

شرایط شیمیائی - فیزیکی تشکیل یک سیستم پورفیری غیر اقتصادی (ریگان بم - کرمان)

اردشیر هزارخانی

استادیار

دانشکده مهندسی معدن، متالورژی و نفت، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

چکیده

سیستم پورفیری ریگان در یک استوک دیوریت/گرانودیوریت تا کوارتز مونوزوئیتی تزریقی در سنگهای رسوبی - آتشفشانی ائوسن تشکیل شده است. نهشت مس اساساً در دگرسانی پتاسیک و کمتر همراه با دگرسانی سربستیک صورت گرفته است. اطلاعات مربوط به مایعات درگیر، همزادی کانی‌شناسی و بررسی‌های سر زمین نشان می‌دهند که بیشتر کانی‌زائی مس در ریگان در فاز فعالیت ارتوماگماتیک و در دامنه حرارتی ۳۵۰ تا ۵۵۰ °C (با مد ۵۰ °C) انجام شده است. این اطلاعات همچنین نشان دهنده درگیری سیستم گرمایی با آبهای جوی و چندین مرحله جوشش می‌باشد. در این تحقیق به منظور نشان دادن قلمروهای پایداری مجموعه‌های کانی‌زایی و مناطق دگرسانی، از اطلاعات ترمودینامیکی به عنوان تابعی از fO_2 (فوکاسیته) و fS_2 و pH و aCl (اکتیویته) در حرارت برآزش شده ۴۸۰ °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 (>۴۵۰ °C) در ریگان بیش از ۱۰۰۰۰۰ ppm بوده، در صورتی که مقدار مس موجود در مایع اولیه که عامل اصلی کانی‌زائی مس است، طبق اطلاعات به دست آمده از مطالعه سیالات درگیر برابر ۲۰۰۰-۱۲۰۰ 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 ۵۰۰ °C و با کالکوپیریت بسیار کم، مطابقت دارد. با کاهش حرارت، حلالیت کالکوپیریت به طور ناگهانی کم می‌شود و در حرارت ۴۰۰ °C به ۱۰۰۰ ppm می‌رسد، که مطابق مقادیر به دست آمده از مطالعه مس موجود در سیالات درگیر می‌باشد. در سیستم پورفیری ریگان، حرارت هیچگاه به کمتر از ۴۰۰ °C قبل از تفکیک کامل مس از سیال مولد نرسیده است. این محاسبات دقیقاً بخش اعظم کانی‌زائی مس که در ریگان در رگه‌هایی که خود در حرارت‌های ۴۰۰-۶۰ °C تشکیل شده‌اند، غیر ممکن است که یک پتانسیل معدنی مس پورفیری تشکیل دهد. عوامل دیگری که ممکن است انحلال کالکوپیریت را کاهش داده باشند عبارتند از افزایش pH، کاهش fO_2 و aCl. محاسبات انجام شده در این مقاله نشان می‌دهد که سیستم ریگان به طور بخشی در حرارت بالا، و تحت عواملی چون pH بالا، کاهش در aCl و همراهی جوشش تشکیل شده است. مجموعه این عوامل در حرارت بالای سیستم ریگان می‌تواند مانعی جدی برای آن در جهت ایجاد یک نهشته مس پورفیری اقتصادی باشند.

کلمات کلیدی

ریگان، ترمودینامیک، انحلال/ نهشت، پورفیری.

Physico-Chemical Conditions for an Uneconomic Porphyry System, Raigan-Bam

A. Hezarkhani

Assistant Professor

Department of Mining, Metallurgy and Petroleum
Engineering, Amirkabir University

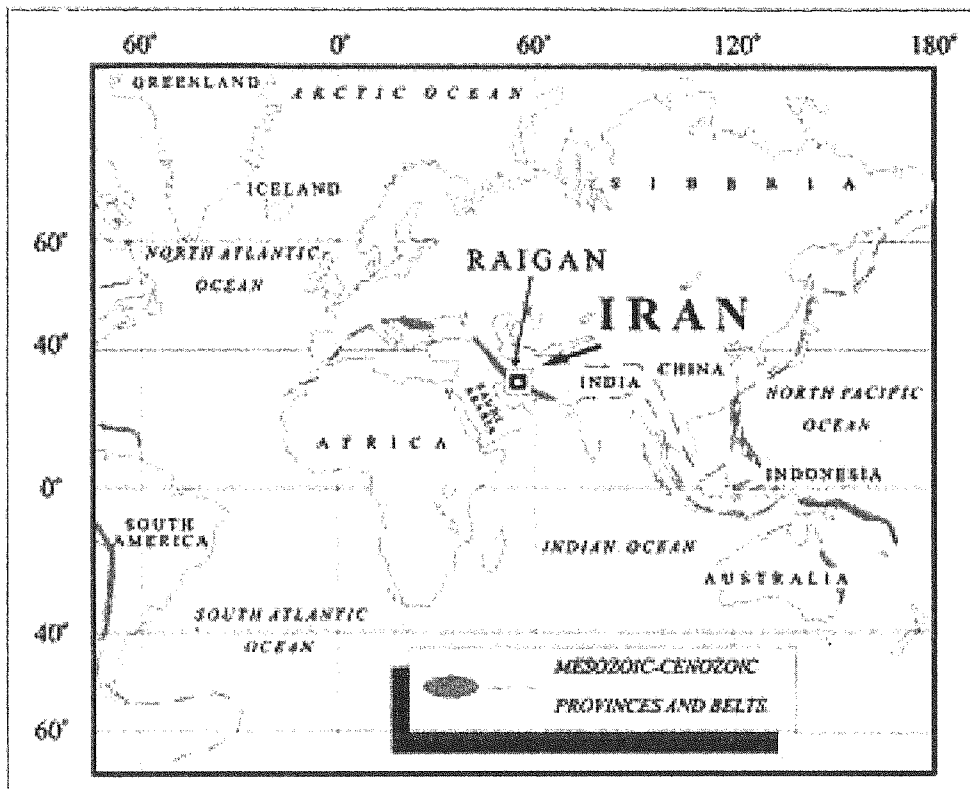
Abstract

The Raigan porphyry system that intruded Eocene volcano-sedimentary 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 mineral paragenesis and Field relationships, it is concluded that the main copper mineralization at Raigan system occurred in the temperature range of 350-550 °C (with the mode of 450 °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 460 °C and the pressure of 550 bars) for the chalcopyrite dissolution and deposition. During potassic alteration (>550 °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 1200-2000 ppm. This indicates that the fluid was initially undersaturated with respect to chalcopyrite, which agrees with the observation that veins formed at $T > 500$ °C and contain rarely 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 the Raigan porphyry system, the temperature never drops to less than 400 °C degree before all the copper separates from the fluid. These calculations are consistent with observations that the bulk of the chalcopyrite deposited at Raigan system, is hosted by veins formed at approximate temperatures more than 450 ± 60 °C, which according to the previous measurements, it is impossible to have a copper deposit. Other factors that may reduce chalcopyrite solubility are increase in pH , decrease in fO_2 and aCl . Based on the calculations of this paper, it is proposed that the Raigan porphyry system formed partly in high temperature, high pH , and decrease in aCl that accompanied boiling. The combination of these factors in high temperatures could seriously prevent the Raigan system to produce an economic porphyry copper deposit.

مقدمه

پتانسیل معدنی مس ریگان همراه با سنگهای نفوذی کالکو - آلکان در کمربند آذرین سنوزوئیک سهند - بزمان خود بخشی از نوار پورفیری مس دار شرقی جهان محسوب می شود (شکل ۱). در این تحقیق از اطلاعات پایه شیمی - فیزیکی که از مطالعه مایعات درگیر در نمونه های کانه دار این اثر پتانسیل معدنی بدست آمده اند، استفاده شده است. بر اساس این مطالعات مشخص شده است که فعالیتهای گرمابی اولیه توسط مایعات ارتوماگماتیک در بخش مرکزی و مایعات جوی در بخشهای حاشیهای صورت گرفته است که به ترتیب ایجاد 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 فیلک در بخشهای بالاتر شده است. نهشته گذاری بخش اصلی مس فاز اولیه و توسط مایعات ارتوماگماتیک و در حرارت بسیار بالا صورت گرفته است. در عین حال بخش قابل توجهی از مس بعداً توسط مایعات آمیخته (ماگمائی و جوی) از عمق شسته شده و در قسمتهای سطحی تر دوباره نهشته شده است که این بخش از مس بر اثر فرسایش سطحی از بین رفته است.

هدف این مقاله مشخص کردن شرایط فیزیک و شیمیائی محیط گرمابی در حرارت ۴۶۰ °C و نیز نشان دادن این شرایط به عنوان مهم ترین عامل جلوگیری از نهشت اقتصادی مس می باشد. برای دستیابی به این اهداف، از کارهای تجربی و مدل سازی [1-2-3-4-8-20-21-22-27] استفاده شده است.



شکل (۱) ایالت‌ها و نوارهای کانی‌زائی مس پورفیری در جهان و ارتباط آنها با کمربندهای کوهزائی [19-20].
سیستم پورفیری ریگان در ایران بر روی کمربند کوهزائی آلپ - هیمالیا قرار دارد.

۱- موقعیت زمین شناسی

پتانسیل معدنی ریگان در ۱۸۵ کیلومتری جنوب شرقی شهر کرمان (استان کرمان) و شهرستان بم قرار دارد (شکل ۲) و شامل یک استوک دیوریت/گرانودیوریت تا کوارتز مونزونیتی با سن میوسن می‌باشد. فعالیت‌های آذرین در این ناحیه به جایگزینی دایکهای آندزیتی حجیمی در بخش شرقی ختم می‌گردد. حداکثر عمق تزریق با توجه به مجموعه استراتیگرافی پوشاننده استوک، ۲۰۰۰ متر تخمین زده شد. تمام واحدهای تزیقی دارای یک ماگمای اولیه آندزیتی با پتاسیم بالا بوده که کانیهای پلاژیوکلاز، فلدسپات پتاسیم‌دار، کوارتز، هورنبلند، بیوتیت، تیتانیت، آپاتیت و زیرکن به طور عموم در آنها دیده می‌شود [13].

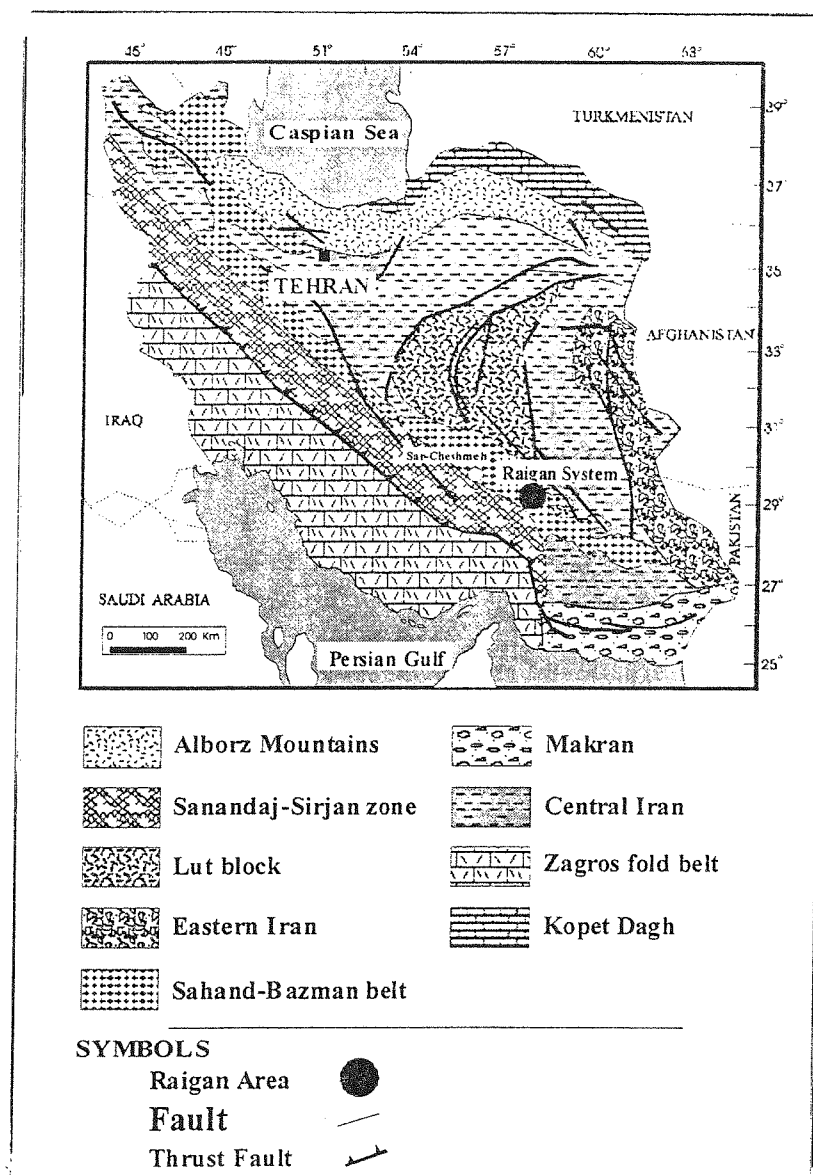
۲- دگرسانی و کانی‌زائی

پتانسیل معدنی ریگان که در یک توده دیوریتی/گرانودیوریتی حادث شده دارای چهار گروه رگه اصلی می‌باشد. ایجاد رگه‌ها همراه با وقوع دگرسانی پتاسیک (بخش مرکزی) و پروپیلیتیک (بخش محیطی) در ابتدا و دگرسانی سدیک و فلیک در مراحل بعدی صورت گرفته است. رگه‌های اولیه (گروه یک) شامل کوارتز + انیدریت ± فلدسپات پتاسیم دار ± سریسیت همراه با ذرات بسیار کوچک پیریت، کالکوپیریت، بورنیت، مگنتیت و پیروتیت می‌باشند و در بخش مرکزی توده دگرسان شده پتاسیک که پلاژیوکلاز و کانیهای مافییک به ترتیب توسط فلدسپات پتاسیم و بیوتیت‌های غنی از منیزیم جایگزین شده‌اند، دیده می‌شوند. این رگه‌ها منقطع هستند و با ضخامت متفاوت خود (از ۱ تا ۱۰ میلی متر) و حاصل شکستگی (Hydrofracturing) توده دیوریتی/گرانودیوریتی توسط فشار سیالات ارتوماگماتیک می‌باشند.

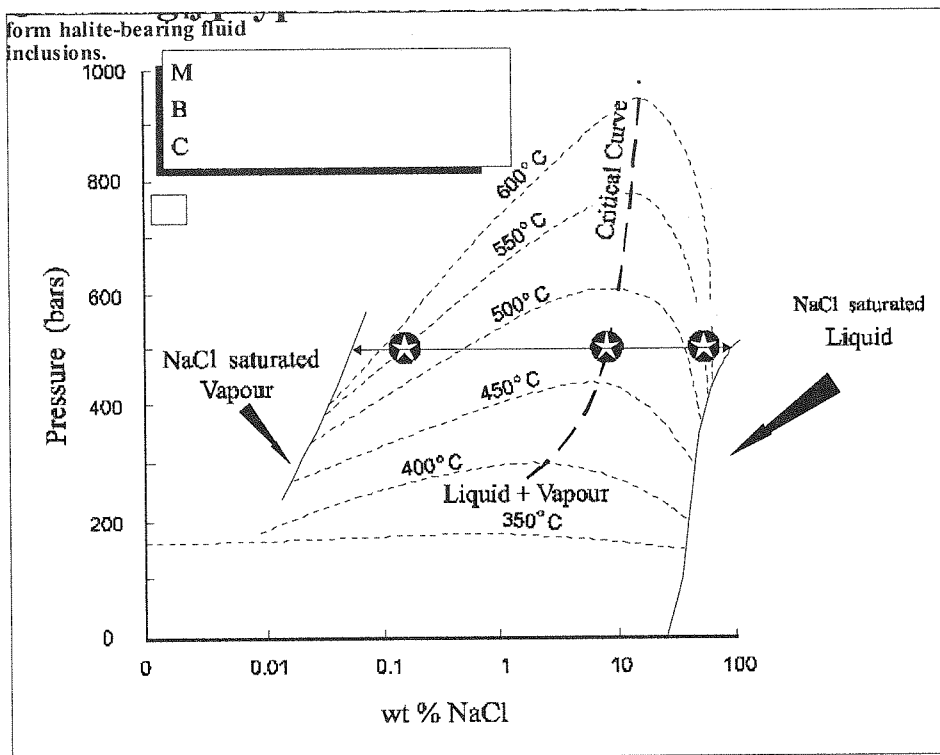
گروه بعدی رگه‌ها (گروه دو) در بخش پتاسیک (بخش مرکزی توده) قرار دارد و شامل کوارتز + کالکوپیریت + سریسیت + پیریت ± پیروتیت ± مگنتیت ± هماتیت می‌باشد. این گروه بیشتر از گروه یک مداوم داشته و دارای ضخامت ۱ تا ۱۵ میلیمتر بوده و به طور شاخص توسط هاله‌های دگرسانی که در آنها سریسیت جانشین بیوتیت ثانویه شده، احاطه گردیده است. همان

طور که در ادامه مشخص شده است، این رگه‌ها حاصل اولین فعالیتهای گرمایی ارتوماگمائی می‌باشند. تمامی کانی‌زائی مس، در طی تشکیل رگه‌های گروه یک و دو صورت گرفته است. بر اساس مطالعات انجام شده بر روی مایعات درگیر در پتانسیل معدنی ریگان، 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، (به ترتیب 60 ± 550 °C و 460 ± 60 °C) بوده‌اند. این سیالات ارتوماگمائی بارها جوشش داشته‌اند.

رگه‌های گروه سه شامل کوارتز + پیریت + کلسیت ± سربیسیت ± کالکوپیریت ± انیدریت (ژیپس) ± روتیل ± هماتیت می‌باشند. این رگه‌ها به طور کلی در بخش بالائی پتانسیل معدنی، جایی که دگرسانی فیلیک اتفاق افتاده و در آن تمام سیلیکاتهای اولیه توسط سربیسیت، کوارتز و پیریت‌های ثانویه جایگزین شده‌اند، دیده می‌شود. رگه‌های گروه سه به طور نسبی تداوم داشته، کمابیش لایه‌ای شکل (بافت شکسته و پر شده) و دارای ضخامت بین ۳ تا ۵۰ میلی متر هستند. همچنین مقدار کمی مس در این رگه‌ها و به صورت پراکنده در سنگهای فیلیکی شده و سنگهای سیلیسی میزبان دیده می‌شود. سیالات گرمایی عامل تشکیل رگه‌های گروه سه هستند و برای ایجاد دگرسانی فیلیک، به شدت با مایعات جوی که دارای شوری بین ۱ تا ۱۸ درصد وزنی NaCl بوده‌اند، مخلوط شد‌اند. برای تشکیل بخشی از این سیالات که صرفاً منشاء ماگماتیک دارند همچنین پدیده عدم آمیختگی می‌تواند عامل تعیین کننده باشد (شکل ۳).



شکل (۲) نقشه زمین شناسی ایران همراه با زون‌های زمین شناسی. تغییر یافته بعد از [12].



شکل (۳) نمایش شماتیک تشکیل دو تیپ مختلف سیال درگیر با شوری بالا (C) و پائین (B) از یک سیال ماگماتیک (M). با استفاده از اطلاعات ماخذ [11,10].

آخرین فعالیت ماگماتی عامل تشکیل رگه‌های گروه چهار بوده است. این رگه‌ها شامل کوارتز شیری و یا کلسیت و یا ژیسیت ± پیریت می‌باشند. ضخامت این رگه‌ها به ۲۵ میلی متر می‌رسد و بیشتر در منطقه دگرسانی پروپلیتیک و کمتر در منطقه دگرسانی فیلیک و پتاسیک دیده می‌شوند. یک هاله سیلیسی با ضخامتی کمتر از ۲ سانتیمتر این رگه‌ها را احاطه کرده است. به علت عدم وجود مس در این گروه، سیالات درگیر در آن‌ها مورد بررسی قرار نگرفته است.

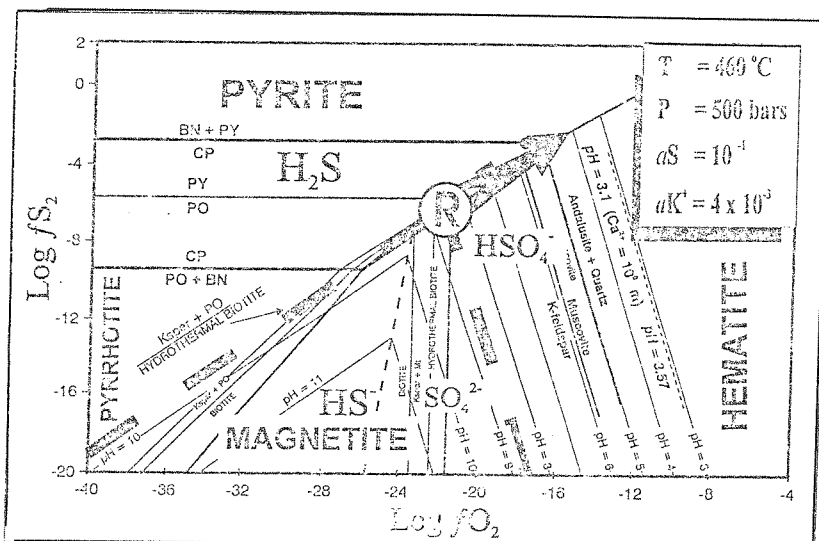
۳- محیط فیزیک و شیمیائی

بزرگترین عواملی که عموماً در ایجاد یک محیط فیزیک و شیمیائی مناسب برای نهشته شدن سولفور مس دخالت دارند دما، pH، fO_2 ، fS_2 ، aCl می‌باشند. در این بخش، تاثیر تغییرات در این عوامل بر دگرسانی و کانی‌زائی در ریگان از طریق بررسی پایدارهای کانی شناسی و با استفاده از داده‌های ترمودینامیکی برای آب، محلولهای آبی و کانیهای اصلی و باطله، برمبنای داده‌های SUPCRT 92 [14] و سایر منابع، مورد مطالعه قرار گرفته است. دماهای مربوط به مراحل اولیه و ثانویه دگرسانی و کانی‌زائی، با مطالعه مایعات درگیر محاسبه شده‌اند [10]. این داده‌ها دلالت بر آن دارند که رگه‌های غنی از Cu گروه دو، توسط یک سیال با درجه شوری بالا (در حدود ۵۵ تا ۶۰ درصد وزنی NaCl) و در محدوده دمایی بین ۴۵۰ تا ۵۵۰ °C با مد ۴۶۰ °C نهشته شده است. در مقابل، رگه‌های گروه یک در دمای بالاتر (۵۵۰±۶۰ °C) تشکیل شده‌اند. برای این محاسبات یک نسبت K/Na برابر با ۰/۲۷ را پذیرفته‌ایم که در داخل محدوده مقادیر (۰/۱۹ تا ۰/۳۵) تخمین زده شده در آنالیزهای میکروترموتریک سیالات درگیر واجد هالیت، کالکوپیریت و سیلویت، در رگه‌های کوارتزی گروه یک و دو قرار می‌گیرد. این مقادیر، قابل مقایسه با مقادیر محاسبه شده برای دیگر ذخایر پورفیری [5-6-7-15-17-21] نیست، اگر چه مقادیر نسبی (K/Na برابر با ۰/۲۷) موافق با مقادیر (۰/۲۵ و ۰/۲۹) تخمین زده شده بوسیله [15-23] برای یک سیال آبی در تعادل با دو فلدسپات در دمای بالا (۶۰۰ تا ۶۵۰ °C و فشار ۵۰۰ بار) می‌باشد. غلظتهای S و C در محلول، برای محاسبات بعدی، ۰/۱ مولال تنظیم گردید. 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.

نمودارهای ایزوترمال (هم دمای) fO_2 ، fS_2 (شکل ۴) و fO_2 - pH (شکل ۴) در ۴۶۰ °C، یعنی دمای اندازه‌گیری شده

پتانسیل معدنی ریگان که در آن بیشترین نهشت مس هیپوزن صورت گرفته، محاسبه شده است. شکل ۴، 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.

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، بیشتر این Ca با Cl و سایر لیگاندها در دمای موردنظر، به صورت جفت یونی می‌باشند [24].

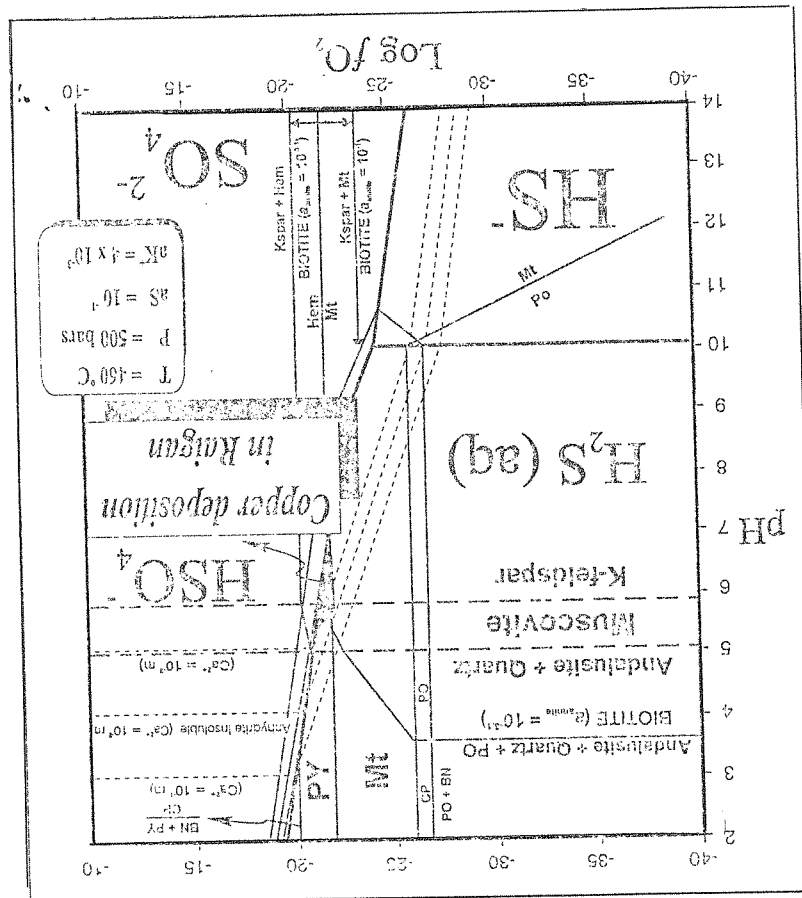


شکل (۴) نمودار $\text{Log } f_{\text{O}_2}$ - $\text{log } f_{\text{S}_2}$ که برای کانی‌زایی و دگرسانی رگه‌های گروه دو محاسبه شده است. در این نمودار میدان پایداری کنسار، سیلیکاتها و اکسیدها در دمای 460°C و فشار 500 bar آمده است. پایداری کانیها در سیستم‌های Cu-Fe-S-O و K-Al-Si-O-H با قدرت یونی برابر ۱ و مولالیت ۰/۱ تا $Ca^{+2} = 0.01$ و $a_{\text{K}^+} = 0.04$ و $a_{\text{S}} = 0.1$ محاسبه شده است. اکتیویته‌ها بر اساس محاسبات تفکیکی و از روی اطلاعات حاصل از سیالات درگیر 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 نشان دهنده (pH) ثابت، و خطوط منمد و ضخیم‌تر نشان دهنده تبدیل فلدسپات پتاسیم دار - موسکوویت در $\text{pH} = 0/9$ و موسکوویت - آندالوزیت در $\text{pH} = 0/1$ می‌باشد. نقطه R شرایط حاکم بر پتانسیل معدنی ریگان 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 یک و نیز دو را نشان می‌دهد. علائم اختصاری: پیرویت (PO)، پیریت (PY)، مگنتیت (Mt)، کالکوپیریت (CP)، بورنیت (BN)، هماتیت (Hem)، فلدسپات پتاسیم دار (Kspar) کولیت (CV)، و کالتوسیت (CC).

در شکل ۴ 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 f_{O_2} و f_{S_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 مولالیت‌هایی از Ca^{2+} برابر با ۰/۱ تا ۰/۰۱ محاسبه شده‌اند.

همانطور که توسط پیکان در شکل ۴ 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 460°C برای مرز پایداری موسکوویت $5/05$ در $\text{Log } f_{\text{O}_2}$ برابر $25/5$ می‌باشد، که در ریگان این حرارت به مراتب بیشتر می‌باشد. نقطه R (که نشان‌دهنده شرایط ترمودینامیکی خاص در حرارت، فشار و اکتیویته سولفور - پتاسیم - کربن ثابت در پتانسیل معدنی ریگان می‌باشد) با در نظر گرفتن هم وجودی موسکوویت و کالکوپیریت محاسبه شده است، و pH مساوی با $3/18$ در $\text{Log } f_{\text{O}_2}$ برابر با 20 - (در مرز موسکوویت - پیروفیلیت) می‌باشد.

در نزدیک نقطه R کلیه کانیهای باطله و کانسنگ در مناطق پتاسیک و فیلیک ریگان پایدار می‌باشند. این فازها شامل پیریت، هماتیت، موسکوویت، K-فلدسپار، انیدریت و بیوتیت گرمابی می‌باشند. تنها یک تغییر کوچک در fS_2 می‌توانسته تشکیل بورنیت را موجب شده باشد، که البته مقدار آن در ریگان بسیار ناچیز است.



شکل (۵) نمودار $\text{Log}fO_2\text{-pH}$ که برای کانی زائی و دگرسانی (بخش سایه زده شده) رگه‌های واجد مس در ریگان محاسبه شده است. در این نمودار میدان پایداری کانسار، سیلیکاتها و اکسیدها در دمای 460°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 ۱ و مولالیت ۰/۱ تا $Ca^{+2} = 0.001$ و $aK^+ = 0.04$ و $aS = 0.1$ محاسبه شده است. شرایط ترمودینامیکی که در طی آن مس در ریگان نهشته شده است بوسیله سایه مشخص شده است. علائم اختصاری: پیروتیت (PO)، پیریت (PY)، مگنتیت (Mt)، کالکوپیریت (CP)، بورنیت (BN)، هماتیت (Hem)، فلدسپات پتاسیم دار (Kspar)، کولیت (CV)، کالکوسیت (CC)، کوارتز (Qz) و موسکویت (Mus).

شکل ۵، محدوده‌های پایداری پیروتیت، پیریت، بورنیت، مگنتیت، تیتانیت، روتیل و هماتیت و نیز کانیهای حاصل از دگرسانی از قبیل K-فلدسپار، موسکوویت و بیوتیت گرمابی را نشان می‌دهد. محدوده پایداری انیدریت بر روی خطوط مختلف فعالیت Ca^{2+} مشخص گردیده است. اگرچه آنالیزهای مربوط به مواد میکروترموتری سیالات درگیر مقدار Ca کل بالایی، تا ۵ درصد وزنی Ca را نشان میدهند [12]، بیشتر این Ca با Cl و سایر لیگاندها در دمای موردنظر، به صورت جفت یونی می‌باشند [12].

در شکل ۴ 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 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 مولالتهائی از Ca^{2+} برابر با ۰/۱ تا ۰.۳ محاسبه شده‌اند.

همان طور که توسط پیکان در شکل ۴ 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 ۴۶۰ °C برای مرز پایداری موسکوویت ۵/۹۷ در $\text{Log } f\text{O}_2$ برابر ۱۵/۵- می‌باشد. نقطه R (که نشان دهنده شرایط ترمودینامیکی خاص در حرارت، فشار و اکتیویته سولفور - پتاسیم - کربن ثابت در معدن پتانسیل معدنی ریگان می‌باشد) با در نظر گرفتن هم وجودی بیوتیت و کالکوپیریت محاسبه شده است (شکل های ۴ و ۵)، و pH مساوی با ۵/۹ در $\text{Log } f\text{O}_2$ برابر با ۱/۷-۲ (در مرز موسکوویت - آندالوزیت - کوارتز) می‌باشد. در خود و یا نزدیک نقطه R کلیه کانیه‌های باطله و کانسنگ در مناطق پتاسیک و زون‌های پائین‌تر پایدار می‌باشند. این فازها شامل پیریت، مگنتیت، هماتیت، K-فلدسپار، انیدریت و بیوتیت می‌باشند. تنها یک تغییر کوچک در $f\text{S}_2$ می‌توانسته تشکیل برونیت را موجب شده باشد، که البته مقدار آن در پتانسیل معدنی ریگان بسیار ناچیز است.

از شکل ۴، مشخص است که محدوده پایداری بیوتیت گرمایی ($10^{-3.1}$ to $10^{-3.3}$) a_{Annite} 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 هیپوژن پتانسیل معدنی ریگان مشاهده شده است.

شکل ۵، یک نمودار pH- $f\text{O}_2$ محاسبه شده براساس همان شرایط دما، فشار و ترکیب شیمیایی شکل ۴ می‌باشد. شرایطی که در آن نهشت مس در پتانسیل معدنی ریگان 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 است که نسبت سولفات - سولفید آبگونه در آن نزدیک به واحد می‌باشد [12]. بنابراین تغییرات قابل مشاهده در کانی‌شناسی کانیه‌های 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 آبگونه) توضیح داده شود.

از شکل ۵ هم چنین می‌توان نتیجه گرفت که امکان همزیستی پیریت، کالکوپیریت و بیوتیت گرمایی 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 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 پتانسیل معدنی ریگان مشاهده می‌شود. میدانهای پایداری انیدریت و کلیست در اکتیویته‌های مختلف Ca^{2+} نیز در شکل ۵ نشان داده شده‌اند. هر دوی آنها در بخش هیپوژن پتانسیل معدنی ریگان 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 همزاد (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 [12-4-3] می‌باشند. (1980) Brimhall در Butt-Montana تحولات شیمیایی سیالات کانه‌ساز 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 کانیه‌های مختلف مس دار 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 بالاتر از آن است. آنان نتیجه‌گیری کردند که: (۱) کمپلکس‌های کلرید مس بیشترین اهمیت را در تشکیل این ذخایر معدنی دارا بوده و (۲) $\text{CuCl}_{(\text{aq})}$ در محلول، فرم غالب

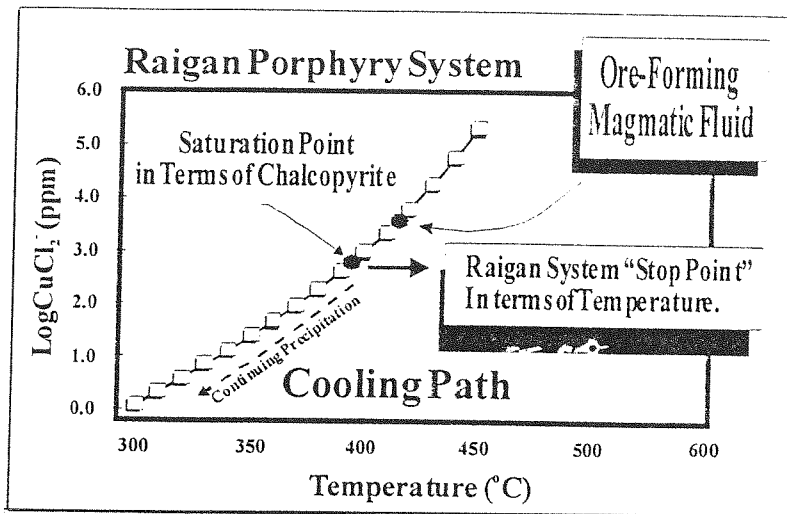
کمپلکس مس در محیط آبگونة در حرارت‌های بالای 300°C می‌باشد. آزمایشات بعدی توسط دانشمندان روسی [21-22-23-28] به مانند کارهای آزمایشگاهی در آزمایشگاه‌های دانشگاه مک‌گیل-کانادا نشان می‌دهد که CuCl_2 کمپلکس مس غالب در شرایط مورد نظر می‌باشد [11-29]. هزارخانی 2002 ، [9] با توجه به مطالعات [11-21-22-23-28-29] شرایط فیزیکی و شیمیایی انحلال و نهشت مس را در 360°C مورد بررسی قرار داد، به طوری که تعیین این شرایط و استدلال آنکه در حرارت‌های بالاتر (460°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 فیزیکی و شیمیایی نهشت مس در تشکیل پتانسیل معدنی ریگان، بررسی و نتایج محاسبات نشان دادند که در شرایط حرارت بالا (460°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 نشان می‌دهد که حلالیت کالکوپیریت، تحت شرایط pH و $f\text{O}_2$ در پتانسیل معدنی ریگان، به شدت وابسته به دما می‌باشد، به طوری که در 460°C از 100000ppm (چنانچه مولالیتته کلراید آزاد به جای مقدار ۱ برای مس حل شده برابر با $0/51$ باشد، این مقدار به 47000ppm کاهش خواهد یافت) به 1ppm در 300°C کاهش می‌یابد. مقدار مس سیالات اولیه کانه‌ساز که پتانسیل معدنی ریگان را تشکیل داده‌اند در محدوده $0/02$ تا $0/03$ مولال، تغییر می‌کند که برابر با 1200 تا 2000ppm تخمین زده شده است. مقایسه این داده‌ها نشان می‌دهد که سیالات کانه‌ساز در پتانسیل معدنی ریگان به میزان بالایی زیر حد اشباع نسبت به کالکوپیریت بویژه در ابتدای شروع فعالیت گرمایی بوده‌اند. اشباع شدن مایعات آبگونة نسبت به مس در حدود 450°C اتفاق افتاده است. مشاهدات نیز این امر را تایید می‌کنند، به طوری که رگه‌های تشکیل شده در ریگان با حرارت بیش از 450°C واجد کالکوپیریت بسیار نادر بوده، در حالی که نهشت اصلی کالکوپیریت در معادن مس پورفیری، در دماهای بین 300 تا 380°C (با مد 360°C) صورت می‌گیرد [9].

مرزهای پایداری کانیه‌ها در شکل ۵ بر اساس داده‌های ترمودینامیکی [29] و برای واکنش مختلف رسم شده است. یک حالت گذار از رسوب سیلیکات‌ها (شکل ۵) به نهشت بعدی مس وجود دارد، که خود نشانگر این است که کاهش دما کنترل‌کننده فرآیند نهشت مس در مقیاس اقتصادی است. وابستگی حرارتی حلالیت مس برای محلولی با $a\text{Cl}^- = 1 \text{ mole}$ (در 360 و 460°C ، به ترتیب $1/04$ و $0/39$ مول می‌باشد، این ارقام بر اساس درجه شوری مایعات درگیر و محاسبات تفکیک‌پذیری اجزای تشکیل‌دهنده در محیط آبی و فشار 500 bar محاسبه شده‌اند. در شکل ۶ محاسبات بر مبنای واکنش تعادلی پیریت و کالکوپیریت صورت گرفته است. فوگاسیته اکسیژن از طریق هم وجودی مگنتیت و هماتیت که در هنگام دگرسانی/کانی زائی هیپوزن وجود داشته‌اند، تثبیت گردیده است. pH با فرض هم وجودی موسکوویت، آندالوزیت و کوارتز، محاسبه شده است، به صورتی که $a\text{K}^+ = 0/01$ باشد (بر اساس محاسبه اکتیویته پتاسیم در شرایط فشاری و حرارتی پتانسیل معدنی ریگان توسط برنامه EQBRM). داده‌های ترمودینامیکی برای حلالیت مس توسط [28] ارائه گردیده و همه واکنشهای دیگر از 92 SUPCRT [15] اقتباس شده‌اند.

۵- بحث

طبق مدل پیشنهادی مقاله [12] سیالات ارتوماگماتیک غنی از مس در طول سرد شدن سیستم و تبلور ماگمای اولیه پتانسیل معدنی ریگان در حرارت بسیار بالا ایجاد شده‌اند. ساز و کاری که به وسیله آن مس تا سطح اقتصادی تمرکز یابد، در این تحقیق با استفاده از قوانین فیزیکی و شیمیایی که انحلال و نهشت مس را کنترل می‌کرده و به تدریج باعث نهشت و یا بر عکس انحلال مس در ریگان شده‌اند مورد بررسی قرار گرفته است.

شواهد متعددی از بروز جوشش در ریگان نشان می‌دهد که فعالیت گرمایی بایک افزایش سریع در pH همراه بوده است. اگرچه وجود شواهد نشان‌دهنده 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.



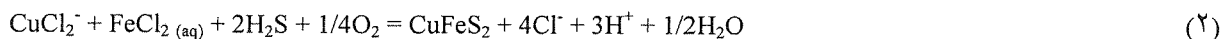
شکل (۶) حلالیت کالکوپیریت به عنوان تابعی از دما در اکتیویته یون کلر برابر با ۱ مولال. توجه شود که حلالیت کالکوپیریت تحت شرایط موجود در پتانسیل معدنی ریگان به شدت وابسته به دما می‌باشد، به طوری که از بیش از 100000 ppm در 460 °C به حدود 1 ppm در 300 °C می‌رسد. این بدان معناست که در دمای 300 °C محلول گرمایی 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. برای درک بهتر روند محاسبات به [10] مراجعه نمایید.

علیرغم تغییرات در pH و fO_2 ، کاهش دما تقریباً نقش اصلی را در نهشته شدن کالکوپیریت بازی می‌کند. افت مشخصی در دما در حین نهشت اولیه مس (حدود 460°C) و مرحله اصلی نهشته شدن مس (حدود 360°C) رخ میدهد. در دمای بالاتر (550°C)، سیالات دارای درجه شوری بسیار بالا، fS_2 ، fO_2 ، pH بیان شده برای سیالات ارتوماگماتیک پتانسیل معدنی ریگان، نسبت به کالکوپیریت با غلظتی تقریباً برابر با 100000 ppm اشباع بوده‌اند، در حالی که در دمای پائین‌تر (360°C) غلظت لازم برای اشباع شدن تنها 50 ppm بوده است. همان‌طور که بیشتر بحث گردید، مقدار مس سیال کانه‌ساز پتانسیل معدنی ریگان حداکثر 2000 ppm تخمین زده شد که این مقدار مربوط به دمای اشباع کالکوپیریت در حرارت‌های 460 ± 15 °C می‌باشد. بنابراین نتیجه می‌شود که سیالات کانه‌ساز اولیه شدیداً نسبت به مس زیر حد اشباع می‌باشند، ولی وقتی که دمای این سیالات تا مرحله اصلی نهشت مس پائین بیایند، بیش از ۹۵ درصد وزنی مقدار مس آنها نهشته میگردد که این امر در ریگان صورت نگرفته 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°C پیشرفت می‌نماید. سولفید آبدار تولید شده، سپس می‌تواند با مس نامحلول و آهن برای رسوب کالکوپیریت ترکیب گردد (واکنش ۲):



البته باید یادآور شد که تولید H^+ ناشی از فروپاشی اسید سولفوریک در واکنش (۱)، اثر افزایش غلظت H_2S بر حلالیت کالکوپیریت را خنثی خواهد کرد و مطابق واکنش (۲) می‌تواند عملاً به انحلال کالکوپیریت، ارجح بر رسوب آن، منجر شود.

۶- نتیجه گیری

۱- بر اساس این تحقیق، نتیجه می‌شود که حرارت 460°C درجه سانتیگراد در محلول‌های آبگونه کانه دار ریگان، به طور

مشخصی عامل بازدارنده‌ای برای نهشت مس می‌باشد. حلالیت کالکوپیریت در شرایط fO_2 , fS_2 , pH, aCl^- تعیین شده برای سیستم گرمابی ریگان، که خود منتج از مدل‌سازیهایی ترمودینامیکی برای دگرسانی و کانی‌زایی است، وابستگی شدید سیستم به دما را ثابت می‌کند، به طوری که این حلالیت از حدود 100000 ppm در $460^\circ C$ به 1 ppm در $300^\circ C$ کاهش می‌یابد.

۲- بر اساس این تحقیق همچنین می‌توان اظهار داشت که پتانسیل معدنی ریگان در نتیجه جدایش سیالات گرمابی (ارتوماگمایی) با شوری بالا (حدود ۶۰ درصد وزنی NaCl) از یک ماگمای دیوریت / گرانودیوریتی تشکیل گردیده است که احتمالاً دارای پتانسیل بالایی از مس بوده است اما "طی" مسیر مراحل کاهش حرارت این سیالات با سرعت بالا تر از شرایط تعادلی برای نهشت مس بوده است که خود منجر به هدر رفتن مس محلول شده است.

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 $350^\circ C$. 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 ($360^\circ C$) 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, (2003) Alteration and Mineralization in the Raigan Porphyry System, Iran: Evidence from Fluid Inclusions. (In review)
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] Hezarkhani A, (2002), Igneous Petrology of the Intrusive Rocks Hosting the Sungun Porphyry Copper Deposit, Iran (submitted).
- [14] Hezarkhani A, (1997) Physicochemical controls on alteration and copper mineralization in the Sungun porphyry copper deposit, Ph.D thesis. MCGILL UNIVERSITY. 281 P.
- [15] 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 $0^\circ C$ to $1000^\circ C$: COMPUTERS AND GEOSCIENCES, v. 18, n. 7, p. 899-947.
- [16] 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
- [17] Norman DK, Parry WT, Bowman JR (1991) Petrology and geochemistry of propylitic alteration at Southwest Tintic, Utah: ECONOMIC GEOLOGY, v. 86, p. 13-28.
- [18] Ramboz C, (1979) A fluid inclusion study of the copper mineralization in southwest Tintic district (Utah): BULL. MINÉRALOGIE, v. 102, p. 622-632.
- [19] Sillitoe, R. H., 1972, A plate tectonic model for the origin of porphyry copper deposits: Economic Geology, v. 76, p. 184-197.
- [20] Sillitoe, R. H., 1973, Geology of the Los Pelambres porphyry copper deposit, Chile: ECONOMIC

- GEOLOGY, v. 68, p. 1-10.
- [21] Var'yash LN, (1991) An experimental study of Cu(I) complexing in NaCl solutions at 300 ° and 350 °C. GEOKHMIA, 8, p. 1166-1174.
- [22] Var'yash LN, Rekharskiy VI. (1991) On the behavior of monovalent copper in chloride solutions. GEOCHEMISTRY INTERNATIONAL, 18(7), 1003-1008.
- [23] Var'yash LN, Rekharskiy VI. (1981) Behaviour of Cu(I) in chloride solutions: GEOCHEMISTRY INTERNATIONAL, No. 7, p.1003-1008.
- [24] Weisbrod A, (1981) Fluid inclusions in shallow intrusives: MINERALOGICAL ASSOCIATION OF CANADA, short course handbook, v. 6, p. 241-277.
- [25] 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.
- [26] Wood BJ, Fraser DG, (1977) Elementary thermodynamics for geologists. OXFORD UNIVERSITY PRESS. 303p.
- [27] Xiao Z, Gammons CH, Williams-Jones AE (in prep.) Experimental study of the solubility of copper in aqueous chloride solutions up to 300 °C.
- [28] 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.