

Mineralogy, type, and metallogenic potential of alteration zones in Barandagh quadrangle, NE Zandjan, Iran.

H. Hadizadeh¹, A. A. Calagari^{1, 2}, A. Abedini¹

1- Department of Geology, Natural Science Faculty, Tabriz University, Tabriz 51664, Iran.

2- Research Institute for Fundamental Sciences (RIFS), Tabriz 51664, Iran.
E-mail: calagari@tabriz.ac.ir

(Received 27/5/2005.; received in revised form:11/11/2005)

Abstract: Barandagh quadrangle is located in northeast of Zandjan, and is a part of polymetallic region of Tarem-Zandjan. Field evidence and microscopic studies show an intimate relationship between geochemical anomalies and alteration zones in this area. Based on the field observations and mineralogical studies, these zones, in light of extent, locality, and constituent mineral assemblage, differ from one another, and are scattered along the main shear zone of the area and the margin of Ghezel-Ozan river. The major alteration zones in this area are affiliated with the shear zone, and can be categorized into two discrete alteration types: 1) hypogene acid-sulfate (e.g., silicified, alunized, advanced argillic, sericitic, and propylitic zones) and 2) supergene acid-sulfate (characterized by minerals assemblage such as jarosite, alunite, goethite, gypsum, and native sulfur). Alteration zone along the margin of Ghezel-Ozan river consists of neutral-pH types of alterations (consisting mainly of argillic, calc-silicate-bearing, and zeolitic zones). In general, these alteration zones were developed by the function of a vast geothermal system during the late Oligocene to Mid-Miocene time. Data gathered indicate that the discrepancy in reaction rate between the fluids and the enclosing rocks caused the development of these two types of alterations. Note the type of alteration zones and the obtained results from geochemical exploration, show that this area possesses suitable potential for prospecting of Ag-Au epithermal and polymetallic (Cu, Pb, Zn, Au, Ag) deposits.

Keywords: Polymetallic region of Tarem-Zandjan, Barandagh, alteration zones, geothermal system, Au-Ag epithermal.



کانی‌شناسی، نوع و توان فلززایی زون‌های دگرسان در چهارگوش برندق (شمال شرق زنجان)

حسین هادی‌زاده^۱، علی اصغر کلاگری^{۱*} و علی عابدینی^۲

۱- گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، کد پستی ۵۱۶۶۴، تبریز

۲- انیستیتو تحقیقاتی علوم پایه، کد پستی ۵۱۶۶۴، تبریز

(دریافت مقاله ۱۳۸۴/۲/۷، دریافت نسخه نهایی ۱۳۸۴/۸/۲۰)

چکیده: چهارگوش برندق، واقع در شمال شرق زنجان، بخشی از حوزه چند فلزی طارم - زنجان است. شواهد صحرایی و مطالعات میکروسکوپی نشان از رابطه نزدیک بین بی‌هنجاری‌های زمین‌شیمیایی بدست آمده و زون‌های دگرسان ناحیه دارند. بر اساس مشاهدات صحرایی و مطالعات کانی‌شناسی این زون‌های دگرسان از لحاظ وسعت، موقعیت مکانی، و مجموعه کانیهای تشکیل دهنده، متفاوت بوده و در امتداد زون برشی منطقه و حاشیه رودخانه قزل‌اوزن گسترش دارند. زون‌های دگرسان اصلی مرتبط با زون برشی منطقه، به دو نوع جدا از هم دگرسانی (۱) اسید سولفاتی هیپوژن (مثل زون‌های سیلیسی، آلونیتی، آرژیلیک پیشرفته، سریسیتی، و پروپلیتیک) و (۲) اسید سولفاتی سوپرژن (با مجموعه کانیایی جاروسیت، آلونیت، لیمونیت، گوتیت، ژیپس و سولفور طبیعی) طبقه‌بندی می‌شوند. زون دگرسانی حاشیه رودخانه قزل‌اوزن شامل انواع دگرسانی‌های با pH خنثی (زون‌های آرژیلیکی، کالک‌سیلیکاتی و زئولیتی) است. در کل این زون‌های دگرسان در اثر عملکرد یک سیستم زمین‌گرمایی وسیع طی الیگوسن فوقانی - میوسن میانی تشکیل شده‌اند. نتایج بدست آمده حاکی از آن است که تفاوت در میزان واکنش آب‌گونه‌ها با سنگ‌های دربرگیرنده باعث ایجاد این دو نوع دگرسانی شده است. با توجه به نوع زون‌های دگرسان و نتایج به‌دست آمده از بررسی‌های زمین‌شیمی اکتشافی، این ناحیه دارای پتانسیل مناسبی برای اکتشاف ذخایر طلا و نقره اپی‌ترمالی (وراکرمایی) و چند فلزی (طلا-نقره-مس-سرب-روی) است.

واژه‌های کلیدی: حوزه چند فلزی طارم - هشجین، برندق، زون‌های دگرسان، سیستم زمین گرمایی، طلا و نقره اپی‌ترمالی (وراکرمایی).

مقدمه

چهارگوش برندق در شمال غرب ایران، به مختصات جغرافیایی $۴۸^{\circ}۳۰'$ تا $۴۸^{\circ}۴۵'$ طول شرقی $۳۷^{\circ}۰۰'$ تا $۳۷^{\circ}۱۵'$ عرض شمالی، در شمال شرق زنجان واقع شده است. این ناحیه از دیدگاه فلززایی به حوزه چند فلزی طارم - هشجین تعلق دارد. وجود توده‌های نفوذی اسیدی تا حدواسط و دگرسانه‌های گسترده سبب شده است که این حوزه به لحاظ زمین‌شناسی جزء مناطق مستعدی برای اکتشاف و شناسایی کانسارهای فلزی و غیر فلزی محسوب شود [۱]. مطالعات مقدماتی روی مسائل زمین‌شناسی، سنگ‌شناسی و زمین‌شیمیایی اکتشافی توسط پژوهشگران متعددی روی سنگ‌های این حوزه صورت گرفته است. مؤید [۲ و ۳]، و مؤید و پور معافی [۴] سنگ‌های گرانیتی، گرانودیوریتی، کوارتزمونزونیتی و دیوریتی را به عنوان گونه‌های مهم سنگی توده‌های نفوذی این حوزه معرفی کرده‌اند و معتقدند که این سنگ‌ها دارای ماهیت شوشونیتی و الکالن با پتاسیم بالا از نوع سنگ‌های گرانیتوئیدی تیپ I هستند. دیویس و همکاران [۵] مطالعات زمین‌شناسی ناحیه‌ای برندق را در قالب تهیه نقشه زمین‌شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ ماسوله به انجام رسانیده‌اند. درویش‌زاده و آسیابانها [۶] و حاج علیلو [۷] دگرسانه‌های وسیعی را در نواحی مختلف حوزه چند فلزی طارم - هشجین معرفی کرده‌اند.

شرکت مهندسين مشاور تهران پادير [۸] به بررسی پلاسره‌های حاشیه رودخانه قزل اوزن پرداخته‌اند. تا سال ۱۳۸۲ مطالعات جامعی در مورد ویژگی‌های زون‌های دگرسان در ناحیه برندق صورت نگرفته بود. در سال ۱۳۸۳ مطالعات صحرایی و زمین‌شیمی اکتشافی نسبتاً جامعی روی سنگ‌های این ناحیه توسط مؤلفین صورت گرفت و نتایج حاصله به صورت مقدماتی در سال ۱۳۸۳ توسط هادی زاده و همکاران [۹] ارائه شد. نوشتار حاضر اطلاعات نسبتاً جامعی از مطالعات انجام شده روی مسائل زمین‌شناسی از جمله کانی‌شناسی، نوع، سن، و شرایط تشکیل زون‌های دگرسان و توان فلززایی این ناحیه به دست می‌دهد.

زمین‌شناسی واحدهای سنگی

بر پایه مطالعات صحرایی و بررسی‌های سنگ‌نگاری مجموعه‌های سنگی آذرین - دگرگون برندق بیشتر در ۵ گونه سنگی مختلف شامل سنگهای آتشفشانی، آتشفشانی - رسوبی آئوسن (معادل سازند کرج)، توده‌های نفوذی الیگوسن (معادل سازند قرمز پایین و بالا)، سنگهای حاصل از دگرگونی ناحیه‌ای و مجاورتی قابل طبقه‌بندی و مطالعه هستند به طوریکه واحدهای کربناتی برشی (اواخر دونین تا تریاس)، کوارتزیت، توف، و شیل‌های آهکی (تریاس)، ماسه سنگ، شیل و کنگلومرا (معادل سازند شمشک به سن ژوراسیک)، آهک‌های ماسه‌ای سیلتی، ماسه سنگهای آهکی نومولیت‌دار (معادل سازند زیارت مربوط به پالئوسن)، و تهنشستهای مارنی (الیگوسن فوقانی و میوسن) آنها را همراهی می‌کنند [۵]. سنگهای آتشفشانی ترکیبی در حد آندزیت، تراکی آندزیت، بازالت، داسیت، سنگهای آتشفشانی - رسوبی ترکیبی در حد توف سنگی شیشه‌ای، و توف سنگی بلورین دارند. سنگهای نفوذی الیگوسن شامل دو نوع استوک و یک نوع دایک هستند که از نظر ترکیب مودال، کوارتزمونزودیوریت تا مونزونیت در آنها دیده می‌شوند. سنگهای حاصل از دگرگونی ناحیه‌ای از نظر رخساره‌ای در حد گرافیت فیلیت و سنگهای حاصل از دگرگونی مجاورتی که در حاشیه توده‌های نفوذی الیگوسن مشاهده می‌شوند، از نظر

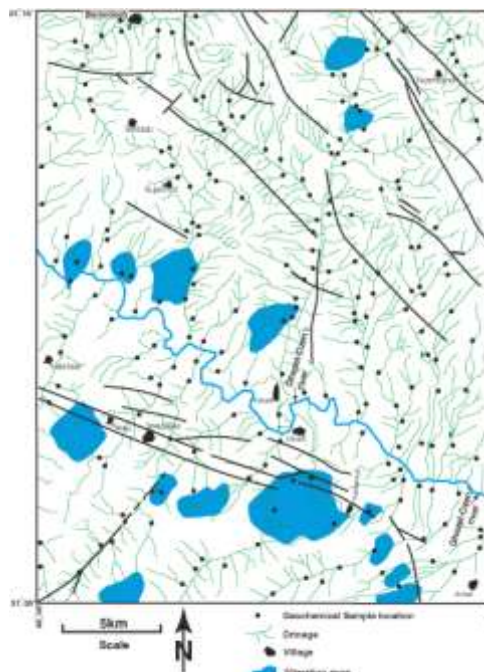
رخساره‌ای ترکیبی در حد اپیدوت هورنفلس دارند (جدول ۱). گرافیت فیلیت‌ها دستخوش گسلش و چین خوردگی فراوان شده، به طوریکه زون‌های گسله به وسیله تعدادی رگه‌های سیلیسی و هیدروکسید آهن پر شده‌اند. زون‌هایی از دگرسانی‌های مختلف به ویژه در مجاورت توده‌های نفوذی الیگوسن بوفور، قابل مشاهده‌اند که با تهنشستهای مارنی و رسی سازند سرخ فوقانی پوشیده شده‌اند.

جدول ۱. مشخصات زمین‌شناسی و مقادیر مودال سنگ‌های آذرین، و دگرگونی ناحیه برندق [۱]

نوع سنگ	وضعیت زمین شناسی	کانی شناسی			نام سنگ	بافت سنگ	سن [۵]
		کانی‌های اصلی	کانی‌های فرعی	کانی‌های ثانویه			
۱. گرانولیت	استوک I	پلاژیوکلاز (۶۰-۵۵٪) فلدسپار پتاسیم (۲۰-۱۵٪) کوارتز (۱۵-۱۰٪)	بیوتیت (۱۰-۵٪) آمفیبول (۵٪) اوپاک (۲-۱٪)	اپیدوت کلسیت، کلریت رس	کوارتز مونزودیوریت	گرانولار تا پورفیری گرانولار	اواخر پالئوژن - اوایل نئوژن
	استوک II	پلاژیوکلاز (۶۵-۶۰٪) فلدسپار پتاسیم (۲۵-۲۰٪) کوارتز (۵٪ کمتر از ۵٪)	بیوتیت (۵٪) اسفن (۲-۱٪) پیروکسن (۳-۵٪)	اپیدوت، کلریت سربست رس	مونزودیوریت	گرانولار تا پورفیری گرانولار	نئوژن
	دایک ها	پلاژیوکلاز (۷۵-۷۰٪) فلدسپار پتاسیم (۱۵-۲۰٪) کوارتز (۵٪ کمتر از ۵٪)	بیوتیت (۵٪) آمفیبول (۲-۱٪) پیروکسن (۳-۵٪) آپاتیت (کمتر از ۱٪)	اپیدوت کلریت رس	مونزودیوریت	پورفیری گرانولار	نئوژن
۲. گرانولیت	گدازه‌های آندزیتی و توف های سبز رنگ	پلاژیوکلاز، کوارتز	پیروکسن، بیوتیت، آمفیبول	کلریت	آندزیت - توف	پورفیری تا میکریتی پورفیریک	ائوسن زیرین
	گدازه های ریوداسیتی	پلاژیوکلاز، کوارتز، فلدسپار پتاسیم	-	کلسیت، رس، سیدریت	ریوداسیت	-	ائوسن زیرین
	توف‌های خاکستری تیره تا سبز رنگ	پلاژیوکلاز، کوارتز	اوپاک	کلریت، کلسیت، کلسدون، شیشه	لیتیک ویتریک توف لیتیک کریستال توف	-	ئوسن میانی
	گدازه‌های آندزیت - بازالت	پلاژیوکلاز، آمفیبول، پیروکسن	اوپاک	کلریت، کلسیت	آندزیت تا آندزیت - بازالت	میکرولیتی - پورفیریک	ئوسن میانی
	گدازه‌های آندزیتی	پلاژیوکلاز	پیروکسن، آمفیبول، بیوتیت، اوپاک	کلریت، کلسدون، رس	آندزیت	پورفیری و غربالی	ائوسن فوقانی
	گدازه‌های آندزیت پورفیری	پلاژیوکلاز، فلدسپار پتاسیم، کوارتز	پیروکسن، آمفیبول، اوپاک	کلریت، اپیدوت، کلسیت، سربست، رس	آندزیت	پورفیری تا پورفیرو میکرولیتیک	ائوسن فوقانی
	-	گرافیت، موسکویت، کوارتز	اپیدوت، کلریت	کلسیت، اکسید آهن	گرافیت فیلیت	چشمی (augen)	دوینین تا پرمین
۳. گرانولیت	-	اپیدوت، کوارتز	کلسیت	اولیژیت	اپیدوت هورنفلس	توده‌ای	الیگوسن

زمین‌شیمی اکتشافی

برای تعیین محدوده بی‌هنجاری‌های زمین‌شیمیایی در ناحیه برندق، با تلفیق نتایج حاصل از بررسی‌های توپوگرافی، زمین‌شناسی و ژئوفیزیک هوایی، محل تعداد ۲۱۴ نمونه زمین‌شیمیایی در پایین دست گسل‌ها، همبری‌های مهم زمین‌شناسی، مناطق با چگالی گسلی بالا، ناهنجاری‌های زمین‌فیزیکی و گسل‌های پنهان معین شد (شکل ۱). پس از نمونه‌برداری (برداشت ۲۰۰ گرم از هر نمونه بعد از الک با مش ۸۰-)، نمونه‌های برداشت شده، ۲۲ عنصر مورد تجزیه شیمیایی قرار گرفتند به طوریکه برای تعیین مقادیر Au و Hg نمونه‌ها از روش AAS، برای تعیین مقادیر Cr, Mn, Cu, Ni, Sr, Ba, Ti, Fe نمونه‌ها از روش ICP-ES و برای اندازه گیری مقادیر بقیه عناصر از روش ICP-MS استفاده شد. پردازش‌های آماری یافته‌های تجزیه-ای زمین‌شیمیایی، موجب شناسایی بی‌هنجاری‌های اولیه‌ای از عناصر مختلف شده است. برای کنترل بی‌هنجاری‌های زمین‌شیمیایی اولیه ۲۳ نمونه کانی سنگین از محل بی‌هنجاری‌های اولیه برداشت شدند (برداشت ۵۰۰۰ cc از هر نمونه بعد از الک با مش ۲۰-). نمونه‌های کانی سنگین برداشت شده پس از گل‌شویی، تحت عملیات لاوک شویی قرار گرفته و کانیهای سنگین جدا شده پس از جدایش مغناطیسی در سازمان زمین‌شناسی کشور مورد بررسی‌های میکروسکوپی قرار گرفتند و در صد آنها بر حسب ppm در نمونه‌ها مشخص شد. پس از آماده سازی نمونه‌ها، نتایج حاصله به همراه نتایج به دست آمده از مطالعه، ۲۳



شکل ۱ نقشه آبراهه‌های ناحیه برندق که در آن موقعیت زون‌های گسلی، موقعیت نمونه‌های برداشت شده و زون‌های دگرسانی نشان داده شده‌اند. موقعیت زون‌های گسلی از نقشه زمین‌شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ ماسوله [۵] اقتباس شده است.

نمونه کانی سنگین پلاسره‌های حاشیه رودخانه قزل اوزن [۸] مورد تجزیه و تحلیل آماری قرار گرفتند. پس از پردازش نهایی، کانیهای سنگین به دو گروه کانی‌های سنگ‌ساز (زیرکن، آپاتیت، روتیل، گارنت، پیروکسن، آمفیبول، اپیدوت، و کلریت) و کانیهای مرتبط با نهشته‌های کانی سازی شده (باریت، گالن، هماتیت، سروسیت، پیریت، اولیژیت، سرب طبیعی، جاروسیت، لیمونیت، روی طبیعی، اسمیت‌سونیت، گوتیت، مس طبیعی، کریزوکلا، و مالاکیت) تفکیک شدند. پردازش‌های آماری، ترسیم نمودارهای ستونی و نمودارهای تجمعی برای هر یک از نمونه‌های کانی سنگین و تلفیق نتایج آن با بررسی‌های صحرایی و آزمایشگاهی منتهی به شناسایی ۱۰ محدوده بی‌هنجاری از عناصر W, Zn, Pb, Mo, Co, Bi, Hg, Au, W, Ag, Sn, As, Sb گردید [۱۰] که بیشتر به طور تنگاتنگ با زون‌های دگرسان و کانی‌سازی‌های رگه‌ای و پراکنده در ارتباطند. بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که عناصر سرب، روی، مس، استرانسیوم، مولیبدنیوم و منگنز در چهار نمونه کانی سنگین دارای عیار در حد کانی سازی اقتصادی هستند.

کانی شناسی لکه‌های دگرسان

مشاهدات صحرایی نشان می‌دهند زون‌های دگرسان در مجاورت توده‌های نفوذی بزرگ کوارتز مونوزودیوریتی تا مونزونیتی و دایک‌های نفوذی پورفیری مونزودیوریتی تا مونزونیتی الیگوسن گسترش فراوانی دارند. بر اساس مطالعات سنگ نگاری و کانی شناسی کوارتز، آلونیت، کائولینیت، سیرسیت، پیریت، جاروسیت، لیمونیت، اپیدوت، کلریت، زئولیت، فلدسپار پتاسیم، آل بیت، پره‌نیت، مگمیت، و کلسدونی کانی‌های تشکیل دهنده این زون‌ها هستند. شواهد صحرایی و مطالعات آزمایشگاهی نشان می‌دهند دو نوع زون دگرسان در منطقه وجود دارند که هر کدام دارای مجموعه کانیایی خاص خود بوده و از نظر توزیع مکانی، وسعت، و بی-هنجاری‌های زمین‌شیمیایی با یکدیگر اختلاف دارند.

۱- زون‌های دگرسانی وابسته به زون برشی منطقه: زون‌های دگرسان بخش جنوبی رودخانه قزل اوزن در حوالی روستاهای انزر، کالج آباد، کاله‌مالین، کلویم، سرخ آباد، و پاژکی بیشتر در طول یک زون برشی و شکستگی‌های اطراف آن مشاهده می‌شوند و منطبق بر زون‌های با چگالی گسلی بالا هستند (شکل ۱). این زون‌ها از گستردگی بالایی برخوردار بوده و بیشتر ارتفاعات را تشکیل می‌دهند. نمونه‌های زمین‌شیمیایی برداشت شده از محدوده این دگرسانی‌ها نسبت به عناصر Ag, Bi, Hg, Sb, As بی‌هنجاری نشان می‌دهند. این زون‌ها در بخش‌هایی با سنگ میزبان توفیتی دارند نسبت به بخش‌هایی که سنگ میزبان آندزیتی دارند، به دلیل تخلخل بالا، گسترش بیشتری دارند. سنگ میزبان این زون‌ها حاوی مقادیر قابل ملاحظه‌ای پیریت هستند. در واقع زون برشی منطقه به عنوان مجرای برای عبور شارهای گرمایی عمل کرده است، به طوریکه در اثر واکنش این محلولها با سنگ‌های آتشفشانی، استوک‌ها و دایک‌های نفوذی پورفیری سبب پیدایش و توسعه زون‌های دگرسان شده‌اند. این زون‌های

دگرسان در بخش‌های مختلف از نظر ترکیبی مشابه هم بوده و شامل دو نوع دگرسانی (۱) هیپوژن و (۲) سوپرژن هستند.

الف) دگرسان هیپوژن: این دگرسان دارای زون‌بندی بوده و شامل زون‌های سیلیسی (کوارتز + کلسدونی)، آلونیتی (آلونیت + کوارتز)، آرژیلیک پیشرفته (کوارتز + آلونیت + کائولینیت + پیریت + سربیسیت + کلسدونی)، فلیک (کوارتز + سربیسیت + پیریت + کائولینیت) (شکل ۲a)، و پروپلیتیک (کلریت + اپیدوت + زئولیت + کلسیت + پره‌نیت + مگمیت) است (شکل ۲b و ۲c). دگرسانی سیلیسی بیشتر به شکل رگچه‌ای و لکه‌های سیلیسی بوده و حاوی کوارتز (شکل ۲d) و بلورهای ریز کلسدونی به ویژه در بخش‌های بالایی سیستم دگرسانی هستند. دگرسان آلونیتی بیشتر به صورت توده‌های بزرگ سفید رنگ کاملاً جدا از هم رخنمون داشته و بر اساس نتایج پراش پرتو X (XRD) بیشتر متشکل از ناتروآلونیت است. دگرسان آرژیلیک پیشرفته مهم‌ترین زون دگرسانی منطقه است که دارای ۳ مجموعه کانیاپی (۱) کوارتز + کائولینیت + آلونیت + هماتیت، (۲) کوارتز + کائولینیت + آلونیت + پیریت و (۳) کوارتز + کائولینیت + آلونیت + پیریت + سربیسیت است. این زون دگرسان در اثر هیدرولیز شدید کانی‌های فلدسپار پتاسیم و پلاژیوکلازهای موجود در توفیت‌ها و آندزیت‌ها تشکیل شده‌اند. پیریت‌های زون دگرسانی فلیک که به صورت بلورهای یوهدرال، و پراکنده در متن سنگ و نیز به صورت رگچه‌ای دیده می‌شوند بیشتر در اثر فرایندهای سوپرژن و محلول‌های اکسیدان زمینی گرمائی (ژئوترمالی) به هیدروکسیدهای آهن (گوتیت و لیمونیت) دگرسان شده‌اند (شکل ۲e). زون‌های دگرسانی پروپلیتیک به صورت لکه‌هایی با گسترش نسبتاً محدود از سایر زون‌های دگرسان قابل تفکیک‌اند ولی برخی از مجموعه‌های کانیاپی این زون با زون دگرسان سربیسیتیک تداخل و همپوشی نشان می‌دهند.

ب) دگرسان سوپرژن: این نوع دگرسانی با حضور کانیهایی چون جاروسیت (شکل ۲f)، آلونیت، کائولینیت، لیمونیت، گوتیت، هماتیت، سولفور طبیعی و ژیپس (شکل ۳a) قابل تشخیص است (شکل ۳b).

۲- زون‌های دگرسانی حاشیه رودخانه قزل‌اوزن: این زون‌ها که در امتداد حاشیه رودخانه قزل‌اوزن، بویژه جنوب روستای سجه‌رود دیده می‌شوند و نسبت به زون‌های دگرسانی مرتبط با زون برشی منطقه وسعت و گسترش کمتری دارند (شکل ۱). سنگ‌های میزبان این زون‌ها از آندزیت، ریوداسیت، توف سنگی شیشه‌ای، توف سنگی بلورین و دایک‌های مونزونیتی تشکیل شده‌اند. نمونه‌های زمین‌شیمیایی برداشت شده از محدوده این زون‌ها نسبت به عناصر Ti, Fe, Au, Hg, Ag, Sn, W, Sb ناهنجاری نشان می‌دهند. بر اساس شواهد صحرایی و آزمایشگاهی این زون‌ها شامل سه زون (۱) آرژیلیکی، (۲) کالک سیلیکاتی (اپیدوت، پره‌نیت، زئولیت، کلسیت، فلوریت، پیریت، آلبیت، فلدسپار پتاسیم، کوارتز و کلسدونی) (شکل ۳c)، و (۳) زئولیتی (آنالیسیم و لامونتیت) هستند. زون آرژیلیکی در مقایسه با دو زون دیگر گسترش

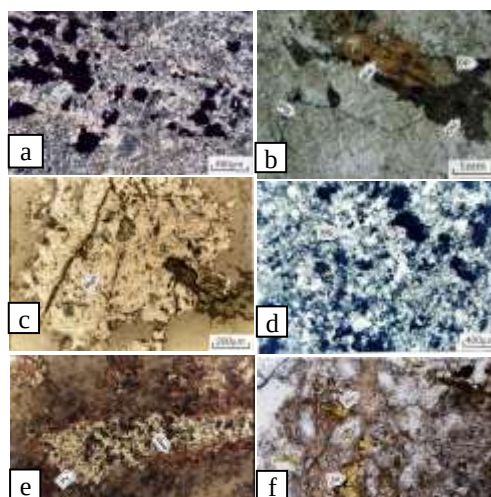
بیشتری دارد. زون کالک سیلیکاتی به شکل رگه‌ای و لکه‌ای برشی در درون زون آرژیلیک پراکنده‌اند. در این زون اپیدوت به شکل رگه‌ای و برشی (شکل ۳d)، کوارتز با بافت دروزه‌ای (شکل ۳e) و شانه‌ای همراه با نوارهایی با ترکیب کلسدونی، پره‌نیت با اگرگات شعاعی و نیز جانشینی به جای کلسیت و فلوریت (شکل ۳e)، کلسیت به شکل رگچه‌ای (شکل ۳f)، فلوریت به شکل بلورهای مکعبی (شکل ۴a)، پیریت به شکل‌های دوقلویی (شکل ۴b)، کرمی (شکل ۴c) و گرد، دیده می‌شوند که اغلب به گوئیت و لیمونیت دگرسان شده است. زون ژئولیتی در بخش بیرونی سیستم، به شکل رگچه‌ای (شکل ۴d) و جانشینی به جای پلاژیوکلازها در واحدهای آندزیتی تشکیل شده است (شکل ۴e).

گونه‌های زون‌های دگرسان

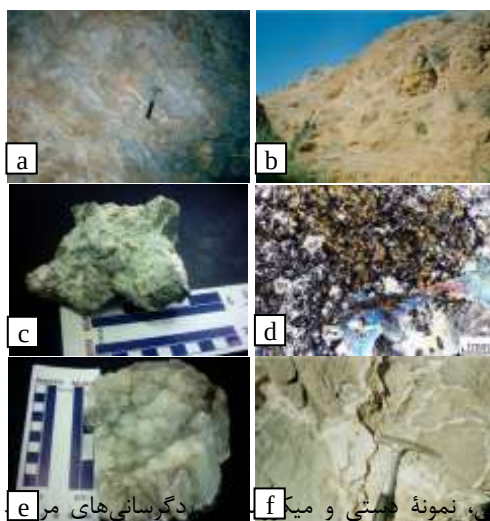
بررسی و مقایسه زون‌های دگرسان ناحیه مورد مطالعه با دگرسانی‌های مشابه در نقاط مختلف دنیا نشان می‌دهد که زون‌های دگرسان مرتبط با زون برشی منطقه از نوع دگرسانی‌های اسید-سولفاتی بوده و شباهت زیادی با سیستم‌های گرمابی نیوزیلند، فیلیپین، کلرادو آمریکا و ایتالیا دارند [۱۱، ۱۲، ۱۳ و ۱۴] (جدول ۲). این زون‌ها به مانند دگرسانی‌های اسید-سولفاتی دنیا [۱۵] در زون‌های آرژیلیکی برای عناصر As, Sb, Hg بی‌هنجاری نشان می‌دهند. به نظر می‌رسد که این دگرسانی‌ها محصول شستشوی عناصر به وسیله آب‌گونی‌های غنی از H_2SO_4 در دماهای پایین‌تر از ۴۰۰ درجه سانتیگراد باشند [۱۶ و ۱۷]. این فرآیند در شرایط pH پایین و شرایط اکسایش رخ داده که در نتیجه یونهای سولفات یا گاز SO_2 به عنوان مهمترین گونه‌های سولفوری در اثر آب‌گون شدن بخارهای ماگمایی در اعماق متوسط (محیط‌های گرمابی-ماگمایی) یا اکسایش H_2S در سطح آب‌های زیرزمینی (محیط‌های حاوی بخارهای داغ) و یا اکسایش پیریت‌های از پیش موجود (محیط‌های سوپرژن) تولید شده‌اند [۱۸]. مقایسه مجموعه‌های کانایی زون‌های دگرسانی مرتبط با زون برشی منطقه با انواع محیط‌های اسید-سولفاتی (جدول ۲) نشان دهنده شباهت زیاد زون‌های دگرسانی منطقه با مجموعه‌های کانایی محیط‌های حاوی بخارهای داغ و محیط‌های سوپرژن است. مطالعات انجام شده حاکی از آن است که زون‌های دگرسانی حاشیه رودخانه قزل اوزن از نوع دگرسانی‌های با pH خنثی بوده و شباهت زیادی با دگرسانی‌های نیوزیلند، مکزیک و فیلیپین دارند [۱۴، ۱۹، ۲۰ و ۱۱] (جدول ۳) دارند. مجموعه‌های کانایی زون‌های دگرسانی حاشیه رودخانه قزل اوزن احتمالاً توسط سیال کلریدی با pH تقریباً خنثی شکل گرفته‌اند [۱۱ و ۲۱].

سن زون‌های دگرسان

شواهدی چون وجود دگرسانی‌های وسیع در طول زون برشی جنوب منطقه، قطع شدگی استوک‌های کوارتز مونزودیوریت تا مونزونیت الیگوسن به وسیله زون برشی، دگرسانی دایک‌های نفوذی الیگوسن، قطع شدگی سازند سرخ زیرین به سن الیگوسن فوقانی به وسیله



شکل ۲ تصاویر میکروسکوپی نمونه‌های مربوط به دگرسانی‌های مرتبط با زون برشی منطقه (a) رگچه‌های سربست همراه با پیریت در زون دگرسانی فیلیک (نور XPL). (b) زون دگرسانی پروپلیتیک که در آن کلریت از تجزیه بیوتیت به وجود آمده است (نور XPL). (c) کانی مهمیت که در اثر دگرسانی مگنتیت سنگ اولیه به وجود آمده است (نور PPL). (d) کوارتز در زون سیلیسی (نور XPL). (e) پیریت‌های زون فیلیک که از حاشیه به گوتیت تبدیل شده‌اند (نور PPL). (f) تشکیل کانی جاروسیت در طول فرایند سوپرژن.



شکل ۳ تصاویر صحرایی، نمونه دستی و میکروسکوپی (a) رگچه‌های ژئوپس در دگرسان‌های روستای انزر که در طول فرایند سوپرژن رودخانه قزل اوزن. (b) نمایی از دگرسان‌های اسید سولفاتی سوپرژن. (c) نمونه دستی از زون دگرسان کالک سیلیکاتی. (d) تصویر میکروسکوپی از کانی اپیدوت که روی کانی‌های کوارتز و پره‌نیت قرار گرفته است (نور XPL). (e) کوارتز با بافت دروزه‌ای. (f) رگچه‌های کلسیتی در درون زون‌های دگرسان حاشیه رودخانه قزل اوزن.



a

b

c

d

شکل ۴ تصاویر میکروسکوپی، نمونه دستی و ^f صخره‌ای نمونه‌های مربوط به زون ^e دگرسان حاشیه رودخانه قزل اوزن. (a) فلوریت کوبیک که با کانیهای پره‌نیت جانشین شده است (نور XPL). (b) پیریت با بافت دوقلویی (نور PPL). (c) پیریت کرمی شکل در زون کالک سیلیکاتی (نور PPL). (d) رگچه‌های ژئولیتی در زون پروپلیتیک (نور XPL). (e) نمونه دستی کانی ژئولیت که جانشین پلاژیوکلازهای واحدهای آندزیتی شده است. (f) تولید سولفور در سطح دگرسانی‌های اسید سولفاتی.

جدول ۲ مقایسه بین دگرسانی‌های مرتبط با زون برشی چهارگوش برندق با دگرسانی‌های اسید-سولفاتی مشابه در نقاط مختلف دنیا.

مرجع	محیط			تجمعات کانیایی	مینرالیزاسیون وابسته	سن	کشور	نام محل
	بخار ماگمایی	بخارات داغ	سوپرژن					
Field and Lombardi (1972)			*	کوارتز + آلونیت + کائولینیت + پیریت + هالوئیزیت + دیکیت	فلزات پایه	پلیوسن	ایتالیا	Tolfa
Brown (1978)	*			کوارتز + آلونیت + کائولینیت + پیریت + سریسیت	مس پورفیری	Ma ₂₃	کلرودای آمریکا	Red mountain
Stoffregen (1987)	*			کوارتز + آلونیت + کائولینیت + پیریت	طلا-نقره-مس	Ma _{22/5}	کلرودای آمریکا	Summitvil
Hedenquist and Brown (1989)		*		کائولینیت + آلونیت + پیریت + سولفور طبیعی	-	عهد حاضر	نیوزیلند	Waiotapu
Reyes (1990)	*	*		کائولینیت + آلونیت + پیروفلینیت + ایلمنیت + دیاسپور + آندرادیت + تورمالین	-	عهد حاضر	فیلیپین	Philippine
هادی زاده (۱۳۸۳)		*	*	کوارتز + آلونیت + کائولینیت + پیریت + سولفور طبیعی + کلسدونی + سریسیت	-	الیگومیوسن	ایران	Barandagh

جدول ۳ مقایسه بین سیستم دگرسانی حاشیه رودخانه قزل اوزن با سیستم‌های هیدروترمالی مشابه در دنیا.

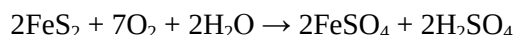
نام محل	کشور	سن	تجمعات کانایی	مرجع
Waitapu	نیوزیلند	عهد حاضر	آلبیت + پرهنیت + کوارتز + کلسیت + اپیدوت + پیریت + روتیل + ایلیت + اورتوکلاز	Hedenquist and Brown (1989)
Philippine	فیلیپین	عهد حاضر	آلبیت + کلسیت + کوارتز + ایلیت + پرهنیت + پیریت + اپیدوت + زئولیت + اسفن	Reyes (1990)
Cerro prieto	مکزیک	میوسن فوقانی - پلیوسن	کوارتز + اورتوکلاز + آلبیت + پرهنیت + زئولیت + اپیدوت + اکتینولیت + ولاستونیت	Bird et al (1984)
Barandagh	ایران	الیگومیوسن	کوارتز + پرهنیت + اپیدوت + آلبیت + اورتوکلاز + فلوریت + پیریت	هادی زاده (۱۳۸۳)

دایک‌های نفوذی منطقه، نشان می‌دهند که سن زون‌های دگرسانی مرتبط با زون برشی منطقه جوانتر از الیگوسن فوقانی است. با توجه به اینکه سازند سرخ فوقانی (میوسن فوقانی) از دگرسانی‌های هیپوژن متأثر نشده است، از اینرو سن تقریبی این دگرسانی‌ها را می‌توان در محدوده الیگوسن فوقانی تا اواسط میوسن در نظر گرفت. از آنجا که دگرسانی‌های منطقه هم در امتداد زون برشی و هم در حاشیه رودخانه قزل اوزن دایک‌های منطقه را دگرسان کرده‌اند، لذا هر دو دگرسانی پس از دایک‌ها و بطور همزمان تشکیل شده و مربوط به یک تک سیستم زمین گرمایی است. اختلاف در شرایط تشکیل احتمالاً باعث پیدایش دو نوع دگرسانی با مجموعه‌های کانایی متفاوت شده است.

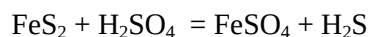
شرایط تشکیل زون‌های دگرسان

۱- زون‌های دگرسان اسید- سولفاتی

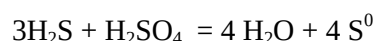
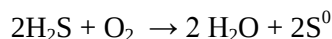
الف- زون‌های دگرسان اسید - سولفاتی هیپوژن: با توجه به فاصله زمانی کوتاه بین جایگیری توده‌های نفوذی و تشکیل دگرسانی‌ها، احتمالاً توده‌های نفوذی در به وجود آمدن این زون‌های دگرسان نقش بسیار مهمی داشته‌اند. احتمالاً این توده‌ها به عنوان یک منبع گرمایی برای داغ شدن و چرخش همرفتی آب‌های زیرزمینی با منشاء جوی عمل کرده‌اند. از آنجا که این زون‌های دگرسان بیشتر در امتداد زون برشی و شکستگی‌های اطراف آن مشاهده می‌شوند، می‌توان گفت که این شکستگی‌ها به عنوان معابر اصلی برای هدایت آبگونی‌های هیپوژن عمل کرده‌اند. بالاترین این آبگونی‌های داغ اکسید کننده سبب اکسید کردن پیریت‌های موجود در این سنگ‌ها شده و تولید اسید سولفوریک کرده است [۲۲].



در مرحله بعد اسید سولفوریک تولید شده در اثر واکنش با پیریت‌های باقیمانده باعث ایجاد H_2S شده است.

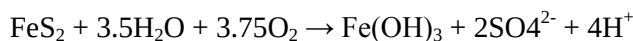


H₂S تولید شده ضمن بالا آمدن، در سطح آب زیرزمینی احتمالاً اکسیده شده و تولید سولفور طبیعی کرده است [۲۲] که آثار آن در سطح این دگرسانی‌ها کاملاً مشهود است (شکل ۴f).



اسید سولفوریک آزاد شده در روند چنین فرآیندهایی با حمله به سنگ‌های دیواره غنی از پتاسیم در طول مسیر حرکت، موجب تشکیل کانیه‌های سریسیت، کائولینیت، کوارتز و آلونیت و تشکیل زون دگرسانی آرژیلیک پیشرفته شده‌اند.

ب- زون‌های دگرسان اسید- سولفاتی سوپرژن: این زون‌ها احتمالاً در اثر بالا آمدگی یک زون سولفیدی تا سطح آب‌های زیرزمینی در اثر فرایندهای زمین ساختی و یا روی مجموعه‌های گرمایی ماگمایی غنی از پیریت تشکیل شده‌اند [۱۸]. عامل اصلی تشکیل این زون‌ها نیز به مانند زون‌های دگرسان اسید - سولفاتی هیپوژن، اسید سولفوریک بوده که در اثر اکسایش پیریت‌ها بوجود آمده است [۲۳]:



اسید سولفوریک تولید شده در این مرحله ضمن حمله به سنگ‌های مجاور، فلدسپارها را به کائولینیت تبدیل کرده است. این اسید همچنین با پتاسیم آزاد شده از دگرسانی فلدسپار پتاسیم و کانی گوتیت (حاصله از اکسایش پیریت‌ها) واکنش داده و تولید کانی جاروسیت کرده است [۱۳]:



شکل ۵a توالی پاراژنزی تشکیل کانیه‌های تشکیل دهنده این دگرسانی‌ها را طی فرایندهای هیپوژن و سوپرژن نشان می‌دهد.

۲- زون‌های دگرسان با pH خنثی: برای آگاهی از شرایط تشکیل این دگرسانی‌ها نخست توالی پاراژنزی مجموعه‌های کانیه‌ای با استفاده از یافته‌های میکروسکوپی و تجزیه‌ای تعیین شد (شکل ۵b).

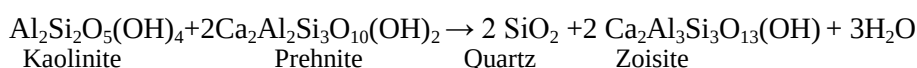
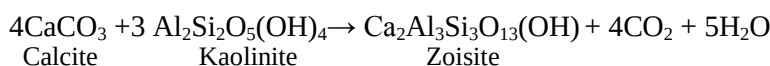
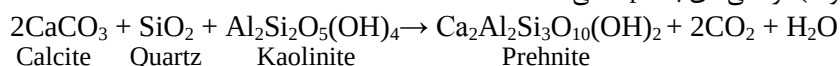
سپس با استفاده از نرم افزار ترموکالک شرایط P-T تشکیل سیستم محاسبه شد. از آنجا که مقادیر X_{H2O} و X_{CO2} نامشخص است لذا نمودارهای P-T برای مقادیر مختلف X_{H2O} و X_{CO2} ترسیم شدند (شکل ۶). با تطبیق این نمودارها با مجموعه‌های کانیه‌ای و با توجه به مرتبط بودن این دگرسانی‌ها با یک سیستم زمین گرمایی، واکنش‌های انجام شده در روند پیشرفت این دگرسانی‌ها به ترتیب کاهش دما به صورت زیر است.

Mineral	Alteration	
	Hypogene	Supergene
Alunite		
Quartz		
Jarosite		
Hematite		
Limonite		
Goethite		
Chlorite		
Epidote		
Zeolite		
Prehnite		
Gypsum		
Native sulfur		
Pyrite		
Sericite		
Calcite		
Magnetite		

a)

Mineral	Alteration	
	Hypogene	Supergene
Quartz	—	—
Prehnite	—	—
Zoisite	—	—
Fluorite	—	—
Zeolite	—	—
Calcite	—	—
Clay	—	—
Malachite	—	—

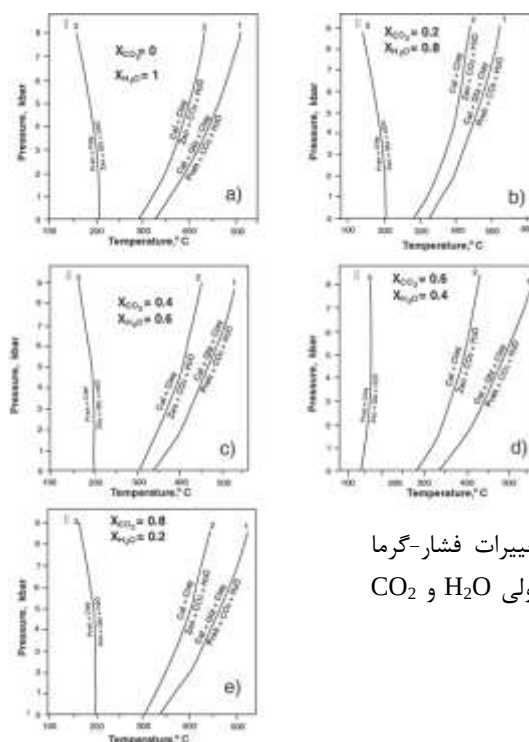
شکل ۵: توالی پاراژنری تشکیل کانیها در طول فرآیندهای هیپوژن و سوپروژن. (a) دگرسانی‌های اسید-سولفاتی و (b) درسانی‌های با pH خنثی.



با توجه به دگرسانی‌های بالا در یک سیستم باز رخ داده‌اند، بنابراین بیشترین فشاری که برای این سیستم می‌توان در نظر گرفت کمتر از یک کیلو بار خواهد بود. با در نظر گرفتن مقدار این فشار به عنوان بیشترین فشار سیستم دماهای متفاوتی در X_{CO_2} و $X_{\text{H}_2\text{O}}$ فرضی به دست آمد (جدول ۴). از بین دیاگرامهای ترسیم شده با توجه به وجود کلسیت و نیز زمین گرمایی بودن سیستم (غالب بودن $X_{\text{H}_2\text{O}}$ به X_{CO_2}) نمودار a ۶ به دلیل ($X_{\text{CO}_2}=0$) و نمودارهای ۶d و ۶e به علت بالا بودن مقدار X_{CO_2} نسبت به $X_{\text{H}_2\text{O}}$ برای توجیه این سیستم کاربردی ندارند. از بین نمودارهای b ۶ و c ۶، نمودار b ۶ به دلیل بالا بودن بیش از حد مقدار آب نسبت به CO_2 برای تعیین دمای تشکیل کانیهای سیستم منطقی به نظر می‌رسد. از این رو در شرایط $X_{\text{H}_2\text{O}}=0.8$ و $X_{\text{CO}_2}=0.2$ محدوده‌های دمایی برای انجام واکنش‌های مذکور به ترتیب برابر با $T_1=310-370^\circ\text{C}$ ، $T_2=290-325^\circ\text{C}$ و $T_3=200-210^\circ\text{C}$ خواهد بود.

به طور کلی نشست و بالا آمدن آبهای گرم عمیق از طریق شکستگی‌ها به داخل سنگ‌های بالاتر باعث دگرسان شدن سنگ‌های طول مسیر و تشکیل کانیهای کائولینیت، کوارتز، کلسیت و فلوریت شده است. تشکیل این کانیها احتمالاً در دماهایی بیش از ۳۵۰ درجه سانتیگراد روی داده است. محلول‌های بالا احتمالاً غنی از کلسیم و فلوئور بوده‌اند. وجود کلسیت و کوارتز

دروزه‌ای می‌تواند به دلیل فرایند جوشش در طول گسترش این دگرسانی‌ها باشد [۲۱ و ۱۱]. با توجه به رگه‌ای بودن سیستم احتمالاً کاهش فشار نقش مهمی در ایجاد فرایند جوشش و نهشته شدن کانی‌هایی مانند فلوریت داشته است [۲۴].



شکل ۶ نمودارهای تغییرات فشار-گرما در کسرهای مولی CO_2 و H_2O مختلف.

برداشت

مطالعات انجام شده نشان می‌دهد بی‌هنجاری‌های زمین‌شیمیایی به دست آمده در چهارگوش برندق در ارتباط با زون‌های دگرسانی منطقه هستند. این زون‌های دگرسان شامل دو نوع دگرسانی (۱) مرتبط با زون برشی منطقه و (۲) حاشیه رودخانه قزل‌اوزن هستند. زون دگرسانی مرتبط با زون برشی منطقه زون اصلی بوده و شامل دو زون مجزای دگرسانی (۱) اسید سولفاتی - هیپوژن (شامل زون‌های سیلیسی، آلونیتی، آرژیلیک پیشرفته، سربستی و پروپلیتیک) و (۲) اسید سولفاتی سوپرژن است. زون دگرسان حاشیه رودخانه قزل‌اوزن شامل انواع دگرسانی‌های با pH خنثی (شامل زون‌های آرژیلیکی، کالک سیلیکاتی و ژئولیتی) است. این زون‌ها در محدوده زمانی الیگوسن فوقانی تا میوسن میانی در اثر عملکرد یک تک سیستم زمین گرمایی تشکیل شده‌اند. دگرسانی‌های اسید - سولفاتی در اثر بخارهای جدا شده از آبگونی‌های در حال جوشش غنی از کلرید مرتبط با مناطق عمیق تشکیل شده‌اند. H_2S جدا شده از این آبگونی‌ها در اثر فرایند جوشش ضمن حرکت رو به بالا در سطح آب‌های زیر زمینی اکسید شده و تشکیل اسید سولفوریک داده است. این فرایند نقش اصلی در ایجاد این دگرسانی‌ها ایفا کرده است. تفاوت چشمگیر این دگرسانی‌ها با دگرسانی‌های با pH خنثی در این است که آبگونی‌های بوجود آورنده این دگرسانی‌ها در جهت خنثی شدن، به اندازه کافی با سنگ‌های مسیر خود واکنش

نداده‌اند. وجود مقدار قابل ملاحظه‌ای از پیریت در سنگ‌های میزبان، اکسایش پیریت‌ها و تولید اسید سولفوریک از آن، وجود شکستگی‌ها و زون‌های برشی، چرخش همرفتی آب‌های زیرزمینی با منشاء جوی با خاستگاه گرمایی (توده نفوذی) و کاهش فشار سیستم در اثر فرایندهای جوشش از جمله عواملی هستند که در فرایند گسترش دگرسانی‌های منطقه نقش بنیادی داشته‌اند. تلفیق نتایج حاصل از بررسی‌های صحرایی، کانی‌شناسی و زمین‌شیمیایی اکتشافی نشان می‌دهد که ناحیه برندق پتانسیل مناسبی در اکتشاف و شناسایی کانسارهای طلا و نقره اپی‌ترمالی و نیز کانسارهای چند فلزی طلا - نقره - مس - سرب - روی دارد.

تشکر و قدردانی

مؤلفین از حمایت‌های مالی شرکت مهندسين مشاور تهران پادير و معاونت تحصیلات تکمیلی دانشگاه تبریز برخوردار بوده‌اند، لذا بجاست نهایت سپاس و قدردانی خود را ابراز دارند. مؤلفین همچنین از نظرات و پیشنهادات ارزنده و سازنده داوران محترم مجله سپاسگزاری می‌نمایند.

منابع

- [۱] هادی‌زاده ح.، "اکتشافات ژئوشیمیایی از دیدگاه زمین‌شناسی اقتصادی در محدوده برگه توپوگرافی ۱:۵۰۰۰۰ برندق (از ورقه ۱:۱۰۰۰۰۰ ماسوله)"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد دانشکده علوم طبیعی دانشگاه تبریز، (۱۳۸۳) ۱۴۷ ص.
- [۲] مؤید محسن، "بررسی‌های پتروگرافیکی و پتروشیمی سنگهای نوار آتشفشانی- پلوتونیک منطقه طارم در ارتباط با ژنز مس"، رساله کارشناسی ارشد زمین‌شناسی دانشگاه تبریز، (۱۳۷۰) ۲۱۰ ص.
- [۳] موید م، "بررسی نوار ولکانو - پلوتونیک ترشیری البرز غربی- آذربایجان با نگرشی ویژه به منطقه هسجین"، رساله دکترای دانشکده علوم زمین دانشگاه شهید بهشتی، (۱۳۸۰) ۳۲۸ ص.
- [۴] مؤید م، پور معافی س. م، "سنگ‌شناسی و سنگ‌زایی سنگ‌های آتشفشانی و پلوتونیک ائوسن- الیگوسن نوار ماگمایی البرز غربی- آذربایجان با نگرشی ویژه بر منطقه هسجین"، فشرده مقالات چهارمین همایش انجمن زمین‌شناسی ایران- تبریز، (۱۳۷۹) ص ۶۲۴-۶۲۶.
- [5] Davis R.G., Hamzehpour B., Clark G.C., "Geology of masuleh sheet (1:100000). N.W. Iran", Report, No. 24, Terhran (1972) 1-110.
- [۶] درویش زاده ع، آسیابانها ع، "نقش آذر آواری‌ها در گسترش ترجیهی دگرسانی گرمابی در منطقه آتشفشانی آبترش"، فصلنامه علوم زمین، شماره ۳۷-۳۸ (۱۳۷۹) ص ۴۹-۵۹.
- [۷] حاج علیلو ب، "متالوژنی ترشیری در البرز باختری- آذربایجان (میان- سیه‌رود) با نگرش خاص بر منطقه هسجین"، پایان‌نامه دکترای دانشکده علوم زمین دانشگاه شهید بهشتی، (۱۳۷۸) ۲۷۵ ص.
- [۸] شرکت مهندسين مشاور تهران پادير، "طرح اکتشافات پلاسره‌های حاشیه رودخانه قزل‌اوزن"، (۱۳۸۰) ۲۷۲ ص.

- [۹] هادی زاده ح.، کلاگری ع.ا.، ملک قاسمی ف.، مؤذن م.، "اکتشافات ژئوشیمیایی برای عناصر کمیاب در چهارگوش برندق (۱:۵۰۰۰۰) شمال شرق زنجان"، هشتمین همایش انجمن زمین شناسی، (۱۳۸۳) ص ۱۷۵-۱۸۵.
- [۱۰] هادی زاده ح.، کلاگری ع.ا.، عابدینی ع.، "اکتشافات ژئوشیمیایی و مطالعات کانی های سنگین در رسوبات رودخانه ای در چهارگوش ۱:۵۰۰۰۰ برندق"، فصلنامه علوم زمین، زیر چاپ.
- [11] Reyes A.G., "Petrology of Philippine geothermal systems and the application of alteration mineralogy to their assessment, *Journal of Volcanology Geothermal*", Reserch 43, (1990) 279-309.
- [12] Hedenquist J.W., Brown P.R.L., "The evolution of the waiotapu geothermal system, New Zealand, based on the chemical and isotopic composition of it's fluids, minerals and rocks", *Gechimica et Cosmochimica Acta*. 53 (1989) 2235-2257.
- [13] Stoffregen R., "Genesis of acid-sulfate alteration and Au-Cu-Ag mineralization at Summitvill Colorado", *Economic Geology* 82 (1987) 1575-1591.
- [14] Field C. W., Lambardi G., "Sulfure isotope evidences the supergene origin of alunite deposits", *Mineralium Deposita*, 7 (1972) 113-125.
- [15] Clark D.S., Govett J.S., "Southwest pacific epithermal gold: a rock-geochemistry prespective", In: J.W, Hedenquist. N.C, White. G. Siddeley (ed). Epithermal gold mineralization of the circum-pacific, Association of Exploration Geochemists special publication, 16a (1990) 225-240.
- [16] Hemley J.J., Hostetler P.B., Gud A.J., Mountjoy W.T., "some stability relations of alunite", *Economic Geology*, 64 (1969) 599-612.
- [17] Knight J.E., "A thermochemical study of alunite, enargite, luzonite, and tenantite deposits, *Economic Geology*, 72 (1977) 1321-1336.
- [18] Rye R.O., Bethk P.M., Wasserman M.D., "The Stable isotop geochemistry of acid-sulfate alteration", *Economic Geology*, 87 (1992) 225-262.
- [19] Henley R.W., Ellis A.J., "Geothermal systems ancient and modern: A geochemical review *Earth*", *Science Review*, 19 (1983) 1-50.
- [20] Bird D.K., Schiffman P., Elders W.A., Williams A.E., Mcdowell S.D., "Calc-Silicate mineralization active geothermal system", *Economic Geology*, 79 (1984) 671-695.
- [21] Brown P.R.L., "Hydrothermal alteration in active geothermal field", *Review of Earth planet Science*, 6 (1978) 229-250.
- [22] Guilbert J.M., Park F., "The geology of ore deposits", W.H. Freeman and Company. New York (1985) 1-985.
- [23] Alpers CH. Brimhall G.H., "Paleohydrologic evolution and geochemical metal enrichment at Laescondida, atacama desert", *Norther Chile, Economic Geology*, 84 (1989) 229-255
- [24] Richardson C.K., Holland. H.D., "Flourite deposition in hydrothermal systems", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43 (1979) 1327-1335.