



## Tetragonal shape of $\text{Cu}_2\text{S}$ in recent hydrothermal deposits

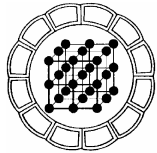
F. Fardoost

*Shahrood University of Technology*  
*Email: Faraj\_Fardoost@yahoo.com*

(Received: 11/12/2005, received in revised form: 12/7/2006)

**Abstract:** The samples studied through this research were collected from active black smokers located in the mid-oceanic ridge from a depth of 2276m by a sea-born ship “Academician Mstislav Keldysh”(2002), in its 47<sup>th</sup> research mission. The collected samples were studied by microscopic, microprobe and X-ray analysis (Debye-scherer). These samples were in the form of narrow pipes with zoned structure, which included the following zones from the core to the margin: isocobanite, Chalcopyrite, Bornite and copper sulfide zones. For the first time, it has been observed that tetragonal phase within the copper-sulfide zone in recent sulfide, deposits. Tetragonal phase of  $\text{Cu}_2\text{S}$ , which is an unstable form of chalcocite, is stable only at high pressures (more than 0.8 Kb) and temperatures higher than 102 °C. The tetragonal form of  $\text{Cu}_2\text{S}$  in one of the studied samples was associated with Chalcocite-Djurleite mixture and in another studied sample was associated with chalcocite-Bornite mixture. Its average chemical composition was also determined as  $\text{Cu}_{2.02}\text{S}$ . It is likely that the emergence of this unstable phase in young hydrothermal deposits, which are formed at 250-350 °C, is not odd but after hydrothermal activity and temperature reduction it is changed to more stable phases. Evaluation of older black smokers showed no trace of tetragonal phase.

**Keywords:** *copper sulfides, tetragonal form of  $\text{Cu}_2\text{S}$ , recent hydrothermal deposits.*



انجمن بلورشناسی و گالن شناسی ایران

شماره ۲، پاییز و زمستان ۸۵، از صفحه ۳۸۳ تا ۳۹۴

مجله  
بلورشناسی  
و گالن شناسی  
ایران

## $Cu_2S$ چارگوشی در نهشته‌های گرمابی دوران ما

فرج ا... فردوست

دانشگاه صنعتی شاهرود

پست الکترونیکی: [Faraj\\_Fardoost@yahoo.com](mailto:Faraj_Fardoost@yahoo.com)

(دریافت مقاله ۱۳۸۴/۹/۲۰، دریافت نسخه نهایی ۱۳۸۵/۴/۲۱)

**چکیده:** نمونه‌های مورد مطالعه در این کار پژوهشی، با استفاده از روشهای میکروسکوپی، ریزگمانه، پرتو ایکس (دبای-شرر) مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. نمونه‌ها به صورت لوله‌ای باریک با ساختار منطقه‌ای بودند که از محور مرکزی به سمت پوسته به ترتیب زون‌های ایزوکوبانیت، کالکوپیریت، بورنیت، و سولفیدهای مس را شامل می‌شود. برای اولین بار، در زون سولفیدهای مس نهشته‌های سولفیدی دوران ما، فاز چارگوشی  $Cu_2S$  مشاهده شد. فاز چارگوشی  $Cu_2S$  که کالکوزیت ناپایدار است، فقط در فشار بیش از ۰/۸ کیلو بار و دمای بیش از  $102^{\circ}C$  می‌تواند پایدار باشد. فرم چارگوشی  $Cu_2S$  در نمونه‌های مورد مطالعه همراه مخلوط کالکوزیت - ژارلنیت و در نمونه دیگر با مخلوط کالکوزیت-بورنیت مشاهده و ترکیب شیمیایی میانگین آن به صورت  $Cu_{2.02}S$  تعیین شد. احتمالاً پیدایش این فاز ناپایدار در نهشته‌های گرمابی جوان که در دمای  $250-350^{\circ}C$  تشکیل می‌شوند، امری غیر عادی نیست، ولی پس از فعالیت گرمابی و کاهش دما به تدریج به فازهای پایدارتر تبدیل می‌شود. بررسی دودکش‌های قدیمی‌تر نشان می‌دهد که هیچگونه اثری از فاز چارگوشی در آنها مشاهده نمی‌شود.

**واژه‌های کلیدی:** سولفیدهای مس،  $Cu_2S$  چارگوش، نهشته‌های گرمابی دوران ما.

مقدمه

تا سال ۱۹۴۲، در سیستم Cu-S تنها سه کانی؛ کالکوزیت، دیژنیت، و کوولین، شناخته شده بودند و بر اساس مطالعات علمی در طول سالهای ۱۹۵۰ تا ۱۹۸۰، [۱۶، ۱۵، ۱۰] مشخص شد که بارها تعدادی از فازهای دیگر این سیستم، که از نظر ترکیب شیمیایی، میزان پایداری و ساختار شبکه‌ای کاملاً با یکدیگر تفاوت دارند، به اشتباه با عنوان کالکوزیت، دیژنیت و کوولین معرفی شده بودند. در حال حاضر ده ترکیب متفاوت طبیعی و دو فاز مصنوعی (کالکوزیت ششگوشی و مکعبی) در این سیستم شناسایی شده‌اند (جدول ۱). چنانکه در جدول دیده می‌شود، نسبت Cu/S از ۱ تا ۲ تغییر می‌کند. مهمترین ویژگی سیستم Cu-S این است که با تغییر بسیار جزئی در نسبت Cu/S، یک فاز جدید با سیستم تبلور متفاوت تشکیل می‌شود که برخی از آنها ناپایدار بوده و کانی جدید محسوب نمی‌شوند. به نظر بلیف، ۱۹۵۳؛ الیسف، ۱۹۶۴ و گابلینا ۱۹۸۵، دلیل این تغییرات در شبکه، اکسایش یون Cu است. یعنی با حضور اکسیژن در محیط، مس یک ظرفیتی به مس دو ظرفیتی تبدیل می‌شود. بلیف فرمول دیژنیت را به صورت [Cu<sup>+</sup><sub>1.6</sub>Cu<sup>2+</sup><sub>0.2</sub>S] نشان داد و مشابه آن الیسف ۱۹۶۴ برای سولفیدهای مس فرمول عمومی [Cu<sup>+</sup><sub>2-y</sub>Cu<sup>2+</sup><sub>0.5y</sub>S<sub>1</sub>] را ارائه کردند که در آن با افزایش فراوانی مس دو ظرفیتی نقص در شبکه کانی افزایش می‌یابد. با حضور اکسیژن در محیط، نسبت Cu/S تغییر می‌کند ولی مجموع بار الکتریکی در شبکه ثابت می‌ماند. گابل، ۱۹۸۵، نشان داد که فراوانی مس دو ظرفیتی در سولفیدهای مس با کاهش نسبت Cu/S رابطه مستقیم دارد.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی، گستره پایداری و ساختار سولفیدهای سیستم Cu-S (گابل ۱۹۸۰، مومه، ۱۹۸۸).

کانی	ترکیب	سیستم	تقارن	محدوده پایداری 0C	محصول تغییر
کالکوزیت (بالا)	Cu <sub>2</sub> .00S	ششگوشی	HCP	۱۰۲±۲-۴۵۲±۳	دیژنیت (بالا)
کالکوزیت (پایین)	Cu <sub>1.993-2.001</sub> S	تک میل	HCP	< ۰-۱۰۲±۲	کالکوزیت (بالا)
Cu <sub>2-x</sub> S چارگوش (x=۰٫۰۴)	Cu <sub>1.96-2.00</sub> S	چارگوش	FCC	۱۰۲-۳۴۰* ۳۴۰-۵۰۰ (۴)××	کالکوزیت (بالا) و دیژنیت (بالا)
ژارلنیت	Cu <sub>1.93-1.96</sub> S	تک میل	HCP	< ۰-۹۳±۲	کالکوزیت + دیژنیت
روکسیبیت	Cu <sub>1.72-1.82</sub> S	تک میل	HCP	< ۰-۶۳-۷۰	دیژنیت (پایین)
دیژنیت (بالا)	Cu <sub>2</sub> S	لوزی رخ	FCC	> ۱۰۰۰	ذوب
دیژنیت (پایین)	Cu <sub>1.75-1.78</sub> S	لوزی رخ	FCC	۱۸-۷۶-۸۳	دیژنیت (بالا)
آنیلیت	Cu <sub>1.75</sub> S	لوزی رخ	FCC	< ۰-۳۰	دیژنیت (پایین)
ژیریت	Cu <sub>1.5-1.6</sub> S	لوزی رخ	BCC	-	-
اسپیونکوپیت	Cu <sub>1.4</sub> S	ششگوشی	HCP	< ۰-۱۵۷	کوولیت
یاروئیت	Cu <sub>1.1</sub> S	ششگوشی	HCP	< ۰-۱۵۷	کوولیت
کوولیت	CuS	ششگوشی	HCP	< ۰-۵۰۷	دیژنیت (بالا)

FCC - سطوح مکعبی مرکزدار، BCC - مکعبی مرکزدار، HCP - ششگوشی تنگ پیکیده. x - در فشار < ۱ کیلو بار، xx - در فشار < ۹ کیلو بار (گراس و همکاران، ۱۹۷۹).

گستره پایداری اغلب فازهای سولفیدی مس بسیار کوچک است و تبدیل یک فاز به فاز دیگر معمولاً یک طرفه و غیر قابل برگشت است. این ویژگی و نیز حساسیت کانی‌های این سیستم به تغییر از یک فاز به فاز دیگر با تغییرات جزئی فیزیکوشیمیایی، باعث شد که از آنها به عنوان شاخص‌هایی برای تعیین شرایط کانی‌سازی و یا تغییرات پس از کانی‌سازی، در اثر فرایندهای درونزادی و برونزادی، استفاده شود [۵]. لازم به یادآوری است که مطالعه انواع سولفیدهای مس کاری بسیار دشوار است و نیازمند به کارگیری روشهای پژوهشی ویژه‌ای است، زیرا ابعاد ذرات بسیار کوچک، ترکیب شیمیایی آنها نزدیک به هم، خواص نوری مشابه، و پایداری کمی دارند، به طوری که ممکن است در طول آماده‌سازی دستخوش تغییر شوند.

در میان سولفیدهای مختلف مس،  $\text{Cu}_2\text{S}$  چارگوشی جایگاه ویژه‌ای دارد. این فاز که نیمه پایدار است، به شکل طبیعی در نهشته‌های گرمایی تشکیل می‌شود، ولی هنوز عنوان یک کانی مستقل به آن داده نشده است و در کتاب‌های کانی‌شناسی با اسامی متفاوت "فاز چارگوشی"، " $\text{Cu}_2\text{S}$  چارگوشی" و "کالکوزیت چارگوشی" نامیده شده است. اولین بار این کانی به صورت مصنوعی در دمای بالا از سولفیدهای مس به دست آمد [۵]. بررسیها نشان داد که این فاز ناپایدار در مسیر تبدیل فاز ششگوشی به مکعبی در دمای  $450-430$  درجه سانتی‌گراد، و نیز در مسیر تبدیل فاز ششگوشی به تک میل در دمای  $102^\circ\text{C}$  تشکیل می‌شود. روزبوم، ۱۹۶۶ ثابت کرد که فاز چارگوشی محلول جامدی از  $\text{Cu}_2\text{S}$  تا  $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$  می‌سازد. ساخت آن در دمای بیش از  $100^\circ\text{C}$  موجب پایداری آن در دمای اتاق خواهد شد ولی با گذشت زمان به چند ریخته‌های دمای پایین تبدیل می‌شود. تجربه نشان داد که پایدارترین حالت این فاز در دمای خیلی بالا (بیش از  $350^\circ\text{C}$ ) تشکیل می‌شود.  $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$  چارگوشی که در آزمایشگاه به صورت مصنوعی به دست آمده بود، در شرایط اتاق بیش از چهار سال بدون تغییر باقی ماند [۱۵]. روزبوم اعتقاد دارد که شکل چارگوشی  $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$  در شرایط متعارف از  $\text{Cu}_2\text{S}$  چارگوش، که در فشار بالا (بیش از  $0.8 \text{ kb}$ ) تشکیل می‌شود، پایدارتر است. به عقیده اسکینر ۱۹۷۰، چگالی این فاز به حدود  $5.932 \text{ g/cm}^3$  می‌رسد که مقداری بیش از چگالی کالکوزیت منوکلینیک ( $5.783$ ) و ژارلنیت ( $5.105$ )  $\pm 0.007$  است (آیا منظور گرانی ویژه است در غیر این صورت بایستی واحد چگالی ذکر شود) و خود گواهی بر تشکیل آن در فشار بالاست. از نظر خواص نوری شکل چارگوشی از کالکوزیت معمولی قابل تفکیک نیست و تنها بر اساس بررسی با پرتو می‌توان آنها را از یکدیگر تشخیص داد. مقایسه انواع سولفیدهای مس با  $\text{Cu}_2\text{S}$  چارگوش در (جدول ۲) نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که مهمترین ویژگی این فاز شدت بالای قله در  $d=2.740 \text{ \AA}$  و  $d=2.302 \text{ \AA}$  است.

جدول ۲ فاصله سطوح و شدت نسبی قله پرتو ایکس مربوط به فاز چارگوش مورد مطالعه، و مقایسه

آن با یک نمونه مشخص و نیز مقایسه با دیگر سولفیدهای مس.

نمونه ۱		نمونه ۲		hkl	Cu <sub>2</sub> S فاز چارگوشی (جانوسی، ۱۹۶۴)		کالکوزیت منوکلینیک (پوتر، اونس، ۱۹۷۶)		ژارلیت (روزبوم، ۱۹۶۲)		نمونه ۱	
d,Å	I	d,Å	I		d,Å	I	d,Å	I	d,Å	I	d,Å	I
		۱۸.۴	۱۵						۴۲۸	۱		
							۷۴۵.۲	۲۵	۸۶.۲	۱	۸۱.۲	۱۰
									۳۷۵۲	۲		
							۲/۵۹۹	۱۳	۲/۵۸۲	۲		
									۳۴۸۲	۵	۳/۴۱	۲۰
							۳/۲۲۱	۶	۳/۲۵	۱		
							۳/۳۱۵	۱۸				
۳/۳۱	۴۰	۳/۲۷	۳۰	۱۰۲	۳/۲۷	۱۶	۳/۲۷۱	۳۵	۳/۲۸۲	۳	۳/۲۹	۲۰
۳/۱۸	۶۰	۳/۱۷	۴۰				۳/۱۸۸	۱۸	۳/۱۹۲	۳		
							۳/۱۵۸	۲۵	۳/۱۰۰	۲		
۳/۰۱	۵	۳/۰۲	۳۰				۳/۰۵۷	۱۳	۳/۰۴	۳	۳/۰۳	۳۰
							۲/۹۶۲	۱۸	۳/۰۱	۳		
							۲/۹۲۲	۱۳				
							۲/۸۸۶	۶	۲/۸۹	۲		
۲/۸۰	۲۰	۲/۸۱۹	۳۰	۱۱۰	۲/۸۲۷	۲۰			۲/۸۲	۱	۲/۸۱۶	۳۰
۷۴.۲	۵۰	۲/۷۵۳	۹۰	۱۰۰	۲/۷۴۰	۱۰۰	۲/۷۶۵	۱۳	۲/۷۸۵	۶	۲/۷۵۱	۱۰۰
							۲/۷۲۲	۹				
							۲/۷۲۶	۳۵	۷۳.۲	۰.۵		
							۲/۶۶۸	۱۸	۲/۶۹	۱		
							۲/۶۲۰	۱۸	۲/۶۵۴	۱		
									۲/۵۹۶	۰.۵		
							۲/۵۶۲	۶	۲/۵۵۷	۱	۲/۵۴۰	۵۰
							۲/۵۳۳	۱۳				
۲/۵۰	۴۰	۲/۵۱۰	۴۰				۲/۵۲۷	۱۸	۲/۵۱۴	۰.۵		
							۲/۴۷۷	۱۸	۲/۴۷۷	۱		
							۲/۴۰۷	۵۰	۲/۴۱	۰.۵	۲/۴۰۸	۴۰
							۲/۴۰۳	۷۰				
							۲/۳۹۹	۳۵	۲/۳۸۴	۹		
		۲/۳۰۹	۷۰	۱۰۴	۲/۳۰۲	۸۰	۲/۳۳۰	۲۵			۲/۳۱۷	۹۰
				۱۱۳	۲/۲۵۹	۳۰	۲/۲۴۲	۱۳	۲/۲۸۹	۰.۵	۲/۲۷۳	۳۰
							۲/۲۱۰	۳۵				
۲/۱۳	۲۰	۲/۱۳۴	۲۰				۲/۱۸۲	۶	۲/۱۴۲	۰.۵		
							۲/۱۲۰	۶	۲/۱۰۷	۰.۵		
									۲/۰۶۹	۱		
							۲/۰۲۸	۶	۲/۰۴۷	۰.۵		
		۲/۰۰۴	۵۰	۲۰۰	۱/۹۹۸	۳۰	۲/۰۱۲	۹			۲/۰۰۳	۸۰
							۱/۹۸۱	۹				
				۲۰۱	۱/۹۶۷	۳۰	۱/۹۷۵	۷۰	۱/۹۶۴	۹	۱/۹۷۲	۸۰
							۱/۹۵۲	۱۳	۱/۹۵۷	۹		
۱/۹۳۷	۱۰۰	۱/۹۳۷	۱۰۰				۱/۹۱۱	۶				
		۱/۸۸۶	۳۰	۲۰۲	۱/۸۸۳	۳۵	۱/۸۸۱	۷۰				
							۱/۸۸۰	۱۰۰				
							۱/۸۷۷	۹				
							۱/۸۷۵	۹	۱/۸۷۱	۱۰	۱/۸۷۴	۷۰
							۱/۸۶۹	۶				
		۱/۷۱۴	۲۰	۱۱۵	۱/۷۱۴	۱۲	۱/۷۸۸	۶			۱/۷۷۲	۲۰
		۱/۷۰۶	۴۰	۲۱۲	۱/۷۰۴	۳۰	۱/۷۰۹	۹	۱/۶۹۳	۱	۱/۷۱۴	۶۰
							۱/۷۰۴	۱۳				
۱/۶۵۰	۳۰	۱/۶۱۴	۱۰				۱/۶۸۷	۱۳				
		۱/۶۱۳	۲۰	۲۱۳	۱/۶۱۴	۱۲					۱/۶۱۹	۵۰
		۱/۴۸۸	۳۰	۱۰۷	۱/۴۹۵	۶			۱/۵۱۴	۱	۱/۴۸۸	۵۰
		۱/۴۰۵	۲۰	۲۱۵	۱/۴۰۱	۳۰					۱/۴۰۷	۴۰
۱/۳۷۰	۲۰	۱/۳۱۸	۱۰									
۱/۳۳۵	۵b	۱/۳۲۷	۱۰	۱۰۸	۱/۳۳۰	۸					۱/۳۳۱	۴۰
									۱/۳۸۲	۱۲	۱/۳۸۲	۲۰
۱/۳۵۸	۵b	۱/۳۲۲	۲۰	۱۱۸	۱/۳۲۰	۱۸			۱/۳۶	۶	۱/۳۶۴	۲۰
		۱/۳۲۸	۲۰	۲۲۱	۱/۳۲۴	۱۲					۱/۳۲۹	۲۰
۱/۱۹۸	۱۰b	۱/۱۹۷	۱۰	۱۰۹	۱/۱۹۶	۱۶					۱/۲۰۰	۳۰
۱/۱۱۹	۵۰	۱/۱۱۶	۲۰									
				۳۰۶	۱/۰۸۴	۱۸					۱/۰۹۳	۳۰

بررسی چگونگی پراکندگی سولفیدهای سیستم Cu-S در شرایط طبیعی، نشان می‌دهد که سولفیدهای مس غیر استوکیومتریک (non-stoichiometric) شاخص محیط‌هایی مثل سولفیدهای مس در ماسه سنگ‌ها و شیل‌ها، زون‌های اکسیدان و ثانویه غنی از مس برونزادند، و کالکوزیت استوکیومتریک (stoichiometric) بیشتر در نهشته‌های درونزاد یافت می‌شوند [۶]. شکل چارگوشی ناپایدار  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CuS}$  در طبیعت به ندرت یافت می‌شود و غالباً در نهشته‌های با دمای بالا مثل؛ پوسته‌های سولفیدی در دیوارهٔ دودکش‌های گرمایی (black smokers)، نهشته‌های گرمایی و نیز در برخوردگاه بیرونی نهشته‌های ماگمایی تشکیل می‌شوند [۴].

#### نمونه‌های مورد مطالعه و روش بررسی

نمونه‌های مورد مطالعه در این بررسی از برخی میدانهای گرمایی فعال در رشتهٔ میانی اقیانوس اطلس در عمق تقریبی ۲۳۰۰ متر جمع‌آوری شده‌اند. بین آنها دو نمونه که در اینجا زیر عنوان نمونه ۱ و نمونه ۲ معرفی می‌شوند انتخاب شدند. نمونه‌ها به شکل لوله‌هایی با قطر کمتر از ۷ سانتیمتر مورد بررسی قرار گرفتند که از دودکش‌های بزرگتر به طول چند ده سانتیمتر تا ۱/۵ متر و قطری در حدود ۲۵ سانتیمتر، جدا شده بوده‌اند. سطح بیرونی لوله‌ها با قشری از هیدروکسیدهای آهن پوشیده شده بود در حالیکه بخش درونی آنها صاف و براق بوده است.

پس از نمونه‌برداری، مطالعاتی به روش اپتیکی، ریزگمانه‌ای، و پرتو ایکس روی آنها صورت گرفت. در روش اپتیکی از یک میکروسکوپ بازتابی استفاده شد و مقاطع عرضی دیوارهٔ کانال مورد مطالعه قرار گرفتند. مقاطع صیقلی بدون گرمادهی تهیه شدند تا تغییرات کانی‌شناختی روی آنها صورت نگیرد. ترکیب شیمیایی کانی‌ها با یک دستگاه ریزگمانهٔ - Camebax SX (50) و آنالیز کمی با یک دستگاه ریز باریکه (Camebax) صورت گرفت.

از این بررسی‌ها معلوم شد که عناصر اصلی تشکیل دهندهٔ کانی‌ها Cu, Fe, S و عناصر فرعی شامل: Ti, Ni, Ag, Au, Zn, Pb, Sb, As, Bi, Mg, Co, Se, Ce, La هستند. خطای باریکه‌ساز در عناصر اصلی:  $\text{Cu} \pm 0.2-0.6$ ،  $\text{Fe} \pm 0.1-0.2$ ،  $\text{S} \pm 0.15-0.26$  درصد محاسبه شدند.

مطلوب‌ترین روش مورد استفاده، روش دبای-شر بود که نمونهٔ پودر از سطح مقاطع صیقلی در زیر میکروسکوپ تراشید داده تا نتایج دقیقی از بخش‌های مورد مطالعه با میکروسکوپ به دست آیند.

## بحث و بررسی

بررسی مقاطع زیر میکروسکوپ نشان داد که دیواره لوله از محور به حاشیه به چهار زون جدا از هم قابل تفکیک‌اند که به ترتیب عبارتند از: زون ایزوکوبانیت، زون کالکوپیریت، زون بورنیت، و زون سولفیدهای مس (شکل ۱). زیر میکروسکوپ زون سولفیدهای مس به دو زیرزون قابل تقسیم است که عرض هر یک از آنها بین ۱/۵ تا ۲ میلی‌متر تغییر می‌کند. زیرزون اول نزدیک به زون بورنیت قرار گرفته و با رنگ خاکستری متمایل به آبی آسمانی قابل شناسایی است و زیرزون دوم که در حاشیه لوله قرار دارد به رنگ خاکستری روشن است.

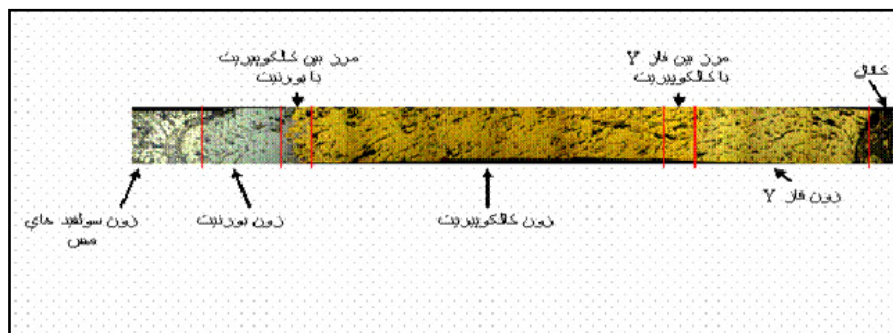
زیر زون اول ترکیبی از سولفیدهای مس با بورنیت است که احتمالاً حاصل تجزیه محلول جامد کالکوزیت - بورنیت هستند. رنگ خاکستری متمایل به آبی آسمانی به سمت زون بورنیت به رنگ صورتی تغییر می‌یابد. این تغییر به این صورت است که زمینه خاکستری متمایل به آبی و تیغه‌های صورتی به سمت زون بورنیت با زمینه صورتی، و تیغه‌های خاکستری متمایل به آبی آسمانی تغییر می‌کرد. در کنار زون بورنیت تیغه‌های خاکستری متمایل به آبی آسمانی بسیار باریک شده و زیر میکروسکوپ با بزرگ نمایی  $210\times$  قابل مشاهده‌اند.

زیرزون دوم غالباً از سولفیدهای گروه کالکوزیت-دیژنیت تشکیل شده و در زمینه انیدریت پراکنده شده‌اند. کالکوزیت تک‌میل و فاز چارگوشی Cu<sub>2</sub>S بخش اصلی سولفیدهای این زیرزون را تشکیل می‌دهند و در حاشیه زون ژارلثیت (Djurleite) و دیژنیت (Digenite) به صورت مخلوط با کالکوزیت و فاز چارگوشی یافت می‌شوند. به ندرت اسپینوکوپیت (Spionkopite) و یاروویت (Yarrowite) نیز در این زیرزون مشاهده می‌شوند.

فاز چارگوشی Cu<sub>2</sub>S در هر دو نمونه شناسایی شد. در نمونه شماره ۱ همراه کالکوزیت و ژارلثیت و در نمونه دوم همراه با بورنیت. از نظر خواص میکروسکوپی این فاز با رنگ خاکستری و ناهمسانگردی ضعیف، بافت دگرریختی و ابعاد ۰/۱ تا ۰/۲ میلی‌متر مشخص می‌شود. با توجه به میانگین ترکیب شیمیایی از چهار بررسی (جدول ۳) فرمول شیمیایی Cu<sub>2.02</sub>S را می‌توان برای آن در نظر گرفت. در برخی از بخشهای آن در زیر میکروسکوپ بازتابی با بزرگ-نمایی  $210\times$ ، بافت ناهمگنی از تیغه‌های خاکستری متمایل به آبی در زمینه خاکستری مشاهده می‌شود. به دلیل نزدیک بودن ترکیب شیمیایی آنها، این فازهای مختلف سولفیدی با میکروسکوپ الکترونی قابل تفکیک نیستند، ولی بر اساس داده‌های پرتو ایکس که در جدول ۲ آورده شده‌اند، می‌توان سه کانی؛ کالکوزیت تک‌میل، کالکوزیت چارگوش و ژارلثیت را به عنوان مجموعه کانی نمونه شماره ۱ معرفی کرد. با توجه به منحنیهای پرتو ایکس، قله‌های با شدت بالای برای فاز چارگوشی، نتیجه می‌گیریم که فراوانی آن بیشتر از دو کانی دیگر است.

نمونه ۲، از همراهی سولفیدهای مس با بورنیت تشکیل شده است. در بزرگ‌نمایی معمولی زیر میکروسکوپ به رنگ آبی آسمانی متمایل به خاکستری است، و در وضعیت روغن (منظور از وضعیت روغن چیست) با بزرگ‌نمایی  $950\times$  بافت تجزیه شده محلول جامد متشکل از تیغه‌های بورنیت در زمینه سولفیدهای مس (آبی آسمانی)، دیده می‌شود. اندازه تیغه‌های بورنیت به سمت حاشیه کاهش می‌یابد تا جایی که کاملاً ناپدید می‌شوند. بافت محلول جامد به وسیله میکروسکوپ بازتابی قابل مشاهده نیست. بافت سولفیدهای مس پس از انحلال در محلول  $HNO_3$  به خوبی دیده می‌شود. ذرات سولفیدی به صورت دگرریخت با ابعاد  $0.5$  تا  $0.25$  میلی‌متر کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند. بررسی طیف پرتو ایکس آنها (جدول ۲)، دو کانی بورنیت و کالکوزیت چارگوش عمده‌ترین کانی‌های این نمونه را تشکیل می‌دهند، و زارلثیت به صورت ناخالصی حضور دارد. ترکیب شیمیایی دو کانی اصلی (میانگین ۹ اندازه‌گیری) بر اساس فرمول استوکیومتریک بورنیت محاسبه شد. از آنجا که فرمول بورنیت همواره در کنار کالکوزیت از حالت استوکیومتریک به سمت فراوانی مس تغییر می‌کند، افزایش غلظت مس، در بعضی موارد، در ترکیب کالکوزیت قابل توجیه است (جدول ۴).

چنانکه جدول ۴ نشان می‌دهد، نسبت کالکوزیت به بورنیت در گستره گسترده‌ای (از  $0.592$  تا  $3.397$ ) تغییر می‌کند. همچنین ثابت شد که سولفیدهای مس، گروه کالکوزیت - دیژنیت، با بورنیت تشکیل محلول جامد می‌دهند. شکی نیست که همراهی کالکوزیت و بورنیت در این نمونه معرف مراحل اولیه تجزیه محلول جامد کالکوزیت - بورنیت است و گستره تغییرات در نسبت کالکوزیت به بورنیت می‌تواند به دلیل تشکیل در شرایط دمایی بالا باشد.



شکل ۱ نمایش منطقه‌بندی در دیواره دودکش مس. زون سولفیدهای مس خود به دو زیر زون مختلف تقسیم می‌شود.



جدول ۳ ترکیب شیمیایی کانی‌های کالکوزیت تک‌میل و ژارلنیت در مخلوط آنها با فاز چارگوشی.

کانی	فرمول	مجموع	درصد عناصر %			شماره نمونه
			S	Fe	Cu	
مونوکلین	Cu <sub>2.07</sub> S	۹۹,۱۹۳	۱۹,۳۹۳	۰,۱۵۸	۷۹,۶۴۲	۱
"	Cu <sub>2.03</sub> S	۹۹,۶۴۰	۱۹,۷۳۹	۰,۴۳۷	۷۹,۴۶۴	۱
"	Cu <sub>2</sub> S	۹۹,۶۵۷	۲۰,۰۱۸	۰,۰۸۳	۷۹,۵۵۶	۱
"	Cu <sub>2</sub> S	۹۸,۴۳۰	۱۹,۸۱۸	۰,۲۰۱	۷۸,۴۱۱	۱
"	Cu <sub>2.02</sub> S	۹۹,۲۳۰	۱۹,۷۴۲	۰,۲۲۰	۷۹,۲۶۸	میانگین از ۴ آنالیز
دیژنیت (?)	Cu <sub>1.86</sub> S	۹۸,۹۱۷	۲۱,۱۱۴	۰,۰۵۴	۷۷,۷۴۹	۲
ژارلنیت	Cu <sub>1.96</sub> S	۹۸,۶۶۸	۲۰,۱۰۱	۰,۴۱۳	۷۸,۱۵۴	۲
"	Cu <sub>1.96</sub> S	۱۰۰,۲۵۱	۲۰,۶۲۱	۰,۰۸۳	۷۹,۵۴۷	۲
"	Cu <sub>1.93</sub> S	۹۹,۲۵۷	۲۰,۵۵۲	۰,۱۰۶	۷۸,۵۹۹	۲
"	Cu <sub>1.95</sub> S	۹۹,۲۷۳	۲۰,۵۹۷	۰,۱۶۴	۷۸,۵۱۲	میانگین از ۳ آنالیز
	Cu <sub>2</sub> S		۲۰,۱۴	-	۷۹,۸۶	ترکیب تئوریتیک کالکوزین
	Cu <sub>1.96</sub> S		۲۰,۴۷	-	۷۹,۵۳	ترکیب ژارلنیت (روزبوم ۱۹۶۶)

جدول ۴ ترکیب شیمیایی سولفیدهای مس در مخلوط با بورنیت.

نسبت کالکوزیت به بورنیت	کانی‌ها	فرمول	مجموع	S	Fe	Cu	شماره آنالیز
۰,۸۶۷	مخلوط بورنیت و چارگوشی Cu <sub>2</sub> S	Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> +Cu <sub>2.10</sub> S	۹۸,۵۱۹	۲۱,۴۹۱	۴,۳۴۶	۷۲,۶۸۲	۱
۰,۷۶۸	"	Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> +Cu <sub>2.21</sub> S	۹۷,۷۴۱	۲۰,۶۱۷	۳,۸۸۲	۷۳,۲۴۲	۲
۰,۹۷۳	"	Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> +Cu <sub>2.20</sub> S	۹۷,۸۳۰	۲۱,۲۵۴	۴,۵۶۴	۷۲,۰۱۲	۴
۰,۵۹۲	"	Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> +Cu <sub>2.02</sub> S	۹۷,۶۷۴	۲۱,۲۳۲	۳,۴۳۰	۷۳,۰۱۲	۵
۱,۸۷۹	"	Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> +Cu <sub>2.26</sub> S	۹۸,۳۸۵	۲۲,۰۷۸	۶,۲۷۵	۷۰,۰۳۲	۶
۳,۳۹۷	"	Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> +Cu <sub>2.39</sub> S	۹۹,۵۴۶	۲۲,۹۹۸	۷,۷۳۷	۶۸,۸۱۱	۷
۱,۳۴۵	"	Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> +Cu <sub>2.18</sub> S	۹۸,۲۴۲	۲۱,۷۷۶	۵,۴۴۰	۷۱,۰۲۵	۱۱
۱,۲۶۷	"	Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> +Cu <sub>2.01</sub> S	۹۸,۲۱۴	۲۲,۴۱۳	۵,۴۵۵	۷۰,۳۴۶	۱۲
۲,۰۸۰	"	Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> +Cu <sub>2.10</sub> S	۹۸,۷۴۳	۲۲,۸۵۳	۶,۷۲۲	۶۹,۱۶۸	۱۳
۱,۶۵۹	مخلوط بورنیت و ژارلنیت	Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> +Cu <sub>1.93</sub> S	۹۸,۸۶۰	۲۳,۲۱۸	۶,۳۰۹	۶۹,۳۳۳	۱۴

## برداشت

به این ترتیب، در این کار پژوهشی برای اولین بار در نهشته‌های گرمایی دوران ما کالکوزین چارگوش که پایداری آن محدود به شرایط فشار بالا (بیش از ۰٫۸ کیلوبار) و دمای بالای  $100^{\circ}\text{C}$  است، مشاهده شد. این فاز در شرایط دمای پایین و فشار جو، با گذشت زمان به چند شکلی‌های دمای پایین سولفیدهای مس تبدیل می‌شود. بر اساس داده‌های تجربی [۵]، پایداری  $\text{Cu}_2\text{S}$  چارگوش، رابطه مستقیم با دمای ساخت آن دارد، ولی بیشترین پایداری این فاز مربوط به ترکیب  $\text{Cu}_{1.96}\text{S} - \text{Cu}_2\text{S}$  است، که در دمای  $350 - 400^{\circ}\text{C}$  تشکیل می‌شود. ملاحظه می‌شود که پیدایش این فاز در نهشته‌های گرمایی فعال و همراهی آن با محلول جامد کالکوزیت-بورنیت، با قوانین تجربی مغایرتی ندارد. به نظر بگدانوف و همکاران، ۲۰۰۲، تشکیل این سولفیدها در برآمدگی میان اقیانوسی، در دمای  $250 - 360^{\circ}\text{C}$  و زیر ستون آب به ارتفاع بیش از ۲۰۰۰ متر صورت گرفته است. در یک آزمایش انحلال و شستشوی کالکوزیت با سولفات آهن، در شرایط دما و فشار معمولی، فاز چارگوشی برای مدت کوتاهی به صورت محصول در مسیر تحول ظاهر شد [۱۷]. این مشاهده در شرایط غلظت کم سولفات آهن صورت می‌گیرد ( $M \times 10^{-2} - 5 \times 10^{-2}$ ). در ادامه فرایند شستشو، این فاز به دیژنیت و سپس به آنیلیت و سایر فازهای استوکیومتری مس تبدیل می‌شود. ولی در شرایط غلظت بالای سولفات آهن ( $M > 10^{-1}$ )، محصول شستشو ژارلثیت خواهد بود. با توجه به اینکه فاز کالکوزیت چارگوش در نهشته‌های گرمایی فعال اقیانوس اطلس، هم به صورت مخلوط با کالکوزیت تک میل و ژارلثیت، و هم به صورت محصول تجزیه شده محلول جامد کالکوزیت-بورنیت مشاهده می‌شود، به احتمال زیاد محصول اکسایش و یا شستشوی کالکوزیت نیست بلکه می‌تواند به عنوان یک کانی گرمایی اولیه در نظر گرفته شود که در شرایط گرمایی مناطق عمیق اقیانوسی قادر به تشکیل است. در نهشته‌های گرمایی مشابه ولی قدیمی‌تر و غیرفعال، فاز کالکوزیت چارگوش حضور ندارد. نمونه آن میدان گرمایی غیرفعال لگچف (Legochef) است که مجموعه کانی‌هایی از ذرات باقیمانده کالکوزیت و محصولات اکسایش آن یعنی؛ ژارلثیت، آنیلیت، ژیریت، اسپینکویت، یاروئیت، و کوولین تشکیل شده است [۷].

با وجود اینکه کالکوزیت چارگوش می‌تواند به عنوان یک کانی نوعی نهشته‌های گرمایی دوران ما (در دیواره دودکش‌های سیاه) معرفی شود، ولی هرگز نمی‌توان آنرا به عنوان یک کانی بروزاد در نظر گرفت، زیرا پس از پایان فعالیت گرمایی و با گذشت زمان به سولفیدهای دیگر مس که در شرایط اقیانوسی پایداری دارند، تبدیل می‌شود. چنانکه که در نمونه‌های مطالعه شده نیز،

همراه با فاز چارگوش و کالکوزیت تک‌میل، کانی‌های ژارلنیت و دیژنیت که محصولات اولیه اکسایش کالکوزیت هستند، مشاهده می‌شوند.

#### مراجع

- [1] Белов Н.В. Некоторые особенности кристаллохимии сульфидов. // Вопросы петрологии и минералогии. 1953. Т. 2. С. 7 – 13.
- [2] Богданов Ю.А. и др. Минералого-геохимические особенности гидротермальных сульфидных руд и флюида поля Рейнбоу, ассоциированного с серпентинитами, // Геология рудн. Месторождений. 2002. Т. 44. № 6. С. 510 – 542.
- [3] Бородаев Ю.С. и др. Зональные трубки черных курильщиков из гидротермального поля Рейнбоу // Вестник МГУ.
- [4] Габлина И.Ф. Тетрагональный сульфид меди в природных рудах // Докл. РАН. 1992. Т.323. № 6. С. 1170 – 1173.
- [5] Габлина И.Ф. Минералы системы медь-сера. М.: Геоинформмарк, 1993. 45 С.
- [6] Габлина И.Ф. Сульфиды меди как индикаторы среды рудообразования // Док. РАН. 1997. Т. 356. № 5. С. 657-661.
- [7] Габлина И.Ф. и др. Ассоциации сульфидов меди в современных океанских рудах гидротермального поля Логачев. // Геология рудн. Месторождений. 2000. Т. 42. № 4. С 329-349.
- [8] Елисеев Э.Н. и др. Минералогический сборник Львов. Гос. ун-та. 1964. № 18. С. 385-400.
- [9] Berry L.G., Thompson R.M. X-ray powder data for ore minerals. // Geol. Soc. American. Mem. 1962
- [10] Djurle C. An X-ray study of the system Cu-S // Acta Chem. Scan. 1958. V. 12. № 7. P. 1415-1426.
- [11] Goble R.Y. The relationship between crystal structure, bonding and cell dimension in the copper sulfides. // Canad. Miner. 1985. V. 23. P. 61-76.
- [12] Potter R.W. An electrochemical investigation on the system copper-sulfur. // Econ. Geol. 1977. V. 72. P. 1524-1542.
- [13] Grace J.D., Cohen L.H. Effect of pressure on calcocite phase transition // Econ. Geol. 1979. V. 74. № 3. p. 689-692.
- [14] Potter R.W., Definitive X-ray powder data for covellite, anilit, djurleite and chalcocite. // Jour. Research U.S. Geol. Survey. 1976. Vol. 4. № 2. P. 205-212.
- [15] Roseboom E.M., An investigation of the system Cu-S and some natural copper sulfides between 25<sup>0</sup>C and 700<sup>0</sup>C. // Econ. Geol. 1966. V. 61. №4. P. 641-671.

- [16] Skinner B.Y. Stability of the tetragonal polymorph of  $\text{Cu}_2\text{S}$  // Economic Geology. 1970. V. 65. P. 724-730.
- [17] Whiteside L.S., Goble R.Y. Structural and compositional changes in copper sulfides during leaching and dissolution // Canad. Miner. 1986. V. 24. № 2. P. 247-258.