

بررسی شرایط دمایی، خاستگاه بیسموت و سازوکار روبش طلا توسط فاز بیسموتی در کانسار طلای آتش انبار (جنوب قزوین)

ابراهیم طالع فاضل^{*}، نرگس اعلایی مقتدر، عباس اروچی

گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه بوعلی سینا، همدان

(دریافت مقاله: ۹۹/۷/۲۰، نسخه نهایی: ۹۹/۱۰/۱)

چکیده: بر پایه مدلسازی‌های ترمودینامیکی انجام شده، عناصر گوگرد دوست با نرخ ذوب پایین چون بیسموت نقش مهمی در روبش عناصر گرانبها (مانند طلا، نقره و عناصر گروه پلاتین) از سیال گرمایی دارند که به عنوان مدل روبشی بیسموت مایع (LBCM) مطرح شده است. در این پژوهش، ترکیب شیمیایی کانه سولفوسالتی فریبرجیت، سولفیدهای بیسموت و ذرات طلای آزاد (با اندازه ۲۰ تا ۱۰۰ میکرون) در رگه کوارتز-سولفید برشی کانسار طلای آتش انبار (جنوب قزوین)، به عنوان پر عیارترین رگه طلا-بیسموت این ذخیره بررسی شده است. بر اساس زمین‌دماسنجی فلهور و محاسبه نسبت‌های مولی $Ag(Ag+Cu)$ و $Zn(Zn+Fe)$ در ترکیب فریبرجیت‌ها، دمای ۲۰۰ تا ۲۵۰ °C برای کانه‌سازی بدست آمد. بر پایه بررسی‌های، خاستگاه بیسموت در رگه‌های چندفلزی کانسار آتش انبار، پلاژیوکلازهای موجود در سنگ میزبان داسیت پورفیری بوده که طی دگرسانی به مجموعه کائولینیت+سریسیت، عنصر بیسموت از ترکیب آن آزاد شده است. نتایج نشان می‌دهد که واکنش‌های اکسایش-سولفیدزدایی سیال گرمایی توسط دولومیت‌های آهن‌دار باطله (به عنوان عامل اکسیدی و فاز میانگیری پایدار) موجب ناپایداری کمپلکس‌های $Bi_2S_2(OH)_2$ و HBi_4S_4 و تبدیل Bi^{3+} به Bi^0 شده که طی آن، الکترون‌های آزاد شده از این فرایند باعث تبدیل یون Au^+ (طلای نامرئی) به Au^0 (طلای آزاد) و جذب ذرات طلا توسط ذرات بیسموت شده‌اند.

واژه‌های کلیدی: شیمی کانی‌ها؛ روبش طلا توسط بیسموت؛ طلای آزاد؛ کمپلکس‌های بی‌سولفیدی؛ آتش انبار.

مقدمه

آگاهی از چگونگی تشکیل کانی‌های میزبان و عناصر همراه طلا چون بیسموت، تلوریم و آرسنیک نقش مهمی در بررسی رخداد ذخایر طلا و فرایندهای مهاجرت و ته نشست طلا در سامانه‌های گرمایی دارد [۱]. در بسیاری از کانسارهای گرمایی طلا، این عنصر گرانبها به صورت میانبار (طلای آزاد یا الکتروم و کمتر در غالب ترکیب‌های تلورید طلا و نقره) یا نامرئی در شبکه کانی‌های سولفیدی چون پیریت و آرسنوپیریت تشکیل می‌شود [۲، ۳].

کانسار طلا آتش انبار (مختصات ۳۵°۳۵' تا ۳۶°۴۹' طول شرقی و ۳۵°۴۴' تا ۳۵°۴۷' عرض شمالی) به مساحت تقریبی ۲۰ کیلومترمربع، در جنوب‌غربی داندسفهان از توابع استان قزوین واقع است. این منطقه

در بخش شمالی کمربند ماگمایی ارومیه-دختر قرار دارد که از دیدگاه فلززایی، مهمترین پهنه فلززایی مس، مولیدن و طلا در ایران محسوب می‌شود [۴]. شکل‌گیری این کمربند سازوکار مشابه با فعالیت ماگمایی منطقه آند داشته و در نتیجه فرورانش سنگ کره اقیانوسی نفوتتیس به زیر خرده قاره ایران مرکزی در سنوزوئیک ایجاد شده است [۵، ۶]. فعالیت‌های اکتشافی در منطقه آتش انبار توسط سازمان صنایع و معادن استان قزوین انجام شده که بر اساس آن، تناژ ۲ میلیون تن (از مجموعه عناصر فلزات پایه و طلا) و عیار متوسط طلا ۲/۱۳ گرم در تن (ppm)، گزارش شده است [۷]. بر پایه بررسی‌ها، کانسار آتش انبار در رده کانسارهای فراگرمایی سولفیدشدگی متوسط در نظر گرفته شده است [۸]. در این پژوهش با بهره‌گیری از نتایج

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۸۱۳۸۳۸۱۶۰۱، نمابر: ۰۸۱۳۸۳۸۱۱۷۲، پست الکترونیکی: tale.fazel@gmail.com

تجزیه ریزکاو الکترونی و تصاویر پس پراکنده الکترونی شرایط دمایی کانه‌زایی، خاستگاه بیسموت و شبیه‌سازی چگونگی روبش طلا توسط مذاب بیسموتی در سیال گرمایی بررسی شده است. روشن است که بررسی روابط بافتی-شیمیایی عناصر فلزی همراه طلا و سازوکار انحلال و ته نشست آنها می‌تواند نقش مفیدی در راستای گسترش برنامه‌های اکتشافی در منطقه آتش انبار داشته باشد.

روش بررسی

بازدید صحرایی و نمونه‌برداری‌های از رگه‌های سولفیدی مختلف در منطقه برای بررسی شیمی کانی‌ها و روابط بافتی-شیمیایی آنها، انجام شد. به این منظور، تعداد ۲۰ مقطع صیقلی و نازک-صیقلی تهیه شده و با میکروسکوپ قطبشی عبوری- بازتابی زایس (مدل

Axioplan2) بررسی گردیدند. پس از بررسی‌های سنگ نگاری و انتخاب نمونه‌های مورد نظر، تعداد ۱۰ مقطع پس از کربن اندود شدن (با ضخامت تقریبی ۲۰۰ آنگستروم)، در موسسه زمین‌شناسی و کانی‌شناسی نووسیبیرسک (Novosibirsk) روسیه با ریزکاو الکترونی (EMPA)، تجزیه شدند. این کار با دستگاه Cameca SX100 با جریان ۳۰ نانوآمپر، ولتاژ شتاب‌دهنده ۱۵ تا ۲۵ کیلوولت، قطر باریکه‌ی الکترونی ۳-۱۰ میکرون و زمان شمارش ۲۰ تا ۳۰ ثانیه، انجام شد. زاویه جهش هندسی پرتوی ایکس دستگاه بین ۴۰ تا ۵۲ درجه، خطای تجزیه ۰/۰۲ درصد و حد تشخیص ۰/۰۱ درصد وزنی بود. کانی‌های سولفید بیسموت، فریرجیت و طلای آزاد تجزیه نقطه‌ای گردیدند (جدول ۱).

جدول ۱ مقادیر بیشینه، کمینه و میانگین درصد وزنی (wt%) ۱۵ عنصر آشکار شده در ترکیب کانه‌های سولفید بیسموت، فریرجیت و طلای آزاد کانسار آتش انبار براساس تجزیه ریزکاو الکترونی (EMPA). (n: تعداد نقاط تجزیه شده و ND: آشکار شده)

عناصر	سری بیسموتینیت-آیکینیت (n=۶)	فردریجیت (n=۹)	ایمپلکتیت (n=۷)	بیسموتینیت (n=۳)	فریرجیت (n=۸)	طلا (n=۱۰)
مس (میانگین)	۱/۲۶-۳/۱۷ (۲/۲۶)	۵/۳۵-۱۱/۲۰ (۷/۴۴)	۱۳/۸۶-۱۹/۳۱ (۱۷/۰۸)	۲/۳۸-۴/۳۶ (۳/۳۷)	۱۷/۸۲-۲۴/۱۷ (۲۱/۳۰)	۰/۰۳-۰/۵۱ (۰/۲۶)
آهن (میانگین)	۰/۰۲-۰/۱۶ (۰/۰۹)	۰/۰-۰/۱۹ (۰/۰۵)	۰/۰-۰/۰۲ (۱/۵۳)	۰/۰-۰/۰۹ (۰/۰۴)	۴/۸۱-۶/۸۸ (۵/۷۴)	ND
قلع (میانگین)	ND	ND	ND	ND	۰/۱۰-۰/۲۷ (۰/۱۷)	ND
سلنیوم (میانگین)	ND	ND	۰/۰-۰/۱۴ (۰/۰۶)	۰/۱۰-۰/۱۱ (۰/۱۱)	ND	ND
آرسنیک (میانگین)	ND	ND	ND	ND	۰/۰-۰/۰۴ (۰/۱۲)	ND
نقره (میانگین)	۰/۰-۰/۰۸۹ (۰/۲۷)	ND	۰/۰-۰/۰۵۲ (۰/۹۴)	۰/۰۲-۰/۰۳۳ (۰/۱۵)	۲۱/۲۸-۳۰/۵۳ (۲۶/۷۴)	۱۱/۳۲-۱۵/۳۸ (۱۲/۷۱)
آنتیموان (میانگین)	ND	ND	ND	۰/۰-۰/۰۴ (۰/۰۲)	۲۰/۷۸-۲۷/۲۷ (۲۴/۲۶)	ND
روی (میانگین)	ND	ND	۰/۰-۰/۰۳ (۰/۰۱)	ND	۲/۵۱-۴/۵۷ (۳/۶۶)	ND
سرب (میانگین)	۴/۳۵-۹/۵۲ (۶/۲۱)	۳۰/۴۷-۳۶/۰۵ (۳۳/۷۰)	۰/۰-۰/۰۷۰ (۱/۶۱)	ND	ND	ND
جیوه (میانگین)	ND	ND	ND	ND	۰/۰-۰/۰۶ (۰/۰۳)	۰/۰-۰/۰۳ (۰/۰۱)
کادمیوم (میانگین)	۰/۰۱-۰/۰۴ (۰/۰۲)	۰/۰-۰/۰۶ (۰/۰۲)	۰/۰-۰/۰۵ (۰/۰۱)	ND	۰/۰۳-۰/۱۰ (۰/۰۷)	ND
بیسموت (میانگین)	۶۹/۳۸-۷۷/۰۷ (۷۳/۶۷)	۳۶/۰۸-۴۷/۱۱ (۴۱/۸۸)	۵۰/۴۸-۶۷/۵۶ (۵۹/۵۷)	۶۷/۴۷-۷۴/۳۳ (۷۰/۵۱)	ND	۰/۰-۰/۰۷ (۰/۰۲)
طلا (میانگین)	ND	۰/۰۵-۰/۰۸ (۰/۰۷)	۰/۰-۰/۰۳ (۰/۰۱)	۰/۰-۰/۰۴ (۰/۰۲)	۰/۰-۰/۱۳ (۰/۰۳)	۸۳/۹۳-۸۸/۷۱ (۸۶/۸۹)
تلیوریم (میانگین)	ND	۰/۰-۰/۰۴ (۰/۰۱)	۰/۰-۰/۰۴ (۰/۰۱)	۰/۰-۰/۰۴ (۰/۰۲)	ND	ND
گوگرد (میانگین)	۱۵/۹۳-۱۸/۴۵ (۱۷/۲۸)	۱۳/۷۷-۱۷/۷۵ (۱۵/۸۰)	۱۸/۸۵-۲۱/۱۶ (۱۹/۴۶)	۱۶/۸۱-۱۸/۲۴ (۱۷/۶۲)	۱۵/۱۲-۲۰/۲۶ (۱۷/۸۷)	ND

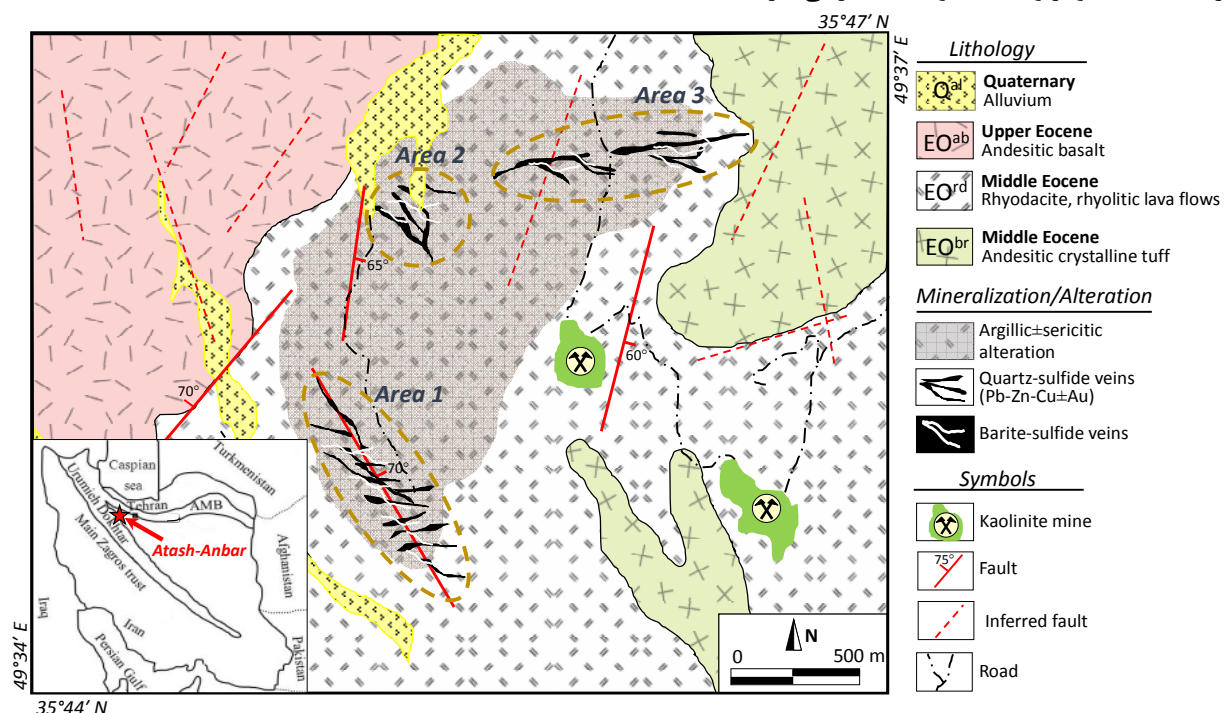
زمین‌شناسی

کانسار آتش انبار در چهارگوش ۱:۲۵۰۰۰۰ ساوه [۹] و برگه ۱:۱۰۰۰۰۰۰ دانسفهان [۱۰]، قرار دارد. بر اساس نقشه‌های زمین‌شناسی ناحیه‌ای، قدیمی‌ترین واحدهای سنگی منطقه آتش انبار مربوط به سنگ آهک و دولومیت‌های چرت‌دار سازند میلا به سن کامبرین هستند که در منطقه مورد بررسی رخمون ندارد. پس از آن، بیشترین حجم سنگ‌های رخمون یافته در منطقه دانسفهان مربوط به سنگ‌های آتشفشانی ائوسن پیشین تا پسین است (شکل ۱). واحدهای سنگی ائوسن پیشین شامل توالی انواع توف‌های ریزدانه سبز رنگ دربردارنده قطعه‌های فسیل نومولیت با ترکیب حدواسط تا اسیدی است که رخمون‌های آن با گسترش افقی به نسبت بالا در نواحی رزک و کورچشمه (جنوب گسل حسن آباد) دیده می‌شود. پس از آن، واحد ائوسن میانی اغلب از نهشته‌های رسوبی شامل نومولیت تشکیل شده است که به دلیل ضخامت کم، با نام نهشته‌های بین لایه‌ای معرفی شده‌اند. سرانجام واحد ائوسن پسین شامل گدازه‌های با ترکیب حدواسط-بازی است که این گدازه‌های آتشفشانی با مجموعه‌ای از رسوب‌های آذرآواری شامل برش آتشفشانی، توف سبز نازک لایه و ایگنمبریت‌های با ترکیب اسیدی پوشیده می‌شوند. مهمترین سنگ‌های رخمون یافته در منطقه آتش انبار شامل واحدهای Eo^{br} (ریولیت و ریوداسیت)، Eo^{rd} (آندزیت، داسیت و ریوداسیت) و Eo^{ab} (تراکی‌آندزیت) هستند

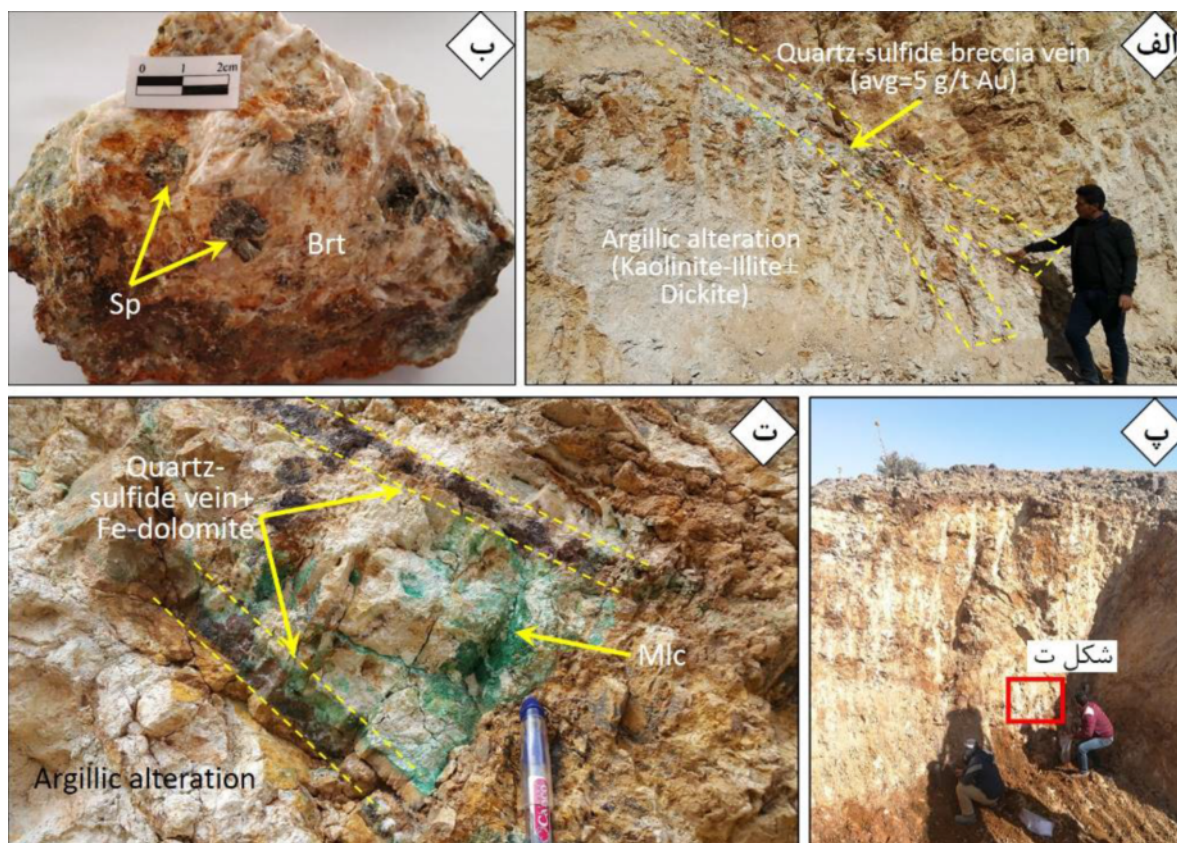
(شکل ۱). بر اساس نقشه‌های زمین‌شناسی منطقه، واحدهای نفوذی در منطقه آتش انبار رخمون ندارد. از دیدگاه ساختاری، گسل حسن آباد با راستای شمال غربی-جنوب شرقی (NW-SE) و درازای بیش از ۵۰ کیلومتر مهمترین پدیده ساختاری در منطقه مورد بررسی بوده که بصورت معکوس و با مولفه راستا لغز و چپگرد است [۱۱]. بر اساس بررسی‌ها، آثار جنبشی و حرکت‌های کوهزاد زاگرس بر عملکرد رفتاری این گسل اثر داشته و منجر به شکل‌گیری انشعاب‌های گسلی فرعی با ماهیت راستالغز شده‌اند که کنترل‌کننده کانه‌زایی رگه‌ای سولفیدی در منطقه آتش انبار هستند.

کانه‌زایی و دگرسانی

کانه‌زایی در کانسار آتش انبار با ماهیت روزادی در غالب ۳۴ رگه چندفلزی طلادار (مجموعه عناصر Pb-Zn-Cu-Au) با پهنایی ۰/۵ تا ۶ متر و درازای تقریبی ۵ تا ۸۰ متر، در سه منطقه رخ داده است (شکل ۱). تغییرات و چگونگی رخداد کانه‌زایی در هر سه منطقه مشابه هستند و این رگه‌ها با شیب ۵۵ درجه تا نزدیک به قائم و عمق ۲۰ تا ۴۵ متر در سنگ میزبان ریوداسیت و داسیت‌های دگرسان ائوسن میانی (واحد Eo^{rd})، تشکیل شده‌اند (شکل‌های ۲ الف و ب). در مجموع ۱۳ ترانشه و چاهک اکتشافی با هدف بررسی رگه‌های معدنی و طلا در کانسار آتش انبار حفر شده که راستای اغلب رگه‌ها شرقی-غربی تا NW-SE است (شکل ۲ پ).



شکل ۱ موقعیت کانسار آتش انبار در بخش شمالی کمربند ماگمایی ارومیه-دختر به همراه نقشه‌ی زمین‌شناسی معدنی منطقه مورد بررسی (بر پایه تصویر ماهواره‌ای و نقشه پایه دانسفهان [۱۰]).



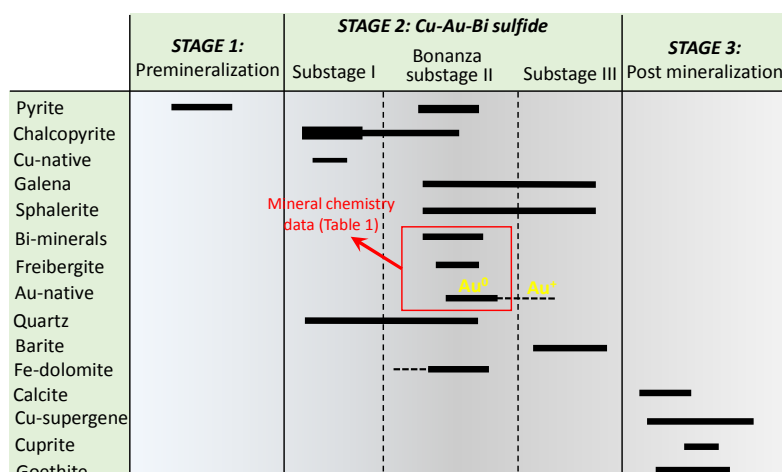
شکل ۲ تصاویر صحرایی و نمونه‌دستی از رخنمون‌های کانه‌زایی در کانسار آتش انبار الف) نمایی از رگه کوارتز-سولفید برشی طلادار در سنگ میزبان داسیت پورفیری با دگرسانی آرژیلی، ب) نمونه‌دستی از رگه باریت-سولفید و وجود بلورهای زرد عسلی اسفالریت در آن، پ) نمایی نزدیک از ترانشه اکتشافی Tr-2 عمود بر رگه معدنی (دید عکس به سمت شمال غرب) و ت) نمایی نزدیک از رگه معدنی گرفته شده در ترانشه شماره ۲. (باریت Brt، اسفالریت Sp، ملاکیت Mlc).

انبار هستند که همراه باطله‌های کوارتز، باریت، دولومیت و کلسیت تشکیل شده‌اند (شکل ۲ت). روتیل، زیرکن و آپاتیت نیز به مقدار جزئی در رگه‌ها تشخیص داده شدند. براساس شواهد صحرایی و آزمایشگاهی، سه مرحله همبرزایی کنیایی در کانسار طلای آتش انبار قابل تشخیص است. مرحله پیش از کانی‌سازی (مرحله I) با حضور پیریت‌های افشان نسل اول در سنگ میزبان واحد Eo^{rd} قابل تشخیص است. مرحله کانی‌سازی اصلی (مرحله II) از سه زیر مرحله ۱) کالکوپیریت رگه‌ای شامل کالکوپیریت و مقادیر جزئی مس آزاد، ۲) رگه کوارتز-سولفید برشی غنی از طلا شامل پیریت نسل دوم، کالکوپیریت، سولفید بیسموت، اسفالریت، گالن و مقادیر جزئی فریبرجیت و طلای آزاد همراه باطله دولومیت آهن‌دار و ۳) رگه باریت-سولفید شامل باریت، اسفالریت و گالن تشکیل شده است. مرحله پس از کانی‌سازی مرحله III) با مجموعه کانی‌های برون‌زاد مس (چون کالکوسیت-کوولین، ملاکیت، آزوریت)، کوپریت و گوتیت مشخص می‌شود. توالی همبرزایی کانسار آتش انبار در شکل ۳ نشان داده شده است.

بافت و ساخت ماده معدنی در کانسار آتش انبار بطور عمده شامل رگه-رگچه‌ای، قشرگون، گل کلمی، برشی و افشان است. دگرسانی آرژیلی با مجموعه کانی‌های رسی کائولینیت-ایلیت-دیکیت به همراه دگرسانی سیلیسی (مجموعه کوارتز±ژاسپر) و دگرسانی سریسیتی (مجموعه موسکویت±پیریت) اصلی‌ترین دگرسانی‌های وابسته به کانه‌زایی در منطقه هستند. همچنین، دگرسانی‌های فرعی پروپلیتی با مجموعه کانی‌های کلریت-کلسیت±اپیدوت در فاصله دورتر از کانه‌زایی در سنگ‌های آتشفشانی میزبان کانه‌زایی قابل دیده می‌شود.

کانی‌شناسی و توالی همبرزایی

کانی‌های سولفیدی، اکسیدی، سیلیکاتی و کربناتی مهمترین کانی‌های کانسار آتش انبار هستند. برپایه بررسی‌های کانه‌نگاری میکروسکوپی، کالکوپیریت (با فراوانی ۵۰ درصد)، گالن و اسفالریت (با مجموع فراوانی ۴۰ درصد)، پیریت، سولفید بیسموت، فریبرجیت، کالکوسیت-کوولین، ملاکیت، طلا و مس آزاد (با مجموع فراوانی کمتر از ۱۰ درصد) به ترتیب مهمترین کانه‌های فلزی کانسار آتش



شکل ۲ توالی همبرزایی و مراحل زمانی رخداد کانی‌ها در کانسار آتش انبار. ضخامت خطوط نشان دهنده فراوانی است.

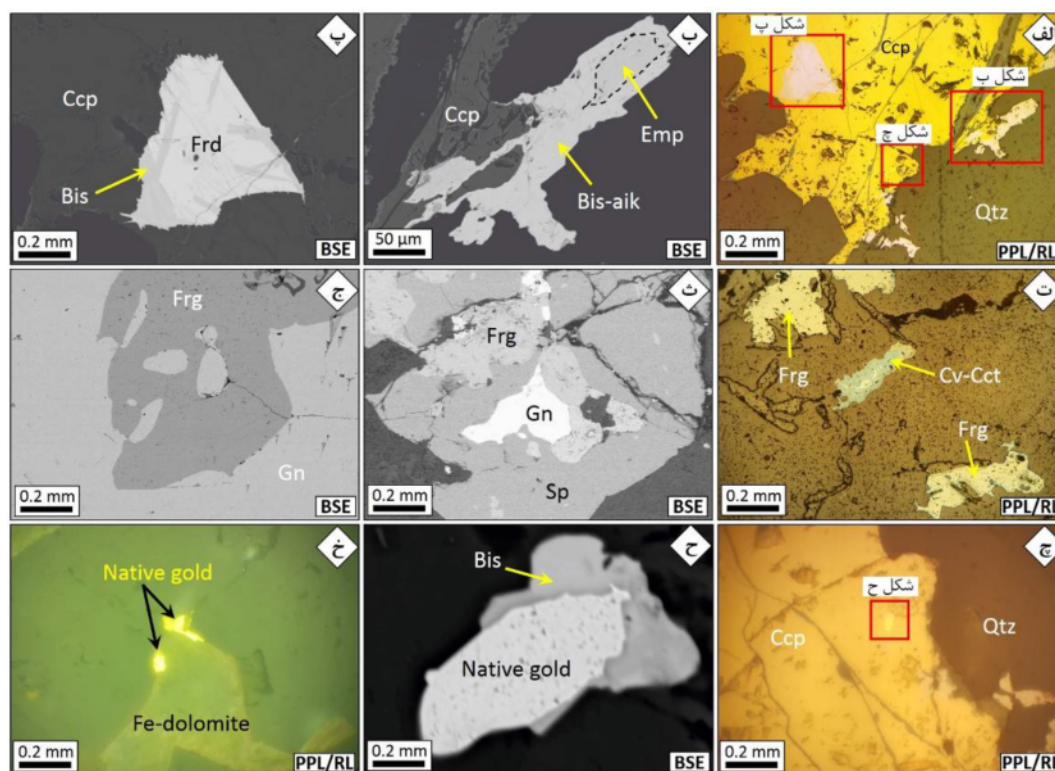
سنگ‌نگاری و شیمی کانی‌ها

در این پژوهش، کانی‌های سولفید بیسموت، فریرجیت و طلای آزاد تشکیل شده در رگه کوارتز-سولفید برشی غنی از طلا با هدف دستیابی به روابط بافتی-شیمیایی، تعیین شرایط دمایی و سازوکار روبش طلا توسط فاز بیسموتی تجزیه نقطه‌ای شدند. داده‌های بدست آمده بصورت کمینه، بیشینه و متوسط غلظت عناصر مختلف در جدول ۱ ارائه شده‌اند و در ادامه توضیح داده می‌شوند.

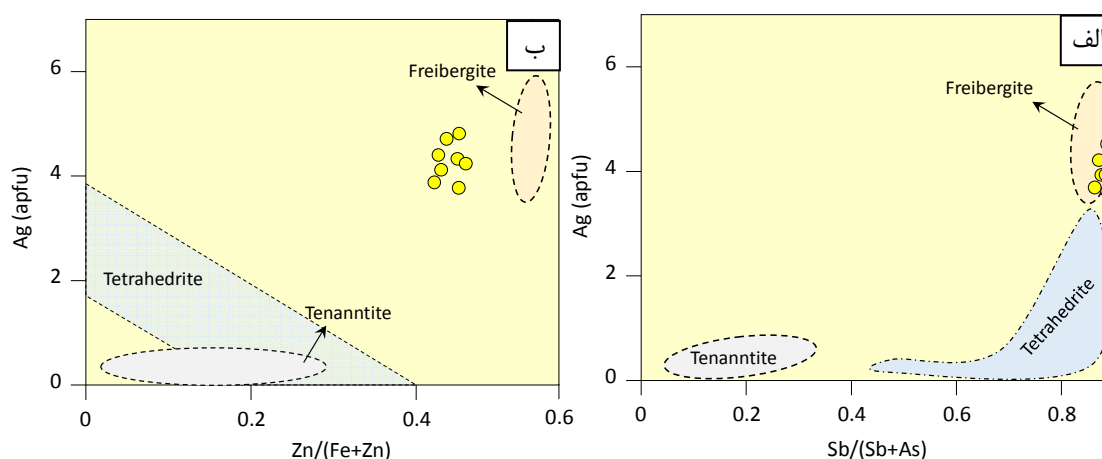
سولفید بیسموت: این کانی با ابعاد تقریبی ۰/۱ تا ۰/۳ میلی‌متر، رنگ بازتابی سفید مات تا زرد روشن، ناهمسانگردی خاکستری و بلورهای کشیده در بررسی‌های میکروسکوپی قابل شناسایی است (شکل ۴ الف). بر اساس نتایج تجزیه ریزکاو الکترونی و برپایه گزارش تست و همکاران [۱۲]، کانه‌های سولفیدی بیسموت‌دار در کانسار آتش انبار شامل سری بیسموتینیت-آیکینیت (با فرمول تجربی $(\text{Pb}_{0.8}\text{Cu}_{1.2}\text{Bi}_{1.0}\text{S}_{2.9})$ ، فردریچیت (فرمول تجربی $(\text{Pb}_{5.02}\text{Cu}_{5.8}\text{Bi}_{6.6}\text{S}_{18})$ ، ایمپلکتیت (فرمول تجربی $(\text{Cu}_{1.2}\text{Bi}_{0.9}\text{S}_{1.8})$ و بیسموتینیت (فرمول تجربی $(\text{Cu}_{0.2}\text{Bi}_{1.9}\text{S}_{3.1})$ هستند (شکل‌های ۴ ب و پ). در ترکیب سری بیسموتینیت-آیکینیت، مقادیر متوسط سرب ۶/۲۱ درصد وزنی، مس ۲/۲۶ درصد وزنی، بیسموت ۷۳/۶۷ درصد وزنی و نقره ۰/۲۷ درصد وزنی آشکار شد (جدول ۱). در ترکیب فردریچیت نیز بطور متوسط مقدار مس ۷/۴۴ درصد وزنی، سرب ۳۳/۷۰ درصد وزنی، بیسموت ۴۱/۸۸ درصد وزنی و طلا ۰/۰۷ درصد وزنی به دست آمد. در ترکیب ایمپلکتیت مقادیر متوسط مس ۱۷/۰۸ درصد وزنی، آهن ۱/۵۳، سرب ۱/۶۱ درصد وزنی، بیسموت

۵۹/۵۷ درصد وزنی و نقره ۰/۹۴ درصد وزنی آشکار شد. ترکیب شیمیایی بیسموتینیت نیز بطور متوسط دربردارنده ۳/۳۷ درصد مس، ۰/۱۱ درصد سلیوم، ۰/۱۵ درصد نقره و ۷۰/۵۱ درصد بیسموت است (جدول ۱). همچنین در ترکیب کانه‌های بیسموت‌دار کانسار آتش انبار به صورت ناچیز عناصر آنتیموان، روی، کادمیوم و تلوریم با مقادیر کمتر از ۰/۰۵ درصد وزنی آشکار شد.

فریرجیت: این کانه سولفوسالتی با ابعاد تقریبی ۰/۳ تا ۰/۸ میلی‌متر، ته‌رنگ بازتابی خاکستری تا قهوه‌ای، بدون ناهمسانگردی و بلورهای بی‌شکل در بررسی‌های میکروسکوپی شناسایی شد (شکل ۴ ت). این کانی با فرمول تجربی $(\text{Cu}_{7.0}\text{Ag}_{3.0}\text{Fe}_{1.2}\text{Zn}_{0.8})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ در تصاویر الکترون‌های پس پراکنده (BSE) نیز شناسایی گردید (شکل‌های ۴ ث و ج). بر اساس تجزیه نقطه‌ای انجام شده، در ترکیب بلورهای فریرجیت کانسار آتش انبار، مقدار متوسط عناصر روی ۳/۶۶ درصد وزنی، آهن ۵/۷۴ درصد وزنی، مس ۲۱/۳۰ درصد وزنی، نقره ۲۶/۷۴ درصد وزنی، آنتیموان ۲۴/۲۶ درصد وزنی و قلع ۰/۱۷ درصد وزنی آشکار شد (جدول ۱). همچنین در ترکیب فریرجیت مقادیر ناچیز کادمیوم، طلا و جیوه (کمتر از ۰/۱ درصد وزنی) دیده شد. با توجه به وجود ترکیبات فلزی و شبه فلزی متعدد در کانی‌های سولفوسالتی گروه فلهور [۱۳]، برپایه نمودار دوتایی نسبت‌های عنصری $\text{Sb}(\text{Sb}+\text{As})$ و $\text{Zn}(\text{Fe}+\text{Zn})$ (برحسب apfu) [۱۴]، کانی‌های سولفوسالتی تنانتیت، تترادیریت و فریرجیت از هم تفکیک شدند که در گستره فریرجیت قرار داشتند (شکل ۵).



شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ نوری و الکترون‌های پس پراکنده (BSE) از کانی‌های سولفید بیسموت، فریرجیت و طلا در آزاد در کانسار آتش انبار الف (کانی-های بیسموت‌دار بصورت پراکنده در میزبان کالکوپیریت، ب) کانی‌های بیسموت‌دار ایمپلکتیت ($\text{Cu}_{1.2}\text{Bi}_{0.9}\text{S}_{1.8}$) و سری بیسموتینیت-آیکینیت ($\text{Pb}_{0.8}\text{Cu}_{1.2}\text{Bi}_{1.0}\text{S}_{2.9}$)، پ) رخداد تیغه‌های بیسموتینیت ($\text{Cu}_{0.2}\text{Bi}_{1.9}\text{S}_{3.1}$) در میزبان فردریجیت ($\text{Pb}_{5.02}\text{Cu}_{5.8}\text{Bi}_{6.6}\text{S}_{18}$)، ت) بلورهای آزاد فریرجیت بدون لبه واکنشی، ث) درهم‌رشدی گالن و فریرجیت در میزبان اسفالریت، ج) رخداد فریرجیت با فرمول تجربی $(\text{Cu}_{7.0}\text{Ag}_{3.0}\text{Fe}_{1.2}\text{Zn}_{0.8})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ در میزبان گالن، چ) ذره آزاد طلا در میزبان کالکوپیریت، ح) تصویر BSE ذره آزاد طلا به همراه بیسموتینیت، خ) ذرات آزاد طلا در میزبان دولومیت‌های آهن‌دار باطله. (گالن-کالکوپیریت Ccp، بیسموتینیت Bis، اسفالریت Sp، ایمپلکتیت Emp، فریرجیت Frg، بیسموتینیت-آیکینیت Bis-aik، فردریجیت Frd، کولیت-کالکوسیت Cv-Cct، کوارتز Qtz، PPL-نور قطبیده صفحه‌ای و RL: نور بازتابی).



شکل ۵ نمودارهای دوتایی برای تشخیص کانی‌های سولفوسالتی گروه فلهور در کانسار آتش انبار الف (الف: نسبت عنصری $\text{Sb}/\text{Sb}+\text{As}$ نسبت به مقدار Ag در فرمول کانی و ب) نسبت عنصری $\text{Zn}/\text{Fe}+\text{Zn}$ نسبت به مقدار Ag در فرمول کانی).

میکروسکوپ نوری و تصاویر الکترون پس‌پراکنده (BSE)، دیده شد (شکل‌های ۴ و ۵). در کانسار آتش انبار، طلای آزاد با مقدار طلای

طلای آزاد: این کانی با ابعاد تقریبی ۲۰ تا ۱۰۰ میکرون، رنگ بازتابی زرد طلایی، بازتابندگی و برجستگی بالا در بررسی‌های

فریبرجیت‌ها دیده نشد؛ از این رو می‌توان از آنها به عنوان زمین-دماسنج قابل اعتماد استفاده کرد [۱۷]. همچنین، شرط دیگر استفاده از زمین دماسنج فهلور نسبت مولی $\text{Ag}(\text{Ag}+\text{Cu})$ کمتر از ۰/۵۵ در ترکیب فریبرجیت است که به دلیل نزدیکی منحنی‌های هم دما در نسبت‌های بالا و در نتیجه عدم قطعیت دمایی مطرح می‌شود. این نسبت در فریبرجیت‌های کانسار آتش انبار کمتر از ۰/۴۶ است. بر این اساس، مقادیر نسبت مولی $\text{Ag}(\text{Ag}+\text{Cu})$ و $\text{Zn}(\text{Zn}+\text{Fe})$ در ترکیب فریبرجیت‌ها به ترتیب بین ۰/۳۵ تا ۰/۴۶ و ۰/۲۳ تا ۰/۴۰ بدست آمد که بر اساس آن و با استفاده از نمودار ساک [۱۶]، دمای ۲۰۰ تا ۲۵۰ °C برای کانه‌زایی طلا در کانسار آتش انبار بدست آمد (شکل ۶). این نتایج با دمای همگن‌شدن میانبارهای سیال در کانسار آتش انبار بر رگه‌های کوارتز-سولفید همخوانی دارد [۸].

خاستگاه بیسموت

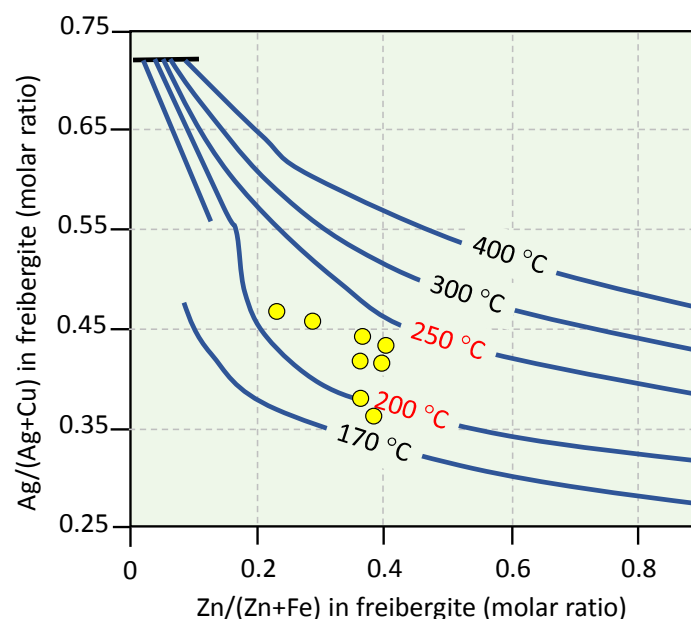
فراوانی بیسموت در ساختار پوسته قاره‌ای کمتر از ۰/۱۶ گرم در تن است [۱۸]. این عنصر در محلول‌های گرمایی احیایی اغلب بصورت یون Bi^{3+} جابجا می‌شود که به دلیل شعاع یونی بالا، اغلب جایگزین Ca^{2+} در ترکیب کانی‌های سیلیکاتی می‌گردد [۱۹]. این عنصر در مقایسه با ترکیبات سولفیدی و اکسیدی می‌تواند در طیف گسترده-ای از گریزندگی‌های اکسایش و گوگرد (f_{O_2} و f_{S_2}) پایدار باشد. سنگ‌های دارای پلاژیوکلاز از جمله سنگ‌های آذرین حواسط تا اسیدی از منابع مهم بیسموت در ذخایر معدنی هستند [۲۰].

بین ۸۳/۹۳ تا ۸۸/۷۱ درصد وزنی (متوسط ۸۶/۸۹ درصد وزنی) و نقره ۱۵/۳۸ تا ۱۱/۳۲ درصد وزنی (متوسط ۱۲/۷۱ درصد وزنی)، وجود دارد (جدول ۱). همچنین، مس و بیسموت به ترتیب با مقادیر متوسط ۰/۲۶ و ۰/۰۲ درصد وزنی در ترکیب طلا آشکار شد. جیوه به صورت ناچیز (کمتر از ۰/۰۳ درصد وزنی) در ترکیب طلای آزاد کانسار آتش انبار شناسایی شد. خلوص ذرات طلای آزاد و الکتروم از رابطه $\text{Au}(\text{wt}\%) + \text{Ag}(\text{wt}\%) \times 1000 / \text{Au}(\text{wt}\%)$ [۱۵] مشخص می‌شود که بر اساس آن عیار طلای کانسار آتش انبار مقدار بالای ۱۰۱۱ تا ۱۰۱۷ بدست آمد. همچنین نسبت Au/Ag در ذرات طلای آزاد این کانسار بین ۴/۷ تا ۸/۰ بدست آمد (جدول ۱). طلای آزاد همچنین در میزبان دولومیت‌های آهن‌دار کانسار آتش انبار دیده شد (شکل ۴خ).

بحث

دمای تشکیل کانسار

یکی از روش‌های موثر برای برآورد دمای کانی‌سازی استفاده از ترکیب شیمیایی فریبرجیت و زمین‌دماسنجی کانه‌های گروه فهلور [۱۶] است. این روش بر پایه تعادل‌های ترمودینامیکی سامانه کانیایی $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{ZnS}-\text{FeS}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{As}_2\text{S}_3$ استوار است [۱۶]. به این منظور از منحنی‌های هم‌دما در نمودار $\text{Ag}(\text{Ag}+\text{Cu})$ نسبت به $\text{Zn}(\text{Zn}+\text{Fe})$ برای ترکیب شیمیایی فریبرجیت استفاده شده است. برپایه تصاویر میکروسکوپی (شکل ۴ت)، شاهدهی از واکنش‌های شیمیایی انحلالی و فازهای محلول-جامد در بافت



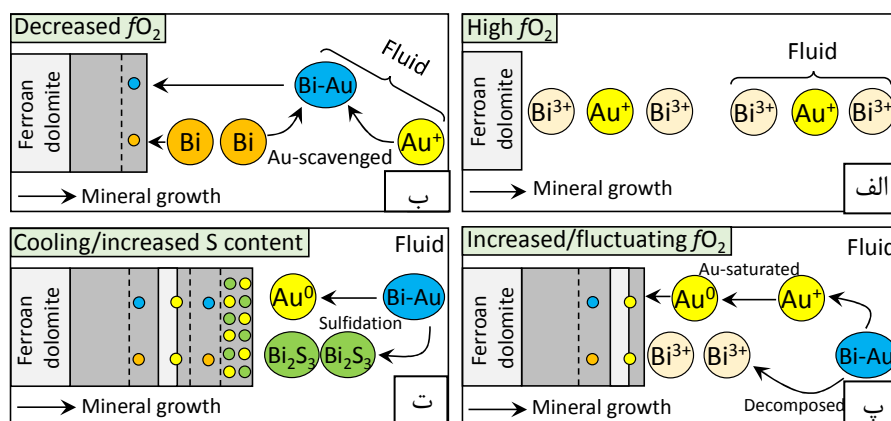
شکل ۶ نمودار نسبت مولی $\text{Ag}(\text{Ag}+\text{Cu})$ نسبت به $\text{Zn}(\text{Zn}+\text{Fe})$ در ترکیب فریبرجیت‌های کانسار آتش انبار. منحنی‌های هم‌دما بر اساس روابط ساک [۱۶] رسم شده‌اند. بر اساس این نمودار، کانی‌سازی طلا در کانسار آتش انبار در گستره دمایی ۲۰۰ تا ۲۵۰ °C رخ داده است.

سنگ‌های اسیدی چون گرانیت و داسیت پورفیری از مهمترین منابع بیسموت در ذخایر معدنی شناخته می‌شوند که کمربند گرانیتی یا نشانیان-هیمالیا (Yanshanian-Himalayan) در آسیا از آن جمله است [۲۱]. در منطقه مورد بررسی در آتش انبار، واحدهای سنگی آتشفشانی وابسته به ائوسن میانی تا پسین رخمون دارند که در میان آنها، سنگ‌های داسیت- ریوداسیت (واحد EO^{td}) با دگرسانی کائولینیت-سریسیت سنگ میزبان اصلی رگه‌های چندفلزی بیسموت- طلا در منطقه هستند (شکل‌های ۱ و ۲). در این منطقه، آثاری از رخمون‌های گرانیت- گرانودیوریت دیده نشد. همچنین، وجود توده‌های گرانودیوریتی موجب بالا رفتن تمرکز مولیبدن در رگه‌های معدنی می‌شود که بطور عمده ۳ تا ۸ برابر بیشتر از داسیت‌های پورفیری است [۲۲]. براساس بررسی‌های زمین‌شیمیایی و شیمی کانه‌ها، شواهدی از حضور مولیبدن در منطقه آتش انبار دیده نشد. افزون بر این، غنی‌شدگی بیسموت در داسیت‌های پورفیری حدود ۱۵ گرم در تن [۲۰] و در ترکیب توده- های نفوذی حدواسط- اسیدی کمتر از ۰/۰۱ گرم در تن گزارش شده است [۲۳]. مقدار بیسموت در سنگ‌های آتشفشانی منطقه آتش انبار حدود ۱۳۰ گرم در تن تعیین شده [۷] که حدود ۱۰۰۰ برابر غلظت متوسط آن در ترکیب پوسته قاره‌ای است. بنابراین، برپایه همه شواهد بیان شده بنظر می‌رسد که خاستگاه بیسموت در رگه‌های چندفلزی طلادار کانسار آتش انبار، واحدهای داسیت- ریوداسیت پورفیری میزبان هستند که در اثر دگرسانی و تبدیل پلاژیوکلاز آنها به مجموعه کائولینیت-سریسیت، عنصر بیسموت از ترکیب آنها آزاد شده و وارد جریان سیال گرمایی و همراهی آن با ذرات طلا شده است.

سازوکار روبش طلا توسط بیسموت

برپایه پژوهش‌های انجام شده، عناصر گوگرد دوست با نرخ ذوب پایین چون Bi، Te و Pb در فرایندهای موثر بر ته نشست طلا اثر دارند [۲۴-۲۶]. در این بین، بیسموت با دمای ذوب $271^{\circ}C$ به عنوان یکی از عناصر کلیدی همراه طلا، هنگام اشباع شدن در سیال گرمایی، بجای تبلور، بصورت قطره‌های مذاب ته نشین می‌شود [۲۵]. در این شرایط، مذاب بیسموتی می‌تواند بخش مهمی از کمپلکس‌های بی‌سولفیدی انتقال دهنده طلا و دیگر یون‌های فلزی را بخود جذب نماید [۲۵، ۲۶]. این فرضیه نخستین بار توسط داگلاس و همکاران [۲۶] به عنوان مدل روبشی بیسموت مایع (LBCM) مطرح شد. حضور کانه‌های سولفیدی بیسموت‌دار چون سری بیسموتینیت- آیکینیت، فردرپچیت،

ایمپلکتیت و بیسموتینیت، همراه ذرات طلای آزاد که در تصاویر BSE دیده شد (شکل ۴ح)، گویای ارتباط زایشی- بافتی ته‌نشست طلا با شکل‌گیری بیسموت در کانسار آتش انبار است. این فرایند که مذاب غنی از بیسموت می‌تواند مقادیر بالایی از طلا را از سیال گرمایی در تعادل با مذاب خارج نماید، در اصطلاح جاروب طلا (Gold scavenging) می‌نامند [۲۴، ۲۵]. رخداد چنین پدیده‌ای در سامانه‌های گرمایی طلادار در بسیاری موارد به تنوع کانی‌های بیسموت‌دار و نسبت Bi/S در آنها بستگی دارد [۲۷] که این تغییرات کانی‌شناسی- شیمیایی در سولفیدهای بیسموت کانسار آتش انبار دیده می‌شود. ضریب توزیع طلا میان فاز آبگین و کانی‌های بیسموت‌دار توسط رابطه نرنست ($D = C_{Bi-minerals} / C_{fluid}$) که در آن D ضریب توزیع نرنست و C_{fluid} و $C_{Bi-minerals}$ به ترتیب تمرکز بیسموت در کانی و سیال هستند) بیان می‌شود [۲۴]. مهاجرت طلا در سیال گرمایی با ظرفیت‌های Au^+ و Au^{3+} و مهاجرت بیسموت با ظرفیت Bi^{3+} صورت می‌گیرد که هنگام ته- نشست، با گرفتن الکترون به‌صورت عناصر خنثی Au^0 و Bi^0 نهشته می‌شوند [۲۷]. نقش تأمین الکترون و ایجاد شرایط احیاء- کنندگی سیال اغلب توسط فازهایی چون پیروتیت و گرافیت ایفا می‌شود. پژوهش‌های جدید نشان می‌دهد که فازهای دارای Fe^{3+} (چون مگنتیت، اپیدوت و کربنات‌های آهن‌دار) نیز می‌توانند موجب احیاء کمپلکس‌های $Bi^{3+}(OH)_3$ و تبدیل آن به Bi^0 در سیال شوند [۲۷]. بررسی‌های تکمیلی توسط اسکیرو و والشه [۲۸] نشان داد که تبادل سیال دارای Cu-Au-Bi در اثر واکنش- های اکسایش- سولفیدزدایی با کانی‌های کربناتی شامل آهن (چون دولومیت‌های آهن‌دار) موجب ناپایداری کمپلکس‌های بی- سولفیدی بیسموت (مانند $Bi_2S_2(OH)_2$ و HBi_2S_4) در محیط می‌شود. سپس با تشکیل کانی‌های آهن‌دار به عنوان فاز بافر پایدار، الکترون آزاد شده از آن منجر به تبدیل یون Au^+ (طلای محلول در شبکه) به Au^0 (طلای مرئی) در سیال و جذب آن توسط فاز بیسموت می‌شود. در مجموع با توجه به همبری ذرات طلای آزاد (Au^0) و سولفید بیسموت (چون بیسموتینیت) در زمینه دولومیت‌های آهن‌دار باطله (شکل ۴خ)، به‌نظر می‌رسد که سازوکار ته‌نشینی طلا در رگه‌های سولفیدی برشی کانسار آتش انبار با عملکرد مستقیم فاز بیسموت صورت گرفته است. چگونگی ته- نشست طلا توسط فازهای بیسموتی و عملکرد دولومیت‌های آهن- دار به عنوان عامل میانگیری محیط، بصورت یک مدل چند مرحله‌ای شبیه‌سازی شده که در شکل ۷ نشان داده شده است.



شکل ۷ مدل شبیه‌سازی شده از سازوکار روبش طلا توسط مذاب بیسموتی و به دام افتادن آن در دولومیت‌های آهن‌دار باطله در کانسار آتش انبار (با تغییرات کلی از ژو و همکاران [۲۹]): الف) حضور عناصر بیسموت و طلا بصورت محلول در سیال گرمایی و شکل‌گیری اولیه دولومیت آهن‌دار، ب) همزمان با کاهش گریزندگی اکسیژن، دولومیت‌های آهن‌دار تبلور یافته و مذاب بیسموتی طلای موجود در سیال گرمایی را روبش می‌نماید، پ) افزایش دوباره اکسیژن و نوسان آن موجب انحلال فاز بیسموتی (تشکیل Bi^{3+}) و ته‌نشست طلا (Au^0) از سیال اشباع می‌شود (شکل ۴ را ببینید)، ت) کاهش دما (سرشدگی) همزمان با افزایش مقدار سولفور سیال موجب سولفیدشدگی مذاب Bi-Au و تبلور همزمان بیسموتینیت (Bi_2S_3) همراه ذرات طلای آزاد (Au^0) می‌شود (شکل ۴ را ببینید).

برداشت

با توجه به شواهد بافت و ساخت و همبری کانی‌ها، سه مرحله کانه‌زایی اصلی شامل کالکوپیریت رگه‌ای، رگه کوارتز-سولفید برشی غنی از طلا و رگه باریت-سولفید در منطقه آتش انبار تشخیص داده شد. در این میان، رخداد کانی‌سازی کوارتز-سولفید برشی به عنوان مهمترین مرحله شکل‌گیری عناصر چندفلزی مس، بیسموت و طلا از اهمیت بالایی برخوردار بوده و اغلب همراه با کانی باطله دولومیت آهن‌دار شکل گرفته است. برپایه شواهد، خاستگاه بیسموت در رگه‌های چندفلزی طلادار کانسار آتش انبار واحدهای داسیت-ریوداسیت پورفیری میزبان هستند که در اثر دگرسانی و تبدیل پلاژیوکلاز آنها به مجموعه کائولینیت $\pm$ سریسیت، عنصر بیسموت از ترکیب آنها آزاد شده و وارد جریان سیال گرمایی و همراهی آن با ذرات طلا شده است. بر اساس بررسی‌های انجام شده، عناصر گوگرد دوست با نرخ ذوب پایین چون بیسموت، سرب و تلور به عنوان فازهای عنصری همراه طلا، نقش مهمی در جاروب عناصر گرانبها و کم‌غلظت (مانند طلا، نقره و عناصر گروه پلاتین) در سامانه‌های گرمایی دارند. مدلسازی‌های انجام شده بر اساس تعادل‌های ترمودینامیکی نشان می‌دهند که مذاب‌های غنی از بیسموت می‌توانند مقادیر بالایی از طلا را از سیال گرمایی در تعادل با مذاب خارج نمایند. با توجه به همبری ذرات طلای آزاد و سولفید بیسموت در زمینه دولومیت‌های آهن‌دار باطله در رگه کوارتز-سولفید برشی کانسار آتش انبار، به نظر می‌رسد که جذب و رخداد طلا در این منطقه توسط فاز بیسموت انجام شده است.

قدردانی

بخشی از منابع مالی این پژوهش توسط مرکز حمایت از پژوهش‌های دانشگاهی از سازمان توسعه و نوسازی معادن و صنایع معدنی ایران (ایمیدرو) تأمین شده است. از مالک معدن آتش انبار، جناب آقای انصاری برای همکاری در بازدیدها و عملیات نمونه‌برداری صمیمانه قدردانی می‌شود. نویسندگان از داوران مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران برای دقت نظر و پیشنهادات سازنده کمال تشکر را دارند.

مراجع

- [1] Senanayake G., "Review of rate constants for thiosulphate leaching of gold from ores, concentrates and flat surfaces: Effect of host minerals and pH". Minerals Engineering (2007) 20, 1–15.
- [2] Ciobanu C.L., Cook N.J., Utsunomiya S., Kogagwa M., Green L., Gilbert S., Wade B., "Gold-telluride nanoparticles revealed in arsenic-free pyrite". American Mineralogist (2012) 97, 1515–1518.
- [3] Cook N.J., Chrysosoulis S.L., "Concentrations of invisible gold in the common sulfides". Canadian Mineralogist (1990) 28, 1–16.
- [4] Rabiee A., Rossetti F., Tecce F., Asahara Y., Azizi H., Glodny J., Lucci F., Nozaem R., Opitz J Selby D., "Multiphase magma intrusion, ore-enhancement and hydrothermal carbonatization in the Siah-Kamar porphyry Mo deposit, Urumieh-Dokhtar magmatic zone, NW Iran". Ore Geology Reviews (2019) 110, 102930.

- [19] Liu Y.J., Cao L.M., Liu Z.L., "Elementary Geochemistry". Geological Publishing House, Beijing, (1984) 548p.
- [20] Ye L., Liu T., Yang Y., Gao W., Pan Z., Bao T., "Petrogenesis of bismuth minerals in the Dabaoshan Pb-Zn polymetallic massive sulfide deposit, northern Guangdong Province, China". Journal of Asian Earth Sciences (2014) 82, 1-9.
- [21] Huang D.H., Ding X.S., Wu C.Y., "Mineral characteristics and occurrence of gold, silver and bismuth of the Caijiaying leadzinc-silver deposit, Hebei province". Acta Geologica Sinica (1991) 65, 127-140.
- [22] Wang P.A., Kaneda H., Ding S.J., Zhang X.W., Liao X.J., Dong F.X., Li Z.J., Liu X.C., Lai Y., "Geology and mineralogy of the Baolun hydrothermal gold deposit in the Hainan Island, South China". Resource Geology (2006) 56, 157-166.
- [23] Turekian K.K., Wedepohl K.H., "Distribution of the elements in some major units of the earth crust". Geological Society of American Bulletin (1961) 72, 175-192.
- [24] Tooth B., Brugger J., Ciobanu C., Liu W., "Modeling of gold scavenging by bismuth melts coexisting with hydrothermal fluids". Geology (2008) 36, 815-818.
- [25] Tooth B., Ciobanu C.L., Green L., O'Neill B., Brugger J., "Bi-melt formation and gold scavenging from hydrothermal fluids: An experimental study". Geochimica et Cosmochimica Acta (2011) 75, 5423-5443.
- [26] Douglas N., Mavrogenes J., Hack A., England R., "The liquid bismuth collector model: an alternative gold deposition mechanism". In Understanding planet Earth; searching for a sustainable future; on the starting blocks of the third millennium, 15th Australian Geological Convention (eds. C. G. Silbeck and T. C. T. Hubble). Geological Society of Australia, Sydney (2000) 135p.
- [27] Acosta-Góngora P., Gleeson S.A., Samson I.M., Ootes L., Corriveau L., "Gold refining by bismuth melts in the Iron Oxide-Dominated NICO Au-Co-Bi ($\pm$ Cu $\pm$ W) deposit, NWT, Canada". Economic Geology (2015) 110, 291-314.
- [28] Skirrow R.G., Walshe J.L., "Reduced and oxidized Au-Cu-Bi iron oxide deposits of the Tennant Creek inlier, Australia: An integrated geologic and chemical model". Economic Geology (2002) 97, 1167-1202.
- [29] Zhou H., Sun X., Cook N.J., Lin H., Fu Y., Zhong R., Brugger J., "Nano- to micron-scale particulate gold hosted by magnetite: a product of gold scavenging by bismuth melts". Economic Geology (2017) 112, 993-1010.
- [5] Sengör A.M.C., "Tectonics of the Tethysides: orogenic collage development in a collisional setting". Earth and Planetary Science Letters (1987) 15, 213-244.
- [6] Omrani J., Agard P., Whitechurch H., Benoit M., Prouteau G., Jolivet L., "Arc-magmatism and subduction history beneath the Zagros Mountains, Iran: A new report of adakites and geodynamic consequences". Lithos (2008) 106, 380-398.
- [7] Pirooz H., "Report of final exploration stage in the Atash-Anbar polymetallic deposit". Industry and mines ministry of the Qazvin province (2015) 55p.
- [8] Alaei-Moghtader N., "Mineralogy, fluid inclusions and geochemistry of stable isotopes in Atash-Anbar polymetallic deposit, SW Danesfahan, Qazvin Province". MSc thesis. Bu-Ali Sina University, Hamedan, (2020) 181 p.
- [9] Nogol Sadat A., Hushmand Zadeh A., "Saveh quadrangle geological map, scale 1:250,000". Geological Survey of Iran (1984).
- [10] Eghlimi B., "Danesfahan geological map, scale 1:100,000". Geological Survey of Iran (2000).
- [11] Bolourchi M.H., "Etude geologique de la region d'Avaj (NW de l'Iran), stratigraphie et tectique". Geological Survey of Iran (1975).
- [12] Testa F.J., Zhang L., Cooke D.R., "Physicochemical conditions of formation for bismuth mineralization hosted in a magmatic-hydrothermal breccia complex: An example from the Argentine Andes" Minerals (2018) 8, 486-507.
- [13] Ramdohr P., "The ore minerals and their intergrowths", Pergamon press (1980) 1205p.
- [14] Cook N.J., Spry P.G., Vokes F.M., "Mineralogy and paragenetic relationships among sulphosalts and related minerals in the Bleikvassli Zn-Pb-(Cu) deposit, Nordland, Norway", Mineral Deposita (1998) 34, 35-56.
- [15] Marsden J., House I., "The chemistry of gold extraction" SME press (2006) 490p.
- [16] Sack R.O., "Internally consistent database for sulfides and sulfosalts in the system Ag_2S - Cu_2S - ZnS - FeS - Sb_2S_3 - As_2S_3 ". Geochimica et Cosmochimica Acta (2005) 69, 1157-1164.
- [17] Zhai D., Williams-Jones A.E., Liu J., Selby D., Voudouris P.C., Tombros S., Li K., Li P., Sun H., "The genesis of the giant Shuangjianzishan epithermal Ag-Pb-Zn deposit, Inner Mongolia, Northeastern China". Economic Geology (2020) 115, 101-128.
- [18] Rudnick R.L., Gao S., "Composition of the continental crust". In: Rudnick, R.L., (Ed.), The Crust. Treatise on Geochemistry (2005) 3, 1-64.