

شرایط شیمی - فیزیکی خاص در "450°C" به عنوان عوامل

باز دارنده نهشت کالکوپیریت در معدن

مس پورفیری سونگون - (آذربایجان ایران)

اردشیر هزارخانی

استادیار

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

چکیده

نهشت مس در معدن مس پورفیری سونگون اساساً در دگرسانی پتاسیک و کمتر همراه با دگرسانی سربستیک صورت گرفته است. بررسی مایعات درگیر و ایزوتوپهای پایدار اکسیژن و گوگرد در این معدن نشان می‌دهند که بیشتر کانی زائی مس در فاز فعالیت ارتوماگماتیک و در دامنه حرارتی 300 تا 400°C (با مد 360°C) انجام شده است. این اطلاعات همچنین نشان دهنده درگیری سیستم گرمایی با آبهای جوی و چندین مرحله جوشش (boiling) است. در این تحقیق به منظور نشان دادن اثر دمای بالا (450°C)، از اطلاعات ترمودینامیکی به عنوان تابعی از fO_2 (فوکاسیته) و fS_2 و pH و aCl^- (اکتیویته) در حرارت برآزش شده 450°C استفاده و حلالیت کالکوپیریت در دامنه تغییرات حرارتی پیش گفته، با استفاده از اطلاعات آزمایشگاهی منتشر شده نیز مورد ارزیابی قرار گرفته است. به طور کلی در حرارت فوق میزان حلالیت محاسبه شده برای مس در اولین فاز فعالیت محلول‌های فوق بحرانی در سونگون بیش از 100000ppm > بوده، در صورتی که مقدار مس موجود در مایع اولیه که عامل اصلی کانیزائی مس است، بر اساس بررسی سیالات درگیر، برابر با حد اکثر 3800 ppm میباشد. این امر با نتایج حاصل از بررسی رگه‌های تشکیل شده در حرارت‌های بیشتر از 400°C که به ندرت دارای کالکوپیریت هستند مطابقت دارد. در حرارت‌های پائین‌تر، مثلاً 350 تا 360°C، مقدار مس در محلول حتی به کمتر از 25 ppm می‌رسد [9]. این محاسبات دقیقاً با توجه به آن که بخش اعظم کانی زائی مس در سونگون در رگه‌هایی صورت گرفته است که خود در حرارت‌های $60 \pm 360^\circ C$ تشکیل شده‌اند، مطابقت کامل دارد، و بر عکس رگه‌های حرارت بالا فاقد مس اقتصادی هستند. افزایش pH و کاهش fO_2 و aCl^- از دیگر عواملی هستند که به طور کلی می‌توانند باعث کاهش حلالیت کالکوپیریت شده باشند. محاسبات انجام شده در این مقاله نشان می‌دهد که بیشترین تغییرات pH در حرارت‌های بالا و قتیکه کالکوپیریت در مایع به شدت غیر اشباع بوده، صورت گرفته و همچنین با کاهش ناگهانی حرارت و تغییر در fO_2 حلالیت کالکوپیریت کاهش پیدا کرده است. بالا بودن درجه حرارت سیستم ($>450^\circ C$) مشخصاً عاملی باز دارنده برای نهشت مس محسوب می‌شود، و در پیوست این کار تحقیقی این اثر باز دارنده، با توجه به قوانین شیمی - فیزیک در سیستم فوق، به اثبات می‌رسد.

کلمات کلیدی

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

Introducing the Specific Physico-Chemical Conditions in "450 °C" as preventors to Chalcopyrite Deposition in the Sungun Porphyry Copper Deposit, Iran

A. Hezarkhani

Assistant Professor

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

Abstract

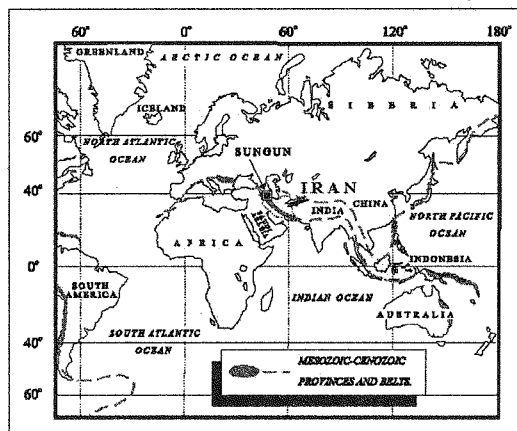
Copper mineralization at Sungun porphyry copper deposit is essentially associated with potassic and less sericitic alteration. Fluid inclusion and isotopic data from oxygen and sulfur, show that main copper mineralization at Sungun occurred in the temperature range of 300-400 °C (with the mode of 360 °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 450 °C and the pressure of 500 bars) for the chalcopyrite dissolution and deposition. During critical fluid conditions in higher the temperature (>450 °C), copper solubility is calculated to have been >100,000 ppm, whereas the copper content of the initial fluid responsible for ore deposition is estimated from fluid inclusion data to have been maximum 3800 ppm. This indicates that the fluid was initially undersaturated with respect to chalcopyrite, which agrees with the observation that veins formed at $T > 400$ °C and contain rare chalcopyrite. 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 chalcopyrite deposited at Sungun is hosted by veins formed at approximate temperatures of 360 ± 60 °C. Other factors that may reduce chalcopyrite 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. In high temperatures (450 °C) chalcopyrite dissolved rapidly and as it is shown later on, the high temperature could be a very important factor to prevent copper deposition in an economic level within the Sungun system

Keywords

Sungun Thermodynamic, Chalcopyrite, Dissolution, Deposition, Porphyry.

مقدمه

کانسار معدن مس سونگون یکی از دو کانسار بزرگ مس همراه با سنگهای نفوذی کالکو-آلکان در کمربند آذرین سنوزوئیک سهپند-بزمان با ذخیره ثابت شده بیش از ۵۰۰ میلیون تن کانسار سولفور با عیار ۰/۷۶ درصد مس و ۰/۰۱ درصد مولیبدن می باشد و خود بخشی از نوار پورفیری مس دار شرقی جهان محسوب می شود (شکل ۱). در این تحقیق از اطلاعات پایه شیمی - فیزیکی معدن که از مطالعه مایعات درگیر و ایزوتوپیهای پایدار به دست آمده استفاده شده است [11]. هدف این مقاله مشخص کردن شرایط فیزیک و شیمیائی محیط گرمایی در حرارت 450°C و نیز نشان دادن اثر این شرایط برای تشدید انحلال و بالطبع جلوگیری از نهشت اقتصادی مس در سونگون می باشد. برای دستیابی به این اهداف، از کارهای تجربی [3-4- 10-20-21-22-27] و مدل سازی استفاده شده است.



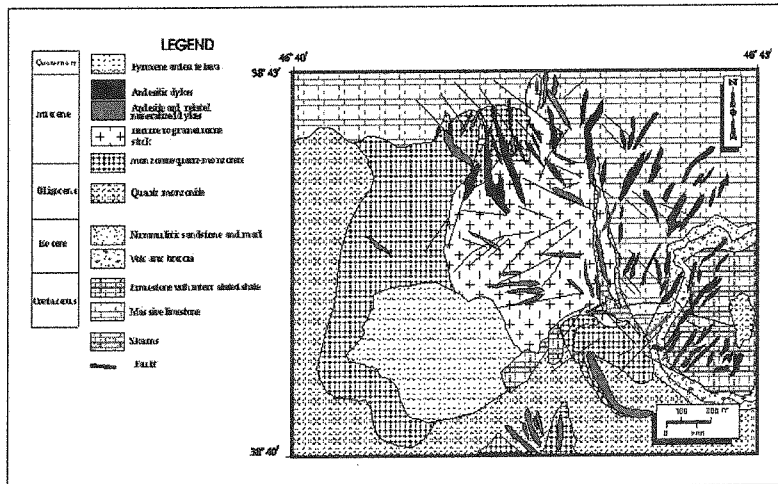
شکل (۱) ایالت ها و نوارهای کانی زائی مس پورفیری در جهان و ارتباط آنها با کمربندهای کوهزائی [18-19] مس پورفیری سونگون در ایران بر روی کمربند کوهزائی آلپ - هیمالیا قرار دارد.

۱- موقعیت زمین شناسی

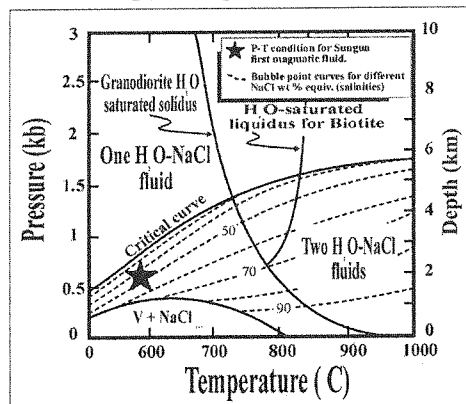
معدن مس پورفیری سونگون در ۷۵ کیلومتری شمال غربی شهرستان اهر در استان آذربایجان قرار دارد و شامل یک استوک دیوریت/گرانودیوریت تا کوارتز مونزونیتی با سن میوسن می‌باشد (شکل ۲). حداکثر عمق تزریق ۲۰۰۰ متر تخمین زده شده است [12-13]. تمام واحدهای تزریقی دارای یک ماگمای آندزیتی با پتاسیم بالا بوده که کانیهای پلاژیوکلاز، فلدسپات پتاسیم دار، کوارتز، هورنبلند، بیوتیت، تیتانیت، آپاتیت و زیرکن به طور عموم در آنها دیده می‌شود. تمامی استوک و سنگهای آتشفشانی وابسته و پوشش دهنده آن درون یک کالدرای قرار دارند [9-12].

۲- دگرسانی و کانی زائی

معدن سونگون که در یک توده دیوریتی/گرانودیوریتی حادث شده دارای چهار گروه رگه اصلی می‌باشد [10]. توصیف کامل این رگه‌ها در مقاله قبلی مورد بررسی قرار گرفته است [9]. سه گروه اصلی رگه در سونگون تشخیص داده شده است که شامل: رگه‌های اولیه (گروه یک) شامل کوارتز + مولیدنیت + انیدریت ± فلدسپات پتاسیم دار ± سریسیت همراه با ذرات بسیار کوچک پیریت، کالکوپیریت، بورنیت، مگنتیت، پیروتیت و بیسمتینیت (شکل ۴)، رگه‌ها گروه دو در بخش پتاسیک (بخش مرکزی توده) قرار دارد و شامل کوارتز + کالکوپیریت + سریسیت + پیریت ± مولیدنیت ± بورنیت ± گالن ± پیروتیت ± تیتانیت ± مگنتیت ± هماتیت می‌باشد. تمامی کانی زائی مولیدنیت منطقه هیپوزن و بخش اعظم کانی زائی مس، در طی تشکیل رگه‌های گروه یک و دو صورت گرفته است. بر اساس مطالعات انجام شده بر روی مایعات درگیر در معدن سونگون [11]، مشخص شده است که مایعات گرمایی بسیار شور (۶۰ درصد وزنی NaCl) که توسط بخارهایی با شوری پائین همراهی می‌شده است، عامل تشکیل رگه‌های گروه یک و دو و دگرسانی پتاسیک دارای حرارت بالا (شکل ۳)، (به ترتیب $60 \pm 420^\circ\text{C}$ و $60 \pm 360^\circ\text{C}$) بوده‌اند. این سیالات ارتوماگمایی بارها جوشش داشته‌اند.

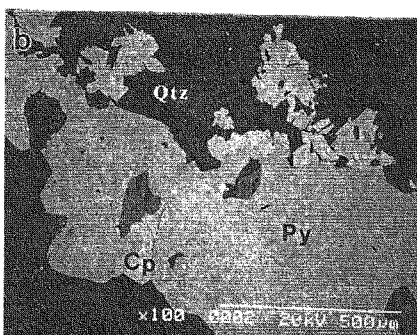
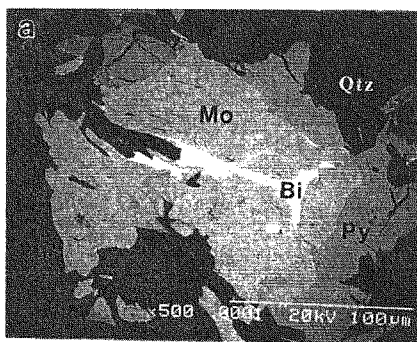


شکل (۲) نقشه زمین شناسی سونگون [10-12].



شکل (۳) موقعیت سیالات کانه ساز سونگون در حرارت ۴۵۰ درجه سانتیگراد و بالاتر بر اساس مطالعات سیالات درگیر [11].

رگه‌های گروه سه شامل کوارتز+ پیریت + کلسیت ± سربیسیت ± کالکوپیریت ± انیدریت (ژپس) ± مولیبدنیت ± گالن ± روتیل ± هماتیت می‌باشند. این رگه‌ها به طور کلی در بخش بالائی معدن، جایی که دگرسانی فیلیک اتفاق افتاده و در آن تمام سیلیکات‌های اولیه توسط سربیسیت، کوارتز و پیریت‌های ثانویه جایگزین شده‌اند، دیده می‌شود [9].
 آخرین فعالیت ماگمایی عامل تشکیل رگه‌های گروه چهار بوده است. این رگه‌ها شامل کوارتز شیری و یا کلسیت و یا ژپس ± پیریت می‌باشند. ضخامت این رگه‌ها به ۱۷ سانتیمتر می‌رسد و هیچ گونه کانی زائی مس در آنها دیده نشد [9].



شکل (۴) اسکیننگ الکترون فتومیکروگراف (SEM-image) کانی‌های موجود در رگه‌های گروه یک:
 [a] موقعیت مولیبدن (SP) نسبت به بیسموتینایت (Bi) و موقعیت هر دو نسبت به کوارتز (Qts) و پیریت.
 [b] درصد بسیار ناچیز کالکوپیریت (CP) نسبت به پیریت (PY) و کوارتز (Qts) به صورت باطله.

۳- محیط فیزیک و شیمیائی

بزرگترین عواملی که عموماً در ایجاد یک محیط فیزیک و شیمیائی مناسب برای نهشته شدن سولفور مس دخالت دارند عبارتند از دما، pH، fO_2 ، fS_2 ، aCl . در این بخش، تاثیر تغییرات در این عوامل بر دگرسانی و کانی زائی در سونگون از طریق بررسی پایداری‌های کانی شناسی و با استفاده از داده‌های ترمودینامیکی برای آب، محلولهای آبگونه و کانیهای اصلی و باطله (جدول ۱)، بر مبنای داده‌های SUPCRT 92 [14] و سایر منابع مورد مطالعه قرار گرفته است. دماهای مربوط به مراحل اولیه و ثانویه دگرسانی و کانی زائی، با مطالعه مایعات درگیر محاسبه شده‌اند [9].

رگه‌های غنی از Mo (گروه یک) در دمای بالا ($>450^{\circ}C$) تشکیل شده‌اند. برای این محاسبات یک نسبت K/Na برابر با ۰/۲ را پذیرفته‌ایم که در داخل محدوده مقادیر (۰/۱۹ تا ۰/۳۵) تخمین زده شده در آنالیزهای میکروترمومتريک سیالات درگیر واجد هالیت، کالکوپیریت و سیلیت، در رگه‌های کوارتزی گروه یک و دو قرار می‌گیرد [11]. این مقادیر، قابل مقایسه با مقادیر محاسبه شده برای دیگر ذخایر پورفیری [7-15-17-21] و موافق با مقادیر (۰/۲۵ و ۰/۲۹) تخمین زده شده بوسیله [15-23] برای یک سیال آبگونه در تعادل با دو فلدسپات در دمای بالا (600 تا $650^{\circ}C$ و فشار 500 بار) می‌باشد. غلظت‌های S و C در محلول، برای محاسبات بعدی، ۰/۱ مولال تنظیم گردید [9]. این تخمینها بر اساس آنالیز مقدار S در بخش جامد باقی مانده از تجزیه مواد حاصل از انفجار سیالات درگیر (Decrepitations) (۱ تا ۲ درصد وزنی) به دست آمده [13] 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 آبگونه (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 به ویژه در حرارت مورد نظر، غیرحساس می‌باشند. به طوری که هرچه حرارت افزایش یابد این اثر کمتر می‌گردد. نمودارهای ایزوترمال (هم دمای) fO_2 ، fS_2 (شکل ۵) و fO_2 -pH (شکل ۶) در $450^\circ C$ ، یعنی دمای اندازه‌گیری شده معدن سونگون که در آن حالت فوق بحرانی برای محلول‌های آبگونه در نظر گرفته شده محاسبه شده است.

شکل ۵، 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 ($X_{Fe}=0/11$) و معادله [23] محاسبه شده است. مقدار لگاریتم اکتیویته ($\log a_{activity}$) که بدین ترتیب به دست آمده است از $-3/3$ تا $-3/1$ 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 ۲ تا ۴ درصد وزنی Ca را نشان میدهند [11]، بیشتر این Ca با Cl و سایر لیگاندها در دمای موردنظر، به صورت جفت یونی می‌باشند [11].

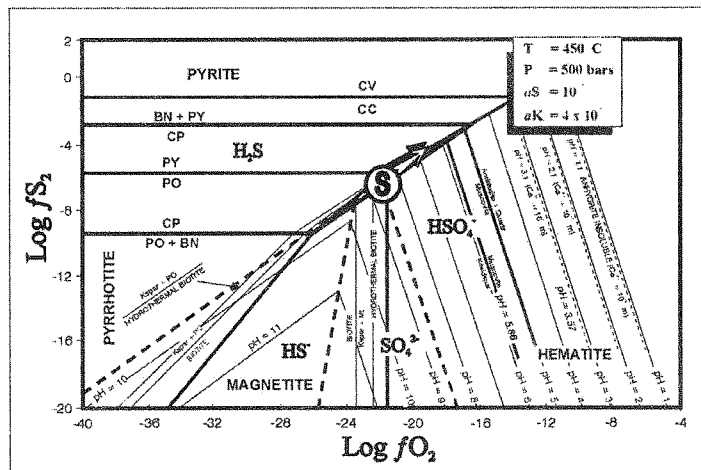
در شکل ۵ خطوط pH ثابت، در داخل محدوده انواع مختلف ترکیبات سولفور، برای مشخص نمودن کانیهای سیلیکاتی حاصل از دگرسانی که در تعادل با نهشت مس، در شرایط مختلف fO_2 و fS_2 محاسبه گردیده‌اند، نشان داده شده است. این خطوط برای سیلیکاتهای غالب و کانیهای دارای Ca که به صورت همراه با نهشت مس "اقتصادی" دیده می‌شوند محاسبه شده است. پایداری کانیهای مانند: ارتوکلاز، موسکوویت، کلسیت و انیدریت در مولالیته‌هایی از Ca^{2+} برابر با $0/11$ تا $0/3$ محاسبه شده‌اند.

همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است، موسکوویت با مصرف K-فلدسپار و بیوتیت با مصرف توام K-فلدسپار و مگنتیت 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 $450^\circ C$ برای مرز پایداری موسکوویت $5/86$ در $\log fO_2$ برابر $16/5$ 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 وجود بیوتیت و کالکوپیریت محاسبه شده است (شکل ۵)، و pH مساوی با $5/9$ در $\log fO_2$ برابر با $21/5$ (در مرز موسکوویت - آندالوزیت - کوارتز) می‌باشد. در خود و یا نزدیک نقطه S کلیه کانیهای باطله و کانسنگ در مناطق پتاسیک و زون های پائین تر پایدار می‌باشند. این فازها شامل پیریت، مگنتیت، هماتیت، K-فلدسپار، انیدریت و بیوتیت 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. همان‌طور که پیشتر نیز بحث گردید، تقریباً تمامی مولیبدنیت سونگون در این دماها نهشته شده است.

از شکل ۵، مشخص است که محدوده پایداری بیوتیت گرمایی ($a_{Annite}=10^{-3.1}$ to $10^{-3.3}$) به طور قابل ملاحظه‌ای بزرگتر از مقدار مربوطه آنایت (Annite) به صورت خالص می‌باشد. 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.

شکل ۶، یک نمودار fO_2 -pH محاسبه شده براساس همان شرایط دما، فشار و ترکیب شیمیایی شکل ۵ می‌باشد. شرایطی که در آن نهشت مولیبدن در سونگون صورت گرفته، به شکل سایه خورده مشخص شده است. اگر چه مرزهای مربوط به این محدوده‌ها همان گونه که در شکل مشاهده می‌شود بسیار کوچک می‌باشند، محدوده حالت اکسیداسیون سیالات گرمایی احتمالاً نزدیک به مرز سولفات - سولفید آبگونه می‌باشد. گواه این موضوع، وجود انیدریت و سولفورهای فلزی و نیز داده‌های ایزوتوپی سولفور است که نسبت سولفات - سولفید آبگونه در آن نزدیک به واحد می‌باشد [11]. بنابراین تغییرات قابل 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 آگونه) توضیح داده شود.



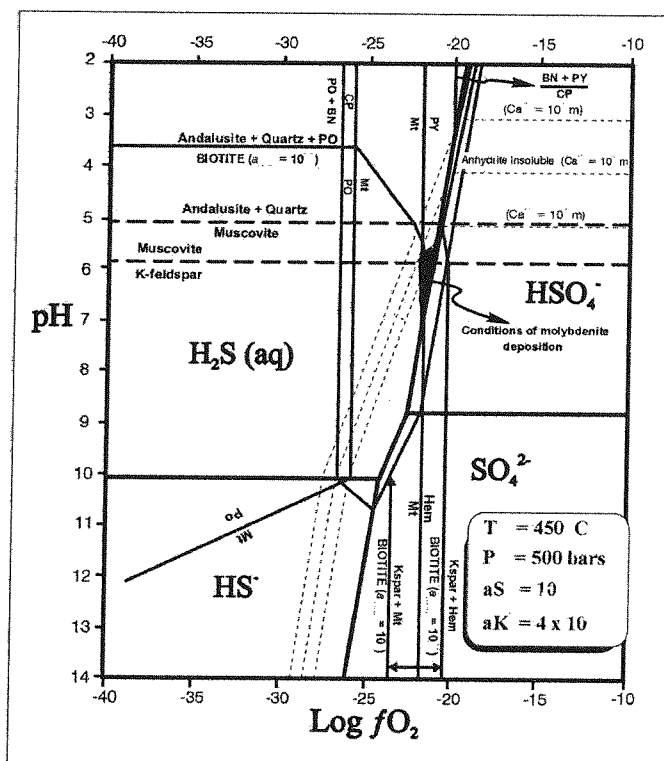
شکل (۵) نمودار $\text{Log}f\text{O}_2\text{-log}f\text{S}_2$ که برای کانی زائی و دگرسانی رگه‌های گروه دو محاسبه شده است. در این نمودار میدان پایداری کانسار، سیلیکاتها و اکسیدها در دمای 450°C و فشار 500 bar آمده است. پایداری کانیها در سیستم‌های Cu-Fe-S-O و K-Al-Si-O-H با قدرت یونی برابر ۱ و مولالیت ۰/۱ تا $\text{Ca}^{+2} = 0.01$ و $\text{aK}^+ = 0.04$ و $\text{aS} = 0.1$ محاسبه شده است. اکتیویته‌ها بر اساس محاسبات تفکیکی و از روی اطلاعات حاصل از سیالات در گیر بدست آمده است. مرزهای پایداری برای ذرات یونی با استفاده از برنامه SUPCRT92 [14] محاسبه شده‌اند. میدان پایداری پیرویت، پیریت، مگنتیت، کالکوپیریت، بورنیت و هماتیت به وسیله خطوط ضخیم نشان داده شده است. خطوط منقطع نازک نشان‌دهنده (pH) ثابت، و خطوط ممتد و ضخیم‌تر نشان دهنده تبدیل فلدسپات پتاسیم‌دار - موسکویت در $\text{pH} = 5/9$ و موسکویت - آندالوزیت در $\text{pH} = 5/1$ می‌باشد. 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 کانی‌ها در رگه‌های گروه دو و نیز تا حدی گروه سه نشان می‌دهد. علائم اختصاری: پیرویت (PO)، پیریت (PY)، مگنتیت (Mt)، کالکوپیریت (CP)، بورنیت (BN)، هماتیت (Hem)، فلدسپات پتاسیم‌دار (Kspar) کولیت (CV)، و کالکوسیت (CC).

از شکل ۶ هم چنین می‌توان نتیجه گرفت که امکان هم‌زیستی پیریت، کالکوپیریت و بیوتیت گرمابی فقط در فوگاسیته‌های نسبتاً کم S_2 وجود دارد. در فوگاسیته‌های بالاتر S_2 (مثلاً در بخش مرکزی میدان پایداری پیریت)، بیوتیت آهن‌دار، نسبت به پیریت، ناپایدار می‌باشد. در واقع جابجینی 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 Ca^{2+} نیز در شکل ۶ نشان داده شده‌اند. هر دوی آنها در بخش هیپوزن سونگون دیده می‌شوند، هرچند 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 اکتیویته‌های مختلف Ca^{2+} می‌باشد.

۸- حلالیت مس و نهشت کالکوپیریت

اگر چه مطالعات بسیار دقیقی در مورد کانی‌شناسی، 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 سیستم‌های پورفیری و در حرارت‌های بالا منجر شده است پرداخته‌اند. سه استثنای قابل ذکر، مطالعات [3-4-11] می‌باشد. 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 مس‌دار در محلولهای کلریدی تا حرارت 250°C (و چند نمونه معدود در 300°C) را محاسبه نمود و نتایج آن را برای

نهشته‌های مس پورفیری به کار برد، در حالی که حرارت تشکیل این کانسارها بسیار بالا تر از آن است. آنان نتیجه‌گیری کردند که: (۱) کمپلکس‌های کلرید مس بیشترین اهمیت را در تشکیل این ذخایر معدنی دارا بوده و (۲) $\text{CuCl}_{2(aq)}$ در محلول، فرم غالب کمپلکس مس در محیط آبگونة در حرارت‌های بالای 300°C می‌باشد. آزمایشات بعدی توسط دانشمندان روسی [20-21-22-27] به مانند کارهای آزمایشگاهی در آزمایشگاه‌های دانشگاه مک‌گیل-کانادا نشان می‌دهد که CuCl_2 کمپلکس مس غالب در شرایط مورد نظر می‌باشد [10-28]. هزارخانی ۲۰۰۲، [9] با توجه به مطالعات [10-20-21-22-27-28] شرایط فیزیک و شیمیائی انحلال و نهشت مس را در 360°C مورد بررسی قرار داد، به طوری که تعیین این شرایط و استدلال آنکه در حرارت‌های بالاتر (450°C) چه رخ داده و در کمپلکس‌های مس چه تحولی ایجاد می‌گردد موضوعی بود که جای خالی آن حس می‌شد. در این تحقیق حلالیت مس در سیالات کانه‌ساز (مس‌های 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 نشان دادند که در شرایط حرارت بالا (450°C) تقریباً تمامی مس در محلول آبگونة به صورت محلول بوده و اگر مقادیر ناچیزی از کالکوپیریت نهشته شده است، نتیجه تغییر در دیگر پارامترهای ترمودینامیکی به غیر از حرارت می‌باشد.



شکل (۶) نمودار $\text{Log}f\text{O}_2$ -pH که برای کانی زائی و دگرسانی (بخش سایه زده شده) رگ‌های گروه یک محاسبه شده است. در این نمودار میدان پایداری کانسار، سیلیکاتها و اکسیدها در دمای 450°C و فشار 500 bar آمده است. پایداری کانیها در سیستم‌های K-Al-Si-O-H و Cu-Fe-S-O با قدرت یونی برابر ۱ و مولالیتنه ۰/۱ تا $\text{Ca}^{+2} = 0.001$ و $\text{aK}^+ = 0.04$ و $\text{aS} = 0.1$ محاسبه شده است. شرایط ترمودینامیکی که در طی آن مولبدین در معدن سونگون نهشته شده است بوسیله سایه مشخص شده است. علائم اختصاری: پروتیت (PO)، پیریت (PY)، مگنتیت (Mt)، کالکوپیریت (CP)، بورنیت (BN)، همانیت (Hem)، فلدسپات پتاسیم‌دار (Kspar)، کولیت (CV)، کالکوسیت (CC)، کوارتز (Qz) و موسکویت (Mus).

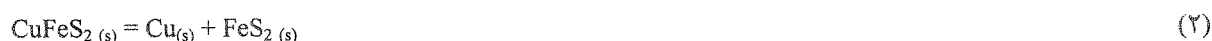
شکل ۷ نشان می‌دهد که حلالیت کالکوپیریت، تحت شرایط pH و $f\text{O}_2$ در سونگون، به شدت وابسته به دما می‌باشد. به طوری که در 450°C از 196000 ppm (چنانچه مولالیتنه کلراید آزاد به جای مقدار ۱ برای مس حل شده برابر با ۰/۴۹ باشد، این مقدار به 47000 ppm کاهش خواهد یافت) به 1 ppm در 300°C کاهش می‌یابد. مقدار مس سیالات اولیه کانه ساز که معدن سونگون را تشکیل داده‌اند در محدوده ۰/۰۲ تا ۰/۰۶ مولال، تغییر می‌کند که برابر با 1200 تا 3800 ppm تخمین زده شده است. مقایسه این داده‌ها نشان می‌دهد که سیالات کانه ساز در سونگون به میزان بالایی زیر حد اشباع نسبت به

کالکوپیریت بویژه در ابتدای شروع فعالیت گرمایی بوده‌اند. اشباع شدن مایعات آبگونه نسبت به مس در حدود 400°C اتفاق افتاده است. مشاهدات نیز این امر را تایید می‌کنند، به طوری که رگه‌های تشکیل شده در حرارت بیش از 400°C دارای مولیبدنیت و ندرتاً کالکوپیریت بوده، در حالی که نهشت اصلی کالکوپیریت در سونگون، در رگه‌های گروه دو در دماهای بین 300 تا 380°C (با مد 360°C) صورت گرفته است [9].

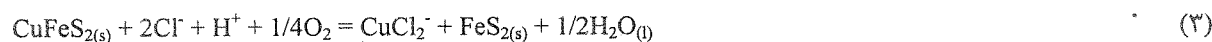
مرزهای پایداری کانیها در شکل ۷ بر اساس داده‌های ترمودینامیکی [28] و برای واکنش (۱) رسم شده است:



به علت عدم حضور مس خالص در ذخایر هیپوژن مس پورفیری، می‌توان واکنش (۱) را بر اساس کالکوپیریت نوآرایی نمود. این امر با اضافه کردن واکنش (۲) انجام شده است:

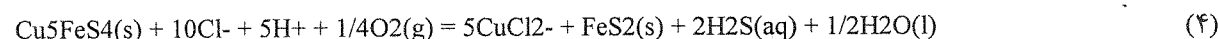


که مرزهای پایداری کانیها برای واکنش (۳) تعیین می‌شود:



داده‌های ترمودینامیکی برای واکنش (۲) از SUPCRT 92 [14] به دست آمده است. مقدار محاسبه شده $(\text{Log } K_3)$ در 450°C و فشار 500 bar، برابر $+11/37$ می‌باشد (جدول ۲ را برای محاسبه $\text{Log}K_1$ ، $\text{Log}K_2$ ، $\text{Log}K_3$ مشاهده نمایید) یکی از ویژگیهای واکنش (۳) آن است که نسبت به غلظت آهن و سولفور آبگونه مستقل می‌باشد.

واکنش (۳) تا زمانی مصداق دارد که مرزهای فاز کانیها با یکدیگر تداخل نمایند. برای مثال در منطقه پیریت + بورنیت، واکنش (۳) به صورت واکنش (۴) باز نویسی می‌گردد:



که وابسته به غلظت H_2S می‌باشد. انحراف در شیب منحنی انحلال نشان داده شده در شکل ۶ از استوکیومتری واکنشهای مرتبط، برای مثال واکنش (۴)، محاسبه شده است:

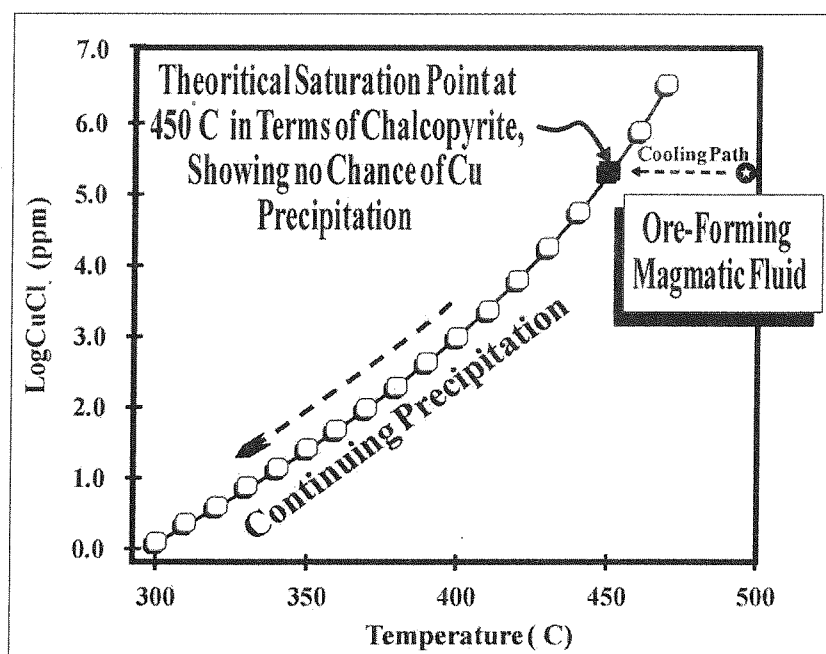
$$d\{\log/\text{O}_2\}/d\{\text{pH}\} = +20.$$

همان طور که از واکنش (۳) مشخص است، حلالیت مس برای مجموعه پیریت + کالکوپیریت در شرایط $f\text{O}_2$ بالا، pH پائین و غلظت بالای کلرید، بالاترین مقدار خود می‌باشد.

همان طور که پیشتر بحث شد، یک حالت گذار از رسوب مولیبدنیت (شکل ۶) که در ابتدا نهشته شده است به نهشت بعدی مس وجود دارد که خود نشانگر این است که کاهش دما کنترل کننده فرآیند نهشت مس در مقیاس اقتصادی است. وابستگی حرارتی حلالیت مس برای محلولی با $a\text{Cl}^{-} = 1 \text{ mole}$ (در 360 و 450°C)، به ترتیب $1/04$ و $0/49$ مول می‌باشد این ارقام بر اساس درجه شوری مایعات درگیر و محاسبات تفکیک پذیری اجزای تشکیل دهنده در محیط آبی و فشار 500 bar محاسبه شده‌اند. در شکل ۷ محاسبات بر مبنای واکنش (۳) 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 هیپوژن وجود داشته‌اند، تثبیت گردیده است. pH با فرض هم وجودی موسکوویت، آندالوزیت 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). داده‌های ترمودینامیکی برای حلالیت مس توسط [27] ارائه گردیده و همه واکنشهای دیگر از SUPCRT 92 [14] اقتباس شده‌اند. (جدول ۱)

طبق مدل پیشنهادی مقاله [11] سیالات ارتوماگماتیک غنی از مس در طول سرد شدن سیستم و تبلور ماگمای اولیه سونگون ایجاد شده‌اند. ساز و کاری که به وسیله آن 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 می‌کرده و به تدریج باعث نهشت و یا بر عکس انحلال مس سونگون شده‌اند، در حرارتی بالاتر از مقالات [9, 11] مورد بررسی قرار گرفته است.

شواهد متعددی از بروز جوشش در سونگون نشان می‌دهد 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 می‌روند [6]، مبین این نکته هستند که بیشترین افزایش pH نیز در ابتدا اتفاق افتاده است. از سوی دیگر، بخش اعظم کالکوپیریت در طول مراحل کاهش یافتن فعالیت گرمایی ارتوماگماتیک (رگه‌های گروه دو)، یعنی بعد از این که بیشترین تغییرات pH اتفاق افتاده، نهشته شده است. نتیجه آن که افزایش pH در تمرکز اصلی مس، از اهمیت کمتری برخوردار است.



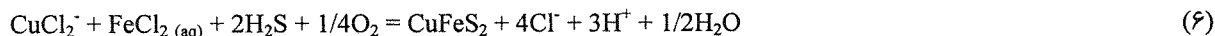
شکل (۷) حلالیت کالکوپیریت به عنوان تابعی از دما در اکتیویته یون کلر برابر با ۱ مولال (برای درک محاسبات انجام شده لطفاً به متن مراجعه نمایید). توجه شود که حلالیت کالکوپیریت تحت شرایط موجود در سونگون به شدت وابسته به دما می‌باشد. به طوری که از بیش از 100000 ppm در 450 °C به حدود 1 ppm در 300 °C می‌رسد. این بدان معناست که در دمای 300 °C محلول گرمایی واجد کمتر از 1 ppm کالکوپیریت است در صورتی که در دماهای بالا تقریباً تمامی مس در حالت محلول بوده، به عبارتی دیگر نهشت مس صورت نمی‌گیرد.

علیرغم تغییرات در pH و f_{O_2} ، کاهش دما تقریباً نقش اصلی را در نهشته شدن کالکوپیریت بازی می‌کند. افت مشخصی در دما در حین نهشت اولیه مولیبدن (حدود 450 °C) و مرحله اصلی نهشته شدن مس (حدود 360 °C) رخ داده است. در دمای بالاتر (450 °C)، سیالات دارای درجه شوری بالا، f_{O_2} ، f_{S_2} ، pH، بیان شده برای سیالات ارتوماگماتیک سونگون، نسبت به کالکوپیریت با غلظتی تقریباً برابر با 100000 ppm اشباع بوده‌اند، در حالی که در دمای پائین تر (360 °C) غلظت لازم برای اشباع شدن تنها 50 ppm بوده است. همان طور که بیشتر بحث گردید، مقدار مس سیال کانه‌ساز سونگون حداکثر 3800 ppm تخمین زده شد که این مقدار مربوط به دمای اشباع کالکوپیریت در حرارت‌های 400 ± 15 °C می‌باشد. بنابراین نتیجه می‌شود که سیالات کانه ساز اولیه شدیداً نسبت به مس زیر حد اشباع بوده‌اند، ولی وقتی که دمای این سیالات تا مرحله اصلی نهشت مس پائین آمدند، بیش از ۹۵ درصد وزنی مقدار مس آنها نهشته گردیده است.

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



مطالعات نظری نشان داده است که این واکنش از چپ به راست با کاهش دما خصوصاً زیر $400^\circ C$ پیشرفت می‌نماید. سولفید آبدار تولید شده، سپس می‌تواند با مس نامحلول و آهن برای رسوب کالکوپیریت ترکیب گردد (واکنش ۶):



البته باید یادآور شد که تولید H^+ ناشی از فرو پاشی اسید سولفوریک در واکنش (۵)، اثر افزایش غلظت H_2S بر حلالیت کالکوپیریت را خنثی خواهد کرد و مطابق واکنش (۶) می‌تواند عملاً به انحلال کالکوپیریت، ارجح بر رسوب آن منجر شود.

۶- نتیجه گیری

۱- طبق محاسبات انجام شده در این تحقیق، نتیجه می‌شود که حرارت $450^\circ C$ درجه سانتیگراد در محلول‌های آبگونه کانه‌دار سونگون، به طور مشخصی عامل بازدارنده‌ای برای نهشت مس می‌باشد. حلالیت کالکوپیریت در شرایط pH, fS_2, fO_2 تعیین شده برای سیستم گرمابی سونگون، که خود منتج از مدل‌سازیهایی ترمودینامیکی برای دگرسانی و کانی زائی است، وابستگی شدید سیستم به دما را ثابت می‌کند، به طوری که این حلالیت از حدود 100000 ppm در $450^\circ C$ به 25 ppm در $350^\circ C$ کاهش می‌یابد. می‌توان اثر تدریجی کاهش حرارت را بر روی نهشت اقتصادی مس در رگه‌های گروه اول تا سوم مشاهده نمود.

۲- بر اساس این تحقیق همچنین می‌توان اظهار داشت که معدن مس پورفیری سونگون در نتیجه جدایش سیالات گرمابی (ارتوماگمایی) با شوری بالا (حدود ۵۵ درصد وزنی $NaCl$ از یک ماگمای دیوریت گرانودیوریتی تشکیل گردیده است. بخش اصلی کانی زائی مس، در طی مراحل کاهش حرارت این سیالات رخ داده است.

۷- تشکر

در اینجا لازم میدانم از پدرم، مرحوم آقای قدرت اله هزارخانی که علاوه بر تشویق همیشگی خود، همواره محیطی پر آرامش را در حیطه زندگی ایجاد نموده بودند، سپاسگذاری نمایم.

جدول (۱) مقادیر لگاریتم ثابت تعادل برای واکنشهای ذیل در $450^\circ C$ درجه سانتیگراد و 500 بار فشار.

#	Reaction	Log K
		$450^\circ C$
1	$3\text{Pyrrhotite} + 2O_2 = \text{Magnetite} + 1.5S_2$	38.89
2	$3\text{Pyrite} + 2O_2 = \text{Magnetite} + 3S_2$	29.70
3	$\text{Annite} + 0.5O_2 = \text{Orthoclase} + \text{Water} + \text{Magnetite}$	12.71
4	$2\text{Magnetite} + 0.5O_2 = 3\text{Hematite}$	10.81
5	$\text{Bornite} + 4\text{Pyrrhotite} + S_2 = 5\text{Chalcopyrite}$	9.45
6	$4\text{Muscovite} + 4H^+ + 6\text{Water} = 6\text{Kaolinite} + 4K^+$	4.63
7	$\text{Pyrrhotite} + 0.5S_2 = \text{Pyrite}$	3.10
8	$2\text{Covellite} = \text{Chalcocite} + 0.5S_2$	-0.68
9	$\text{Bornite} + 4\text{Pyrite} = 5\text{Chalcopyrite} + S_2$	-2.80

10	Muscovite + 2K ⁺ + 6Quartz = 3Orthoclase + 2H ⁺	-6.93
11	Annite + 3S ₂ = Orthoclase + 3Pyrite + Water + 1.5O ₂	-16.99
12	Hematite + 2S ₂ = 2Pyrite + 1.5O ₂	-23.41
13	Annite + 1.5S ₂ = Orthoclase + 3Pyrrhotite + Water + 1.5O ₂	-26.17
14	Bornite + 2Hematite + 3S ₂ = %chalcopyrite + 3O ₂	-49.61
15	3Bornite + 4Magnetite + 9S ₂ = 15Chalcopyrite + 8O ₂	-
16	H ₂ S = H ⁺ + HS ⁻	127.21
17	HS ⁻ + 2O ₂ = SO ₄ ⁻² + H ⁺	-10.07
18	0.5S ₂ + 0.75O ₂ + Water = SO ₄ ⁻² + 2H ⁺	36.24
19	HSO ₄ ⁻ + SO ₄ ⁻² + H ⁺	16.59
20	Hs ⁻ = H ⁺ + S ⁻²	-8.77
21	0.5S ₂ + Water = HS ⁻ + H ⁺ + 0.5O ₂	-9.72
22	15Chalcopyrite + 18Water + 35O ₂ = 3Bornite + 4Magnetite + 18SO ₄ ⁻² + 36H ⁺	-19.66
23	5Chalcopyrite + 6Water + 12O ₂ = Bornite + 2Hematite + 6SO ₄ ⁻² + 36H ⁺	425.74
24	2Pyrite + 4Water + 7.5O ₂ = Hematite + 4HSO ₄ ⁻ + 4H ⁺	149.12
25	2Pyrite + 4Water + 7.5O ₂ = Hematite + 8H ⁺ + 4SO ₄ ⁻²	124.77
26	Annite + 6HS ⁻ + 6H ⁺ + 1.5O ₂ = K-feldspar + 3Pyrite + 7Water	89.75
27	5Chalcopyrite + 2H ₂ S + O ₂ = Bornite + 4FeS ₂ + 2Water	100.96
28	Pyrrhotite + Hs ⁻ + H ⁺ + 0.5O ₂ = Pyrite + Water	21.98
29	Pyrrhotite + H ₂ S + 0.5O ₂ = Pyrite + Water	26.11
30	Annite + 0.5O ₂ = Magnetite + K-feldspar + Water	12.65
31	2Magnetite + 0.5O ₂ = 3Hematite	12.71
32	Pyrrhotite + 0.5S ₂ = Pyrite	10.81
33	TiO ₂ + SiO ₂ + Ca + Water = SiCaTiO ₅ + 2H ⁺	3.06
34	3Pyrrhotite + 3Water + 0.5O ₂ = Magnetite + 3HS ⁻ + 3H ⁺	-5.80
35	5Chalcopyrite + 2HSO ₄ ⁻ + 2H ⁺ = Bornite + 4Pyrite + 2Water + 3O ₂	-20.08
36	3Pyrite + 6Water = Magnetite + 6HS ⁻ + 6H ⁺ + O ₂	-47.88
37	15Chalcopyrite + 18Water + O ₂ = 3Bornite + 4Magnetite + 18HS ⁻ + 18H ⁺	-88.24
38	Annite + 6SO ₄ ⁻² + 6H ⁺ = K-feldspar + 3Pyrite + 4Water + 12O ₂	-
39	4Muscovite + 4H ⁺ + 6Water = 6Kaolinite + 4K ⁺	240.17
40	K-feldspar + Na ⁺ + H ⁺ = Albite + K ⁺ + H ⁺	-
41	Muscovite + Na ⁺ + H ⁺ = Paragonite + K ⁺ + H ⁺	167.58
42	Muscovite + 2K ⁺ + 6SiO ₂ = 3K-feldspar + 2H ⁺	4.63
43	5Chalcopyrite + 2Water + 3O ₂ = Bornite + 4Pyrrhotite + 2HSO ₄ ⁻ + 2H ⁺	-0.78
44	5Chalcopyrite + 2HS ⁻ + 2H ⁺ + O ₂ = Bornite + 4Pyrite + 2Water	-1.33
45	Fe + HS ⁻ + H ⁺ + 0.5O ₂ = Pyrrhotite + Water	-6.93
46	Fe + H ₂ S + 0.5O ₂ = Pyrrhotite + Water	41.23
47	Calcite + 2H ⁺ = Ca ⁺² + CO ₂ + Water	42.12
		27.72
		17.66
		8.80

48	$5\text{Chalcopyrite} + 2\text{Water} = \text{Bornite} + 4\text{Pyrrhotite} + 2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2$	-28.63
49	$5\text{Chalcopyrite} + 2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ = \text{Bornite} + 4\text{Pyrite} + 2\text{Water} + 3\text{O}_2$	-30.37
50	$\text{Anhydrite} + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{+2} + \text{H}_2\text{S} + 2\text{O}_2$	-39.98
51	$5\text{Chalcopyrite} + 2\text{Water} = \text{Bornite} + 4\text{Pyrrhotite} + 2\text{HS}^- + 2\text{H}^+ + \text{O}_2$	-48.76
52	$\text{Anhydrite} + \text{H}^+ = \text{Ca}^{+2} + \text{HS}^- + 2\text{O}_2$	-50.05
53	$5\text{Chalcopyrite} + 2\text{HSO}_4^- + 2\text{H}^+ = \text{Bornite} + 4\text{Pyrite} + 2\text{Water} + 3\text{O}_2$	-47.88
54	$3\text{Annite} + 3\text{H}^+ + 1.5\text{O}_2 = 3\text{Magnetite} + 3\text{K}^+ + 7.5\text{SiO}_2 + 4.5\text{Water} + 1.5\text{Andalusite}$	47.70
55	$3\text{Annite} + 2\text{H}^+ + 1.5\text{O}_2 = \text{Muscovite} + 3\text{Magnetite} + 2\text{K}^+ + 6\text{SiO}_2 + 3\text{Water}$	45.07
56	$\text{Annite} + 0.75\text{O}_2 = 1.5\text{Hematite} + \text{K-feldspar} + \text{Water}$	18.12
57	$3\text{Pyrrhotite} + 3\text{Water} + 0.5\text{O}_2 = \text{Magnetite} + 3\text{H}_2\text{S}$	10.12
58	$\text{Annite} + 3\text{H}_2\text{S} + 2/3\text{K}^+ + 3\text{Pyrrhotite} + 4\text{Water}$	3.35
59	$2\text{Muscovite} + 2\text{H}^+ = 3\text{Andalusite} + 2\text{K}^+ + 3\text{SiO}_2 + 3\text{Water}$	5.25
60	$3\text{Pyrrhotite} + 2\text{K}^+ = 2\text{Muscovite} + 2\text{H}^+ + 6\text{SiO}_2$	-3.70
61	$\text{Anhydrite} + \text{H}^+ = \text{Ca}^{+2} + \text{HSO}_4^-$	-5.05
62	$3\text{Pyrite} + 6\text{Water} = \text{Magnetite} + 6\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2$	-27.84

جدول (۲).

Reactions in 500 (bars)	No.	T °C	400	410	420	430	440	450
$\text{CuFeS}_2 (\text{s}) = \text{Cu} (\text{s}) + \text{FeS}_2 (\text{s})$	1	Log K ₁	-3.540	-3.530	-3.520	-3.511	-3.503	-3.495
$\text{Cu} (\text{s}) + 2\text{Cl}^- (\text{aq}) + 0.25\text{O}_2 (\text{g}) + \text{H}^+ = \text{CuCl}_2 (\text{aq}) + 0.5\text{H}_2\text{O} (\text{l})$	2	Log K ₂	13.35	13.56	13.81	14.11	14.46	14.86
$\text{CuFeS}_2 (\text{s}) + 2\text{Cl}^- (\text{aq}) + 0.25\text{O}_2 (\text{g}) + \text{H}^+ = \text{CuCl}_2 (\text{aq}) + \text{FeS}_2 (\text{s}) + 0.5\text{H}_2\text{O} (\text{l})$	3	Log K ₃	9.81	10.03	10.29	10.60	10.95	11.37
$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10} (\text{OH})_2 + 2\text{K}^+ + 6\text{SiO}_2 = 3\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 2\text{H}^+$	4	Log K ₄	-7.13	-7.09	-7.05	-7.01	-6.98	-6.93
		pH	5.57	5.55	5.53	5.51	5.49	5.47
$3\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 0.5\text{O}_2 (\text{g})$	5	Log K ₅	-12.15	-11.87	-11.59	-11.33	-11.07	-10.81
		fO ₂	-24.30	-23.74	-23.19	-22.65	-22.13	-21.63
		CuCl ₂ (ppm)	931	2229	5908	17033	53963	196038

K₁, K₄ and K₅ values from SUPCRT92, K₂ values from Zotov et al., 1995, K₃ = K₁ + K₂

مراجع

- [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: JONE 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 chalcopyrite 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 (2002) Specific Physico-Chemical Conditions (360 °C) for Chalcopyrite Dissolution/Deposition in the Sungun Porphyry Copper Deposit, Iran. *AMIRKABIR JOURNAL OF SCIENCE AND TECHNOLOGY*, v. 13, no. 52, p. 668-687.
- [10] Hezarkhani A, Williams-Jones AE, and Gammons CH, (1999) Factors controlling copper solubility and chalcopyrite deposition in the Sungun porphyry copper deposit, Iran. *MINERALIUM DEPOSITA*, vol. 34, pp. 770-783.
- [11] 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.
- [12] Hezarkhani A, (2002), Igneous Petrology of the Intrusive Rocks Hosting the Sungun Porphyry Copper Deposit, Iran (submitted).
- [13] Hezarkhani A, (1997) Physicochemical controls on alteration and copper mineralization in the Sungun porphyry copper deposit, Ph.D thesis. MCGILL UNIVERSITY. 281 P.
- [14] 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.
- [15] Lagache M, Weisbrod A (1977) The system: two alkali feldspars-KCl-NaCl-H₂O at moderate to high temperatures and low pressures: *MINERALOGY AND PETROLOGY*, by Springer-Verlag, p. 77-101
- [16] Norman DK, Parry WT, Bowman JR (1991) Petrology and geochemistry of propylitic alteration at Southwest Tintic, Utah: *ECONOMIC GEOLOGY*, v. 86, p. 13-28.
- [17] Ramboz C, (1979) A fluid inclusion study of the copper mineralization in southwest Tintic district (Utah): *BULL. MINÉRALOGIE*, v. 102, p. 622-632.
- [18] Sillitoe, R. H., 1972, A plate tectonic model for the origin of porphyry copper deposits: *Economic Geology*, v. 76, p. 184-197.
- [19] Sillitoe, R. H., 1973, Geology of the Los Pelambres porphyry copper deposit, Chile: *ECONOMIC GEOLOGY*, v. 68, p. 1-10.
- [20] Var'yash LN, (1991) An experimental study of Cu(I) complexing in NaCl solutions at 300 ° and 350 °C. *GEOKHIMIA*, 8, p. 1166-1174.
- [21] Var'yash LN, Rekharskiy VI. (1991) On the behavior of monovalent copper in chloride solutions. *GEOCHEMISTRY INTERNATIONAL*, 18(7), 1003-1008.
- [22] Var'yash LN, Rekharskiy VI. (1981) Behaviour of Cu(I) in chloride solutions: *GEOCHEMISTRY INTERNATIONAL*, No. 7, p.1003-1008.
- [23] Weisbrod A, (1981) Fluid inclusions in shallow intrusives: *MINERALOGICAL ASSOCIATION OF CANADA*, short course handbook, v. 6, p. 241-277.
- [24] 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.
- [25] Wood BJ, Fraser DG, (1977) *Elementary thermodynamics for geologists*. OXFORD UNIVERSITY PRESS. 303p.
- [26] Xiao Z, Gammons CH, Williams-Jones AE (in prep.) Experimental study of the solubility of copper in aqueous chloride solutions to 300 °C.
- [27] 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.