



اهمیت مطالعات مینرالوژیک بر روی سرباره های ذوب قدیمی در پاراژنز کانیهای فلزی

سید محمد امین امامی

دانشجوی دکتری در گروه مینرالوژی و کریستال شیمی در دانشگاه یوهانس گوتنبرگ، ماینز \ آلمان
مسئول گروه زمین شناسی و آرکئومتری در بنیاد پژوهشی پارسه - پاسارگاد. شیراز، مرودشت، محوطه
تاریخی تخت جمشید

E-mail: sma_emami@yahoo.de

چکیده

مطالعات آرکئومتالورژیک بر روی سرباره های قدیمی ذوب فلز در پاره ای موارد نشانگر وجود کانیهای ارزشمند دیگری در رگه اصلی معدنی می باشد. مطالعه بر روی پاراژنز کانیهای بوجود آمده در بافت سرباره ها، و شرایط پایداری این کانیها ما را به سمت فهم تکنولوژی مورد استفاده جهت استحصال فلزات در دنیای قدیم راهنمایی می کند. در این راستا فازهای مختلف سرباره بر اساس نوع فلز استخراج شده مورد بررسی و تفسیر قرار می گیرند تا بدین وسیله فرضیه ای جهت چگونگی استحصال و به آوری مواد معدنی معین گردد. مطالعات پتروژیک بر روی سرباره های معادن فلزی مشهور دنیا نظیر سرچشمه (Cu) و گل گوهر (Fe) در ایران، ریو تینتو^۱ (Cu) و مونت رومرو^۲ (Ag) در اسپانیا [۱۰]، تیمنا^۳ (Cu) در اردن [۱]، این شی و

^۱ Rio Tinto، از مهمترین کنسارهای مس پورفیری در اروپا در جنوب اسپانیا می باشد که در کمربند مشهور پیریت دنیا قرار دارد. مس از این رگه به تازگی به روش بیو لیچینگ (Bioleaching) استخراج می شود. (P. T. Craddock & I. C. Freestone & M. H. Ortiz, 1987)

^۲ Monte Romero، از ذخایر مهم مس و نقره در جنوب شرق اسپانیا می باشد. در زمان فنیقی ها از این معدن نقره استخراج می شده.

(B. Rotenberg & Ph. Andrews & I. Keesmann, 1986)

^۳ Timna، رگه کانی سازی مس در جنوب اردن و شمال شرق صحرای سینایی. این معدن از دوران کالکولیتیک استخراج می شده اند.

(E. Krawczyk & I. Keesmann, 1986)



چنگ چو^۱ (Cu/Sn) در تایلند [2]، کارتاگو^۲ (Cu/Ag) در تونس و حتی تولا هوئن^۳ (Cu/Turquoise) در شیلی [3] باعث درک این مهم گردیده است که سرباره شناسی حتی در جهت نوع کانی سازی و اکتشاف برخی مواد معدنی کاربرد فراوانی دارد. این مطالعات در ایران در معدن مس چاه موسی در طرود مورد بررسی قرار گرفت و نتایج آزمایشات شیمیایی در صد زیادی از فلزاتی نظیر آنتیمون، بیسموت، آرسنیک و نقره را در ذخیره اصلی معدن به اثبات می رساند. در این راستا مطالعه بر روی مقاطع میکروسکوپی و پدیدار گشتن فازهای ثانویه چون دومیکت در مس ما را به سمت یک صنعت آلیاژ سازی در این ناحیه راهنمایی می کند.

متالورژی، آرکئومتالورژی، اکتشاف معدن، سرباره، پتروگرافی، ژئوشیمی

۱. مقدمه

استخراج فلزاتی نظیر مس، طلا، نقره، سرب و روی را به ایرانیان نسبت میدهند، و در این راستا مناطق بسیاری نیز اثبات کننده وجود معدنکاران و صنعتگران قدیمی در فلات ایران میباشد. در این خصوص اولین اثری که در اکثر مواقع به چشم می خورد، سرباره های ذوب فلز می باشند. از آنجایی که سرباره های ذوب مواد طبیعی نبوده، بلکه نتیجه و ماحصل دست بشر و تفکر بشر در جهت به آوری مواد خام در زمان خود بوده اند، لذا مطالعه بر روی آنان از پیچیده گی خاصی برخوردار است. فاکتورهای در نظر گرفته شده برای مطالعه سرباره ها تلفیقی است از مطالعات پتروگرافی و متالوگرافی. در مطالعات فلز کاری علاوه بر روشهای پترولوژیکی و میکروسکوپی، روشهای زیر در جهت جوابگویی به سئوالات از اهمیت زیادی برخوردار میباشد. ۱- نتایج حاصل از آزمایشات شیمی تر و شیمی دستگاهی نظیر XRF, XRD, EMS- Microsonde. ۲- زمین شناسی اقتصادی، پترولوژی تخصصی سرباره ها. ۳- بررسی و مطالعه اطلاعات حاصل از متالورژی صنعتی. با مطالعه سیستماتیک و استفاده از روشهای ذکر شده بر روی چنین موضوعاتی سعی بر آنست که به سئوالاتی از این قبیل پاسخ داده شود؛ (۱) شناخت فلز مورد استخراج و یا دیگر فلزات موجود در ناحیه بصورت Trace و روشهای کانه آرایی. (۲) روشهای معدنکاری و استخراج فلز. (۳) متالورژی بعنوان یک روش جهت دار جهت شناسایی تکنیک بکار رفته.

¹ Yen-shih & Cheng-chou

² Kartago, محل ذوب و استخراج مس و نقره در زمان فنیقی ها و سپس رومی ها.

³ Cerro Tulahué'n, ذخیره معروف مس و فیروزه در رشته کوههای جنوبی آند در شیلی.



۲. تعریف سرباره و دسته بندی سیستماتیک آن.

سرباره ها تفاله های سیلیکاته ناشی از فرایند ذوب می باشند. سرباره ها یا بصورت یک سیلیکات مذاب و یا بصورت مخلوطی از چند سیلیکات دیده می شوند، که در هر حال بافت شیشه ای دارند. در شرایط خاص ترکیب سرباره ها همچنین شامل برخی ترکیبات چون اکسیدها، فسفات ها، برات ها، سولفیدها، کاربیدها و فلزات بصورت طبیعی می باشد. با توجه به این نکته، ترکیب شیمیایی سرباره ها بصورت یک رنج خاص و پیچیده از ترکیبات مختلف در شرایط خاص ترمودینامیکی می باشد. در بسیاری موارد قطعات دیواره های ذوب کوره و یا ماسه سنگهای حرارت دیده شده هم جزو سرباره ها رده بندی شده اند که در حقیقت این رده بندی تمایز با تعریف علمی سرباره پیدا می کند. قطعات سنگی یا ماسه ای کف کوره نیز جزو دسته سرباره ها تلقی نمی شوند، علی رغم اینکه این قطعات به همراه قطعات دیواره کوره اطلاعات زیادی راجع به فرایند پخت و در برخی موارد میزان درجه حرارت در طی عملیات ذوب بدست می دهند. سرباره ها را با توجه به شرایط استحصال و خصوصیات فیزیکی و شیمیایی طبق ذیل تقسیم بندی می کنند [4].

(۱) سرباره های متالورژیک (Metallurgical Slags)

- non-ferrous metall smelting, نظیر سرباره های ذوب فلزاتی نظیر مس، سرب، قلع و یا آلیاژها
- bloomery hearths for wrought iron
- iron smelting

(۲) سرباره های غیر متالورژیک (non-Metallurgical- Technological Slags)

- lime kiln and tile manufacturing, نظیر قطعات دیواره کوره و کف کوره.
- glass-making, نظیر ماسه های حرارت دیده در اثر فرایند پخت و یا شیشه سازی.
سرباره ها با توجه به رنگ، بافت، رنگ پودر، تخلخل، ساختار، خوردگی و وزن حجمی خود مشخصات ظاهری خاصی را نشان می دهند که بر طبق این خصوصیات بطور ماکروسکوپییک طبقه بندی می گردند. از مشخصات مهم ظاهری سرباره ها عبارتند از:

رنگ: با توجه به درصد بالای ترکیبات سیلیکاته آهن در سرباره، رنگ آن بیشتر به سیاه تا خاکستری تیره تمایل دارد و سطح قطعات بسیار براق و شیشه ای است. سرباره های ذوب مس با رنگ سیاه تا قهوه ای روشن، که در بافت خود شیارهای قرمزی اشکار می سازند ناشی از وجود اکسید های مس است.

بافت: بسیاری از سرباره ها دارای بافت جریانی بر روی سطح خود می باشند. این بافت در برخی موارد مشابه بافت سنگهای آذرین بیرونی چون ریولیت می باشند. در برخی موارد با توجه به درجه حرارتهای بالا بافت



سرباره بصورت شیشه ای و براق ظاهر می شود (مانند افسیدین). در حالت‌های خاص بالاخص در تکنولوژی ذوب آهن در قدیم سرباره ها شکل نیمدایره کف کوره را بخود گرفته (بدلیل وزن حجمی بالا) و حالت جریانی از خود نشان نمی دهند، که در این حالت به آنان به اصطلاح "Kallote" اطلاق می شود. بافت جریانی نشان دهنده غلظت زیاد مذاب می باشد. تنوع ساختاری سرباره ها با توجه به تکنیک استحصال و ذوب تفاوت می کند.

تخلخل: تخلخل در اکثر سرباره ها بوفور دیده می شود این تخلخل یا ناشی از وجود حفرات گازی است که در اثر عملیات ذوب حرارت دیده و فرار بوده و از سیستم خارج شده اند و یا در برخی موارد وجود کانیهای فرعی باعث بوجود آمدن تخلخل در بافت سرباره می گردد. در برخی موارد از روی مقدار تخلخل و موقعیت زمین شناسی منطقه می توان بوجود نوع گازهای نادر در محیط یا کانسار نظیر ارسنیک پی برد. در سرباره های با تخلخل بالا گاهی قطعات مواد سوختنی نظیر ذغال چوب نیز دیده می شود.

خوردگی: در این مورد بایستی گفت که منظور ما حقیقتاً خوردگی است یا اکسیداسیون. بیشتر فعالیتهای ظاهری روی سطح سرباره ناشی از وجود اکسیداسیون سطحی سرباره می باشد. این مورد بخصوص در مورد سرباره های ذوب آهن صدق می کند. در مورد سرباره های مس لفظ صحیح تر خوردگی است چرا که با توجه به شرایط تاثیر گذار محیط، و ترکیباتی که نقش الکترولیت در زون کانی ساز ایفا می کنند پارائزهای مختلفی پدیدار می گردد. برای مثال در زون کانی سازی مس در صورت نبودن سولفور در محلول کانی ساز و اشباع بودن آن از کلر (در حد موجود در آب دریا) و کربنات در حال تعادل با محیط (زون اکسیداسیون)، یونهای CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO_3 در سیستم در حال تعادل باقی می مانند که نتیجه آن حوضه تعادلی کوپریت (Cu_2O) و مالاکیت ($[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3]$) و پاراتاکامیت ($[\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}]$) در سیستم می باشد [6]. این در حالتی است که ما در ساختار میکروسکوپی نمونه فوق اثری از پارائز دو کانی مهم مس دار یعنی آزوریت ($[\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2]$) و گئورگیت ($[\text{Cu}_5(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$) نداریم، چرا که این دو کانی در محلول کربناته در حال تعادل با محیط، پایداری در سیستم از خود نشان نمی دهند و بنابراین در مقاطع میکروسکوپی نیز دیده نمی شوند (نمودار ۱).

از دیگر پارامترهای کاربردی در طبقه بندی سرباره ها می توان از رنگ پودر و وزن حجمی سرباره نام برد (حدود ۳ الی ۵ g/cm^3). این فاکتور بیشتر در سرعت انجماد و مراحل سرباره سازی دخیل می باشد. خصوصیات ژئومورفولوژیک منطقه پراکندگی، خاصیت مغناطیسی سرباره، تیپولوژی سرباره (شباهت یا تفاوت از لحاظ آماری با سرباره های یافت شده از همان محل)، چینه شناسی یا لایه بندی سرباره از خصوصیات قابل توجه در سرباره ها هستند.



۳. شیمی سرباره و ترکیب فازهای پدیدار شده در ساختار آن.

ترکیبات اصلی شیمیایی (major components) سرباره ها چه آهنی و چه فلزی نظیر سرباره های ذوب مس و سرب شامل، CaO ، FeO و SiO_2 است. این در حالی است که در برخی از سرباره ها، آهن بصورت Fe_2O_3 نیز ظاهر می گردد. ترکیبات متغیر در سرباره ها (variable component) شامل، MgO ، MnO ، Al_2O_3 ، P_2O_5 و آلکالی اکسیدها می باشد. وجود فازهای فلزی در سرباره بیشتر بیانگر یک شیوه و روش است تا یک استثنا و یا یک مورد غیر عادی. برای مطالعه بر روی رابطه منطقی بین ترکیب شیمیایی یک سرباره و فازهای بوجود آمده در ساختار آن بایستی در وهله اول مفهوم فاز را درک کرد. بطور کلی فاز عبارتست از محدوده ای که یک ترکیب شیمیایی خواص فیزیکی و شیمیایی ثابتی را از خود نشان می دهد و عبارتی بصورت هموژن پدیدار می گردد. این محدوده بایستی توسط مرزهایی که در فرای آنان ترکیب مذکور حالت فیزیکی خود را تغییر می دهد مشخص شود (فاز مایع، جامد و گاز). توضیح نمودارهای ترمودینامیک موضوع بحث شیمی - فیزیک است که از حیطة این مقاله خارج است. مطالعات ترکیب شیمیایی سرباره ها بر اساس آزمایشات شیمی تجزیه با استفاده از نمودارهای مثلثی در ترمودینامیک بررسی می شود. سه وجه این نمودارها بیشتر اکسیدهای اصلی (از لحاظ درصد وزنی) را شامل می شود نظیر FeO ، SiO_2 و Al_2O_3 . در این حالت بررسی کامل یک دیاگرام سه وجهی کاری بس مشکل است چرا که برای هر ترکیب بایستی سه متغیر درجه حرارت، فشار و ترکیب شیمیایی را در نظر گرفت. در حالتی که فشار بخار تشکیل سیلیکاتها در سیستم غیر محسوس باشد می توان از خطوط هم دما (Isotherms) برای تفسیر این نمودارها استفاده کرد. نمودارهای مثلثی در اکثر مواقع از اکسیدهای اصلی تشکیل شده اند که همگی با هم در شرایط خاص در حال تعادل می باشند. برای مثال اولین نمودارهای مثلثی بر روی سرباره های ناحیه Timna از اسرائیل انجام شد که رئوس نمودار شامل؛ CaO ، FeO و SiO_2 می باشد [۴]. برای جلوگیری از خطاهای احتمالی و دقیق بودن نمودارهای مثلثی با توجه به رفتار ترکیبات شیمیایی در ساختار سرباره ها، Lupu, 1970 ترکیبات زیر را در سه وجه مثلث جایگزین ساخت که شامل؛ $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) - (\text{FeO} + \text{MnO}) - (\text{CaO} + \text{MgO})$ بودند. مطالعات بر روی سرباره های ذوب آهن در دوران فنیقی ها و رومی ها و آنالیز نمونه ها نمودار مثلثی با وجوه، FeO ، SiO_2 و $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ را بدست داد (نمودار ۲). این سیستم بطور عمده در فاز شیشه ای سرباره های تکنولوژی آهن دیده می شود. با توجه به شباهتهای زیاد بین این ترکیبات در ذوب آهن و ذوب مس یا سرب، می توان نمودار فوق را برای تکنولوژی ذوب مس و سرب نیز استفاده کرد، منوط بر اینکه درصد CaO بالا نباشد [7]. با توجه به تغییرات زیاد درصد CaO در سرباره ها دو نمودار سه وجهی برای طبقه بندی شیمیایی آنان ارائه گردید که عبارتند از؛ ۱. سیستم با CaO کم که رئوس مثلث در این سیستم شامل، FeO ، SiO_2 و $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (آنورتیت) و ۲. سیستم با CaO بالا که رئوس مثلث در این سیستم شامل، FeO ،



تمامی نمودارهای مثلثی در اصل بر گرفته و بیان شده از نمودارهای هرمی شکلی هستند که چهار گوشه این هرم عبارتند از: $(\text{CaO}+\text{BaO}+\text{Al}_2\text{O}_3)$ - $(\text{FeO}+\text{MnO}+\text{ZnO}+\text{MgO}) - (\text{SiO}_2+\text{P}_2\text{O}_5)$. (Al_2O_3) . این روش در سال ۲۰۰۲ بر روی نمونه های سربراره معدن مس چاه مسی در طرود (ایران، ۱۳۰ کیلومتری جنوب شاهرود) انجام گردید که بر اساس آن سربراره های ناحیه به چهار دسته متفاوت تقسیم بندی گردیدند. از روی این چهار دسته متفاوت سه تکنیک متفاوت ذوب مس و یک ناحیه مختص استحصال نقره به اثبات رسید [5] (نمودار ۳). تکنیک استحصال نقره در این منطقه با استفاده از روش معمول قال گذاری انجام می گردیده که تکنیک استحصال و شواهد آن با توجه به عکسهای میکروسکوپی در بخش بعدی معرفی می گردد. در طی فرایند تشکیل سربراره، ماده معدنی محصولات مختلفی را با توجه به نوع کانی فلزی ایجاد می کند. ترکیبات بوجود آمده حاصل تبادلات فیزیکوشیمیایی ماده معدنی در حین عملیات ذوب تا انجماد است. این ترکیبات برای مثال در نمودار 4 برای فلز مس در حین عملیات ذوب نشان داده شده است. چنانچه در این نمودار مشهود است منطقه I، منطقه وجود فاز فلزی مذاب است. در ناحیه II ترکیبات سنگین تر نظیر سرب و برخی ترکیبات فلزی یا شبه فلزی شروع به کریستالیزاسیون می کند. در این منطقه ترکیب اصلی فاز مذاب در حقیقت ترکیبی از کالکوپریت می باشد. عناصر کمیاب در مذاب در برخی موارد نمایانگر منشأ کانسار از لحاظ ژئوشیمی می باشد. ناحیه III منطقه تشکیل حفراتی است که در اثر تبخیر مواد فرار نظیر سولفورها بوجود می آیند. حفرات گازی همیشه به دلیل وجود مواد فرار نیست، بلکه در مواقعی بستگی به قابلیت کشش و جذب شبکه های کریستالی در درجه حرارتهای خاص در حالت مذاب دارد. قابلیت انحلال فلزات در یکدیگر همیشه محدود به شبکه کریستالی فلز و درجه حرارتی است که در آن پیوندهای بین ملکولها در شبکه کریستالی ناپایدار می گردد. فاز اصلی در این ناحیه کالکوپریت می باشد که بدلیل درصد زیاد آهن بطور ثانوی تشکیل گردیده است. این مورد در مرحله IV دوباره تکرار می شود. با توجه به فرمول شیمیایی کالکوپریت (CuFeS_2) می توان چنین استنباط کرد که، Cu در طی فرایند استحصال به خارج از سیستم منتقل می شود، S یا بصورت سولفات تبخیر شده و از سیستم خارج می شود و یا بصورت سولفید باعث تشکیل کانی پیریت (FeS_2) می گردد. در ماده معدنی مورد مطالعه در این مثال به دلیل وجود آرسنیک بسیار بالا سولفید جای خود را در ابتدا به آرسنیک داده و سپس توسط سولفید های موجود در مذاب دوباره جایگزین می شود. این فرایند به دلیل تمایل بیشتر جذب سولفید در آهن در مقایسه با آرسنیک می باشد. در نتیجه چنین فرایندی در مرحله IV ترکیبات آرسنیک آهن نظیر آرسنوپریت FeAsS در مخلوط جامد پدیدار می گردند [8]. در طی ناحیه IV ترکیبات سبک و سیلیکاته خود را بر روی مذاب رسانده و باعث تشکیل قسمت شیشه ای و سیلیکاته در سربراره می شود که در مقاطع میکروسکوپی آن را Flotation structure می نامند.



۴. پترولوژی و ساختار مینرالوژیک سرباره ها.

سرباره ها از ترکیبات سیلیکاته تشکیل شده اند. آنچه که سرباره های قدیمی بالاخص در ساختار خود آشکار می سازند وجود یکسری فازها و کانی های خاص است. این بدین خاطر است که سرباره ها در حقیقت ساخته دست و تفکر بشر می باشند و دخالت انسان باعث بوجود آمدن فازهایی است که شاید بطور طبیعی چنین فازهایی را نتوان دید و یا در حیطه پایداری (پایداری ترمودینامیکی) طبیعی خویش نباشند. فازهای موجود در سرباره های فلزی را بطور کلی به فازهای سیلیکاته، اکسیدی، سولفیدی (یا ارسنیدی و سولفاتی و ...) و فلزی تقسیم بندی می نمایند. [9]

۱.۴. فازهای سیلیکاته.

در سرباره های فلزی فاز سیلیکاته را با توجه به نسبت بین اکسید های فلزی (MeO) و سیلیس (SiO_2) طبقه بندی می کنند. با توجه به این موضوع سیلیکاته های مهم در بافت سرباره ها بطور کلی عبارتند از [4]:

MeO : SiO_2	silicate examples
2 : 1	Fayalite = $2(\text{Fe}, \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Mn})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$
2 : 1	Monticellite = $(\text{Fe}, \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Mn})\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
1.5 : 1	Akermanite = $(\text{Fe}, \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Mn})\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$
1 : 1	Pyroxene = $(\text{Fe}, \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Mn})\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$

کریستوبالیت: کریستوبالیت بعنوان ساختار پایدار کوارتز در درجه حرارتهای بالا، در سرباره های با درصد زیاد سیلیس دیده می شوند. این نوع کوارتز بیشتر به همراه فایالیت و پیروکسن دیده می شود. فاز SiO_2 در حالتی که با دیگر اکسیدها نظیر مگنتیت یا اسپینل های دیگر شکل گرفته باشد نشان دهنده کمبود انرژی حرارتی و ممانعت از ذوب فلز است.

فایالیت: $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ یا Fe_2SiO_4 از مهمترین فازهای متشکله در سرباره ها است. فاز FeSiO_3 یا $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ که بطور تئوری مشخص کننده پیروکسن است، در این سیستم ناپایدار است. در سیستم سرباره های غنی از SiO_2 که مقدار MgO و CaO به حد قابل ملاحظه ای باشند، پیروکسن های با آهن و کلسیم بالا نظیر هیپرستن $(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{Si}_2\text{O}_6$ و هدنبرژیت $(\text{CaFeSi}_2\text{O}_6)$ پدیدار می گردند. بنابراین در صد کم کلسیم موجود در سیستم باعث کریستالیزه شدن و تولید ساختار فایالیت می کند (تصویر ۱). اگر مقدار کلسیم از حد تولید فایالیت هم فراتر رود در نتیجه در سیستم سیلیکاته های گروه مونتی سلیت $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{CaSiO}_4$ مشاهده می شوند.



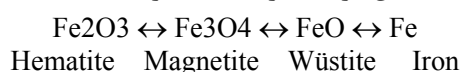
پیروکسن: پیروکسن ها از فازهای بسیار مهم در ساختار سرباره ها می باشند. شرایط پایداری پیروکسن در سرباره ها بسیار متفاوت بوده. پیروکسن ها در شرایطی بوجود می آیند که درصد CaO و FeO بالا باشد. پیروکسن ها معمولاً درصد MgO بالایی را از خود نشان داده و به همین دلیل دارای خاصیت چند رنگی می باشند. افزایش میزان Al_2O_3 و SiO_2 دلیل است بر این موضوع که در حین عملیات ذوب درجه حرارت کاهش پیدا کرده است. و به همین دلیل پیروکسها قبل از الیوین تشکیل یافته اند (تصاویر ۲). از جمله پارائزهای مختلف پیروکسن که بواسطه میکروسوند الکترونی قابل تشخیص می باشد، می توان از دیوپسید، هدرنرژیت و ولاستونیت نام برد.

ملیلیت: ملیلیتها از سیلیکاتهای با ساختار کلی $(Ca,Na,K)_2(Mg,Fe^{2+},Fe^{3+},Al)(Si,Al)_2O_7$ هستند. که در سنگهای طبیعی بصورت سری ایزومورفی آکرماتیت - گلنیت بوجود می آیند. شرایط تشکیل این کانی سیستم با درصد بالای CaO و SiO_2 است [5]. این کانی در حقیقت از مشخصه های سیستم ذوب در کوره با عملیات دم دادن است. در برخی موارد ملیلیت در کنار اسپینل پدیدار می گردد که این خود ناشی از تعادلی بودن سیستم می باشد و در برخی موارد در کنار پیروکسن که می تواند در اثر شرایط احیاء بوده باشد (تصویر ۳).

۲.۴. فازهای اکسیدی.

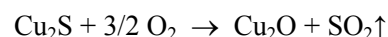
مگنتیت و ووستیت: FeO و Fe_3O_4 ، از کانی های آهن داری است که هم آهن دو ظرفیتی و هم آهن سه ظرفیتی را در فرمول خود دارد. آهن دو ظرفیتی در چنین ترکیبی می تواند با عناصری چون Mg، Mn و Zn جایگزین گردد. و آهن سه ظرفیتی با Al و Cr. مگنتیت از کانی های پایدار در سیستم با درصد بالای آهن است. این کانی در حضور سولفید در سیستم تشکیل شده و بصورت ایدیومورف یا دندریتیک نمایان می شود (تصویر ۴). مگنتیت بصورت انواع اسپینل نیز در ساختار سرباره ها دیده می شود. اسپینل معمولاً اولین ساختاری است که در هنگام ذوب کریستالیزه می گردد. کریستال اسپینل در بافت سرباره یا دندریتیک و یا اکتاندرال می باشد [۱۰]. FeO یا ووستیت کانی مشترک در سرباره های ذوب، چه آهنی و چه غیر آهنی (مس، سرب) است. که اکثراً بصورت ناآمیختگی در مگنتیت دیده می شود.

هماتیت: هماتیت بصورت $Fe_2O_3 - \alpha$ کریستالیزه می گردد. این فاز در اثر تفریق تحت فشار بالای اکسیژن در سیستم از مگنتیت بوجود می آید. این فرایند در حقیقت فرایند اکسیداسیون مگنتیت است.

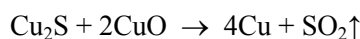




دلافوسیت و کوپریت: (CuFeO_2) دلافوسیت نیز در سیستمهای تحت فشار اکسیژن بالا پدید می آید. این کانی در اثر تفریق به مگنتیت تبدیل شده و یا بصورت ایتکتیک با کوپریت نمایان می شود. یا کوپریت (Cu_2O) از فازهای مشخصه اکسیداسیون یا سوپر اکسیداسیون مس است. کوپریت یا بصورت اولیه و یا ثانویه بوجود می آید [۱۴]. کوپریت اولیه در شرایط سوپر اکسیدایون بلافاصله بعد از کالکوزین بوجود می آید. این حالتی است که مس فلزی یا مات مس در سیستم دیده نمی شود (تصویر ۵).

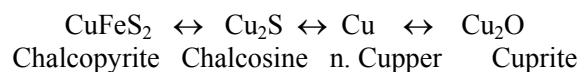


کوپریت ثانویه در اکثر مواقع بصورت یک لایه مرزی در کنار مس فلزی دیده می شود. این بدین معنی است که کوپریت در حین ذوب بوجود نیامده بلکه بعد از عملیات ذوب تشکیل گردیده است. علت تشکیل کوپریت ثانویه به این دلیل است که دو فاز کالکوزین و کوپریت از لحاظ ترمودینامیکی در کنار یکدیگر پایدار نیستند و با هم واکنش نشان می دهند [5].



۳.۴. فازهای سولفیدی

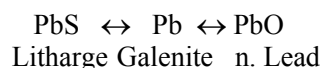
فازهای سولفیدی در سرباره عموماً در اثر استخراج کانسارهای سولفیدی پدید می آیند. فازهای سولفیدی یا بصورت سولفیدهای مس و یا بصورت سولفیدهای آهن در ترکیب سرباره پدیدار می شوند. تنها درصد کمی از ترکیبات سولفیدی قابلیت حلالی در فاز سیلیکاته را دارا می باشند. از تفریق سولفیدهای مس و آهن فازهایی مشابه با مس فلزی یا مات مس در بافت سرباره پدیدار می گردد. از فازهای سولفیدی مهم در سرباره ها می توان از $\text{Covellite} = \text{CuS}$ ، $\text{Chalcocite} = \text{Cu}_2\text{S}$ ، $\text{Bornite} = \text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ، $\text{Chalcopyrite} = \text{CuFeS}_2$ و $\text{Cubanite} = \text{CuFe}_2\text{S}_3$ نام برد (تصویر ۶). مراحل تشکیل سولفیدهای مس و پارائز احتمالی آنان در ساختار سرباره عبارتند از:



سولفیدهای آهن بیشتر از نوع $\text{Pyrrhotine} = \text{FeS}$ هستند. این ترکیب بیشتر در سرباره های ذوب مس و سرب دیده می شود. اغلب بصورت ایتکتوئید همراه با مگنتیت، کالکوسیت و بورنیت مشاهده می شود. پیروترین از فازهای سولفیدی است که حوضه پایداری کمی دارد و در محیط با فشار اکسیژن بالا به پیریت تبدیل می گردد. در برخی موارد پیروترین از تفریق سولفیدهای آهنی که در سرباره تشکیل می شوند نیست بلکه بقایای رگه اصلی آهن سولفیدی بوده است [۱۱]. این مورد خود به این معناست که رگه معدنی از عیار آهن بالایی برخوردار بوده، چرا که هنوز کانی سازی ثانویه در آن صورت نگرفته است. سولفیدهای سرب در سرباره ها به مقدار بسیار کمی مشاهده می شوند. سولفید سرب یا گالن در مواقعی در سرباره تشکیل می شود که در صد وزنی PbO و یا لیتارژ بالا باشد. وجود لیتارژ بالا با توجه به سرعت سریع اکسیداسیون



سرب نشان دهنده ذخیره قابل توجه سرب می باشد. این موارد با مطالعه بر روی سرباره های منطقه نخلک و باغ قرق دیده شده است. پاراژنز سرب و سولفید آن منوط به شرایط اکسیداسیون و احیا محیط عبارتند از:



در برخی موارد سولفیدهای روی نیز همراه با سرب ظاهر می گردند. ای در حالتی است که درصد وزنی Zn و S در سیستم زیاد باشد. سولفید روی با دو ساختار کریستالوگرافی متفاوت (اسفالریت و ورتسیت) همیشه در کنار سیلیکاتها در سرباره های سرب دیده می شود. این کانی در حضور آهن و منگنز پایداری بیشتری دارد.

۴.۴. فازهای فلزی.

بسیاری از متالورژیست ها بر این عقیده اند که بایستی درصد فلزات خالص یا آزاد در سرباره را به کمترین حد و یا صفر برسانیم. این امر غیر ممکن است. هیچ سرباره ای خالی از ترکیبات فلزی نیست. تفاوت بین سرباره های قدیمی و جدید در مقدار و چگونگی این فلزات است. سرب بصورت کوبیک با رخهای بسیار مشخص پدیدار می گردد. مس فلزی بصورت قطرات ریز و درشت در بافت بسیاری از سرباره های مس دیده می شود. مس فلزی در سرباره های ناحیه طرود حتی بعد از برش، با استفاده از چشم غیر مسلح نیز دیده می شوند. رنگ مقطع مس با توجه به عناصر کمیاب درون آن تفاوت می کند. اصولاً رنگ مس در مقاطع نازک قرمز می باشد ولی مقداری ارسنیک رنگ مس را روشنتر می سازد (تصویر ۷). ناخالصی بصورت سولفید رنگ مس را تیره می نماید. آهن در حالت خاص که بر روی آن کار نیز شده است بصورت کریستالهای کوچک و بزرگ و سوزنی شکل دیده می شود. درجه حرارت مشتعل شدن و پختن آهن بسیار کمتر از ذوب آن است (1535°)، و به همین دلیل آهن فلزی در سرباره ها دیده می شود [۱۲]. اما دیدن آهن فلزی در سرباره های مس و سرب یک امر غیر عادی است. اگر درصد وزنی آهن در سرباره های مسی یا سربی بالا باشد این بدین معنی است که آهن تحت شرایط احیا بسیار قوی تشکیل شده است. اکسیدهای آهن در فاز سیلیکاته کانی فیالیلت را تشکیل می دهند. آهن فلزی در حالتی خود را از سرباره جدا می سازد که غلظت سرباره بسیار پایین باشد. در تکنولوژی قدیمی ذوب مس در قسمت کف کوره های ذوب آهن و مس با یکدیگر دیده می شوند. این بدین دلیل است قابلیت حلالیت آهن در مس جامد بسیار کم است و بنابراین بصورت یک فاز جداگانه مشاهده می شود. وجود مس و سرب در سربارهها بیان کننده نکته بسیار جالبی است و آن استحصال نقره از معدن و یا وجود درصد نقره بالا در یک کانسار است (چاه مس در طرود) [۵]. دو فاز فلزی مس و سرب از لحاظ ترمودینامیکی قابلیت حلالیت در یکدیگر را ندارند. در ذخایری نظیر مس چاه موسی که سنگ مس آن دارای نقره قابل توجهی است، به سرباره هایی برخورد می کنیم که دو پاراژنز مس و سرب را در کنار یکدیگر به اثبات می رسانند. موردی که از لحاظ تئوری صحیح بنظر نمی رسد. داخل نمودن سرب در مذاب

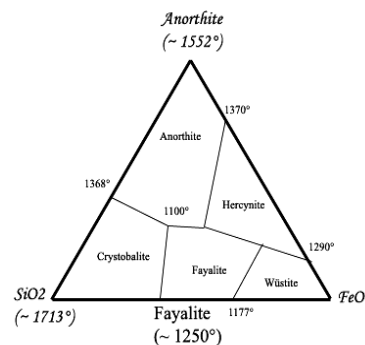
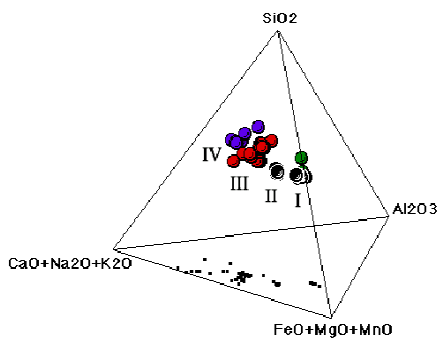
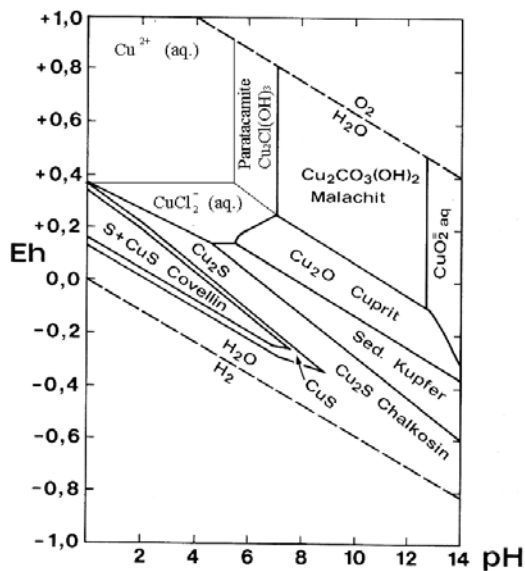


مس باعث جذب نقره موجود در مس به سرب شده و همراه با سرب در کف کوره ته نشست می شود (بدلیل وزن حجمی زیاد سرب). سرباره دارای مس فراوان به بیرون ریخته شده و سرب کف کوره در معرض فرایند اکسیداسیون قرار می گیرد. آنچه از این فرایند پس از تبدیل سرب به لیتارژ بجای می ماند نقره است. این تکنیک در سرباره های ناحیه طرود بوضوح نشان داده شده و اهمیت نقره معدن نیز به اثبات رسیده است [۱۳و۵] (تصویر ۸).

۵. بحث و نتیجه گیری.

آنچه مسلم است در هر نمونه سرباره اطلاعات بسیار زیادی نهفته است که بایستی به واقع و بسیار سیستماتیک مورد مطالعه قرار گیرد. سرباره های ذوب قدیمی و باستانی نتنها بیانگر نوع سیستم استخراجی در گذشته هستند بلکه اثبات کننده این موضوع می باشند که تکنیک امروزی همچنان به پشتوانه علم گذشتگان پیش می رود. با استفاده از مطالعات پتروگرافیک و ژئوشیمی بر روی سرباره ها حتی می توان به نوع ذخیره با توجه به نوع کانی سازی در نمونه پی برد. شرایط عمل در سرباره ها اعم از اینکه این نمونه تحت شرایط اکسیداسیون یا احیا قرار گرفته است از مواردی است که ما را بسمت نوع ماده، نوع استحصال و حتی منشأ ماده معدنی راهنمایی می کند. در حال حاضر با توجه به تکنیکهای ایزوتوپی بالاخص ایزوتوپهای مس یا سرب یا روی می توان هم به سن رگه معدنی پی برد و هم می توان منشأ پیدایش رگه را از دیدگاه ژئوشیمی مورد بحث و بررسی قرار دارد. این عوامل همواره جوابگوی سئوالاتی می توانند باشند که در مراحل استخراجی یک معدن فلزی میتوانند همواره مفید واقع شوند. در بررسی و مطالعه بر روی سرباره ها بایستی به این نکته توجه نمود که ما با موادی سروکار داریم که ساخته دست بشر اندیشمند بوده و برای هر فرایند و اتفاقی در بافت و ساختار سرباره توضیحی منطقی وجود دارد. در این مسیر سعی در فهم تفکرات صنعتگرانی داریم که در حال حاضر وجود ندارند ولی ما بر روی مسیر حرکتشان قدم میگذاریم.

نمودار ۱. نمودار تعادلی ترکیبات مس با حضور سولفور و کربنات



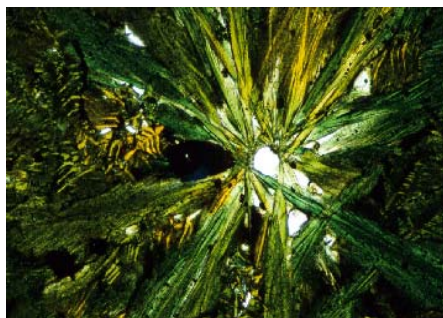
نمودار ۳. تقسیم بندی سرباره های ناحیه چاه مسی،
طرود

نمودار ۲. سیستم تعادلی آنورتیت، وستیت و
کوارتز

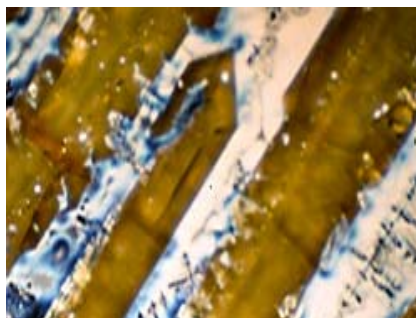


Zone	Elementary distribution	Products of smelting	Specific density
V	Glas, Silicate	Slags	3 - 4
IV	Cu - Fe - S	Copper & Matte	5
	Fe - As (+ metall. Lead)	Solid solutions in the slags	7 - 8
III	Cu - Fe - S	Copper & Matte	5
II	Cu - Fe - S - Sb - As (+ metall. Lead)	Base slags	ca. 6 - 7
	Pb. Ag (Bi, Au) + Cu - Sb	metallic smelt	> 8

نمودار ۴. مراحل مختلف تشکیل سرباره



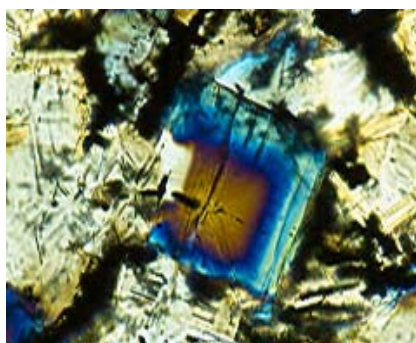
تصویر ۲. پیروکسن از نوع ولاستونیت. بزرگنمایی ×۲۰



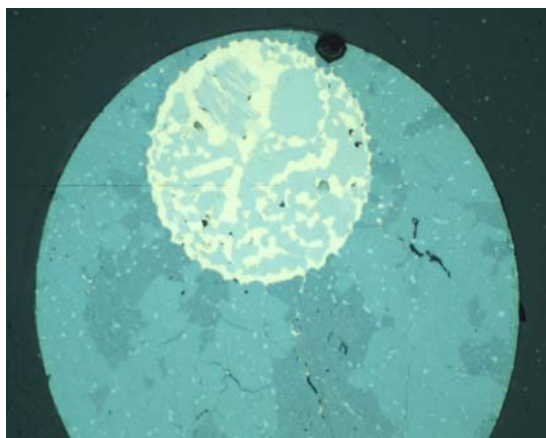
تصویر ۱. فایالیت در ماتریکس سیلیکاته با آهن بالا. بزرگنمایی *۴۰



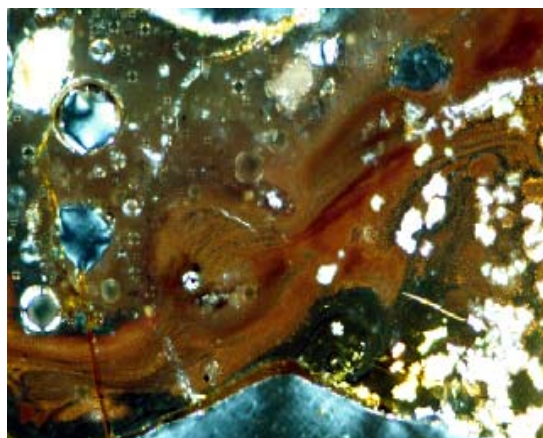
تصویر ۴. مگنتیت در بافت سیلیکاته فایالیت. بزرگنمایی ×۲۰



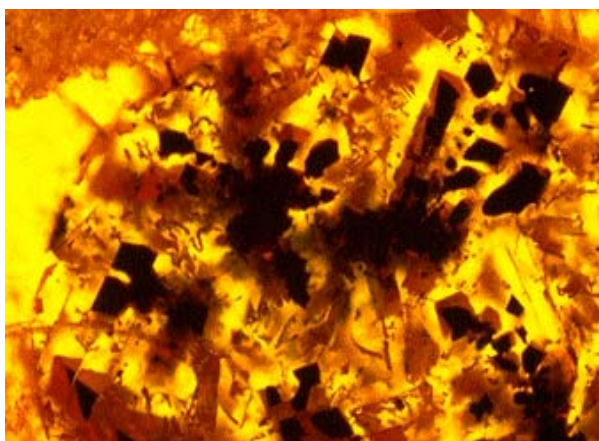
تصویر ۳. ملیلیت از نوع اکرمائیت با حالت آنومال انیزوتروپی. بزرگنمایی ×۲۰



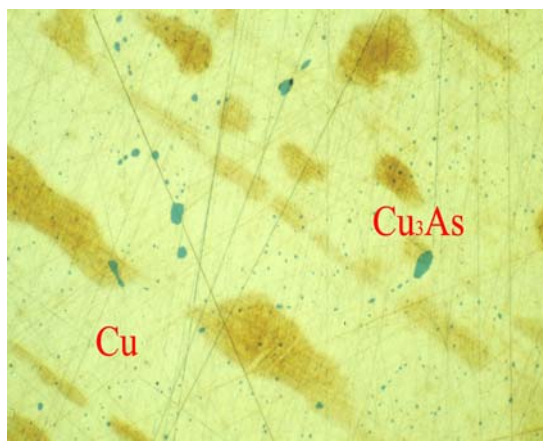
تصویر ۶. کالکوپیریت به همراه کالکوزین
(آبی تیره) و دومیکیت (آبی روشن)



تصویر ۵. کوپیریت بصورت هاله ای در مذاب.
بزرگنمایی ۵۰×



تصویر ۸. نقره بصورت اپاک در ماتریکسی از
لیتارژ. بزرگنمایی ۵۰×



تصویر ۷. سطح پولیش خورده مس با آرسنیک
بالا و ذرات دومیکیت. ۵۰×



۶. فهرست منابع

- [1] Krawczyk, E., und Keesmann, I., (1988), „Ergänzende Untersuchungen zur Kupfermetallurgie von Timna im Wadi Arabah, Israel“, Jahrbuch des Römisch-Germanische Zentralmuseums Mainz.
- [2] Bennett, A., (1988), „Sources of Copper and Tin Ores in Prehistoric Thailand“, Jahrbuch des Römisch-Germanische Zentralmuseums Mainz.
- [3] Affonso, M.T.C., (1996), „Laps Lazuli aus Afghanistan und Chile: Ein einblick in die Geschichte und Geologie“, Metall 3.2, Bochum.
- [4] Bachmann, H.G., (1982), „The identification of slags from archaeological sites“, Institute of Archaeology London. Occasional Publication No.6
- [5] Emami, M.A., (2002), „Mineralogische Untersuchungen zur Archäometallurgie von toroud, Iran“, DBM, Bochum / Deutschland.
- [6] McNiel M.B. and Little B.J., (1992), „Corrosion mechanism for copper and silver objects in near-surface environments“, Journal of the American Institute for Conservation Vol.31, No.3, Article.7, pp 355-366.
- [7] Hauptmann, A., (1985), „Die Entwicklung der Kupfermetallurgie vom 3. Jahrtausend bis zur Neuzeit. 5000 Jahre Kupfer in Oman“, DerAnschnitt, Beiheft 4, Bochum.
- [8] امامی، سید محمد امین، (۱۳۸۱)، "مقدمه ای بر فلز شناسی باستانی"، گزارش ماه. نشریه سازمان میراث فرهنگی، شماره ۲۵.
- [9] امامی، سید محمد امین، (۱۳۸۲)، "مطالعات مینرالوژیک بر روی سرباره های ذوب مس در معدن چاه موسی در طرود، شاهرود"، گزارش ماه. نشریه سازمان میراث فرهنگی، شماره ۲۹.
- [10] Keesmann, I., and Moreno Oronato, A., (1999), „Naturwissenschaftliche Untersuchungen zur frühen Technologie von Kupfer und Kupfer-Arsen-Bronze“, Der Anschnitt, Beiheft 9, Bochum.
- [11] Hezarkhani, Z., and Keesmann, I., (1996), „Archäometallurgische untersuchungen an Kupferschlacken im Zentraliran“, Metalla 3.2, Bochum.
- [12] Keesmann, I., and Hilgart, T., (1992), „Chemische und mineralogische Untersuchungen der Schlacken von Manching“, Ergebnisse der Ausgrabungen 1984-1987 in Manching. Römisch-Germanische kommission des Deutschen Archäologischen Instituts zu Frankfurt am Main. Pp 391-413.
- [13] Rothenberg, B., and Andrews, Ph., and Keesmann, I., (1986), „Monte Romero September 1986 – The discovery of a unique Phoenician silver smelting workshop in south-west Spain“, Institut of Archaeology university of London No.9.
- [14] Hauptmann, A., (1989), „The Earliest Period of Copper Netallurgy in Feinan/Jordan“, Der Anschnitt, Beiheft 7, pp 119-135.