



## بررسی شرایط فیزیکی- شیمیایی تشکیل سولفیدها و سولفات‌ها بر اساس مطالعات پتروگرافی و ایزوتوپ‌های پایدار گوگرد- اکسیژن در کانسار مس پورفیری دره‌زار (کرمان)

انیس پارساپور<sup>۱\*</sup>، محمود خلیلی<sup>۲</sup>، مجید مقامی<sup>۳</sup>، هاشم باقری<sup>۲</sup>

(۱) دانشجوی دکتری، گروه زمین‌شناسی، دانشگاه اصفهان، ایران

(۲) عضو هیئت علمی گروه زمین‌شناسی، دانشگاه اصفهان، ایران

(۳) شرکت ملی صنایع مس ایران، مجتمع معدنی مس سرچشمه، ایران

دریافت مقاله: ۱۳۹۱/۱۰/۱۳، پذیرش: ۱۳۹۲/۶/۳۰

### چکیده

کانسار مس پورفیری دره‌زار واقع بر روی کمربند ماگمایی ارومیه- دختر و در ده کیلومتری جنوب شرقی مس سرچشمه قرار دارد. این کانسار با دارا بودن پهنه‌های دگرسانی پتاسیک، کلریت- سربیسیت، سربیسیت، آرژیلیک و پروپلیتیک در نتیجه نفوذ استوک پورفیر (گرانودیوریت) دره‌زار به درون ولکانیک‌های ائوسن، تشکیل شده است. پیریت، کالکوپیریت و مولیبدنیت با بافتهای گوناگون افشان و رگه‌ای، کانیهای سولفیدی اولیه و کولیت و کالکوسیت از سولفیدهای ثانویه این کانسار به‌شمار می‌روند. داده‌های ایزوتوپ گوگرد به خاستگاه ماگمایی سولفات‌ها و سولفیدهای قلمرو مورد تحقیق اشاره دارد. ژپیس‌های این منطقه را می‌توان، بر پایه مطالعات ایزوتوپی اکسیژن و گوگرد، به دو دسته ۱- گرمایی و حاصل از آب‌گیری انیدریت و ۲- سوپرژن و ناشی از اکسیداسیون پیریت تقسیم نمود. بر اساس نتایج حاصل از زوج سولفید- سولفات (پیریت- انیدریت)، حرارت سیال گرمایی در زمان تشکیل کانه معادل ۴۸۹-۵۱۵ درجه سانتی‌گراد تخمین زده می‌شود. منشأ ماگمایی با ماهیت احیاء برای این سیال کانه‌زا محتمل بوده و زونینگ ایزوتوپی بر پایه مقادیر  $\delta^{34}\text{S}$  پیریت نسبت به عمق، این منطقه را به دو بخش شرقی و غربی به ترتیب با همبستگی منفی و مثبت تقسیم‌بندی می‌نماید. همچنین در بخش شرقی بین عیار مس و ایزوتوپ  $^{34}\text{S}$  گوگرد یک تطابق منفی وجود دارد.

واژه‌های کلیدی: کانه، مس پورفیری، ایزوتوپ‌های پایدار، دره‌زار

### مقدمه

باعث تشکیل ماگمای گرانیتوئیدی اکسیده، آبدار و مرتبط با کانه‌زایی می‌گردد، تشکیل می‌گردند [۱]. در ایران، کمان ماگمایی ارومیه- دختر که حاصل فرورانش نئوتیس به زیر صفحه ایران است، جایگاه مناسبی برای تشکیل نهشته‌های پلی‌متالیک پورفیر می‌باشد که از آن جمله می‌توان به کانسارهای مس سرچشمه و سونگون در بخشهای مختلف این کمربند اشاره کرد.

کانسار مس پورفیری دره‌زار ( $29^{\circ}$  شمالی و  $54^{\circ}$  و  $55^{\circ}$  شرقی)، در مجاورت کانسار بزرگ مس پورفیری سرچشمه و کانسارهای دیگری چون نوچون، بخشی از این کمان ماگمایی به‌شمار می‌رود (شکل ۱). این کانسار برای اولین بار حدود

کانسارهای مس پورفیری، متشکل از کانیهای مس افشانی هستند که در رگه‌ها، برشها و در حجم عظیمی از متن سنگ پراکنده‌اند. از جمله ویژگیهای این کانسارها، تناژ بالا، عیار پایین (۲-۰/۳ درصد) و برخورداری از یک سنگ میزبان دگرسان‌شده مرتبط با یک توده پورفیر گرانیتوئیدی می‌باشد. این کانسارها بیشترین ذخایر مس را به خود اختصاص می‌دهند و بیش از ۶۰ درصد تولید سالیانه مس جهان را در بر می‌گیرند. از نظر محیط تکتونیکی، بیشتر آنها در امتداد کمانها و صفحات همگرا یعنی در محل فرورانش پوسته اقیانوسی به زیر پوسته قاره‌ای در جایی که ماگماتیسیم کمان،

ایزوتوپ‌های گوگرد نسبت به حالت اکسیداسیون سیال، حرارت و فشار حساس بوده و بسته به محیط ژئوتکتونیک که سیستم پورفیر در آن تشکیل می‌گردد، می‌تواند طیف متفاوتی را دارا باشد. پیریت-انیدریت جفت کانی است که از ایزوتوپ گوگرد آنها می‌توان به حرارت تشکیل کانسار پی برد [۱۱].

#### روش مطالعه

تعداد ۳۰۰ مقطع نازک و صیقلی از مغزه‌های حفاری به منظور تعیین ویژگی‌های کانی‌شناسی، سنگ‌شناختی و دگرسانی توسط میکروسکپ پلاریزان مدل Olympus BH-2 در گروه زمین‌شناسی دانشگاه اصفهان تهیه گردید. نام‌گذاری نمونه‌ها برگرفته از نام گمانه و عمق نمونه است، به‌عنوان مثال، نمونه شماره ۱۴۰/۴۵۹، مشخصه گمانه ۱۴۰ و عمق ۴۵۹ متر است. شکل ۲ موقعیت گمانه‌ها را نسبت به یکدیگر به‌همراه نقشه شماتیکی از محدوده تقریبی دگرسانی هیدروترمال در افق سطحی منطقه مورد مطالعه نشان می‌دهد. جهت ارزیابی کانیهای دگرسانی در پهنه آرژلیک ۵۰ نمونه در دانشگاه ایالتی اورگان مورد آنالیز XRD قرار گرفتند. به منظور بررسی و جداسازی کانیهای سولفیدی و سولفات‌ها، ۱۱ نمونه از سولفات‌ها و ۲۵ نمونه از سولفیدها در گمانه‌ها و عمق‌های مختلف انتخاب گردید (جدول‌های ۲ و ۳). سپس، نمونه‌ها خرد و الک شده و سپس قطعات درشت آنها در زیر میکروسکپ دوچشمی با خلوص بالا جدا گردید. آن‌گاه سولفیدها و سولفات‌های خالص در هاون آگاتی پودر و حدود ۲ تا ۵ میلی‌گرم از پودر مورد نظر در کپسول‌های آلومینیومی مطابق با وزن استاندارد، قرار داده شد. سپس سولفات‌ها جهت آنالیز اکسیژن-گوگرد به آزمایشگاه سازمان زمین‌شناسی آمریکا در شهر دنور ایالت کلرادو و سولفیدها به‌منظور آنالیز ایزوتوپی گوگرد به آزمایشگاه دانشگاه ایالتی آریزونا ارسال گردید.

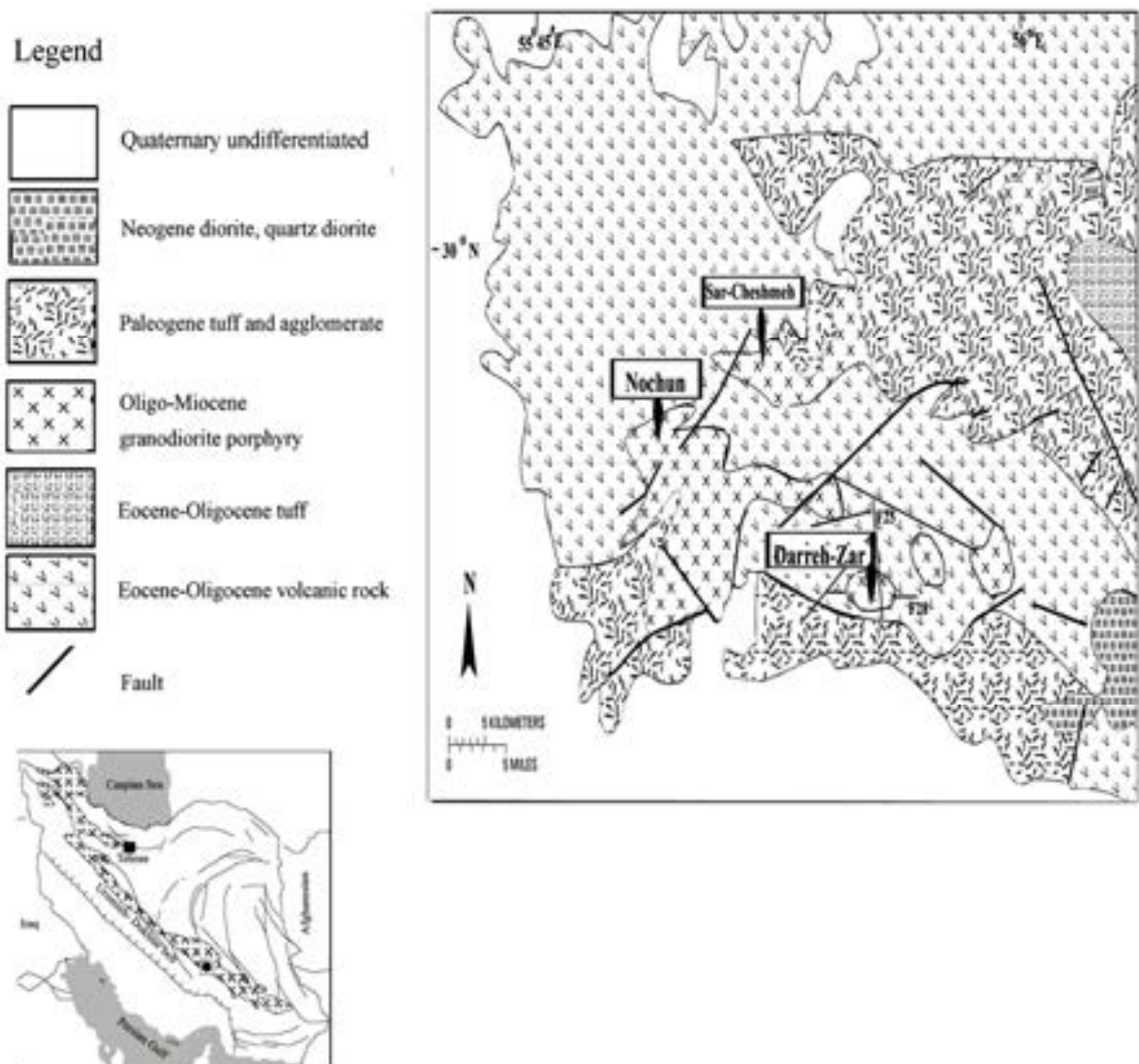
به‌طور کلی، آنالیزهای ایزوتوپی بر اساس خروج گاز  $SO_2$  توسط روش‌های استاندارد از کانیهای سولفوردار انجام می‌گیرد. با قراردادن انیدریت در یک محلول هیدروکلریدریک در حال جوشش، سولفور آن به‌صورت  $H_2S$  درآمده و سپس در اسید هیدروبوریک هیپوفسفوروس قرار داده تا به‌صورت سولفید نقره تجمع یابد. سولفید نقره به همراه دیگر سولفیدها با  $Cu_2O$  مخلوط‌شده و در دمای ۱۰۲۵ تا ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، در

سالهای ۱۳۴۶-۱۳۴۸، توسط سازمان زمین‌شناسی ایران مورد مطالعه و پی‌جوییهای اکتشافی قرار گرفت. در سالهای اخیر، شرکت ملی صنایع مس ایران، ضمن ادامه عملیات اکتشاف و حفاری، ذخیره معدن را رقمی بالغ بر ۱۰۰ میلیون تن مس با عیار متوسط ۰/۴ درصد برآورد نموده است [۲]. افزون بر این، سایر مطالعات [۳، ۴، ۵ و ۶] جنبه‌های ژئوشیمیایی و تکتونیک این نهشته را مورد توجه قرار داده‌اند. از جمله این مطالعات می‌توان به [۷] اشاره کرد که به بررسی ژئوشیمی، کانه‌زایی و تغییرات جرمی عناصر در طی دگرسانی هیدروترمال پرداخته‌اند و معتقدند کانه‌زایی در دره‌زار با دگرسانی سریسیتی همراه بوده و تا اندازه‌ای در پهنه پتاسیک گسترش یافته است. بررسی تغییرات جرمی عناصر نیز نشان می‌دهد که عناصری مانند آلومینیوم، تیتان و گالیوم در طی دگرسانی هیدروترمال غیر متحرک بوده در حالی که سدیم، پتاسیم و کلسیم، در نتیجه دگرسانی فلدسپارها و تجزیه کانیهای فرومنیزیم در دگرسانی سریسیتی کاهش نشان می‌دهد. داده‌های حاصل از مطالعات [۸] بر روی ادخالهای سیال این منطقه نشان می‌دهد که در سیستم هیدروترمال دره‌زار، سیال ماگمایی و جوی در کانه‌زایی مس نقش داشته است. این پژوهشگران کانه‌زایی مس را محدود به پهنه‌های دگرسانی سریسیتیک و پتاسیک می‌دانند و چهار نوع رگه مختلف با سه نوع ادخال سیال غنی از بخار، غنی از سیال و ادخالهای چند فازی در منطقه مورد مطالعه تشخیص داده‌اند. در این مقاله سعی شده تا بر پایه مطالعه مقاطع میکروسکوپی، کانه‌زایی و شرایط پاراژنتیک، کانه‌های مس این منطقه، خاصه آلکوپیریت، مورد بررسی قرار گرفته و بر مبنای یافته‌های ایزوتوپ‌های گوگرد خاستگاه مس در این کانسار تحت ارزیابی قرار گیرد و با توجه به رخداد همزمان کانیهای سولفیدی-سولفات‌ها در کانسار مس پورفیری دره‌زار، دمای تشکیل کانیهای سولفید تعیین گردد.

سرآغاز کاربرد ایزوتوپ‌های پایدار در سیستم‌های مس پورفیر به بیش از ۵۰ سال پیش باز می‌گردد [۹ و ۱۰]. در این میان ایزوتوپ‌های گوگرد به‌سبب آن‌که بر پایه داده‌های آنها می‌توان به دمای تشکیل کانه و نیز خاستگاه سیال گرمابی کانه‌زا پی‌برد، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در کنار ایزوتوپ‌های گوگرد، ایزوتوپ اکسیژن، در راستای تعیین خاستگاه سولفات، نقش بارزی را داراست. داده‌های

گوگرد را به شهاب‌سنگ کانون دیابلیو تروایلایت (CDT)، و اکسیژن را با متوسط اکسیژن آب اقیانوسها استاندارد می‌نمایند (SMOW). با به‌کارگیری مقادیر گوگرد و اکسیژن حاصل از کانیها و استفاده از عامل تفریق می‌توان مقادیر ایزوتوپ اکسیژن و گوگرد را برای سیال گرمایی در زمان تشکیل کانی محاسبه کرد.

شرایط خلأ، به  $SO_2$  اکسیده می‌شود [۱۲]. در این روش، معمولاً ۹۰ تا ۹۵ درصد سولفور از کانیهای سولفات و سولفید بازایی می‌گردد. اندازه‌گیری ایزوتوپ اکسیژن نیز توسط روش اسپکترومتر جرمی، در حرارت ۱۴۲۵ درجه سانتی‌گراد و با تبدیل سولفات به CO انجام می‌شود [۱۳]. مقادیر به‌دست آمده برای اکسیژن و گوگرد، به‌صورت در هزار ارائه می‌گردد.



شکل ۱. نقشه زمین‌شناسی منطقه دره‌زار [۱]

مس پورفیر سرچشمه، قرابت و همخوانی داشته باشد. در این منطقه، بازالتها و آندزیت بازالت‌های ائوسن، لیتولوژی غالب است (شکل ۱). نفوذ استوک پورفیری دره‌زار با ترکیب گرانودیوریت به سن میوسن [۵] در بازالتها شرایط لازم برای

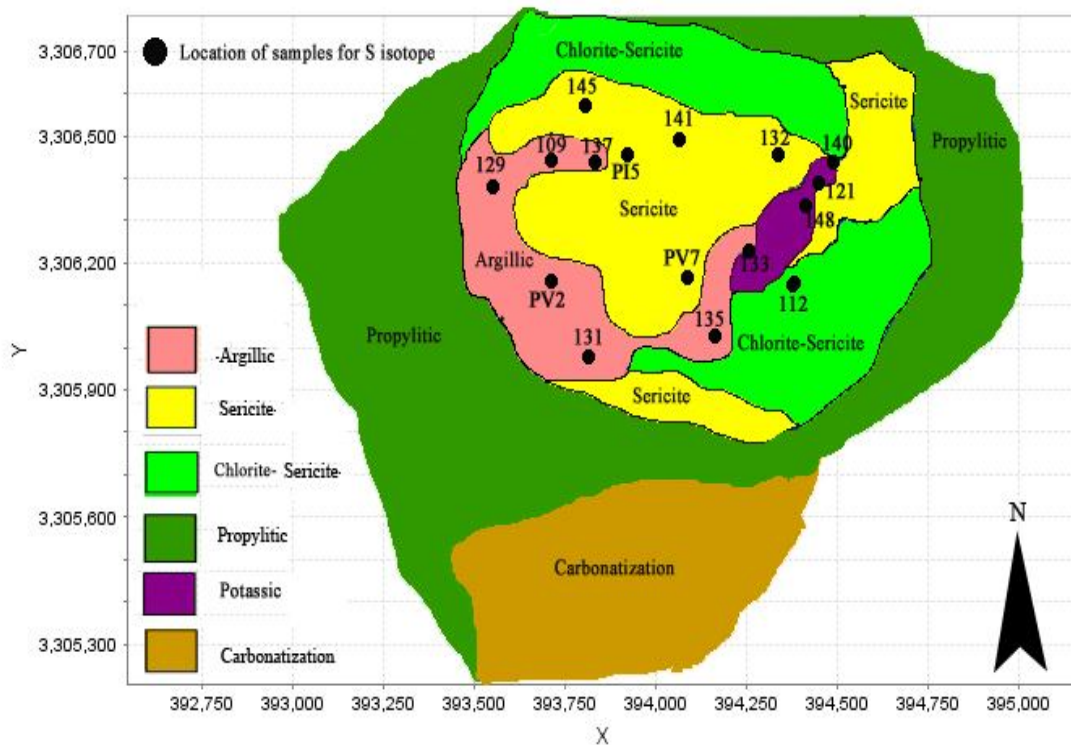
#### بحث و بررسی

#### زمین‌شناسی دره‌زار و دگرسانی گرمایی

معدن مس پورفیر دره‌زار بر روی کمر بند ولکانیکی ارومیه- دختر واقع است و چنین به‌نظر می‌رسد که از نظر منشأ، با

دگرسانی پروپلیتیک و پتاسیک شکل می‌گیرند. شکل ۲ که بر اساس مطالعه مقاطع نازک و آنالیزهای XRD از نمونه‌های برداشت‌شده، ترسیم گردیده، تا اندازه‌ای گویای گسترش سطحی دگرسانیها در دره‌زار می‌باشد.

تشکیل دگرسانیهای پتاسیک-فیلیک، آرژیلیک و پروپلیتیک را فراهم آورده که به صورت متحدالمرکز با هسته پتاسیک شروع شده و به دگرسانی پروپلیتیک منتهی می‌شود. در این نوع دگرسانی که مطابق با مدل لاول-گیلبرت است، دگرسانیهای کلریتی، سریسیتی و آرژیلیکی در فاصله



شکل ۲. موقعیت گمانه‌ها و نمونه‌های انتخابی برای آنالیز ایزوتوپی نسبت به یکدیگر و محدوده تقریبی پهنه‌های دگرسانی گرمابی در سطح منطقه دره‌زار بر اساس مطالعات پتروگرافی و نتایج XRD

در سنگ میزبان مافیک‌تر با میزان منیزیم اولیه بالاتر می‌توان مشاهده نمود. آندالوزیت و گارنت از دیگر کانیهای پهنه پتاسیک دره‌زار می‌باشند که به طور محلی، در بخشهایی که میزان آلومینیوم افزایش یافته، تشکیل شده‌اند.

فاز بعدی دگرسانی، دگرسانی پروپلیتیک است، که در جریان سرد شدن سیال گرمابی به هنگام صعود به مناطق سطحی و اختلاط با آبهای جوی شکل می‌گیرد. این دگرسانی در دره‌زار با حضور مجموعه کانیهای شاخصی چون اپیدوت، کلریت، آلبیت و کلسیت مشخص شده و پهنه حاشیه‌ای دگرسانی را شامل می‌گردد که در عمق، چندان گسترش نداشته و بیشتر در نمونه‌های سطحی و در حاشیه توده نفوذی مشاهده می‌شود.

در منطقه مورد مطالعه، بر اساس مطالعه مقاطع نازک، در دگرسانیهای مختلف، مجموعه کانیهای زیر قابل شناسایی است. دگرسانی پتاسیک به دو زیر مجموعه با مجموعه کانیهای شاخص تقسیم می‌شود ۱- آلکالی فلدسپارهای ثانویه + مگنتیت + انیدریت + بیوتیت و ۲- بیوتیت + مگنتیت + انیدریت ± آلکالی فلدسپار ثانویه. این دو زیرمجموعه که به ترتیب مشخصه اعماق بیشتر و کمتر می‌باشند، پهنه پتاسیک را به دو زیر پهنه غنی از آلکالی فلدسپار و غنی از بیوتیت تقسیم می‌نماید. این پهنه‌ها علاوه بر تأثیرپذیری از عمق تشکیل و حرارت، تابع طبیعت سنگ میزبان نیز می‌باشند، به گونه‌ای که پهنه پتاسیک سرشار از آلکالی فلدسپار اغلب در سنگ میزبان فلسیک‌تر و پهنه پتاسیک سرشار از بیوتیت را

### کانه زایی

از نظر کانه‌زایی، کالکوپیریت ( $\text{CuFeS}_2$ ) و بورنیت ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) کانه‌های معمول پهنه پتاسیک سیستم‌های مس پورفیر می‌باشند که به سمت بخش بیرونی پهنه پتاسیک، به کالکوپیریت و پیریت تبدیل شده و هاله پیریتی را ایجاد می‌کنند. هر چند برخی از محققان از جمله [۷]، به وجود بورنیت در پهنه پتاسیک دره‌زار، اشاره کرده‌اند اما به نظر می‌رسد کالکوپیریت تنها کانه مس‌دار پهنه هیپوژن باشد. پهنه کلریت-سریسیت نیز در این منطقه به داشتن پیریت و کالکوپیریت مشخص می‌گردد و دگرسانی سریسیتی این منطقه به مانند بسیاری از سیستم‌های مس پورفیر، با فراوانی پیریت همراه است. مس موجود در پهنه‌های پتاسیک و کلریت-سریسیت در جریان تبدیل به دگرسانی سریسیتی شسته می‌شود و در نتیجه تنها در جاهایی که مس باقی مانده باشد، در نتیجه تمرکز کانه‌های مس‌دار، عیار بالاتری نسبت به پهنه پتاسیک دیده می‌شود که نتیجه غنی‌شدگی پهنه هیپوژن می‌باشد. پهنه هیپوژن با کاهش عمق و نزدیک شدن به سطح ایستایی قدیمی به پهنه سوپرژن تبدیل می‌گردد که با تغییر شکل کالکوپیریت به کالکوسیت همراه است. کانه غالب مس‌دار در پهنه سوپرژن دره‌زار کالکوسیت و کوولیت بوده و ملاکیت، آزوریت، کریزوکلا و کوپریت کانیهای شاخص در پهنه اکسیدان منطقه است که به‌طور محلی یافت می‌شوند. جدول ۱ توالی پاراژنزی کانیها و کانه‌های موجود در مس پورفیر دره‌زار را نشان می‌دهد.

در دره‌زار، مانند اغلب سیستم‌های پورفیر مطالعه شده [۱]، در جریان دگرسانی گرمایی و بعد از تشکیل پهنه‌های پتاسیک و پروپلیتیک، دگرسانیهای کلریت-سریسیت، سریسیت و آرژیلیک، بسته به شرایط مختلف حرارت، Eh-pH و فوگاسیته اکسیژن، بر روی پهنه پتاسیک جای‌گزین می‌شوند که در نهایت، تشکیل پهنه‌های مختلف دگرسانی با مجموعه کانیهای شاخص هر دگرسانی را موجب می‌گردد. دگرسانی کلریت-سریسیت به رنگ سبز کم‌رنگ، از تبدیل کامل یا بخشی کانیهای مافیک و پلاژیوکلاز به کلریت و سریسیت ایجاد می‌شود. از ویژگیهای بارز این دگرسانی تبدیل مگنتیت به هماتیت است که با پدیده مارتیتی شدن مشخص می‌گردد. کلریت‌های خاکستری و بادبزی که در حاشیه رگه‌ها ایجاد می‌شود از دیگر ویژگیهای شاخص این دگرسانی است. دگرسانی سریسیتی که به‌صورت هاله‌ای در حد فاصل پروپلیتیک و پتاسیک یا در بالای کلریت-سریسیت و یا پتاسیک شکل می‌گیرد، جای‌گیری نامنظمی به‌خصوص در شکستگیها داراست. این دگرسانی با حضور فراوان سریسیت، کوارتز و پیریت قابل شناسایی است. دگرسانی آرژیلیک نیز در نمونه‌های سطحی‌تر با حضور کائولینیت، دیکیت و ژاروسیت از نوع حدواسط می‌باشد و دگرسانی آرژیلیک پیشرفته با کانی شاخص پیروفیلیت در بخشهای عمقی‌تر منطقه قابل مشاهده است. دگرسانی آرژیلیک حدواسط در دره‌زار، بسته به حضور یا عدم حضور رسهای حرارت بالایی مانند دیکیت و دیگر شواهد بافتی و کانی‌شناسی به دو دسته آرژیلیک حدواسط گرمایی و آرژیلیک حدواسط سوپرژن تقسیم‌بندی می‌شود.

جدول ۱. توالی پاراژنزی کانیها و کانه‌های موجود در مس پورفیر دره‌زار

نام کانی	مرحله کانه‌زایی اولیه	مرحله کانه‌زایی گذری	مرحله کانه‌زایی پسین	مرحله غنی‌شدگی ثانویه
کوارتز	—————	—————	—————	—————
کلسیت	—————	-----	—————	—————
انیدریت	—————	—————	-----	—————
مولیبدنیت	-----	-----	-----	-----
کالکوپیریت	—————	—————	-----	—————
پیریت	—————	—————	—————	—————
کالکوسیت	—————	—————	—————	—————
کوولیت	—————	—————	—————	—————
	زیاد	متوسط	کم	بسیار کم

## تقسیم‌بندی ژنتیکی رگه‌ها در دره‌زار

سکانس رگه‌ها در سیستم‌های پورفیری اولین بار توسط [۱۴]، در نهشته پورفیر السالوادور، بررسی شد و از آن زمان تا کنون توسط افراد مختلفی مورد مطالعه قرار گرفته و تقسیم‌بندی‌های متفاوتی ارائه شده است. [۱۵] از جمله افرادی است که تقسیم‌بندی قابل قبولی از رگه‌ها در سیستم‌های پورفیر ارائه داده است. بر این اساس [۱۶] رگه‌های منطقه دره‌زار را به ۴ گروه زیر تقسیم‌بندی می‌نماید:

- ۱- رگه‌های سولفیدی باریک که دارای حاشیه بیوتیتی بوده و به رگه‌های EDM معروف هستند (شکل ۳ الف و ب).
  - ۲- رگه‌های کوارتز گرانولار حاوی سولفید رگه‌ای که ممکن است دارای یک حاشیه دگرسانی باریک یا فاقد آن باشد (رگه‌های نوع A) (شکل ۳ پ و ت)
  - ۳- رگه‌های کوارتز گرانولار حاوی سولفید پراکنده و انیدریت با حاشیه دگرسان (رگه‌های نوع B) (شکل ۳ ث و ج).
  - ۴- رگه‌های تأخیری حاوی کوارتز و پیریت  $\pm$  انیدریت با حاشیه سریسیتی (رگه‌های نوع D) (شکل ۳ چ و ح).
- افزون بر رگه‌های فوق، رگه‌های عقیم کوارتز، رگه‌های عقیم انیدریت و رگه‌های تأخیری بدون سولفید که حاوی کلسیت، کلریت و اپیدوت می‌باشند، نیز در دره‌زار یافت می‌شوند. رگه‌های نوع ۱ را در دگرسانی پتاسیک و رگه‌های ۲ و ۳ رگه‌های مشخص دگرسانی پتاسیک و کلریت-سریسیت می‌باشند. رگه‌های گروه ۴ را در دگرسانی کلریت-سریسیت، سریسیت و آرژیلیک پیشرفته که در عمق نفوذ کرده باشد، می‌توان مشاهده کرد. در بخشهایی که رگه‌های نوع A و B در دگرسانی سریسیتی یا آرژیلیک، مشاهده می‌شود، نشان‌دهنده تحمیل این دگرسانیها بر روی دگرسانی پتاسیک است. در بسیاری از سیستم‌های پورفیر، سکانس رگه‌های فوق تنها یک بار تکرار می‌شود، اما در برخی دیگر مانند نهشته بینگهام، به دلیل طولانی بودن فاصله بین فازهای پورفیر، رگه‌های گروه ۱ و ۲ قابل تکرار هستند. به‌طور مثال، رگه‌های EDM و A ممکن است توسط همین نوع رگه قطع شوند. شایان ذکر است که رگه‌های نوع ۴ قابل تکرار نمی‌باشند.

رگه‌های عقیم کوارتز را می‌توان قبل و بعد از تشکیل رگه‌های A و B و در پهنه‌های مختلف دگرسانی مشاهده نمود. بنابراین به‌نظر می‌رسد که این رگه‌ها در مراحل مختلف تکامل سیستم پورفیر تشکیل شده‌اند. بر خلاف این رگه‌ها، رگه‌های عقیم

انیدریت در مراحل انتهایی کانه‌زایی تشکیل شده و نسبت به رگه‌های کانه‌دار تأخیری می‌باشند. در گستره مورد مطالعه، علاوه بر رگه‌های مختلف، سولفیدها با بافتهای مختلف خال‌دار یا پراکنده، رگه‌ای، حفره‌ای، برشی و آتول قابل مشاهده می‌باشند.

## انواع بافت کالکوپیریت در کانسار دره‌زار

کالکوپیریت‌های منطقه مورد مطالعه دارای بافتهای گوناگون زیر است:

۱- کالکوپیریت‌های افشان در متن سنگ و در همراهی با بیوتیت‌های افشان گرمایی (شکل ۴ الف) و یا به صورت ادخال در میان بیوتیت‌های ماگمایی. این کالکوپیریت‌ها می‌توانند اولیه بوده و یا در جریان دگرسانی پتاسیک و یا فلیک ایجاد شده باشند. تفکیک این کالکوپیریت‌ها از انواع ماگمایی بسیار دشوار است.

۲- کالکوپیریت‌های رگه‌چهای، همراه با کوارتز‌های گرانولار یا به‌صورت رگه‌های باریک که به‌نظر می‌رسد به فاز اول کانه‌زایی استوک پورفیر تعلق دارند (شکل ۴ ب).

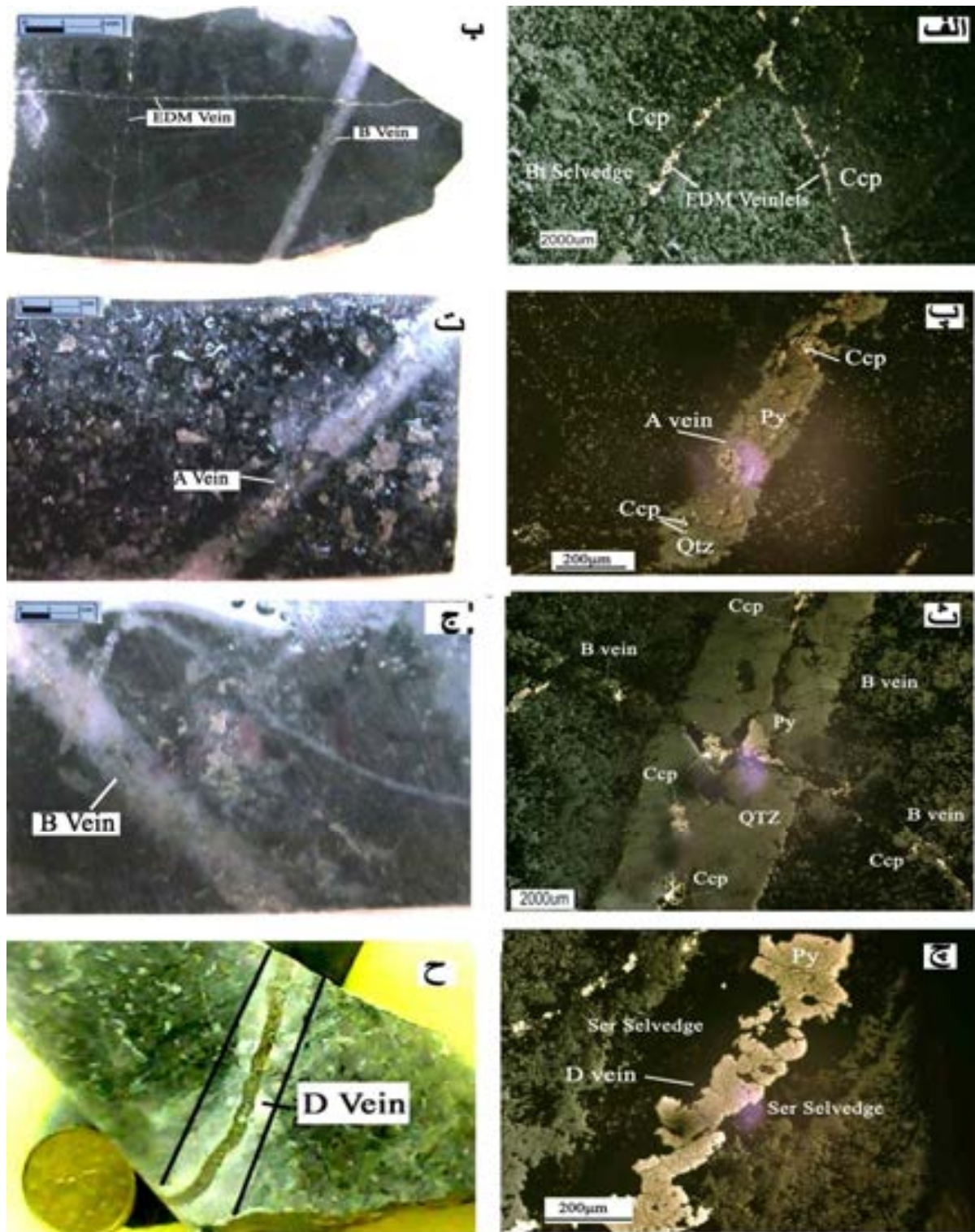
۳- کالکوپیریت‌های حاصل از دگرسانی که به‌صورت جانیشینی و یا در همراهی با بیوتیت‌های گرمایی می‌باشند (شکل ۴ پ).

۴- کالکوپیریت‌های حاصل از دگرسانی که به‌صورت جانیشینی و یا در همراهی با بیوتیت‌های ماگمایی قرار دارند (شکل ۴ ت).

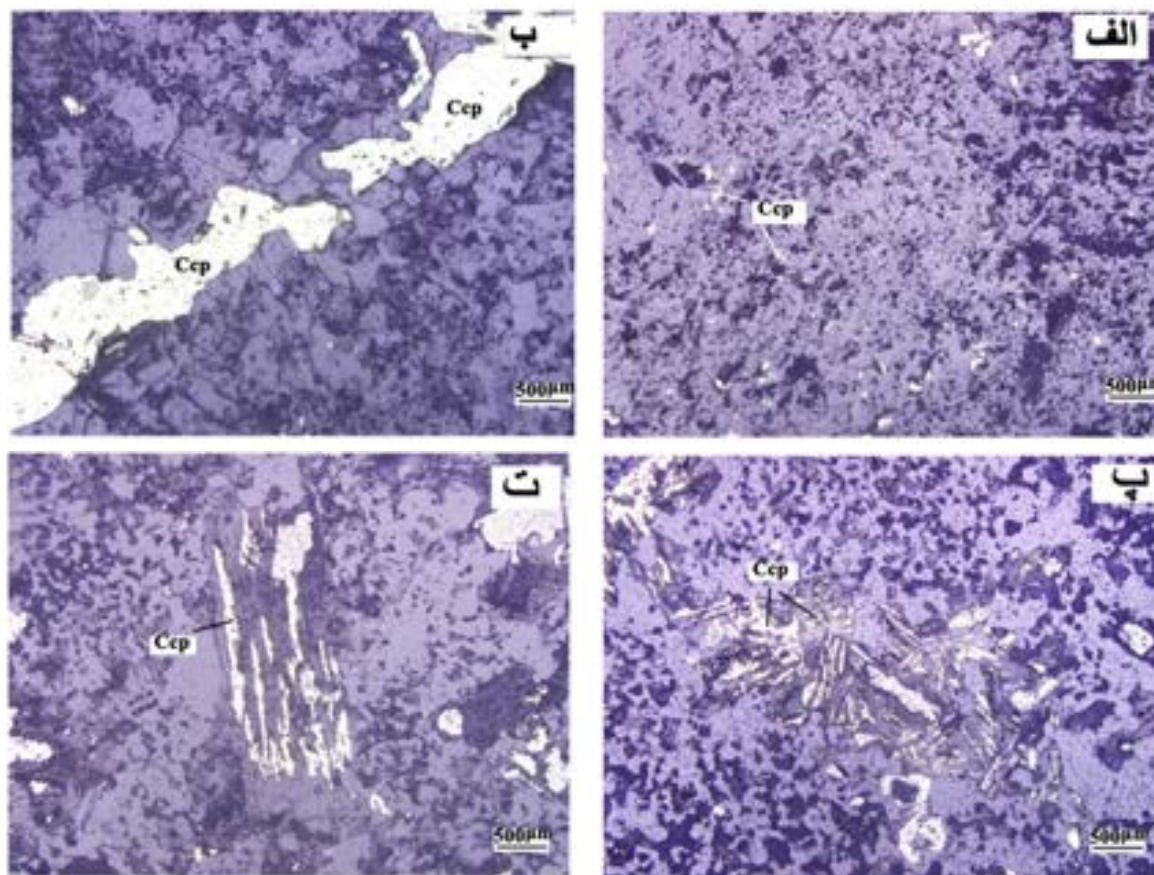
## فرآیندهای مؤثر در تشکیل کالکوپیریت در پهنه‌های مختلف دگرسانی گرمایی در دره‌زار

در پهنه پتاسیک دو عامل کنترل‌کننده حرارت و واکنشهای سنگ-سیال نقش مهمی در ته‌نشینی کالکوپیریت‌دارا می‌باشند. بدیهی است این واکنشها در دماهای بالاتر، کامل‌تر رخ داده و نیز در سنگ دیواره مافیکی که حاوی کانیه‌های فرو منیزیم‌دار مانند آمفیبول است، تبدیل این کانی به بیوتیت‌های گرمایی با سرعت بیشتری امکان‌پذیر است که در نهایت، آزاد شدن  $Fe^{2+}$  و ورود آن را به فاز سیال به همراه دارد. این شرایط طبیعتاً در سنگ دیواره مافیک بازالتی یا آندزیتی بهتر از سنگ میزبان گرانیتهی مهیا است [۱۷]. بنابراین مقادیر فراوانی از آهن که در فاز سیال آزاد شده، به همراه  $SO_2$  موجود در سیال گرمایی-ماگمایی و pH بالا در پهنه پتاسیک، شرایط لازم جهت ته‌نشینی کالکوپیریت را اغلب

به صورت پراکنده و رگه‌ای در این پهنه فراهم می‌آورد (کالکوپیریت‌های نوع ۱ و ۲) [۱].



شکل ۳. تقسیم‌بندی رگه‌ها در دره‌زار (Ccp: کالکوپیریت، Py: پیریت، Qtz: کوارتز، Bt: بیوتیت، Ser: سریسیت) الف و ب) رگه‌های EDM پ و ت) رگه‌های نوع A، ث و ج) رگه‌های نوع B، چ و ح) رگه‌های نوع D. تصاویر سمت راست رگه‌ها را در مقطع نازک و تصاویر سمت چپ رگه‌ها را در نمونه دستی نشان می‌دهد.



شکل ۴. بافتهای مختلف کالکوپیریت (الف) کالکوپیریت افشان، (ب) کالکوپیریت رگه‌ای، (پ و ت) کالکوپیریت جانشینی به ترتیب در همراهی بیوتیت‌های گرمابی و ماگمایی (Ccp: کالکوپیریت). تصاویر در نور RXPL گرفته شده است.

تأثیرگذار است [۱]. چنانچه میزان کلر ثابت باشد، مقدار Fe وارده از مذاب به سیال، تابع حرارت خواهد بود و بنابراین در حرارت‌های بالاتر آهن بیشتری وارد فاز سیال می‌گردد. اما غلظت کلر در فاز سیال تنها در فشارهای پایین ثابت است و در فشارهای بالاتر روند خطی پیدا می‌کند (شکل ۵) [۱۸]. همچنین غلظت کلر در مذاب و در فاز بخار نیز خود تابع آب باقی‌مانده در مذاب بوده و هر چه میزان این آب کاهش یابد، غلظت کلر در مذاب و نیز در فاز بخار کاهش می‌یابد. بنابراین، در ابتدای جوشش که مذاب غنی از آب است، بالاترین مقدار کلر در فاز بخار وجود دارد و میزان آن طی جوشش اولیه رو به کاهش می‌گذارد (شکل ۶) [۱۹]. در نتیجه، بیشترین مقدار مس و آهن در مراحل اولیه جوشش از مذاب وارد فاز سیال شده و در شرایط مناسب می‌تواند به صورت سولفیدهای مس و آهن ته‌نشین شود. آهن نیز به مانند مس اغلب به صورت دو ظرفیتی و به صورت کمپلکس کلریدی حمل می‌شود و حالت

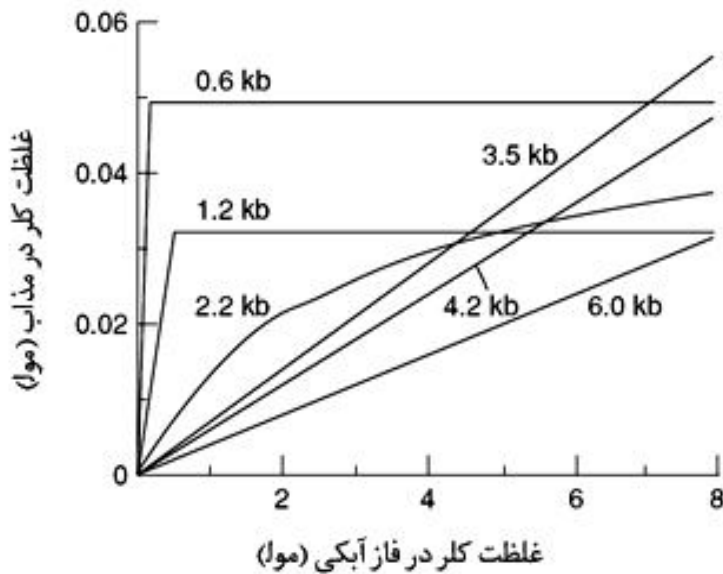
پس از آن در مراحل اولیه دگرسانی سریسیتی، سیال گرمابی سبب انحلال بیوتیت‌ها و کالکوپیریت‌های پهنه پتاسیک شده که افزایش سریسیتی شدن و پیریت‌زایی را به همراه دارد. با پیشرفت دگرسانی و ادامه واکنش‌ها و مصرف  $H^+$  که لازمه تشکیل سریسیت است، محیط، قلیایی‌شده و تمایل به ته‌نشینی کالکوپیریت در میان رخهای انحلال‌یافته بیوتیت بار دیگر افزایش می‌یابد [۱]. بنابراین کالکوپیریت‌های حاصل از دگرسانی که به صورت جانشینی در امتداد رخهای بیوتیت‌های اولیه و یا در حاشیه پیریت‌ها شکل گرفته‌اند (کالکوپیریت‌های نوع ۳ و ۴) (شکل ۴)، را می‌توان ناشی از تبادلات یونی سیال با سنگ درون‌گیر تصور نمود به گونه‌ای که با کاهش دما و افزایش pH، شرایط برای ته‌نشینی مس، فراهم آمده و آهن مورد نیاز از بیوتیت‌ها تأمین می‌گردد.

افزون بر pH و حرارت، غلظت  $Cl^-$  بر حلالیت بسیاری از فلزات و ورود برخی از آنها مانند مس و آهن به درون فاز سیال

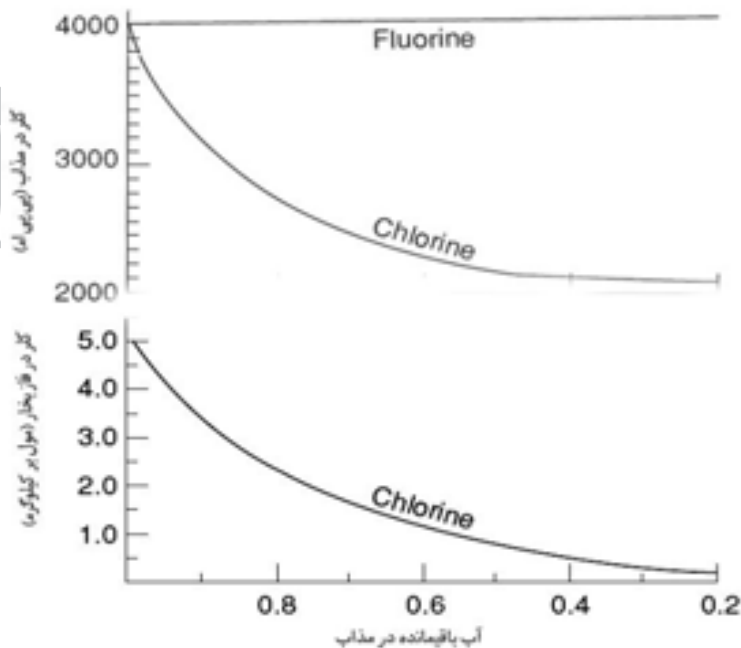


متفاوت است، به گونه‌ای که افزایش pH و کاهش غلظت  $Cl^-$  و حرارت، از جمله عوامل اصلی کنترل‌کننده ته‌نشینی فلز از کمپلکس کلریدی است. در حالی که کاهش pH و غلظت سولفور و افزایش فوگاسیته اکسیژن در ته‌نشینی فلز از کمپلکس بی‌سولفیدی مؤثر است.

سه ظرفیتی آن که نیاز به شرایط نسبتاً اکسیدان دارد، کمتر محلول است [۲۰] بدیهی است، زمانی که یک فلز وارد فاز سیال می‌گردد، برای جابه‌جا شدن باید تشکیل کمپلکس دهد که از میان کمپلکس‌های متعدد،  $HS^-$ ،  $Cl^-$  نقش بارزتری را ایفا می‌نمایند. براین اساس، شرایط ته‌نشینی هر فلزی بسته به این که توسط کمپلکس کلریدی و یا بی‌سولفیدی، حمل شود،

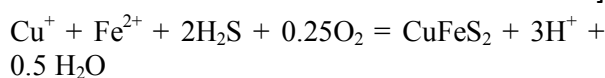


شکل ۵. غلظت کلر در مذاب و در فاز آبگین بر اساس فشار [۱۸].

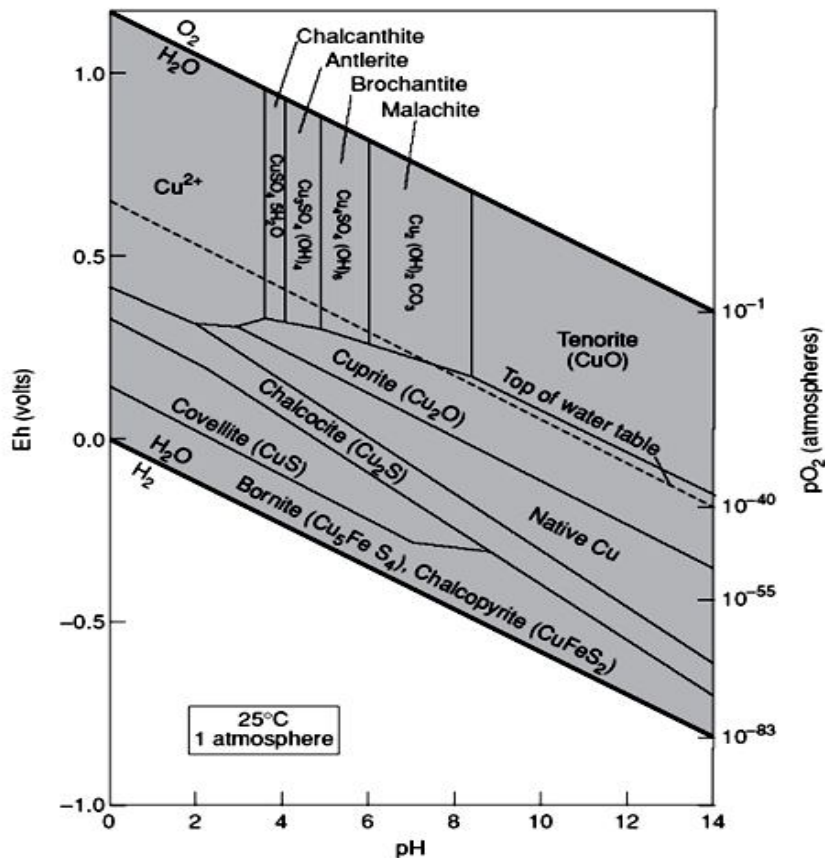


شکل ۶. غلظت کلر در فاز بخار و در مذاب نسبت به آب باقی‌مانده در مذاب [۱۹].

کمپلکس‌های حمل‌کننده فلزات، در نتیجه فرآیندهای مختلفی چون افت دما، کاهش فشار، تغییر در فوگاسیته اکسیژن، واکنش‌های سنگ/سیال که به تغییر pH منجر می‌گردد (کاهش نسبت سنگ/سیال به افزایش  $\text{HS}^-$  و در نتیجه افزایش pH منجر می‌شود) و همچنین فرآیندهایی مانند جوشش که به تغییر در ظرفیت کمپلکس‌های حمل‌کننده منجر می‌گردد، از نظر شیمیایی ناپایدار شود [۲۲]. بنابراین اختلاط سیال داغ و شور با سیال سرد جوی که به ایجاد چرخش سیال و تغییر شرایط اکسیداسیون و احیا منجر می‌گردد، نقش چشم‌گیری در کاهش و افت حلالیت سولفیدهای مس - آهن ایفا می‌نماید [۱]. همچنین در صورت وجود سولفور کافی در محیط، کاهش حرارت نقش مهمی در تهنشست فلزات عهده‌دار است، به گونه‌ای که می‌توان مهمترین واکنش تشکیل سولفیدهای مس را به صورت زیر خلاصه نمود [۲۳]:



همان‌گونه که اشاره شد، کالکوپیریت فراوانترین کانی مس کانسار مس پورفیری دره‌زار است و در دگرسانیهای مختلف پتاسیک، فلیک و آرژلیک با فراوانیهای متفاوت دیده می‌شود. تشکیل کالکوپیریت در هر یک از این سه پهنه تابع pH و دماست، به گونه‌ای که در شرایط نسبتاً خنثی پتاسیک، کالکوپیریت در حرارت‌های ۴۵۰ - ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد تهنشین می‌شود، در حالی که با کاهش pH در دو پهنه فلیک و آرژلیک این کانی در دمای کمتری تشکیل گردیده است، هر چند که میزان این تهنشینی در پهنه پتاسیک بیشتر از پهنه‌های دیگر است همبستگی مثبتی که بین دما و pH وجود دارد، عامل اصلی تشکیل کالکوپیریت در دیگر پهنه‌های دگرسانی در دره‌زار به شمار می‌رود. بر اساس پاره‌ای مطالعات، میدان پایداری کالکوپیریت با کاهش pH به سمت میدان‌هایی با شرایط اکسیدان‌تر کشیده می‌شود، به عبارت رساتر برای تشکیل کالکوپیریت، بین Eh-pH همبستگی منفی وجود دارد [۲۱] (شکل ۷). به هر حال تهنشست کانیهای سولفیده زمانی رخ می‌دهد که کمپلکس‌های سولفات، سولفیده و یا سایر



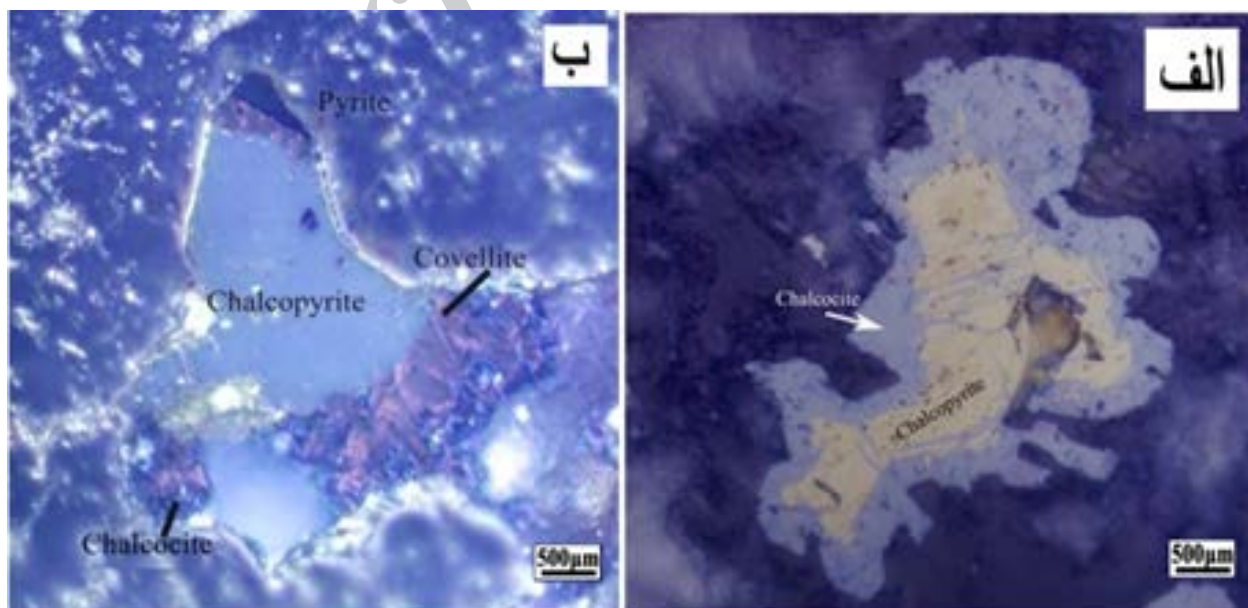
شکل ۷. نمودار Eh-pH که میدان پایداری کانیهای مس‌دار را در حرارت ۲۵ درجه و فشار یک اتمسفر نشان می‌دهد [۲۰].

## فرآیندهای مؤثر در دگرسانی و انحلال کالکوپیریت

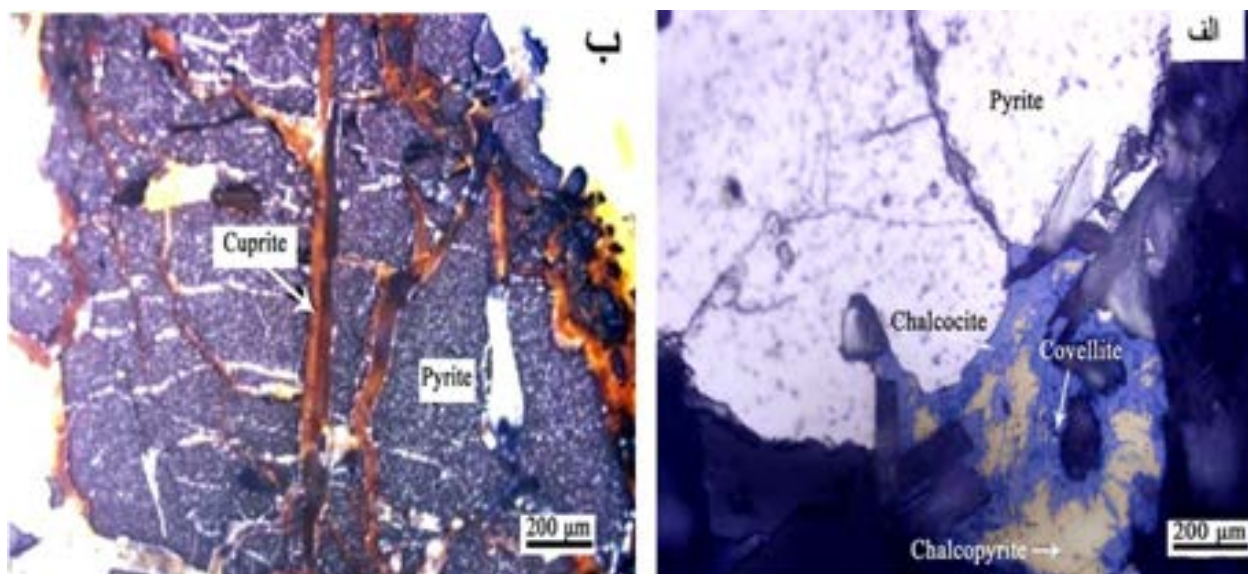
مطالعات نشان می‌دهد که میزان انحلال کالکوپیریت به شدت به پتانسیل و میزان انحلال اکسیژن محلول وابسته است به گونه‌ای که در پتانسیل پایین ( $< 540 \text{ mv}$ ) کالکوپیریت نامحلول بوده و تنها مقدار کمی کالکوپیریت به کولیت تبدیل می‌گردد. در حالی که در پتانسیل‌های بالاتر ( $560 - 600$ ) و در حضور اکسیژن محلول، این تبدیل به خوبی صورت می‌پذیرد. حرارت، زمان و وجود یون کلر عوامل مهم دیگر در انحلال کالکوپیریت می‌باشند. غلظت بالای کلر باعث افزایش انحلال اکسیژن شده و بنابراین به‌طور غیر مستقیم بر انحلال کالکوپیریت تأثیرگذار است [۲۴].

در دره‌زار، کالکوپیریت در نتیجه دگرسانی و انحلال به کانیهای مختلفی چون کولیت (CuS) و کالکوسیت ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) تبدیل گردیده است که هر یک از این کانیها در شرایط ویژه محیطی خاص خود پایدارند. به نظر می‌رسد که با افزایش فوگاسیته اکسیژن محیط و تغییر شرایط از حالت احیا به اکسیدان، ابتدا کالکوپیریت به کولیت و سپس به کالکوسیت تبدیل می‌گردد. در جریان این تغییر فازها، بر مقدار مس موجود در کانی سولفید افزوده شده و از میزان آهن آن کاسته می‌شود (شکل ۸ الف و ب). به گونه‌ای که میزان درصد مس از  $34/6$  درصد در کالکوپیریت به  $79/8$  درصد در کالکوسیت افزایش خواهد یافت [۲۵]. در منطقه مورد مطالعه،

افزون بر کالکوپیریت، پیریت نیز توانسته است در نتیجه واکنش با محلول سولفات مس، در حرارت  $180 - 240$  درجه سانتی‌گراد و شرایط شدیداً اسیدی ابتدا به کالکوپیریت و سپس به کالکوسیت تبدیل گردد (شکل ۹ الف). کالکوسیتی که بدین ترتیب تشکیل شده است، در نتیجه افزایش فوگاسیته اکسیژن و شرایط اکسیدان، به کوپریت ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) تغییر شکل داده و به صورت رگه‌های متقاطع در درون پیریت قابل مشاهده است [۲۶] (شکل ۹ ب). در بخشهایی که اکسیداسیون، تأثیر بیشتری گذاشته، تشکیل تنوریت ( $\text{CuO}$ ) از کوپریت نیز به صورت محلی امکان‌پذیر شده است. علاوه بر فوگاسیته اکسیژن، دگرسانی و انحلال کالکوپیریت به نسبت  $\text{Cu}^{2+}/\text{HS}^-$  نیز وابسته است به نحوی که در بخشهایی که این نسبت بالاست، کالکوسیت، و در بخشهایی که این نسبت پایین است، کولیت شکل می‌گیرد [۲۷]. هیدرولیز و اکسیداسیون سولفیدهای مس- آهن، به آزاد شدن مس از ساختار کالکوپیریت و تولید یون هیدروژن و کاهش pH منجر می‌گردد. در جریان اکسیداسیون پیریت و کالکوپیریت که طی آن، مس آزاد می‌گردد، چنانچه سیال دارای  $\text{CO}_3^{2-}$  باشد، تشکیل مالاکیت  $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$  و آزوریت  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  امکان‌پذیر خواهد بود [۲۸].

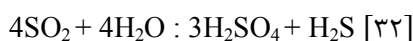


شکل ۸. الف) تبدیل کالکوپیریت (زرد) به کالکوسیت (آبی) در RPPI. ب) تبدیل کالکوپیریت به کالکوسیت و کولیت در RXPL. به صورت مسی‌رنگ قابل مشاهده بوده و به این ترتیب از کالکوسیت به راحتی متمایز می‌گردد.



شکل ۹. الف) تبدیل پیریت به کالکوپیریت، کالکوپیریت به کالکوسیت و کولیت، ب) تبدیل رگه‌های کالکوسیت به کوپریت در میان بلور پیریت رنگ تداخلی قرمز تا قهوه‌ای کوپریت در RXPL که آن را از کالکوسیت متمایز می‌کند، قابل توجه است.

عمق بالا به داشتن  $H_2S$  است. اگر فشار سیال ماگمایی قبل از آن که با سنگهای سرد دیواره به تبادل برسد، ناگهان کاهش یابد، میزان  $SO_2$  سیال افزایش می‌یابد، اما این افزایش با ادامه سرد شدن سیال و واکنش سیال با آب طبق واکنش زیر با روندکاهشی مواجه می‌شود.



نتیجه این کاهش، تغییر شکل آهن فرو به آهن فریک در نتیجه افزایش فوگاسیته اکسیژن می‌باشد که حاصل این فرآیند، مارتیتی شدن مگنتیت است. در مذاب گرانیته مرتبط با مس پورفیر در فشار ۲۰۰۰ بار و دمای کمتر از ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد، نسبت  $fSO_2 / fH_2S$  برابر با ۴ تا ۲۰ و فوگاسیته اکسیژن ۱۴- می‌باشد [۳۳]. در چنین شرایطی سولفید و انیدریت همزمان تشکیل می‌گردند. اما با رخداد جوشش، نسبت  $fSO_2 / fH_2S$  تا کمتر از ۱ کاهش می‌یابد. بنابراین با افزایش فوگاسیته  $H_2S$ ، شرایط برای واکنش سیال با کانیهای آهن‌دار سنگ دیواره مناسبتر شده و پیریت و مگنتیت بیشتری تشکیل می‌گردد. در چنین حالتی، امکان تشکیل انیدریت وجود ندارد. با پایان یافتن جوشش و زمانی که فشار کاهش می‌یابد، به دلیل افزایش نسبت سولفات به سولفید، نسبت  $fSO_2 / fH_2S$  در فاز گازی، مجدداً افزایش می‌یابد و انیدریت به میزان فراوان و به صورت رگه‌های عقیم شکل می‌گیرد [۳۴]. صعود سیال که با کاهش دما، فشار و افزایش

نتایج داده‌های ایزوتوپ‌های گوگرد از سولفات‌ها و سولفیدهای بخشهای مختلف دره‌زار

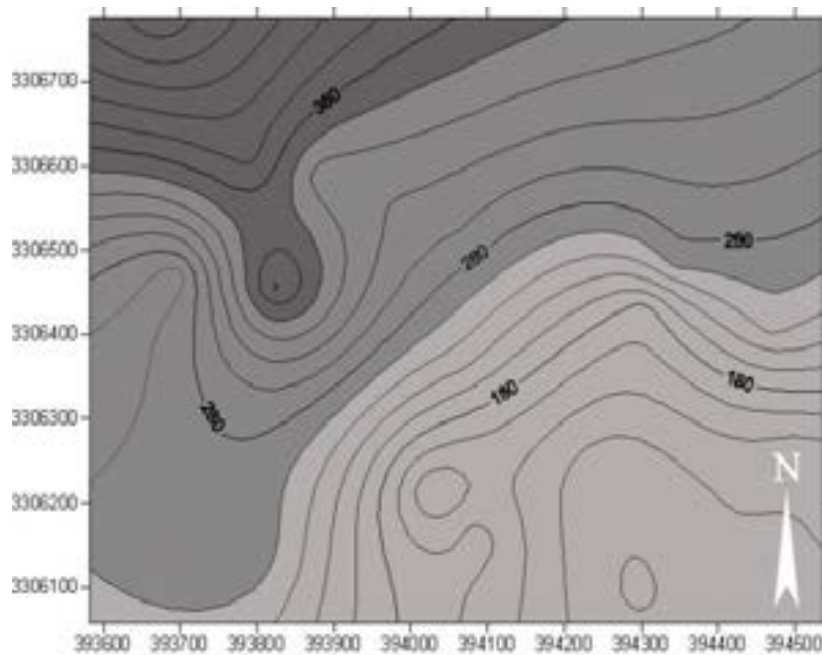
ترکیب ایزوتوپی سولفات‌ها: ترکیب ایزوتوپی سولفیدها و سولفات‌های گرمایی تابع عوامل مختلفی می‌باشند که عبارتند از: ۱- نوع کانی، ۲- حرارت تشکیل، ۳- شرایط اسیدیته و فوگاسیته اکسیژن در زمان تشکیل و ۴- مقدار نسبی کانی تشکیل شده به سیال باقی مانده [۲۹].

در نهشته مس پورفیر دره‌زار، انیدریت، به صورت‌های مختلف پراکنده و رگه‌ای، از مقدار قابل توجهی برخوردار است که به صورت بلورهای نیمه شکل‌دار تا بی‌شکل دیده می‌شود. رگه‌های انیدریتی مورد تحقیق به دو دسته رگه‌های همراه با سولفید و رگه‌های عقیم تقسیم می‌گردند که هر کدام تحت شرایط خاص فیزیکوشیمیایی، شکل می‌گیرند. در زیر، شرایط تشکیل این دو نوع رگه به اختصار تشریح می‌گردد:

بسته به مرحله اکسیداسیون ماگما، دما و فشار، سیال ماگمای نوع I می‌تواند غنی از  $SO_2$  یا  $H_2S$  باشد [۳۰]. اما تحقیقات نشان می‌دهد که نقش فشار نسبت به درجه اکسیداسیون ماگما از اهمیت بیشتری برخوردار است به گونه‌ای که ماگمای اکسیده‌ای که از اعماق، با فشار زیاد منشأ می‌گیرد غنی از  $H_2S$  بوده درحالی که ماگمایی با حالت احیا که از مناطق کم‌عمق و با فشار پایین نشأت می‌گیرد، غنی از  $SO_2$  است [۳۱]. بنابراین تمایل ماگما در عمق کم به داشتن  $SO_2$  و در

انیدریت را در منطقه مورد مطالعه نمایش می‌دهد. بر اساس این شکل، عمق تهنشینی انیدریت در بخش‌های مختلف کانسار متفاوت است و این عمق از بخش شرق و جنوب شرق منطقه (کمتر از ۱۰۰ متر) به سمت شمال غرب (بیش از ۵۰۰ متر) افزایش می‌یابد. بنابراین انیدریت، در گمانه‌های مختلف، در سطوح مشخصی ناپدید شده و در برخی موارد با کلسیت جای‌گزین می‌گردد.

فوگاسیته اکسیژن، به واسطه اختلاط با آبهای جوی، همراه است، شرایط مساعدی را برای تشکیل انیدریت فراهم می‌آورد، با وجود این، در بسیاری از سیستم‌های مس پورفیر، به دلیل انحلال سوپرژن، انیدریت در عمق چند صد متری زیر سطح فعلی زمین، دیده نمی‌شود [۳۵]. مطالعات میکروسکوپی بر روی مقاطع کانسار دره‌زار نشان می‌دهد که این مسأله در این منطقه صادق است. شکل ۱۰ خطوط هم‌تراز تهنشینی

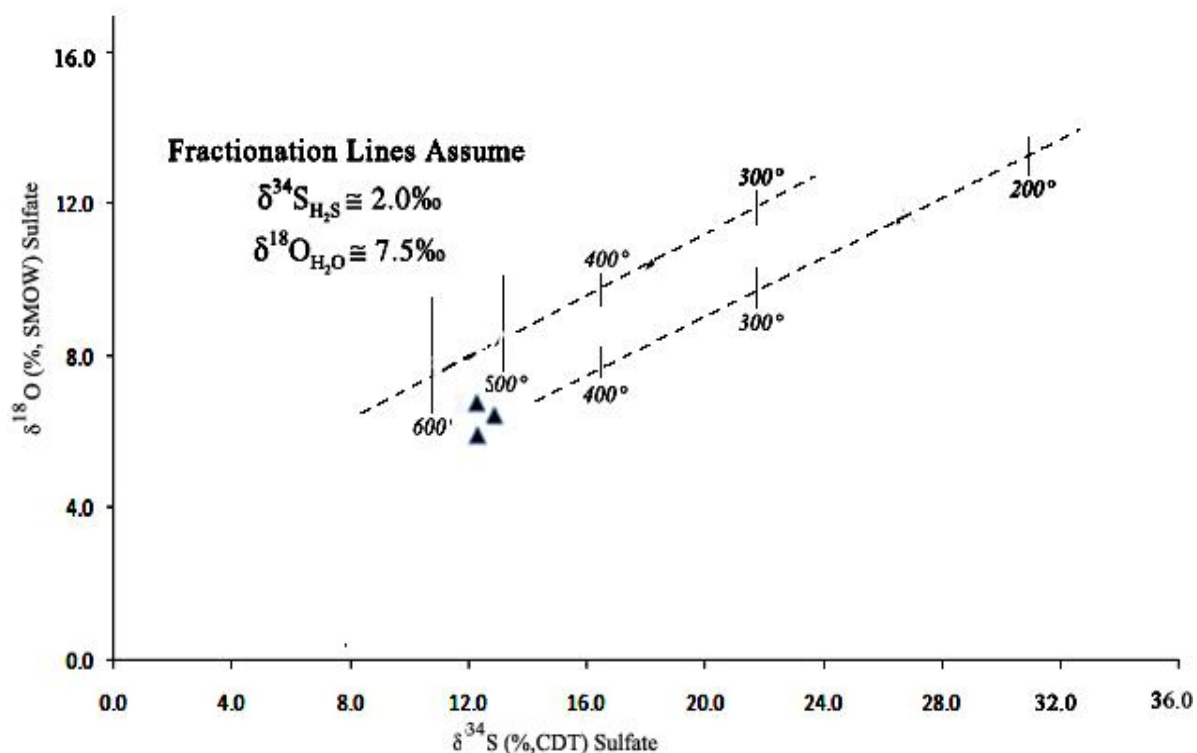


شکل ۱۰. نقشه ایزوگراد انیدریت در دره‌زار (از شمال غرب به طرف جنوب شرق منطقه مورد مطالعه، انیدریت تا بخش‌های کم‌عمق‌تر نیز قابل مشاهده است).

در دمای کمتر از ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد ایجاد شده‌اند و در طی این دگرسانی میزان  $\delta^{34}\text{S}$  ثابت مانده ولی میزان  $\delta^{18}\text{O}$  آنها نسبت به انیدریت اولیه در نتیجه اختلاط با آبهای جوی کاهش یافته است. ۲- ژئیسپس‌هایی که دارای  $\delta^{34}\text{S}$  متفاوتی نسبت به ژئیسپس‌های نوع اول هستند و در مقابل مقدار  $\delta^{34}\text{S}$  آنها با  $\delta^{34}\text{S}$  پیریت‌های کانسار یکسان است. این اختلاف در محتوای  $\delta^{34}\text{S}$ ، گویای این واقعیت است که ژئیسپس‌های نوع دوم در جریان فرآیند سوپرژن و از اکسیداسیون پیریت حاصل آمده‌اند. جدول ۲ داده‌های ایزوتوپ گوگرد و اکسیژن انیدریت و ژئیسپس در دره‌زار را به اختصار نشان می‌دهد.

مقایسه ایزوتوپ‌های اکسیژن و گوگرد سولفات‌ها نشان می‌دهد که ۳ نوع سولفات مختلف در منطقه مورد مطالعه به وفور یافت می‌شود. ۱- انیدریت ( $\delta^{34}\text{S} = 11-14\%$ ) و ( $\delta^{18}\text{O} = 2.0/5-2.7\%$ ) ژئیسپس ( $\delta^{34}\text{S} = 11-14\%$ ) و ( $\delta^{18}\text{O} = 2.0/5-2.7\%$ ) ژئیسپس ( $\delta^{34}\text{S} = 2.5-3.7\%$ ) و ( $\delta^{18}\text{O} = 2.0/5-2.7\%$ ). شکل ۱۱ نمودار ایزوتوپ اکسیژن را در مقابل گوگرد برای انیدریت کانسار دره‌زار نشان می‌دهد. براساس این شکل دمای تشکیل انیدریت در حدود ۵۲۰ درجه سانتی‌گراد است. همچنین براساس مقایسه یافته‌های ایزوتوپ‌های فوق می‌توان به این نتیجه رسید که ژئیسپس‌های موجود در منطقه دارای دو خاستگاه متفاوت هستند:

۱- ژئیسپس‌هایی که با دارا بودن ایزوتوپ گوگرد یکسان با انیدریت‌ها، از آب‌گیری انیدریت، در طی دگرسانی گرمایی و



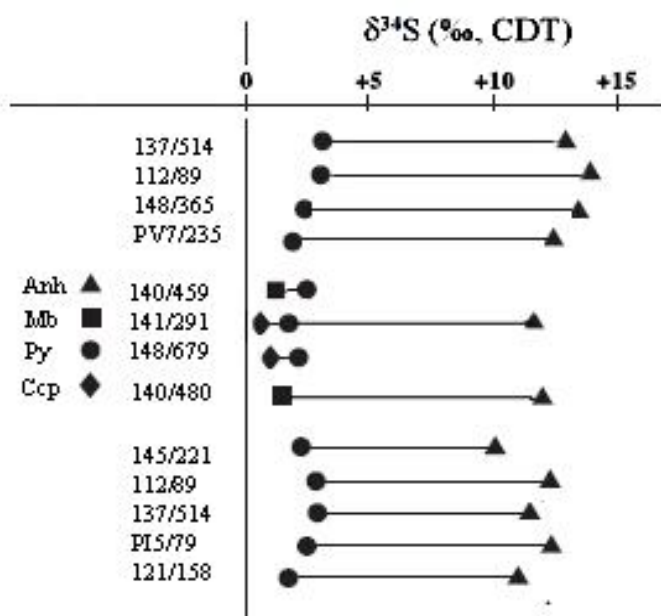
شکل ۱۱. دمای به‌دست آمده برای تشکیل انیدریت دره‌زار، بر اساس ایزوتوپ اکسیژن و گوگرد انیدریت

جدول ۲. داده‌های ایزوتوپ گوگرد و اکسیژن برای انیدریت و ژئپس در دره‌زار

عمق نمونه/شماره	زون دگرسانی	$\delta^{34}\text{S}\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}$	نام کانی
۱۴۱/۴۷۱	پتاسیک	۱۱/۸	۶/۷	انیدریت
۱۳۷/۵۱۴	پتاسیک	۱۲/۹	۶/۱	انیدریت
۱۳۲/۳۹۹	پتاسیک	۱۲/۲	۵/۸	انیدریت
۱۴۵/۴۰۷	پتاسیک	۱۱/۹	۱/۷	ژئپس
۱۴۸/۳۶۵	آرژیلیک	۱۳/۰	۲/۷	ژئپس
۱۱۲/۹۸	کلریت-سرسیت	۱۳/۷	۱/۶	ژئپس
۱۰۹/۲۵۲	کلریت-سرسیت	۱۲/۷	۱/۳	ژئپس
PV7/۲۳۳	کلریت-سرسیت	۱۲/۸	۰/۵	ژئپس
۱۳۵/۱۹۵	سرسیت	۱۴/۰	۱/۹	ژئپس
۱۳۵/۱۶۲	سرسیت	۳/۷		ژئپس
PV2/۲۰۹	سرسیت	۳/۵		ژئپس

گوگرد تعیین شده برای سولفیدهای مرتبط با کانسارهای مس پورفیر قرار می‌گیرد (شکل ۱۲). از میان ۱۷ نمونه پیریت‌های انتخابی، داده‌ها، در محدوده ۱/۷ تا ۳/۹ در هزار با متوسط ۲/۳ در هزار واقع می‌شوند.

**ترکیب ایزوتوپی سولفیدها:** آنالیز ایزوتوپی گوگرد بر روی ۱۷ نمونه پیریت، یک نمونه مولیبدنیت، دو نمونه کالکوپیریت، و پنج نمونه انیدریت در کانسار مس پورفیری در هزار از گمانه‌ها و اعماق مختلف، محاسبه و در جدول ۲ ارائه شده است. مقادیر حاصل (۱/۶ تا ۳/۹ در هزار) در محدوده ایزوتوپ



شکل ۱۲. محدوده ایزوتوپی برای سولفیدها و سولفات‌ها در دره‌زار

آنچه بیان شد، می‌توان به این نتیجه رسید که کالکوپیریت‌های مورد بحث با مقادیر  $\delta^{34}\text{S}$  کمتر از ۲ در هزار، در دمای پایین‌تر شکل گرفته‌اند و کالکوپیریت‌هایی با محتوای بالاتری از  $\delta^{34}\text{S}$  (۲/۹ در هزار)، احتمالاً در شرایط قبل از جوشش و از یک ماگمای غنی از  $\text{H}_2\text{S}$  و در حرارت بالاتر تشکیل شده‌اند. میزان  $\delta^{34}\text{S}$  پیریت (۳/۹ تا ۱/۷) مورد مطالعه نیز نشان می‌دهد که این کانی در طیف حرارتی و شرایط مختلف حاکم بر ماگما در کلیه مراحل ته‌نشینی سولفیدها شکل گرفته است. جدول ۳ مقادیر ایزوتوپ گوگرد مربوط به سولفیدها در دره‌زار را در گمانه‌های مختلف نشان می‌دهد. دمای تشکیل دو کانی همزیست پیریت-انیدریت بین ۴۸۵ تا ۵۱۵ و دمای تشکیل پیریت و کالکوپیریت‌های همزیست ۳۳۹ تا ۴۳۴ درجه سانتی‌گراد تخمین زده می‌شود (جدول ۴).

به اعتقاد [۳۷]،  $\delta^{34}\text{S}$  در ماگمای احیا در سولفیدها بین  $\pm 3$  و در انیدریت از +۹ تا +۱۸ در نوسان است، بنابراین با توجه به

این نتایج برای دو نمونه کالکوپیریت و یک نمونه مولیبدنیت نشان می‌دهد که ایزوتوپ گوگرد برای مولیبدنیت ۲/۹ در هزار و برای کالکوپیریت، ۱/۶ در هزار است. بنابراین به نظر می‌رسد که مولیبدنیت در دمای بیشتری نسبت به کالکوپیریت شکل گرفته و کالکوپیریت و پیریت همجوار با آن، فازهای تأخیری می‌باشند، که در نتیجه کاهش دما و افزایش تبلور تفریقی ایزوتوپی، سولفیدها از  $\delta^{34}\text{S}$  پایین‌تری برخوردار هستند. همچنین نزدیکی مقادیر حاصل از نمونه‌های پیریتی و کالکوپیریتی، گویای جانمایی یونی پیریت توسط کالکوپیریت می‌باشد. در شرایط تعادلی، با کاهش حرارت ( $T=350-400$ )، سولفیدی که از یک سیال ناشی از یک ماگمای اکسیده تشکیل می‌شود، از  $\delta^{34}\text{S}$  تهی است و این کاهش با افت حرارت همچنان ادامه می‌یابد. بنابراین  $\delta^{34}\text{S}$  در این سولفیدها از تغییرات وسیع‌تری برخوردار است. در حالی که در سیال ناشی از ماگمای احیا که میزان  $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_4=5$  است، مقدار  $\delta^{34}\text{S}$  در سولفیدها کمتر و در سولفات‌ها زیادتر است [۳۶]. از

مثبت تری را نشان می‌دهد. در مقابل، وجود مقادیر  $\delta^{34}\text{S}$  در سولفیدها و سولفات‌های نهشته پورفیر سرچشمه، که به ترتیب در گستره ۲/۲ تا ۱۱/۲۷ در هزار برای سولفیدها و ۱۰/۲ تا ۱۴/۵ در هزار برای سولفات‌ها قرار می‌گیرد حاکی از تشابه آنها با داده‌های ایزوتوپی دره‌زار می‌باشد (شکل ۱۴ ب). بر اساس این شکل، علاوه بر سرچشمه، دره‌زار با نهشته سیریتا در آریزونا، شباهت بیشتری نشان می‌دهد.

#### نتیجه‌گیری

سیال گرمایی و کانه‌دار که در نتیجه نفوذ استوک پورفیر و گرانودیوریتی دره‌زار در بازالت‌ها و آندزیت بازالت‌های ائوسن ایجاد شده، به تهنشینی کانه مس‌دار کالکوپیریت به‌عنوان مهمترین منبع مس در این منطقه منجر گردیده است. این کانه که در طی مراحل مختلف جوشش سیال، به صورت‌های مختلف پراکنده، رگه‌ای و جانشینی شکل گرفته است، در پهنه پتاسیک و کلریت-سریسیت، به‌صورت اولیه از فراوانی بیشتری برخوردار بوده و در پهنه سریسیت بر میزان کالکوپیریت‌هایی که در امتداد رخهای بیوتیت تشکیل می‌شوند، افزوده می‌گردد. این تغییرات در مقدار کالکوپیریت و نوع آن که به شرایط اکسیداسیون، احیا و حرارت مربوط می‌شود، نشان می‌دهد که برای تهنشینی این کانه بین حرارت و pH همبستگی مثبت و بین Eh-pH همبستگی منفی وجود دارد. افزون بر این فراوانی کالکوپیریت در دو پهنه پتاسیک و کلریت سریسیت نشان می‌دهد که در طی تشکیل این دو دگرسانی غلظت کلر در فاز سیال در نتیجه کاهش آب باقی‌مانده که در نتیجه جوشش ایجاد شده، کاهش یافته است. این کاهش در میزان غلظت کلر که به ناپایداری کمپلکس‌های کلریدی منتهی می‌شود، تهنشینی کانیهای سولفیده را به همراه دارد. بنابراین پهنه پتاسیک و کلریت-سریسیت، در جریان جوشش اولیه سیال گرمایی شکل گرفته‌اند.

محاسبه دمای به‌دست آمده از ایزوتوپ‌های گوگرد مربوط به جفت کانی پیریت-انیدریت با دمای به‌دست آمده از نتایج ایزوتوپی اکسیژن-گوگرد مربوط به انیدریت‌های منطقه مورد مطالعه یکسان بوده و نشان می‌دهد که سیال کانه‌ساز در دمای ۴۸۰ تا ۵۲۰ درجه سانتی‌گراد به تهنشینی پیریت و انیدریت در رگه‌های کانه‌دار منجر شده است. این تهنشینی همزمان از روی روابط بافتی آنها در رگه‌های نوع سوم و چهارم

نتایج  $\delta^{34}\text{S}$  به‌دست آمده از سولفیدها و سولفات‌های دره‌زار، می‌توان نتیجه گرفت، ماگمایی که عامل کانه‌زایی در این منطقه بوده در اصل دارای ماهیت احیا می‌باشد و این مسأله با عدم وجود بورنیت در بخش هیپوزن قابل تأیید است. گذشته از این، از آن‌جا که گوگرد حاصل از گوشته دارای مقادیر  $\pm 3$  در هزار است [۳۷]، میزان ایزوتوپ گوگرد به‌دست آمده برای سولفیدهای مورد مطالعه که مقادیر اندک و نزدیک به صفر را نشان می‌دهد (۱/۶ تا ۳/۹)، به روشنی نشان‌دهنده این واقعیت است که سیال کانه‌ساز دارای منشأ ماگمایی بوده است.

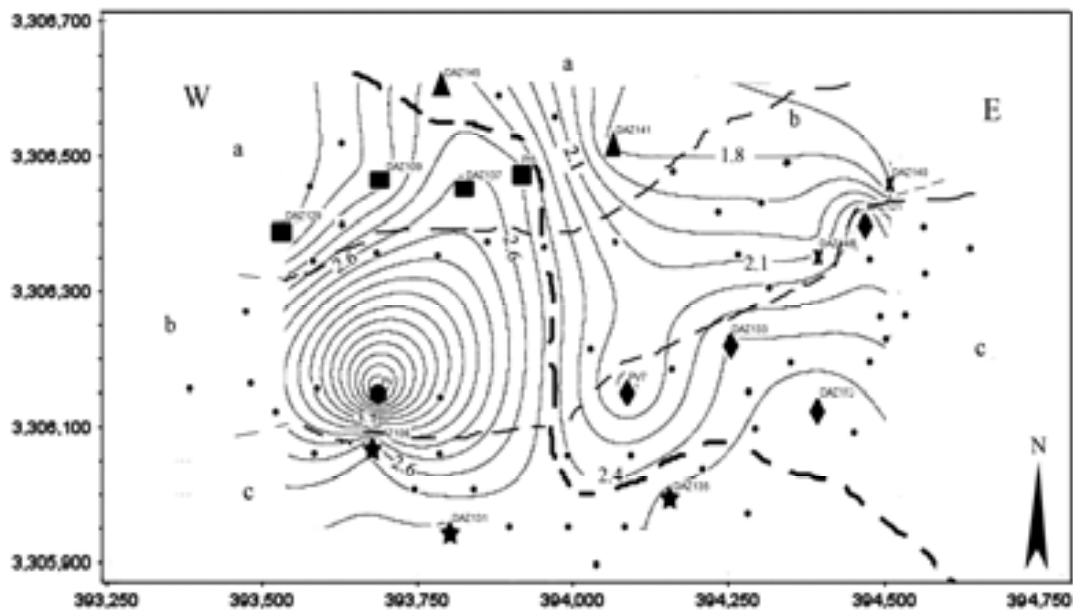
بررسی دقیق‌تر بر روی ایزوتوپ گوگرد ۱۶ نمونه پیریت متعلق به دره‌زار نشان‌دهنده منطقه‌بندی مشخصی در این نهشته می‌باشد. به‌طوری‌که بر اساس این داده‌ها، دره‌زار را می‌توان به دو بخش شرقی و غربی تقسیم نمود. هر یک از این بخشها، با توجه به موقعیت گمانه‌ها و مقادیر  $\delta^{34}\text{S}$ ، به زیر گروه‌هایی تقسیم شده‌اند (شکل ۱۳). در بخش شرقی بین  $\delta^{34}\text{S}$  و عمق، ارتباط منفی مشاهده می‌شود به‌طوری‌که با کاهش عمق و تغییر دگرسانی از پتاسیک به کلریت-سریسیت، سریسیت و آرژیلیک، میزان  $\delta^{34}\text{S}$  افزایش می‌یابد. این در صورتی است که در بخش غربی روند تغییرات  $\delta^{34}\text{S}$  برعکس بوده و با عمق ارتباط مستقیم دارد. در این بخش با تغییر رخساره دگرسانی از پتاسیک به سریسیت و سپس آرژیلیک، میزان  $\delta^{34}\text{S}$  کاهش می‌یابد. از آن‌جا که عموماً در یک نهشته مس پورفیر، مقادیر  $\delta^{34}\text{S}$  سبک‌تر و نزدیک به صفر، بیانگر نزدیکی به منشأ ماگمایی است، بنابراین به‌نظر می‌رسد که روند تغییرات  $\delta^{34}\text{S}$  در بخش شرقی، نرمال و در بخش غربی روند غیر نرمال دارد. هرچند با قاطعیت نمی‌توان دلیل مشخصی برای این رفتار ارائه کرد اما ظاهراً سیال کانه‌ساز در بخش غربی بیشتر از ماهیت ماگمایی و اولیه خود فاصله گرفته است.

**مقایسه  $\delta^{34}\text{S}$  دره‌زار با سایر ذخایر پورفیری:** از میان نهشته‌های بزرگ مس پورفیر در جهان، به نهشته‌هایی مانند بینگهام، باته و یرینگتون در ایالات متحده آمریکا، السالوادور در شیلی و سرچشمه در ایران می‌توان اشاره نمود. شکل ۱۴ الف و ب، مقادیر  $\delta^{34}\text{S}$  را برای سولفیدها و سولفات‌های برخی از نهشته‌های مس پورفیر در مقایسه با نهشته پورفیر دره‌زار نشان می‌دهد. بر اساس این شکل، مقادیر  $\delta^{34}\text{S}$  نمونه‌های دره‌زار در مقایسه با برخی از نهشته‌ها مانند، سونگون در ایران، السالوادور در شیلی و آجو در ایالات متحده آمریکا، مقادیر



دمای بالاتری شکل گرفته است و طیف ترکیب ایزوتوپی گوگرد برای سولفیدها نشان می‌دهد که این کانه‌ها در دماهای مختلف ایجاد شده و با کاهش دما، مقدار  $\delta^{34}\text{S}$  در آنها کاهش می‌یابد. منطقه‌بندی ایزوتوپی در دره‌زار بر اساس مقادیر  $\delta^{34}\text{S}$  پیریت، این منطقه را به دو بخش شرقی و غربی تقسیم می‌کند. در بخش شرقی، میزان  $\delta^{34}\text{S}$  با عمق ارتباط منفی و در بخش غربی ارتباط مثبت دیده می‌شود.

قابل مشاهده است. این داده‌ها همچنین بیانگر این مطلب است که رگه‌های عقیم انیدریت نسبت به رگه‌های انیدریت کانه‌دار، تأخیری بوده و در دمای کمتری تشکیل شده‌اند. داده‌های ایزوتوپ گوگرد برای ژپس نشان می‌دهد که این سولفات‌های آبدار دارای دو خاستگاه متفاوت ناشی از آبگیری انیدریت در قسمت هیپوژن و حاصل از تجزیه پیریت در پهنه سوپرژن هستند. این داده‌ها برای سولفیدها نشان می‌دهد که مولیبدنیت نسبت به پیریت و کالکوپیریت در



DII number	depth	X	Y	Zone	$\delta^{34}\text{S}$ (Pyrite)	%Cu	Symbol
145	221	393790	3306610	E— a	2.5	0.08	▲
141	291	394066	3306524	E— a	1.8	0.1	▲
148	365	394389	3306388	E— b	2.4	0.45	✕
148	422	394389	3306388	E— b	2.0	0.50	✕
140	459	394511	3306461	E— b	1.7	0.53	✕
112	89	394395	3306137	E— c	2.6	0.15	◆
133	97	394253	3306230	E— c	2.4	0.25	◆
121	158	394470	3306410	E— c	2.3	0.26	◆
PV7	235	394087	3306159	E— c	2.1	0.31	◆
129	36	393534	3306397	W— a	2.0	0.17	■
109	49	393696	3306470	W— a	2.2	0.32	■
PI5	79	393915	3306481	W— a	2.5	0.17	■
137	514	393825	3306457	W— a	2.6	0.06	■
PV2	209	393688	3306152	W— b	3.9	0.02	●
131	132	393802	3305952	W— b	2.4	0.09	●
135	162	394159	3305999	W— c	2.5	0.04	★
106	255	393677	3306078	W— c	2.5	0.01	★

شکل ۱۳. منطقه‌بندی در دره‌زار بر اساس داده‌های ایزوتوپ گوگرد پیریت و مقایسه این داده‌ها با عیار مس

جدول ۳. مقادیر ایزوتوپ گوگرد مربوط به سولفیدها در دره‌زار

شماره گمانه / عمق نمونه	مختصات	دگرسانی	پیریت	مولیبدنیت	کالکوپیریت
$\delta^{34}\text{S}$ (‰, CDT)					
۱۴۰/۴۵۹	۳۹۴۵۱۱	پتاسیک	۱/۷	۲/۴	
۱۴۱/۲۹۱	۳۹۴۰۶۶	سریسیت	۱/۸		۱/۶
۱۴۸/۴۲۲	۳۹۴۳۸۹	پتاسیک	۲/۰		۲/۹
۱۲۹/۳۶	۳۹۳۵۳۴	آرژلیک	۲/۰		
PV7/۲۳۵	۳۹۴۰۸۷	سریسیت	۲/۱		
۱۰۹/۴۹	۳۹۳۶۹۶	آرژلیک	۲/۲		
۱۲۱/۱۵۸	۳۹۴۴۷۰	آرژلیک	۲/۳		
۱۳۱/۱۳۲	۳۹۳۸۰۲	سریسیت	۲/۴		
۱۳۳/۹۷	۳۹۴۲۵۳	سریسیت	۲/۴		
۱۴۸/۳۶۵	۳۹۴۳۸۹	آرژلیک	۲/۴		
۱۴۵/۲۲۱	۳۹۳۷۹۰	سریسیت	۲/۵		
PI5/۷۹	۳۹۳۹۱۵	سریسیت	۲/۵		
۱۰۶/۲۵۵	۳۹۳۶۷۷	سریسیت	۲/۵		
۱۳۵/۱۶۲	۳۹۴۱۵۹	کلریت- سریسیت	۲/۵		
۱۱۲/۸۹	۳۹۴۳۹۵	آرژلیک	۲/۶		
۱۳۷/۵۱۴	۳۹۳۶۸۸	پتاسیک	۲/۶		
PV2/۲۰۹	۳۹۳۶۸۸	سریسیت	۳/۹		

جدول ۴. حرارت محاسبه‌شده برای جفت کانیه‌های پیریت- انیدریت و پیریت- کالکوپیریت

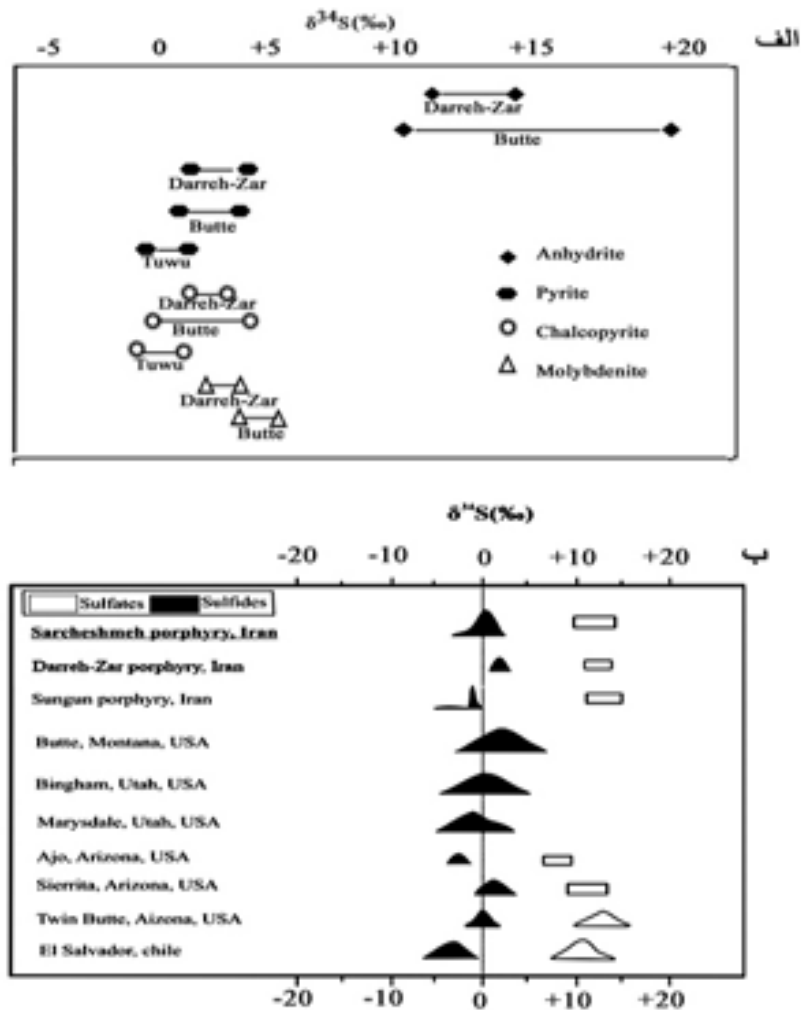
$$\Delta (\text{Anh-Py}) = 61.63 (10^6/T^2) + 0.156$$

[۳۶] معادله تفریق برای جفت کانی پیریت- انیدریت

$$\Delta (\text{Py-Cch}) = 0.45 (10^6/T^2)$$

[۳۸] معادله تفریق برای جفت کانی پیریت- کالکوپیریت

شماره نمونه	$\Delta$ انیدریت -	حرارت	شماره نمونه	$\Delta$ پیریت - کالکوپیریت	حرارت
۱۳۷/۵۱۴	۱۰/۳	۵۱۵	۱۴۱/۲۹۱	۱/۲	۳۳۹
۱۴۸/۳۶۵	۱۰/۶	۵۰۳	۱۴۸/۶۷۹	۰/۹	۴۳۴
PV2/۲۳۵	۱۰/۷	۵۰۰			
۱۱۲/۸۹	۱۱/۱	۴۸۵			



شکل ۱۴. الف) مقایسه اختلاف و فراوانی نسبی ایزوتوپ گوگرد در سولفیدها و سولفاتهای نهشته پورفیر دره‌زار با دو نهشته بزرگ پورفیر. به جز داده‌های مربوط به پورفیر دره‌زار، سایر داده‌ها توسط [۳۹] ارائه شده است. ب) مقایسه محدوده کلی ایزوتوپ گوگرد دره‌زار با سایر نهشته‌های مس پورفیر، به جز مقادیر مذکور برای دره‌زار، سرچشمه و سونگون توسط [۴۰] و سایر مقادیر توسط [۳۸] پذیرفته شده است.

Scientific Investigations Report 2010-5070-B  
(2010) 1-186.

[۲] پارس اولنگ (شرکت مشاور زمین‌شناسی)،  
"زمین‌شناسی معدن مس دره‌زار" گزارش زمین‌شناسی معدن  
مس دره‌زار، (۱۳۸۶) ۶۳ ص.

[۳] معانی جو م، "هاله‌های دگرسانی و رابطه آن با  
مینرالیزاسیون کانسار مس پورفیر دره‌زار و منطقه‌بندی  
ژئوشیمیایی آن (در ناحیه پاریز کرمان)"، پایان‌نامه کارشناسی  
ارشد، دانشگاه شهید بهشتی تهران، (۱۳۷۱) ۱۵۰ ص.

[۴] تقی‌زاده زانوقی ح، "بررسی تکتونیک و کانه‌زایی در  
شمال شرق پاریز"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، (۱۳۷۵) ۱۷۵  
ص.

#### قدردانی

از معاونت محترم پژوهشی تحصیلات تکمیلی دانشگاه اصفهان  
و مجتمع معدنی مس سرچشمه به‌خاطر پشتیبانی و ارائه  
تسهیلات جهت انجام برنامه‌های صحرایی و نمونه‌برداری از  
گمانه‌ها سپاس‌گزاریم. همچنین راهنمایی‌های ارزنده پروفیسور  
جان دیلس (John Dilles) استاد گروه زمین‌شناسی دانشگاه  
ایالتی اورگان (Oregon State University) را در تفسیر  
داده‌های ایزوتوپی ارج می‌نهیم.

#### منابع

[1] Ayuso R. A., Barton M. D., Blakely R. J.,  
Bodnar R. J., Dilles J. H., Gray F., Graybeal F. T.,  
Mars J. C., "Porphyry Copper Deposit Model",

- deposits; southwestern North America", Tucson, University of Arizona Press 5 (1982) 335-352.
- [18] Shinohara H., Iiyama J. T., Matso S., "Partition of chlorine compounds between silicate melt and hydrothermal solutions: I. partition of NaCl- KCl", *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53 (1989) 2517-2630.
- [19] Candela P. A., "Magmatic ore-forming fluids: thermodynamic and mass transfer calculations of metal concentrations", *Reviews in Economic Geology* 4 (1989) 21-302.
- [20] Robb L., "Introduction to Ore-Forming Processes", Blackwell Publishing, (2009) 386 p.
- [21] Guilbert J. M., Park C. F., "The Geology of Ore Deposits", W. H. Freeman and Co (1986) 985 p.
- [22] Lowenstern J. B., "Carbon dioxide in magmas and implications for hydrothermal systems", *Mineralium Deposita* 36 (2001) 490-502.
- [23] Hemley J. J., Hunt J. P., "Hydrothermal ore-forming processes in the light of studies in rock-buffered systems: II. Some general geologic applications", *Economic Geology* 87 (1992) 23 - 43.
- [24] Al-Harashsheh M., Kingman S., Al-Harashsheh A., "Ferric chloride leaching of chalcopyrite: synergistic effect of  $\text{CuCl}_2$ ", *Hydrometallurgy* 91(2008) 89-97.
- [25] Sillitoe R. H., McKee E. H., "Age of supergene oxidation and enrichment in the Chilean porphyry copper province", *Economic Geology* 91 (1996) 164-179.
- [26] Dunn J. G., Muzenda C., "Thermal oxidation of covellite ( $\text{CuS}$ )", *Thermochimica Acta* 369 (2001) 117-123.
- [27] Sillitoe R. H., "Supergene oxidized and enriched porphyry copper and related deposits", *Economic Geology* 100 (2005) 723-768.
- [28] Chávez W. X. J., "Supergene oxidation of copper deposits—Zoning and distribution of copper oxide minerals", *Society of Economic Geologists Newsletter* 41(2000) 10-21.
- [29] Hoefs J., "Stable Isotope Geochemistry", 5th edition Springer Verlag Heidelberg (2004) 244 p.
- [30] Symonds R. B., Rose W. I., Bluth G. J. S., Gerlach T. M., "Volcanic-gas studies: methods, results, and applications" In: Carroll M. R., Holloway J. R. (Eds.), *Volatiles in Magmas*, *Review Journal of Mineral* 30 (1994) 1 - 66.
- [31] Gerlach T. E., "Oxygen buffering of [5] عبدالزاده م., "مطالعه ژئوشیمیایی کانه‌زایی و دگرسانی در کانسار مس دره‌زار (کرمان)", پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه شیراز، (۱۳۸۴) ۱۳۰ ص.
- [6] هزارخانی ا., "نحوه کانی‌سازی مس پورفیر دره‌زار"، گزارش داخلی شرکت ملی مس ایران، (۱۳۸۹) ۵۰۰ ص.
- [7] Derakhshani R., Abdolzadeh M., "Geochemistry, mineralization and alteration zones of Darreh-Zar porphyry copper deposit, Kerman, Iran", *Journal of Applied Science* 9 (2009) 1628-1646.
- [8] Alizadeh Sevari B., Hezarkhani A., "Hydrothermal evolution of Darreh-zar porphyry copper deposit, Iran: evidence from fluid inclusions", *Arabian Journal of Geosciences* 7 (2012) 1463-1477.
- [9] Sakai H., "Fractionation of sulphur isotopes in nature", *Geochimica et Cosmochimica Acta* 12 (1957) 69-150.
- [10] Thode H. G., Monster J., Dunford H. B., "Sulfur isotope geochemistry", *Geochimica et Cosmochimica Acta* 25 (1961) 159-174.
- [11] Rye R. O., "A review of the stable-isotope geochemistry of sulfate minerals in selected igneous environments and related hydrothermal systems", *Chemical Geology* 215 (2005) 5-36.
- [12] Ohmoto H., Goldhaber M. B., "Sulfur and carbon isotopes", In: Barnes, H. L. (Ed.), *Journal of Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, (3rd ed.) Wiley, New York (1997) 517-611.
- [13] Farquhar G. D., Henry B. K., Styles J. M., "A rapid on-line technique for determination of oxygen isotope composition of nitrogen-containing organic matter and water", *Journal of Rapid Commun Mass Spectrom* 11 (1997) 1554-1560.
- [14] Gustafson L. B., Hunt J. P., "The porphyry copper deposit at El Salvador, Chile", *Economic Geology* 70 (1975) 857-912.
- [15] Sillitoe R. H., "porphyry copper systems", *Economic Geology* 105 (2010) 3-41.
- [16] Parsapoor A., "Petrographic and petrological studies of Darreh-zar porphyry copper deposit and significance of host rocks on Cu - Mo mineralization", Ph.D thesis, University of Isfahan (2013) 375 p.
- [17] Langton J. M., Williams S. A., "Structural, petrological and mineralogical controls for the Dos Pobres orebody; Lone Star mining district, Graham County, Arizona, in Tittley, S. R., ed., *Advances in geology of porphyry copper*

- [36] Ohmoto H., Rye R. O., "Isotopes of sulfur and carbon", In: Barnes H. L. (Eds.), *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, Second Edition: John Wiley & Sons (1979) 509-567.
- [37] Rye R. O., "The evolution of magmatic fluids in the epithermal environment: the stable isotope perspective", *Economic Geology* 88 (1993) 733-753.
- [38] Ohmoto H., Lasaga A. C., "Kinetics of reactions between aqueous sulphates and sulphides in hydrothermal systems", *Geochimical et Cosmochimical* 46 (1982) 1727-1745.
- [39] Pirajno F., "Hydrothermal Processes and Mineral Systems". Geological survey west of Australia (2009) 1273 p.
- [۴۰] معانی جو م.، مستقیمی م.، عبدالهی ریسه م.، سپاهی گرو ع.ا.، "مطالعات سیستماتیک ایزوتوپهای پایدار گوگرد و سیالات درگیر گروههای رگه‌چه‌های مختلف کانسار مس پورفیری سرچشمه، بر اساس داده‌های جدید". مجله زمین‌شناسی اقتصادی، شماره ۲ (۱۳۹۱) ص ۲۱۷-۲۳۹.
- Kilauea volcanic gases and the oxygen fugacity of Kilauea basalt*", *Geochimical and Cosmochimical Acta* 57 (1993) 795-814.
- [32] Holland H. D., "Some applications of thermochemical data to problems of ore deposits: II. Mineral assemblages and the compositions of ore-forming fluids", *Economic Geology* 60 (1965) 1101-1166.
- [33] Field C. W., Zhang L., Dilles J. H., Rye R. O., Reed M. H., "Sulfur and oxygen isotopic record in sulfate and sulfide minerals of early, deep, pre-Main Stage porphyry Cu-Mo and late, shallow Main Stage base-metal mineral deposits, Butte district, Montana", *Chemical Geology* 215 (2005) 61-93.
- [34] Matthews S. J., Jones A. P., Beard A. D., "Buffering of melt oxygen fugacity by sulphur redox reactions in calc-alkaline magmas", *Journal of the Geological Society* 151 (1994) 815-823.
- [35] Seedorff E., Dilles J. H., Proffett J. M., J., Einaudi M. T., Zurcher L., Stavast W. J. A., Johnson D. A., Barton M. D., "Porphyry deposits-Characteristics and origin of hypogene features", *Economic Geology* 100 (2005) 251-298.

Archive