As-Au نیز این امر را تایید می‌کند (شکل ۶).

### سنگنگاری و زمین شیمی پیریت‌ها

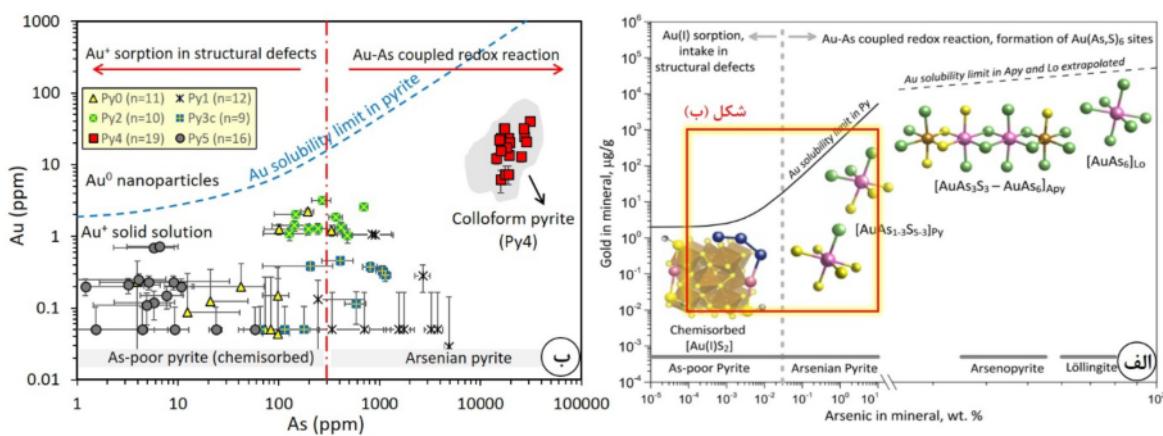
براساس تصاویر میکروسکوپ‌های نوری و الکترونی، تعداد ۶ سویه مختلف پیریت در کانسار طلای زرشوران شناسایی شده [۱۳] که این پیریت‌ها طی دو مرحله اصلی رسوبی-دروزنایی و گرمابی (شامل سه زیر مرحله اولیه، میانی و تأخیری)، تشکیل شده‌اند (شکل ۵). مشخصه‌های سنگنگاری، شکل ظاهری، مرحله تشکیل، اندازه و سایر ویژگی‌های این پیریت‌ها به طور خلاصه در جدول ۱ آورده شده است. براساس تجزیه‌های ریزکاوالکترونی (جدول ۲)، پیریت ۴۵/۰-۱-۴۵/۲۰ wt% (متوسط ۴۵/۱۰ wt%)، گوگرد به مقدار ۵۲/۳۹-۵۳/۰۹ wt% (متوسط ۴۵/۱۰ wt%) و آرسنیک در گستره ۲۲۴-۳۳۲ ppm (متوجه ۵۲/۷۴ wt%) است. پیریت افشنان دانه‌ریز (Py1) دارای آهن به مقدار ۴۴/۹۱ wt% (متوجه ۴۴/۷۵-۴۵/۰۷ wt%) و آرسنیک (در ۵۳/۳۲-۵۳/۴۱ wt%) (متوجه ۵۳/۳۶ wt%) است. پیریت ۴۴/۹۷ ppm (متوجه ۴۵-۳۶۵۰ ppm) افشنان دانه‌درشت (Py2) دارای آهن به مقدار ۴۵/۳۲-۴۵/۸۹ wt% (متوجه ۵۳/۰۹-۵۳/۲۱ wt%) و آرسنیک (در ۴۴۳-۶۹۷ ppm) و آرسنیک (در ۵۳/۱۵ wt%) است. پیریت اسفنجی (Py3) دارای آهن به

جدول ۱ ردیبندی انواع نسل‌های پیریت در کانسار طلای زرشوران (برگرفته از مرجع [۱۳]).

ناماد	بافت و ساخت	متوجه اندازه (میکرون)	مراحل کانه‌زنی
Py0	فرامبودی	۳۵	رسوبی-دروزنایی
Py1	افشنان دانه ریز	<۲۰	دروزنایی
Py2	افشنان دانه درشت	۱۰۰	گرمابی اولیه
Py3	اسفنجی	۲۵۰	گرمابی میانی
Py4	گل کلمی	۵۵۰	گرمابی تأخیری
Py5	رگهای	۲۰	ضخامت

جدول ۲ مقادیر کمینه، بیشینه و متوجه عناصر اصلی و کمیاب در انواع مختلف پیریت کانسار طلای زرشوران براساس داده‌های EPMA عناصر اصلی آهن و گوگرد بر حسب درصد وزنی و سایر عناصر کمیاب بر حسب گرم در تن (BdL). (ppm).

آنواع	Py0 (n=11)	Py1 (n=12)	Py2 (n=10)	Py3 (n=9)	Py4 (n=19)	Py5 (n=16)
آهن (میانگین)	۴۵/۰-۱-۴۵/۲۰ (۴۵/۱۰)	۴۴/۷۵-۴۵/۰۷ (۴۴/۹۱)	۴۵/۳۲-۴۵/۸۹ (۴۵/۰-)	۴۵/۲۲-۴۵/۴۵ (۴۵/۳۸)	۴۶/۱۲-۴۶/۴۲ (۴۶/۲۷)	
گوگرد (میانگین)	۵۲/۳۹-۵۳/۰۹ (۵۲/۷۴)	۵۲/۳۲-۵۳/۴۱ (۵۲/۳۶)	۵۲/۳۰-۵۳/۲۱ (۵۳/۱۵)	۵۲/۳۵-۵۳/۳۷ (۵۳/۲۶)	۵۲-۳۵-۵۳-۰۲ (۵۲/۶۸)	
آرسنیک (میانگین)	۲۲۳-۹-۳۳۲/۱ (۲۷۸)	۲۴۵-۳۶۵۰ (۱۹۴۷)	۲۴۳-۶۹۷ (۵۷-)	۱۷۲۰-۶-۳۱۶۷۸ (۲۴۴۴۲)	۱۷۲۰-۶-۳۱۶۷۸ (۲۴۴۴۲)	۴۵-۵۲ (۴۸/۵)
مس (میانگین)	۱۱۲/۵-۱۳۷/۴ (۱۲۴/۹)	۲۱/۲-۳۲۰/۱ (۱۷۰-۶)	۲۱/۱-۱۷۲/۲ (۸۸/۱۵)	۱۳۴/۴-۹۷۰ (۵۵۲/۱)	۴۰-۳-۱۹۷/۹ (۱۱۹/۱)	۴۶/۹-۱-۰۵۹ (۵۴۲/۱)
طلا (میانگین)	۰/۸-۱/۲۰ (۰/۶۴)	bdl-۱-۰۲ (۱/۰۲)	۰/۱۹-۲-۰۳ (۱/۱۱)	bdl-۰-۰۸ (۰/۸۵)	۱۵۰-۰-۳۶۱۰ (۲۱/۱۰)	۰-۰۵-۰-۷۲ (۰/۳۸)
کبات (میانگین)	۰/۵-۲۶/۰ (۱/۳۲۵)	۲۲۳-۳-۲۲۰/۶ (۱۱۰-۸)	۵۱/۲-۸۳۷/۳ (۴۴۴-۲)	۱۷/-۱۲۷۹/۱ (۶۴۸-۰)	۱۰/۵-۱۵۷۹/۲ (۸۴۲-۳)	۴۲/۳-۵۶۹/۵ (۳۰۵/۹)
تبکل (میانگین)	۴۲۳-۶۹/۵ (۵۵۹)	۵۶/۳-۲۷۴ (۱۳۷/۵)	۲۵/۴-۷۸/۶ (۵۲)	۰/۳-۸/۵ (۴/۴)	۴۴/۹-۱۲۱۵/۹ (۶۳۰-۴)	۰-۰۵-۰-۲۶/۲ (۱۳۳/۵)
کبات‌تبکل (میانگین)	۰/۰-۱۰/۳ (۰/۲)	۰/۴-۰/۸ (۰/۶)	۲۰-۰-۱۰/۶ (۸/۵)	۵۶/۶-۱۵۰-۱۰/۶ (۱۰/۳)	۱/۳-۲/۳ (۱/۸)	۲۱/۷-۸/۴ (۵۳/۱)



شکل ۶ (الف) مدل ساختاری طلا در ترکیب شیمیایی پیریت، آرسنوبیریت و لولیزیت (بدون رعایت مقیاس) [۱۴]. مشارکت طلا در ساختار بلوری این کانی‌ها با مدل‌های اتمی توپ و میله نشان داده می‌شود (Au: صورتی، S: زرد، As: سبز، Fe: قهوه‌ای، H: خاکستری). خطوط خاکستری افقی گستره معمول مقدار As را در هر کانی نشان می‌دهند. ب) نمودار دوتایی آرسنیک-طلا و نمایش ترکیب شیمیایی انواع نسل‌های پیریت در کانسار زرشوران (بر اساس داده‌های EPMA جدول ۲) که براساس آن آرسنین‌پیریت‌های گل کلمی Py4 نسبت به دیگر نسل‌ها، دارای بیشترین مقدار طلا در شرکت کننده در ترکیب شیمیایی (Au<sup>+</sup>) هستند و برای تصویربرداری جهت آشکارسازی نانوذرات طلا انتخاب شده‌اند. منحنی حد انحلال پذیری طلا در سیال [۲] بر اساس رابطه  $C_{Au} = 0.02C_{As} + (4 \times 10^{-5})$  محاسبه شده است.

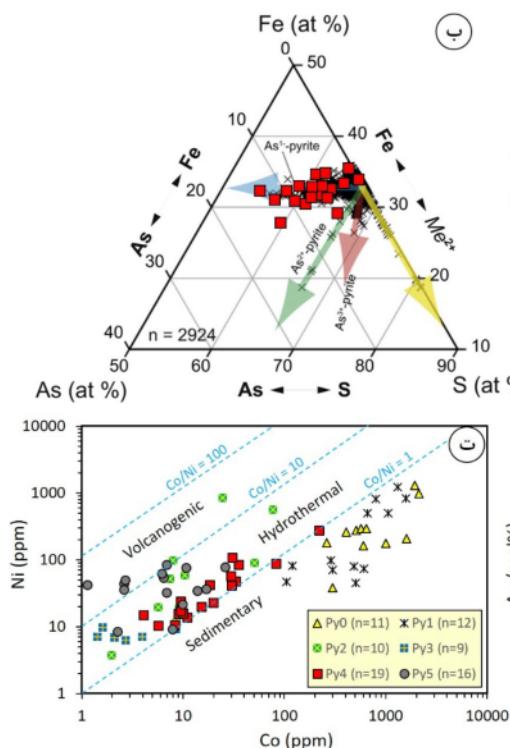
همراه کاتیون Au<sup>+</sup> است (شکل ۶ ب). براساس این نمودار، پیریت‌های Py0، Py3 و Py5 مقدار آرسنیک کمی دارند که طلا در آنها غالب بهصورت جذب سطحی‌شیمیایی در نقص‌های بلوری به دام می‌افتد. این در حالی است که براساس همین نمودار، در پیریت‌های Py1 و Py4 طلا جایگزین آرسنیک یا گوگرد در ساختار آرسنین‌پیریت شده است.

براساس بررسی‌های تجربی کلارک [۲۱] آرسنیک تا ۵۳٪ درصد وزنی در ساختار پیریت جایگزی می‌شود، اما پیریت‌های دارای بیش از ۸ درصد وزنی آرسنیک نیز گزارش شده‌اند [۲۲]. ساختار پیریت با وجود آرسنیک دچار بهرم ریختگی شده و یون‌های به نسبت بزرگ Au<sup>+</sup> می‌توانند به آسانی وارد ساختار شوند [۲۳]. این وضعیت با حضور عناصر کمیاب Te و Bi تشدید شده و در نتیجه‌ی وجود این عناصر در سیال، ساختار پیریت طلا بیشتری می‌بذرد. براساس نتایج EPMA، مقدار آرسنیک در پیریت‌های کانسار زرشوران بین ۰.۱ (پیریت‌های Py5) تا ۳ درصد وزنی (آرسنین‌پیریت‌های Py4) در تغییر است (جدول ۲). در این میان، رابطه As-S در آرسنین‌پیریت‌های Py4 (شکل ۷ الف) با جایگزینی Fe<sup>2+</sup> در عنوان آنیونی As<sup>-</sup> در محلول جامد آرسنین‌پیریت برای S به توجه به نمودار سه‌تایی Fe-As-S می‌شود [۲]. بر این اساس، با توجه به نمودار سه‌تایی Fe-As-S

### بحث واستگی زمین شیمیایی آرسنیک و طلا

متوسط طلا در ترکیب پوسته و جبه حدود ۱ ng/g گزارش شده است [۱۴] این عنصر در ذخایر مختلف به صورت آزاد، محلول جامد در شبکه کانی (Au<sup>+</sup>) یا نانوذرات خوش‌های (Au<sup>0</sup>، Au<sup>-</sup> و Au<sup>3+</sup>، حضور دارد [۱۵، ۱۶]. طلا بهصورت نانوذرات پنهان (با اندازه ۵ تا ۱۰ نانومتر) [۱۷] در کانه‌های سولفیدی آرسنیک‌دار چون آرسنین‌پیریت (FeAsS<sub>2</sub>)، آرسنوبیریت (FeAsS) و لولیزیت (FeAs<sub>2</sub>) می‌تواند تا ۱۰<sup>۶</sup> برابر بیشتر تمرکز شود [۱۸]. چنان که بسیاری گزارش شده است [۱۷-۱۵]، تغییر آشکار در الگوی حلایت طلا با افزایش مقدار As (بیش از ۱٪ درصد وزنی) بیانگر تغییر بنیادی در جایگزینی طلا با افزایش مقدار As دارد؛ این موجب می‌شود که طلا در مقایسه با ساختار بلورشناسی Fe(As,S)<sub>2</sub> اغلب در جایگاه‌های غنی از آرسنیک، پیریت FeS<sub>2</sub> شود (شکل ۶ الف). براساس نتایج ریزپردازش الکترونی، تمرکز شود (شکل ۶ الف). براساس نتایج ریزپردازش الکترونی، آرسنین‌پیریت‌های گل کلمی (Py4) در کانسار زرشوران در مقایسه با دیگر انواع پیریت میزان اصلی طلا هستند که مقدار طلا در آنها بهطور متوجه حدود ۲۱ گرم در تن (تعداد ۱۹ نقطه) است (جدول ۲). طلا در ترکیب آرسنین‌پیریت، بسته به مقدار آرسنیک، می‌تواند بهصورت محلول جامد با کاتیون Au<sup>+</sup> یا نانوذرات آزاد (Au<sup>0</sup>) حضور داشته باشد [۱۹، ۲۰]. بر اساس نمودار دوتایی طلا در ترکیب آرسنیک و استفاده از منحنی انحلال‌پذیری طلا [۲]، طلا در ترکیب آرسنین‌پیریت کانسار زرشوران بهصورت محلول جامد

الف). تصاویر TEM باوضوح بالا (HRTEM؛ شکل ۸ب) دو نوع جهت‌گیری مجزا از نانوذرات طلا را در پیریت‌های طلدار کانسار زرشوران نشان می‌دهند: (۱) یک جهت‌گیری که در آن صفحه (۱۱۱) طلا موازی با صفحه (۱۱۱) پیریت است (شکل ۸پ) و (۲) (۱۱۱) طلا موازی با صفحه (۱۱۱) پیریت است (شکل ۸ت). در حالت اول، جهت‌گیری تصادفی دانه‌های طلا (شکل ۸ت). در حالت اول، نانوذرات طلا کشیده هستند و در راستای مرز دانه‌های فرعی (مرزهای با زاویه کم) که توسط نقص در پیریت از هم جدا شده‌اند رخ می‌دهند (شکل ۸ب). نسبت به نانوذرات طلا با جهت‌گیری تصادفی در راستای مرزهای بلور پیریت یا درون دانه‌های فرعی پیریت قرار دارند. دو رابطه جهت‌گیری دیده شده بین نانوذرات طلا و آرسنین‌پیریت Py4 به احتمالاً بسیار نشان‌دهنده وجود دو سازوکار مختلف هسته‌زایی و رشد نانوذرات طلا در کانسار زرشوران است. رابطه جهت‌گیری موازی نشان‌گر رشد ناهمنگ نانوذرات کشیده طلا بر سطوح آرسنین‌پیریت است. فاصله  $d$  صفحات بلوری (۱۱۱) برای طلا حدود ۱/۵ آنگستروم بوده که حدود نصف فاصله صفحات بلوری (۱۱۱) برای آرسنین‌پیریت (۲/۸ آنگستروم) است. در چنین شرایطی، فاصله اندازه‌گیری شده برای صفحات (۱۱۱) در طلا و آرسنین‌پیریت میزان به ترتیب ۱/۲ تا ۱/۵ و ۲/۶ تا ۲/۴ آنگستروم است (شکل‌های ۸پ و ۸ت)، که از چنین احتمالی پشتیبانی می‌کند.

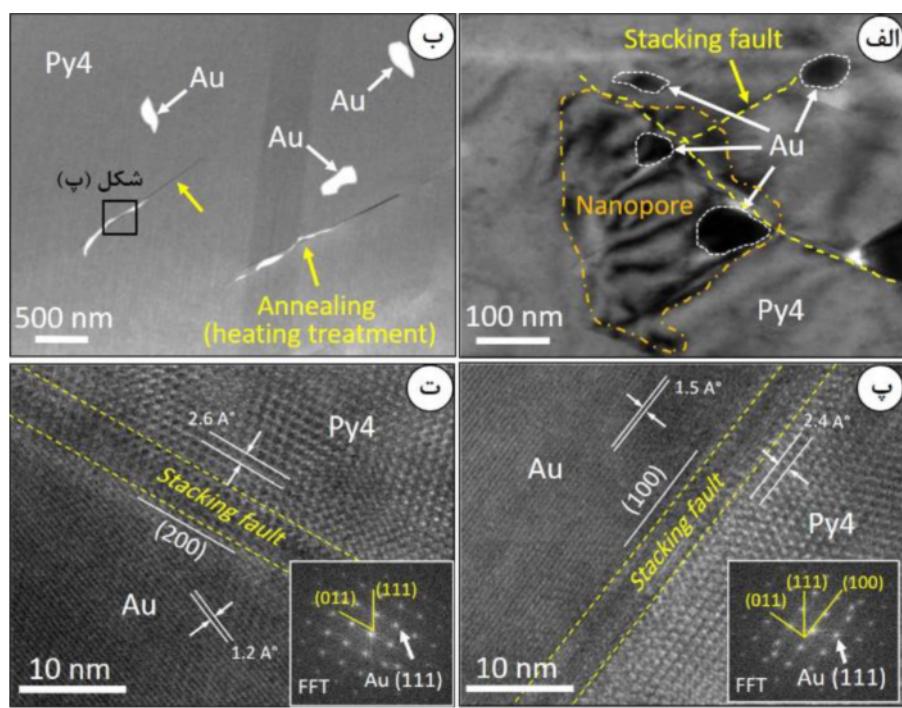


شکل ۷ (الف) نمودار دوتایی آرسنیک-گوگرد در آرسنین‌پیریت‌های Py4 و رابطه منفی میان آنها بیانگر وجود ترکیب  $\text{Fe}(\text{S}_{1-x}\text{As}_x)_2$  (ب) نمودار سه‌تایی Fe-As [۱۵] و پراکندگی نقاط Py4 در راستای آرسنیک احیایی ( $\text{As}^{+1}$ )، (پ) نمودار دوتایی آرسنین‌پیریت‌های Py4 در گستره ذخایر فراگرمایی با نسبت  $\text{Au}/\text{As}$  بیش از ۱۰۰ و (ت) نمودار دوتایی Co-Ni برای تعیین خاستگاه پیریت‌های کانسار زرشوران.

تمی (شکل ۷ ب)، آرسنیک در ترکیب آرسنین‌پیریت‌های Py4 غالب با آنیون  $\text{As}^{-}$  یا شرایط احیایی همخوانی دارد. ذخایر فراگرمایی و کارلین اغلب با شرایط احیایی و ذخایر پورفیری، اکسید آهن-مس-طلاء (IOCG) و اپی‌ترمال سولفیداسیون بالا در شرایط اکسیدی تشکیل می‌شوند. در نمودار دوتایی  $\text{Au}-\text{As}$  برحسب درصدمولار، آرسنین‌پیریت‌های Py4 زیر منحنی حد اشباع طلا و غالب در گستره ذخایر اپی‌ترمال با نسبت  $\text{Co}/\text{Ni}$  در (۱۰۰) قرار دارند (شکل ۷ پ). افزون بر این، متوسط نسبت  $\text{Py}2/\text{Py}0$  برابر با  $0.03$ ،  $\text{Py}1/\text{Py}0$  برابر با  $0.06$ ،  $\text{Py}5/\text{Py}4$  برابر با  $0.12$ ،  $\text{Py}4/\text{Py}0$  برابر با  $0.88$  و برای  $\text{Py}1/\text{Py}0$  برابر با  $0.35$  بدست آمد که بر این اساس، پیریت‌های نوع Py0 و Py1 در شرایط رسوی درونزایی و سایر پیریت‌ها در شرایط گرمایی شکل گرفته‌اند (شکل ۷ ت).

#### بلورشناسی نانوذرات طلا و جایگیری آن‌ها در شبکه بلوری آرسنین‌پیریت

طلاء در کانسار زرشوران به صورت ذرات بسیار ریز با اندازه زیر میکرومتر تا ۵۰ نانومتر وجود دارد (شکل ۸). تصاویر HAADF و میدان روشن (BF) نشان می‌دهند که نانوذرات طلا با نانوحفرهای و گسیختگی‌های انباستی بلور آرسنین‌پیریت ارتباط دارند (شکل



شکل ۸ تصاویری از چگونگی جایگیری نانوذرات طلا در ساختار آرسنین‌پیریت (Py4) کانسار زرشوران با استفاده از فناوری‌های تصویربرداری مختلف. (الف) تصویر میدان روشن (BF) از توزیع نانوذرات طلا (ذرات سیاه) در ناخوشهای و گسیختگی‌های ایوانشی آرسنین‌پیریت، (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری با پوضیح بالا (HR-TEM) از شکل‌گیری نانوذرات طلا در ریزشکستگی‌های ترمیم شده بلور آرسنین‌پیریت ناشی از فرایند بازپخت گرمایی درون بلوری، پ و ت) تصاویر میدان تاریک حلقه‌ای با زاویه بالا (HAADF) همراه با الگوهای پراش تبدیل فوریه سریع (FFT) از فواصل صفحات بلوری طلا (۱/۵ تا ۱/۲ آنگستروم) و آرسنین‌پیریت (۲/۶ تا ۲/۴ آنگستروم).

### خاستگاه و چگونگی پیدایش نانوذرات طلا

دو وضعیت احتمالی برای شکل‌گیری نانوذرات طلا در کانسارهای طلای نامرئی با سنگ میزان رسوبی وجود دارد: (۱) غلظت موضعی طلا در سطح رشد پیریت که از حد حلایت طلا در طی تبلور آرسنین‌پیریت فراتر رفته و منجر به تبلور یک نانوذره طلا شود، (۲) توزیع طلا (و سایر عنصر سنگین) در آرسنین‌پیریت طی رویدادهای زمین‌شناسی بعدی [۲۰، ۲۱]. اگر نخستین سازوکار برای تشکیل نانوذرات طلا در کانسار زرشوران درست باشد، نانوذرات به احتمال بسیار در حوزه‌های غنی از طلا شکل می‌گیرند که این پدیده در پیریت‌های زرشوران دیده نشد. افزون بر این، نمودار غلظت طلا نسبت به آرسنیک (شکل عب) نبود ذرات طلای آزاد را تایید کرده و نشان می‌دهد که سیال کانه‌ساز نسبت به طلای آزاد اشباع نشده است [۲]. این امر با نبود شواهد زمین‌شناسی یا ریزساختاری نشانگر اشباع طلا در سیال‌های کانه‌ساز، همخوانی دارد. نتایج این پژوهش بیشتر بیانگر سازوکار دوم تشکیل نانوذرات طلا در کانسار زرشوران است که در آن باز توزیع طلا در آرسنین‌پیریت‌های نیمه‌پایدار به دلیل وجود شواهد ریزشکستگی‌های ترمیم شده گرمایی طی فرایند بازپخت

این الگوی رشد عدم تطابق شبکه‌های دو فاز جامد مختلف را جبران کرده و انرژی کرنش شبکه را کمینه می‌کند [۲۴]. افزون بر این، صفحه بلوری (۱۱۱) آرسنین‌پیریت با بالاترین انرژی سطحی جایی است که هسته‌زایی ترجیحی رخ می‌دهد [۲۵]. بر پایه بررسی‌های شر [۲۶]، اگر زاویه تماس بلورها (برای مثال، نانوذرات طلا) و دیواره منفذ کوچک باشد، دیواره منفذ می‌تواند یک عامل هسته‌زایی موثر باشد. در این مورد، هسته‌زایی نانوذرات طلا از سیال‌های منفذی با استفاده از شبکه آرسنین‌پیریت موازی با صفحات شبکه (۱۱۱) شکل می‌گیرد. نسبت به، نوع دوم نانوذرات طلا روابط جهت‌گیری تصادفی با آرسنین‌پیریت داشتند، که نشان می‌دهد با تماس کم یا بدون تماس با سطوح آرسنین‌پیریت، هسته شکل گرفته و رشد می‌کند؛ زیرا این دیواره‌های منفذی به دلیل زوایای تماس زیاد با بلورها، مکان‌های هسته‌زایی مطلوبی نیستند [۲۶]. از این‌رو، تنوع هسته‌زایی و جهت‌گیری رشد ناشی از عوامل ذاتی چون ساختار بلوری و بافت‌های منفذی طلا و آرسنین‌پیریت در سطح مشترک سیال-کانی است.

تشکیل کانسار مورد نیاز باشد، تنها مقادیر طلای بیش از حد حلالیت طلا تهنشین شده و بخش عمده‌ای از طلای محلول ( $\text{Au}^+$ ) به طور نهفته در ترکیب سیال اولیه باقی می‌ماند. از سوی دیگر، ته‌نشینی طلا از سیال تحت اشباع منجر به انتقال مقدار زیادی از طلا از ترکیب سیال به ساختار آرسنین پیریت می‌شود. حتی با اینکه سیال اولیه از طلا غنی نشده بوده، ذخایر عظیم کارلین چون کانسار رزشوران توانسته‌اند به دلیل سازوکار کارآمد ورود طلا به ساختار کانی‌های سولفیدی آرسنیکدار شکل بگیرند. در مجموع، براساس نتایج به دست آمده از این پژوهش، روش طلا بهویژه توسط آرسنین پیریت و جذب آن در ساختار بلوری پیریت از یک سیال تحت اشباع از طلا، سازوکار کلیدی برای تشکیل ذخایر طلای نامرئی نظیر کانسارهای نوع کارلین محسوب می‌شود.

#### قدرتانی

منابع مالی این پژوهش توسط معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه بوعلی سینا تأمین شده است. از راهنمایی‌های ارزنده پژوهشگران آزمایشگاه پژوهشی Helmholtz Center Potsdam برای تفسیر تصاویر و کمک در آماده‌سازی نمونه‌ها قدردانی می‌شود. نویسنده‌گان از داوران عزیز مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران بهدلیل دقت نظر و پیشنهادهای سازنده سپاس گزارند.

#### مراجع

- [1] Palenik C.S., Utsunomiya S., Reich M., Kesler S.E., Wang L.M., Ewing R.C., "Invisible gold revealed: Direct imaging of gold nanoparticles in a Carlin-type deposit". *American Mineralogist* (2004) 89, 1359–1366.
- [2] Reich M., Kesler S.E., Utsunomiya S., Palenik C.S., Chrysoulis S.L., Ewing R.C., "Solubility of gold in arsenian pyrite". *Geochimica et Cosmochimica Acta* (2005) 69, 2781–2796.
- [3] Daliran F., Hofstra A., Walther J., Topa D., "Ore Genesis Constraints on the Agdarreh and Zarshuran Carlin-Style Gold Deposits in the Takab Region of Northwestern Iran". *Economic Geology* (2018) 20, 299–333.
- [4] Madan-Zamin Co., "Modeling and updating report of rock estimation at the Zarshuran mine". Iranian Mines and Mineral Industries Development and Renovation Organization, Tehran, Report no. MO-9812-04, (2020) 35 pp.
- [5] Kavoshgaran Consulting Engineers., "Instructions for monitoring of drilling operation, geological

(annealing process) رخ داده است. براساس یک بررسی تجربی توسط ریچ و همکاران [۲۷]، گرمایش منجر به انتقال دوباره طلای نامرئی و تشکیل و درشت شدن نانوذرات طلا می‌شود. این تفسیر اغلب با افزایش مقدار مجموعه عناصر کمیاب Ru-Os-I که در ارتباط با دگرگونی گرمایی بعدی است تأیید می‌شود [۲۸]. فرایند بازپخت ناشی از یک عملیات گرمایی است که طی آن مواد بلوری انرژی آزاد خود را با کاهش نقص در ساختار بلوری کاهش می‌دهند [۲۹].

به طور کلی، در رفتگی‌ها (dislocations) طی تغییر شکل بلور ایجاد می‌شوند، اما طی رشد بلور نیز می‌توانند به عنوان نقص رشد تشکیل شوند [۳۰]. برای کاهش انرژی آزاد بلور، در رفتگی‌ها طی بازپخت گرمایی با حرکت به درون مرز دانه یا سطح بلوری مهاجرت می‌کنند [۲۹]. چنین فرایندی تنها می‌تواند توسط پیریت مرحله کانه‌دار (چون آرسنین پیریت 4Py) ثبت شود. در بررسی‌های این پژوهش، در رفتگی‌ها خطی هستند و اغلب با میانبارهای جامد همراهی می‌شوند (شکل ۸). در مرحله بهبودی، فرایند بازپخت موجب جابجایی عناصر سنگین (چون طلا) و فلزدوست در مرزدانه‌ها و تمرکز آنها می‌شود [۳۱]. طی بازتابلور بعدی، در حالی که در دماهای بالاتر بازپخت می‌شود، آرسنین پیریت دوباره به بلورهای همسان تبلور می‌یابد و مرز دانه‌های در حال مهاجرت به عنوان تله برای جذب عناصر سنگین و نانوذرات آنها عمل می‌کنند [۳۲–۳۰]. براساس بررسی‌های انجام شده، به احتمال بسیار رویدادهای گرمایی-ماگمایی بعدی و یا تنفسهای زمین ساختی-گرمایی همزمان با تبلور موجب رخداد بازپخت گرمایی آرسنین پیریت می‌شوند. برپایه شواهد سنگ نگاری و ساختاری هیچ رویداد زمین ساختی فشاری پس از کانی‌سازی طلا در کانسار رزشوران رخ نداده است [۳۳، ۳۴]. همچنین، شواهدی از بافت‌های واسته به زمین ساخت پس از کانه‌زایی چون بافت سایه فشار و تغییر شکل‌های شکل پذیر-شکنا دیده نشده است. بر این اساس، با توجه به شواهد زمین‌شناسی و کانه‌زایی، به احتمال بسیار فعالیت ماگمایی گستردۀ میوسن در ناحیه فلزیابی تکاب-انگوران، شرایط گرمایی برای بازپخت آرسنین پیریت و شکل‌گیری نانوذرات طلا در ارتباط با این فرایند را فراهم کرده است.

#### برداشت

براساس شواهد تجزیه ریزکالکترونی، حضور طلای نامرئی در ساختار پیریت‌های آرسنیکدار یا آرسنین پیریت‌های کانسار رزشوران نشان می‌دهد که سیال کانه‌ساز اولیه هنگام تشکیل تحت اشباع از طلای آزاد ( $\text{Au}^0$ ) بوده است. در صورتی که اشباع طلا برای

- bound gold in arsenopyrite and arsenian pyrite". Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen (2003) 5, 193–214.*
- [17] Hough R.M., Noble R.R.P., Reich M., "Natural gold nanoparticles". *Ore Geology Reviews* (2011) 42, 55–61.
- [18] Simon G., Kesler S.E., Chryssoulis S., "Geochemistry and textures of gold-bearing arsenian pyrite, Twin Creeks, Nevada: implications for deposition of gold in Carlin-type deposits". *Economic Geology*, (1999) 94, 405–422.
- [19] Cook N.J., Chryssoulis S.L., "Concentrations of invisible gold in the common sulfides". *Canadian Mineralogist* (1990) 28, 1–16.
- [20] Fleet M.E., Mumin A.H., "Gold-bearing arsenian pyrite and marcasite and arsenopyrite from Carlin trend gold deposits to laboratory synthesis". *American Mineralogist* (1997) 82, 182–193.
- [21] Clark L.A., "The Fe-As-S system: phase relations and applications". *Economic Geology* (1960) 55, 1631–1652.
- [22] Cline J.S., Hofstra A.H., Muntean J.L., Tosdal R.M., Hickey K.A., "Carlin-type gold deposits in Nevada: Critical geologic characteristics and viable models". *Economic Geology* 100th Anniv. Volume (2005) 451–484.
- [23] Deditius A.P., Reich M., "Constraints on the solid solubility of Hg, Tl, and Cd in arsenian pyrite". *American Mineralogist* (2016) 101, 1451–1459.
- [24] Zheleva T., Jagannadham K., Narayan J., "Epitaxial growth in large-lattice-mismatch systems". *Journal of Applied Physics* (1994) 75, 860–871.
- [25] Jia B.P., Gao L., "Morphological transformation of  $Fe_3O_4$  spherical aggregates from solid to hollow and their self-assembly under an external magnetic field". *The Journal of Physical Chemistry* (2008) 112, 666–671.
- [26] Scherer G.W., "Crystallization in pores". *Cement and Concrete Research* (1999) 29, 1347–1358.
- [27] Reich M., Utsunomiya S., Kesler S.E., Wang L., Ewing R.C., Becker U., "Thermal behavior of metal nanoparticles in geologic materials". *Geology* (2006) 34, 1033–1036.
- [28] Gonzalez-Jimenez J.M., Reich M., Camprubi A., Gervilla F., Griffin W.L., Colas V., O'Reilly S.Y., Proenza J.A., Pearson N.J., Centeno-Garcia E., "Thermal metamorphism of mantle chromites and the stability of noble-metal nanoparticles". *Contributions to Mineralogy and Petrology* (2015) 170, 15 p.
- 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, (2019) 33 p.*
- [6] Mehrabi B., Yardley B.W.D., Cann J.R., "Sediment-hosted disseminated gold mineralization at Zarshuran, NW Iran". *Mineralium Deposita* (1999) 34, 673–696.
- [7] Asadi H.H., Voncken J.H.L., Kühnel R.A., Hale M., "Petrography, mineralogy and geochemistry of the Zarshuran Carlin-like gold deposit, northwest Iran". *Mineralium Deposita* (2000) 35, 656–671.
- [8] Wirth R., "Focused Ion Beam (FIB): A novel technology for advanced application of micro- and nanoanalysis in geosciences and applied mineralogy". *European Journal of Mineralogy* (2004) 16, 863–876.
- [9] Wirth R., "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* (2009) 261, 217–229.
- [10] Alavi M., "Regional stratigraphy of the Zagros Fold-Thrust belt of Iran and its proforeland evolution". *American Journal of Science* (2004) 304, 1–20.
- [11] Nabavi M.H., "An introduction to the geology of Iran". Geological Survey of Iran (1976) 110 p (in Persian).
- [12] Karimi M., "Petrographic-mineralogical studies and the genesis of the Au-As ore at Zarshuran, Takab". M.Sc. Thesis, Tarbiat Moallem University, Tehran, Iran (1993) 264 pp.
- [13] Heshmatnia Sh., Tale Fazel E., Oroji A., "Petrography of Fe-sulfide and pyrite generations in the Zarshuran sediment hosted gold deposit (N Takab): implication for history of ore deposition". 13th National Symposium of Iranian Society of Economic Geology (2021) p.145–151.
- [14] Pokrovski G.S., Escoda C., Blanchard M., Testemale D., Hazemann J.-L., et al., "An arsenic-driven pump for invisible gold in hydrothermal systems". *Geochemical Perspectives Letters* (2021) 17, 39–44.
- [15] Xing Y.L., Brugger J., Tomkins A., Shvarov Y., "Arsenic evolution as a tool for understanding formation of pyritic gold ores". *Geolog* (2019) 47, 335–338.
- [16] Li J.L., Qi F., Xu Q.S., "A negatively charged species of gold in minerals—further study of chemically

*microstructural analysis and trace element mapping".* Lithos (2018) 310–311, 86–104.

[32] Gopon P., Douglas J., Auger M., Hansen L., Wade J., Cline J., Robb L., Moody Mi., "A Nanoscale Investigation of Carlin-Type Gold Deposits: An Atom-Scale Elemental and Isotopic Perspective". Economic Geology (2019) 114, 1123-1133.

[29] Shackelford J.F., "Introduction to materials science for engineers". Upper Saddle River, Pearson, (2016) 687 p.

[30] Hirth J.P., Kubin L., "Dislocations in solids". Amsterdam, Elsevier (2010) 282 p.

[31] Dubosq R., Lawley C.J.M., Rogowitz A., Schneider D.A., Jackson S., "Pyrite deformation and connections to gold mobility: Insight from