

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

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

چکیده

کانسار باریت اردکان در 37 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 آنیلت، که همراه با غنی شدن مس و کاهش در میزان گوگرد است. خنثی شدن محلولهای اسیدی مس دار 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، اسپیونکوپیت، گریت، آنیلت، 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

1- مقدمه

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





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 آبدار مس و اکسیدهای آهن و مس مربوط به کانی سازی سوپرژن است. کالکوپیریت فراوانترین کانی مس دار اولیه است که به صورت پراکنده همراه با باریت و سنگ میزبان رگه‌های معدنی دیده می‌شود (شکاری فرد، 1378).

3- 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 3). 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 کوولیت 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 کوولیت، یاروویت، اسپینوکوپیت، گریت و آنیلیت است.

3-1- کوولیت (Covellite)

کوولیت 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. کوولیت در طبیعت ترکیب ثابتی نداشته و کانیهای با ترکیب $Cu_{1.45}S$ و $Cu_{1.12}S$ ، کوولیت 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، کانیهای با ترکیب $Cu_{1.14}Fe_{0.01}S$ و $Cu_{1.05}Fe_{0.06}S$ ، کوولیت 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. کوولیت در طبیعت کمتر به صورت CuS دیده می‌شود و کانیهای با ترکیب عمومی $Cu_{0.9}S$ را می‌توان به عنوان کوولیت

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 (Eenergy 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 1 نتایج حاصل از تجزیه نقطه‌ای کالکوپیریت و سولفیدهای ثانوی مس را به روش EDXA نشان می‌دهد.

2- زمین شناسی منطقه مورد مطالعه

منطقه معدنی کانسار باریت اردکان در $25^{\circ} 32'$ عرض شمالی و $20^{\circ} 54'$ طول خاوری در فاصله 37 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 ایران مرکزی واقع گردیده است (شکل‌های 1 و 2). 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 کوارتزیتی 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 همبندی 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 پارائز و دگرسانی ژاسپروئیدی و دولومیتی، می‌توان کانسار باریت اردکان را جزو کانسارهای آبی ژنتیک- گرمابی (نه چینه کران و چینه سان) رده بندی کرد. در این کانسار کانی سازی طی دو مرحله اولیه





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 3 وضعیت و نحوه ارتباط فازهای مختلف سولفیدهای ثانوی مس را نسبت به هم و با کالکوپیریت در منطقه مورد مطالعه نشان می‌دهد.

4- ژئوشیمی

4-1- 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 بالاتر، 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 کاند 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

پذیرفت (Sikka et al., 1991). نتایج تجزیه به روش EDXA از کوولیت 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.

3-2- یاروویت (Yarrowite)

ترکیبهای به دست آمده برای این کانی به روش تجزیه EDXA در نمونه‌های مورد مطالعه از کانسار باریت اردکان به صورت: $Cu_{1.12}Fe_{0.08}S$ ، $Cu_{1.1}Fe_{0.03}S$ ، $Cu_{1.09}Fe_{0.04}S$ است. Goble (1980) 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.

3-3- 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.

3-4- گریت (Geerite)

این کانی با فرمول عمومی $Cu_{1.6}S$ شناخته می‌شود. Sikka et al. (1991) کانیهای 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 $Cu_{1.5}Fe_{0.05}S$ و $Cu_{1.64}Fe_{0.17}S$ را نشان می‌دهد.

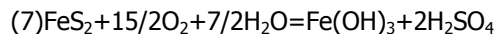
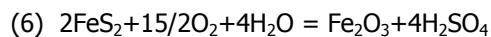
3-5- آنیلیت (Anilite)

Sikka et al. (1991) ترکیبات $Cu_{1.7}Fe_{0.04}S$ و $1.75 Fe_{0.07}S$ 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 بسیار 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





اکسایش پیریتی که در تماس پیل با کالکوپریت نباشد. نسبتاً پیچیده است که به طور خلاصه می‌توان به صورت زیر نوشت:



Nordstrom (1982)

در برخی نمونه‌های مورد مطالعه، پیریت به صورت مجزا بدون تماس مستقیم با کالکوپریت بوده و در اثر هوازدگی به اکسیدهای آهن تبدیل شده است. در این موارد واکنش شماره 7 عامل اصلی اکسایش پیریت است.

نقش طلا

در برخی نمونه‌های مورد مطالعه طلا به صورت ذرات بسیار ریز میکرونی، کالکوپریت را همراهی می‌کند. این عنصر جزو عناصر نجیب رده بندی شده و پتانسیل الکتریکی آن از کالکوپریت بالاتر می‌باشد. طلا با پتانسیل الکتریکی 1.63V در برابر کالکوپریت (0.364V) از پتانسیل الکتریکی نسبتاً بالایی برخوردار است. در پیل شیمیایی طلا-کالکوپریت، الکترود طلا قطب کاتد و کالکوپریت، قطب آند پیل را تشکیل می‌دهد. واکنشهای گالوانی در این مجموعه، سبب انحلال کالکوپریت شده و طلا دست نخورده باقی می‌ماند.

نقش باکتری

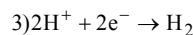
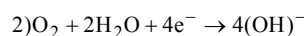
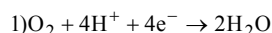
مطالعات Metha & Murr (1983) نشان می‌دهد که بعضی از باکتریها در واکنشهای اکسایش نقش کاتالیزور داشته و به واکنش سرعت بیشتری می‌بخشند. در اثر فعالیت این گونه باکتریها، گوگرد به اسید سولفوریک و یون Fe^{+2} به Fe^{+3} تبدیل می‌شود. افزون بر این که حضور باکتریها انحلال پذیری مس را افزایش می‌دهند، تأثیر توأم واکنشهای کتروشیمیایی و شستشوی زیستی (Bioleaching) نیز، آهنگ انحلال پذیری مس را 8-10 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; Nordstorm, 1982). اکسایش پیریت و آنارزیت در حضور باکتریهای تیو با سیلوس و فرو با سیلوس به نحو چشمگیری افزایش می‌یابد (Ehrlich, 1964).

(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 30 برابر و محتوای مس شسته شده تا 4 برابر به ترتیب از گالن و کالکوپریت افزایش می‌یابد (Sveshinkov & Ryss, 1964). در مجموعه پیریت-کالکوپریت که در تماس مستقیم الکتریکی‌اند، این پیل شیمیایی به خوبی عمل کرده و حاصل آن افزایش شدت خوردگی کالکوپریت است. در این مجموعه، پیریت قطب کاتد پیل و کالکوپریت قطب آند را تشکیل می‌دهد. حضور پیریت سرعت انحلال کالکوپریت را از 2 تا 15 برابر افزایش می‌دهد (Sikka et al., 1991). به طور کلی پیریت سرعت اکسایش و انحلال دیگر سولفیدها، بویژه کالکوپریت را افزایش 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-کالکوپریت، سبب آزادسازی یونهای Cu^{+2} , S , Fe^{+2} از کالکوپریت می‌شود. در این پیل شیمیایی، کالکوپریت به عنوان قطب آند، الکترون از دست داده و پیریت الکترون می‌گیرد. کالکوپریت در نمونه‌های مورد مطالعه واجد ادخالهای جامد پیریت و طلا است که در ادامه سعی شده است نقش هر یک در انحلال کالکوپریت (پیلی شیمیایی) مورد بررسی قرار گیرد.

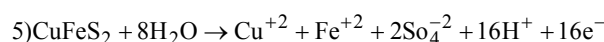
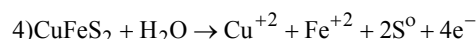
نقش پیریت

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

واکنشهای کاتدی



واکنشهای آندی



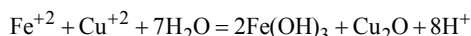


4-2- اکسایش پیریت

عمل، سرانجام به هماتیت Fe_2O_3 تبدیل شود. واکنشهای مذکور اسیدینه 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 کوپیریت دیده می‌شود. گوتیت و لپیدوکروسیت دو فاز مهم اکسید آهنی است که در نمونه‌های مورد مطالعه دیده می‌شود. گوتیت فاز غالب در pH بین 3 و 6 است که فرمول زیر هم‌راهی گوتیت را با کوپیریت توضیح می‌دهد (Thornber, 1985).

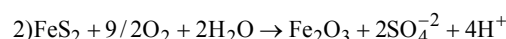
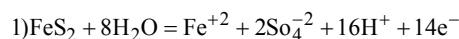


تشکیل کوپیریت (Cu₂O) و اکسی هیدروکسیدهای آهن در pH بالاتر از 6 امکان پذیر است.

4-3- اکسایش کالکوپیریت

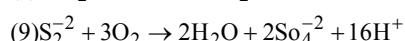
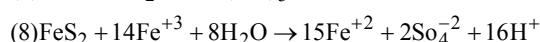
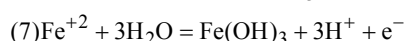
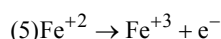
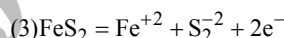
مطالعات میکروسکوپی، وجود هاله نازکی از کوولیت را در اطراف کالکوپیریت نشان می‌دهد. کوولیت به عنوان یکی از فازهای پایدار سولفیدهای ثانوی مس، تنها در نمونه‌هایی دیده می‌شود که کالکوپیریت کمترین هوازدگی را تحمل کرده است. بقایای بسیار ریز کالکوپیریت درون کوولیت، دگرسانی کالکوپیریت را به کوولیت نشان می‌دهد. مطالعات میکروسکوپ الکترونی (SEM) و میکروسکوپ با نور بازتابی، هیچ گونه فاز مجزایی از قبیل بورنیت یا ایدانیت را در هاله کوولیت (بین کالکوپیریت و کوولیت) نشان نمی‌دهد. وجود قطعات میکرونی کالکوپیریت درون کوولیت نشان دهنده اولین مرحله دگرسانی کالکوپیریت است. این مرحله با پیدایش و ظهور کوولیت همراه بوده است. کالکوپیریت بدون گذر از فازهای بینابینی، مستقیماً به کوولیت دگرسان شده است. مطالعات Sikka et al. (1991) روی کانسار مس پرفیری مالانچ خاند هندوستان نشان می‌دهد که دگرسانی کالکوپیریت به کوولیت با ایجاد فازهای بورنیت (Cu₅FeS₄) و ایدانیت (Cu₃FeS₄) همراه بوده است.

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 S_2^{-2}, Fe^{+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} می‌باشند (Stumm & Morgan, 1981; ordstrom, 1982; Chander & Briceno, 1987). 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.



واکنش 3 در $pH \leq 3$ اتفاق افتاده و واکنش 9، pH را به 4/5 افزایش می‌دهد. اکسایش Fe^{+2} به Fe^{+3} یک مرحله تعیین کننده آهنگ اکسایش است (Stumm & Morgan, 1981). نیم عمر این واکنش در $pH=3$ در مقایسه با نیم عمر واکنش Fe^{+3} با پیریت که 20 الی 1000 دقیقه می‌باشد، هزار روز است. در pH کمتر از 3، Fe^{+3} تنها عامل اکسید کننده مهم برای پیریت است (Sikka et al., 1991).

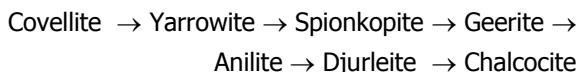
فعالیت میکروبی می‌تواند باعث تسریع اکسایش Fe^{+2} شود و عناصری چون $Al^{+3}, Co^{+2}, Mn^{+2}, Cu^{+2}, Fe^{+3}$ در این واکنش نقش کاتالیزور دارند (Craer et al., 1977). یون Cu^{+2} در محلول و در حضور اکسیژن، اکسایش Fe^{+2} را به Fe^{+3} شدت می‌بخشد (Thornber, 1985).

هیدرواکسیدفریک $[Fe(OH)_3]$ ، تحت تأثیر آزبایی تبدیل به گوتیت $[FeO(OH)]$ شده و گوتیت نیز می‌تواند طی همین

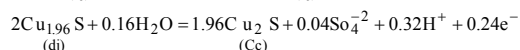
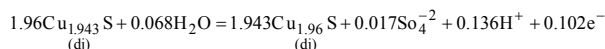
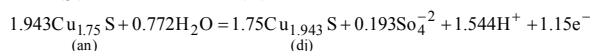
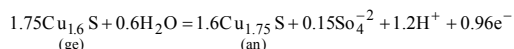
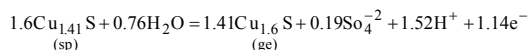
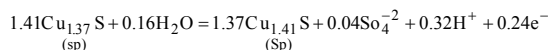
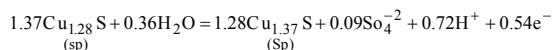
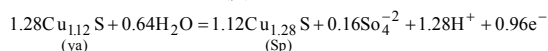
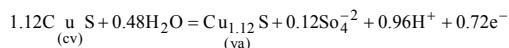




بینابینی همراه است که عبارتند از:

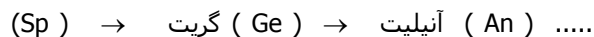
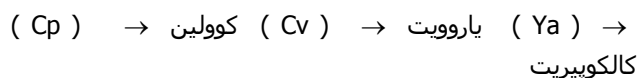


واکنشهای تشکیل و انحلال این کانیها به صورت زیر می باشد.



پیشرفت این واکنشها نتیجه افزایش pH و Eh در شرایط اکسایش است. محاسبه مقادیر Eh برای هر يك از این واکنشها امکان پذیر نبوده، ولی آنچه مسلم است همزمان با پیشرفت این واکنشها، مقادیر Eh نیز افزایش می یابد. در ضمن یون سولفات نقش مهمی در این واکنشها دارد (Sikka et al., 1991). فازهای شناسایی شده با EDX از سولفیدهای ثانوی مس در نمونه های مورد مطالعه که غالباً به صورت هاله ای در اطراف کالکوپیریت یا به صورت رگچه های درون آن دیده می شود، کوولیت، یاروویت، اسپیونکوپیت، گریت و آنیلیت است (Shekarifard et al., 2000).

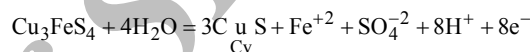
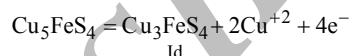
در نمونه های مورد مطالعه، کوولیت اولین محصول اکسایش کالکوپیریت است که بقایای کالکوپیریت درون آن، عدم حضور دیگر سولفیدهای ثانوی و تشکیل آن تنها در نمونه های نسبتاً سالم این پدیده را نشان می دهد. ادامه روند اکسایش و هوازدگی، در شرایط اکسیدی سبب دگرسانی کوولیت به یاروویت و در نهایت به آنیلیت شده است (مرحله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



اسپیونکوپیت

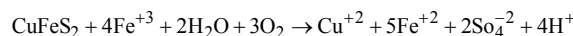
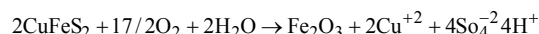
بورنیت اولین فاز دگرسانی کالکوپیریت است که در ادامه به ایدائیت و در نهایت به کوولیت دگرسان شده است. Spencer (1913) معتقد است برخی از این فازهای حد واسط (مانند بورنیت یا ایدائیت) ممکن است به صورت لایه های بسیار نازکی باشد که تشخیص و شناسایی آنها ناممکن است و یا اینکه این فازها در حین تبدیل به فازهای پایدارتر (کوولیت) به صورت قطعات ریز میکرونی به طور پراکنده درون آنها قرار گرفته اند.

Sikka et al. (1991) واکنشهای دگرسانی و اکسایش کالکوپیریت را به بورنیت (Bo) و ایدائیت (Id) و در نهایت به کوولیت (Cv) به صورت زیر نمایش می دهند.



کالکوپیریت به هنگام قرار گرفتن در محیط آب با اکسیژن کافی، همانند پیریت اکسیده می شود و محتوای مس آن به صورت محلولهای اسیدی از آن خارج می شود و در نهایت به مجموعه ای از اکسید و هیدروکسیدهای آهن تبدیل می شود. ولی در شرایطی که اکسیژن به اندازه کافی وجود نداشته باشد، می تواند به مجموعه ای از سولفیدهای ثانوی مس میدل شود (خوئی، 1363).

واکنشهای زیر هوازدگی و اکسایش کالکوپیریت را نشان می دهد.



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

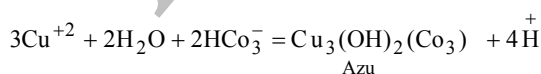
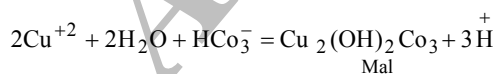
4-4- اکسایش کوولیت به کالکوسیت

دگرسانی و اکسایش کوولیت و تبدیل آن به دیگر سولفیدهای مس، در طبیعت غالباً فرایندی چند مرحله ای است که با ایجاد يك سری فازهای نیمه پایدار همراه است (Sikka et al., 1991). مطالعات این محققان نشان می دهد که اکسایش کوولیت و در نهایت تبدیل آن به کالکوسیت با ایجاد فازهای





است. با کاهش Loga HCO_3^- و افزایش خاصیت قلیایی، CuO ظاهر خواهد شد. نتیجه آن که کربناتهای مس دار 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 7 و 6 و فوگاسیته CO_2 بیش از $10^{-3.45}$ رسوب می کند در حالی که مالاکیت در مقادیر pH بین 8 و 7 و در فوگاسیته CO_2 کمتر از $10^{-3.45}$ رسوب خواهد کرد. نقطه عطف بین این دو کانی $\text{pH} = 6/95$ است (Vink, 1986). با توجه به شرایط رسوبگذاری مالاکیت و آزوریت، pH محیط در منطقه کانی سازی، حین تشکیل مالاکیت بیش از 6/95 و فوگاسیته CO_2 کمتر از $10^{-3.45}$ بوده، در حالی که در طی تشکیل آزوریت pH کمتر از 6/95 و 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 6/95 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 می شود. در شرایط اسیدی مس قابل حل بوده و به افقهای پایین حرکت می کند. در کانسار مورد مطالعه، به علت کربناتی بودن سنگ میزبان، محلولهای اسیدی مس دار نتوانسته اند به بخشهای زیرین منتقل شوند و زونهای غنی شده را به وجود آورند. کانیهای کربناتی با خنثی کردن محلولهای اسیدی مس دار (و افزایش pH) محتوای مس محلولها را غالباً به صورت مالاکیت رسوب داده اند. وجود هاله ای از مالاکیت اطراف اکسید و هیدروکسیدهای آهن (اشکال دروغین کالکوپیریت) این پدیده را به خوبی نشان می دهد (شکل 5). واکنشهای زیر چگونگی نهشته شدن مالاکیت و آزوریت را از محلولهای مس دار نشان می دهد (Vink, 1986).



کوپریت (Cup) تنها ترکیب اکسیدی مس دار است که در نمونه ها شناسایی شده است. این کانی به طور خاصی در ارتباط تنگاتنگ با مالاکیت (Mal) است. به نظر می رسد این دو کانی می توانند طی دگرسانی به یکدیگر تبدیل شوند. این پدیده در شکل 6 قابل مشاهده است.

تجزیه های عنصری انجام گرفته روی سولفیدهای ثانوی مس، بیانگر کاهش محتوای گوگرد و افزایش محتوای مس طی دگرسانی کولیت به آنیلیت است. شکل 4 موقعیت سولفیدهای ثانوی مس را روی نمودار درصد مولی Cu-Fe-S نشان می دهد. واکنشهای اکسایش کولیت، خروج گوگرد را به صورت یون سولفات نشان می دهد. نتیجه دگرسانی کالکوپیریت به کولیت، کاهش محتوای آهن همراه با افزایش محتوای مس است. طی دگرسانی کولیت به آنیلیت، نسبت Cu/S از 0/9 در کولیت به 1/12 در یاروویت و 1/45 در اسپینوکوپیت و 1/64 در گریت و 1/77 در آنیلیت افزایش یافته است. این روند افزایش محتوای مس و کاهش گوگرد را در طی اکسایش کولیت به آنیلیت نشان می دهد. لازم به ذکر است که روند هوازدگی در منطقه ادامه داشته و محصول نهایی اکسایش کولیت، کالکوسیت ثانوی خواهد بود. همانطوری که در شکل 3 مشخص است کانیهای یاروویت، اسپینوکوپیت، گریت و آنیلیت به عنوان محصولات دگرسانی کولیت در نمونه هایی دیده می شود که کالکوپیریت هوازدگی زیادی را تحمل کرده است. به طوری که در این نمونه ها بخش زیادی از کالکوپیریت به محصولات ثانوی دگرسان شده است. هوازدگی 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 نمونه ها، 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.

4-5- 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. مالاکیت غالباً به شکل جانشینی در کانیهای کربناتی سنگ میزبان به صورت هاله ای سبز رنگ اطراف اکسید و هیدروکسیدهای آهن دیده می شود. مهم ترین 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 0/03 درصد ($\text{pCO}_2 = 10^{-3.45} \text{ atm}$) است. میزان فعالیت یون کربنات یا بی کربنات، محدوده این دو کانی را تعیین می کند. آزوریت در $\text{Loga HCO}_3^- > -4.3$ و pH نزدیک به خنثی و مالاکیت در محلولهای با خاصیت قلیایی بیشتر و با $\text{Loga HCO}_3^- > -4.3$ پایدار





5- خلاصه و نتیجه گیری

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 کالکوپریت توسط کانیهای پیریت و همچنین عنصر طلا کنترل شده است.

خنثی شدن محلولهای اسیدی مس دار حاصل از دگرسانی کالکوپریت توسط کانیهای کلسیت سنگ میزبان، مهمترین عامل تشکیل کربناتهای آبدار مس است. با توجه به شکل گیری غالب مالاکیت نسبت به آزوریت، pH محیط در هنگام تشکیل کربناتهای مس دار بیش از 6/95 و فوگاسیته CO_2 نیز کمتر از $10^{-3.45}$ بوده است.

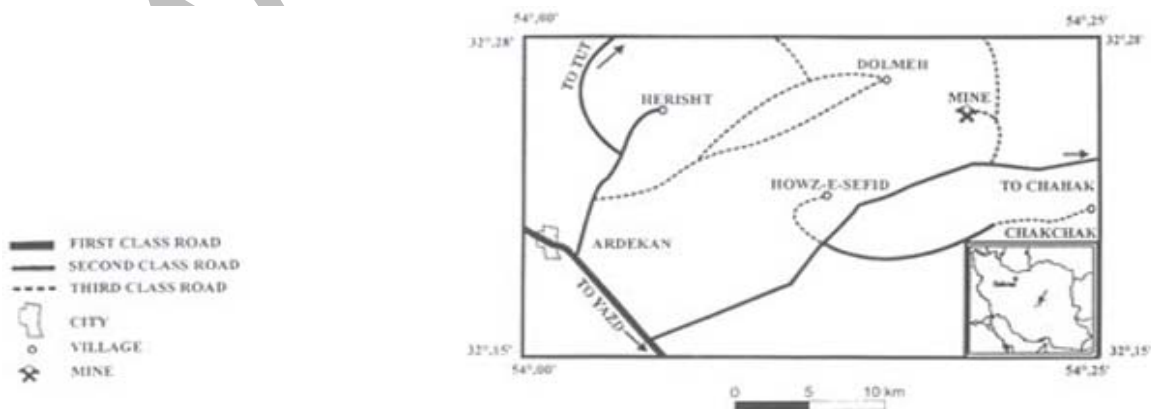
در بسیاری از کانسارهای مس، غنی سازی ثانوی مس به علت ورود مس از بخشهای بالایی و اکسیدی توده معدنی به بخشهای کاهیده است و غنی شدگی به علت جایگزینی مس در شبکه کانیهای سولفیدی اولیه است. مطالعات اخیر شکل دیگری از غنی شدگی مس را به صورت درجا نشان می‌دهد، به طوری که اکسایش متوالی کانیهای مس دار و خروج گوگرد سبب غنی شدگی درجای مس شده است. طی این فرایند، مس اضافی وارد سیستم نشده است. پدیده اخیر غالباً در زونهای رخ می‌دهد که کمتر تحت تأثیر آبهای اکسیژن دار قرار دارند.

سیاسکزاری

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.

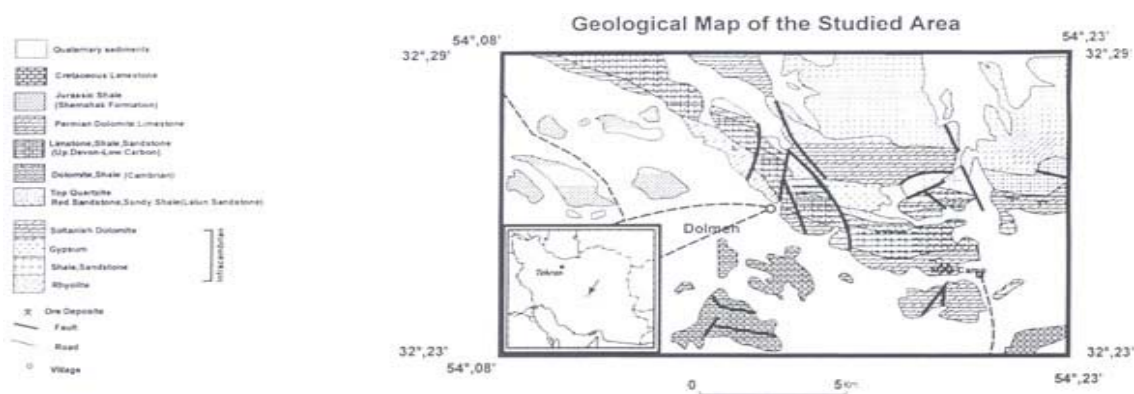
کالکوپریت مهمترین کانی اولیه مس دار در کانسار باریت اردکان است که به شکل پراکنده همراه با ماده معدنی باریت و سنگ میزبان کربناتی کانسار دیده می‌شود. در این کانسار کانیهای فلزی به دو گروه دسته بندی می‌شوند. کانیهای فلزی اولیه عمدتاً شامل کالکوپریت و پیریت و کانیهای اکسیدی شامل سولفیدهای ثانوی مس، کربناتهای آبدار مس و اکسید و هیدروکسیدهای آهن و مس است. نتایج ژئوشیمیایی دگرسانی کالکوپریت را به آنالیت در دو مرحله نشان می‌دهد. مرحله اول، دگرسانی کالکوپریت به کولیت که با کاهش آهن و افزایش مس و گوگرد همراه بوده است و مرحله دوم که طی آن کولیت به آنالیت تبدیل شده است. در این مرحله با کاهش گوگرد، محتوای مس افزایش یافته است. مجموعه این تغییرات عنصری حین دگرسانی، سبب نوعی غنی شدگی سوپرزن به صورت درجا در کانسنگ فلزی شده است. در نتیجه دگرسانی کولیت به آنالیت، نسبت Cu/S از 0/9 در کولیت به 1/77 در آنالیت افزایش یافته است. این داده‌ها کاهش گوگرد را همزمان با افزایش مس نشان می‌دهد.

در بخشهایی از کانسار که پیریت و کالکوپریت در ارتباط مستقیم با یکدیگر بوده‌اند، واکنشهای گالوانی بین آنها نقش مهمی در روند دگرسانی کالکوپریت داشته است. در این پیل شیمیایی، پیریت قطب کاتد پیل و کالکوپریت 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 کالکوپریت 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



شکل 1- موقعیت منطقه و راههای دسترسی به منطقه مورد مطالعه

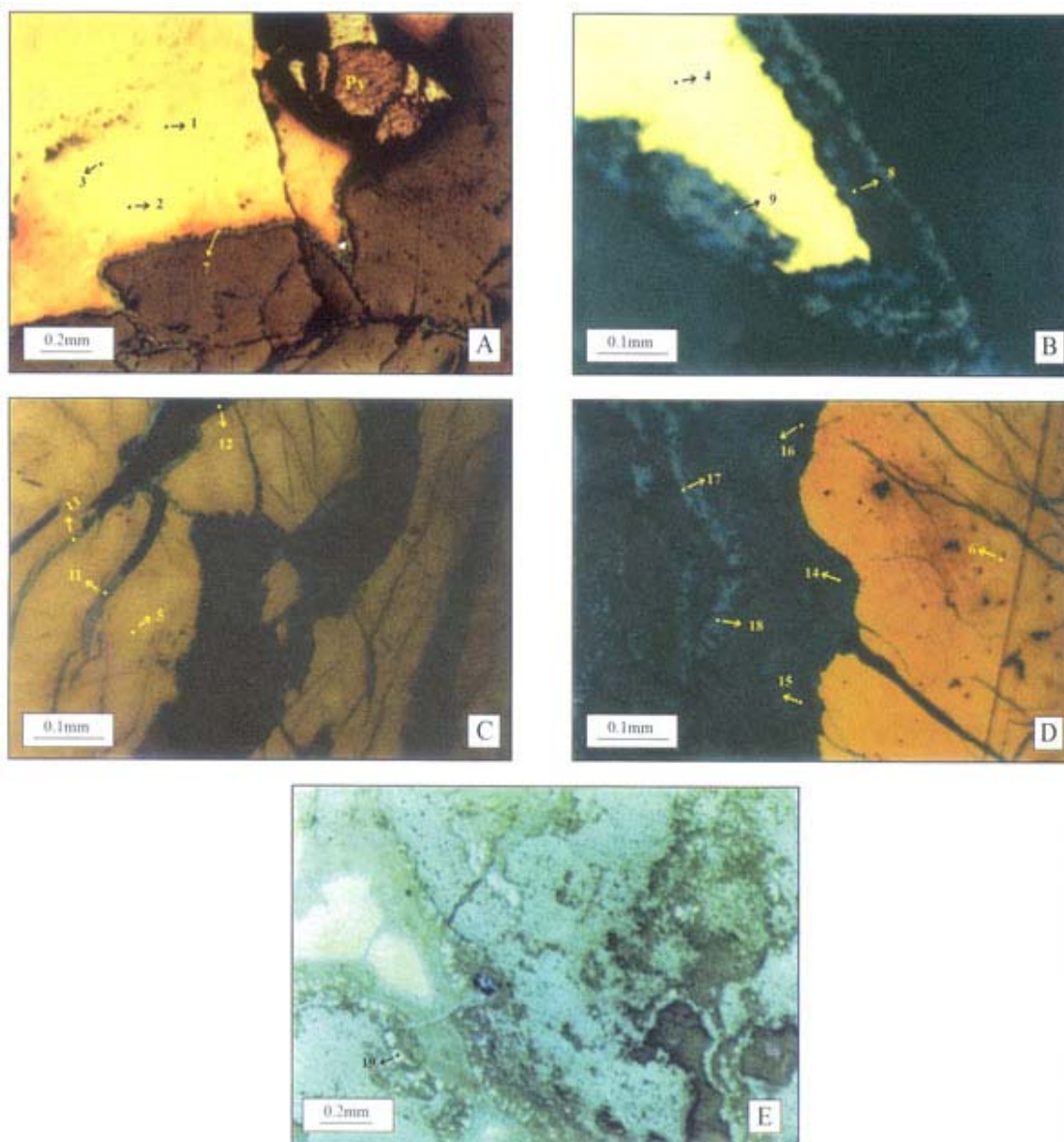




شکل 2- نقشه زمین شناسی منطقه مورد مطالعه و نواحی اطراف (اقتباس از نقشه زمین شناسی چهارگوش اردکان با اندکی تغییر)

جدول 1- نتایج تجزیه نقطه‌ای سولفیدهای مس در نمونه‌های مورد مطالعه به روش EDXA
ND: Not determined

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

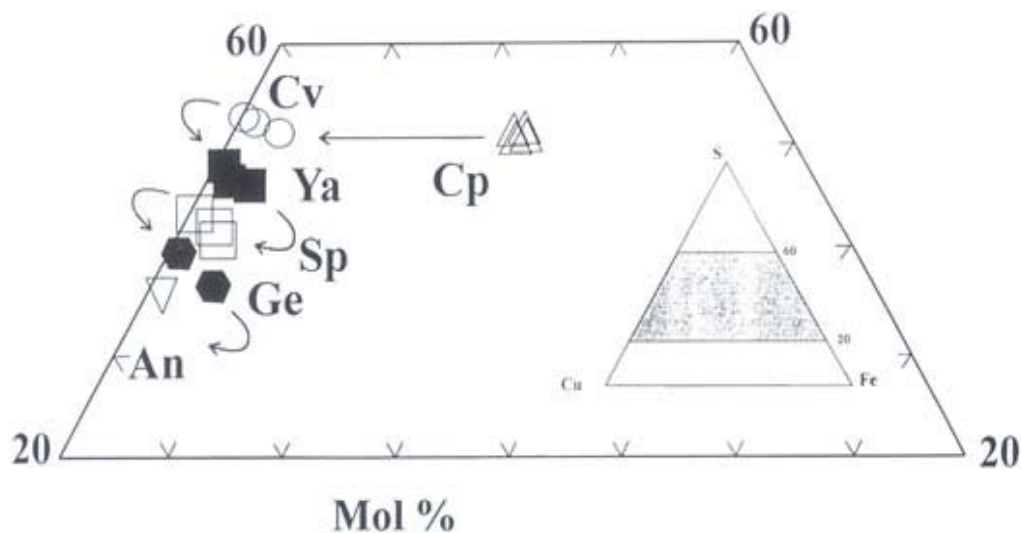


شکل 3- A) تشکیل هاله نازکی از کوولیت در اطراف کالکوپریت، این اولین مرحله دگرسانی کالکوپریت را با تشکیل کوولیت نشان می‌دهد. تماس مستقیم پیریت (Py) با کالکوپریت، نقاط 1 و 2 و 3 کالکوپریت و نقطه 7 کوولیت، B) نقطه 4 کالکوپریت و نقاط 8 و 9 کوولیت می‌باشد.

C) گسترش یاروویت به صورت هاله و رگچه‌هایی در اطراف و درون کالکوپریت، نقاط 11، 12 و 13 فاز سولفیدی یاروویت و نقطه 5 کالکوپریت.

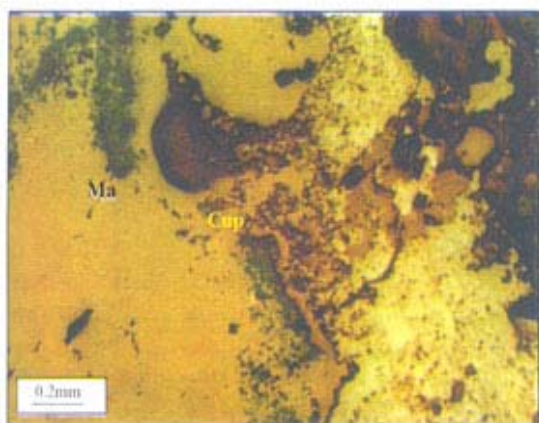
D) نقاط 14، 15 و 16 معرف اسیونکوویت و 17 و 18 گریت را نشان می‌دهد. نقطه 6 کالکوپریت است. تشکیل هاله‌های دگرسانی سولفیدی در اطراف کالکوپریت، E) گریت فاز سولفیدی چسبیده به کالکوپریت و نقطه 19 آنیلیت را نشان می‌دهد. همواره فازهای غنی از مس دورتر از کالکوپریت قرار دارند.



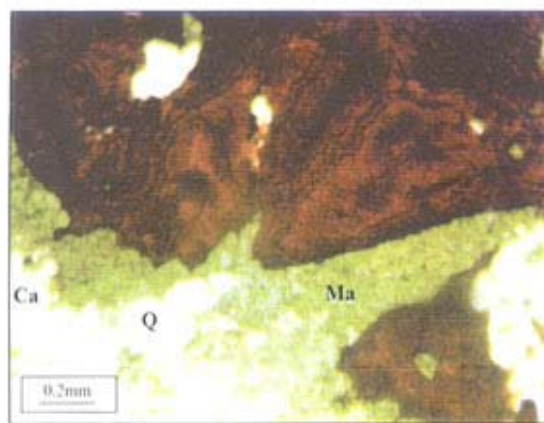


Cp: Chalcopyrite
 Cv: Covellite
 Ya: Yarrowite
 Sp: Spionkopite
 Ge: Geerite
 An: Anilite

شکل 4- موقعیت کالکوپیریت و سولفیدهای ثانوی مس روی دیاگرام Cu-Fe-S از کانسار باریت اردکان



شکل 6- شکل گیری کوپریت (Cup) و مالاکیت (Ma) در نمونه‌های اکسیدی و تبدیل آنها به یکدیگر



شکل 5- 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

خونی، ن.، 1363- روند هوازدگی کانسار مس پرفیری سرچشمه و تکاپونی در راه جلوگیری از آن، انتشارات داخلی سازمان زمین شناسی، گزارش داخلی، 23 صفحه
شکاری فرد، ع.، 1378- بررسی نحوه تشکیل کانسار باریت اردکان از دیدگاه ژئوشیمیایی و نگرشی ویژه بر دگرسانی کالکوپریت، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تهران، دانشکده علوم، 154 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_5S_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*. *Biootechnol. Bioeng.*, Vol. 12, 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, 31st 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.
- Thorner, 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.

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

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

*دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه تهران، تهران، ایران
**دانشکده زمین شناسی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

