

**МИНЕРАЛЫ СИСТЕМ Cu-S и Cu-Fe-S КАК ИНДИКАТОРЫ УСЛОВИЙ
ОБРАЗОВАНИЯ СУЛЬФИДНЫХ РУД****Габлина И.Ф. (gablina@ilran.ru)***Московское отделение. Геологический институт РАН***MINERALS OF THE Cu-S AND Cu-Fe-S SYSTEMS AS INDICATORS OF THE SULFID ORES
FORMATION CONDITIONS**

Gablina I.F.

Moscow branch. Geological Institute of RAS

Рассмотрены особенности состава, кристаллической структуры и парагенетических ассоциаций минералов системы медь-сера и медь-железо-сера, их распределение в современных океанских гидротермально-осадочных образованиях и в разновозрастных осадочных меденосных отложениях, в разной степени измененных (от диагенеза до начальных ступеней метаморфизма, а также подводного и поверхностного гипергенеза).

Основными объектами исследований служили первичные, метаморфизованные и гипергенно-измененные руды медистых песчаников и сланцев (из месторождений Мансфельд, Любин-Серошовице, Западного Приуралья, Джеккаган, Удокан, Гравийское и Сухарихинское), а также современные рудоносные осадки гидротермального поля Логачев-1и гидротермальные сульфидные руды полей Логачев-1, Логачев-2 и Рейнбоу Срединно-Атлантического хребта на поверхности дна океана.

Диагностика минералов осуществлялась с помощью рентгеновского анализа микропроб (метод Дебая, Гандольфи), который сочетался с минераграфическими исследованиями и рентгено-спектральным микроанализом.

Известно 10 природных соединений системы медь-сера: халькозин (Cu_2S), метастабильная тетрагональная форма $\text{Cu}_{2,0-1,96}\text{S}$, джарлеит ($\text{Cu}_{1,96}\text{S}$), роксбиит ($\text{Cu}_{1,72-1,86}\text{S}$), дигенит ($\text{Cu}_{1,75-1,78}\text{S}$), анилит ($\text{Cu}_{1,75}\text{S}$), джирит ($\text{Cu}_{1,5-1,6}\text{S}$), спионкопит ($\text{Cu}_{1,4}\text{S}$), яроуит ($\text{Cu}_{1,1}\text{S}$), ковеллин (CuS). Большая часть этих минералов имеет нестехиометрический состав (отношение медь-сера варьирует от 2 до 1), что связано с переходом части меди из одновалентного состояния в двухвалентное в присутствии кислорода, т.е. с окислением ее. Нестехиометрические минералы системы Cu-S отличаются от халькозина, дигенита и ковеллина низкой температурной устойчивостью (ниже 93°C для джарлеита, 50°C для роксбиита и 30°C для анилита). По составу, физическим свойствам и особенностям распространения выделяются два ряда: халькозин-дигениновый (Cu_2S - $\text{Cu}_{1,75}\text{S}$) - высокомедистые сульфиды, и джирит-ковеллиновый ($\text{Cu}_{1,6}\text{S}$ - CuS) - маломедистые сульфиды. Высокомедистые минералы не устойчивы в экзогенной обстановке, т.к. присутствие даже небольшого количества кислорода в рудообразующей системе приводит к окислению и выносу меди.

Сульфиды меди и железа в изученных месторождениях представлены халькопиритом (CuFeS_2), кубанитом (CuFe_2S_3), изокубанитом, борнитом (Cu_5FeS_4) и идаитом (Cu_3FeS_4). Кроме перечисленных стехиометрических минералов в системе медь-железо-сера известны также нестехиометрические соединения. В работе рассмотрен аномальный («оранжевый») борнит с дефицитом меди в кристаллической решетке - $\text{Cu}_{5-x}\text{FeS}_{4+x}$. В литературе он получил название х-борнита и рассматривается как низкотемпературная кубическая модификация стехиометрического тетрагонального борнита. Х-борнит стабилен при температуре ниже 75°C. При повышении температуры в интервале 75-140°C (в зависимости от состава) он распадается на стехиометрический борнит и халькопирит (Yund, Kullerud, 1966; Лурье, Габлина, 1976; Сатпаева, 1985 и др.).

Установлено, что нестехиометрические сульфиды меди и х-борнит являются типоморфными минералами экзогенных руд – современных рудоносных океанских осадков, неметаморфизованных медистых песчаников и сланцев, зон вторичного сульфидного обогащения и окисления. Выявляется приуроченность высокомедистых нестехиометрических сульфидов (с отношением Cu/S более 1,75) к первичным рудам, а нестехиометрических маломедистых (с отношением Cu/S менее 1,75) - к гипергенно измененным рудам континентального и океанского происхождения (табл.).

Метастабильная тетрагональная форма Cu_2S , стехиометрические халькозин и борнит более типичны для высокотемпературных руд эндогенного происхождения. Они установлены в современных

Таблица

Типоморфные минералы систем Cu-S и Cu-Fe-S (месторождения, образование, устойчивость, ассоциация)

Стадии образования и преобразования рудовмещающих пород	Месторождения	Рудообразующие минералы	(химическая формула)	Верхний предел устойчивости типоморфных минералов, °С	Продукты фазовых переходов типоморфных минералов
Диагенез	Рудоносные осадки Логачева-1 (САХ)	джарлент роксбит анилит, спионкопит, яроуит	$Cu_{72.86}S$	50-90	
Капагенез	Западное Предуралье, Мансфельд, Гравийское, Джезказган (рядовые вкрапл. руды)	джарлент дигенит, борнит Х-борнит халькопирит, пирит, марказит	$Cu_{96}S$ $Cu_{5-x}FeS_4$	93 75-140	Халькозин + дигенит Халькопирит + борнит
Поздний катагенез-метагенез	Джезказган (богатые вкрапленные и жильные руды)	халькозин дигенит, борнит, халькопирит, пирит	Cu_2S	435	дигенит
Зеленосланцевая фация	Удокан	халькозин дигенит, борнит, халькопирит, пирит (±пирротин)	Cu_2S (смесь монокл. и тетрагонального)	>450	дигенит
Амфиболитовая фация	Красное, Правый Ингамакит	Халькопирит, пирит пирротин	$Fe_{1-x}S_4$		
Гипергенез	Логачев-1, Логачев-2 Рейнбоу (сульфидные прстройки) Джезказган, Удокан, Красное, Правый Ингамакит, Сухарихинское	джарлент анилит джарит спионкопит яроуит ковеллин Х-борнит Борнит, халькопирит	$Cu_{1.96}S$ $Cu_{1.75}S$ $Cu_{1.516}S$ $Cu_{1.4}S$ $Cu_{1.1}S$ CuS $Cu_{5-x}FeS_4$	93 30-75 ? 157 157 507 75-140	Халькозин + дигенит дигенит ? ковеллин ковеллин дигенит халькопирит +борнит

гидротермальных образованиях на дне океана, в экзоконтакте магматогенного месторождения Галнах, в метаморфизованных рудах Удокана и альпийских жилах Джекказгана (Габлина, 1992; 2004).

Высокомедистые минералы не устойчивы в экзогенной обстановке, т.к. присутствие даже небольшого количества кислорода в рудообразующей системе или увеличение кислотности среды приводит к окислению и выносу меди. Продуктами выщелачивания меди из халькозина и дигенита являются все нестехиометрические сульфиды с дефицитом меди. Минеральный состав продуктов выщелачивания зависит от состава исходного минерала и концентрации раствора. Продуктами разрушения дигенита могут быть анилит и джирит, структуры которых, как и исходного дигенита, основаны на кубической подрешетке серы. Продуктами выщелачивания халькозина при высокой концентрации раствора (быстрое выщелачивание) являются роксбиит, спионкопит, ярроуит и ковеллин (структуры, основанные, как и халькозин, на гексагональной плотнейшей упаковке), а при низкой концентрации раствора (медленное выщелачивание) – минералы, структура которых основана на кубической плотнейшей упаковке (тетрагональный $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$, анилит, джирит).

Борнит в присутствии кислорода также теряет часть меди и переходит в х-борнит. Параметры устойчивости идаита пока не достаточно ясны и требуют дальнейших исследований. Он часто ассоциирует с ковеллином, который развивается по халькопириту при его окислении и, возможно, является переходным продуктом реакции замещения железа медью в халькопирите при повышении окислительного потенциала среды: CuFeS_2 (халькопирит) > Cu_3FeS_4 (идаит) > CuS (ковеллин).

Выявленные закономерности распространения сульфидов меди и железа в различных генетических типах руд обусловлены их различной температурной и химической устойчивостью и позволяют использовать их в качестве минералов-индикаторов для восстановления термической и физико-химической истории формирования месторождений меди в современных и древних осадочных бассейнах.

Так, на основании изучения сульфидных минералов – индикаторов и закономерностей их распределения в осадках и гидротермальных постройках поля Логачев-1 САХ сделан вывод о том, что образование рудоносных осадков связано с функционированием гидротермальных источников, разрушением сульфидных построек и захоронением продуктов разрушения в осадках. При этом в осадках на ранних стадиях диагенеза первичные гидротермальные сульфиды испытывают более интенсивное растворение, чем в гидротермальных постройках, о чем свидетельствует широкое распространение роксбиита в сульфидном парагенезисе осадков (Габлина и др., 2006).

При сопоставлении минерального состава разновозрастных и в различной степени активных гидротермальных полей САХ Логачев-1, Логачев-2 и Рейнбоу установлено, что в активных гидротермальных полях Логачев-1 и Рейнбоу широким распространением пользуются высокомедистые сульфиды меди. В прекратившем активную деятельность поле Логачев-2 сохранились лишь маломедистые ковеллиноподобные минералы и ковеллин. При этом в наиболее древнем и длительно функционирующем Логачеве-1 самыми распространенными (типоморфными) являются джарлеит и анилит. А в молодом и самом активном гидротермальном поле Рейнбоу среди высокомедистых сульфидов анилит не отмечен, зато идентифицируется тетрагональная форма $\text{Cu}_{(2\pm x)}\text{S}$.

Исходя из этого, можно сделать вывод о прямой зависимости состава сульфидов меди, их минерального разнообразия и в целом обогащенности медью океанских сульфидных руд, связанных с ультраосновными породами, от длительности функционирования термальных источников. Длительное функционирование очагов медьсодержащих флюидов приводит к росту концентрации меди в рудообразующей системе и, как следствие - формированию более высокомедистых сульфидов халькозин-дигенитового ряда, из которых в рудах сохраняются наиболее устойчивые в экзогенных условиях джарлеит и анилит. Эти минералы при затухании гидротермальной деятельности под воздействием морской воды постепенно разрушаются и также замещаются маломедистыми сульфидами джирит-ковеллинового ряда.

При изучении минерального состава сульфидов меди и меди-железа Удоканского месторождения было установлено широкое распространение нестехиометрических минералов – индикаторов низкотемпературных экзогенных условий образования. Среди них в виде реликтов присутствуют стехиометрический халькозин и его высокотемпературная тетрагональная форма. Изучение последовательности выделения разновозрастных минералов-индикаторов и их парагенезисов позволили прийти к выводу, что образование этого уникального по запасам месторождения протекало длительное время на фоне литогенеза и последующих преобразований вмещающих отложений, а максимальные концентрации меди связаны с процессами метаморфизма и вторичного сульфидного обогащения.

На месторождении Любин-Серошовице было показано, что первичные руды на стадиях катагенеза подверглись воздействию поздних окислительных растворов, приведшему к их перераспределению с образованием зон гематитизации (Rote Faule), выщелачивания и вторичного сульфидного обогащения и привнесению радиоактивных элементов и платиноидов (Ермолаев и др., 1996).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 05-05-64952, 08-05-00799).

Список литературы

Габлина И.Ф. Тетрагональный сульфид меди (1) в природных рудах // Докл. РАН. 1992. Т. 323. № 6. С. 1170-1173.

Габлина И.Ф., Мозгова Н.Н., Бородаев Ю.С., Богданов Ю.А., Старостин В.И., Кузнецова О.Ю., Фардуст Ф. Тетрагональная форма Cu_2S в современных гидротермальных рудах Рейнбоу (САХ, $36^\circ 14' \text{с.ш.}$) // Новые данные о минералах. М. 2004. Вып.39. С. 102-109.

Габлина И.Ф., Семкова Т.В., Степанова Т.В., Горькова Н.В. Диагенетические изменения сульфидов меди в современных рудоносных осадках гидротермального поля Логачев-1 (Срединно-Атлантический хребет, $14^\circ 45' \text{с.ш.}$) // Литология и полезные ископаемые. 2006. № 1. С. 32-50.

Ермолаев Н.П., Габлина И.Ф., Бернард В.В. Перераспределение платиноидов, золота и серебра в медистых песчаниках и сланцах (Польша, Н.Силезия) // Геохимия. 1996. № 9. С. 840-851.

Лурье А.М., Габлина И.Ф. Зональный ряд сульфидов на месторождениях меди красноцветных формаций // Геохимия. 1976. № 1. С. 109-115.

Сатпаева М.К. Руды Джекказгана и условия их формирования. Алма-Ата.: Наука. Каз.ССР. 1985. 237 с.

Yund R., Kullerud G. Thermal stability of assemblages in the Cu-Fe-S system // J. Petrol. 1966. V. 7. Pt. 3. P. 454-488.

RMS DPI 2008-3-10-0

ГЛАВНЕЙШИЕ ТИПЫ КОЛЧЕДАННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВУЛКАНИЧЕСКОЙ АССОЦИАЦИИ И ИХ ТИПОМОРФНЫЕ МИНЕРАЛЫ

**Ерёмин Н.И. (eremin@geol.msu.ru), Дергачёв А.Л. (alderg@geol.msu.ru),
Сергеева Н.Е. (nat.@geol.msu.ru)**

Московское отделение. Московский государственный университет

THE PRINCIPAL TYPES OF VOLCANOGENIC MASSIVE SULFIDE DEPOSITS AND THEIR TYPOMORPHIC MINERALS

Eremin N.I., Dergachev A.L., Sergeeva N.E.
Moscow Branch. Moscow State University

В настоящее время обширное (несколько тысяч объектов) семейство колчеданных месторождений, подразделяется на две группы. Одна из них связана с вулканогенными формациями при незначительной роли осадочных образований, тогда как представители другой ассоциируют с осадочными формациями. В дальнейшем речь пойдет только о типизации фанерозойских месторождений первой группы.

Принимая в качестве основополагающих классификационных признаков состав рудоносных вулканогенных формаций и состав руд, в группе колчеданных месторождений вулканической ассоциации мы выделяем: 1) медно- и медно-цинково-колчеданные месторождения в недифференцированных базальтоидных (офиолитовых) формациях и 2) медно-цинково-колчеданные и колчеданно-полиметаллические (иногда с баритом) месторождения в бимодальных базальт-риолитовых и последовательно дифференцированных базальт-андезит-дацит-риолитовых формациях (Еремин и др., 2000).

Представляется целесообразным выделение в первом из названных выше множеств месторождений кипрского и бесси типов, а во втором – куроко и уральского.