

## Alteration of sulfide minerals in the Ardakan barite - chalcopyrite ore deposits

A. Shekarifard<sup>1</sup>, H. Rahimpour Bonab<sup>2</sup>, J. Rohshahbaz<sup>3</sup>

1- Dept .of Mining Engineering, Islamic Azad University, Ardakan, Iran.

2- Dept. of Geology, Faculty of Science, Tehran University, Tehran, Iran.

3- Dept .of Mining Engineering, Tehran University, Tehran, Iran.

E-mail: shekari115@yahoo.com

(Received: 2/11/2003, received in revised form: 09/06/2004)

**Abstract:** In the Ardakan barite ore deposits, two groups of copper ore minerals have been identified in the barite veins. The hypogene ore minerals consist of chalcopyrite and chalcocite, which are associated with pyrite. The Supergene ore minerals are mainly composed of secondary Cu-sulfides (such as covellite, yarrowite and anilite), Cu-carbonates (malachite and azurite) and Cu-oxides (cuprite). Chalcopyrite is the most important hypogene Cu-mineral which has been altered to Cu-supergene minerals. Chalcopyrite tarnishing were developed along the joints, fractures and grain boundaries as films and veinlets. The tarnish color on the chalcopyrite varies from deep blue, pale blue, pink, yellow and dark gray. The tarnish phases in the chalcopyrite were studied using SEM - EDXA. Sequences of the chalcopyrite alterations by the continued oxidation are as following: chalcopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ ), covellite ( $\text{CuS}$ ), yarrowite ( $\text{Cu}_9\text{S}_8$ ), spionkopite ( $\text{Cu}_{39}\text{S}_{28}$ ), geerite ( $\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ ) and anilite ( $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$ ). Alteration and oxidation caused a series of changes from chalcopyrite to anilite. These changes include general fluctuations in the Cu/Fe and Cu/S ratio, so that some new minerals form by Fe and S depletion and Cu enrichment. Weathering of chalcopyrite to covellite results in a decrease in iron content with simultaneous increase in copper. Subsequent weathering of covellite to anilite caused an increase in the Cu/S ratio from 0.9 in covellite, to 1.12 in yarrowite, 1.45 in spionkopite, 1.64 in geerite, and to 1.77 in anilite. Supergene weathering in the chalcopyrite of the Arakan barite is mainly due to galvanic reactions.

**Keywords:** *Galvanic reactions, Chalcopyrite alteration, Supergene minerals, Barite, Ardakan.*



## دگرسانی کانی‌های سولفیدی در کانسار باریت-کالکوپیریت اردکان

علی شکاری فرد<sup>۱</sup>، حسین رحیم پور بناب<sup>۲</sup>، جمشید روح شهباز<sup>۳</sup>

۱- گروه مهندسی معدن، دانشکده فنی، دانشگاه آزاد اسلامی اردکان.

۲- گروه زمین شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه تهران.

۳- گروه مهندسی معدن، دانشکده فنی، دانشگاه تهران.

پست الکترونیکی: [shehari115@yahoo.com](mailto:shehari115@yahoo.com)

(دریافت مقاله ۱۳۸۲/۸/۱۲ ، دریافت نسخه نهایی ۱۳۸۳/۳/۲۰)

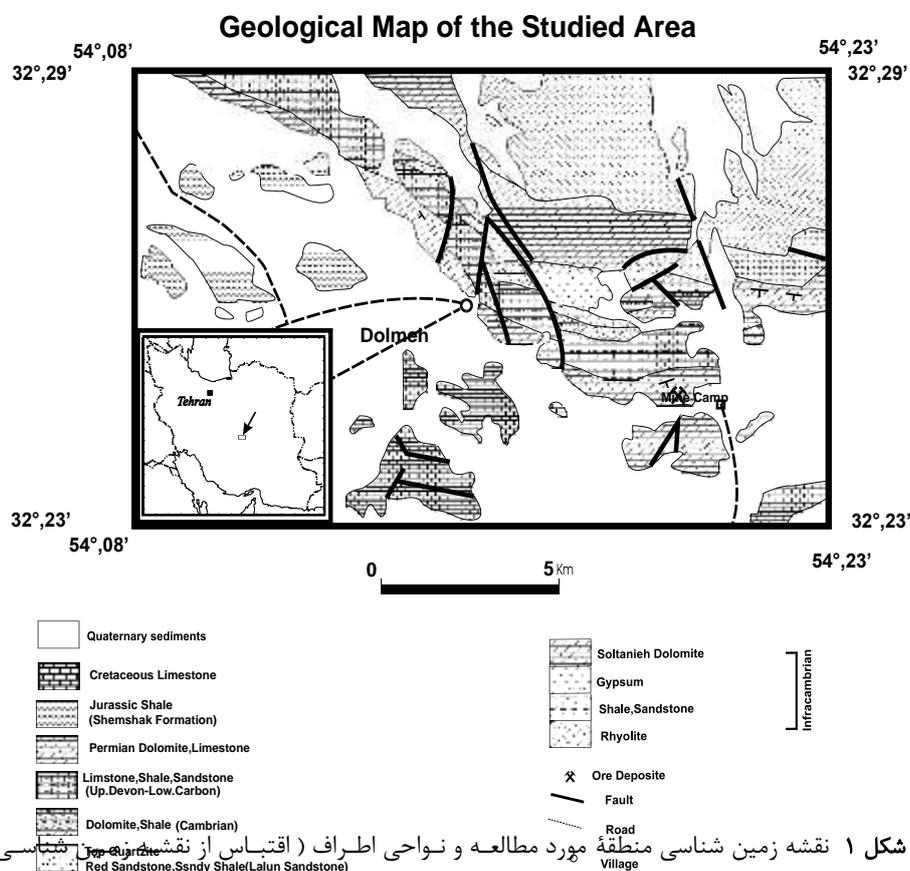
**چکیده:** در کانسار باریت اردکان، همراه با رگه‌های معدنی باریت دو گروه کانی‌های مس‌دار شناسایی شده‌اند. کانیهای هیپوزن مس‌دار عبارتند از کالکوپیریت و کالکوزیت که پیریت آن را همراهی می‌کند، و کانیهای سوپرژن عمدتاً شامل سولفیدهای ثانوی مس (از قبیل کوولیت، یاروویت و آنیلیت) کربنات‌های مس‌دار (مالاکیت و آزوریت) و اکسیدهای مس (کوپریت) هستند. کالکوپیریت مهم‌ترین کانی مس‌دار است که به کانیهای سوپرژن مس‌دار دگرسان شده است. پدیده تارنیش (کدر شدگی) به صورت هاله و رگچه‌هایی در طول درزها، شکستگی‌ها و مرز دانه‌های کالکوپیریت دیده می‌شود. این پدیده با رنگهای آبی پررنگ، آبی کم‌رنگ، صورتی، زرد و خاکستری تیره بر روی کالکوپیریت قابل مشاهده است. فازهای تشکیل دهنده تارنیش در کالکوپیریت به طریق SEM-EDXA مورد مطالعه قرار گرفته است. توالی دگرسانی کالکوپیریت طی فرآیند اکسایش به صورت زیر است: کالکوپیریت ( $\text{CuFeS}_2$ )، کوولیت ( $\text{CuS}$ )، یاروویت ( $\text{Cu}_9\text{S}_8$ )، اسپیونکوپیت ( $\text{Cu}_{29}\text{S}_{28}$ )، گیریت ( $\text{Cu}_{16}\text{S}$ ) و آنیلیت ( $\text{Cu}_{175}\text{S}$ ). یعنی هوازدگی و اکسایش سبب ایجاد یک سری تغییرات از کالکوپیریت تا آنیلیت شده است. این تغییرات شامل تغییر کلی در نسبت  $\text{Cu}/\text{Fe}$  و نسبت  $\text{Cu}/\text{S}$  است که نتیجه نهایی این تغییرات تشکیل کانیهای فقیر از آهن و گوگرد و غنی از مس است. طی هوازدگی کالکوپیریت به کوولیت، به طور هم‌آهنگ از میزان آهن کاسته شده و بر میزان مس افزوده شده است. با ادامه هوازدگی نسبت  $\text{Cu}/\text{S}$  از ۰/۹ در کوولیت به ۱/۱۲ در یاروویت، ۱/۴۵ در اسپیونکوپیت، ۱/۶۴ در گیریت و به ۱/۷۷ در آنیلیت افزایش یافته است. هوازدگی کالکوپیریت در کانسار باریت اردکان عمدتاً به علت عملکرد واکنشهای پیلی است.

**واژه‌های کلیدی:** واکنش‌های پیلی، دگرسانی کالکوپیریت، کانی‌های سوپرژن، باریت، اردکان.

## مقدمه

کانسار باریت- کالکوپیریت اردکان در فاصله ۳۷ کیلومتری شمال شرق شهرستان اردکان واقع است. کانی‌سازی در این کانسار به صورت هشت رگه معدنی مجزا بوده که نحوه کانی‌سازی و مجموعه کانیهای همراه تا حدودی مشابه است. در این کانسار، باریت مهمترین کانی اقتصادی است که فلوریت، کلسیت و دولومیت گرمابی آن را همراهی می‌کند. کانی‌سازی در این کانسار غالباً به شکل پرکننده فضای باز حاصل از شکستگی، گسل خوردگی و زون‌های برشی بوده و شکل جانیشینی در سنگ میزبان بسیار کم است.

سنگ میزبان کانسار طبقات رسوبی اواخر پالئوزوئیک (دونین بالایی- کربنیفر زیرین تا پرمین) است که طبقات آهکی، دولومیتی و آهک‌های دولومیتی پرمین را می‌توان سنگ میزبان اصلی کانسار در نظر گرفت. این کانسار در یال جنوبی طاق‌دیس اصلی اردکان در دامنه جنوبی کوه سفید دالمه و در زون ایران مرکزی قرار گرفته است (شکل ۱).



سنگ میزبان کانسار قبل از کانی‌سازی دو نوع دگرسانی گرمایی را تحمل کرده است. یکی سیلیسی شدن، و دیگری دولومیتی شدن در اطراف رگه‌های باریت، که درون سنگ میزبان قابل شناسایی هستند. در این کانسار حداقل دو مرحله سیلیسی شدن تشخیص داده شده است. توده‌های نفوذی حاصل از عملکرد فاز کوهزایی سیمین آغازین (در ۲۰۴ میلیون سال پیش)، علاوه بر تأمین باریم و سولفور لازم جهت کانی‌سازی، با ایجاد یک محرک گرمایی، یک سیستم گرمایی که در آن منشاء شاره‌ها اغلب آبهای جوی بوده را ایجاد کرده‌اند. اختلاط شاره‌های غنی از باریم و سولفور با آبهای اکسیدان در امتداد گسلها و زون‌های متخلخل، و به دنبال آن تبدیل سولفور به سولفات، زمینه را برای تشکیل باریت فراهم کرده است. ضمناً مطالعه شاره‌های درگیر<sup>۱</sup> نشان می‌دهد که شوری شاره‌های کانی‌ساز پایین و حدود ۳/۷ هم‌ارز درصد وزنی نمک طعام است. در مجموع کانسار باریت اردکان یک کانسار گرمایی از نوع وراگرمایی<sup>۲</sup> است که در دمای حدود ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد تشکیل شده است [۱].

در حال حاضر واحد معدنی شماره شش فعال است و استخراج از دیگر رگه‌ها به علت ذخیره اندک به پایان رسیده است. ابعاد رگه‌های باریت متفاوت است. به طوری که طول رگه‌ها در هشت واحد معدنی به ترتیب حدود ۶، ۱۰، ۷، ۲۶، ۵/۵، ۴۵، ۶/۵ و ۸ متر، عرض رگه‌ها حدود ۵/۵، ۱/۱، ۸، ۷، ۳/۵، ۱، ۲ و ۱/۶ متر و عمق آنها به ترتیب حدود ۶، ۱۳، ۵، ۱۶، ۷، ۶۵، ۱۲ و ۵ متر برآورد شده است. کالکوپیریت در اغلب رگه‌ها به صورت پراکنده و به میزان کم همراه با باریت دیده می‌شود.

در این کانسار، کالکوپیریت به شکلهای مختلف دگرسان شده است. بخشی از آنها به مجموعه‌ای از سولفیدهای ثانوی مس (چون کوولیت و پاروویت و...) و برخی تماماً به اکسیدهای آهن تبدیل شده‌اند به طوری که تنها شکل دروغینی از کالکوپیریت برجای مانده است که محتوای مس آنها به صورت کربنات‌های آبدار مس، به صورت هاله‌ای در اطراف آنها قابل مشاهده است. برخی دیگر هیچ گونه آثار هوازدگی را نشان نمی‌دهند و کاملاً سالم مانده‌اند. مورد اخیر اغلب در نمونه‌هایی دیده می‌شود که به صورت پراکنده درون سنگ میزبان و اطراف رگه‌های باریت تشکیل شده است.

هدف از این تحقیق، بررسی دگرسانی کانی‌های سولفیدی، به ویژه کالکوپیریت، و مطالعه ژئوشیمیایی کانیهای ثانویه است. این بررسی به کمک میکروسکوپ الکترونی به روش EDXA صورت گرفته است.

1- Fluid Inclusion.

2- Epithermal.

## روش مطالعه

به منظور شناسایی کانیهای فلزی در رگه‌های باریت-کالکوپیریت کانسار باریت اردکان، تعداد ۱۵ نمونه کانسنگ فلزی از بخشهای مختلف کانسار انتخاب شدند و پس از تهیه مقاطع صیقلی، کانیهای فلزی موجود در هر یک با میکروسکوپ بازتابی مطالعه شد. همچنین برای تعیین دقیق فازهای ثانوی مس، که غالباً به صورت سولفید ظاهر شده‌اند، از روش EDXA<sup>۳</sup> استفاده شد. در این روش بخشهای کدر به صورت نقطه‌ای آنالیز شدند که پس از تعیین درصد وزنی عناصری مثل آهن، گوگرد و مس، با انجام یک سری محاسبات، فرمول شیمیایی هر فاز مشخص شد. سپس، از طریق مقایسه با فرمول‌های به دست آمده توسط دیگر محققین، هر فاز با نام خاصی معرفی شد. جهت اطمینان بیشتر، در این روش چندین نقطه مختلف از هر کانی تجزیه شد. جدول ۱ آنالیز ۱۹ نقطه مختلف روی کالکوپیریت و سولفیدهای ثانوی مس را نشان می‌دهد.

جدول ۱ نتایج حاصل از آنالیز نقطه‌ای کالکوپیریت و سولفیدهای ثانوی مس به روش EDXA.

شماره	کانی	درصد وزنی				نسبت اتمی		
		Cu	Fe	S	Au	Cu	Fe	S
۱	کالکوپیریت	۳۲/۸۳۳	۳۱/۴۸۶	۳۵/۶۸۱	-	۰/۹۳	۱	۲
۲	کالکوپیریت	۳۲/۶۰۲	۳۱/۲۸۸	۳۶/۱۱۰	-	۰/۹۱	۰/۹۹	۲
۳	کالکوپیریت	۳۲/۹۱۷	۳۱/۱۲۲	۳۵/۹۶۱	-	۰/۹۳	۱	۲
۴	کالکوپیریت	۳۲/۳۸۳	۳۱/۶۲۲	۳۵/۹۸۵	-	۰/۹	۱	۲
۵	کالکوپیریت	۳۲/۳۸۱	۳۱/۶۱۶	۳۶/۰۰۳	-	۰/۹۱	۱	۲
۶	کالکوپیریت	۳۲/۷۸۰	۳۰/۹۴۱	۳۶/۰۸۸	۰/۱۹۲	۰/۹۱	۰/۹۸	۲
۷	کولیت	۶۲/۵۱۲	۲/۲۲۱	۳۵/۲۶۷	-	۰/۹	۰/۰۳	۱
۸	کولیت	۶۲/۴۵۹	۰/۹۲۵	۳۵/۶۱۶	-	۰/۹	۰/۰۱	۱
۹	کولیت	۶۰/۸۷۲	۴/۹۹۳	۳۵/۸۲۱	۰/۳۱۵	۰/۹۱	۰/۰۸	۱
۱۰	کولیت	۶۲/۶۸۲	۲/۱۳۵	۳۵/۱۸۳	-	۰/۹	۰/۰۳	۱
۱۱	یاروویت	۶۷/۲۴۰	۱/۹۱۳	۳۰/۸۵۳	-	۱/۰۹	۰/۰۳	۱
۱۲	یاروویت	۶۶/۰۹۹	۴/۱۴۴	۲۹/۷۵۸	-	۱/۱۲	۰/۰۸	۱
۱۳	یاروویت	۶۶/۷۷۵	۲/۵۰۹	۳۰/۷۱۶	-	۱/۰۹	۰/۰۴	۱
۱۴	اسپیونکوپیت	۶۹/۵۱۰	۳/۶۵۹	۲۶/۸۴۰	-	۱/۰۳	۰/۰۷	۱
۱۵	اسپیونکوپیت	۷۱/۰۰۲	۱/۳۱۷	۲۷/۷۸۷	-	۱/۲۹	۰/۰۲	۱
۱۶	اسپیونکوپیت	۷۰/۵۳۳	۴/۹۵۳	۲۴/۵۱۵	-	۱/۴۵	۰/۱	۱
۱۷	گیریت	۷۳/۴۱۳	۱/۷۹۰	۲۴/۷۹۷	-	۱/۵	۰/۰۵	۱
۱۸	گیریت	۷۱/۴۹۸	۶/۴۸۶	۲۲/۰۱۶	-	۱/۶۴	۰/۱۷	۱
۱۹	آنیلیت	۷۶/۰۴۶	۲/۴۰۴	۲۱/۵۵۰	-	۱/۷۷	۰/۰۵	۱

### کانی‌شناسی

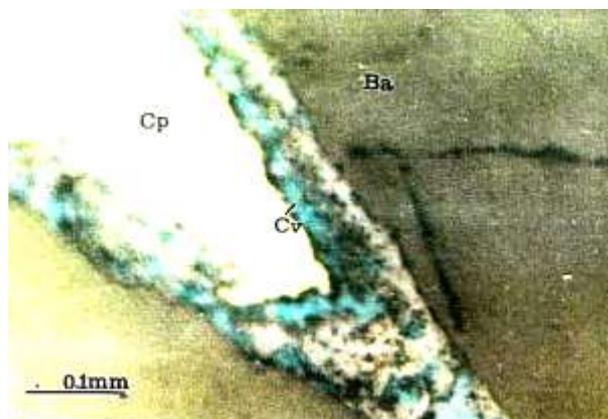
در کانسار باریت اردکان (علاوه بر باریت و دیگر کانیهای غیر فلزی) کانیهای فلزی شناسایی شده عبارتند از: کالکوپیریت، پیریت و کالکوزیت که مربوط به مرحله کانی‌سازی هیپوژن است. سولفیدهای ثانوی مس (کولیت، یاروویت، اسپیونکوپیت و ...) کربناتهای آبدار مس و اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و مس که طی فرایندهای ثانویه یا سوپرژن تشکیل شده‌اند. کالکوپیریت فراوان‌ترین کانی مس‌دار است که به صورت پراکنده (در ابعاد میلی‌متر تا سانتی‌متر) همراه با باریت و در سنگ میزبان کربناته دیده می‌شود. ضمناً عناصری چون طلا و بیسموت نیز در مجموعه پاراژنزی کانسار شناسایی شده است [۲]. تمام کانیهای فلزی (غیر از سولفیدهای ثانوی مس) به کمک میکروسکوپ بازتابی شناسایی شده است.

### سولفیدهای ثانوی مس

آنالیز ۱۳ نقطه به روش EDXA از سولفیدهای ثانوی مس روی بستر کدر منجر به شناسایی پنج فاز مجزای کولیت، یاروویت، اسپیونکوپیت، گیریت و آنیلیت شد که در ادامه مورد بحث قرار می‌گیرد [۳].

### کولیت

کولیت به صورت هاله‌ای در اطراف کالکوپیریت‌هایی دیده می‌شود که کمتر در نمونه دستی تحت تاثیر هوازدگی قرار گرفته است. این کانی در برخی بخشها واجد قطعات میکرونی از کالکوپیریت است و به رنگ آبی دیده می‌شود (شکل ۲).

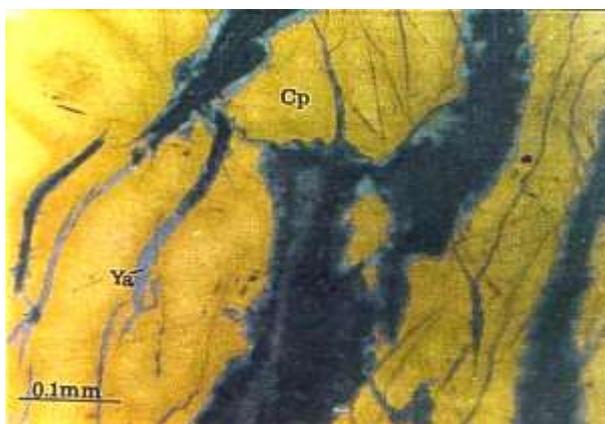


شکل ۲ تصویر نور پلاریزه از مقطع صیقلی. دگرسانی کالکوپیریت (Cp) به کولیت (Cv).

نتیجه آنالیزهای EDXA کوولیت در منطقه مطالعاتی عبارتند از:  $\text{Cu}_{.91}\text{Fe}_{.08}\text{S}$ ،  $\text{Cu}_{.9}\text{Fe}_{.1}\text{S}$  و  $\text{Cu}_{.9}\text{Fe}_{.1}\text{S}$ . لذا منطقی است که فازهای مذکور را کوولیت نامید. درصد آهن در این کانیها بسیار پائین بوده و از ۰/۰۸ تا ۰/۰۱ در تغییر است. این موضوع می‌تواند نشانه خروج تدریجی آهن از شبکه کالکوپریت در حین دگرسانی باشد.

#### یاروویت

این کانی آبی کم رنگ غالباً به صورت رگچه‌های پراکنده درون کالکوپریت دیده می‌شود (شکل ۳). هم چنین فرم حاشیه‌ای آن نیز در اطراف کالکوپریت دیده می‌شود. ترکیبهای به دست آمده برای این کانی به روش آنالیز نقطه‌ای EDXA در منطقه کانسار باریت اردکان به صورت:  $\text{Cu}_{1.0}\text{Fe}_{.4}\text{S}$ ،  $\text{Cu}_{1.1}\text{Fe}_{.3}\text{S}$  و  $\text{Cu}_{1.2}\text{Fe}_{.8}\text{S}$  است. کانیهای با ترکیب  $\text{Cu}_{1.12\pm 0.3}\text{S}$  و  $\text{Cu}_{1.14}\text{Fe}_{.15}\text{S}$ ، یاروویت در نظر گرفته می‌شود [۴ و ۵].



شکل ۳ تصویر نور پلاریزه از مقطع صیقلی. گسترش کانی یاروویت (Ya) بصورت رگچه‌هایی درون کالکوپریت (Cp).

#### اسپیونکوپیت

آنالیزهای نقطه‌ای انجام گرفته روی بخش کدر، کانی اسپئونکوپیت با ترکیبهای:  $\text{Cu}_{1.29}\text{Fe}_{.71}\text{S}$ ،  $\text{Cu}_{1.3}\text{Fe}_{.7}\text{S}$  و  $\text{Cu}_{1.45}\text{Fe}_{.55}\text{S}$  را نشان می‌دهد. کانی‌های با ترکیب کلی  $\text{Cu}_{1.32\pm 0.4}\text{S}$  اسپئونکوپیت نامیده می‌شود. اسپئونکوپیت دارای محدوده ترکیبی نسبتاً وسیع بوده و به صورت  $\text{Cu}_{1.27}\text{Fe}_{.73}\text{S}$  و  $\text{Cu}_{1.45}\text{S}$  است، که علت این پدیده دگرسانی و اکسایش پیشرونده و تدریجی این کانی است. لازم به یادآوری است که این فازها در طبیعت نیمه پایدار بوده و دائماً ترکیب آن در حال تغییر است.

## گیریت

فاز گیریت دارای ترکیب  $\text{Cu}_{1/56}\text{Fe}_{1/0.5}\text{S}$ ،  $\text{Cu}_{1/62}\text{Fe}_{1/0.5}\text{S}$  و  $\text{Cu}_{1/51}\text{Fe}_{1/0.7}\text{S}$  است [۵]. آنالیزهای نقطه‌ای انجام گرفته روی این کانی که غالباً به صورت هاله واکنشی اطراف کالکوپیریت دیده می‌شود، ترکیب  $\text{Cu}_{1/56}\text{Fe}_{1/0.5}\text{S}$  و  $\text{Cu}_{1/62}\text{Fe}_{1/0.7}\text{S}$  را نشان می‌دهد. این کانی با فرمول عمومی  $\text{Cu}_{1/6}\text{S}$  شناخته می‌شود. شکل ۴ ارتباط فازهای اسپینوکوپیت و گیریت را با کالکوپیریت نشان می‌دهد.



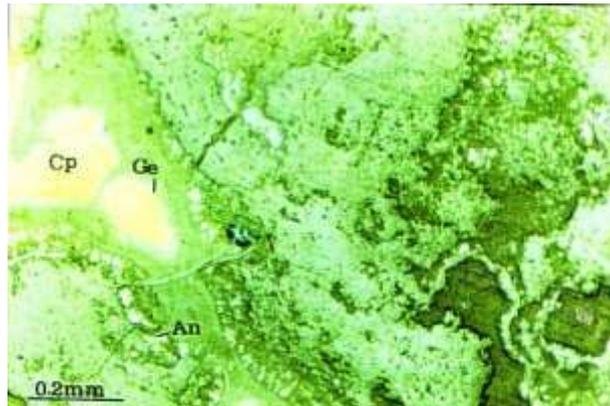
شکل ۴ تصویر نور پلاریزه از مقطع صیقلی. اسپینوکوپیت (Sp) و گیریت (Ge) بعنوان محصولات دگرسانی کالکوپیریت در اطراف آن. به تغییر تدریجی Sp به Ge توجه شود.

## آنیلیت

فرمول عمومی  $\text{Cu}_{1/75}\text{S}$  برای کانی آنیلیت پیشنهاد شده است. از این رو ترکیبات  $\text{Cu}_{1/77}\text{Fe}_{1/0.4}\text{S}$ ،  $\text{Cu}_{1/75}\text{Fe}_{1/0.7}\text{S}$  و  $\text{Cu}_{1/78}\text{Fe}_{1/0.2}\text{S}$  را می‌توان به عنوان فاز آنیلیت در نظر گرفت [۵].

فاز آنیلیت در سولفیدهای ثانوی مس منطقه مورد مطالعه دارای ترکیب  $\text{Cu}_{1/77}\text{Fe}_{1/0.5}\text{S}$  است. این فاز به عنوان کانی آنیلیت پذیرفته شده است. از ویژگی‌های این کانی، رنگ خاکستری تا سفید آن در مطالعه میکروسکوپی بازتابی است. شکل ۵ ارتباط کالکوپیریت، گیریت و آنیلیت را با هم نشان می‌دهد. در شکل ۶ تمام کالکوپیریت به مجموعه‌ای از فازهای ثانوی دگرسان شده است و در برخی بخشها آنیلیت و گیریت قابل شناسایی است.

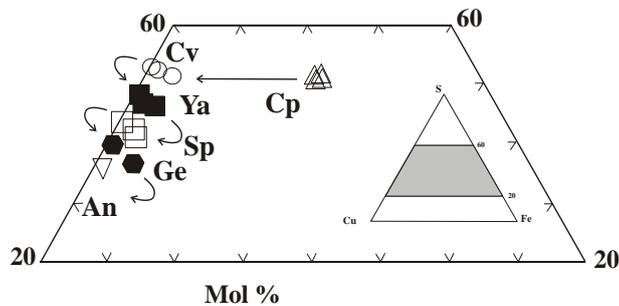
کوولیت، در صورت حضور، نزدیکترین فاز به کالکوپیریت است و به سمت بخش‌های بیرونی نمونه، پس از کوولیت به ترتیب یاروویت، اسپینوکوپیت، گیریت و در نهایت آنیلیت قرار گرفته است. چنین زنجیره‌ای از فازها نشان دهنده تبدیل آنها به یکدیگر حین هوازدگی است. البته بسته به نوع و شدت هوازدگی، این توالی می‌تواند به صورت کامل و یا ناقص دیده شود.



شکل ۵ کالکوپیریت (Cp) بزرگ جزییره مانند درون محصولات اکسیداسیون و هوازده، گیریت (Ge) در اطراف کالکوپیریت و آنیلیت (An) بصورت تیغه‌های تقریباً موازی دیده می‌شود.



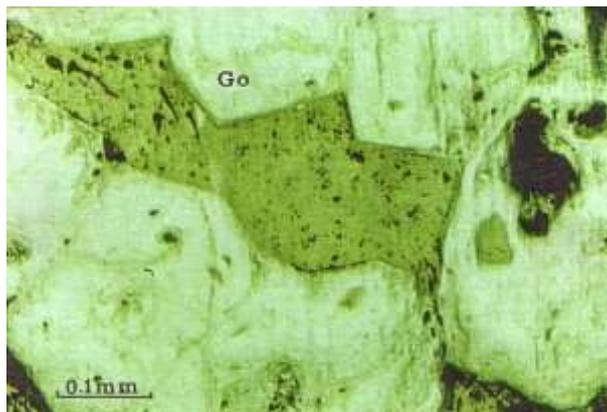
شکل ۶ قطعه کالکوپیریت تماماً به محصولات ثانوی دگرسان شده است. آنیلیت (An) به رنگ سفید و گیریت (Ge) به رنگ آبی کم رنگ درون اشکال کاذب کالکوپیریت دیده می‌شود. محل شکستگی را F نشان می‌دهد.



شکل ۷ نمودار درصد مولی Cu-Fe-S کالکوپیریت، سولفیدهای ثانوی مس و توالی آنها در کانسار باریت اردکان.

### اکسید و هیدروکسیدهای آهن

در نمونه‌های هوازده و اکسیدی، گوتیت غالباً شکل‌های منظمی را به وجود آورده که شکل دروغین پیریت است (شکل ۸). در مواردی که گوتیت شکل منظمی ندارد، بقایای پیریت درون آن حاکی از اکسایش پیریت به گوتیت است. در بعضی نمونه‌ها، گوتیت همراه با کوپریت دیده می‌شود. اکسید و هیدروکسیدهای آهن گاهی بافت کلوفرم و ریتیمیک را به وجود آورده که نتیجه آزادسازی آهن به صورت ژل کلونیدی طی اکسایش پیریت و کالکوپیریت است. گوتیت و لپیدوکروسیت، دو فاز مهم اکسید و هیدروکسید آهن است که در نمونه‌های مورد مطالعه دیده می‌شود.



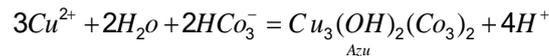
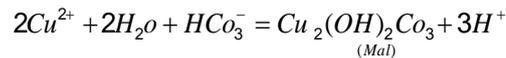
شکل ۸ تصویر نور پلاریزه از مقطع صیقلی. شکل‌های منظم گوتیت (Go) به عنوان شکل مجازی پیریت.

### کربنات‌های آبدار مس

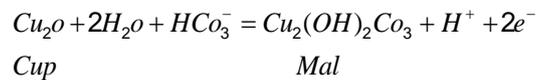
مالاکیت  $[Cu_2CO_3(OH)_2]$  و آزوریت  $[Cu_3(CO_3)_2(OH)_2]$  مهم‌ترین کربنات‌های مس‌دار شناسایی شده در نمونه‌های مورد مطالعه است که از لحاظ فراوانی، مالاکیت بیشترین مقدار را دارد. مالاکیت غالباً به فرم جانشینی در کانی‌های کربناته سنگ میزبان و به صورت هاله‌ای اطراف اکسیدهای آهن (شکل مجازی کالکوپیریت) شکل می‌گیرد و گاهی به صورت پوشش‌هایی که فضای داخلی حفره‌ها را می‌پوشاند، دیده می‌شود.

همراه با اکسایش پیریت، مس نیز به صورت محلول‌های اسیدی، از شبکه کالکوپیریت خارج می‌شود (هوازدگی کالکوپیریت). در شرایط اسیدی، مس قابل حل بوده و به افق‌های پایین حرکت می‌کند. در منطقه مورد مطالعه، به علت کربناته بودن سنگ میزبان، محلول‌های اسیدی مس‌دار نتوانسته‌اند به بخش‌های زیرین منتقل شوند و زون‌های غنی شده سوپرژن را به وجود آورند. کانی‌های کربناته سنگ میزبان، با خنثی کردن محلول‌های اسیدی مس‌دار (افزایش pH)

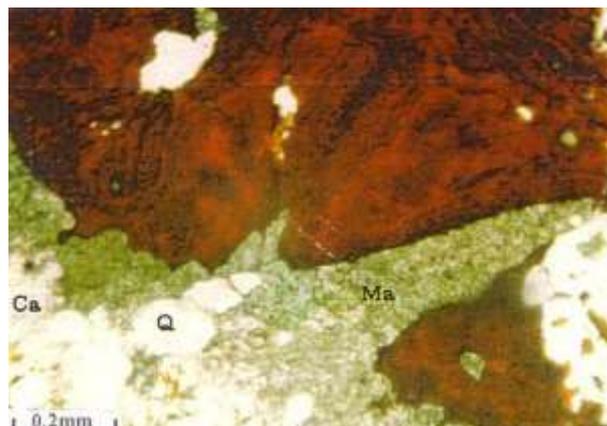
محتوای مس محلولها را به صورت ملاکیت و آزوریت نهشته کرده‌اند. لذا غنی‌سازی سوپرژن مس در برخی نمونه‌ها به علت هجوم مس اضافی خارج از سیستم نبوده، و به نظر می‌رسد عامل دیگری موجب این فرایند شده که در ادامه به آن پرداخته شده است. ضمناً وجود هاله‌ای از ملاکیت در اطراف اکسید و هیدروکسیدهای آهن (شکل‌های دروغین کالکوپیریت) توقف محلولهای مس‌دار را نشان می‌دهد (شکل‌های ۹ و ۱۰). واکنشهای زیر چگونگی نهشته‌شدن ملاکیت و آزوریت را از محلولهای مس‌دار نشان می‌دهد [۶]:



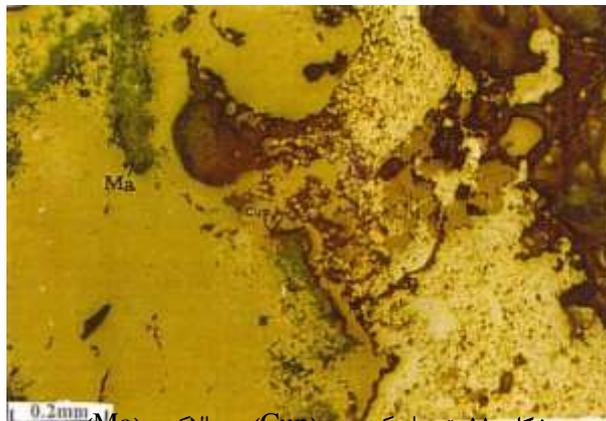
یکی دیگر از نکات جالب توجه، تبدیل کوپریت به ملاکیت یا برعکس است. این پدیده به وضوح در برخی مقاطع مورد مطالعه شناسایی شد (شکل ۱۱). واکنش شیمیایی این تبدیل به صورت زیر نشان داده می‌شود [۵]:



شکل ۹ وجود هاله‌ای از ملاکیت (Ma) اطراف اکسید و هیدروکسیدهای آهن (شکل مجازی کالکوپیریت).



شکل ۱۰ خنثی شدن محلولهای اسیدی مس دار حاصل از هوازدگی کالکوپیریت، توسط کانیهای کربناته سنگ میزبان و شکل گیری مالاکیت (Ma).



شکل ۱۱ تبدیل کوپریت (Cup) به مالاکیت (Ma).

#### بحث و بررسی

وقتی دو کانی سولفیدی که با هم اختلاف پتانسیل دارند در تماس الکتریکی مستقیم باشند، در حضور الکترولیت مناسب واکنش باتری واری<sup>۴</sup> رخ می‌دهد. در این حالت، کانی با پتانسیل بالاتر به عنوان کاتد عمل می‌کند و حفظ می‌شود در حالی که کانی با پتانسیل پایین‌تر در موقعیت آند قرار می‌گیرد و با از دست دادن الکترون دچار خوردگی و انحلال می‌شود. نرخ خوردگی کانی با پتانسیل پایین‌تر (مثل کالکوپیریت  $V_{0.364}$ ، اسفالریت  $V_{0.188}$  و گالن  $V_{0.2287}$ ) با افزایش  $\Delta V$  (اختلاف پتانسیل بین دو کانی عمل کننده) افزایش می‌یابد. با افزایش

اختلاف پتانسیل بین دو کانی، کانی با پتانسیل پایین‌تر، سریع‌تر و بیشتر خورده خواهد شد. پیریت پتانسیل بالاتری (۰/۴۲۴ V) نسبت به کالکوپیریت (۰/۳۶۴ V) دارد. در نتیجه در این واکنش پیریت قطب کاتد و کالکوپیریت قطب آند باتری را تشکیل می‌دهد.

اتصال باتری وار پیریت و کالکوپیریت سبب حرکت الکترون از کالکوپیریت به سمت پیریت می‌شود که این شروع خوردگی شیمیایی در کالکوپیریت است [۵]. در منطقه مورد مطالعه ارتباط مستقیم و تنگاتنگ پیریت با کالکوپیریت به خوبی مشاهده می‌شود به طوری که در حضور آب، واکنش‌های باتری واری در این مجموعه رخ می‌دهد که زمینه را برای دگرسانی پیشرونده کالکوپیریت فراهم می‌آورد. در کانسار مورد مطالعه، طلا نیز به صورت ذرات بسیار ریز میکرونی، کالکوپیریت را همراهی می‌کند. این عنصر با پتانسیل ۱/۶۳ V در مقابل کالکوپیریت از پتانسیل نسبتاً بالایی برخوردار است. در باتری شیمیایی طلا- کالکوپیریت، الکتروود طلا قطب کاتد و کالکوپیریت قطب آند باتری را تشکیل می‌دهند. واکنش‌های باتری وار در این مجموعه سبب انحلال کالکوپیریت شده و طلا دست نخورده باقی می‌ماند. ولی با توجه به شکل‌گیری بسیار اندک طلا، این نوع واکنش‌های باتری وار نقش چندانی در دگرسانی کالکوپیریت نداشته است.

در منطقه مورد مطالعه بخشی از پیریت به صورت مجزا (بدون تماس مستقیم با کالکوپیریت) بوده و طی هوازدگی به اکسیدهای آهن و محلولهای اسیدی تبدیل شده است. محلولهای اسیدی تولیدشده از اکسایش پیریت، حلال قوی برای سولفیدها، به ویژه کالکوپیریت، است. محلولهای اسیدی، کانیهای سولفیدی را به سولفاتهای قابل حل اکسید کرده و خود به صورت سولفات فرو احیا می‌شوند. حلالهای اسیدی ایجاد شده طی این عمل، نقش نگهدارنده فلزات، خصوصاً مس، را در محلول دارند.

مطالعات میکروسکوپی، وجود هاله نازکی از کوولیت را در اطراف کالکوپیریت به وضوح نشان می‌دهد. کوولیت به عنوان یکی از فازهای پایدار سولفیدهای ثانوی مس، تنها در نمونه‌های نسبتاً سالم کالکوپیریت (در نمونه دستی) دیده می‌شود.

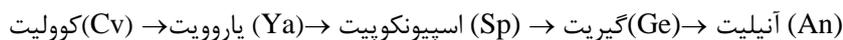
بقایای بسیار ریز کالکوپیریت درون کوولیت، دگرسانی کالکوپیریت را به کوولیت نشان می‌دهد. وجود قطعات میکرونی کالکوپیریت درون کوولیت نشان دهنده اولین مرحله دگرسانی کالکوپیریت است که با پیدایش کوولیت همراه بوده است.

کالکوپیریت به هنگام قرار گرفتن در محیط آب با اکسیژن کافی، نظیر پیریت اکسید شده 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 حد کافی وجود نداشته باشد، می‌تواند به مجموعه‌ای از سولفیدهای ثانوی مس تبدیل شود [۷].

دگرسانی و اکسایش کوولیت و تبدیل آن به دیگر سولفیدهای مس، در طبیعت غالباً یک فرایند چند مرحله‌ای است که با ایجاد فازهای نیمه پایدار همراه است. فازهای شناسایی شده

به روش EDX از سولفورهای ثانوی مس در منطقه مورد مطالعه که غالباً به صورت هاله‌ای در اطراف کالکوپیریت یا به صورت رگچه‌هایی درون آن دیده می‌شود عبارتند از: کوولیت، یاروویت، اسپینوکوپیت، گیریت و آنیلیت.

کوولیت اولین محصول اکسایش کالکوپیریت است که وجود بقایای کالکوپیریت در درون آن و تشکیل کوولیت، تنها در نمونه‌های نسبتاً سالم این پدیده را نشان می‌دهد. ادامه روند اکسایش و هوازدگی سبب تبدیل کوولیت به یاروویت و در نهایت به آنیلیت شده است. در منطقه مورد مطالعه، آنیلیت آخرین محصول دگرسانی کالکوپیریت یا کوولیت است که با رنگ سفید از میان سولفیدهای ثانوی مس قابل تشخیص است (شکل‌های ۴ و ۵). روند دگرسانی کوولیت در منطقه کانسار باریت اردکان به صورت زیر است.



نمودار درصد مولی Cu-Fe-S، روند دگرسانی کالکوپیریت به کوولیت، و در نهایت به آنیلیت، را به وضوح نشان می‌دهد (شکل ۷). این نمودار به خوبی بیانگر روند عمومی کاهش گوگرد و افزایش محتوای مس طی اکسایش کوولیت به آنیلیت است. واکنش‌های اکسایش کوولیت، خروج گوگرد را به صورت یون سولفات نشان می‌دهد. نتیجه دگرسانی کالکوپیریت به کوولیت، کاهش محتوای آهن همراه با افزایش محتوای مس است. طی دگرسانی کوولیت به آنیلیت، نسبت Cu/S از ۰/۹۱ - ۰/۹ در کوولیت به ۱/۱۲ - ۱/۰۹ در یاروویت، ۲۹/۴۵ - ۱/۱ در اسپینوکوپیت، ۱/۶۴ - ۱/۵ در گیریت و بالاخره به ۱/۷۷ در آنیلیت افزایش یافته است. این روند، افزایش محتوای مس و کاهش گوگرد را طی اکسایش کوولیت به آنیلیت نشان می‌دهد. لازم به یادآوری است که روند هوازدگی در منطقه ادامه داشته به طوری که محصول اکسایش نهایی کوولیت، کالکوزیت (ثانویه) خواهد بود.

درصد وزنی مس و گوگرد در کوولیت به ترتیب (۸۸/۶۸ - ۶۰/۶۲) و (۳۳/۳۵ - ۸۲/۶۱)، در یاروویت (۶۶/۲ - ۶۷) و (۷۶/۸۵ - ۲۹/۳۰)، در اسپینوکوپیت (۷۱ - ۶۹/۵) و (۵/۷۹ - ۲۴/۲۷)، در گیریت (۷۱/۷۳ - ۵/۴) و (۲۴ - ۲۲/۸) و در آنیلیت برابر ۷۶ و ۲۱/۵ است. این داده‌ها به خوبی غنی‌شدگی مس را در اثر خروج گوگرد نشان می‌دهد. خروج سولفور از شبکه کالکوپیریت به صورت سولفات موجب غنی‌شدگی سوپرژن مس به صورت در جا در کالکوپیریت شده است.

کانی‌های یاروویت، اسپینوکوپیت، گیریت و آنیلیت به عنوان محصولات دگرسانی کوولیت و کالکوپیریت در نمونه‌هایی دیده می‌شوند که کالکوپیریت هوازدگی بسیار زیادی را تحمل کرده است. به طوری که در این نمونه‌ها بخش زیادی از کالکوپیریت به محصولات ثانوی دگرسان شده است. هوازدگی غالباً در امتداد شکستگی‌ها آغاز شده و به سمت مرکز قطعات کالکوپیریت پیش روی کرده است. با حرکت به سوی مراکز قطعات کالکوپیریت در هاله هوازده، نسبت Cu/S سولفیدهای ثانوی مس کاهش می‌یابد و با دور شدن از مرکز کالکوپیریت، این نسبت

افزایش پیدا می‌کند. این پدیده تأثیر واکنش‌های اکسایش متوالی در غنی‌شدگی مس را به خوبی نشان می‌دهد. در برخی نمونه‌ها تمام کالکوپیریت به مجموعه درهمی از سولفیدهای ثانوی مس دگرسان شده و تنها آثار درزه‌هایی که هوازگی از آنجا شروع شده به خوبی مشخص است (شکل ۶).

برخی کالکوپیریتها، مانند پیریت، دگرسان شده و به اکسید و هیدروکسیدهای آهن شده‌اند محتوای مس آنها به صورت کربناتهای آبدار مس در اطراف نمونه هوازده رسوب کرده است. نمونه‌هایی که این نوع دگرسانی را نشان می‌دهند، مربوط به زون‌های شکسته و برشی است که به راحتی تحت تأثیر آب‌های جوی اکسیژن‌دار قرار گرفته است. در حالی که کالکوپیریت‌هایی که به مجموعه درهمی از سولفیدهای ثانوی مس تبدیل شده‌اند ارتباط مشخصی با زون‌های متخلخل نداشته و کمتر در مجاورت آب‌های اکسیدان قرار داشته‌اند. لذا به نظر می‌رسد بسته به میزان دسترسی کالکوپیریت به آب‌های اکسیژن‌دار، نوع دگرسانی کاملاً متفاوت خواهد بود. در برخی بخشهای کانسار، کالکوپیریت کاملاً سالم و دست نخورده است و هیچ گونه دگرسانی را نشان نمی‌دهد. نمونه‌های اخیر به صورت پراکنده در سنگ میزبان، بدون هیچ ارتباطی با زون‌های شکسته، دیده می‌شوند.

#### برداشت

در منطقه مورد مطالعه، سه نوع کالکوپیریت شناسایی شده‌اند. اول، نمونه‌هایی که به اکسیدهای آهن دگرسان شده و تنها شکل‌های مجازی از کالکوپیریت را به وجود آورده‌اند. دوم، نمونه‌هایی که به سولفیدهای ثانوی مس دگرسان شده و نوعی غنی‌شدگی ثانویه را نشان می‌دهند. سوم، نمونه‌هایی که هیچ گونه دگرسانی را متحمل نشده‌اند. کالکوپیریت‌های نوع دوم، طی یک سری واکنش‌های اکسایش متوالی به مجموعه‌ای از کانیهای ثانوی با توالی پاراژنزی زیر دگرسان شده است.

آنیلیت → گیریت → اسپینونکوپیت → یاروویت → کوولیت → کالکوپیریت

دگرسانی کالکوپیریت به کوولیت با کاهش آهن و افزایش مس همراه بوده و کوولیت اولین محصول دگرسانی و اکسایش کالکوپیریت است. در پی دگرسانی کوولیت به آنیلیت، نسبت  $Cu/S$  از ۰/۹ در کوولیت به ۱/۱۲ در یاروویت، ۱/۴۵ در اسپینونکوپیت، ۱/۶۴ در گیریت، و ۱/۷۷ در آنیلیت افزایش یافته است. این داده‌ها کاهش گوگرد را هم زمان با افزایش مس نشان می‌دهد. خروج سولفور به صورت سولفات، عامل غنی‌شدگی ثانویه کالکوپیریت به صورت درجاست. در منطقه مطالعاتی، روند دگرسانی ادامه داشته است، زیرا آنیلیت که یکی از فازهای ثانویه بینابینی و ناپایدار از سری کوولیت- کالکوزیت است، میل دارد طی اکسایش‌های بعدی به فاز پایدارتری که همان کالکوزیت است، تبدیل شود.

میزان ارتباط و تماس کالکوپیریت با آبهای اکسیژن‌دار نقش مهمی در نوع و روند دگرسانی کالکوپیریت دارد. خنثی شدن محلولهای اسیدی مس‌دار حاصل از دگرسانی کالکوپیریت به وسیله کانیهای کربناته سنگ میزبان، مهمترین عامل تشکیل کربناتهای آبدار مس است.

#### تشکر و قدر دانی

از زحمات سرکار خانم مهندس زمانی (مسئول آزمایشگاه میکروسکوپ الکترونی گروه مهندسی مواد دانشکده فنی دانشگاه تهران) به خاطر همکاری صمیمانه قدردانی می‌شود. همچنین از دانشکده علوم دانشگاه تهران به خاطر فراهم آوردن امکانات تقدیر می‌شود.

#### مراجع

- [۱] شکاری فرد علی، "بررسی نحوه تشکیل کانسار باریت اردکان از دیدگاه ژئوشیمیایی و نگرشی ویژه بر دگرسانی کالکوپیریت"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تهران، دانشکده علوم، (۱۳۷۸) صفحه ۱۵۴.
- [2] Rahimpour-Bonab H., Shekarifard A., "Barite ore deposits in the central iran-ardakan province: Genesis and Alterations", Iranian Int. J. of Science 13 (2002) 69-91.
- [3] Shekarifard A., Rahimpour-Bonab H., Rohshahbaz J., "Sequences of chalcopyrite alterations in the Ardakan Barite Mine, Ardakan-Iran", 31'st International Geological congress, Brazil (2000) Abstract with program.
- [4] Goble R.J., "Copper sulfides from Alberta: Yarrowite  $Cu_9S_8$  and spionkopite", Can. Mineral. 18 (1980) 511-518.
- [5] Sikka D.B., Petruk W., Nehru C.E., Zhang Z., "Geochemistry of Secondary Copper minerals from proterozoic porphyry Copper deposit, Malanjhand, India", Ore Geology Reviews 6 (1991) 257-290.
- [6] Vink B.W., "Stability relations of malachite and azurite", Mine. Mag. 50 (1986) 41-47.
- [۷] خوئی ن، "روند هوازدگی کانسار مس پرفیری سرچشمه و تکاپوئی در راه جلوگیری از آن"، انتشارات داخلی سازمان زمین شناسی، گزارش داخلی، (۱۳۶۳) صفحه ۲۳.