

کانی شناسی و ژئوشیمی کانیهای ثانوی مس در رگه‌های

باریت-کالکوپیریت کانسار باریت اردکان

نوشته: علی شکاری فرد*، دکتر حسین رحیم پور بناب** و دکتر کاظم سید امامی*

Mineralogy and Geochemistry of Secondary Copper Minerals in the Barite-Chalcopyrite Veins of the Ardakan Barite Mine

Rahimpour-Bonab** & Dr. K. Seyed- Emami* By: A. Shekarifard*, Dr. H.

چکیده

کانسار باریت اردکان در ۳۷ کیلومتری شمال خاوری شهرستان اردکان در سنگهای دولومیتی و آهکی پرمین در زون ایران مرکزی قرار دارد. در این کانسار، کانیهای ثانوی مس دار شامل: سولفیدهای مس، کربناتهای مس و اکسیدهای مس است. در نمونه‌های مورد مطالعه همراهی پیریت با کالکوپیریت و اختلاف پتانسیل الکتریکی بین آنها سبب ایجاد یک سری واکنشهای گالوانی و دگرسانی کالکوپیریت شده است. در پیل شیمیایی پیریت-کالکوپیریت، پیریت با پتانسیل الکتریکی بالاتر به عنوان کاتد، حفظ شده و کالکوپیریت با پتانسیل الکتریکی پایین‌تر به عنوان آند عمل می‌کند و دگرسان می‌شود. محصول نهایی این واکنشهای گالوانی تشکیل سولفیدهای ثانوی مس است. در توالی دگرسانی کالکوپیریت دو مرحله قابل شناسایی است. مرحله اول، دگرسانی کالکوپیریت به کوولیت، که نتیجه آن کاهش میزان آهن و افزایش میزان مس و گوگرد است و مرحله دوم، دگرسانی کوولیت به آنیلیت، که همراه با غنی شدن مس و کاهش در میزان گوگرد است. خنثی شدن محلولهای اسیدی مس در توسط کربناتهای سنگ میزبان سبب تشکیل کربناتهای مس در کانسار شده است.

کلید واژه‌ها: واکنشهای گالوانی، پتانسیل الکتریکی، ژئوشیمی، سولفیدهای ثانوی مس، کربناتهای مس، کالکوپیریت، کوولیت، یاروویت، اسپونکوپیت، گریت، آنیلیت، باریت، اردکان

Abstract

The Ardakan barite mine, located in 37 km northeast of Ardakan city in the Central Iran, occurs in limestone and dolomitic rocks of the Permian. Secondary copper minerals of the mine include Cu-sulfides, Cu-carbonates and Cu-oxides. In the studied samples, association of pyrite with chalcopyrite and differences in their electric potentials caused a series of galvanic reactions and chalcopyrite alteration. In a chemical battery of pyrite-chalcopyrite, pyrite with higher electric potential remains fresh as a cathode and chalcopyrite with lower electric potential alters to another sulfide phase as an anode. The final product of the chemical reaction is the formation of secondary copper sulfides. Two stages of alteration are observable in the chalcopyrite alteration sequence. The first stage is the alteration of chalcopyrite to covellite, led to a decrease of Fe content with a simultaneous increase of Cu and S. The second stage is the alteration of covellite to anilite with an enrichment of Cu and a corresponding decrease in S. Copper bearing acid solutions were neutralized by carbonate host rock which resulted in the deposition of Cu-carbonates in the ore body.

Key words: Galvanic reactions, Electric potential, Geochemistry, Secondary copper sulfides, Cu-carbonates, Chalcopyrite, Covellite, Yarrowite, Spionkopite, Geerite, Anilite, Barite, Ardakan

۱- مقدمه

جمله کانیهای ثانوی هستند که شناسایی دقیق آنها از طریق مطالعات ژئوشیمیایی عنصری امکان پذیر است. این مجموعه که با تشکیل زون تارنیش همراه است، محصول هوازدگی و دگرسانی کالکوپیریت بوده و

در این پژوهش با توجه به گسترش سولفیدهای ثانوی مس نسبت به کربناتها و اکسیدهای مس سعی شده است بیشتر ژئوشیمی و سازوکار تشکیل سولفیدهای ثانوی مس مورد بررسی قرار گیرد. سولفیدهای ثانوی مس از

آبدار مس و اکسیدهای آهن و مس مربوط به کانی سازی سوپرزن است. کالکوپیریت فراوان‌ترین کانی مس دار اولیه است که به صورت پراکنده همراه با باریت و سنگ میزبان رگه‌های معدنی دیده می‌شود (شکاری فرد، ۱۳۷۸).

۳- تارنیش در کالکوپیریت

در نمونه‌های مورد مطالعه، پدیده کدر شدگی یا تارنیش (Tarnish) در امتداد شکستگیها، درزه‌ها و مرز بین کالکوپیریت و کانیهای همراه قابل مشاهده است (شکل ۳). این پدیده به صورت هاله و رگچه‌هایی از محصولات هوازده و با رنگهای آبی پررنگ، آبی کم رنگ، صورتی، زرد و خاکستری تیره قابل تشخیص است. تنوع در رنگ محصولات تارنیش تابع شدت، درجه اکسیداسیون و ضخامت محصولات تارنیش و نوع سولفیدهای ثانوی مس است. در کانسار باریت اردکان تارنیش با تشکیل هاله‌ی نازکی از کولیت در اطراف کالکوپیریت همراه با هیدروکسیدهای آهن شروع شده است. تجزیه‌های EDXA از کالکوپیریت‌های اولیه در نمونه‌های مورد مطالعه ترکیب متوسط $Cu_{0.91}FeS_2$ را نشان می‌دهد. سولفیدهای ثانوی مس از زون تارنیش که بر اساس نتایج ژئوشیمیایی میکروسکپ الکترونی تفکیک و شناسایی شده است، شامل کولیت، یاروویت، اسپونکوپیت، گریت و آنیلیت است.

۳-۱- کولیت (Covellite)

کولیت آبی رنگ به صورت هاله نازکی بدون حضور دیگر سولفیدهای ثانوی مس در اطراف کالکوپیریت دیده می‌شود. این اولین مرحله دگرسانی کالکوپیریت را نشان می‌دهد. کولیت در طبیعت ترکیب ثابتی نداشته و کانیهای با ترکیب $Cu_{1.12}S$ و $Cu_{1.45}S$ ، کولیت در نظر گرفته می‌شود (Ramdohr, 1969; Moh, 1971; Frenzel, 1959, 1961). در مطالعات Singh (1985) بر روی زونهای تارنیش کالکوپیریت کانسار مس پورفیری مالانچ خاند هندوستان، کانیهایی با ترکیب $Cu_{1.14}Fe_{0.01}S$ و $Cu_{1.05}Fe_{0.06}S$ ، کولیت در نظر گرفته شده در حالی که همین کانیها با همین ترکیب توسط Sikka et al. (1991) به عنوان کانی یاروویت در نظر گرفته می‌شود. کولیت در طبیعت کمتر به صورت CuS دیده می‌شود و کانیهای با ترکیب عمومی $Cu_{0.9}S$ را می‌توان به عنوان کولیت پذیرفت (Sikka et al., 1991). نتایج تجزیه به روش EDXA از کولیت در منطقه مطالعاتی، ترکیبهای $Cu_{0.9}Fe_{0.03}S$ ، $Cu_{0.9}Fe_{0.01}S$ ، $Cu_{0.91}Fe_{0.08}S$ را نشان می‌دهد.

۳-۲- یاروویت (Yarrowite)

ترکیبهای به دست آمده برای این کانی به روش تجزیه EDXA در نمونه‌های مورد مطالعه از کانسار باریت اردکان به صورت:

واکنشهای گالوانی بین پیریت-کالکوپیریت و طلا-کالکوپیریت نقش مهمی در تشکیل آن دارد. به منظور مطالعه سولفیدهای ثانوی مس و بررسی روند تغییرات ژئوشیمیایی عناصر Fe, Cu و S حین دگرسانی، تجزیه‌های نقطه‌ای به روش EDXA (Energy dispersive X-Ray analysis) روی محصولات هوازده و زون تارنیش انجام گرفت. اسامی مورد استفاده برای سولفیدهای ثانوی مس در کانسار باریت اردکان طبق نامگذاری Goble (1980) و Sikka et al. (1991) انجام گرفته است. جدول ۱ نتایج حاصل از تجزیه نقطه‌ای کالکوپیریت و سولفیدهای ثانوی مس را به روش EDXA نشان می‌دهد.

۲- زمین شناسی منطقه مورد مطالعه

منطقه معدنی کانسار باریت اردکان در $25^{\circ} 32'$ عرض شمالی و $54^{\circ} 20'$ طول خاوری در فاصله ۳۷ کیلومتری شمال خاور شهرستان اردکان در دامنه جنوبی کوه سفید دالمه، در یال جنوبی طاقدیس اصلی اردکان در سنگهای کربناته اواخر پالئوزویک جای دارد. از نظر تقسیمات واحدهای زمین شناسی و ساختاری ایران، منطقه مورد مطالعه در پهنه زون مرکزی واقع گردیده است (شکل‌های ۱ و ۲). کانی سازی باریت در کانسار مورد مطالعه به صورت رگه‌های ناهم شیب و به فرم پرکننده فضای باز حاصل از شکستگی، برشی شدن و گسل خوردگی است. سنگ میزبان کانسار ردیفهای سنگی پرمین و طبقات تفکیک نشده دونین بالایی- کربنیفر زیرین است. بخش اصلی کانی سازی در واحدهای دولومیتی و آهکی پرمین صورت گرفته است. واحدهای تفکیک نشده دونین بالایی- کربنیفر زیرین شامل آهک، ماسه سنگ، شیل و دولومیت می‌باشد که در قاعده دارای ماسه سنگ کوارتزی و کنگلومرا است. طبقات آهکی مربوط به بخشهای بالایی این ردیف سنگی، میزبان بخشی از رگه‌های باریت در منطقه کانی سازی باریت اردکان است. توالی سنگی مربوط به پرمین از دولومیت‌های زرد رنگ متبلور، آهکهای دولومیتی و سنگ آهک تشکیل شده و با روند عمومی شمال باختر- جنوب خاور ریخت شناسی خشنی را به وجود آورده است. این توالی را می‌توان با بخشی از سازند جمال هم ارز دانست. این واحدها به طور هم شیب روی واحدهای دونین بالایی- کربنیفر زیرین قرار گرفته و دارای یک همبری گسله با سازند شمشک است. با توجه به شکل کانی سازی (رگه‌های متقاطع و ناهم شیب با سنگ میزبان)، دمای تشکیل کانسار ($167 \pm 11^{\circ}C$)، کانیهای پارائزن و دگرسانی ژاسپروئیدی و دولومیتی، می‌توان کانسار باریت اردکان را جزو کانسارهای اپی ژنتیک- گرمایی (نه چینه کران و چینه سان) رده بندی کرد. در این کانسار کانی سازی طی دو مرحله اولیه و ثانویه انجام گرفته است. باریت، فلوریت، کلسیت، دولومیت، کوارتز، کالکوپیریت، پیریت، کالکوسیت، طلا و بیسموت مربوط به مرحله کانی سازی هیپوژن و سولفیدهای ثانوی مس، کربناتهای

۴- ژئوشیمی

۴-۱- واکنشهای گالوانی

وقتی مجموعه‌ای از کانیهای رسانا یا نیمه رسانا با یکدیگر در ارتباط مستقیم باشند یا به عبارتی در یکدیگر قفل شده باشند، در این حالت در تماس مستقیم الکتریکی بوده و شرایط لازم برای انجام یک سری واکنشهای گالوانی مهیا خواهد شد. اساس این واکنشهای گالوانی، اختلاف پتانسیل بین کانیهای فلزی در هم قفل شده است. وقتی یک کانی با پتانسیل الکتریکی بالاتر در تماس مستقیم با یک کانی دارای پتانسیل الکتریکی پایین تر قرار گیرد، در این حالت کانی با پتانسیل بالا، قطب کاتدی پیل (منفی) و کانی با پتانسیل پایین، قطب آندی پیل (مثبت) را تشکیل می‌دهد. آزمایشهای انجام گرفته توسط Abramov et al. (1975) و Abramov (1965) نشان می‌دهد که پتانسیل الکتریکی یک کانی بسته به pH محلول، حضور هوا، اکسیژن یا نیتروژن تغییر می‌کند. وجود هیدروکسید آهن روی سطح پیریت ممکن است نشانه تفاوت در مقادیر پتانسیل پیریت باشد (0.09V-0.66V). افزایش در پتانسیل یک کانی همراه با کاهش pH ممکن است واکنش گالوانی را در جهتی سوق دهد که یونهای H^+ ، پوششهای OH^- را خنثی کند. این افزایش خوردگی شیمیایی، سبب انحلال کانیها می‌شود. از میان کانیهای سولفیدی، پیریت در $pH=6/6$ دارای بالاترین پتانسیل الکتریکی (0.424V) است.

وقتی دو کانی سولفیدی که باهم اختلاف پتانسیل دارند در تماس مستقیم الکتریکی قرار گیرند، در حضور الکترولیت مناسب، واکنش گالوانی رخ می‌دهد. در این حالت، کانی با پتانسیل بالاتر، به عنوان کاتد عمل کرده و حفظ می‌شود و کانی با پتانسیل پایین‌تر، در موقعیت آند قرار گرفته و با از دست دادن الکترون دچار خوردگی و انحلال می‌شود. آهنگ خوردگی کانی با پتانسیل الکتریکی پایین‌تر (مانند کالکوپیریت 0.364 V، اسفالریت 0.188 V و گالن 0.228 V) با افزایش ΔV (اختلاف پتانسیل بین دو کانی عمل کننده)، افزایش می‌یابد. با افزایش اختلاف پتانسیل الکتریکی بین دو کانی، کانی با پتانسیل پایین‌تر، سریع‌تر و بیشتر خورده خواهد شد. پیریت انحلال پذیری سولفیدها را افزایش می‌دهد. به طوری که در حضور آن، میزان انحلال سرب تا ۳۰ برابر و محتوای مس شسته شده تا ۴ برابر به ترتیب از گالن و کالکوپیریت افزایش می‌یابد (Sveshinkov & Ryss, 1964). در مجموعه پیریت-کالکوپیریت که در تماس مستقیم الکتریکی‌اند، این پیل شیمیایی به خوبی عمل کرده و حاصل آن افزایش شدت خوردگی کالکوپیریت است. در این مجموعه، پیریت قطب کاتد پیل و کالکوپیریت قطب آند را تشکیل می‌دهد. حضور پیریت سرعت انحلال کالکوپیریت را از ۲ تا ۱۵ برابر افزایش می‌دهد (Sikka et al., 1991). به طور کلی پیریت سرعت اکسایش و انحلال دیگر سولفیدها، بویژه کالکوپیریت را افزایش

Goble (1980) است. $Cu_{1.12}Fe_{0.08}S$ ، $Cu_{1.1}Fe_{0.03}S$ ، $Cu_{1.09}Fe_{0.04}S$ کانیهای با ترکیب $Cu_{1.12\pm 0.03}S$ و Sikka et al. (1991) کانیهای با ترکیب $Cu_{1.14}Fe_{0.01}S$ را یاروویت در نظر می‌گیرند. لذا منطقی است فازهای با ترکیبهای مذکور در منطقه مطالعاتی را به عنوان کانی یاروویت پذیرفت.

۳-۳- اسپونکوپیت (Spionkopite)

تجزیه‌های انجام گرفته روی تاریخ در نمونه‌های مطالعاتی، ترکیبهای $Cu_{1.45}Fe_{0.1}S$ ، $Cu_{1.3}Fe_{0.07}S$ ، $Cu_{1.29}Fe_{0.02}S$ را برای کانی اسپونکوپیت نشان می‌دهد. Goble (1980) کانیهای با ترکیب کلی $Cu_{1.32\pm 0.04}S$ را اسپونکوپیت نامیده است. Sikka et al. (1991) ترکیب کانی اسپونکوپیت را به صورت $Cu_{1.45}S$ ، $Cu_{1.27}Fe_{0.07}S$ در نظر می‌گیرند. این محققان علت محدوده وسیع ترکیبی را دگرسانی و اکسایش پیشرونده و تدریجی این کانی می‌دانند.

۳-۴- گریت (Geerite)

این کانی با فرمول عمومی $Cu_{1.6}S$ شناخته می‌شود. Sikka et al. (1991) کانیهایی را که به عنوان فاز گریت در نظر گرفته‌اند، دارای ترکیب $Cu_{1.59}Fe_{0.05}S$ و $Cu_{1.62}Fe_{0.05}S$ و $Cu_{1.51}Fe_{0.07}S$ است. تجزیه‌های نقطه‌ای انجام گرفته روی این کانی در کانسار مورد مطالعه ترکیب $Cu_{1.64}Fe_{0.17}S$ و $Cu_{1.5}Fe_{0.05}S$ را نشان می‌دهد.

۳-۵- آنیلیت (Anilite)

Sikka et al. (1991) ترکیبات $Cu_{1.7}Fe_{0.04}S$ و $Cu_{1.75}Fe_{0.07}S$ و $Cu_{1.78}Fe_{0.02}S$ را آنیلیت در نظر می‌گیرند. فرمول پیشنهادی عمومی برای این کانی $Cu_{1.75}S$ است. نسبتهای Cu/S در آنیلیت طبیعی بسطیاری نزدیک به هم بوده به طوری که ترکیبهای $Cu_{1.7}S$ (Morimoto & Koto, 1969) ، $Cu_{1.75\pm 0.05}S$ (Clark & Sillitoe, 1971) و $Cu_{1.76\pm 0.06}S$ (Goble & Smith, 1973) برای آن در نظر گرفته شده است. محدوده‌های بالاتر نسبت Cu/S معمولاً به عنوان فاز Djurleite با ترکیب $Cu_{1.943}Fe_{0.01}S$ شناخته می‌شود (Goble & Smith, 1973). ترکیب $Cu_{1.77}Fe_{0.05}S$ به دست آمده از سولفیدهای ثانوی مس در منطقه مورد مطالعه معادل با آنیلیت است. از ویژگیهای این کانی در نور منعکسه، رنگ خاکستری تا سفید آن می‌باشد. شکل ۳ وضعیت و نحوه ارتباط فازهای مختلف سولفیدهای ثانوی مس را نسبت به هم و با کالکوپیریت در منطقه مورد مطالعه نشان می‌دهد.

الکتریکی 1.63V در برابر کالکوپیریت (0.364V) از پتانسیل الکتریکی نسبتاً بالایی برخوردار است. در پیل شیمیایی طلا-کالکوپیریت، الکترود طلا قطب کاتد و کالکوپیریت، قطب آند پیل را تشکیل می‌دهد. واکنشهای گالوانی در این مجموعه، سبب انحلال کالکوپیریت شده و طلا دست نخورده باقی می‌ماند.

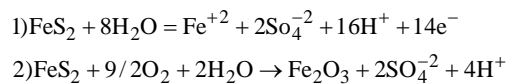
نقش باکتری

مطالعات Metha & Murr (1983) نشان می‌دهد که بعضی از باکتریها در واکنشهای اکسایش نقش کاتالیزور داشته و به واکنش سرعت بیشتری می‌بخشند. در اثر فعالیت این گونه باکتریها، گوگرد به اسید سولفوریک و یون Fe^{+2} به Fe^{+3} تبدیل می‌شود. افزون بر این که حضور باکتریها انحلال پذیری مس را افزایش می‌دهند، تأثیر توأم واکنشهای الکتروشیمیایی و شستشوی زیستی (Bioleaching) نیز، آهنگ انحلال پذیری مس را 10-8 درصد افزایش می‌دهد (Berryet et al., 1978).

لازم به ذکر است یک سری فرایندهای شیمیایی و میکروبیولوژیکی همواره در زون اکسیدی وجود دارد که با سرعتهای متفاوت در حال انجام است. برای مثال، باکتریهای تیوباسیلوس فروکسیدان سرعت تبدیل سولفات فرو به سولفات فریک را 5 تا 6 برابر افزایش می‌دهد (Singer & Stumm, 1970; Lacey & Lawson, 1970; Nordstrom, 1982). اکسایش پیریت و آنارزیت در حضور باکتریهای تیوباسیلوس و فروباسیلوس به نحو چشمگیری افزایش می‌یابد (Ehrlich, 1964).

۲-۴- اکسایش پیریت

اکسایش این کانی پیچیده است. پیریت در محیطهای اسیدی سریع‌تر از کالکوپیریت و حتی بورنیت اکسیده می‌شود. به طور خلاصه، اکسایش پیریت را می‌توان به صورت واکنش زیر نوشت.



اکسایش پیریت طی چند مرحله انجام می‌گیرد. این مراحل شامل آزادسازی یون Fe^{+2} ، S_2^{-2} ، اکسایش Fe^{+2} به Fe^{+3} ، هیدرولیز Fe^{+3} و تبدیل آن به $Fe(OH)_3$ و اکسایش یون S_2^{-2} به یون سولفات SO_4^{-2} می‌باشد (Stumm & Morgan, 1981; Nordstrom, 1982; Chander & Briceno, 1987). طی اکسایش Fe^{+2} به صورت $Fe(OH)_2$ هیدرولیز می‌شود که دارای انحلال پذیری کمتری است. این فاز با ادامه اکسایش به صورت $Fe(OH)_3$ ظاهر می‌شود (Chander and Briceno, 1987).

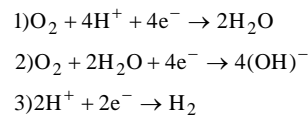
واکنشهای زیر اکسایش پیریت را نشان می‌دهد.

می‌دهد، این می‌تواند به علت واکنشهای گالوانی بین پیریت و دیگر سولفیدها، یا ناشی از تأثیر محلولهای اسیدی H_2SO_4 حاصل از اکسایش پیریت بر سولفیدها باشد (Mehta & Murr, 1983). واکنشهای متعدد گالوانی در مجموعه پیریت-کالکوپیریت، سبب آزادسازی یونهای Cu^{+2} ، S ، Fe^{+2} از کالکوپیریت می‌شود. در این پیل شیمیایی، کالکوپیریت به عنوان قطب آند، الکترود از دست داده و پیریت الکترود می‌گیرد. کالکوپیریت در نمونه‌های مورد مطالعه واجد ادخالهای جامد پیریت و طلا است که در ادامه سعی شده نقش هر یک در انحلال کالکوپیریت (پیلی شیمیایی) مورد بررسی قرار گیرد.

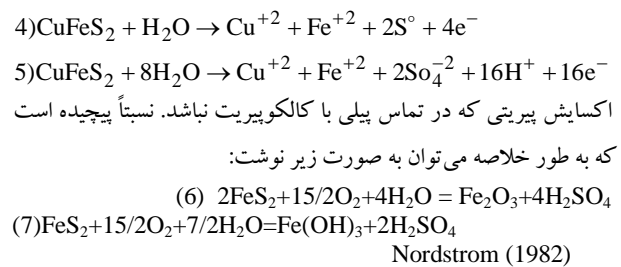
نقش پیریت

پیریت پتانسیل الکتریکی بالاتری (0.424V) نسبت به کالکوپیریت (0.364V) دارد. در این پیل شیمیایی، پیریت قطب کاتد و کالکوپیریت قطب آند پیل را تشکیل می‌دهد. اتصال پیلی بین پیریت و کالکوپیریت سبب حرکت الکترود از کالکوپیریت آند (اکسید شدن) به سمت پیریت کاتد (کاهیده شدن) شده و باعث شروع خوردگی در کالکوپیریت می‌شود. واکنشهای کاتدی و آندی که در این پیل اتفاق می‌افتد به شرح زیر است.

واکنشهای کاتدی



واکنشهای آندی



در برخی نمونه‌های مورد مطالعه، پیریت به صورت مجزا بدون تماس مستقیم با کالکوپیریت بوده و در اثر هوازدگی به اکسیدهای آهن تبدیل شده است. در این موارد واکنش شماره ۷ عامل اصلی اکسایش پیریت است.

نقش طلا

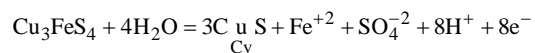
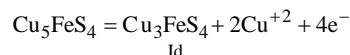
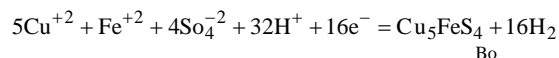
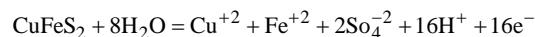
در برخی نمونه‌های مورد مطالعه طلا به صورت ذرات بسیار ریز میکرونی، کالکوپیریت را همراهی می‌کند. این عنصر جزو عناصر نجیب رده بندی شده و پتانسیل الکتریکی آن از کالکوپیریت بالاتر می‌باشد. طلا با پتانسیل

تشکیل کوپریت (Cu₂O) و اکسی هیدروکسیدهای آهن در pH بالاتر از ۶ امکان پذیر است.

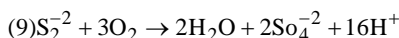
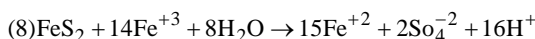
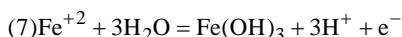
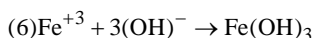
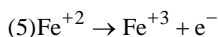
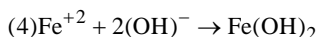
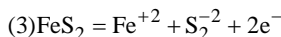
۳-۴- اکسایش کالکوپیریت

مطالعات میکروسکوپی، وجود هاله نازکی از کوپریت را در اطراف کالکوپیریت نشان می‌دهد. کوپریت به عنوان یکی از فازهای پایدار سولفیدهای ثانوی مس، تنها در نمونه‌هایی دیده می‌شود که کالکوپیریت کمترین هوازدگی را تحمل کرده است. بقایای بسیار ریز کالکوپیریت درون کوپریت، دگرسانی کالکوپیریت را به کوپریت نشان می‌دهد. مطالعات میکروسکوپ الکترونی (SEM) و میکروسکوپ با نور بازتابی، هیچ گونه فاز مجزایی از قبیل بورنیت یا ایدانیت را در هاله کوپریت (بین کالکوپیریت و کوپریت) نشان نمی‌دهد. وجود قطعات میکرونی کالکوپیریت درون کوپریت نشان دهنده اولین مرحله دگرسانی کالکوپیریت است. این مرحله با پیدایش و ظهور کوپریت همراه بوده است. کالکوپیریت بدون گذر از فازهای بینابینی، مستقیماً به کوپریت دگرسان شده است. مطالعات Sikka et al. (1991) روی کانسار مس پرفیری مالانچ خاند هندوستان نشان می‌دهد که دگرسانی کالکوپیریت به کوپریت با ایجاد فازهای بورنیت (Cu₅FeS₄) و ایدانیت (Cu₃FeS₄) همراه بوده است. بورنیت اولین فاز دگرسانی کالکوپیریت است که در ادامه به ایدانیت و در نهایت به کوپریت دگرسان شده است. Spencer (1913) معتقد است برخی از این فازهای حد واسط (مانند بورنیت یا ایدانیت) ممکن است به صورت لایه‌های بسیار نازکی باشد که تشخیص و شناسایی آنها ناممکن است و یا اینکه این فازها در حین تبدیل به فازهای پایدارتر (کوپریت) به صورت قطعات ریز میکرونی به طور پراکنده درون آنها قرار گرفته‌اند.

Sikka et al. (1991) واکنشهای دگرسانی و اکسایش کالکوپیریت را به بورنیت (Bo) و ایدانیت (Id) و در نهایت به کوپریت (Cv) به صورت زیر نمایش می‌دهند.



کالکوپیریت به هنگام قرار گرفتن در محیط آب با اکسیژن کافی، همانند پیریت اکسید می‌شود و محتوای مس آن به صورت محلولهای اسیدی از آن خارج می‌شود و در نهایت به مجموعه‌ای از اکسید و هیدروکسیدهای آهن تبدیل می‌شود. ولی در شرایطی که اکسیژن به اندازه کافی وجود نداشته باشد، می‌تواند به مجموعه‌ای از سولفیدهای ثانوی مس مبدل شود (خوئی، ۱۳۶۳).

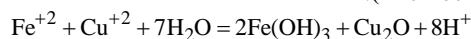


واکنش ۳ در ۳ pH اتفاق افتاده و واکنش ۹، pH را به ۴/۵ افزایش می‌دهد. اکسایش Fe⁺² به Fe⁺³ یک مرحله تعیین کننده آهننگ اکسایش است (Stumm & Morgan, 1981). نیم عمر این واکنش در pH=۳ در مقایسه با نیم عمر واکنش Fe⁺³ با پیریت که ۲۰ الی ۱۰۰۰ دقیقه می‌باشد، هزار روز است. در pH کمتر از ۳، Fe⁺³ تنها عامل اکسید کننده مهم برای پیریت است (Sikka et al., 1991).

فعالیت میکروبی می‌تواند باعث تسریع اکسایش Fe⁺² شود و عناصری چون Al⁺³, Co⁺², Mn⁺², Cu⁺², Fe⁺³ در این واکنش نقش کاتالیزور دارند (Crera et al., 1977). یون Cu⁺² در محلول و در حضور اکسیژن، اکسایش Fe⁺² را به Fe⁺³ شدت می‌بخشد (Thornber, 1985). هیدرواکسیدفریک [Fe(OH)3]، تحت تأثیر آزدایی تبدیل به گوتیت [FeO(OH)] شده و گوتیت نیز می‌تواند طی همین عمل، سرانجام به همانیت Fe₂O₃ تبدیل شود. واکنشهای مذکور اسیدپته محلول را افزایش می‌دهد. تمرکز بالای یون سولفات و pH پایین محلول، باعث پایداری یونهای مس در محلول می‌شود.

سولفات فریک و اسیدسولفوریک تولید شده توسط اکسایش پیریت، حلال قوی برای سولفیدها بویژه کالکوپیریت است. محلولهای اسیدی کانیهای سولفیدی را به سولفاتهای قابل حل اکسید کرده و خود به سولفات فرو کاهیده می‌شوند. حلالهای اسیدی ایجاد شده طی این عمل، نقش نگهدارنده فلزها، بویژه مس را در محلول دارد (Guilber & park, 1987).

در نمونه‌های هوازده و اکسیدی مورد مطالعه، گوتیت غالباً اشکال منظم و یوهدرالی را بوجود آورده که شکل دروغین پیریت است. در مواردی که گوتیت شکل منظمی ندارد، بقایای پیریت درون آن حاکی از اکسایش پیریت به گوتیت است. در بعضی نمونه‌ها گوتیت به همراه کوپریت دیده می‌شود. گوتیت و لپیدوکروسیت دو فاز مهم اکسید آهنی است که در نمونه‌های مورد مطالعه دیده می‌شود. گوتیت فاز غالب در pH بین ۳ و ۶ است که فرمول زیر هم‌راهی گوتیت را با کوپریت توضیح می‌دهد (Thornber, 1985).



در نمونه‌های مورد مطالعه، کولیت اولین محصول اکسایش کالکوپیریت است که بقایای کالکوپیریت درون آن، عدم حضور دیگر سولفیدهای ثانوی و تشکیل آن تنها در نمونه‌های نسبتاً سالم این پدیده را نشان می‌دهد. ادامه روند اکسایش و هوازگی، در شرایط اکسیدی سبب دگرسانی کولیت به یاروویت و در نهایت به آنیلیت شده است (مرحله دوم دگرسانی). آنیلیت آخرین محصول دگرسانی کالکوپیریت یا کولیت است که با رنگ سفید از میان سولفیدهای ثانوی مس قابل تشخیص است. روند دگرسانی کالکوپیریت در منطقه کانسار باریت اردکان به صورت زیر می‌باشد.

→ (Ya) یاروویت → (Cv) کولین → (Cp) کالکوپیریت → (An) آنیلیت → (Ge) گریت → (Sp) اسپونکوپیت
تجزیه‌های عنصری انجام گرفته روی سولفیدهای ثانوی مس، بیانگر کاهش محتوای گوگرد و افزایش محتوای مس طی دگرسانی کولیت به آنیلیت است. شکل ۴ موقعیت سولفیدهای ثانوی مس را روی نمودار درصد مولی Cu-Fe-S نشان می‌دهد. واکنشهای اکسایش کولیت، خروج گوگرد را به صورت یون سولفات نشان می‌دهد. نتیجه دگرسانی کالکوپیریت به کولیت، کاهش محتوای آهن همراه با افزایش محتوای مس است. طی دگرسانی کولیت به آنیلیت، نسبت Cu/S از ۰/۹ در کولیت به ۱/۱۲ در یاروویت و ۱/۴۵ در اسپونکوپیت و ۱/۶۴ در گریت و ۱/۷۷ در آنیلیت افزایش یافته است. این روند افزایش محتوای مس و کاهش گوگرد را در طی اکسایش کولیت به آنیلیت نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که روند هوازگی در منطقه ادامه داشته و محصول نهایی اکسایش کولیت، کالکوسیت ثانوی خواهد بود.

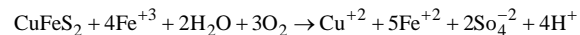
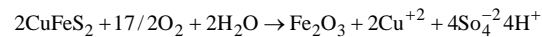
همانطوری که در شکل ۳ مشخص است کانیهای یاروویت، اسپونکوپیت، گریت و آنیلیت به عنوان محصولات دگرسانی کولیت در نمونه‌هایی دیده می‌شود که کالکوپیریت هوازگی زیادی را تحمل کرده است. به طوری که در این نمونه‌ها بخش زیادی از کالکوپیریت به محصولات ثانوی دگرسان شده است. هوازگی غالباً در امتداد شکستگیها و حواشی کالکوپیریت آغاز شده و به سمت داخل کالکوپیریت پیشروی کرده است. کولیت همیشه به صورت فاز مجزا در حاشیه کالکوپیریت بدون حضور دیگر سولفیدها قابل مشاهده است.

در برخی نمونه‌ها، تمام کالکوپیریت به مجموعه درهمی از سولفیدهای ثانوی مس و اکسید و هیدروکسیدهای آهن دگرسان شده است و تنها اشکال دروغینی از کالکوپیریت را بر جای گذاشته است.

۴-۵- تشکیل کربناتهای مس

مالاکیت و آزوریت کربناتهای مس دار شناسایی شده در کانسار مورد مطالعه است. مالاکیت نسبت به آزوریت از فراوانی بیشتری برخوردار است.

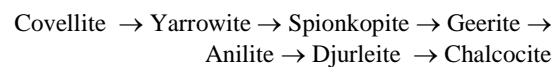
واکنشهای زیر هوازگی و اکسایش کالکوپیریت را نشان می‌دهد.



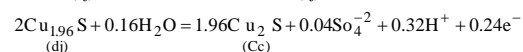
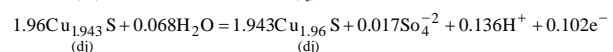
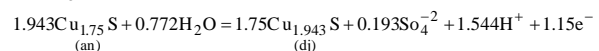
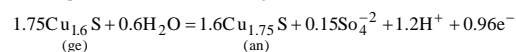
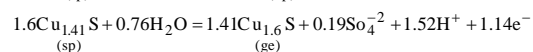
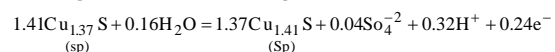
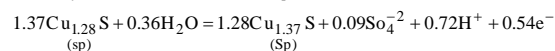
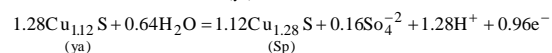
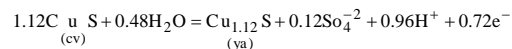
کالکوپیریت ممکن است مستقیماً به اکسید آهن و یک محلول اسیدی سولفات مس واکنند و یا ممکن است به صورت سولفات فریک محلول درآید. اسیدسولفوریک تولید شده در این واکنشها یا اسید تولید شده توسط اکسایش سولفیدهای آهن کمک می‌کند تا مس به سولفات مس محلول تبدیل شود (Guilbert & pard, 1987).

۴-۴- اکسایش کولیت به کالکوسیت

دگرسانی و اکسایش کولیت و تبدیل آن به دیگر سولفیدهای مس، در طبیعت غالباً فرایندی چند مرحله‌ای است که با ایجاد یک سری فازهای نیمه پایدار همراه است (Sikka et al., 1991). مطالعات این محققان نشان می‌دهد که اکسایش کولیت و در نهایت تبدیل آن به کالکوسیت با ایجاد فازهای بینابینی همراه است که عبارتند از:



واکنشهای تشکیل و انحلال این کانیها به صورت زیر می‌باشد.



پیشرفت این واکنشها نتیجه افزایش pH و Eh در شرایط اکسایش است. محاسبه مقادیر Eh برای هر یک از این واکنشها امکان پذیر نبوده، ولی آنچه مسلم است همزمان با پیشرفت این واکنشها، مقادیر Eh نیز افزایش می‌یابد. در ضمن یون سولفات نقش مهمی در این واکنشها دارد (Sikka et al., 1991). فازهای شناسایی شده با EDX از سولفیدهای ثانوی مس در نمونه‌های مورد مطالعه که غالباً به صورت هاله‌ای در اطراف کالکوپیریت یا به صورت رگچه‌هایی درون آن دیده می‌شود، کولیت، یاروویت، اسپونکوپیت، گریت و آنیلیت است (Shekarifard et al., 2000).

کوپریت (Cup) تنها ترکیب اکسیدی مس دار است که در نمونه‌ها شناسایی شده است. این کانی به طور خاصی در ارتباط تنگاتنگ با مالاکیت (Mal) است. به نظر می‌رسد این دو کانی می‌توانند طی دگرسانی به یکدیگر تبدیل شوند. این پدیده در شکل ۶ قابل مشاهده است.

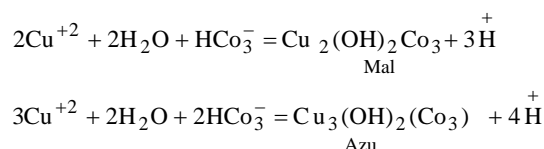
۵- خلاصه و نتیجه گیری

کالکوپیریت مهم‌ترین کانی اولیه مس دار در کانسار باریت اردکان است که به شکل پراکنده همراه با ماده معدنی باریت و سنگ میزبان کربناتی کانسار دیده می‌شود. در این کانسار کانیهای فلزی به دو گروه دسته بندی می‌شوند. کانیهای فلزی اولیه عمدتاً شامل کالکوپیریت و پیریت و کانیهای اکسیدی شامل سولفیدهای ثانوی مس، کربناتهای آبدار مس و اکسید و هیدروکسیدهای آهن و مس است. نتایج ژئوشیمیایی دگرسانی کالکوپیریت را به آنیلت در دو مرحله نشان می‌دهد. مرحله اول، دگرسانی کالکوپیریت به کولیت که با کاهش آهن و افزایش مس و گوگرد همراه بوده است و مرحله دوم که طی آن کولیت به آنیلت تبدیل شده است. در این مرحله با کاهش گوگرد، محتوای مس افزایش یافته است. مجموعه این تغییرات عنصری حین دگرسانی، سبب نوعی غنی شدگی سوپرژن به صورت درجا در کانسنگ فلزی شده است. در نتیجه دگرسانی کولیت به آنیلت، نسبت Cu/S از ۰/۹ در کولیت به ۱/۷۷ در آنیلت افزایش یافته است. این داده‌ها کاهش گوگرد را همزمان با افزایش مس نشان می‌دهد.

در بخشهایی از کانسار که پیریت و کالکوپیریت در ارتباط مستقیم با یکدیگر بوده‌اند، واکنشهای گالوانی بین آنها نقش مهمی در روند دگرسانی کالکوپیریت داشته است. در این پیل شیمیایی، پیریت قطب کاتد پیل و کالکوپیریت قطب آند پیل را تشکیل می‌دهد. در شرایط مناسب و در حضور الکترولیت، این پیل به خوبی عمل کرده و با ایجاد یک سری واکنشهای شیمیایی موجب دگرسانی پیشرونده در کالکوپیریت و محصولات دگرسانی آن شده است. اولین محصول دگرسانی حاصل از عملکرد این پیل شیمیایی، تشکیل کولیت است. در مراحل بعدی دگرسانی، انجام واکنشهای اکسایش متوالی سبب دگرسانی کولیت به دیگر سولفیدهای ثانوی مس شده است. طی این واکنشها، گوگرد از شبکه سولفیدهای ثانوی مس به صورت سولفات خارج شده و این فرایند سبب غنی شدگی ثانویه شده است. در کانسار باریت اردکان، انحلال کالکوپیریت توسط کانیهای پیریت و همچنین عنصر طلا کنترل شده است. خنثی شدن محلولهای اسیدی مس دار حاصل از دگرسانی کالکوپیریت توسط کانیهای کلسیت سنگ میزبان، مهم‌ترین عامل تشکیل کربناتهای آبدار مس است. با توجه به شکل گیری غالب مالاکیت نسبت

مالاکیت غالباً به شکل جانشینی در کانیهای کربناتی سنگ میزبان به صورت هاله‌ای سبز رنگ اطراف اکسید و هیدروکسیدهای آهن دیده می‌شود. مهم‌ترین عامل در تشکیل مالاکیت و آزوریت، فشار جزئی CO_2 و مقدار مس در آبهای طبیعی است که میزان CO_2 در حال تعادل با جو ۰/۰۳ درصد ($pCO_2 = 10^{-3.45} atm$) است. میزان فعالیت یون کربنات یا بی‌کربنات، محدوده این دو کانی را تعیین می‌کند. آزوریت در $pH > -4.3$ و $Loga HCO_3^-$ نزدیک به خنثی و مالاکیت در محلولهای با خاصیت قلیایی بیشتر و با $Loga HCO_3^- > -4.3$ پایدار است. با کاهش $Loga HCO_3^-$ و افزایش خاصیت قلیایی، CuO ظاهر خواهد شد. نتیجه آن که کربناتهای مس‌دار در تمرکزهای بالای HCO_3^- و در pH خنثی تا قلیایی متوسط رسوب خواهند کرد. تغییرات جزئی در ویژگیهای شیمیایی محیط بویژه تغییر در فوگاسیته CO_2 و pH تأثیر بسزایی در محدوده پایداری مالاکیت و آزوریت دارد. به طوری که آزوریت در مقادیر pH بین ۷ و ۶ و فوگاسیته CO_2 بیش از $10^{-3.45}$ رسوب می‌کند در حالی که مالاکیت در مقادیر pH بین ۸ و ۷ و در فوگاسیته CO_2 کمتر از $10^{-3.45}$ رسوب خواهد کرد. نقطه عطف بین این دو کانی $pH = 6/95$ است (Vink, 1986).

با توجه به شرایط رسوبگذاری مالاکیت و آزوریت، pH محیط در منطقه کانی سازی، حین تشکیل مالاکیت بیش از ۶/۹۵ و فوگاسیته CO_2 کمتر از $10^{-3.45}$ بوده، در حالی که در طی تشکیل آزوریت pH کمتر از ۶/۹۵ ولی فوگاسیته CO_2 بیش از $10^{-3.45}$ است. لازم به ذکر است به علت تشکیل بسیار کم آزوریت، pH محیط در منطقه مورد مطالعه حین تشکیل کربناتهای مس دار عمدتاً بیش از ۶/۹۵ و فوگاسیته CO_2 کمتر از $10^{-3.45}$ بوده است. همراه با اکسایش پیریت، مس نیز به صورت محلولهای اسیدی، از شبکه کالکوپیریت خارج می‌شود. در شرایط اسیدی مس قابل حل بوده و به افقهای پایین حرکت می‌کند. در کانسار مورد مطالعه، به علت کربناتی بودن سنگ میزبان، محلولهای اسیدی مس دار نتوانسته‌اند به بخشهای زیرین منتقل شوند و زونهای غنی شده را به وجود آورند. کانیهای کربناتی با خنثی کردن محلولهای اسیدی مس‌دار (و افزایش pH) محتوای مس محلولها را غالباً به صورت مالاکیت رسوب داده‌اند. وجود هاله‌ای از مالاکیت اطراف اکسید و هیدروکسیدهای آهن (اشکال دروغین کالکوپیریت) این پدیده را به خوبی نشان می‌دهد (شکل ۵). واکنشهای زیر چگونگی نهشته شدن مالاکیت و آزوریت را از محلولهای مس دار نشان می‌دهد (Vink, 1986).



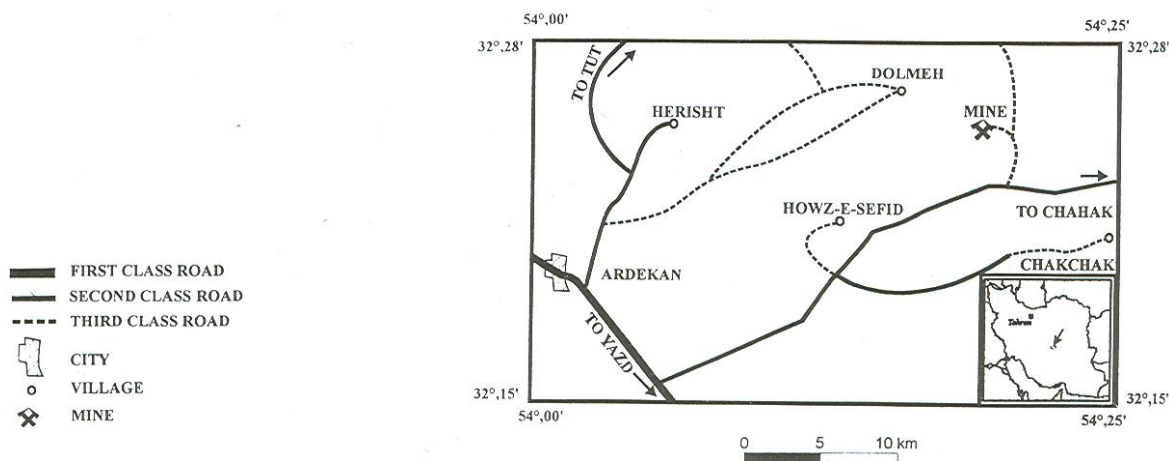
سیستم نشده است. پدیده اخیر غالباً در زونهایی رخ می‌دهد که کمتر تحت تأثیر آبهای اکسیژن دار قرار دارند.

سیاسگزاری

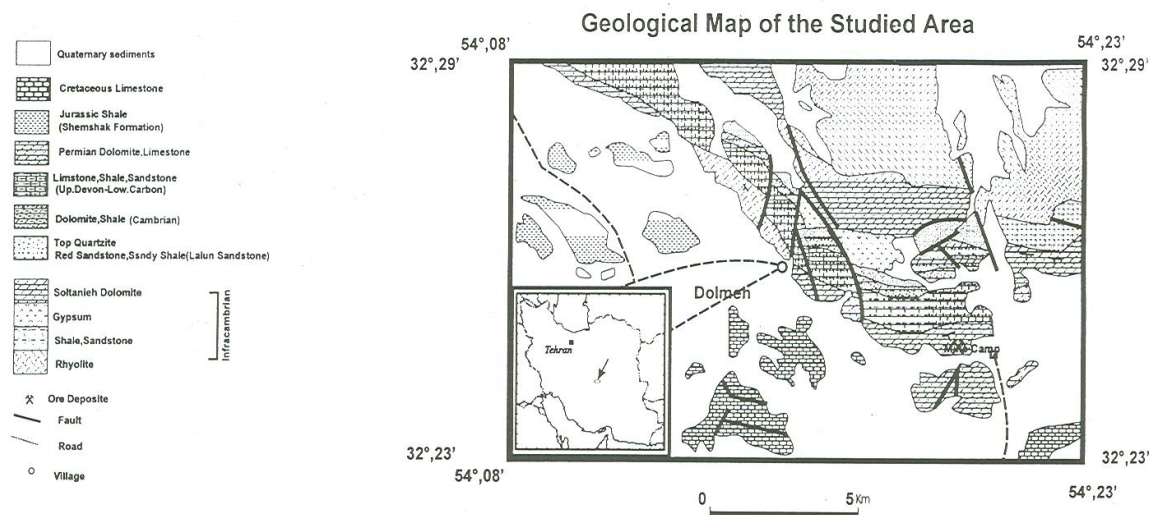
لازم است از آقای مهندس جمشید روح شهباز عضو هیئت علمی دانشکده معدن دانشگاه تهران به خاطر کمک در تشخیص کانیهای فلزی و همچنین خانم مهندس زمانی به خاطر مساعدت در تجزیه EDX نمونه‌ها تشکر کرد.

به آزریت، pH محیط در هنگام تشکیل کربناتهای مس دار بیش از ۶/۹۵ و فوگاسیته CO_2 نیز کمتر از $10^{-3.45}$ بوده است.

در بسیاری از کانسارهای مس، غنی سازی ثانوی مس به علت ورود مس از بخشهای بالایی و اکسیدی توده معدنی به بخشهای کاهیده است و غنی شدگی به علت جایگزینی مس در شبکه کانیهای سولفیدی اولیه است. مطالعات اخیر شکل دیگری از غنی شدگی مس را به صورت درجا نشان می‌دهد، به طوری که اکسایش متوالی کانیهای مس دار و خروج گوگرد سبب غنی شدگی درجای مس شده است. طی این فرایند، مس اضافی وارد



شکل ۱- موقعیت منطقه و راههای دسترسی به منطقه مورد مطالعه

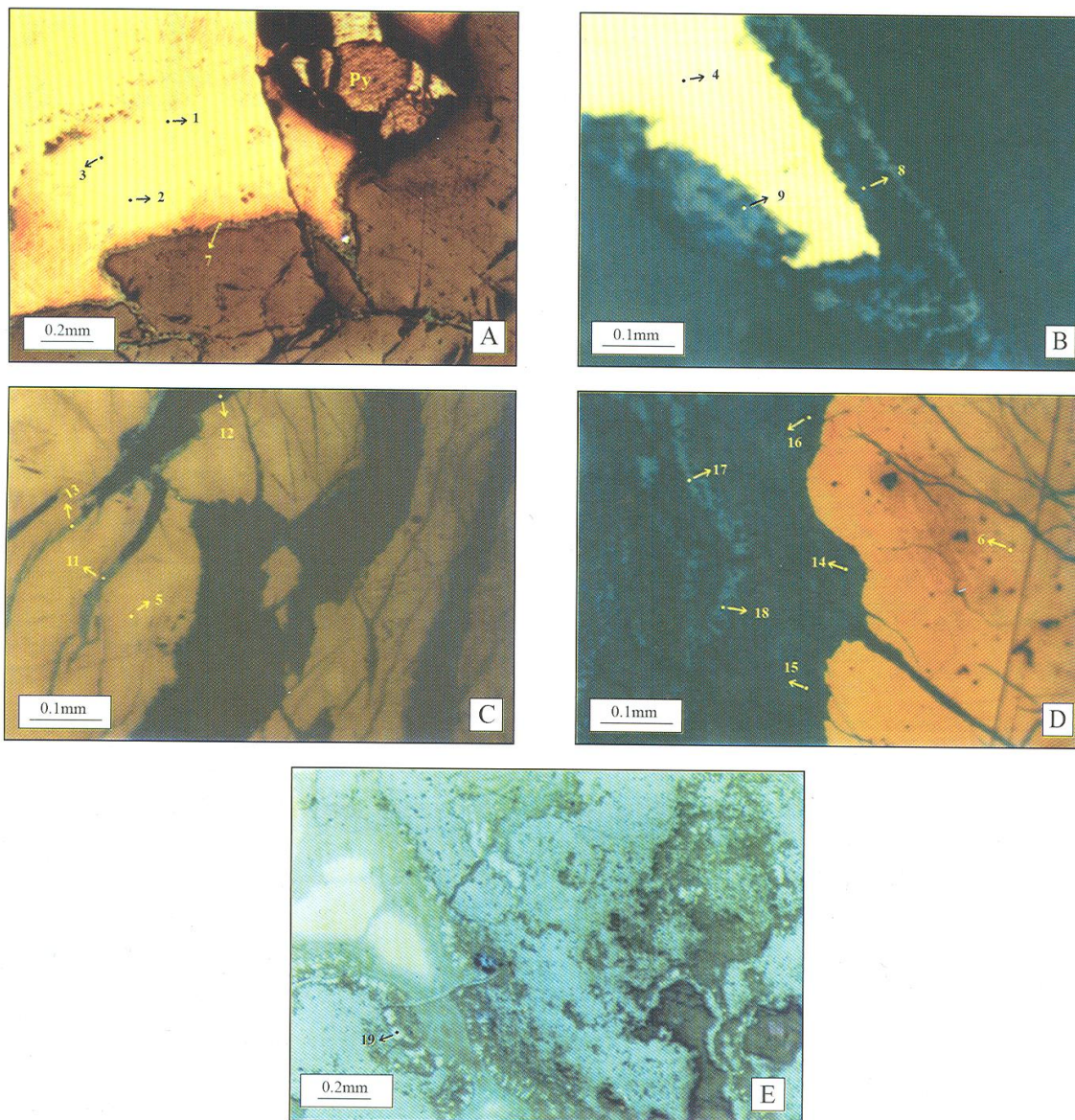


شکل ۲- نقشه زمین شناسی منطقه مورد مطالعه و نواحی اطراف (اقتباس از نقشه زمین شناسی چهارگوش اردکان با اندکی تغییر)

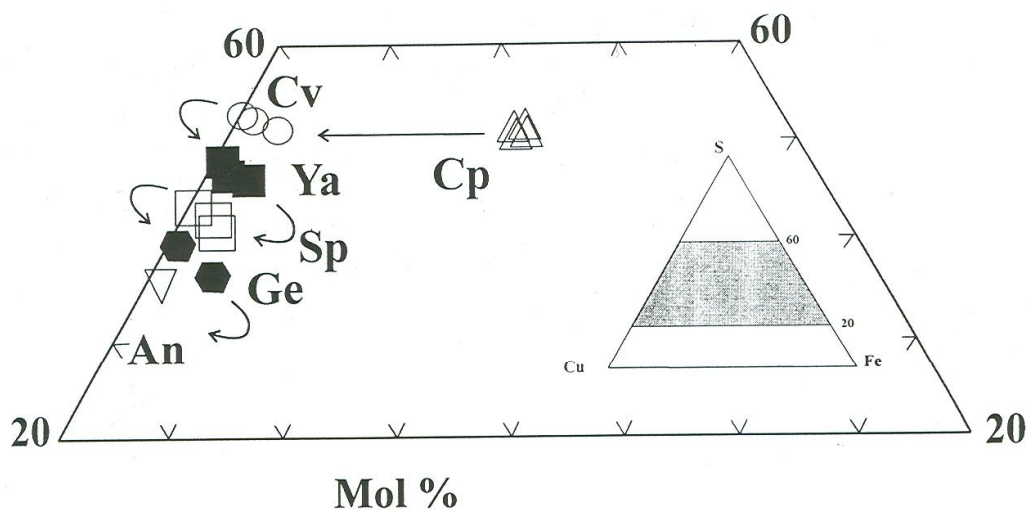
جدول ۱- نتایج تجزیه نقطه‌ای سولفیدهای مس در نمونه‌های مورد مطالعه به روش EDXA

ND: Not determined

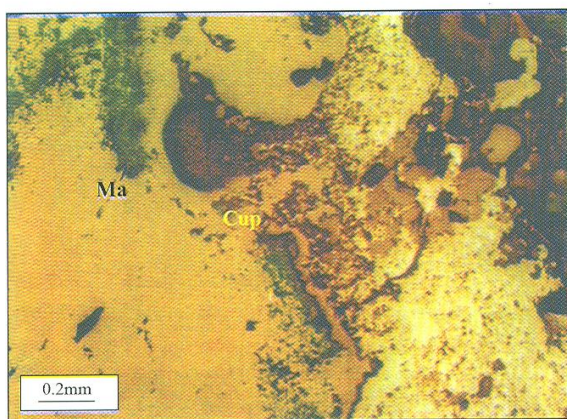
No	Mineral	weight percent					Atomic Proportion		
		Cu	Fe	S	Au	Total	Cu	Fe	S
1	chalcopyrite	32.833	31.486	35.681	ND	100.000	0.93	1	2
2	chalcopyrite	32.602	31.288	36.110	ND	100.000	0.91	0.99	2
3	chalcopyrite	32.917	31.122	35.961	ND	100.000	0.93	1	2
4	chalcopyrite	32.383	31.632	35.985	ND	100.000	0.9	1	2
5	chalcopyrite	32.381	31.616	36.003	ND	100.000	0.91	1	2
6	chalcopyrite	32.780	30.941	36.088	0.192	100.000	0.91	0.98	2
7	covellite	62.512	2.221	35.267	ND	100.000	0.9	0.03	1
8	covellite	63.459	0.925	35.616	ND	100.000	0.9	0.01	1
9	covellite	60.872	4.993	35.821	0.315	100.000	0.91	0.08	1
10	covellite	62.682	2.135	35.183	ND	100.000	0.9	0.03	1
11	yarrowite	67.240	1.913	30.853	ND	100.000	1.09	0.03	1
12	yarrowite	66.099	4.144	29.758	ND	100.000	1.12	0.08	1
13	yarrowite	66.775	2.509	30.716	ND	100.000	1.09	0.04	1
14	spionkopite	69.510	3.659	26.840	ND	100.000	1.03	0.07	1
15	spionkopite	71.002	1.217	27.787	ND	100.000	1.29	0.02	1
16	spionkopite	70.533	4.953	24.515	ND	100.000	1.45	0.1	1
17	geerite	73.413	1.790	24.797	ND	100.000	1.5	0.05	1
18	geerite	71.498	6.486	22.016	ND	100.000	1.64	0.17	1
19	anilite	76.046	2.404	21.550	ND	100.000	1.77	0.05	1



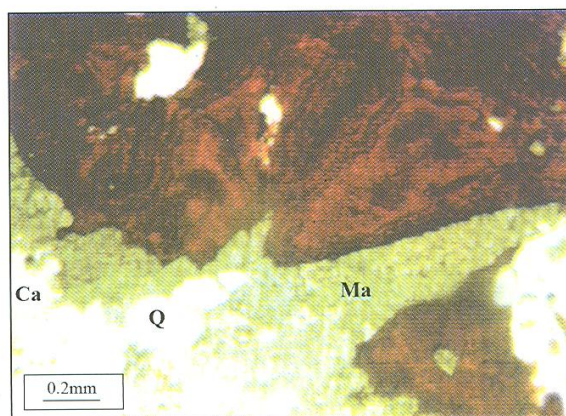
شکل ۳- (A) تشکیل هاله نازکی از کوولیت در اطراف کالکوپیریت، این اولین مرحله دگرسانی کالکوپیریت را با تشکیل کوولیت نشان می‌دهد. تماس مستقیم پیریت (Py) با کالکوپیریت. نقاط ۲ و ۳ کالکوپیریت و نقطه ۷ کوولیت. (B) نقطه ۴ کالکوپیریت و نقاط ۸ و ۹ کوولیت می‌باشد. (C) گسترش یاروویت به صورت هاله و رگچه‌هایی در اطراف و درون کالکوپیریت. نقاط ۱۱، ۱۲ و ۱۳ فاز سولفیدی یاروویت و نقطه ۵ کالکوپیریت. (D) نقاط ۱۴، ۱۵ و ۱۶ معرف اسپینوکوپیت و ۱۷ و ۱۸ گریت را نشان می‌دهد. نقطه ۶ کالکوپیریت است. تشکیل هاله‌های دگرسانی سولفیدی در اطراف کالکوپیریت. (E) گریت فاز سولفیدی چسبیده به کالکوپیریت و نقطه ۱۹ آنیلیت را نشان می‌دهد. همواره فازهای غنی از مس دورتر از کالکوپیریت قرار دارند.



شکل ۴- موقعیت کالکوپیریت و سولفیدهای ثانوی مس روی دیاگرام Cu-Fe-S از کانسار باریت اردکان



شکل ۶- شکل گیری کوپریت (Cup) و مالاکیت (Ma) در نمونه‌های اکسیدی و تبدیل آنها به یکدیگر



شکل ۵- مالاکیت (Ma) در اطراف اکسیدهای آهن در سنگ میزبان کربناتی. اکسیدهای آهن شکل دروغین کالکوپیریت را نشان می‌دهد. Ca کانیهای کلسیت در سنگ میزبان کربناتی و Q کوارتز را نشان می‌دهد.

کتابنگاری

خوئی، ن.، ۱۳۶۳- روند هوازدگی کانسار مس پرفیری سرچشمه و تکاپویی در راه جلوگیری از آن، انتشارات داخلی سازمان زمین‌شناسی، گزارش داخلی، ۲۳ صفحه

شکاری فرد، ع.، ۱۳۷۸- بررسی نحوه تشکیل کانسار باریت اردکان از دیدگاه ژئوشیمیایی و نگرشی ویژه بر دگرسانی کالکوپیریت، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تهران، دانشکده علوم، ۱۵۴ صفحه

References

- Abramov, A. A., Abdokhin, U. M., Dzugkoeva, E. M., Korzhova, R.V. and Safin, Kh.Sh., 1975- Surface conditions of minerals under flotation. *Tsvetn. Met.*, Vol. 16(3), pp. 92-96.
- Abramov, A. A., 1965- Effect of pH on the condition of the pyrite surface. *Tsvetn. Met.*, Vol. 6(12), pp. 33-36.
- Berry, V.K., Murr, L.E. and Hiskey, J.B., 1978- Galvanic interaction between chalcopyrite and pyrite during bacterial leaching of low grade waste. *Hydrometallurgy*, Vol. 3, pp. 309-326.
- Chander, S. & Briceno, A., 1987- Kinetics of pyrite oxidation. *Miner Metall. Process.*, Vol. 4, pp. 171-176.
- Clark, A. H. & Sillitoe, R. H., 1971- Supergene anilite From Mina Estrella (Salado) Atacama, Chile. *Neues Jahrb. Mineral., Montash.*, Vol. 11, pp. 515-523.
- Crera, D.A., Knox, G.W. & Means, J. L., 1977- Biogeochemistry of Bogiron in the New Jersey Pine Barrens. *Chem Geol.*, Vol. 24, pp. 111-135.
- Ehrlich, H.L., 1964- Bacterial oxidation of arsenopyrite and enargite. *Econ. Geol.*, Vol. 59, pp. 1306-1312.
- Frenzel, G., 1961- Der cu-ubershus des blaubleibendencovellin. *Neues Jahrb. Mineral., Abh.*, Vol. 95, pp. 199-204.
- Frenzel, G., 1959- Idait und blaubleibender covelline. *Neues Jahrb. Mineral. Abh.*, vol. 93, pp. 87-132.
- Goble, R. J., 1980- Copper sulfides from Alberta: Yarrowite Cu_9S_8 and spionkopite. Goble, R. J. and Smith, D. G. W., 1973- Electron microprobe investigation Canada. *Can. Mineral.*, Vol. 12, pp. 95-103.
- Guilbert, J., & Park, C.F., 1987- The geology of ore deposits, Freeman and Company, 884 p.
- Lacey, D. T. & Lawson, F., 1970- Kinetics of the liquid phase oxidation of acid ferrous sulfate by the bacterium *Thiobacillus ferrooxidans*. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, Vol. 40, pp. 29-50.
- Mehta, A. P. & Murr, L. E., 1983- Fundamental studies of the contribution of galvanic interaction to acid bacterial leaching of mixed metal sulfides. *Hydrometallurgy*, Vol. 9, pp. 235-236.
- Moh, G. H., 1971- Blue remaining covellite and its relations to phases in the sulfur rich portion of the copper-sulfur system at low temperatures. *Mineral. Soc. Jpn., spec. pap.*, Vol. 1, pp. 226-232.
- Morimoto, N. & Koto, K., 1969- Anilite Cu_7S_4 , a new mineral. *Am. Mineral.*, Vol. 54, pp. 1256-1268.
- Nordstrom, D. K., 1982- Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. *Soil Science Soc. Am. Spl.*, Vol. 10, pp. 37-56.
- Rahimpour-Bonab, H. & Shekarifard, A., 2002- Barite ore deposits in the central Iran-Ardakan province: Genesis and Alterations. *Iranian Int. J. of Science*, Vol. 3, pp. 69-91.
- Ramdohr, P., 1969- The ore minerals and their intergrowths. Pergamon Press, N.Y., 1279 p.
- Shekarifard, A., Rahimpour-Bonab, H. & Rohshahbaz, J., 2000- Sequences of chalcopyrite alterations in the Ardakan barite mine, Ardakan - Iran, 31 st International Geological Congress, Brazil, 6-17 August 2000. Abstract with program.
- Sikka, D.B., Petruk, W., Nehru, C.E. & Zhang, Z., 1991- Geochemistry of Secondary Copper minerals from Proterozoic porphyry Copper deposit, Malanjkhand, India. *Ore Geology Reviews* Vol. 6, pp. 257-290.
- Singer, P. C. & Stumm, W., 1970- Acidic mine drainage: the rate determining step. *Science*, Vol. 167, pp. 1121-1123.
- Singh, C. D. P., 1985- Mineragraphic studies on chalcopyrite bearing copper ores from Malanjkhand copper project. Hindustan Copper Ltd. (Company Report).
- Stumm, W. & Morgan, J.J., 1981- Aquatic Chemistry. Wiley, New York, N.Y., 780 p.
- Sveshnikov, G.B. & Ryss, Yu. S., 1964- Electrochemical processes in sulfide deposits and their geochemical significance. *Geochem. Int.*, Vol. 2, pp. 198-204.
- Thornber, M.R., 1985- Supergene alteration of sulphides VII- Distribution of elements during gossan forming process. *Chem. Geol.*, Vol. 53, pp. 279-301.
- Vink, B. W., 1986- Stability relations of malachite and azurite. *Mine. Mag.*, Vol. 50, pp. 41-47.

*دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه تهران، تهران، ایران

**دانشکده زمین‌شناسی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

*School of Mining Engineering, Tehran University, Tehran, Iran

**School of Geology, Tehran University, Tehran, Iran