

# شرایط شیمی - فیزیکی خاص ( $360^{\circ}\text{C}$ ) برای انحلال و نهشت کالکوپیریت در معدن مس پورفیری سونگون - (آذربایجان ایران)

اردشیر هزارخانی

استادیار

دانشکده مهندسی معدن، متالورژی و نفت، دانشگاه صنعتی امیر کبیر

## چکیده

معدن مس پورفیری سونگون در یک استوک دیوریت/گرانودیوریت تا کوارتز موزونیتی تزریقی در سنگهای رسوبی-آتشفشانی انوسن و کربناته‌های کرتاسه، تشکیل شده است. نهشت مس اساساً در دگرسانی پتاسیک و کمتر همراه با دگرسانی سربیتیک صورت گرفته است. اطلاعات مربوط به مایعات درگیر و ایزوتوپهای پایدار اکسیژن و گوگرد در این معدن نشان می‌دهند که بیشتر کانی زائی مس در سونگون در فاز فعالیت ارتوماگماتیک و در دامنه حرارتی  $300^{\circ}\text{C}$  تا  $400^{\circ}\text{C}$  (با مد  $360^{\circ}\text{C}$ ) انجام شده است. این اطلاعات همچنین نشان دهنده درگیری سیستم گرمایی با آبهای جوی و چندین مرحله جوشش (boiling) می‌باشد. در این تحقیق به منظور نشان دادن قلمروهای پایداری مجموعه‌های کانی زایی و مناطق دگرسانی، از اطلاعات ترمودینامیکی به عنوان تابعی از  $f\text{O}_2$  (فوکاسیته) و  $f\text{S}_2$  و pH و  $\text{aCl}^-$  (اکتیویته) در حرارت برآزش شده  $360^{\circ}\text{C}$  استفاده و حلالیت کالکوپیریت در دامنه تغییرات حرارتی پیش گفته، با استفاده از اطلاعات آزمایشگاهی منتشر شده نیز مورد ارزیابی قرار گرفته است. میزان حلالیت محاسبه شده مس در اولین فاز دگرسانی پتاسیک ( $>450^{\circ}\text{C}$ ) در سونگون بیش از 50000 ppm بوده، در صورتی که مقدار مس موجود در مایع اولیه که عامل اصلی کانی زائی مس است، طبق اطلاعات به دست آمده از مطالعه سیالات درگیر، برابر با 1200-3800 ppm می‌باشد. این حقیقت نشان می‌دهد که مایعات با منشا ماگمایی اولیه نسبت به کالکوپیریت غیر اشباع بوده‌اند و این امر با نتایج حاصل از مطالعه رگه‌های تشکیل شده در حرارت‌های بیشتر از  $400^{\circ}\text{C}$  و دارای مولیبدنیت و به ندرت کالکوپیریت، مطابقت دارد. با کاهش حرارت، حلالیت کالکوپیریت به طور ناگهانی سقوط می‌کند و در حرارت  $400^{\circ}\text{C}$  به 1000 ppm می‌رسد، که مطابق مقادیر به دست آمده از مطالعه مس موجود در سیالات درگیر می‌باشد. در حرارت‌های پائین تر، مثلاً  $350^{\circ}\text{C}$  تا  $360^{\circ}\text{C}$ ، مقدار آن حتی به کمتر از 25 ppm می‌رسد. این محاسبات دقیقاً با توجه به آن که بخش اعظم کانی زائی مس در سونگون در رگه‌هایی صورت گرفته است که خود در حرارت‌های  $360\pm 60^{\circ}\text{C}$  تشکیل شده‌اند، مطابقت کامل دارد. افزایش pH و کاهش  $f\text{O}_2$  و  $\text{aCl}^-$  از دیگر عواملی هستند که به طور کلی می‌توانند باعث کاهش حلالیت کالکوپیریت گردند. محاسبات انجام شده در این مقاله نشان می‌دهد که بیشترین تغییرات pH در حرارت‌های بالا وقتی که کالکوپیریت در مایع به شدت غیر اشباع بوده، صورت گرفته و همچنین با تغییر در  $f\text{O}_2$ ، حلالیت کالکوپیریت افزایش پیدا کرده است. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که معدن سونگون به طور کلی بر اثر کاهش حرارت که همراه با پدیده جوشش بوده و آن خود باعث از دست رفتن حرارت شده، و کاهش  $\text{aCl}^-$  ناشی از آمیختگی آبهای ماگمایی اسیدی مس دار با آبهای جوی کم نمک با pH نزدیک به خنثی، تشکیل شده است.

## کلمات کلیدی

سونگون، ترمودینامیک، کالکوپیریت، انحلال، نهشت، پورفیری، ایران.

## *Specific Physico-Chemical Conditions ( $360^{\circ}\text{C}$ ) for Chalcopyrite Dissolution/Deposition in the Sungun Porphyry Copper Deposit, Iran*

A. Hezarkhani

Assistant Professor

Department of Mining, Metallurgy and Petroleum Engineering,  
Amirkabir University Of Technology

## Abstract

*The Sungun porphyry copper deposit that intruded Eocene volcanosedimentary and Cretaceous carbonate rocks is hosted in a diorite/granodioritic to quartz-monzonitic stock. Copper mineralization is essentially associated with potassic and less sericitic alteration. Based on the fluid inclusion and isotopic data from oxygen and sulfur, show that main copper mineralization at Sungun occurred in the temperature range of 300-400 °C (with the mode of 360 °C). These data also indicate that the hydrothermal system involved both magmatic and meteoric waters, and boiled extensively. In this research, thermodynamic data are used to delineate the stability fields of alteration and ore assemblages as a function of  $fS_2$ ,  $fO_2$ ,  $aCl$  and  $pH$  (in the fixed temperature of 360 °C and the pressure of 500 bars) for the chalcopryrite dissolution and deposition. During potassic alteration (>450 °C), copper solubility is calculated to have been >50,000 ppm, whereas the copper content of the initial fluid responsible for ore deposition is estimated from fluid inclusion data to have been 1200-3800 ppm. This indicates that the fluid was initially undersaturated with respect to chalcopryrite, which agrees with the observation that veins formed at  $T > 400$  °C and contain molybdenite but rarely chalcopryrite. Copper solubility drops rapidly with decreasing temperature, and at 400 °C is approximately 1000 ppm, within the range estimated from fluid inclusion data. At temperatures less than 350 or 360 °C, the solubility drops to < 25 ppm. These calculations are consistent with observations that the bulk of the chalcopryrite deposited at Sungun is hosted by veins formed at approximate temperatures of  $360 \pm 60$  °C. Other factors that may reduce chalcopryrite solubility are increases in  $pH$ , and decreases in  $fO_2$  and  $aCl$ . Based on the calculations done in this paper, it is proposed that the Sungun deposit formed partly in response to the sharp temperature decrease and  $pH$  increase that accompanied boiling, and partly as a result of the additional heat loss, increase in  $pH$  and decrease in  $aCl$  which occurred as a result of mixing of acidic Cu-bearing magmatic waters with cooler meteoric waters of lower salinity and near-neutral  $pH$ .*

## Keywords

*Sungun, Thermodynamic, Chalcopryrite, Dissolution, Deposition, Porphyry.*

## مقدمه

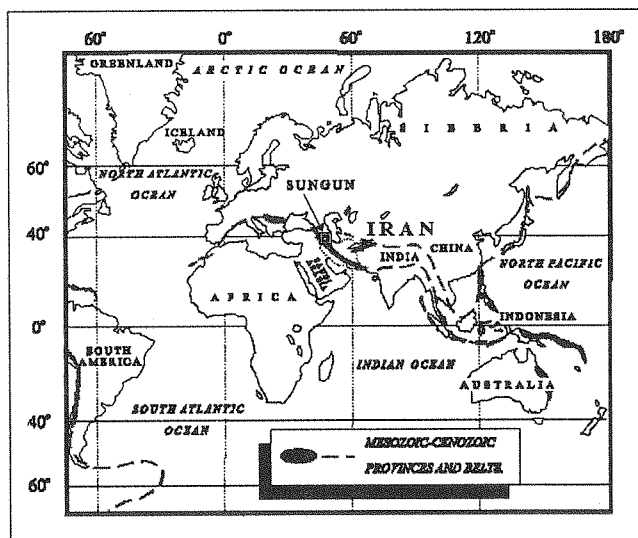
دگرسانی پتاسیک و پروپیلیتیک نموده اند. تداوم فعالیت‌های گرمابی تا پایان آن، از طریق مایعاتی کنترل می شده که خود حاصل آمیختگی مایعات جوی و ارتوماگماتیک بوده و نتیجه فعالیت این مایعات ایجاد دگرسانی سدیک در عمق و فیلیک در بخش‌های بالاتر شده است. نهشته گذاری بخش اصلی مس و تمام مولیبدنیوم در فاز اولیه و توسط مایعات ارتوماگماتیک صورت گرفته است. در عین حال بخش قابل توجهی از مس بعداً توسط مایعات آمیخته (ماگماتی و جوی) از عمق شسته شده و در قسمت‌های سطحی تر دوباره نهشته شده است.

هدف این مقاله مشخص کردن شرایط فیزیکی و شیمیایی محیط گرمابی در حرارت  $360^\circ\text{C}$  و نیز نشان

کانسار معدن مس سونگون یکی از دو کانسار بزرگ مس همراه با سنگ‌های نفوذی کالکو-آلکان در کمر بند آذرین سنوزوئیک سهند-بزمان با ذخیره ثابت شده بیش از 500 میلیون تن کانسار سولفور با عیار 0/76 درصد مس و 0/01 درصد مولیبدن می باشد و خود بخشی از نوار پورفیری مس دار شرقی جهان محسوب می شود (شکل 1). در این تحقیق از اطلاعات پایه شیمی-فیزیکی معدن که از مطالعه مایعات درگیر و ایزوتوپ‌های پایدار به دست آمده، استفاده شده است [10]. بر اساس این مطالعات مشخص شده است که فعالیت‌های گرمابی اولیه توسط مایعات ارتوماگماتیک در بخش مرکزی و مایعات جوی در بخش‌های حاشیه ای صورت گرفته است که به ترتیب ایجاد

باشد. برای دستیابی به اهداف، از کارهای تجربی و مدل سازی-8-4-3]

دادن این شرایط برای حمل و نهشت مس در سونگون به [26-21-20-19 استفاده شده است. صورت کمی می



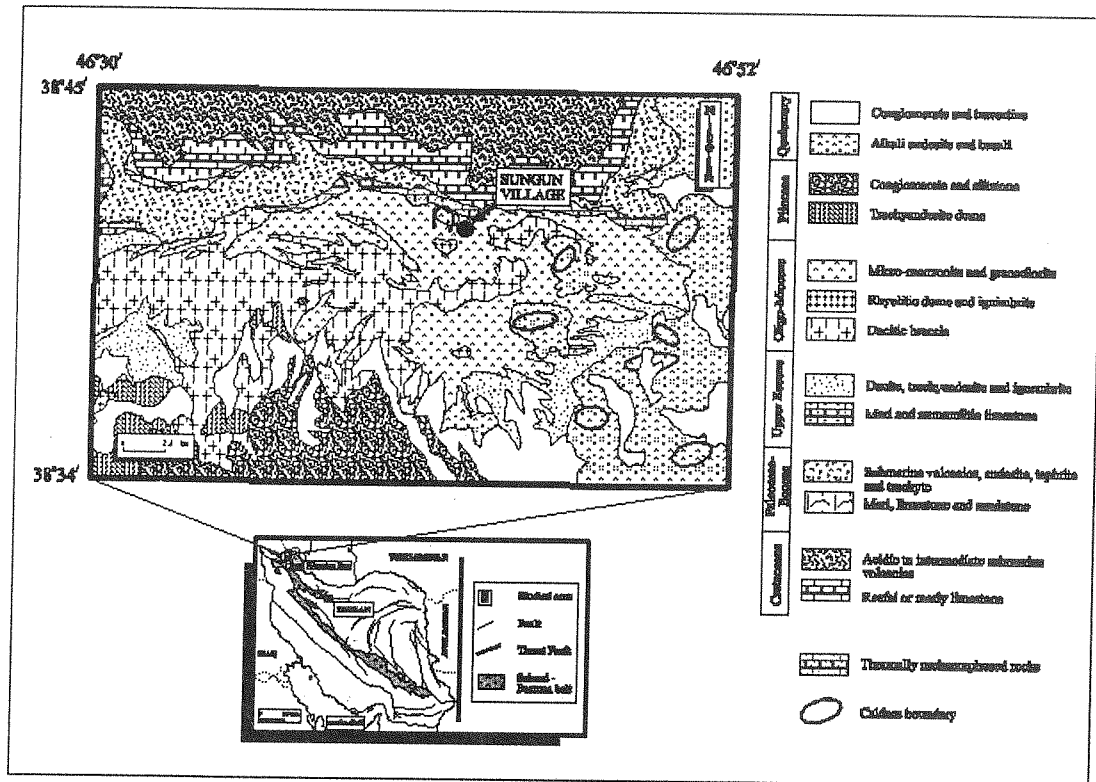
شکل (۱) ایالت‌ها و نوارهای کانی زائی مس پورفیری در جهان و ارتباط آنها با کمربندهای کوهزائی [17-18] مس پورفیری سونگون در ایران بر روی کمربند کوهزائی آلپ-همیالیا قرار دارد.

## ۱- موقعیت زمین شناسی

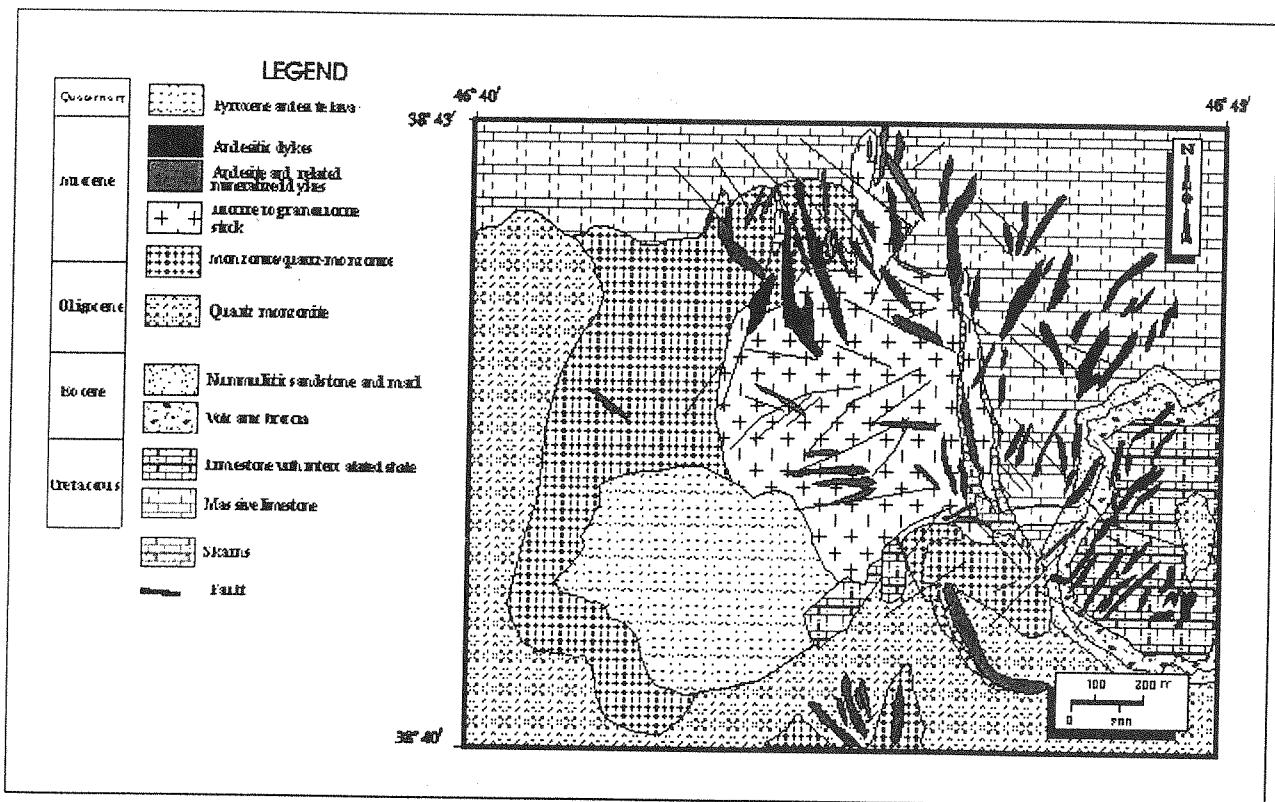
معدن مس پورفیری سونگون در ۷۵ کیلومتری شمال غربی شهرستان اهر در استان آذربایجان قرار دارد (شکل ۲) و شامل یک استوک دیوریت/گرانودیوریت تا کوارتز مونزونیتی با سن میوسن می باشد (شکل ۳). استوک شامل دو توده اصلی نفوذی، یکی مونزونیت/کوارتز مونزونیتی (قدیمی تر) در بخش غربی و دیگری دیوریت/گرانودیوریت (جدیدتر) در بخش شرقی می باشد که زمین شناسی تحت الارضی آنها در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است. فعالیت‌های آذرین در این ناحیه به جایگزینی دایک‌های آندزیتی حجیمی در بخش شرقی ختم می گردد. حداکثر عمق تزریق ۲۰۰۰ متر تخمین زده شده است [10-12]. تمام واحدهای تزریقی دارای یک ماگمای آندزیتی با پتاسیم بالا بوده که کانی‌های پلاژیوکلاز، فلدسپات پتاسیم دار، کوارتز، هورنبلند، بیوتیت، تیتانیت، آپاتیت و زیرکن به طور عموم در آنها دیده می شود. تمامی استوک و سنگ‌های آتشفشانی وابسته و پوشش دهنده آن درون یک کالدر قرار دارند [11].

## ۲- دگرسانی و کانی زائی

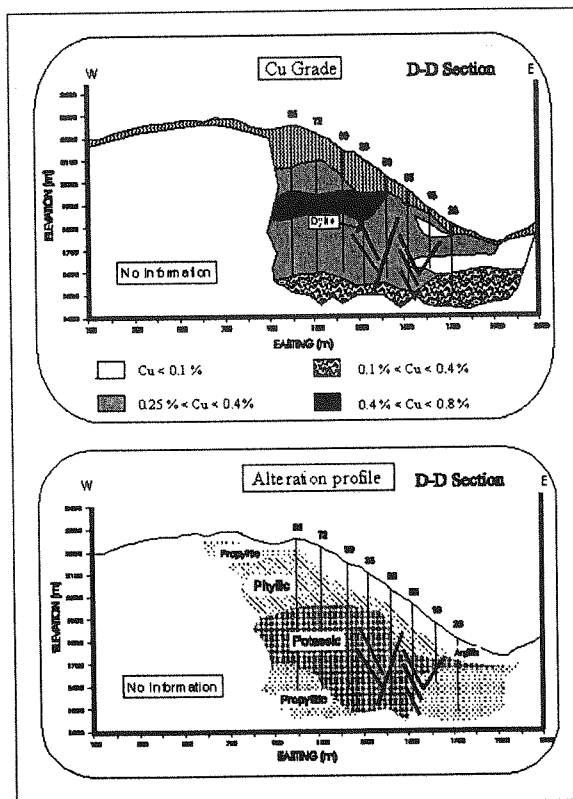
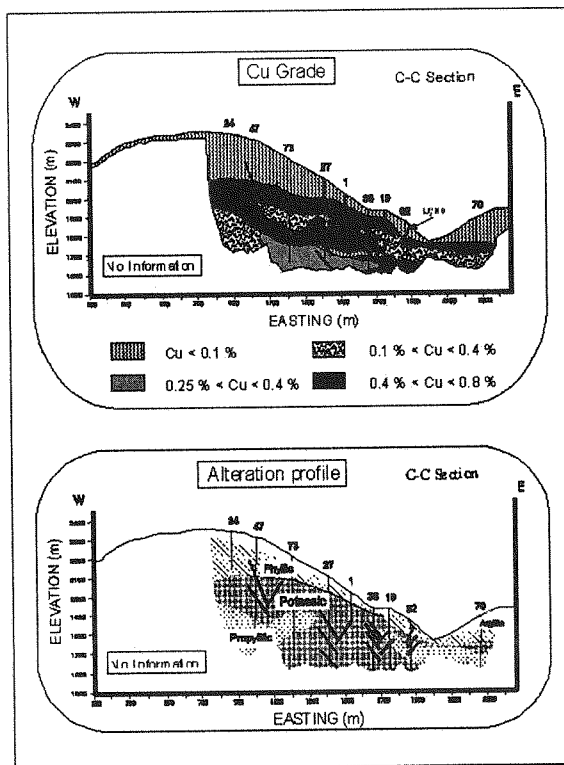
معدن سونگون که در یک توده دیوریتی/گرانودیوریتی حادث شده دارای چهار گروه رگه اصلی می باشد [۹]. ایجاد رگه‌ها همراه با وقوع دگرسانی پتاسیک (بخش مرکزی) و پروپلیتیک (بخش محیطی) در ابتدا و دگرسانی سدیک و فلیک در مراحل بعدی صورت گرفته است. رگه‌های اولیه (گروه یک) شامل کوارتز + مولیبدنیت + انیدریت ± فلدسپات پتاسیم دار ± سربیسیت همراه با ذرات بسیار کوچک پیریت، کالکوپیریت، بورنیت، مگنتیت، پیروتیت و بیسموتینیت می باشد و در بخش مرکزی توده دگرسان شده پتاسیک که پلاژیوکلاز و کانی‌های مافیک به ترتیب توسط فلدسپات پتاسیم و بیوتیت‌های غنی از منیزیم جایگزین شده اند، دیده می شود. این رگه‌ها منقطع هستند و با ضخامت متفاوت خود (از ۰/۵ تا ۳ میلی متر) غالباً با هاله‌های غنی از بیوتیت در بر گرفته شده و حاصل شکستگی (Hydrofracturing) توده دیوریتی/گرانودیوریتی توسط فشار سیالات ارتوماگماتیک می باشند.



شکل (2) نقشه زمین شناسی ایران [13].

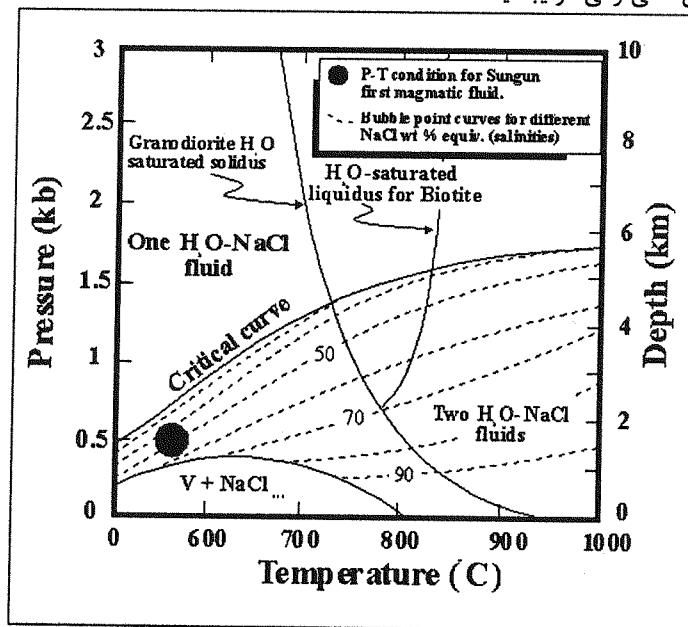


شکل (3) نقشه زمین شناسی سوتگون [10-12].



شکل‌های (۴) و (۵) مقاطع زمین‌شناسی سوگون در امتدادهای C-C و D-D بوده و نشان‌دهنده چگونگی انتشار مس در ارتباط با مناطق دگرسان شده هستند. اعداد در سطح شماره گمانه‌های حفاری می‌باشند. خطوط ضخیم معرف دایکها هستند

هیپوژن و بخش اعظم کانی زائی مس، در طی تشکیل رگه های گروه یک و دو صورت گرفته است. بر اساس مطالعات انجام شده بر روی مایعات درگیر در معدن سونگون [10]، مشخص شده است که مایعات گرمابی بسیار شور (60 درصد وزنی NaCl) که توسط بخارهایی با شوری پائین همراهی می شده است، عامل تشکیل رگه های گروه یک و دو و دگرسانی پتاسیک دارای حرارت بالا (شکل 6)، (به ترتیب  $420 \pm 60^\circ\text{C}$  و  $360 \pm 60^\circ\text{C}$ ) بوده اند. این سیالات ارتوماگمائی بارها جوشش داشته اند.



شکل (6) موقعیت سیالات کانه ساز سونگون در حرارت 360 درجه سانتیگراد بر اساس مطالعات سیالات درگیر [10].

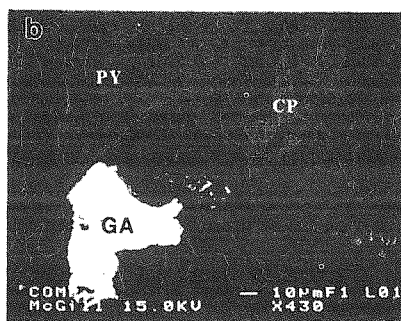
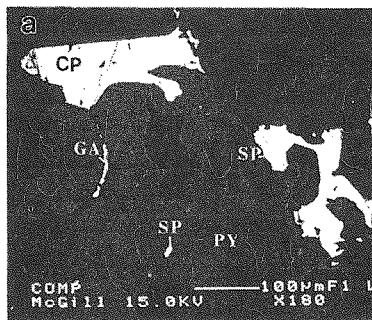
نهشته گذاری اسفالریت و گالن بعد از پیریت و کالکوپیریت صورت گرفته است. اسفالریت دور تا دور پیریت اولیه را آغشته کرده و گالن حفراتی را پر نموده است که خود دور تا دور کالکوپیریت و پیریت را گرفته اند. همچنین مقدار کمی مس در این رگه ها و به صورت پراکنده در سنگهای فیلیکی شده و سنگهای سیلیسی میزبان دیده می شود. سیالات گرمابی عامل تشکیل رگه های گروه سه هستند و برای ایجاد دگرسانی فیلیک، به شدت با مایعات جوی که دارای شوری بین 1 تا 18 درصد وزنی NaCl بوده اند، مخلوط شده اند [10]. حرارت در این بخش از فعالیت گرمابی سیستم  $240-330^\circ\text{C}$  بوده است. آخرین فعالیت ماگمائی عامل تشکیل رگه های گروه چهار بوده است. این رگه ها شامل کوارتز شیری و یا

گروه بعدی رگه ها (گروه دو) در بخش پتاسیک (بخش مرکزی توده) قرار دارد و شامل کوارتز + کالکوپیریت + سریسیت + پیریت  $\pm$  مولیبدنیت  $\pm$  بورنیت  $\pm$  گالن  $\pm$  پیروتیت  $\pm$  تیتانیت  $\pm$  مگنتیت  $\pm$  هماتیت می باشد. این گروه بیشتر از گروه یک تداوم داشته و دارای ضخامت 3 تا 30 میلیمتر بوده و به طور شاخص توسط هاله های دگرسانی که در آنها سریسیت جانشین بیوتیت ثانویه شده، احاطه گردیده است. همان طور که در ادامه مشخص شده است، این رگه ها حاصل اولین فعالیتهای گرمابی ارتوماگمائی می باشند. تمامی کانی زائی مولیبدنیت منطقه

رگه های گروه سه شامل کوارتز+ پیریت + کلسیت  $\pm$  سریسیت  $\pm$  کالکوپیریت  $\pm$  انیدریت (ژیپس)  $\pm$  مولیبدنیت  $\pm$  گالن  $\pm$  روتیل  $\pm$  هماتیت می باشند. این رگه ها به طور کلی در بخش بالائی معدن، جایی که دگرسانی فیلیک اتفاق افتاده و در آن تمام سیلیکاتهای اولیه توسط سریسیت، کوارتز و پیریتهای ثانویه جایگزین شده اند، دیده می شود. رگه های گروه سه به طور نسبی تداوم داشته، کمابیش لایه ای شکل (باقث شکسته و پر شده) و دارای ضخامت بین 3 تا 50 میلی متر هستند. کانی شناسی متفاوت شامل اسفالریت و گالن بسیار ناچیز و عدم وجود مگنتیت، پیروتیت و تیتانیت، رگه های این گروه را از گروه دو متمایز می کند (شکل 7 a,b).

وجود سیالات درگیر قابل مطالعه در این گروه از رگه ها، اطلاعات زیادی از پارامترهای ترمودینامیکی آنها در دسترس نیست.

کلسیت و یا ژپس  $\pm$  پیریت می باشند. ضخامت این رگه ها به ۱۷ سانتیمتر می رسد و بیشتر در منطقه دگرسانی پروپیلیتیک و کمتر در منطقه دگرسانی فلیک و پتاسیک دیده می شوند. یک هاله سیلیسی با ضخامتی کمتر از سه سانتیمتر این رگه ها را احاطه کرده است. به علت عدم



شکل (۷) اسکینینگ الکترون فتومیکروگراف (SEM-image) کانی های موجود در رگه های گروه سه: [a] موقعیت اسفالریت (SP)، کالکوپیریت (CP) و گالن (GA) نسبت به پیریت (PY) در منطقه دگرسانی پتاسیک. [b] کالکوپیریت و گالن که بطور ثانویه حفرات موجود در پیریت را در منطقه دگرسانی فلیک پر کرده اند.

### ۳- محیط فیزیک و شیمیائی

شده اند [10]. این داده ها دلالت بر آن دارند که رگه های غنی از Cu گروه دو، توسط یک سیال با درجه شوری بالا (در حدود ۵۵ درصد وزنی NaCl) و در محدوده دمایی بین 300 تا 380°C با مد 360°C نهشته شده است.

در مقابل، رگه های غنی از Mo (گروه یک) در دمای بالاتر ( $420^{\circ}\text{C} \pm 60$ ) تشکیل شده اند. برای این محاسبات یک نسبت K/Na برابر با ۰/۲۰ را پذیرفته ایم که در داخل محدوده مقادیر (۰/۱۹ تا ۰/۳۵) تخمین زده شده در آنالیزهای میکروترموتریک سیالات درگیر واجد هالیت، کالکوپیریت و سیلویت، در رگه های کوارتزی گروه یک و دو

بزرگترین عواملی که عموماً در ایجاد یک محیط فیزیک و شیمیائی مناسب برای نهشته شدن سولفور مس دخالت دارند دما، pH،  $f\text{O}_2$ ،  $f\text{S}_2$ ،  $a\text{Cl}^-$  می باشند. در این بخش، تاثیر تغییرات در این عوامل بر دگرسانی و کانی زائی در سونگون از طریق بررسی پایداری های کانی شناسی و با استفاده از داده های ترمودینامیکی برای آب، محلولهای آبی و کانیهای اصلی و باطله (جدول ۱)، برمبنای داده های SUPCRT 92 [13] و سایر منابع مورد مطالعه قرار گرفته است. دماهای مربوط به مراحل اولیه و ثانویه دگرسانی و کانی زائی، با مطالعه مایعات درگیر محاسبه

قرار می‌گیرد [10]. این مقادیر، قابل مقایسه با مقادیر محاسبه شده برای دیگر ذخایر پورفیری [6-14-16-20] و موافق با مقادیر (0/29 و 0/25) تخمین زده شده بوسیله [14-22] برای یک سیال آبی در تعادل با دو فلدسپات در دمای بالا (600 تا 650°C و فشار 500 بار) می‌باشد. غلظت‌های S و C در محلول، برای محاسبات بعدی، 0/1 مولال تنظیم گردید. این تخمینها بر اساس آنالیز مقدار S در بخش جامد باقی مانده از تجزیه مواد حاصل از انفجار سیالات درگیر (Decrepitations) (1 تا 2 درصد وزنی) به دست آمده [12] و مطابق با تخمین‌های قبلی است که در سیالات با منشا آذرین محاسبه شده است [2]. غلظت‌های کل دیگر اجزای تشکیل دهنده (یعنی Ca, Cl در محیط آبی) طوری انتخاب می‌شوند که با داده‌های حاصل از سیال درگیر در تناقض نباشند.

ضرایب تفکیک و فعالیتهای شیمیایی (ترمودینامیکی) انواع مهم اجزاء آبکی (Aqueous) با استفاده از برنامه EQBRM به دست آمده‌اند [1]. اگرچه EQBRM از نسخه Davies و رابطه بسط یافته معادله-Debye Huck استفاده می‌کند، در این مقاله مشخص می‌شود که ضرایب تفکیک و فعالیتهای شیمیایی محاسبه شده با این معادله، نسبت به بزرگی ضرایب فعالیت غیرحساس می‌باشند.

نمودارهای ایزوترمال (هم دمای)  $fO_2$ ,  $fS_2$  (شکل 8) و pH- $fO_2$  (شکل 9) در 360°C، یعنی دمای اندازه گیری شده معدن سونگون که در آن بیشترین نهشت مس هیپوژن صورت گرفته، محاسبه شده است. شکل 8، محدوده‌های پایداری پیرویت، پیریت، بورنیت، مگنتیت، تیتانیت، روتیل و هماتیت و نیز کانیهای حاصل از دگرسانی از قبیل K-فلدسپار، موسکوویت و بیوتیت گرمایی را نشان می‌دهد.

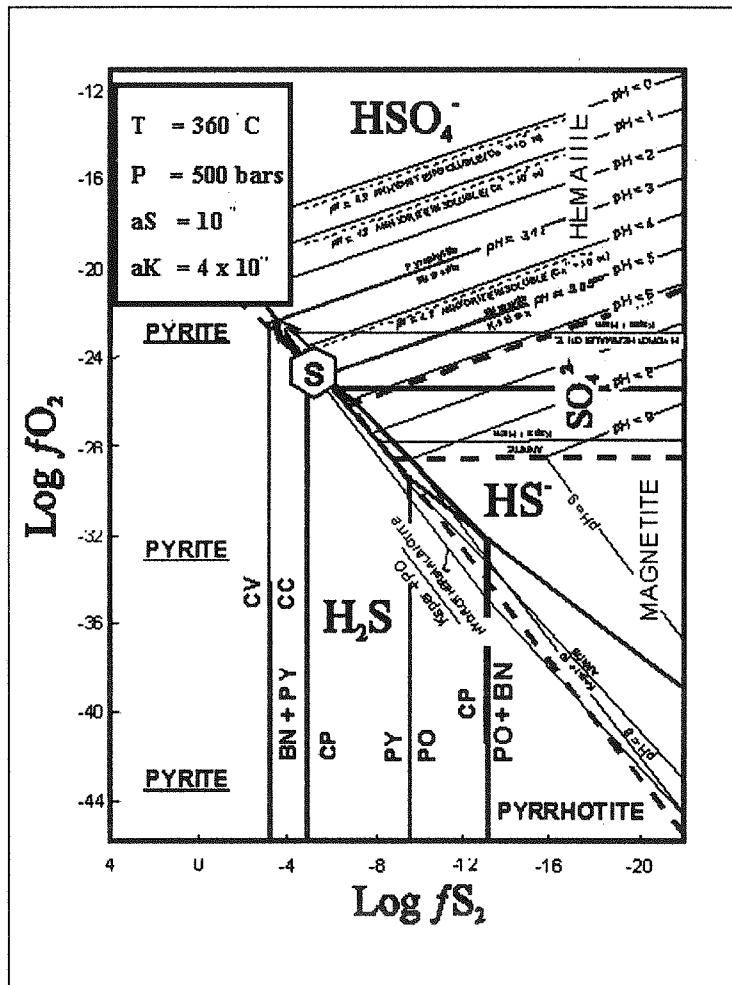
فعالیت ترمودینامیکی آنایت به عنوان جزء پایانی (End-member) در بیوتیت گرمایی بر مبنای آنالیزهای میکروپروب ( $X_{Fe}=0/11$ )، [12] و معادله [22] محاسبه شده است. مقدار لگاریتم اکتیویته ( $\log a_{activity}$ ) که بدین ترتیب به دست آمده است برابر با 3/1- می‌باشد. محدوده پایداری انیدریت بر روی خطوط مختلف فعالیت  $Ca^{2+}$  مشخص گردیده است. اگرچه آنالیزهای

مربوط به مواد حاصل از انفجار سیالات درگیر مقدار Ca کل بالایی، حدود 2 تا 4 درصد وزنی Ca را نشان میدهند [10]، بیشتر این Ca با Cl و سایر لیگاندها در دمای موردنظر، به صورت جفت یونی می‌باشند [23].

در شکل 8 خطوط pH ثابت، در داخل محدوده انواع مختلف ترکیبات سولفوری، برای مشخص نمودن کانیهای سیلیکاتی حاصل از دگرسانی که در تعادل با نهشت مس، در شرایط مختلف  $fS_2$  و  $fO_2$  محاسبه گردیده‌اند، نشان داده شده است. این خطوط برای سیلیکاتهای غالب و کانیهای دارای Ca که به صورت همراه با نهشت مس "اقتصادی" دیده می‌شوند، محاسبه شده است. پایداری کانیهای مانند: ارتوکلاز، موسکوویت، کلسیت و انیدریت در مولالیته‌های  $Ca^{2+}$  برابر با 0/1 تا 0/01 محاسبه شده‌اند.

همان طور که توسط پیکان در شکل 8 نشان داده شده است، موسکوویت با مصرف K-فلدسپار و بیوتیت تشکیل می‌شود (با استناد بر دلایل بارز بافتی) که این امر در جهت به تعادل رسانیدن سیستم در یک روند اسیدی شدن پیشرونده صورت می‌گیرد. مقدار pH در 360°C برای مرز پایداری موسکوویت 5/05 در  $\log fO_2$  برابر 25/5- می‌باشد. نقطه S (که نشان دهنده شرایط ترمودینامیکی خاص در حرارت، فشار و اکتیویته سولفور-پتاسیم-کربن ثابت در معدن سونگون می‌باشد) با در نظر گرفتن هم وجودی موسکوویت و کالکوپیریت محاسبه شده است (شکل 8)، و pH مساوی با 3/18 در  $\log fO_2$  برابر با 22- (در مرز موسکوویت - پیروفیلیت) می‌باشد. در خود و یا نزدیک نقطه S کلیه کانیهای باطله و کانسنگ در مناطق پتاسیک و فلیک سونگون پایدار می‌باشند. این فازها شامل پیریت، هماتیت، موسکوویت، K-فلدسپار، انیدریت و بیوتیت گرمایی می‌باشند. تنها یک تغییر کوچک در  $fS_2$  می‌توانسته تشکیل بورنیت را موجب شده باشد، که البته مقدار آن در سونگون بسیار ناچیز است. همچنین بایستی متذکر شد که مولیبدنیت نیز در نقطه S پایدار خواهد بود، اگرچه در شکل نشان داده نشده است. همان طور که بیشتر نیز بحث گردید، بیشتر مولیبدنیت سونگون در دماهای بالاتر نهشته شده است.





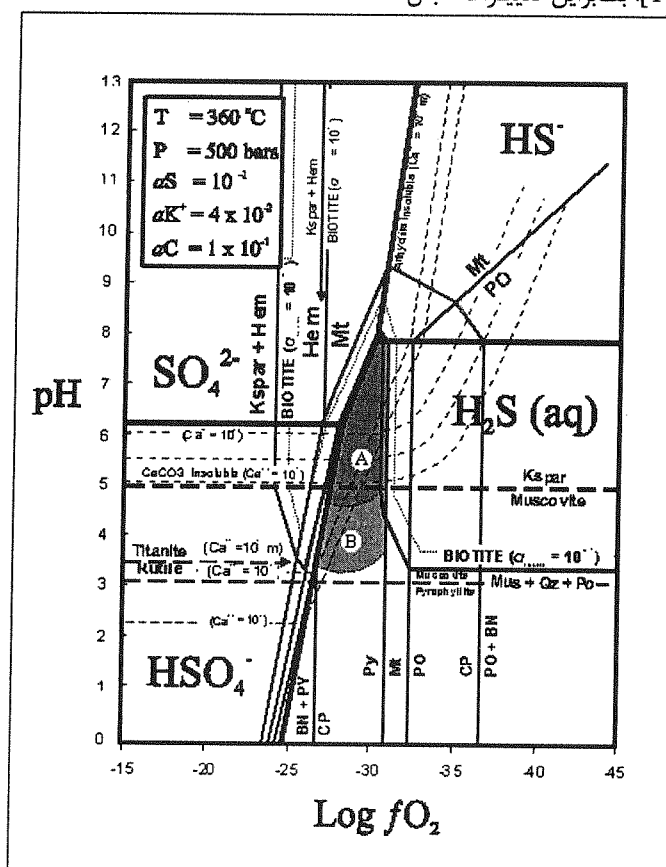
شکل (۸) نمودار  $\text{Log}f\text{O}_2\text{-log}f\text{S}_2$  که برای کانی زائی و دگرسانی رگه های گروه دو محاسبه شده است. در این نمودار میدان پایداری کاناسر، سیلیکاتها و اکسیدها در دمای  $360^\circ\text{C}$  و فشار  $500\text{ bar}$  آمده است. پایداری کانیها در سیستم های  $\text{Cu-Fe-O-S}$  و  $\text{K-Al-Si-O-H}$  با قدرت یونی برابر ۱ و مولالیت ۰/۱ تا  $\text{Ca}^{2+} = 0.001$  و  $\text{aK}^+ = 0.04$  و  $\text{aS} = 0.1$  محاسبه شده است. اکتیویته ها بر اساس محاسبات تفکیکی و از روی اطلاعات حاصل از سیالات درگیر بدست آمده است. مرزهای پایداری برای ذرات یونی با استفاده از برنامه [13] SUPCRT92 محاسبه شده اند. میدان پایداری پروتیت، پیریت، مگنتیت، کالکوپیریت، بورنیت و هماتیت به وسیله خطوط ضخیم نشان داده شده است. خطوط منقطع نازک نشان دهنده (pH) ثابت، و خطوط ممتد و ضخیم تر نشان دهنده تبدیل فلدسپات پتاسیم دار - موسکویت در  $\text{pH} = 0.05$  و موسکویت - پروفیلیت در  $\text{pH} = 3/18$  می باشد. نقطه S شرایط حاکم بر سونگون را بر اساس محاسبات  $\text{Log}f\text{O}_2\text{-log}f\text{S}_2$  و بر مبنای مشاهده هم زیستی کانی ها در رگه های گروه دو و نیز تا حدی گروه سه نشان می دهد. علائم اختصاری: پروتیت (PO)، پیریت (PY)، مگنتیت (Mt)، کالکوپیریت (CP)، بورنیت (BN)، هماتیت (Hem)، فلدسپات پتاسیم دار (Kspar) کولیت (CV)، و کالکوسیت (CC).

شکل ۹، یک نمودار  $f\text{O}_2\text{-pH}$  محاسبه شده براساس همان شرایط دما، فشار و ترکیب شیمیائی شکل ۸ می باشد. شرایطی که در آن نهشت مس در سونگون صورت گرفته، به شکل سایه خورده و با علامتهای A و B مشخص شده است، که خود به ترتیب به محدوده های محاسبه شده برای مناطق دگرسانی پتاسیک و فلیک مربوط می شود. اگر چه مرزهای مربوط به این محدوده ها همان گونه که در شکل

از شکل ۸، مشخص است که محدوده پایداری بیوتیت گرمایی ( $\text{Annite} = 10^{-3.1}$ ) به طور قابل ملاحظه ای بزرگتر از مقدار مربوطه آنایت (Annite) به صورت خالص می باشد. اگر آنایت به صورت جزء پایانی (End-member) در نظر گرفته شود، داشتن اجتماع پایداری از بیوتیت + هماتیت غیرممکن خواهد بود که چنین واقعیتی عموماً در نهشت مس هیپوزن سونگون مشاهده شده است.

مشاهده در کانی‌شناسی کانیهای دگرسانی، می‌تواند به وسیله تغییر در pH (یا نسبت  $K^+/H^+$ ) با کمی یا بدون تغییر در حالت اکسیداسیون نسبی (تعریف شده با بافر سولفات - سولفید آبکی) توضیح داده شود.

شکل مشاهده می‌شود نسبتاً بزرگ می‌باشند، محدوده حالت اکسیداسیون سیالات گرمایی احتمالاً نزدیک به مرز سولفات - سولفید آبکی می‌باشد. گواه این موضوع، فراوانی انیدریت و سولفورهای فلزی و نیز داده‌های ایزوتوپی سولفور است که نسبت سولفات - سولفید آبکی در آن نزدیک به واحد می‌باشد [10]. بنابراین تغییرات قابل



شکل (9) نمودار  $\text{Log}f\text{O}_2$ -pH که برای کانی زائی و دگرسانی (بخش سایه زده شده) رگه های گروه دو و سه محاسبه شده است. در این نمودار میدان پایداری کانسار، سیلیکاتها و اکسیدها در دمای  $360^\circ\text{C}$  و فشار 500 bar آمده است. پایداری کانیها در سیستم های K-Al-Si-O-H و Cu-Fe-S-O با قدرت یونی برابر 1 و مولالیه  $0/1$  تا  $0/001$   $\text{Ca}^{+2}$  و  $0/04$   $\text{aK}^+$  و  $0/1$   $\text{aS}$  محاسبه شده است. شرایط ترمودینامیکی که در طی آن مس در معدن سونگون نهشته شده است بوسیله سایه و علائم (A) و (B) مشخص شده است که به ترتیب معرف شرایط دگرسانی پتاسیک و فیلیک می باشند. علائم اختصاری: پیرویت (PO)، پیریت (PY)، مگنتیت (Mt)، کالکوپیریت (CP)، بورنیت (BN)، هماتیت (Hem)، فلدسپات پتاسیم دار (Kspar)، کولیت (CV)، کالکوسیت (CC)، کوارتز (Qz) و موسکویت (Mus).

بیوتیت آهن دار، نسبت به پیریت، ناپایدار می‌باشد. در واقع جایگزینی بیوتیت غنی از آهن با پیریت + کالکوپیریت + روتیل + بیوتیت غنی از Mg به صورت یک بافت مشخص در نواحی با کانی زائی خوب در سونگون مشاهده می‌شود. میدانهای پایداری انیدریت و کلیست در اکتیویته‌های مختلف  $\text{Ca}^{2+}$  نیز در شکل 9 نشان داده شده اند. هر دوی

از شکل 9 هم چنین می‌توان نتیجه گرفت که محدوده بیوتیت گرمایی، به وسیله پیریت بر روی بیشتر بخش مرکزی نمودار پوشش داده می‌شود. بنابراین امکان همزیستی پیریت، کالکوپیریت و بیوتیت گرمایی فقط در فوگاسیته های نسبتاً کم  $\text{S}_2$  وجود دارد. در فوگاسیته‌های بالاتر  $\text{S}_2$  (مثلا در بخش مرکزی میدان پایداری پیریت)،

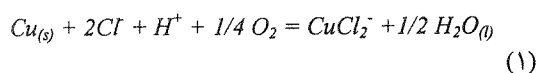
آنها در بخش هیپوزون سونگون دیده می شوند، هر چند فراوانی انیدریت، به خصوص در بخشهای نهشته شده در دمای بالاتر به مراتب بیشتر است. فراوانی انیدریت مبتنی بر این واقعیت است که مرز نامحلولی انیدریت، در pH خیلی پائینتر از pH لازم برای تشکیل کلیست، در اکتیویته های مختلف  $Ca^{2+}$  می باشد. در واقع طبق محاسبات انجام شده در این تحقیق، کلیست تنها می تواند در مقادیر pH حدود ۵ و با فرض حداکثر اکتیویته  $Ca^{2+}$  برابر ۰/۱ تشکیل گردد، که خود گواه بر آن است که در نظر گرفتن مولالیتته کل برابر ۰/۱ برای C کاملاً صحیح می باشد. بنابراین کلیست تنها در منطقه دگرسانی پتاسیک تشکیل می گردد. در مقابل، کلیست در منطقه دگرسانی فیلیک سونگون نیز به صورت رشد متداخل با انیدریت دیده شده است. با توجه به شکل ۹، این بافت به صورت یک پدیده دیرجایگزینی که در آن سیالات سردتر با منشاء محتمل جوی، به طور جزئی انیدریت را به کلیست تبدیل می نمایند، به خوبی توضیح داده می شود.

در شکل ۱۰ نتایج محاسباتی محدوده های پایداری کانیها، در دگرسانی پتاسیک اولیه و فیلیک ثانویه برحسب  $\log(aNa^+/aH^+)$  به تصویر کشیده شده است. همچنان که سیالات گرمابی از یک منبع (توده نفوذی مولد) مهاجرت کرده و به سمت یک گرادیان دمایی پائین تر می روند، محدوده پایداری K-فلدسپار، با مصرف آلبیت که در دگرسانی پتاسیک بر سنگهای دیواره (Wall-Rock) صورت می پذیرد، گسترش می یابد (شکل ۱۰a). واکنش معکوس هنگامی فعال می شود که سیالات به سمت یک منبع گرمابی مهاجرت نمایند و میدان پایداری آلبیت با مصرف K-فلدسپار، توسعه یابد. دگرسانی فیلیک (ثانویه) بر اثر کاهش پیوسته دما، بر روی دگرسانی پتاسیک (اولیه) تحقق می یابد. در این مورد محدوده پایداری موسکوویت با مصرف آلبیت و K-فلدسپار (هر دو) گسترش می یابد (شکل ۱۰b).

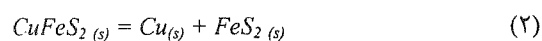
## ۸- حلالیت مس و نهشت کالکوپیریت

اگر چه مطالعات بسیار دقیقی در مورد کانی شناسی، به خصوص فازهای هم تشکیل (paragenesis) و تحولات سیالات کانه دار مس پورفیری صورت گرفته است، اما تعداد کمی از آنها به تعیین کمیت فرآیندهایی که به انتقال و نهشت مس در سیستم های پورفیری منجر شده است

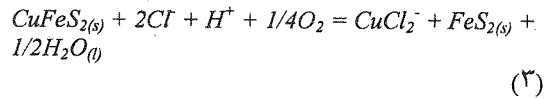
پرداخته اند. دو استثنای قابل ذکر، مطالعات [3-4] می باشد. Brimhall (1980) در Butt-Montana تحولات شیمیائی سیالات کانه ساز را اولین بار با محاسبه نمودارهای تعادلی بر اساس اطلاعات ترمودینامیکی مورد بررسی قرار داد. وی تشکیل کمپلکسهای مس با یونهای کلر (که به خصوص در سیستمهای مس پورفیری بسیار مهم است) را در محاسبات خود در نظر نگرفته بود Crerar and Barnes در سال ۱۹۷۶ انحلال کانیهای مختلف مس دار در محلولهای کلریدی تا حرارت  $250^{\circ}C$  (و چند نمونه معدود در  $300^{\circ}C$ ) را محاسبه نمود و نتایج آن را برای نهشته های مس پورفیری به کار برد، در حالی که حرارت تشکیل این کانسارها بسیار بالا تر از آن است. آنان نتیجه گیری کردند که: (۱) کمپلکسهای کلرید مس بیشترین اهمیت را در تشکیل این ذخایر معدنی دارا بوده و (۲)  $CuCl(aq)$  در محلول، فرم غالب کمپلکس مس در محیط آبی در حرارت های بالای  $300^{\circ}C$  می باشد. آزمایشات بعدی توسط دانشمندان روسی- [19-20-21] [26] به مانند کارهای آزمایشگاهی اخیر در آزمایشگاه های دانشگاه مک گیل-کانادا نشان می دهد که  $CuCl_2$  کمپلکس مس غالب در شرایط مورد نظر می باشد [8-27] در این تحقیق حلالیت مس در سیالات کانه ساز (مس های پورفیری) با استفاده از محاسبات آزمایشگاهی- نظری، به عنوان راهنمایی برای پی بردن به شرایط فیزیک و شیمیائی نهشت مس در تشکیل معدن سونگون، بررسی و نتایج محاسبات در شکل ۱۱ جمع بندی شده است. مرزهای پایداری کانیها در شکل ۱۱ بر اساس داده های ترمودینامیکی [26] و برای واکنش (۱) رسم شده است:



چون مس خالص در ذخایر هیپوزون، مس پورفیری حضور ندارد، می توان واکنش (۱) را بر اساس کالکوپیریت نوآرایی نمود. این امر با اضافه کردن واکنش (۲) انجام شده است:

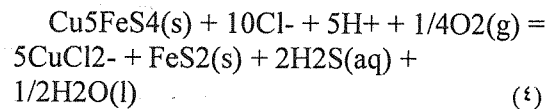


که مرزهای پایداری کانیها برای واکنش (۳) تعیین می شود:



داده های ترمودینامیکی برای واکنش (2) از [13] SUPCRT 92 به دست آمده است. مقدار محاسبه شده)  $\log K_3$  در  $360^\circ\text{C}$  و فشار 500 bar، برابر  $+9/20$  می باشد (جدول 2 را برای محاسبه  $\log K_1$ ،  $\log K_2$ ،  $\log K_3$  مشاهده نمائید) یکی از ویژگیهای واکنش (3) آن است که نسبت به غلظت آهن و سولفور آبکی مستقل می باشد.

واکنش (3) تا زمانی مصداق دارد که مرزهای فاز کانیها با یکدیگر تداخل نمایند. برای مثال در منطقه پیریت + بورنیت، واکنش (3) به صورت واکنش (4) باز نویسی می گردد:



که وابسته به غلظت  $\text{H}_2\text{S}$  می باشد. انحراف در شیب منحنی انحلال نشان داده شده در شکل 11 از استوکیومتری واکنشهای مرتبط، برای مثال واکنش (4)، محاسبه شده است:

$$d\{\log f_{\text{O}_2}\}/d\{\text{pH}\} = +20.$$

همان طور که از واکنش (3) مشخص است، حلالیت مس برای مجموعه پیریت + کالکوپیریت در شرایط  $f_{\text{O}_2}$  بالا، pH پائین و غلظت بالای کلرید، بالاترین مقدار خود می باشد. ناحیه سایه زده شده A و B در شکل 11 شرایط فیزیکی و شیمیایی خاص برای نهشت مس در سونگون را نشان می دهد. در این نواحی، حلالیت مس به شدت متغیر می باشد و از بیش از 1000 تا کمتر از 1 ppm مس در سیال اولیه سونگون تخمین زده شده است. مقدار بیش از 1000 ppm بسیار نزدیک به مقدار اندازه گیری شده مس در سیالات مولد مس در سونگون بوده که با تجزیه مواد حاصل از انفجار سیالات درگیر به روش SEM/EDS به دست آمده است و برابر با 1200 تا 3800 ppm می باشد [10]. همان طور که در شکل 11 نشان داده شده است، حلالیت مس با افزایش pH، به سرعت کاهش می یابد. چنین افزایشی می تواند در جریان

اختلاط محلولهای اسیدی ماگمایی با آبهای جوی گرم شده با شوری کم و pH نزدیک به خنثی رخ دهد. اختلاط، همچنین می تواند باعث رقیق شدن یون  $\text{Cl}^-$  فاز آبی شده که خود منجر به افزایش بیشتر سرعت نهشت کالکوپیریت گردد. افزایش ناگهانی pH، همچنین می تواند ناشی از جوشش به سبب تفکیک اجزای اسیدی (مثلا  $\text{H}_2$ ،  $\text{SO}_2$ ،  $\text{HCl}$ ،  $\text{CO}_2$ ) به صورت فاز بخار در طول جداسازی فازی باشد [5]. هردوی این فرآیندها، یعنی جوشش و اختلاط سیال که بر اساس مطالعه سیالات درگیر و پترولوژی کانسار معین شده اند، در پیدایش معدن سونگون بسیار تعیین کننده بوده اند.

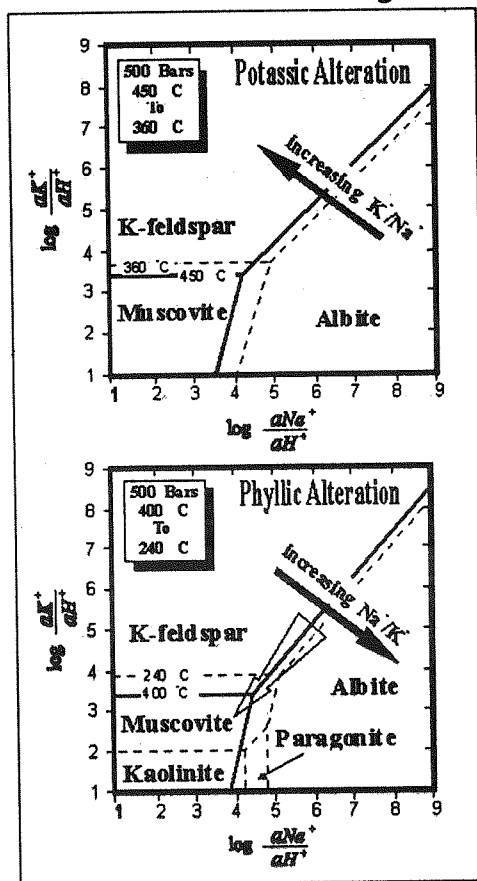
همان طور که پیشتر بحث شد، یک حالت گذار از رسوب مولیبدنیت که در ابتدا نهشته شده است به نهشت بعدی مس وجود دارد، که خود نشانگر این است که کاهش دما نیز می توانسته کنترل کننده فرآیند نهشت مس در مقیاس اقتصادی باشد. وابستگی حرارتی حلالیت مس برای محلولی با  $a_{\text{Cl}^-} = 1$  mole (در  $360^\circ\text{C}$  و  $450^\circ\text{C}$ ، به ترتیب  $1/04$  و  $0/49$  مول می باشد، این ارقام بر اساس درجه شوری مایعات درگیر و محاسبات تفکیک پذیری اجزای تشکیل دهنده در محیط آبی محاسبه شده اند و فشار 500 bar در شکل 12 نشان داده شده است. محاسبات برمبنای واکنش (3) و با فرض تعادل پیریت و کالکوپیریت صورت گرفته است. فوگاسیته اکسیژن از طریق هم وجودی مگنتیت و هماتیت که در هنگام دگرسانی/کانی زائی هیپوزن وجود داشته اند، تثبیت گردیده است. pH با فرض هم وجودی موسکوویت، K-فلدسپار و کوارتز، محاسبه شده است، به صورتی که  $ak^+ = 0/01$  باشد (بر اساس محاسبه اکتیویته پتاسیم در شرایط فشاری و حرارتی سونگون توسط برنامه EQBRM). داده های ترمودینامیکی برای حلالیت مس توسط [26] ارائه گردیده و همه واکنشهای دیگر از SUPCRT 92 [13] اقتباس شده اند، جدول 1.

شکل 12 نشان می دهد که حلالیت کالکوپیریت، تحت شرایط pH و  $f_{\text{O}_2}$  در سونگون، به شدت وابسته به دما می باشد، به طوری که در  $450^\circ\text{C}$  از 196000 ppm (چنانچه مولالیته کلراید آزاد به جای مقدار 1 برای مس حل شده برابر با  $0/49$  باشد، این مقدار به 47000 ppm کاهش خواهد یافت) به 1 ppm در  $300^\circ\text{C}$  کاهش می یابد. مقدار مس سیالات اولیه کانه ساز که معدن سونگون را تشکیل

می کنند، به طوری که رگه های تشکیل شده در حرارت بیش از 400°C دارای مولیبدنیت و ندرتاً کالکوپیریت بوده، در حالی که نهشت اصلی کالکوپیریت در سونگون، در رگه های گروه دو در دماهای بین 300 تا 380°C (با مد 360°C) صورت گرفته است.

داده اند در محدوده 0/02 تا 0/06 مولال، تغییر می کند که برابر با 1200 تا 3800 ppm تخمین زده شده است. مقایسه این داده ها با شکل ۱۲ نشان می دهد که سیالات کانه ساز در سونگون به میزان بالایی زیر حد اشباع نسبت به کالکوپیریت بویژه در ابتدای شروع فعالیت گرمایی بوده اند. اگر نهشت کانسار صرفاً به دلیل کاهش دما بوده باشد، اشباع شدن در حدود 400°C اتفاق افتاده

است. مشاهدات نیز این امر را تایید



شکل (۱۰) نمودار  $\log aK^+/aH^+$  نسبت به  $\log aNa^+/aH^+$  می باشد که ارتباط مرزهای پایداری کانیها را در سیستم K-Al-Si-OH و در زونهای مختلف دگرسانی در سونگون نشان میدهد. شکل a ۱۰، برای دگرسانی پتاسیک محاسبه شده است. با کاهش حرارت، مقدار  $\log aK^+/aH^+$  افزایش و بر عکس مقدار  $\log aNa^+/aH^+$  کاهش می یابد. این تغییر باعث افزایش پایداری فلدسپات پتاسیم، و در نتیجه دگرسانی پتاسیک در سنگهای در بر گیرنده را سبب شده است. شکل b 10، دگرسانی فیلیک (که در معدن سونگون جایگزین دگرسانی پتاسیک شده است) را نشان می دهد در شرایط جدید مرزهای پایداری مسکویت به خرج فلدسپاتهای سدیک و پتاسیک گسترش یافته است.

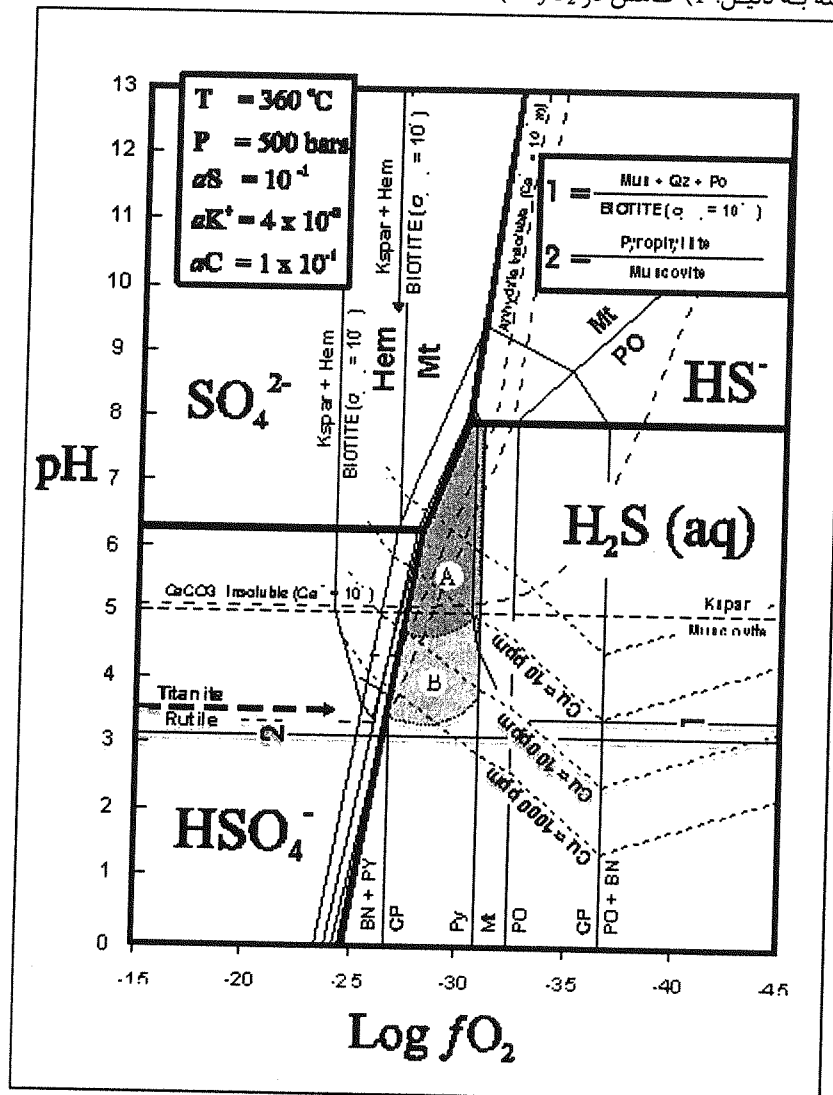
## ۵- بحث

مس تا سطح اقتصادی تمرکز یافته، در آن مقاله مورد بحث قرار نگرفته، ولی در این تحقیق ساز و کارهای فیزیک و شیمیایی که انحلال و نهشت مس را کنترل کرده و به

طبق مدل پیشنهادی مقاله [10] سیالات ارتوماگماتیک غنی از مس در طول سرد شدن سیستم و تبلور ماگمای اولیه سونگون ایجاد شده اند. ساز و کاری که به وسیله آن

افزایش در pH، (3) کاهش در دما و (4) کاهش در غلظت یون کلرید، نهشته شود.

تدریج باعث تشکیل کانسار مس سونگون شده اند، مورد بررسی قرار گرفته است. بر پایه تجزیه و تحلیل های انجام شده در مورد حلالیت مس، به صورت کالکوپیریت (واکنش (3، مس می توانسته به دلیل: (1) کاهش در  $fO_2$ ، (2



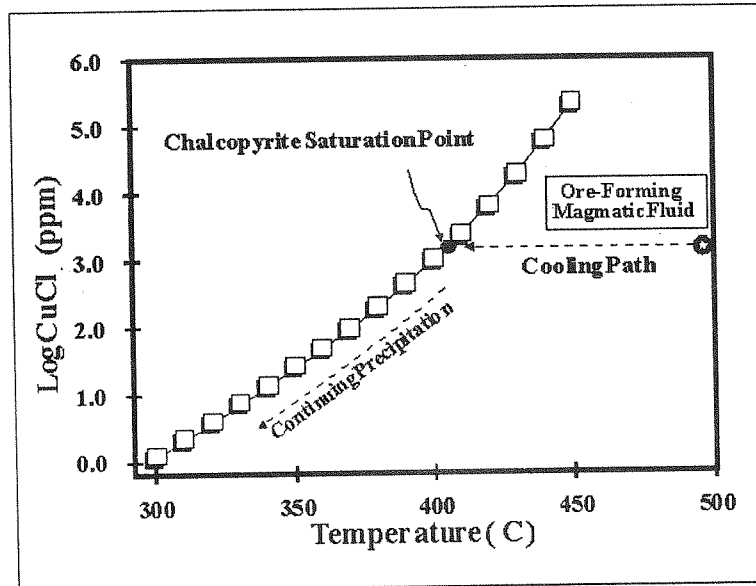
شکل (11) نمودار  $\text{Log}fO_2$ -pH که خطوط انحلالی مس را در رگه های گروه دو و در  $360^\circ\text{C}$  و فشار 500 bar نشان می دهد. میدان پایداری کانیها و فاز های پایدار تماما در شرایط نمودار 9 محاسبه شده است. اکتیویته یون کلر برابر با 1/04 و بر اساس اطلاعات حاصل از سیالات درگیر و نیز به کار گیری برنامه EQBRM صورت گرفته است

شواهد متعددی از بروز جوشش در سونگون نشان می دهد که فعالیت گرمایی بایک افزایش سریع در pH همراه بوده است. اگرچه وجود شواهد نشان دهنده این که جوشش زودتر آغاز شده و این واقعیت که اجزای فرار اسیدی در مراحل اولیه جوشش مشخصاً از بین می روند [5]، مبین این نکته هستند که بیشترین افزایش pH نیز در ابتدا اتفاق افتاده است. از سوی دیگر، بخش اعظم

نهشته شدن مس بر اثر کاهش  $fO_2$  محتمل نیست، زیرا شواهد کمی دال بر شرایط احیاء در سونگون وجود دارد. برعکس گذر از متیت در دمای بالا به هماتیت در دمای پائین، نشان می دهد که با پیشرفت واکنش، اکسیداسیون به طور نسبی افزایش یافته، که این خود منجر به افزایش حلالیت کالکوپیریت و نه کاهش آن شده است.

نتیجه آن که افزایش pH در تمرکز اصلی مس، از اهمیت کمتری برخوردار است.

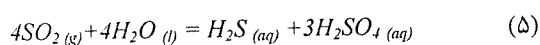
کالکوپیریت در طول مراحل کاهش یافتن فعالیت گرمایی ارتوماگماتیک (رگه های گروه دو)، یعنی بعد از این که بیشترین تغییرات pH اتفاق افتاده، نهشته شده است.



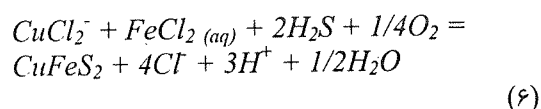
شکل (۱۲) حلالیت کالکوپیریت به عنوان تابعی از دما در اکتیویته یون کلر برابر با ۱ مولال (برای درک محاسبات انجام شده لطفاً به متن مراجعه نمایید). توجه شود که حلالیت کالکوپیریت تحت شرایط موجود در سونگون به شدت وابسته به دما می باشد، به طوری که از بیش از ۱۰۰۰۰۰ ppm در ۴۵۰°C به حدود ۱ ppm در ۳۰۰°C می رسد. این بدان معناست که در دمای ۳۰۰°C محلول گرمایی واجد کمتر از ۱ ppm کالکوپیریت است.

موضوع مهمتر آن است که کل نهشت مس در فاصله دمایی کمتر از ۵۰°C افتاده است.

سرد شدن نیز ممکن است نقش مهمی را به در جهت افزایش میزان  $H_2S$  سیال کانه ساز از طریق هیدرولیز (نامتجانس)  $SO_2$  ماگماتیک داشته باشد. واکنش آن می تواند به صورت زیر نوشته شود:



مطالعات نظری نشان داده است که این واکنش از چپ به راست با کاهش دما خصوصاً زیر ۴۰۰°C پیشرفت می نماید. سولفید آبدار تولید شده، سپس می تواند با مس نامحلول و آهن برای رسوب کالکوپیریت ترکیب گردد (واکنش ۶):



علیرغم تغییرات در pH و  $fO_2$ ، کاهش دما تقریباً نقش اصلی را در نهشته شدن کالکوپیریت بازی می کند. افت مشخصی در دما در حین نهشت اولیه مولیبدن (حدود ۴۵۰°C) و مرحله اصلی نهشته شدن مس (حدود ۳۶۰°C) رخ داده است. در دمای بالاتر (۴۵۰°C)، سیالات دارای درجه شوری بالا،  $fO_2$ ،  $fS_2$ ، pH بیان شده برای سیالات ارتوماگماتیک سونگون، نسبت به کالکوپیریت با غلظتی تقریباً برابر با ۱۰۰۰۰۰ ppm اشباع بوده اند، در حالی که در دمای پائین تر (۳۶۰°C) غلظت لازم برای اشباع شدن تنها ۵۰ ppm بوده است. همان طور که بیشتر بحث گردید، مقدار مس سیال کانه ساز سونگون بین ۱۲۰۰ تا ۳۸۰۰ ppm تخمین زده شد که این مقدار مربوط به دمای اشباع کالکوپیریت در حرارت های  $400 \pm 15$  °C می باشد. بنابراین نتیجه می شود که سیالات کانه ساز اولیه شدیداً نسبت به مس زیر حد اشباع بوده اند، ولی وقتی که دمای این سیالات تا مرحله اصلی نهشت مس پائین آمدند، بیش از ۹۵ درصد وزنی مقدار مس آنها نهشته گردیده است.

البته باید یادآور شد که تولید  $H^+$  ناشی از فرو پاشی اسید سولفوریک در واکنش (5)، اثر افزایش غلظت  $H_2S$  بر حلالیت کالکوپیریت را خنثی خواهد کرد و مطابق واکنش (6) می تواند عملاً به انحلال کالکوپیریت، ارجح بر رسوب آن، منجر شود.

ساز و کار نهایی، یعنی کاهش غلظت  $Cl^-$  نیز دارای اهمیت زیادی می باشد. مطالعه سیالات درگیر [10] شواهدی مبنی وقوع اختلاط قابل توجهی بین آب نمک با درجه شوری بالا با منشاء ماگماتیک و سیالات با شوری کمتر با منشأ جوی، ارائه میکند. هرگونه اختلاط از این قبیل غلظت  $Cl^-$  سیال حامل فلز را کاهش خواهد داد. بنابراین کمپلکس  $CuCl_2^-$  شکسته و کالکوپیریت نهشته شده است. چنانچه آبهای جوی نسبت به آبهای ماگماتیک خنک تر باشد، اختلاط منجر به کاهش بیشتر دما و در نتیجه نهشت بیشتر فلز خواهد شد.

اگرچه هیچ گونه داده ایزوتوپی برای هیدروژن در این مطالعات ارائه نگردیده است، مطالعات قبلی ضرورت اختلاط سیالات جوی در حجمی زیاد با سیالات ماگماتی را برای نهشت مس در سیستمهای پورفیری نشان می دهد. به عنوان مثال: [16-15-3]. در واقع Brimhall (1980) برای اولین بار نقش کلیدی گردش سیالات جوی که باعث جابجائی مجدد مس از سنگ اولیه (Protore) و تمرکز رو به افزایش آن تا حد کاملاً اقتصادی می شود را مورد بحث قرار داد. این مطالعات در مورد معدن Butte در Montana صورت گرفت.

همان گونه که قبلاً بحث شد، در سونگون، مس از بخش دگرسانی سدیک شسته شده و در طی دگرسانی فیلیک تمرکز یافته است. همچنین از بررسی سیالات درگیر کاملاً مشخص است که گرچه سیالات با شوری کم در روند کانی زائی دخالت داشته اند، اما بخش اعظم مس توسط سیالات بسیار شور که بر اثر فعالیتهای گرمایی ماگماتیک ایجاد شده بودند، نهشته شده اند. در مجموع به نظر می رسد که منشاء مس در سونگون، یک ماگمای دیوریت / گرانودیوریتی می باشد که سیالاتی با شوری بسیار بالا را در حین جایگزینی خود آزاد کرده است. با توجه به عمق کم تزریق این توده آذرین، سیالات خیلی سریع بعد از رهایی از توده جوشش داشته است و در طی بروز شکستگیهای حاصل از افزایش فشار سیالات (Hydrofracturing) در مراحل بعدی، که باعث کاهش

ناگهانی فشار شده، دوباره جوشش اتفاق افتاده است. ابتدا سیال تا حد زیادی نسبت به کالکوپیریت زیر اشباع بوده، اما به علت جوشش، دمای خود را به سرعت از دست داده و در این شرایط نسبت به کالکوپیریت در دمای تخمینی  $400^\circ C$  به حالت اشباع رسیده است. بخش اعظم کالکوپیریت در طول این مرحله از فعالیت گرمایی ارتوماگماتیکی، در محدوده دمایی بین  $350$  تا  $400^\circ C$ ، نهشته شده و در همین حین، سرد شدن سیال به سبب پدیده جوشش، ادامه یافته است. هجوم آبهای جوی به سیستم، به فرآیند سرد شدن کمک نموده و نهشت بیشتر کالکوپیریت را با رقیق کردن غلظت  $Cl^-$  و ناپایدار نمودن کمپلکس  $CuCl_2^-$  که عهده دار انتقال مس می باشد افزایش داده است. در نهایت ممکن است آبهای جوی باعث به حرکت در آوردن مجدد مس از منطقه دگرسانی سدیک و نهشت آن در سطوح بالاتر که دگرسانی فیلیک را تحمل کرده بودند شده باشد.

## 6- نتیجه گیری

1- بر اساس این تحقیق می توان اظهار داشت که معدن مس پورفیری سونگون در نتیجه جدایش سیالات گرمایی (ارتوماگماتی) با شوری بالا (حدود 55 درصد وزنی  $NaCl$ ) از یک ماگمای دیوریت / گرانودیوریتی تشکیل گردیده است. بخش اصلی کانی زائی مس، در طی مراحل کاهش حرارت (بند 3) این سیالات رخ داده و نهشت کالکوپیریت در محدوده دمایی  $300$  تا  $400^\circ C$  (با مد  $360^\circ C$ ) صورت گرفته است.

2- حلالیت کالکوپیریت، در شرایط  $fO_2$  بالا،  $pH$  پائین و غلظت بالای کلرید بالاترین مقدار بوده و با تغییر این شرایط در جهت عکس هر یک، به سرعت کاهش یافته است. تغییر در  $fO_2$  به عنوان یک عامل کانی سازی، می تواند غیر محتمل باشد زیرا  $fO_2$  در واقع با تحول سیستم گرمایی افزایش می یابد. به طور مشابه، افزایش  $pH$  نیز نمی تواند به عنوان یک عامل موثر در نظر گرفته شود. زیرا بیشترین افزایش  $pH$  در دماهای بالا (نسبت به دمای جوشش) اتفاق می افتد، یعنی هنگامی که کالکوپیریت در سیستم گرمایی به شدت زیر حد اشباع است. فعالیت کلرید با هجوم آبهای جوی کاهش می یابد و ممکن است عاملی در نهشته شدن کالکوپیریت بوده، اما احتمالاً عامل بسیار مهمی نیست.



شکستگی در سیستم) بوده است. این سرد شدن ناشی از جوشش، به نوبه خود سبب اشباع شدن سیالات از کالکوپیریت شده که نهایتاً منجر به نهشته شدن توده اصلی مس در سونگون گردیده است. ادامه کاهش حرارت و کاهش  $a_{Cl^-}$  که در نتیجه اختلاط آبهای اسیدی ماگماتیک حامل مس با آبهای جوی باشوری کمتر صورت گرفته، باعث افزایش فرآیند کانی سازی شده است.

### ۷- تشکر

در اینجا لازم میدانم از همکاران محترم خود در دانشکده مهندسی معدن، متالورژی و نفت به خاطر ایجاد محیطی دوستانه و پر آرامش که برای به ثمر رسیدن هر تحقیقی بسیار ضروری است سپاسگذاری نمایم. همچنین از آقای مهندس مهدی یآوری که صبورانه این مقاله را خوانده و در تمامی مراحل آن از پیشنهادهای ارزشمند ایشان بهره‌مند بوده‌ام بسیار تشکر می‌نمایم

زیرا آبهای جوی تنها در سیستم گرمایی بعد از این که توده اصلی مس نهشته گردید، اهمیت می‌یابند.

۳- حلالیت کالکوپیریت در شرایط  $a_{Cl^-}$ , pH,  $f_{S_2}$ ,  $f_{O_2}$  تعیین شده برای سیستم گرمایی سونگون، که خود منتج از مدل سازه‌های ترمودینامیکی برای دگرسانی و کانی زائی می‌باشد، وابستگی شدید سیستم به دما را ثابت می‌کند، به طوری که از حدود 100000 ppm در  $450^{\circ}C$  به 25 ppm در  $350^{\circ}C$  کاهش می‌یابد (مقدار مس محلول در سیال کانی ساز اولیه سونگون بین 1200 تا 3800 ppm تخمین زده شده است). سیالات کانی ساز سونگون در شروع فعالیت گرمایی به شدت نسبت به کالکوپیریت زیر حد اشباع بوده و تنها در دمای  $400 \pm 15^{\circ}C$  این کانی شروع به نهشته گذاری نموده است. کاهش دما را می‌توان به این صورت توجیه نمود که، افزایش فشار سیالات ارتوماگمائی باعث ایجاد شکستگی‌هایی در بخش فوقانی استوک در حال تبلور شده، که پی آمد آن ایجاد جوشش و کاهش سریع حرارت (مرتبط با افت فشار حاصل از بروز

جدول (۱) مقادیر لگاریتم ثابت تعادل برای واکنشهای ذیل در  $360^{\circ}C$  درجه سانتیگراد و ۵۰۰ بار فشار.

| #  | Reaction                                                                                                | Log K          |
|----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
|    |                                                                                                         | $360^{\circ}C$ |
| 1  | $3\text{Pyrrhotite} + 2\text{O}_2 = \text{Magnetite} + 1.5\text{S}_2$                                   | 45.47          |
| 2  | $3\text{Pyrite} + 2\text{O}_2 = \text{Magnetite} + 3\text{S}_2$                                         | 31.89          |
| 3  | $\text{Annite} + 0.5\text{O}_2 = \text{Orthoclase} + \text{Water} + \text{Magnetite}$                   | 14.47          |
| 4  | $2\text{Magnetite} + 0.5\text{O}_2 = 3\text{Hematite}$                                                  | 13.37          |
| 5  | $\text{Bornite} + 4\text{Pyrrhotite} + \text{S}_2 = 5\text{Chalcopyrite}$                               | 13.12          |
| 6  | $4\text{Muscovite} + 4\text{H}^+ + 6\text{Water} = 6\text{Kaolinite} + 4\text{K}^+$                     | 5.98           |
| 7  | $\text{Pyrrhotite} + 0.5\text{S}_2 = \text{Pyrite}$                                                     | 4.53           |
| 8  | $2\text{Covellite} = \text{Chalcocite} + 0.5\text{S}_2$                                                 | -1.67          |
| 9  | $\text{Bornite} + 4\text{Pyrite} = 5\text{Chalcopyrite} + \text{S}_2$                                   | -4.99          |
| 10 | $\text{Muscovite} + 2\text{K}^+ + 6\text{Quartz} = 3\text{Orthoclase} + 2\text{H}^+$                    | -7.30          |
| 11 | $\text{Annite} + 3\text{S}_2 = \text{Orthoclase} + 3\text{Pyrite} + \text{Water} + 1.5\text{O}_2$       | -17.15         |
| 12 | $\text{Hematite} + 2\text{S}_2 = 2\text{Pyrite} + 1.5\text{O}_2$                                        | -25.71         |
| 13 | $\text{Annite} + 1.5\text{S}_2 = \text{Orthoclase} + 3\text{Pyrrhotite} + \text{Water} + 1.5\text{O}_2$ | -30.73         |
| 14 | $\text{Bornite} + 2\text{Hematite} + 3\text{S}_2 = \text{Chalcopyrite} + 3\text{O}_2$                   | -56.41         |
| 15 | $3\text{Bornite} + 4\text{Magnetite} + 9\text{S}_2 = 15\text{Chalcopyrite} + 8\text{O}_2$               | -142.51        |
| 16 | $\text{H}_2\text{S} = \text{H}^+ + \text{HS}^-$                                                         | -7.85          |

|    |                                                                                  |         |
|----|----------------------------------------------------------------------------------|---------|
| 17 | $HS^- + 2O_2 = SO_4^{-2} + H^+$                                                  | 47.22   |
| 18 | $0.5S_2 + 0.75O_2 + Water = SO_4^{-2} + 2H^+$                                    | 27.44   |
| 19 | $H_2SO_4 + SO_4^{-2} + H^+$                                                      | -6.72   |
| 20 | $H_2S = H^+ + S^{-2}$                                                            | -8.62   |
| 21 | $0.5S_2 + Water = HS^- + H^+ + 0.5O_2$                                           | -19.78  |
| 22 | $15Chalcopyrite + 18Water + 35O_2 = 3Bornite + 4Magnetite + 18SO_4^{-2} + 36H^+$ | 636.35  |
| 23 | $5Chalcopyrite + 6Water + 12O_2 = Bornite + 2Hematite + 6SO_4^{-2} + 36H^+$      | 221.03  |
| 24 | $2Pyrite + 4Water + 7.5O_2 = Hematite + 4HSO_4^- + 4H^+$                         | 162.31  |
| 25 | $2Pyrite + 4Water + 7.5O_2 = Hematite + 8H^+ + 4SO_4^{-2}$                       | 135.46  |
| 26 | $Annite + 6HS^- + 6H^+ + 1.5O_2 = K\text{-feldspar} + 3Pyrite + 7Water$          | 101.53  |
| 27 | $5Chalcopyrite + 2H_2S + O_2 = Bornite + 4FeS_2 + 2Water$                        | 28.85   |
| 28 | $Pyrrhotite + H_2S + H^+ + 0.5O_2 = Pyrite + Water$                              | 27.32   |
| 29 | $Pyrrhotite + H_2S + 0.5O_2 = Pyrite + Water$                                    | 16.46   |
| 30 | $Annite + 0.5O_2 = Magnetite + K\text{-feldspar} + Water$                        | 14.73   |
| 31 | $2Magnetite + 0.5O_2 = 3Hematite$                                                | 13.37   |
| 32 | $Pyrrhotite + 0.5S_2 = Pyrite$                                                   | 4.53    |
| 33 | $TiO_2 + SiO_2 + Ca + Water = SiCaTiO_5 + 2H^+$                                  | -5.94   |
| 34 | $3Pyrrhotite + 3Water + 0.5O_2 = Magnetite + 3HS^- + 3H^+$                       | -13.87  |
| 35 | $5Chalcopyrite + 2HSO_4^- + 2H^+ = Bornite + 4Pyrite + 2Water + 3O_2$            | -63.31  |
| 36 | $3Pyrite + 6Water = Magnetite + 6HS^- + 6H^+ + O_2$                              | -86.79  |
| 37 | $15Chalcopyrite + 18Water + O_2 = 3Bornite + 4Magnetite + 18HS^- + 18H^+$        | -225.58 |
| 38 | $Annite + 6SO_4^{-2} + 6H^+ = K\text{-feldspar} + 3Pyrite + 4Water + 12O_2$      | -239.64 |
| 39 | $4Muscovite + 4H^+ + 6Water = 6Kaolinite + 4K^+$                                 | 5.98    |
| 40 | $K\text{-feldspar} + Na^+ + H^+ = Albite + K^+ + H^+$                            | -0.86   |
| 41 | $Muscovite + Na^+ + H^+ = Paragonite + K^+ + H^+$                                | -1.44   |
| 42 | $Muscovite + 2K^+ + 6SiO_2 = 3K\text{-feldspar} + 2H^+$                          | -7.30   |
| 43 | $5Chalcopyrite + 2Water + 3O_2 = Bornite + 4Pyrrhotite + 2HSO_4^- + 2H^+$        | 55.18   |
| 44 | $5Chalcopyrite + 2HS^- + 2H^+ + O_2 = Bornite + 4Pyrite + 2Water$                | 44.55   |
| 45 | $Fe + HS^- + H^+ + 0.5O_2 = Pyrrhotite + Water$                                  | 29.43   |
| 46 | $Fe + H_2S + 0.5O_2 = Pyrrhotite + Water$                                        | 21.58   |
| 47 | $Calcite + 2H^+ = Ca^{+2} + CO_2 + Water$                                        | 8.25    |
| 48 | $5Chalcopyrite + 2Water = Bornite + 4Pyrrhotite + 2H_2S + O_2$                   | -36.98  |
| 49 | $5Chalcopyrite + 2SO_4^{-2} + 4H^+ = Bornite + 4Pyrite + 2Water + 3O_2$          | -49.88  |
| 50 | $Anhydrite + 2H^+ = Ca^{+2} + H_2S + 2O_2$                                       | -49.90  |
| 51 | $5Chalcopyrite + 2Water = Bornite + 4Pyrrhotite + 2HS^- + 2H^+ + O_2$            | -52.68  |
| 52 | $Anhydrite + H^+ = Ca^{+2} + HS^- + 2O_2$                                        | -57.75  |
| 53 | $5Chalcopyrite + 2HSO_4^- + 2H^+ = Bornite + 4Pyrite + 2Water + 3O_2$            | -63.31  |
| 54 | $3Annite + 3H^+ + 1.5O_2 = 3Magnetite + 3K^+ + 7.5 SiO_2 + 4.5Water +$           | 53.29   |

|    |                                                                                                                                     |        |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
|    | 1.5Andalusite                                                                                                                       |        |
| 55 | $3\text{Annite} + 2\text{H}^+ + 1.5\text{O}_2 = \text{Muscovite} + 3\text{Magnetite} + 2\text{K}^+ + 6\text{SiO}_2 + 3\text{Water}$ | 51.50  |
| 56 | $\text{Annite} + 0.75\text{O}_2 = 1.5\text{Hematite} + \text{K-feldspar} + \text{Water}$                                            | 21.42  |
| 57 | $3\text{Pyrrhotite} + 3\text{Water} + 0.5\text{O}_2 = \text{Magnetite} + 3\text{H}_2\text{S}$                                       | 9.68   |
| 58 | $\text{Annite} + 3\text{H}_2\text{S} + 2/3\text{K}^+ + 3\text{Pyrrhotite} + 4\text{Water}$                                          | 5.74   |
| 59 | $2\text{Muscovite} + 2\text{H}^+ = 3\text{Andalusite} + 2\text{K}^+ + 3\text{SiO}_2 + 3\text{Water}$                                | 3.48   |
| 60 | $3\text{Pyrrhotite} + 2\text{K}^+ = 2\text{Muscovite} + 2\text{H}^+ + 6\text{SiO}_2$                                                | -3.59  |
| 61 | $\text{Anhydrite} + \text{H}^+ = \text{Ca}^{+2} + \text{HSO}_4^-$                                                                   | -3.82  |
| 62 | $3\text{Pyrite} + 6\text{Water} = \text{Magnetite} + 6\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2$                                              | -39.67 |

جدول ۲. مقادیر لگاریتم ثابت تعادل در واکنشهای ذیل که برای محاسبه نمودار انحلالی کالکوپیریت مورد استفاده قرار گرفته است.

| Reactions                                                                                                                                                                          | No. | T°C                     | Pressure = 300 (bars) |         |         |         |         |        |         |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|-------------------------|-----------------------|---------|---------|---------|---------|--------|---------|
|                                                                                                                                                                                    |     |                         | 300                   | 310     | 320     | 330     | 340     | 350    | 360     |
| $\text{CuFeS}_2(\text{s}) = \text{Cu}(\text{s}) + \text{FeS}_2(\text{s})$                                                                                                          | 1   | Log K <sub>1</sub>      | -3.672                | -3.656  | -3.640  | -3.625  | -3.611  | -3.598 | -3.585  |
| $\text{Cu}(\text{s}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq}) + 0.25\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}^+ = \text{CuCl}_2(\text{aq}) + 0.5\text{H}_2\text{O}(\text{l})$                               | 2   | Log K <sub>2</sub>      | 12.47                 | 12.49   | 12.53   | 12.57   | 12.62   | 12.70  | 12.77   |
| $\text{CuFeS}_2(\text{s}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq}) + 0.25\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}^+ = \text{CuCl}_2(\text{aq}) + \text{FeS}_2(\text{s}) + 0.5\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ | 3   | Log K <sub>3</sub>      | 8.80                  | 8.84    | 8.89    | 8.95    | 9.01    | 9.10   | 9.19    |
| $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 2\text{K}^+ + 6\text{SiO}_2 = 3\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 2\text{H}^+$                                                        | 4   | Log K <sub>4</sub>      | -7.58                 | -7.53   | -7.48   | -7.43   | -7.37   | -7.32  | -7.30   |
|                                                                                                                                                                                    |     | pH                      | 5.79                  | 5.76    | 5.74    | 5.71    | 5.69    | 5.66   | 5.65    |
| $3\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 0.5\text{O}_2(\text{g})$                                                                                                        | 5   | Log K <sub>5</sub>      | -15.499               | -15.114 | -14.741 | -14.381 | -14.032 | -13.69 | -13.367 |
|                                                                                                                                                                                    |     | fO <sub>2</sub>         | -31.00                | -30.23  | -29.48  | -28.76  | -28.06  | -27.39 | -26.73  |
|                                                                                                                                                                                    |     | CuCl <sub>2</sub> (ppm) | 1                     | 2       | 4       | 7       | 13      | 25     | 45      |

K<sub>1</sub>, K<sub>4</sub> and K<sub>5</sub> values from SUPCRT92, K<sub>2</sub> values from Zotov et al., 1995, K<sub>3</sub> = K<sub>1</sub> + K<sub>2</sub>

- [1] Anderson AG, Crerar DA (1993) Thermodynamics in geochemistry: The equilibrium model: Oxford University Press. 588p.
- [2] Barnes HL, (1979) Geochemistry of hydrothermal ore deposits: John Wiley and Sons publication, 798p.
- [3] Brimhall GH, (1980) Deep hypogene oxidation of porphyry copper potassium-silicate protore at Butte, Montana: A theoretical evaluation of the copper remobilization hypothesis: ECONOMIC GEOLOGY, v. 75, p. 384-409.
- [4] Crerar DA, Barnes HL, (1976) Ore solution chemistry V. solubilities of chalcopryrite assemblages in hydrothermal solution at 200 to 350 °C. ECONOMIC GEOLOGY, v. 71, p. 772-794.
- [5] Drummond SE, Ohmoto H, (1985) Chemical evolution and mineral deposition in boiling hydrothermal systems: ECONOMIC GEOLOGY, v. 80, p. 126-147.
- [6] Eastoe CG, (1982) Physics and chemistry of the hydrothermal system at the Panguna porphyry copper deposit, Bougainville, Papua New Guinea: ECONOMIC GEOLOGY, v. 77, p. 127-153.
- [7] Eastoe CG, (1978) A fluid inclusion study of the Panguna porphyry copper deposit, Bougainville, Papua New Guinea: ECONOMIC GEOLOGY, v. 73, p. 721-748.
- [8] Gammons CH, Xiao Z, Williams-Jones AE, (1996) Solubility of copper and gold in magmatic-epithermal systems. Geological Society of America, Abstr. with Programs, 1996 Annual meeting, Denver, Colorado.
- [9] Hezarkhani A, Williams-Jones AE, and Gammons CH, (1999) Factors controlling copper solubility and chalcopryrite deposition in the Sungun porphyry copper deposit, Iran. Mineralium deposita, vol. 34, pp. 770-783.
- [10] Hezarkhani A, Williams-Jones AE (1998) Controls of alteration and mineralization in the Sungun porphyry copper deposit, Iran: Evidence from Fluid Inclusion and Stable Isotopes. ECONOMIC GEOLOGY, Vol. 93, pp. 651-670.
- [11] Hezarkhani A, (2001), Igneous Petrology of the Intrusive Rocks Hosting the Sungun Porphyry Copper Deposit, Iran (submitted).
- [12] Hezarkhani A, (1997) Physicochemical controls on alteration and copper mineralization in the Sungun porphyry copper deposit, Ph.D thesis. McGill University. 281 P.
- [13] Johnson JW, Oelker EH, Helgeson HC (1992) SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bars and 0 °C to 1000 °C: COMPUTERS AND GEOSCIENCES, v. 18, n. 7, p. 899-947.
- [14] Lagache M, Weisbrod A (1977) The system: two alkali feldspars-KCl-NaCl-H<sub>2</sub>O at moderate to high temperatures and low pressures: MINERALOGY AND PETROLOGY, by Springer-Verlag, p. 77-101
- [15] Norman DK, Parry WT, Bowman JR (1991) Petrology and geochemistry of propylitic alteration at Southwest Tintic, Utah: ECONOMIC GEOLOGY, v. 86, p. 13-28.
- [16] Ramboz C, (1979) A fluid inclusion study of the copper mineralization in southwest Tintic district (Utah): BULL. MINÉRALOGIE, v. 102, p. 622-632.
- [17] Sillitoe, R. H., 1972, A plate tectonic model for the origin of porphyry copper deposits: Economic Geology, v. 76, p. 184-197.
- [18] Sillitoe, R. H., 1973, Geology of the Los Pelambres porphyry copper deposit, Chile: Economic Geology, v. 68, p. 1-10.
- [19] Var'yash LN, (1991) An experimental study of Cu(I) complexing in NaCl solutions at 300 ° and 350 °C. GEOKHIMIA, 8, p. 1166-1174.
- [20] Var'yash LN, Rekharskiy VI. (1991) On the behavior of monovalent copper in chloride solutions. GEOCHEMISTRY INTERNATIONAL, 18(7), 1003-1008.
- [21] Var'yash LN, Rekharskiy VI. (1981) Behaviour of Cu(I) in chloride solutions: GEOCHEMISTRY INTERNATIONAL, No. 7, p.1003-1008.
- [22] Weisbrod A, (1981) Fluid inclusions in shallow intrusives: MINERALOGICAL ASSOCIATION OF CANADA, short course handbook, v. 6, p. 241-277.
- [23] Williams-Jones AE, Seward TM, (1989) The stability of calcium chloride ion pairs in aqueous solutions at temperatures between 100 and 360 °C: GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA, v. 53, No. 3, p. 313-318.
- [24] Wood BJ, Fraser DG, (1977) Elementary thermodynamics for geologists. Oxford University Press. 303p.
- [25] Xiao Z, Gammons CH, Williams-Jones AE (in prep.) Experimental study of the solubility of copper in aqueous chloride solutions to 300 °C.
- [26] Zotov AV, Kudrin AV, Levin KA, Shikina ND, Var'yash LN (1995) Experimental studies of the solubility and complexing of selected ore elements (Au, Ag, Cu, Mo, As, Sb, Hg) in aqueous solutions. In (K.I. Shmulovich, B. W. D. Yardley, and G. G. Gonchar, eds.) Fluids in the Crust: Equilibrium and Transport Properties. Chapman & Hall, 323p.