

Research Article**The Kuh Toto volcanic-hosted copper deposit, Semnan Province: geochemical, and C and O isotopic studies**Omid Javariani¹, Farhad Ehya^{2*}, Ali Ali Abadi¹, Abbas Asgari¹, Mohammad Mehri³

1- Department of Geology, Mahallat Branch, Islamic Azad University, Mahallat, Iran

2- Department of Geology, Behbahan Branch, Islamic Azad University, Behbahan, Iran

3- Exploration Group, Bita Sang Kavir Co., Amirkabir Blvd., Kashan, Iran

Keywords: Copper mineralization, Rare earth elements, C isotope, O isotope, Kuh Toto**1- Introduction**

Iran encompasses two major copper belts: one extending from Azerbaijan at the northwest to Sistan and Baluchestan in the southeast, and the second from Semnan to Sabzevar to the northeast of Iran that has led to exploration and surveying of about 100 copper deposits in Iran (Ghorbani, 2013). Most of the copper deposits in Iran have volcanic host rocks (or their intrusive equivalents) of the Middle Eocene to Miocene-Pliocene ages, having a composition from andesite to dacite.

The Kuh Toto deposit, containing malachite as Cu-ore, is situated in the Kavir-Sabzevar copper metallogenic zone. In this zone, copper deposits and indications occur mainly as veins, associated with Tertiary andesitic and basaltic volcanic rocks (Ghorbani, 2013). The current study presents mineralogical and isotopic (C and O) findings and the rare earth element (REE) geochemistry of the Kuh Toto copper deposit. Based on these data, we attempt to determine the origin and formational conditions of Kuh Toto.

2- Materials and methods

Fifty nine representative mineral and rock samples were collected from ore, host rocks and gangue minerals cropping out in the deposit pit. Routine optical examinations were performed on thin sections from fourteen ore and host rock samples using a petrographic microscope. X-ray diffraction (XRD) studies were carried out on five ore samples. To determine the concentrations of rare earth elements (REE), eight malachites, eight calcite and ten volcanic host rock samples were chemically analyzed using the ICP-MS method. The contents of Zn, Pb and Cu in ten samples from the volcanic host rocks were determined using the ICP-OES method. Stable carbon and oxygen isotopes were analyzed in four malachite samples using an Isoprime Isotope Ratio Mass Spectrometer (Elementar). Based on these data, we attempt to determine the origin and formational conditions of Kuh Toto.

3-Results and discussion

In the Kuh Toto deposit, copper mineralization is hosted by Eocene andesite and andesitic tuffs. The host rocks have abundant joints and fractures in various directions, usually filled with calcite veins. Under the microscope, volcanic rocks are usually andesite containing plagioclase, amphibole, and minor biotite phenocrysts. Rock's texture is usually porphyritic with a microlithic groundmass. The groundmass is full of glass and opaque minerals, whereas, in some places, amphibole and biotite crystals are abundant. Plagioclase crystals are commonly altered to calcite, clay minerals and minor quartz, while amphibole crystals to clay minerals and

* Corresponding author: ehya@behiau.ac.ir

DOI: 10.22055/AAG.2021.35510.2176

Received 2020-10-24

Accepted 2021-04-20

epidote, indicating argillic and, to a lesser extent, propylitic hydrothermal alterations. Clay minerals, quartz, and epidote are seen as fine crystals in or around plagioclase and amphibole crystals. The only crucial copper-bearing mineral is malachite. It occurs as coatings, veinlets, and small crystalline aggregates dispersed within the host rocks. Malachite is commonly accompanied by calcite, manganese and iron oxides and hydroxides, rarely minor chrysocolla, and clay minerals. X-Ray Diffraction (XRD) spectrometry studies conducted on five ore samples confirm the presence of plagioclase, calcite, malachite, hematite, and illite, with minor orthoclase and quartz.

The chondrite-normalized (McDonough and Sun, 1995) REE patterns of calcite samples portray consistent patterns with strong LREE enrichment, slightly negative to no Ce anomalies, and slightly to moderately positive Eu anomalies. The volcanic host rocks are also LREE-enriched, having dominantly similar Ce anomalies to those of calcite samples. Regardless of a few calcite samples in which Eu/Eu^* values possess relatively higher quantities, this parameter is also similar between host rocks and calcite samples. So, the similarities between REE patterns of volcanic rocks and calcites, in terms of being LREE-enriched and the Ce and Eu anomalies, is strong evidence that mineral-forming elements originated from volcanic host rocks.

Normalization of REE contents in malachite samples from the Kuh Toto deposit to chondrite (McDonough and Sun, 1995) marks some significant trends. All samples are characterized by a fractionation, being enriched in LREE. They all show negative Ce and Eu anomalies. However, the chondrite-normalized REE patterns in malachite samples are not similar to those of the host rocks in details (which is justified by the limitations that malachite crystal lattice, compared to the whole rock, applies to the substitution of REEs). The similitude of the overall trend of the patterns (being enriched in LREEs compared to HREEs) and negative Ce and Eu anomalies in all malachite samples and most of the host rocks may indicate a genetic relationship malachite and volcanic rocks. This evidence can lead us to conclude that the required Cu for forming malachite is probably supplied from these rocks. This conclusion is also supported by volcanic rocks containing dominantly high concentrations of Cu (12-767 ppm), reaching a high mean value of 187 ppm. The $\delta^{13}\text{C}$ values of malachite samples range from -6.81 to -5.89‰, whereas the $\delta^{18}\text{O}$ values from +17.42 to +20.88‰. Carbon and oxygen isotope data in malachites from the Kuh Toto deposit is consistent with the reported isotopic ranges for malachite from other world deposits. The temperatures of malachite formation can be determined using the malachite-water isotope geothermometer if the $\delta^{18}\text{O}$ values of malachite and that of malachite-precipitating water are known or can be estimated (Melchiorre et al., 1999). Unfortunately, the $\delta^{18}\text{O}$ values for malachite-depositing waters are not currently available in the study area. Alternatively, the average value of $\delta^{18}\text{O}$ for meteoric waters in the Shahroud area (-10.3‰; Kazemi, 2013; Kazemi et al., 2015) is the closest place to the studied deposit for which there is data, have been used to calculate the temperatures of malachite formation. The temperatures of formation for four malachite samples are 35 °C, 36 °C, 41 °C and 53 °C (Table 5), with an average value of 41 °C.

According to De Putter et al. (2010) model, oxidizing surface waters leach Cu in mobile aqueous Cu^{2+} from primary sulfides when the latter is exposed to the oxidizing agents. Fluids then enter the underlying groundwater environment by percolating downward. The transition from the oxidizing vadose environment to phreatic conditions, characterized by near-neutral pH and slightly oxidizing conditions, ensures magnificent Cu solubility and downward migration (Rose, 1989; Brown, 2005). In groundwater environments, Cu precipitates as malachite in preexisting or coincidentally forming voids through in situ recombination with carbonate ions originating from dissolving host rock carbonates. When malachite forms in preexisting open spaces within non-calcareous rocks, e.g. brecciated or fractured silicified rocks, CO_2 is either sourced from overlying calcareous deposits or the meteoric fluids themselves, a similar genetic model can be assumed for the Kuh Toto deposit. However, the main issue here is the source of Cu. There is no primary sulfide mineralization in this deposit, but two possibilities can be raised. First, sulfide mineralization was previously present, but complete oxidation caused them to be disappeared so that no traces are found today. In this scenario, Cu could originate from the preexisting sulfide minerals. In the second hypothesis, Cu-sulfide mineralization did not exist before, and Cu was provided through oxidation and leaching of the volcanic host rocks by the oxidizing surface waters. This second scenario is strongly supported by the similarity between geochemical signatures of REEs in malachite and those of volcanic rocks and Cu-enriched host rocks. The vital role of volcanic rocks in supergene copper mineralization has been emphasized



elsewhere, where, like the Kuh Toto deposit, primary sulfide mineralization is not observed (Verhaert et al., 2018; and references therein). Since calcareous rocks are not present in the Kuh Toto area, the source of CO² could be the meteoric waters (groundwater) or preexisting calcite. The cavities needed for depositing malachite are mainly provided by the joints and fractures of the host rocks, as they are very faulted and fractured.

4- Conclusions

Copper mineralization occurs as malachite coatings, veinlets and small patches within the Eocene volcanic rocks at the Kuh Toto deposit and malachite is accompanied by subordinate minerals, including calcite, manganese and iron oxides and oxyhydroxides, clay minerals, epidote, quartz, and chrysocolla. Chondrite-normalized REE patterns for malachite and calcite samples show consistent patterns with strong LREE enrichment, similar to volcanic host rocks. This similarity is also actual for most Ce and Eu anomalies. Geochemical data strongly concludes that mineral-forming elements, including Cu, originated from widespread volcanic rocks in the study area. Oxidizing surface waters leached Cu in the form of mobile aqueous Cu²⁺ from volcanic rocks while exposed to the oxidizing agents. Copper-enriched fluids then percolated downward, entering the underlying groundwater environment. In the phreatic zone, Cu was precipitated as malachite in pre-existing host rock fractures and voids through recombination with carbonate ions sourced from dissolved CO² in meteoric fluids and/or from pre-existing calcite.

References

- Brown, A.C., 2005. Refinements for footwall red-bed diagenesis in the sediment-hosted stratiform copper deposits models. *Economic Geology* 100, 765–771.
- De Putter, T., Mees, F., Decrée, S., Dewaele, S., 2010. Malachite, an indicator of major Pliocene Cu remobilization in a karstic environment (Katanga, Democratic Republic of Congo). *Ore Geology Reviews* 38, 90–100.
- Ghorbani, M., 2013. The economic geology of Iran, mineral deposits and natural resources. Springer Geology, Dordrecht, Netherlands.
- Kazemi, G.A., 2013. Isotope composition (18O and 2H) in precipitations of Shahrood area. *Proceedings of the 1st National Conference on Application of Stable Isotopes, Mashhad, Iran*, pp 54–60.
- Kazemi, G.A., Ichianagi, K., Shimada, J., 2015. Isotopic characteristics, chemical composition and salinization of atmospheric precipitation in Shahrood, northeastern Iran. *Environmental Earth Sciences* 73, 361–374.
- McDonough, W.F., Sun, S.S., 1995. The composition of the earth. *Chemical Geology* 120, 223–253.
- Melchiorre, E.B., Criss, R.E., Rose, T.P., 1999. Oxygen and carbon isotope study of natural and synthetic malachite. *Economic Geology* 94, 245-259.
- Rose, A.W., 1989. Mobility of copper and other heavy metals in sedimentary environments. In: Boyle, R.W., Brown, A.C., Jefferson, C.W., Jowett, E.C., Kirkham, R.V. (Eds.), *Sediment-Hosted Stratiform Copper Deposits*. Geological Association of Canada, Special Paper 36, 97–110.
- Verhaert, M., Bernard, A., Saddiqi, O., Dekoninck, A., Essalhi, M., Yans, J., 2018. Mineralogy and genesis of the polymetallic and polyphased low grade Fe-Mn-Cu ore of Jbel Rhals deposit (Eastern High Atlas, Morocco). *Minerals* 8, 39.

HOW TO CITE THIS ARTICLE:

Javariani, O., Ehya, F., Abadi, A.A., Asgari, A., Mehri, M., 2022. The Kuh Toto volcanic-hosted copper deposit, Semnan Province: geochemical, and C and O isotopic studies. *Adv. Appl. Geol.* 12(2), 207-224.

DOI: 10.22055/AAG.2021.35510.2176

url: https://aag.scu.ac.ir/article_16808.html?lang=en



کانسار مس کوه توتو با سنگ‌میزبان آتشفشانی، استان سمنان: مطالعات ژئوشیمیایی و ایزوتوپ‌های پایدار

کربن و اکسیژن

امید جاوریانی

گروه زمین‌شناسی، واحد محلات، دانشگاه آزاد اسلامی، محلات، ایران

فرهاد احیاء*

گروه زمین‌شناسی، واحد بهبهان، دانشگاه آزاد اسلامی، بهبهان، ایران

محمدعلی علی‌آبادی

گروه زمین‌شناسی، واحد محلات، دانشگاه آزاد اسلامی، محلات، ایران

عباس عسگری

گروه زمین‌شناسی، واحد محلات، دانشگاه آزاد اسلامی، محلات، ایران

محمد مهری

گروه اکتشاف، شرکت بیتا سنگ کویر، کاشان، ایران

*ehya@behiau.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۸/۰۳ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۱/۳۱

چکیده

کانسار مس کوه توتو در ۲۵ کیلومتری غرب روستای ترود در استان سمنان واقع شده است. مالاکیت تنها کانه کانسنگ است. این کانی به صورت رگچه‌ای، پوششی، و لکه‌های کوچک در سنگ‌های آتشفشانی ائوسن یافت می‌شود. مالاکیت با کانی‌های فرعی کلسیت، اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و منگنز، کانی‌های رسی، اپیدوت، کوارتز، و کریزوکولا همراهی می‌شود. نمودارهای عناصر نادر خاکی بهنجار شده با کندریت در مالاکیت و کلسیت، از نظر غنی بودن در عناصر نادر خاکی سبک و آنومالی‌های Ce و Eu، شبیه سنگ‌های آتشفشانی میزبان است. سنگ‌های آتشفشانی میزبان غنی از Cu هستند (به طور متوسط ۱۸۷ ppm). این شواهد ژئوشیمیایی بیانگر آن است که عناصر تشکیل دهنده کانی‌ها، از جمله Cu، از سنگ‌های آتشفشانی منشأ گرفته‌اند. زمین‌دماسنجی ایزوتوپی اکسیژن دمای متوسط 41°C را برای تشکیل مالاکیت نشان می‌دهد. داده‌های موجود نشان می‌دهد که Cu بوسیله آب‌های سطحی اکسیدی و به صورت Cu^{2+} از سنگ‌های آتشفشانی میزبان شسته شده است. وقتی که سیالات غنی از Cu وارد محیط آب‌های زیرزمینی شدند، Cu از طریق ترکیب شدن با یون‌های کربنات که به صورت CO_2 در سیالات جوی حل شده‌اند، به صورت مالاکیت در شکستگی‌های سنگ‌های میزبان رسوب کرده است.

کلمات کلیدی: کانی‌سازی مس، عناصر نادر خاکی، ایزوتوپ کربن، ایزوتوپ اکسیژن، کوه توتو

مقدمه

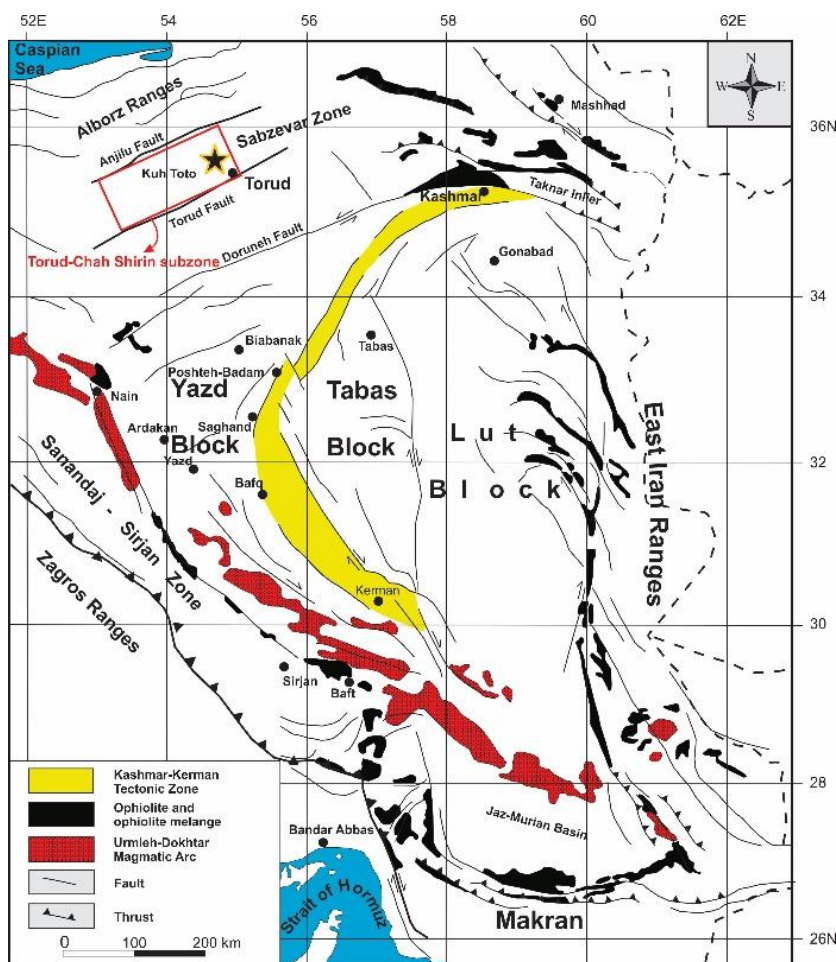
مس (Cu) یک عنصر ضروری برای حیات و یک فلز اقتصادی مهم است. مس از طریق فرآیندهای اکسیداسیون و احیاء در چرخه هوازگی شیمیایی سنگ‌ها قرار می‌گیرد. سیستم‌های سوپرژن از منابع مهم Cu هستند، زیرا Cu فلز اصلی است که در حین غنی‌سازی سوپرژن بازتوزیع و بازمتمرکز می‌شود (Mathur and Fantle, 2015). بیش از ۵۰ درصد مسی که امروزه معدنکاری می‌شود، از نهشته‌های سوپرژن استخراج می‌گردد (Sillitoe, 2005). سیستم سوپرژن یک سیستم هوازگی در مقیاس ناحیه‌ای است که در آن Cu در نزدیکی سطح زمین متحرک شده و به عمق انتقال می‌یابد. فرآیندهای کلیدی که در

حین هوازگی سوپرژن رخ می‌دهند، عبارتند از اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی اولیه غنی از Cu، مهاجرت رو به پایین سیالات غنی از Cu، و ته‌نشست کانی‌های ثانویه غنی از Cu در مرز اکسیداسیون - احیاء (سطح آب زیرزمینی) (Mathur and Fantle, 2015).

شواهد زیادی در مورد کشف اولیه مس در ایران وجود دارد. ایران دارای دو کمربند بزرگ مس است: یکی از آذربایجان در شمال غربی تا سیستان و بلوچستان در جنوب شرقی، و دیگری از سمنان تا سبزوار در شمال شرقی ایران گسترش دارند. این امر به اکتشاف و نقشه‌برداری حدود ۱۰۰ کانسار مس در ایران منجر شده است (Ghorbani, 2013). اغلب کانی‌سازی مس ایران در شش زون ساختاری - ماگمایی

کانسار مس کوه توتو در زون فلززایی مس کویر - سبزووار واقع می- باشد (شکل ۱). در این زون، کانسارها و نشانه‌های مس عمدتاً به صورت رگه‌ای همراه با سنگ‌های آتشفشانی آندزیتی و بازالتی ترشیاری تشکیل شده‌اند (Ghorbani, 2002). اگرچه در دو دهه گذشته مطالعات زیادی در مورد کانی‌سازی مس در ایران انجام شده است (مثلاً Taghipour et al., 2005; Zarasvandi et al., 2003; Calagari, 2003; Maghsoudi et al., 2014; Mollai et al., 2009; al., 2008; Rajabpour et al., Malekzadeh Shafaroudi et al., 2015; Karimpour and Mousivand et al., 2018; 2017; Sadeghi, 2019)، هنوز تحقیقات دقیق در مورد فلززایی مس در برخی از کانسارهای ایران انجام نشده است. این تحقیق، یافته‌های کانی- شناسی و ایزوتوپی (C و O)، و هم چنین ژئوشیمی عناصر نادر خاکی (REE) در کانسار مس کوه توتو را ارائه می‌دهد. براساس این داده‌ها، سعی شده است شرایط تشکیل و منشأ مواد تشکیل دهنده کانسنگ تعیین شود.

کشف شده است (برخی از آنها در شکل ۱ نشان داده شده‌اند). از جمله زون ارومیه - دختر، زون طالقان - طارم - هشتجین (البرز غربی)، زون سبلان (منطقه ارسباران)، زون کویر - سبزووار (بینالود و تکنار)، زون لوت و زون مکران (Ghorbani, 2013). به جز تعداد اندکی، بیشتر کانسارهای مس ایران دارای سنگ‌میزبان آتشفشانی (یا معادل درونی آنها) با سن ائوسن میانی تا میوسن - پلیوسن و ترکیبی از آندزیت تا داسیت هستند. با این حال، ذخایر مس ایران از نظر زایشی انواع مختلفی دارند که شامل پورفیری و اسکارن متاسوماتیک همبریی، با میزبان رسوبی، سولفید توده‌ای آتشفشانی و انواع کانه‌زایی رگه‌ای هستند (Ghorbani, 2002; Rajabpour et al., 2017). اگرچه کانی‌سازی سوپرژن مس در بسیاری از کانسارهای فوق پیدا شده است، کانسارهایی که در آنها این نوع کانی‌سازی غالب است، عمدتاً در زون کویر - سبزووار واقع شده‌اند.



شکل ۱ - واحدهای اصلی زمین‌ساختاری ایران (با تغییر از Ramezani and Tucker, 2003). محل کانسار کوه توتو در لبه شمالی زون ایران مرکزی نیز نشان داده شده است.

Fig. 1. The main tectono-stratigraphic units of Iran (after Ramezani and Tucker, 2003). The location of the Kuh Toto deposit at the northern edge of the Central Iran Zone is also shown.

روش مطالعه

برای انجام این پژوهش، نخست مطالعات صحرایی به منظور نمونه برداری و جمع آوری اطلاعات زمین‌شناختی صورت گرفت. در حین مطالعات صحرایی، ۵۹ نمونه کانی و سنگ از کانسنگ، سنگ‌های میزبان و کانی‌های باطله در حفره (pit) کانسار جمع‌آوری شد. مطالعات میکروسکوپی با استفاده از میکروسکوپ پلاریزان با نور عبوری بر روی مقاطع نازک تهیه شده از ۱۴ نمونه کانسنگ و سنگ‌میزبان انجام شد. مطالعات پراش اشعه ایکس (XRD) بر روی ۵ نمونه از کانسنگ در آزمایشگاه شرکت کانساران بینالود، تهران، با استفاده از دستگاه فیلیپس W1800 (Cu-K α radiation, 40 kV, 30 mA) انجام شد.

برای تعیین غلظت عناصر نادر خاکی (REE)، ۸ نمونه از مالاکیت، ۸ نمونه از کلسیت، و ۱۰ نمونه از سنگ‌های آتشفشانی میزبان مورد تجزیه شیمیایی قرار گرفتند. ابتدا نمونه‌های کلسیت و مالاکیت خرد شده، سپس در زیر میکروسکوپ بیناکولار نمونه‌های خالص از هم جدا شدند. تجزیه شیمیایی به روش ICP-MS و توسط شرکت کانساران بینالود انجام شد. مقادیر Cu، Pb، Zn در ۱۰ نمونه از سنگ‌های آتشفشانی میزبان با استفاده از روش ICP-OES در مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران، کرج، تعیین شد. عدم قطعیت اندازه‌گیری‌ها در فاصله اطمینان ۹۵٪ و $k=2$ محاسبه شده است. حدود آشکارسازی بر حسب ppm عبارتند از: Dy و Nd (۰/۰۱)، Sm، Eu، Tb، و Lu (۰/۰۲)، Y، Yb، Ce، Pr، Er، Tm و Gd (۰/۰۵)، La (۱)، و Cu و Zn (۱۰) و Pb (۲۰).

ایزوتوپ‌های پایدار کربن و اکسیژن در ۴ نمونه از مالاکیت در آزمایشگاه تحقیقات ایزوتوپ پایدار در دانشگاه اراک، تجزیه شدند. اندازه‌گیری‌ها بوسیله یک طیف‌سنج جرمی نسبت ایزوتوپی ایزوپرایم (Elementar) انجام گرفت. به منظور راستی آزمایی روش تجزیه، اندازه‌گیری‌های تکراری بر روی نمونه‌ها و یک استاندارد آزمایشگاهی انجام شد. این استاندارد نسبت به استاندارد مرجع IAEA-603 راستی آزمایی شده است. با توجه به مشخصات گزارش شده برای دستگاه، مقادیر پذیرفته شده برای انحراف استاندارد $\delta^{13}\text{C}$ و $\delta^{18}\text{O}$ (1σ) به ترتیب ۰/۰۴ و ۰/۰۸ در هزار می‌باشد. نسبت‌های ایزوتوپی با نماد δ و برحسب در هزار (‰) نسبت به VPDB برای کربن و VSMOW برای اکسیژن گزارش شده‌اند.

جایگاه زمین‌شناسی

زمین‌شناسی ناحیه‌ای

کانسار مس کوه توتو در ۲۵ کیلومتری غرب روستای ترود در استان سمنان واقع شده است. این کانسار در زون فلزایی مس کویر - سبزوار قرار دارد. این زون در شمال غسل درونه و جنوب غسل میامی در کوه‌های بینالود قرار دارد (شکل ۱) (Ghorbani, 2013). با توجه به مناطق ساختاری - رسوبی ایران، کانسار کوه توتو در لبه شمالی زون ایران مرکزی، در یک رشته کوه باریک که زیرپهنه ترود - چاه‌شیرین نامیده می‌شود، واقع شده است (شکل ۱) (Hooshmandzadeh et al., 2015).

(al., 1978). رشته کوه‌های ترود - چاه‌شیرین یک بلوک بالا آمده است که بوسیله غسل ترود در جنوب و غسل انجیلو در شمال محصور شده، و در قسمت شمالی فروافتادگی کویر بزرگ قرار دارد (Eshraghi and Jalili, 2006). این رشته کوه‌ها عمدتاً از سنگ‌های آتشفشانی - نفوذی کالک‌آکالین به سن پالئوژن که بیش از ۱۰۰ کیلومتر در راستای شمال‌شرقی - جنوب‌غربی گسترش دارند، تشکیل شده است. مدل‌های ژئوتکتونیک پیشنهادی برای تشکیل زیرپهنه ترود - چاه‌شیرین از خاستگاه‌های درون صفحه تا وابسته به منطقه فرورانش تغییر می‌کند (Fard et al., 2006).

واحدهای سنگی تشکیل دهنده زیرپهنه ترود - چاه‌شیرین شامل سنگ‌های دگرگونی پالئوزوئیک و مزوزوئیک، و هم‌چنین سنگ‌های رسوبی - آذرین ترشیری پیشین (پالئوژن) می‌باشد. روند کلی ساختارهای زمین‌شناسی و لایه‌ها، نزدیک به شرقی - غربی و مشابه روند زون گسلی ترود می‌باشد. به نظر می‌رسد که تماس واحدهای سنگی پالئوزوئیک با یکدیگر تکتونیک بوده و به صورت سفره‌های رورانده باشند. فعالیت‌های ماگمایی پالئوزوئیک نسبت به سنوزوئیک دارای شدت کمتری است. واحدهای سنگی پالئوزوئیک شامل سنگ-آهک، سنگ‌آهک دولومیتی، دولومیت و شیست هستند که تحت تأثیر دگرگونی درجه پایین قرار گرفته‌اند (Eshraghi and Jalili, 2006). نهشته‌های مزوزوئیک شامل رسوبات آهکی - شیلی و ماسه‌ای کرتاسه پسین هستند که در یک محیط با عمق متوسط تشکیل شده‌اند. سنوزوئیک با حداکثر فعالیت‌های ماگمایی مشخص می‌شود، به طوری که حجم عظیمی از سنگ‌های آذرین در طول ترشیری پیشین (ائوسن - الیگوسن) جایگزین شده‌اند. زیرپهنه ترود - چاه‌شیرین فاقد رسوبات به سن نئوژن است، به طوری که تنها رسوبات کوهپایه‌ای سخت نشده متعلق به انتهای این دوره و آغاز کواترنری در آن وجود دارد (Eshraghi and Jalili, 2006).

کمپلکس آتشفشانی ترود - چاه‌شیرین به علت نفوذ چندین توده نفوذی عمیق و هم‌چنین تزریق دایک‌های جوان‌تر، تحت تأثیر دگرسانی‌های گرمایی زیادی قرار گرفته است. مهم‌ترین این دگرسانی‌ها شامل پروپیلیتیک، آرژیلیک، فیلیک و سیلیسی شدن هستند که کم و بیش در اکثر نقاط منطقه دیده می‌شوند. کانی‌های مرتبط با دگرسانی‌ها عبارتند از کوارتز، کلسیت، سریسیت، کائولینیت، اپیدوت و کلریت. جوان‌ترین دگرسانی، سیلیسی شدن است، زیرا تمام مجموعه‌های دگرسانی و سنگ‌شناسی قبل از خود را قطع می‌کند (IMTO, 2016). علاوه بر کانسار کوه توتو، زیرپهنه ترود - چاه‌شیرین میزبان چندین رخداد معدنی کوچک از فلزات قیمتی و پایه مانند باگو (\pm Au، Cu)، آستانه (Au-Cu)، دارستان (\pm Cu، Au)، گندی (Pb-Au-Ag)، چالو (Cu)، ابوالحسنی (Zn-Pb-Cu)، چشمه حافظ (Pb-Zn)، چالو (Cu)، چاه مسی (Cu)، پوسیده (Cu-Pb-Zn) قله‌کفتران (Pb-Zn-Ag)، باباحمد (Pb-Zn-Cu)، قله‌سوخته (Zn-Pb-Cu)، و پیرمردان (Zn-Pb-Cu) است (Mehrabi et al., Shamanian et al., 2004; Niroomand et al., 2015, 2018). این نشانه‌های معدنی معمولاً

جوان تر هستند. دایک‌های آندزیتی اغلب دارای دو روند شمال شرقی - جنوب غربی و شمال غربی - جنوب شرقی می‌باشند، در حالی که دایک‌های اسیدی روند شمال شرقی - جنوب غربی را نشان می‌دهند. طول دایک‌ها از چند متر تا ۱ کیلومتر و ضخامت آنها از ۱/۵ متر تا ۱۱ متر متغیر است. محل‌های اندکی در منطقه مورد مطالعه بوسیله کنگلومرای اندکی سخت و جور شده به سن پلیستوسن پوشیده می‌شود.

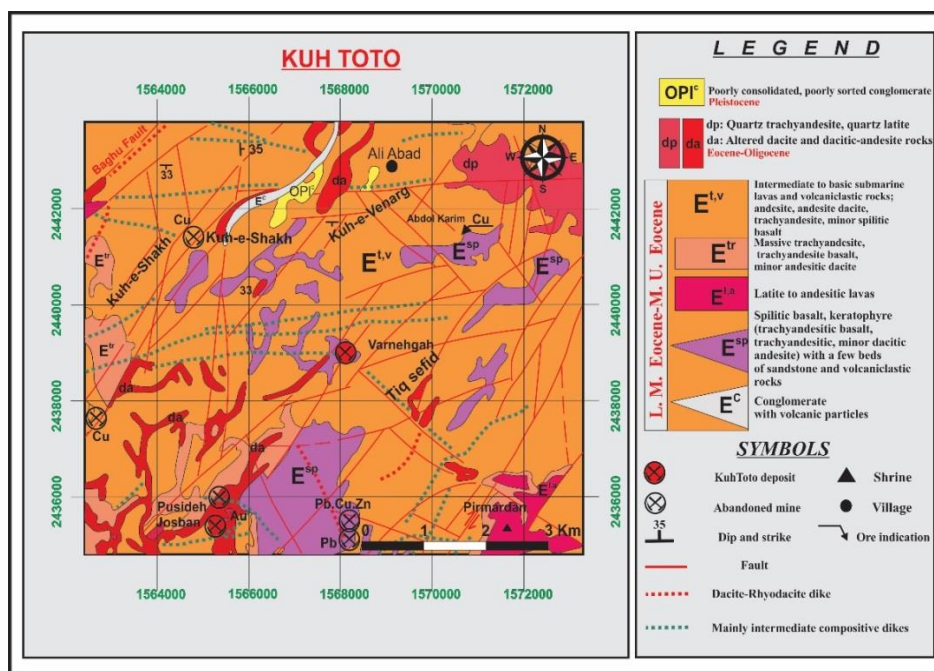
دو گسل امتداد لغز با روند شمال شرقی - جنوب غربی، یعنی گسل انجیلو در شمال و گسل ترو در جنوب (شکل ۱)، الگوهای ساختاری زیرپهنه ترو - چاه شیرین را کنترل می‌کنند. همانند یک زون گسلی، واحدهای سنگی در منطقه مورد مطالعه از سنگ‌های به شدت شکسته شده و گسلیده تشکیل می‌شوند که به عنوان مجرای عبور سیالات گرمایی و محل ته‌نشست کانه‌ها عمل کرده‌اند (زیر را ببینید). اگرچه گسل‌هایی با جهت‌های مختلف در منطقه دیده می‌شود، گسل‌های اصلی روند شمال شرقی - جنوب غربی مشابه گسل انجیلو و ترو دارند (شکل ۲).

از نظر شکل هندسی، کانسار کوه توتو از توده‌های معدنی عدسی شکل تا نامنظم تشکیل می‌شود که در آن کانی‌سازی مس (مالاکیت) به صورت رگچه‌ای و پرکننده فضاهای خالی رخ داده است. ضخامت توده‌های معدنی از ۰/۳ تا ۰/۸ متر متغیر است. کانی‌سازی مس از سطح تا عمق ۲۵ تا ۳۷ متر در گمانه‌های حفاری مشاهده می‌شود. منطقه کوه توتو دارای ذخایر احتمالی و قطعی به ترتیب ۴۳۷۰۰۰ و ۳۰۶۰۰۰ تن کانسنگ با عیار متوسط ۱/۰۱ درصد Cu است (IMTO, 2016).

حاوی کانی‌سازی سولفیدی اولیه و کانه‌های حاصل از فرآیندهای سوپرژن هستند، در حالی که در کانسار کوه توتو کانی‌سازی سولفیدی اولیه مشاهده نمی‌شود. مهرابی و همکاران (Mehrabi et al., 2015) خلاصه‌ای از مهم‌ترین ویژگی‌های این رخدادهای معدنی را ارائه کرده‌اند.

زمین‌شناسی محلی

همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، بیشتر ناحیه کانسار کوه توتو از یک توالی از گدازه‌های زیردریایی حدواسط تا بازیک و سنگ‌های آتشفشانی - آواری به سن ائوسن شامل آندزیت، آندزیت - داسیت، تراکی آندزیت و مقداری بازالت اسپیلیتی تشکیل شده است (واحد E^{lv}). این توالی از چند واحد سنگی تشکیل شده که از قدیم به جدید شامل گنگلومرا با ذرات آتشفشانی (واحد EC)، بازالت اسپیلیتی، کراتوفیر (بازالت تراکی آندزیتی، تراکی آندزیت، و مقداری آندزیت داسیتی) همراه با مقداری ماسه‌سنگ و سنگ‌های آتشفشانی - آواری (واحد E^{sp})، لاتیت و گدازه‌های آندزیتی (واحد E^a)، و تراکی آندزیت توده‌ای، تراکی آندزیت - بازالت و مقداری داسیت آندزیتی (واحد E^{tr}) می‌باشد. سنگ‌میزبان کانی‌سازی مس در کانسار کوه توتو عمدتاً واحد E^{sp} می‌باشد. علاوه بر واحدهای سنگی بالا، دو واحد سنگی دیگر به سن ائوسن - الیگوسن در این منطقه رخنمون دارند که شامل داسیت دگرسان شده و سنگ‌های داسیتی - آندزیتی (واحد da)، و کوارتز تراکی آندزیت و کوارتز لاتیت (واحد dp) است (شکل ۲). سنگ‌های آتشفشانی قدیمی توسط تعدادی دایک با محدوده ترکیبی داسیت - ریوداسیت تا عمدتاً حدواسط (تراکی آندزیت، آندزیت، بازالت و کوارتز لاتیت) قطع می‌شوند. دایک‌های اسیدی نسبت به دایک‌های حدواسط



شکل ۲- نقشه زمین‌شناسی ساده شده منطقه کوه توتو (با تغییر از Eshraghi and Jalili, 2006).

Fig. 2. Simplified geologic map of the Kuh Toto area (modified after Eshraghi and Jalili, 2006).

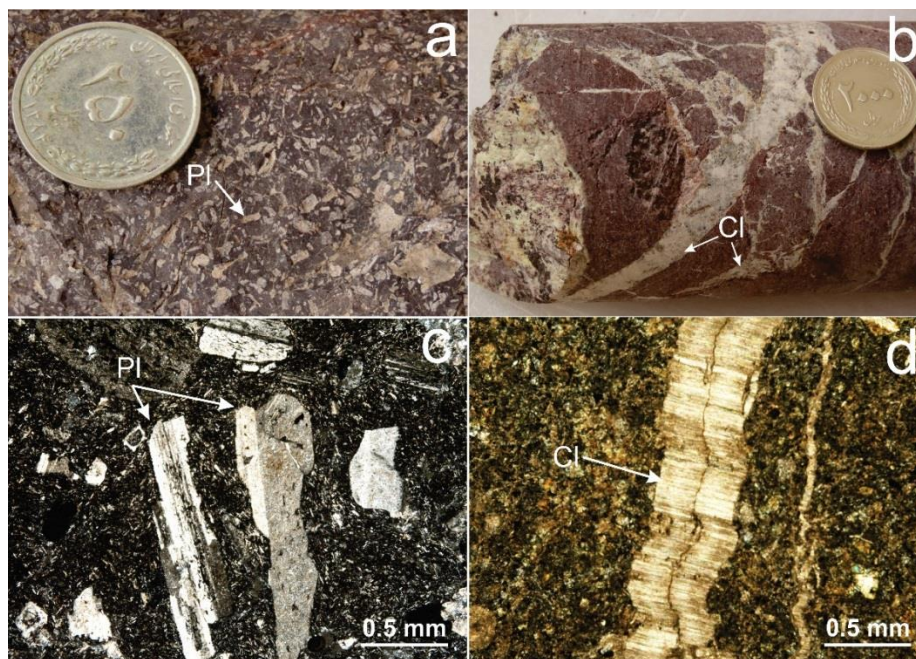
نتایج

پتروگرافی و کانی‌شناسی

سنگ‌میزبان

سنگ‌میزبان کانی‌سازی مس در کانسار کوه توتو، واحد سنگی متشکل از بازالت اسپیلیتی، کراتوفیر (بازالت تراکی‌اندزیتی، تراکی‌اندزیت، و مقداری آندزیت داسیتی) همراه با لایه‌های ماسه‌سنگ و سنگ‌های آتشفشانی - آواری (واحد E^{sp}) می‌باشد. سنگ‌های غالب در منطقه مورد مطالعه شامل آندزیت و توف‌های آندزیتی است که به رنگ‌های قرمز مایل به قهوه‌ای، خاکستری تیره و سبز تیره مشاهده می‌شوند. در این سنگ‌ها، بلورهای پلاژیوکلاز که گاه جهت‌یافتگی جریان‌ی به ارث رسیده از جریان‌های گدازه را نشان می‌دهند، به فراوانی دیده می‌شود (شکل ۳a). سنگ‌های میزبان دارای درزه و شکستگی‌های فراوانی در جهات مختلف می‌باشند که معمولاً با رگچه‌های کلسیت پر شده‌اند (شکل ۳b). گاه سنگ‌های میزبان به وسیله دایک‌هایی با ترکیب حدواسط (معمولاً آندزیت) قطع می‌شود. در زیر میکروسکوپ، سنگ‌های آتشفشانی معمولاً آندزیت با فنوکریست‌های پلاژیوکلاز، آمفیبول و کمی بیوتیت هستند. بلورهای

پلاژیوکلاز اغلب نیمه شکل‌دار تا تمام شکل با ماکل پلی‌سینتتیک هستند که گاه جهت‌یافتگی نشان می‌دهند (شکل ۳c). آنها گاهی اوقات، به ویژه در بخش میانی خود، بافت خلیجی نشان می‌دهند. بلورهای آمفیبول نیز اغلب نیمه شکل‌دار تا تمام شکل هستند. بیوتیت، در صورت وجود، به صورت فنوکریست‌های ریز با رنگ قهوه‌ای تیره دیده می‌شود. بافت سنگ معمولاً پورفیری با زمینه میکرولیتی است. زمینه مملو از شیشه و کانی‌های اوپک است، در حالی که در بعضی جاها بلورهای آمفیبول و بیوتیت فراوان دیده می‌شود. بلورهای پلاژیوکلاز و آمفیبول معمولاً به کلسیت، کانی‌های رسی و اندکی کوارتز و اپیدوت دگرسان شده‌اند، که نشان دهنده دگرسانی گرمایی آرژلیک، و به مقدار کمتر، پروپیلیتیک است. کلسیت که فاز غالب نسبت به سایر کانی‌های دگرسانی است، به صورت رگچه‌های قطع‌کننده سنگ و هم‌چنین لکه‌های کوچک نیز دیده می‌شود (شکل ۳d). کانی‌های رسی، کوارتز و اپیدوت به صورت بلورهای ریز در یا پیرامون بلورهای پلاژیوکلاز و آمفیبول دیده می‌شوند. در مواردی که دگرسانی گسترده‌تر است، بلورهای پلاژیوکلاز و آمفیبول کاملاً بوسیله کانی‌های دگرسانی جانشین می‌شوند، به طوری که ویژگی‌های اولیه آنها مبهم شده است.



شکل ۳ - (a) تصویری از بلورهای پلاژیوکلاز (pl) فراوان و گاه با ردیف‌شدگی در سنگ‌های آتشفشانی میزبان، (b) تصویری از یک مغزه حفاری در سنگ‌های میزبان آندزیتی که بوسیله رگچه‌های کلسیتی (cl) متعدد که در درز و شکستگی‌های قبلی ته‌نشست شده‌اند، قطع شده است، (c) تصویر میکروسکوپی از سنگ‌میزبان که فنوکریست‌های پلاژیوکلاز (pl) در یک زمینه شیشه‌ای تا ریز بلور در آندزیت را نشان می‌دهد (نور xpl) و (d) تصویر میکروسکوپی از رگچه‌های کلسیتی (cl) که سنگ‌میزبان آندزیتی دگرسان شده را قطع می‌کنند (نور ppl).

Fig. 3. (a) photograph showing abundant plagioclase crystals (pl) with occasional alignment in volcanic host rocks, (b) photograph presenting a drill core from andesitic host rocks intersected by various calcite veinlets (cl) deposited in pre-existing joints and fractures, (c) photomicrograph displaying plagioclase (pl) phenocrysts in a glassy to fine-crystalline groundmass in andesite, and (d) photomicrograph showing calcite (cl) veinlets cutting across an altered andesitic host rock.

کانسنگ

تنها کانی مهم مس‌دار مالاکیت است که به صورت پوششی، رگچه-ای و دانه‌های بلوری کوچک در سنگ‌های میزبان دیده می‌شود (شکل a۴). آگرگات غیرخاکی نشان می‌دهد که مالاکیت فضاهای خالی مانند شکستگی‌ها و حفره‌ها را پر کرده است. در کانسنگ پرعیار، مالاکیت بیشتر از ۸۰ درصد حجم سنگ را تشکیل می‌دهد (شکل b۴). با این وجود، مالاکیت با کلسیت، اکسیدهای آهن و منگنز، و کانی‌های رسی همراه است. کلسیت نیز به صورت رگچه‌ها و لکه‌های بلورین یافت می‌شود (شکل c۴). اکسیدهای منگنز بدون استثناً با آگرگات دندریتی مشاهده می‌شود و گاه همراه با اکسیدهای آهن است (شکل d۴ و e). کریزوکولا، جایی که یافت می‌شود، به صورت بلورهای کوچک و به طور انتقالی با مالاکیت رخ می‌دهد، که نشانگر جانشینی احتمالی مالاکیت بوسیله کریزوکولا است (شکل b۴) (Crane et al., 2001). مالاکیت گاه با کانی‌های رسی همراه است (شکل f۴). در زیر میکروسکوپ، مالاکیت به صورت رگچه‌ای در شکستگی‌های سنگ‌های آتشفشانی میزبان تشکیل شده است (شکل g۴ و h). رگچه‌های مالاکیت گاه بلورهای پلاژیوکلاز را قطع می‌کند (شکل g۴). مطالعات طیف‌سنجی اشعه ایکس (XRD) بر روی ۵ نمونه از کانسنگ، حضور پلاژیوکلاز، کلسیت، مالاکیت، همتایت و ایلیت با مقادیر اندکی اورتوکلاز و کوارتز را تأیید می‌کند.

توالی پاراژنزی کانسنگ و سنگ‌های میزبان در کانسار کوه توتو در شکل ۵ نشان داده شده است. تشکیل سنگ‌های میزبان آتشفشانی در مرحله قبل از کانی‌سازی رخ داده است. مرحله کانی‌سازی شامل دو زیرمرحله است: گرمایی و سوپرژن. در زیرمرحله گرمایی، کانی‌های کوارتز، اپیدوت، کلسیت، کانی‌های رسی و مقداری اکسیدهای منگنز تشکیل شده‌اند. تشکیل کلسیت و کانی‌های رسی اندکی تا زیرمرحله سوپرژن ادامه یافته، اما بیشتر اکسیدهای منگنز در آخرین فاز کانی‌سازی تشکیل شده‌اند. کانی‌سازی مالاکیت، اکسیدهای آهن و کریزوکولا در زیرمرحله سوپرژن رخ داده است.

شیمی کانی و سنگ**مالاکیت**

مقدار عناصر نادر خاکی (REE) در ۸ نمونه از مالاکیت در جدول ۱ آورده شده است. نمونه‌های مالاکیت حاوی مقدار کمی از عناصر نادر خاکی هستند، به طوری که مقدار کل عناصر نادر خاکی (ΣREE) در آنها از ۱۴/۱۹ تا ۸۵/۷۸ ppm متغیر است. مقادیر کل عناصر نادر خاکی سبک (ΣLREE) و سنگین (ΣHREE) به ترتیب در محدوده‌های ۱۱/۶۰ تا ۸۰/۷۷ و ۲/۵۹ تا ۵/۱۰ ppm قرار می‌گیرند. نسبت‌های ΣLREE/ΣHREE در نمونه‌های مالاکیت در محدوده‌ای از ۴/۴۸ تا ۱۶/۱۲ واقع هستند، که نشان می‌دهد آنها از عناصر نادر خاکی سبک

(LREE) نسبت به عناصر نادر خاکی سنگین (HREE) غنی می‌باشند. مقادیر آنومالی‌های Ce (Ce/Ce*) و Eu (Eu/Eu*) به ترتیب در محدوده‌ای بین ۰/۳۷ تا ۰/۵۶ و ۰/۳۸ تا ۰/۹۵ قرار دارند (جدول ۱). نمودار بهنجار شده کندیتری (McDonough and Sun, 1995) نمونه‌های مالاکیت در شکل a۶ نشان داده شده است.

کلسیت

مقادیر عناصر نادر خاکی در ۸ نمونه از کلسیت در جدول ۲ آورده شده است. اکثر نمونه‌های کلسیت غنی از عناصر نادر خاکی هستند و مقادیر ΣREE در آنها در محدوده وسیعی از ۱۲/۷۷ تا ۲۶۷/۴۶ ppm واقع است. مقادیر ΣLREE و ΣHREE به ترتیب از ۱۱/۶۹ تا ۲۵۷/۱۳ و ۱/۰۸ تا ۱۰/۳۳ ppm تغییر می‌کند. نسبت‌های ΣLREE/ΣHREE در نمونه‌های کلسیت از ۱۰/۸۲ تا ۳۴/۶۴ متغیر است، و نشان می‌دهد که کلسیت از عناصر نادر خاکی سبک (LREE) نسبت به عناصر نادر خاکی سنگین (HREE) غنی می‌باشد. مقادیر آنومالی‌های Ce و Eu در محدوده‌هایی بین ۰/۸۴ تا ۱/۲۷ و ۱/۱۵ تا ۲/۸۳ قرار دارند (جدول ۲). نمودار بهنجار شده کندیتری (McDonough and Sun, 1995) نمونه‌های کلسیت در شکل b۶ نشان داده شده است.

سنگ‌های میزبان

مقادیر عناصر نادر خاکی در ۱۰ نمونه از سنگ‌های میزبان در جدول ۳ آورده شده است. سنگ‌های میزبان از نظر عناصر نادر خاکی نسبتاً غنی هستند و مقادیر ΣREE در آنها در محدوده‌ای از ۷۵/۸۸ تا ۱۱۶/۰۱ ppm متغیر است. مقادیر ΣLREE و ΣHREE به ترتیب در محدوده‌های ۶۹/۶۳ تا ۱۱۰/۳۷ و ۵/۶۴ تا ۱۱/۰۲ ppm قرار دارند. در نمونه‌های سنگ‌میزبان، نسبت‌های ΣLREE/ΣHREE در محدوده ۶/۴۸ تا ۱۹/۵۷ واقع است، که نشان می‌دهد آنها از عناصر نادر خاکی سبک (LREE) نسبت به عناصر نادر خاکی سنگین (HREE) غنی می‌باشند. مقادیر آنومالی‌های Ce و Eu در محدوده‌های ۰/۹۰ تا ۰/۹۹ و ۰/۸۶ تا ۱/۱۶ قرار دارند (جدول ۳). نمودار بهنجار شده کندیتری (McDonough and Sun, 1995) نمونه‌های سنگ‌میزبان در شکل c۶ نشان داده شده است. غلظت عناصر Zn، Pb و Cu در نمونه‌های سنگ‌میزبان نیز در جدول ۳ ارائه شده است. مقادیر Zn، Pb و Cu به ترتیب در محدوده‌های ۳۷ تا ۳۹۷، ۲۰ تا ۱۲۵ و ۱۲ تا ۷۶۷ ppm قرار دارند.

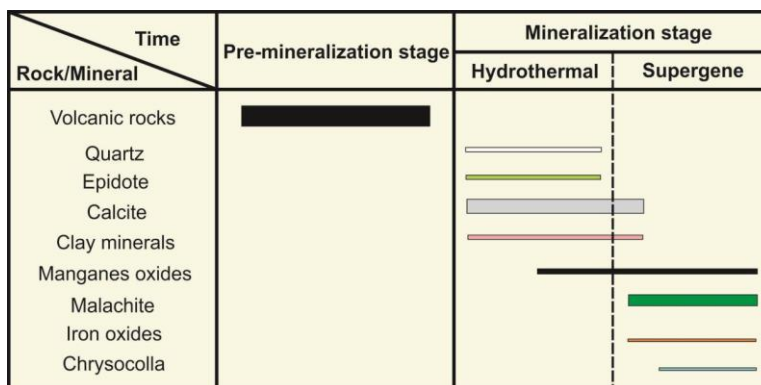
ترکیب ایزوتوپی کربن و اکسیژن

مقادیر $\delta^{13}\text{C}$ و $\delta^{18}\text{O}$ در ۴ نمونه از مالاکیت در جدول ۴ آورده شده است. مقادیر $\delta^{13}\text{C}$ دامنه محدودی از -۶/۸۱ تا -۵/۸۹ در هزار دارند. مقادیر $\delta^{18}\text{O}$ نیز در دامنه محدود ۱۷/۴۲ تا ۲۰/۸۸ در هزار قرار دارند.



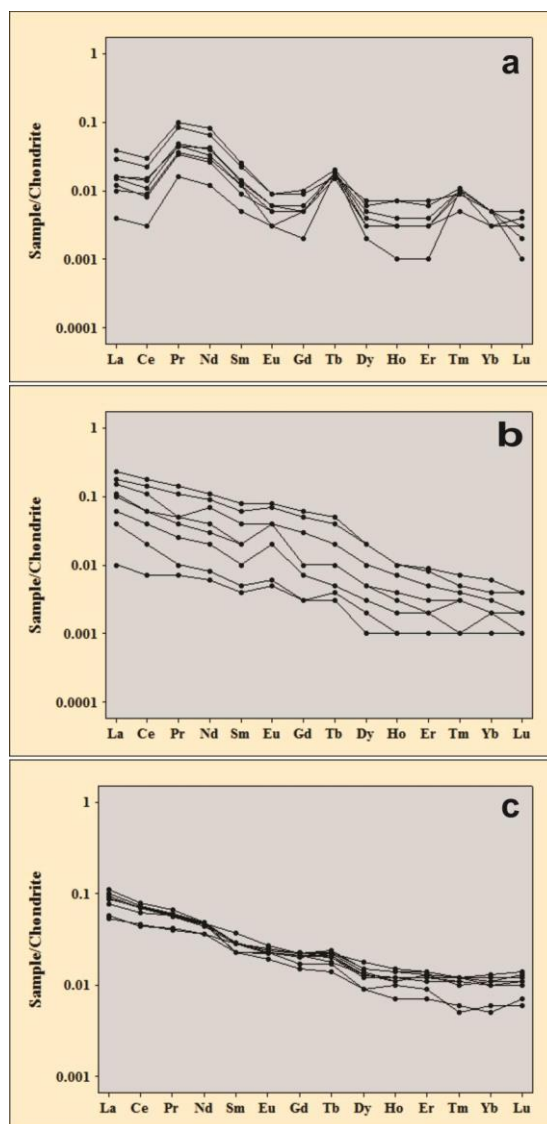
شکل ۴- (a) تصویری از رگچه‌های مالاکیت (سبز کم‌رنگ) در سنگ‌های میزبان، (b) تصویری از کانسنگ نمادین متشکل از پوشش‌ها و لکه‌های مالاکیت (سبز کم‌رنگ)، و بندرت کریزوکولا (فیروزه‌ای کم‌رنگ)، (c) تصویری از کلسیت (سفید) که به صورت رگچه‌ها و لکه‌های بلورین در کانسنگ یافت می‌شود، (d) تصویری از اکسیدهای منگنز (سیاه) با آگرگات دندریتی و لکه‌ای به همراه مالاکیت (سبز)، (e) تصویری از اکسیدهای منگنز (سیاه) همراه با اکسیدهای آهن (قهوه‌ای مایل به زرد) و مالاکیت (سبز کم‌رنگ)، (f) تصویری از مالاکیت (سبز کم‌رنگ) که گاه با کانی‌های رسی (سفید) در سنگ‌های میزبان دگرسان شده یافت می‌شود، (g) تصویر میکروسکوپی از رگچه‌های مالاکیت (سبز) که بلورهای پلاژیوکلاز را قطع می‌کند (نور xpl) و (h) تصویر میکروسکوپی از رگچه‌های مالاکیت (سبز و سیاه) در شکستگی‌های سنگ‌میزبان (نور ppl).

Fig. 4. (a) photograph showing malachite veinlets (pale green) in host rocks, (b) photograph of typical ore composed of malachite (pale green) coatings and patches, rarely with minor chrysocolla (pale turquoise.), (c) photograph of calcite found as crystalline veins and patches (white) in the ore, (d) photograph showing manganese oxides (black) occurring in dendritic aggregates and patches with malachite (green), (e) photograph showing manganese oxides (black) associated with iron oxides (yellowish brown) and malachite (pale green), (f) photograph showing malachite (pale green) that is occasionally accompanied by clay minerals (white) in altered host rocks, (g) photomicrograph showing malachite veinlet (green) cut through plagioclase crystals (xpl), and (h) photomicrograph showing malachite veinlets (green and black) in host rock fractures (ppl).



شکل ۵- توالی پاراژنی سنگ‌های میزبان، کانسنگ و کانی‌های باطله در کانسار کوه توتو.

Fig. 5. Paragenetic sequence of the host rocks, ore and gangue minerals in the Kuh Toto deposit.



شکل ۶- الگوهای عناصر نادر خاکی بهنجار شده با کندریت (McDonough and Sun, 1995) در ملاکیت (a)، کلسیت (b) و سنگ‌های آتشفشانی میزبان (c) در کانسار کوه توتو.

Fig. 6. Chondrite-normalized REE patterns (McDonough and Sun, 1995) for malachite (a), calcite (b), and volcanic host rocks (c) from the Kuh Toto deposit.

جدول ۱- غلظت عناصر نادر خاکی (ppm) در نمونه‌های مالاکیت کانسار کوه توتو.

Table 1. Rare earth element (REE) concentrations (ppm) of malachite samples from Kuh Toto deposit.

Sample	KT-M-1	KT-M-2	KT-M-3	KT-M-4	KT-M-5	KT-M-6	KT-M-7	KT-M-8
La	3.97	6.95	1.04	9.25	3.68	2.49	3.90	2.97
Ce	9.58	13.74	2.16	18.58	6.78	5.51	8.66	5.06
Pr	4.13	7.93	1.48	9.26	4.33	3.35	4.50	3.17
Nd	19.65	30.47	5.53	37.32	15.34	13.52	18.36	12.03
Sm	2.00	3.38	0.75	3.73	1.81	1.79	2.15	1.43
Eu	0.39	0.51	0.16	0.54	0.21	0.31	0.37	0.33
Gd	1.07	1.97	0.48	2.09	1.03	1.17	1.24	1.14
Tb	0.57	0.59	0.67	0.75	0.68	0.71	0.65	0.71
Dy	0.97	1.80	0.44	1.64	0.91	0.97	1.24	0.90
Ho	0.20	0.39	0.08	0.40	0.18	0.19	0.27	0.19
Er	0.53	1.09	0.26	1.01	0.46	0.56	0.75	0.48
Tm	0.12	0.22	0.25	0.28	0.26	0.22	0.27	0.27
Yb	0.48	0.88	0.86	0.80	0.90	0.83	0.47	0.91
Lu	0.08	0.13	0.03	0.13	0.06	0.08	0.10	0.07
∑REE	43.74	70.05	14.19	85.78	36.63	31.70	42.93	29.66
LREE	40.79	64.95	11.60	80.77	33.18	28.14	39.18	26.13
HREE	2.95	5.10	2.59	5.01	3.45	3.56	3.75	3.53
LREE/HREE	15.75	12.75	4.48	16.12	9.62	7.90	10.45	7.40
Eu/Eu*	0.74	0.64	0.95	0.57	0.38	0.64	0.65	0.74
Ce/Ce*	0.56	0.44	0.37	0.48	0.42	0.47	0.50	0.39

جدول ۲- غلظت عناصر نادر خاکی (ppm) در نمونه‌های کلسیت کانسار کوه توتو.

Table 2. Rare earth element (REE) concentrations (ppm) of calcite samples from Kuh Toto deposit.

Sample	KT-R-1	KT-R-2	KT-R-3	KT-R-4	KT-R-5	KT-R-6	KT-R-7	KT-R-8
La	43.09	36.17	24.98	2.63	26.97	8.76	13.69	54.76
Ce	85.46	65.75	39.43	4.30	38.59	12.00	21.77	109.74
Pr	10.40	4.46	4.46	0.65	4.14	1.20	2.38	13.27
Nd	40.39	31.32	16.77	2.70	16.09	3.81	8.85	51.38
Sm	8.85	6.55	3.19	0.63	3.44	0.78	1.62	11.73
Eu	3.75	2.27	2.52	0.26	2.02	0.37	1.00	4.45
Gd	9.92	5.91	2.94	0.52	2.62	0.62	1.49	11.80
Tb	1.47	0.89	0.42	0.13	0.48	0.12	0.20	1.68
Dy	4.59	3.04	1.19	0.50	1.21	0.36	0.83	5.26
Ho	0.67	0.41	0.23	0.08	0.19	0.05	0.12	0.69
Er	1.35	0.80	0.51	0.16	0.41	0.16	0.36	1.49
Tm	0.14	0.10	0.07	0.03	0.07	0.03	0.04	0.19
Yb	0.65	0.46	0.34	0.16	0.29	0.13	0.34	0.92
Lu	0.10	0.06	0.04	0.02	0.06	0.02	0.04	0.10
∑REE	210.83	158.19	97.09	12.77	96.58	28.41	52.73	267.46
LREE	201.86	152.43	94.29	11.69	93.87	27.54	50.80	257.13
HREE	8.97	5.76	2.80	1.08	2.71	0.87	1.93	10.33
LREE/HREE	22.50	26.46	33.67	10.82	34.64	31.65	26.32	24.89
Eu/Eu*	1.28	1.15	2.83	1.44	2.83	1.55	2.39	1.15
Ce/Ce*	0.99	1.27	0.85	0.84	0.90	1.00	1.03	1.00

جدول ۳- غلظت عناصر کمیاب و نادر خاکی (ppm) در نمونه‌های سنگ‌میزبان کانسار کوه توتو.

Table 3. Trace and rare earth element (REE) concentrations (ppm) of volcanic host rocks from Kuh Toto deposit.

Sample	KT-C-1	KT-C-2	KT-C-3	KT-C-4	KT-C-5	KT-C-6	KT-C-7	KT-C-8	KT-C-9	KT-C-10
Trace elements										
Pb	<20	36	41	<20	29	<20	<20	125	<20	<20
Zn	272	51	64	37	43	106	65	212	141	397
Cu	116	82	39	676	30	12	27	72	767	50
Rare earth elements (REEs)										
La	13.60	21.43	21.48	20.97	22.32	23.81	21.29	12.87	25.88	18.59
Ce	27.40	42.99	42.78	43.82	43.29	45.64	43.17	28.41	48.55	38.06
Pr	3.95	5.31	5.20	5.55	5.48	5.57	5.24	3.72	6.18	5.41
Nd	16.42	20.32	20.89	22.30	21.78	21.22	20.26	16.46	22.20	21.83
Sm	3.42	4.15	4.13	4.34	4.34	4.32	4.24	4.15	3.47	5.54
Eu	1.32	1.31	1.25	1.39	1.33	1.31	1.24	1.40	1.09	1.54
Gd	3.52	4.25	4.23	4.35	4.27	3.96	4.57	4.39	3.00	4.49
Tb	0.64	0.66	0.75	0.84	0.76	0.79	0.73	0.79	0.53	0.86
Dy	2.37	3.36	3.27	3.67	3.25	3.58	3.11	4.36	2.33	3.75
Ho	0.55	0.60	0.68	0.79	0.69	0.63	0.64	0.81	0.41	0.76
Er	1.42	2.10	1.82	2.36	2.00	2.11	1.91	2.21	1.10	2.10
Tm	0.14	0.25	0.28	0.31	0.29	0.25	0.30	0.30	0.16	0.31
Yb	0.97	1.76	1.73	2.00	1.61	1.81	1.67	2.20	0.94	1.83
Lu	0.16	0.29	0.25	0.31	0.27	0.33	0.29	0.35	0.17	0.27
ΣREE	75.88	108.78	108.74	113.00	111.68	115.33	108.66	82.42	116.01	105.34
LREE	69.63	99.76	99.96	102.72	102.81	105.83	100.01	71.40	110.37	95.46
HREE	6.25	9.02	8.78	10.28	8.87	9.50	8.65	11.02	5.64	9.88
LREE/HREE	11.14	11.06	11.38	9.99	11.59	11.14	11.56	6.48	19.57	9.66
Eu/Eu*	1.16	0.95	0.90	0.95	0.93	0.95	0.86	1.00	1.02	0.94
Ce/Ce*	0.90	0.98	0.98	0.98	0.94	0.91	0.99	0.99	0.92	0.92

جدول ۴- داده‌های ایزوتوپی کربن و اکسیژن در نمونه‌های مالاکیت کانسار کوه توتو.

Table 5. Carbon and oxygen isotope signatures of malachite samples from Kuh Toto deposit.

Sample No.	$\delta^{18}\text{O}$ (‰) vs. VSMOW $\pm 1\sigma$	$\delta^{13}\text{C}$ (‰) vs. VPDB $\pm 1\sigma$	Mal-w temperature (°C)
KT-E-1	17.42±0.02	-6.81±0.07	53
KT-E-2	20.88±0.02	-5.99±0.06	36
KT-E-3	19.45±0.05	-5.89±0.08	41
KT-E-4	20.26±0.04	-6.32±0.08	35

یونی و آرایش الکترونی REE وجود دارد رفتار ژئوشیمیایی آنها کمی متفاوت است، اما معمولاً در طی فرآیندهای زمین‌شناسی به طور همگرا مهاجرت می‌کنند. از اینرو، آن دسته از مواد زمین‌شناسی که دارای ارتباط زایشی هستند، ترکیب و الگوهای توزیع REE کاملاً مشابهی را نشان می‌دهند. در حال حاضر، به طور گسترده‌ای از ویژگی‌های REE در کانی‌های کلسیم‌دار گرمابی برای تعیین منشأ سیالات و مواد تشکیل دهنده کانسنگ و همچنین شرایط فیزیکوشیمیایی غالب در محیط گرمابی که در آن تشکیل می‌شوند، استفاده می‌شود (Bau et al., 2003; Cai et al., 2015; Schönerberger et al., 2008; 2003;

بحث

الگوها و ویژگی‌های عناصر نادر خاکی

کلسیت

شباهت بین خصوصیات ژئوشیمیایی Ca^{2+} و REE^{3+} منجر به جایگزین شدن کلسیم توسط REE در شبکه کانی ها شده، بنابراین کانی‌های کلسیم‌دار به عنوان میزبان مناسبی برای REE شناخته می‌شوند (Chakhmouradian and Zaitsev, 2012; Toyama and Terakado, 2014). اگرچه به دلیل تفاوت کمی که در شعاع

مالاکیت احتمالاً از این سنگ‌ها تأمین شده است. این نتیجه هم‌چنین با این واقعیت که سنگ‌های آتشفشانی میزبان حاوی غلظت‌های بالایی از Cu هستند (به طور متوسط ۱۸۷ ppm) (جدول ۳)، پشتیبانی می‌شود (زیر را ببینید).

ژئوشیمی ایزوتوپ‌های کربن و اکسیژن

مقادیر $\delta^{13}\text{C}$ در نمونه‌های مالاکیت از $-۶/۸۱$ تا $-۵/۸۹$ در هزار، و مقادیر $\delta^{18}\text{O}$ از $+۱۷/۴۲$ تا $+۲۰/۸۸$ در هزار متغیر است (جدول ۴). مقادیر $\delta^{13}\text{C}$ در مالاکیت طبیعی در محدوده $-۱۹/۹$ تا $+۱/۸$ در هزار، و مقادیر $\delta^{18}\text{O}$ در محدوده $+۱۸/۱$ تا $+۳۰/۵$ در هزار قرار دارد (Melchiorre et al., 1999). بنابراین، داده‌های ایزوتوپی کربن و اکسیژن در مالاکیت کانسار کوه توتو با محدوده ایزوتوپی گزارش شده برای مالاکیت سایر کانسارهای جهان مطابقت دارد. مقادیر $\delta^{18}\text{O}$ در مالاکیت اغلب به وسیله مقادیر $\delta^{18}\text{O}$ آب‌های جوی و دماهای سطح زمین کنترل می‌شود (Melchiorre et al., 1999). مطالعات انجام شده بر روی ترکیب ایزوتوپی اکسیژن در مالاکیت‌های طبیعی و مصنوعی منجر به توسعه یک زمین‌دماسنج ایزوتوپی مالاکیت-آب شد. این زمین‌دماسنج ایزوتوپی به طور موثری در اندازه‌گیری دمای تشکیل مالاکیت به کار رفته است. فرمول تعیین شده به صورت زیر است:

$$1000 \ln \alpha_{\text{mal-water}}^{\text{Oxygen}} = 2.66 \left(\frac{10^6}{T^2} \right) + 2.66:$$

که در آن T بر حسب کلین، mal نشان دهنده CO_2 آزاد شده بوسیله اسید است که به عنوان کل اکسیژن کلسیت لحاظ شده، و a ضریب تفکیک ایزوتوپی اکسیژن برای مالاکیت-آب است که به صورت $\alpha_{\text{mal-water}} = \left[\frac{(1000 + \delta^{18}\text{O}_{\text{malachite}})}{(1000 + \delta^{18}\text{O}_{\text{water}})} \right]$ محاسبه می‌شود (Melchiorre et al., 1999). با استفاده از فرمول بالا دمای تشکیل مالاکیت قابل تعیین است، مشروط بر آن که مقادیر $\delta^{18}\text{O}$ مالاکیت و آب رسوب دهنده آن معلوم یا قابل تخمین باشد. ملچوره و همکاران (Melchiorre et al., 1999) با فرض این که مقادیر $\delta^{18}\text{O}$ برای آب‌های جوی محلی امروزی مناسب هستند، دریافتند که دمای محاسبه شده برای تشکیل مالاکیت نزدیک به دمای غالب هوای امروزی است. با این وجود، تعداد زیادی مالاکیت با دماهای تخمینی بیشتر از دماهای غالب امروزی در نمونه‌هایی از کانسارهای سولفید توده‌ای یا کانسارهایی که حاوی رگه‌های سولفیدی فراوان هستند، یافت شد. این دمای تشکیل مالاکیت بالاتر از دماهای غالب، به گرمای تولید شده بوسیله تجزیه سولفیدها نسبت داده می‌شود (Melchiorre et al., 1999).

متأسفانه، در حال حاضر مقادیر $\delta^{18}\text{O}$ برای آب‌های تهنشست دهنده مالاکیت در کانسار کوه توتو در دسترس نیست. به ناچار از مقدار میانگین $\delta^{18}\text{O}$ برای آب‌های جوی در ناحیه شاهرود ($۱۰/۳ - ۱۰/۳$ ؛ Kazemi, 2013; Kazemi et al., 2015) که نزدیک‌ترین مکان به کانسار مورد مطالعه است، برای محاسبه دمای تشکیل مالاکیت

Guo et al., Gabitov et al., 2017; Abedini et al., 2016; Perry and Gysi, 2018 2018).

مقادیر REE نمونه‌های کلسیت نسبت به کندریت (McDonough and Sun, 1995) بهنجار شده‌اند (شکل ۶b). نمونه‌های کلسیت، نمودارهای REE بهنجار شده کندریتی یک‌دست با غنی‌شدگی شدید از عناصر نادر خاکی سبک ($۱۰/۸۲ - ۳۴/۶۴$) $\text{LREE/HREE} =$ ، آنومالی‌های Ce اندکی منفی تا بدون آنومالی ($۰/۸۴ - ۱/۰۳$) $\text{Ce/Ce}^* =$ ، به جز یک نمونه که آنومالی کمی مثبت دارد ($۱/۱۵ - ۲/۸۳$)، و آنومالی‌های Eu کمی تا متوسط مثبت ($۱/۱۵ - ۲/۸۳$) $\text{Eu/Eu}^* =$ را نشان می‌دهند (جدول ۲؛ شکل ۶b). سنگ‌های آتشفشانی میزبان نیز غنی از عناصر نادر خاکی سبک هستند ($۱۹/۵۷ - ۶/۴۸$) $\text{LREE/HREE} =$ ، و آنومالی‌های Ce ($۰/۹۰ - ۰/۹۹$) عمدتاً مشابه با نمونه‌های کلسیت را نشان می‌دهند (جدول ۳؛ شکل ۶c). صرف‌نظر از چند نمونه کلسیت که مقادیر Eu/Eu^* نسبتاً بالاتری دارند ($۲/۳۹ - ۲/۸۳$)، این پارامتر نیز بین سنگ‌میزبان و کلسیت مشابه است. بنابراین، شباهت بین الگوهای REE در سنگ‌های آتشفشانی و کلسیت، از نظر غنی‌شدگی LREE و هم‌چنین آنومالی‌های Ce و Eu، شاهدهی قوی مبنی بر این واقعیت است که منشأ عناصر تشکیل دهنده کلسیت، سنگ‌های آتشفشانی میزبان است.

مالاکیت

اطلاعات کمی در مورد ژئوشیمی عناصر نادر خاکی در مالاکیت در مقالات وجود دارد. در کانسار کم عیار Fe-Mn-Cu در کانسار جبل رهالس، مراکش (Verhaert et al., 2018)، آنومالی‌های Ce و Eu در مالاکیت هم‌خوانی زیادی با سنگ‌های میزبان (شیست، کنگلومرا و گوتیت) دارد، به طوری که در مالاکیت و سنگ‌های میزبان آنومالی Ce منفی است، در حالی که آنومالی Eu در همه آنها مثبت است. روند کلی الگوهای REE بهنجار شده در مالاکیت و سنگ‌های میزبان نیز مشابه است. هنجارسازی مقادیر عناصر نادر خاکی در نمونه‌های مالاکیت کانسار کوه توتو با کندریت (McDonough and Sun, 1995) (شکل ۶a) نیز روندهای مهمی را نشان می‌دهد. همه نمونه‌ها با تفکیک عناصر نادر خاکی مشخص شده و از نظر LREE غنی هستند (نسبت LREE/HREE بین $۴/۴۸$ و $۱۶/۱۲$). همه آنها آنومالی‌های منفی Ce و Eu را نشان می‌دهند (مقادیر Ce/Ce^* و Eu/Eu^* به ترتیب در محدوده‌های $۰/۳۷$ تا $۰/۵۶$ و $۰/۳۸$ تا $۰/۹۵$ قرار دارند). اگرچه الگوهای بهنجار شده کندریتی عناصر نادر خاکی در نمونه‌های مالاکیت در جزئیات شبیه به الگوهای سنگ‌های میزبان نیست (که با محدودیت‌هایی که شبکه بلوری مالاکیت در مقایسه با کل سنگ برای جایگزینی REE اعمال می‌کند (Morgan and Wandless, 1980)، توجیه می‌شود)، شباهت روند کلی الگوها (غنی بودن از LREE در مقایسه با HREE)، و آنومالی‌های منفی Ce و Eu در نمونه‌های مالاکیت و اکثر نمونه‌های سنگ‌های میزبان، نشان دهنده یک رابطه زایشی بین مالاکیت و سنگ‌های آتشفشانی میزبان است. این شواهد می‌تواند ما را به این نتیجه برساند که Cu مورد نیاز برای تشکیل

دپوتر و همکاران (De Putter et al., 2010) براساس مطالعات انجام شده بر روی کمر بند مس کاتانگا در بخش جنوب شرقی جمهوری دموکراتیک کنگو، یک مدل فرضی برای تشکیل کانسارهای مالاکیت پیشنهاد کردند. این مدل اظهار می‌دارد هنگامی که سولفیدهای اولیه در معرض عوامل اکسید کننده قرار می‌گیرند، آب‌های سطحی اکسیدی Cu را به صورت Cu^{2+} آبگین محلول از آنها می‌شویند. این سیالات سپس از طریق نفوذ به سمت پایین وارد محیط آب‌های زیرزمینی می‌شود. انتقال از محیط اکسیدی هودار (وادوز) به شرایط اشباع از آب (فریاتیک) که با pH تقریباً خنثی و شرایط اندکی اکسیدی مشخص می‌شود، باعث حلالیت بیشتر Cu و مهاجرت آن به سمت پایین می‌شود (Brown, 2005; Rose, 1989). در محیط آب‌های زیرزمینی، Cu از طریق ترکیب مجدد درجا با یون‌های کربنات که از انحلال سنگ‌های کربناتی میزبان منشأ می‌گیرند، به صورت مالاکیت در فضاهای خالی از قبل موجود یا فضاهایی که هم‌زمان ایجاد می‌شوند، ته‌نشست می‌شود. هنگامی که مالاکیت در فضاهای خالی از قبل موجود در سنگ‌های غیرکربناتی (مانند سنگ‌های سیلیسی برشی یا شکسته شده) تشکیل می‌شود، CO_2 از نهشته‌های کربناتی بالایی، یا از خود سیال جوی منشأ می‌گیرد.

یک مدل زایشی مشابه را می‌توان برای کانسار کوه توتو فرض کرد، اما مسئله اصلی در اینجا منشأ Cu است. با توجه به این که هیچ کانی سولفیدی اولیه مس در این کانسار وجود ندارد، دو فرضیه را می‌توان مطرح کرد: ۱- کانی‌سازی سولفیدی مس در گذشته وجود داشته، اما اکسیداسیون کامل باعث از بین رفتن آنها شده، به طوری که امروزه اثری از آن دیده نمی‌شود؛ و ۲- کانی‌سازی سولفیدی مس قبلاً وجود نداشته و Cu از طریق اکسیداسیون و شستشوی سنگ‌های آتشفشانی میزبان توسط آب‌های سطحی اکسیدی تأمین شده است. فرضیه دوم قویاً بوسیله شباهت بین ویژگی‌های ژئوشیمیایی عناصر نادر خاکی در مالاکیت و سنگ‌های آتشفشانی، و غنی بودن سنگ‌های میزبان از Cu تأیید می‌شود. از میان سنگ‌های آذرین، سنگ‌های آتشفشانی بازیک دارای بالاترین مقدار زمینه Cu (۹۰ ppm) (Wedepohl, 1969) هستند. مقدار Cu در سنگ‌های آتشفشانی میزبان به طور میانگین ۱۸۷ ppm می‌باشد. عدم وجود سنگ‌های کربناته، به‌علاوه در معرض دگرسانی گرمایی قرار گرفتن سنگ‌های آتشفشانی، مانع از بین رفتن اسیدیته سیالات فرورو، و احتمالاً منجر به شستشوی بیشتر این سنگ‌ها شده است (Chavez, 2000). با این وجود، به دلیل این که در برخی از رخدادهای معدنی واقع در زیرپهنه تروود - چاه شیرین، مانند باغو، دارستان، گندی، ابوالحسنی، چالو، چاه موسی و پوسیده، علاوه بر کانی‌سازی سوپرژن، کانی‌سازی سولفیدی اولیه مس نیز رخ داده است، امکان حضور پیشین کانی‌سازی سولفیدی اولیه مس در کانسار کوه توتو و از بین رفتن آن در اثر اکسیداسیون را نمی‌توان کاملاً نادیده گرفت. نقش مهم سنگ‌های آتشفشانی در کانی‌سازی سوپرژن Cu در جاهای دیگر که در آنها، مانند کانسار مس کوه توتو، کانی‌سازی اولیه Cu مشاهده نمی‌شود، مورد تأیید قرار گرفته است (Verhaert et al., 2018). از

استفاده شده است. دمای تشکیل ۴ نمونه از مالاکیت کانسار کوه توتو عبارتند از ۳۶، ۳۶، ۴۱ و $53^{\circ}C$ (جدول ۴) با میانگین $41^{\circ}C$. اگرچه این دماها ممکن است به دلیل ناشناخته بودن ترکیب ایزوتوپی آب‌های مرتبط با آنها دقیق نباشد، اما با دمای هوای منطقه مورد مطالعه که در طول فصل گرم دارای آب و هوای خشک و درجه حرارت بالا تا $45^{\circ}C$ است، کم و بیش سازگار می‌باشد. علاوه بر این، دمای محاسبه شده در محدوده دماهای گزارش شده برای تشکیل مالاکیت در سایر کانسارهای دنیا است ($5-58^{\circ}C$; Melchiorre Melchiorre et al., 1999; Gilg et al., 2003; Melchiorre and Williams, 2001; Ignacio, 2005; Enders, 2003).

زایش کانسنگ

با توجه به این که کانه اصلی در کانسار کوه توتو مالاکیت است، این بخش بر شرایط تشکیل این کانی متمرکز است. شرایط پایداری مالاکیت عبارتند از دمای پایین، مقادیر PCO_2 بین $10^{-1/5}$ و $10^{-2/5}$ اتمسفر و pH کمی اسیدی (Rose, 1989). نتایج آزمایش‌های ته‌نشست در دمای بالا و تجزیه گرمایی نشان می‌دهد که مالاکیت در دمای بالای $100^{\circ}C$ پایدار نیست و نمی‌تواند تشکیل شود (Seguin, 1975; Melchiorre, 1998). با این وجود، مالاکیت نیمه پایدار در دمای بالای $100^{\circ}C$ به صورت بازمانده در بلورهای بزرگ تنوریت یافت می‌شود (Seguin, 1975). دمای گزارش شده در مقالات برای تشکیل مالاکیت در محدوده 5 تا $41^{\circ}C$ است. با این وجود، نمونه‌های مالاکیت در کانسارهای سولفید توده‌ای، مانند بروکن هیل در استرالیا، دمای بالای $58^{\circ}C$ را نشان می‌دهد (Melchiorre et al., 1999; Gilg et al., 2003; Melchiorre and Williams, 2001; Melchiorre and Enders, 2003; Ignacio, 2005).

مقادیر PCO_2 در آب‌های زیرزمینی در محدوده مطلوب برای تشکیل مالاکیت قرار دارد، در حالی که این مقادیر در آب‌های جوی در تعادل با اتمسفر امروزی برای ته‌نشست این کانی مناسب نیست؛ بنابراین، مالاکیت می‌تواند در شرایط اشباع از آب زیرزمینی، یا در محیط‌های گذشته با مقادیر PCO_2 بالاتر از مقادیر امروزی تشکیل شود (Rose, 1989). در هر صورت، CO_2 مورد نیاز معمولاً از گاز اتمسفری حل شده در سیالات و یا از سنگ‌های کربناته تأمین می‌شود (De Putter et al., 2010).

علاوه بر شرایط فوق، برای تشکیل مالاکیت دو شرط مهم دیگر وجود دارد: ۱- وجود فضاهای خالی با هر اندازه در سنگ میزبان، و ۲- وجود Cu^{2+} آبگین (De Putter et al., 2010). فضاهای خالی، علاوه بر تأمین فضای لازم برای ته‌نشست مالاکیت، به عنوان مجراهایی برای چرخش محلول‌ها نیز عمل می‌کنند؛ عملکرد اخیر به نوبه خود باعث عریض‌تر شدن فضاهای موجود و شستشوی بیشتر Cu از مواد محتوی آن می‌شود. Cu^{2+} آبگین می‌تواند از طریق اکسیداسیون سولفیدهای مس از قبل موجود، یا شستشوی سنگ‌های حاوی Cu تأمین گردد (De Putter et al., Muchez et al., 2007; Chavez, 2000; Sherman, 2013 2010).

این داده‌های ژئوشیمیایی نشان می‌دهد که عناصر تشکیل دهنده کانی-ها، از جمله Cu، از سنگ‌های آتشفشانی منطقه مورد مطالعه منشأ گرفته‌اند. براساس داده‌های موجود، می‌توان نتیجه گرفت که آب‌های سطحی اکسید کننده، Cu را به صورت Cu^{2+} آبدگین از سنگ‌های آتشفشانی که در معرض اکسیداسیون بوده‌اند شسته است. سیالات غنی از Cu سپس به سمت پایین حرکت کرده و وارد محیط آب‌های زیرزمینی شده است. در زون فریاتیکی، Cu از طریق ترکیب با یون‌های کربنات حل شده در آب‌های جوی به صورت مالاکیت در درز و شکستگی‌ها و حفرات سنگ‌های میزبان در دمای میانگین $41^{\circ}C$ ته‌نشست شده است.

قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از فعالیت‌های پژوهشی لازم برای اخذ درجه دکتری نویسنده اول از دانشگاه آزاد اسلامی واحد محلات می‌باشد. بخشی از هزینه انجام این تحقیق توسط سازمان توسعه و نوسازی معادن و صنایع معدنی ایران (ایمیدرو) تأمین شده است. از آقای دکتر آرش ربیعی برای انجام تجزیه‌های ایزوتوپی کربن و اکسیژن تشکر می‌شود. نویسندگان صمیمانه از سردبیر و داوران محترم مجله زمین‌شناسی کاربردی پیشرفته که با نظرات سازنده خود باعث افزایش کیفیت مقاله شدند، سپاسگزاری می‌نمایند.

انجا که در ناحیه کوه توتو سنگ‌های آهکی وجود ندارد، منشأ CO_2 می‌تواند آب‌های جوی (آب‌های زیرزمینی) یا رگچه‌های کلسیتی (شکل ۳b) باشد. این واقعیت که مقادیر $\delta^{13}C$ در نمونه‌های مالاکیت (۶/۸۱- تا ۵/۸۹- در هزار) در محدوده مقادیر $\delta^{13}C$ برای CO_2 اتمسفری قرار دارد (۱۱- تا ۵- در هزار؛ Park and Epstein, 1961)، نشان می‌دهد که CO_2 از آب‌های جوی منشأ گرفته است. حفرات مورد نیاز برای تشکیل مالاکیت، عمدتاً بوسیله درز و شکاف‌های سنگ‌های میزبان تأمین شده است، زیرا آنها به شدت گسلیده و شکسته شده هستند. زمین‌دماسنجی ایزوتوپی اکسیژن نشان می‌دهد که مالاکیت در دمای میانگین $41^{\circ}C$ تشکیل شده است.

نتیجه‌گیری

کانی‌سازی مس در کانسار کوه توتو به صورت مالاکیت و به اشکال پوششی، رگچه‌ای و لکه‌های کوچک در سنگ‌های آتشفشانی ائوسن رخ داده است. مالاکیت با کانی‌های فرعی از جمله کلسیت، اکسیدها و هیدروکسیدهای منگنز و آهن، کانی‌های رسی، اپیدوت، کوارتز و کریزوکولا همراه است. الگوهای بهنجار شده کاندزیتی عناصر نادر خاکی در نمونه‌های مالاکیت و کلسیت، الگوهایی یکدست با غنی‌شدگی شدید از LREE شبیه به الگوهای سنگ‌های آتشفشانی میزبان را نشان می‌دهد. این شباهت برای بیشتر آنومالی‌های Eu و Ce نیز صادق است.

منابع

- Abedini, A., Calagari, A.A., Naseri, H., 2016. Mineralization and REE geochemistry of hydrothermal quartz and calcite of the Helmesi vein-type copper deposit, NW Iran. *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie – Abhandlungen* 281/2, 123-134.
- Adabi, M., Karimpour, M., 2012. *Comprehensive Naming and Classification of Sedimentary, Igneous, and Metamorphic Rocks*, Ferdowsi University of Mashhad Publication.
- Bau, M., Romer, R.L., Lüders, V., Dulski, P., 2003. Tracing element sources of hydrothermal mineral deposits: REE and Y distribution and Sr-Nd-Pb isotopes in fluorite from MVT deposits in the Pennine ore field, England. *Mineralium Deposita* 38, 992-1008.
- Brown, A.C., 2005. Refinements for footwall red-bed diagenesis in the sediment-hosted stratiform copper deposits models. *Economic Geology* 100, 765-771.
- Cai, Y., Zhang, Q., Zhang, Y., Wang, D., Li, K., 2015. Sm-Nd dating and rare earth element geochemistry of the hydrothermal calcites from Guling carbonate-hosted talc mineralization in the central Guangxi province, South China. *Chinese Journal of Geochemistry* 34, 156-166.
- Calagari, A.A., 2003. Stable isotope (S, O, H and C) studies of the phyllic and potassic-phyllitic alteration zones of the porphyry copper deposit at Sungun, East Azarbaijan, Iran. *Journal of Asian Earth Sciences* 21, 767-780.
- Chakhmouradian, A.R., Zaitsev, A.N., 2012. Rare earth mineralization in igneous rocks: sources and processes. *Elements* 8, 347-353.
- Chavez, W.X., 2000. Supergene oxidation of copper deposits: zoning and distribution of copper oxide minerals. *Society of Economic Geologists Newsletter* 41, 10-21.
- Crane, M.J., Sharpe, J.L., Williams, P.A., 2001. Formation of chrysocolla and secondary copper phosphates in the highly weathered supergene zones of some Australian deposits. *Records of the Australian Museum* 53, 49-56.
- De Putter, T., Mees, F., Decrée, S., Dewaele, S., 2010. Malachite, an indicator of major Pliocene Cu remobilization in a karstic environment (Katanga, Democratic Republic of Congo). *Ore Geology Reviews* 38, 90-100.
- Eshraghi, S.A., Jalili, A., 2006. Moallemman Quadrangle Map 1:100,000, Geological Survey of Iran.

- Fard, M., Rastad, E., Ghaderi, M., 2006. Epithermal gold and base metal mineralization at Gandy deposit, north of Central Iran and the role of rhyolitic intrusions. *Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran* 17, 327-335.
- Gabito, R.I., Sadekov, A., Migdisov, A., 2017. REE incorporation into calcite individual crystals as one time spike addition. *Minerals* 7, 204 (1-11).
- Ghorbani, M., 2002. An introduction to economic geology of Iran. National Geosciences Database of Iran, Rep No. 2, 695 p. (in Persian)
- Ghorbani, M., 2013. The economic geology of Iran, mineral deposits and natural resources. Springer Geology, Dordrecht, Netherlands.
- Gilg, H.A., Hochleitner, R., Keller, P., Struck, U., 2003. A fluid inclusion and stable isotope study of secondary oxidation minerals from the Tsumeb Cu-Pb-Zn deposit, Namibia. *Acta Mineralogica-Petrographica, Abstract Series* 2, Szeged, 78-79.
- Guo, L., Hou, L., Liu, S., Nie, F., 2018. Rare earth elements geochemistry and C-O isotope characteristics of hydrothermal calcites: Implications for fluid-rock reaction and ore-forming processes in the Phapon gold deposit, NW Laos. *Minerals* 8, 438 (1-22).
- Hushmandzadeh, A.R., Alavi Naini, M., Haghypour, A.A., 1978. Evolution of geological phenomenon in Torud area. Geological Survey of Iran, Report no. H5, 136 p. (in Farsi).
- Ignacio, A.M., 2005. Supergene mineralisation of the Boyongan porphyry copper-gold deposit, Surigao del Norte, Philippines. Unpublished M.S. Thesis, University of Tasmania, Tasmania, Australia, 163p.
- Industry, Mining and Trade Organization (IMTO), 2016. Report on the final exploration in the Northern Pirmardan's copper area. 195 p. (in Persian).
- Karimpour, M.H., Sadeghi, M., 2019. A new hypothesis on parameters controlling the formation and size of porphyry copper deposits: Implications on thermal gradient of subducted oceanic slab, depth of dehydration and partial melting along the Kerman copper belt in Iran. *Ore Geology Reviews* 104, 522-539.
- Kazemi, G.A., 2013. Isotope composition (^{18}O and ^2H) in precipitations of Shahrood area. *Proceedings of the 1st National Conference on Application of Stable Isotopes, Mashhad, Iran*, pp 54-60.
- Kazemi, G.A., Ichyanagi, K., Shimada, J., 2015. Isotopic characteristics, chemical composition and salinization of atmospheric precipitation in Shahrood, northeastern Iran. *Environmental Earth Sciences* 73, 361-374.
- Li, X.C., Zhou, M.F., 2018. The nature and origin of hydrothermal REE mineralization in the Sin Quyen deposit, northwestern Vietnam. *Economic Geology* 113, 645-673.
- Maghsoudi, A., Yazdi, M., Mehrpartou, M., Vosoughi, M., Younesi, S., 2014. Porphyry Cu-Au mineralization in the Mirkuh Ali Mirza magmatic complex, NW Iran. *Journal of Asian Earth Sciences* 79, 932-941.
- Malekzadeh Shafaroudi, A., Karimpour, M.H., Stern, C.R., 2015. The Khopik porphyry copper prospect, Lut Block, Eastern Iran: Geology, alteration and mineralization, fluid inclusion, and oxygen isotope studies. *Ore Geology Reviews* 65, 522-544.
- Mathur, R., Fantle, M. S., 2015. Copper isotopic perspectives on supergene processes: Implications for the global Cu cycle. *Elements* 11, 323-329.
- McDonough, W.F., Sun, S.S., 1995. The composition of the earth. *Chemical Geology* 120, 223-253.
- Mehrabi, B., Ghasemi, S.M., Tale, F.E., 2015. Structural Control on Epithermal Mineralization in the Troudeh-Chah Shirin Belt Using Point Pattern and Fry Analyses, North of Iran. *Geotectonics* 49, 320-331.
- Melchiorre, E.B., 1998. Geochemical studies of low temperature fluids in diverse geological settings. Unpublished Ph.D. dissertation, Washington University, St. Louis, Missouri, 290 p.
- Melchiorre, E.B., Criss, R.E., Rose, T.P., 1999. Oxygen and carbon isotope study of natural and synthetic malachite. *Economic Geology* 94, 245-259.
- Melchiorre, E.B., Enders, M.S., 2003. Stable isotope geochemistry of copper carbonates at the Northwest Extension Deposit, Morenci District, Arizona: implications for conditions of supergene oxidation and related mineralization. *Economic Geology* 98, 607-621.
- Melchiorre, E.B., Williams, P.A., 2001. Stable isotope characterization of the thermal profile and subsurface biological activity during oxidation of the Great Australia Deposit, Cloncurry, Queensland, Australia. *Economic Geology* 96, 1685-1693.
- Mollai, H., Sharma, R., Pe-Piper, G., 2009. Copper mineralization around the Ahar batholith, north of Ahar (NW Iran): Evidence for fluid evolution and the origin of the skarn ore deposit. *Ore Geology Reviews* 35, 401-414.
- Morgan, J.W., Wandless, G.A. 1980. Rare earth element distribution in some hydrothermal minerals: evidence for crystallographic control. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 973-980.
- Mousivand, F., Rastad, E., Peter, J.M., Maghfouri, S., 2018. Metallogeny of volcanogenic massive sulfide deposits of Iran. *Ore Geology Reviews* 95, 974-1007.

- Muchez, P., Brems, D., El Desouki, H., Haest, M., Vanderhaeghen, P., Dewaele, S., Heijlen, W., Mukumba, W., 2007. Base metal ore deposit evolution and geodynamics in the Central African Copperbelt. In: Andrew, C.J., et al. (Ed.), *Digging Deeper; Proceedings of the 9th Biennial Meeting of the Society for Geology Applied to Mineral Deposits*, Dublin, pp. 209–212.
- Niroomand, S., Lentz, D.R., Sepidbar, F., Tajeddin, H.A., Hassanzadeh, J., Mirnejad, H., 2018. Geochemical characteristics of igneous rocks associated with Baghu gold deposit in the Neotethyan Torud-Chah Shirin segment, Northern Iran. *Geological Journal* 2018, 1–18.
- Park, R., Epstein, S., 1961. Metabolic fractionation of C^{13} & C^{12} in plants. *Plant Physiology* 36, 133-138.
- Perry, E.P., Gysi, A.P., 2018. Rare earth elements in mineral deposits: Speciation in hydrothermal fluids and partitioning in calcite. *Geofluids*, article ID 5382480, 19 p.
- Rajabpour, S., Abedini, A., Alipour, S., Lehmann, B., Jiang, S.Y., 2017. Geology and geochemistry of the sediment-hosted Cheshmeh-Konan red bed-type copper deposit, NW Iran. *Ore Geology Reviews* 86, 154-171.
- Ramezani, J., Tucker, R.D., 2003. The Saghand region, central Iran: U-Pb geochronology, petrogenesis and implications for Gondwana tectonics. *American Journal of Science* 303, 622–665.
- Rose, A.W., 1989. Mobility of copper and other heavy metals in sedimentary environments. In: Boyle, R.W., Brown, A.C., Jefferson, C.W., Jowett, E.C., Kirkham, R.V. (Eds.), *Sediment-Hosted Stratiform Copper Deposits: Geological Association of Canada, Special Paper 36*, 97–110.
- Schönenberger, J., Köhler, J., Markl, G., 2008. REE systematics of fluorides, calcite and siderite in peralkaline plutonic rocks from the Gardar Province, South Greenland. *Chemical Geology* 247, 16–35.
- Seguin, M. K., 1975. Thermogravimetric and differential thermal analysis of malachite and azurite in inert atmospheres and in air. *The Canadian Mineralogist* 13, 127-132.
- Shamanian, G. H., Hedenquist, J. W., Hattori, H., Hassanzadeh, J., 2004. The Gandy and Abolhassani epithermal prospects in the Alborz magmatic Arc, Semnan province, northern Iran. *Economic Geology* 99, 691–712.
- Sherman, D.M., 2013. Equilibrium isotopic fractionation of copper during oxidation/reduction, aqueous complexation and ore-forming processes: Predictions from hybrid density functional theory. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 118, 85-97.
- Sillitoe, R.H., 2005. Supergene oxidized and enriched porphyry copper and related deposits. *Economic Geology, One Hundredth Anniversary Volume*, 723-768.
- Taghipour, N., Aftabi, A., Mathur, R., 2008. Geology and Re-Os geochronology of mineralization of the Miduk porphyry copper deposit, Iran. *Resource Geology* 58, 143-160.
- Toyama, K., Terakado, Y., 2014. Experimental study of rare earth element partitioning between calcite and sodium chloride solution at room temperature and pressure. *Geochemical Journal* 48, 463–477.
- Verhaert, M., Bernard, A., Saddiqi, O., Dekoninck, A., Essalhi, M., Yans, J., 2018. Mineralogy and genesis of the polymetallic and polyphased low grade Fe-Mn-Cu ore of Jbel Rhals deposit (Eastern High Atlas, Morocco). *Minerals* 8, 39.
- Wedepohl, K.H., 1969. *Handbook of geochemistry*. Springer Verlag, New York, Heidelberg, Berlin, Various Paging.
- Zarasvandi, A., Liaghat, S., Zentilli, M., 2005. Geology of the Darreh-Zerreshk and Ali-Abad Porphyry Copper Deposits, Central Iran. *International Geology Review* 47, 620-646.

