

RMS DPI 2007-1-114-0

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СУЛЬФИДОВ  
МЕДИ В РУДАХ РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА  
CRYSTALLOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF COPPER SULFIDES  
IN ORES OF DIFFERENT GENESIS

Габлина И.Ф.

Gablina I.F.

Moscow, Geological Institute RAS, gablina@ilran.ru

Identification of copper sulfides from sulfide ores of different genesis was performed and the published data on their synthesis, stability, and crystallochemical characteristics were examined. Two series are distinguished: the chalcocite-digenite ( $\text{Cu}_2\text{S}$ - $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$ ) series (Cu-rich sulfides) and the geerite-covellite ( $\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ - $\text{CuS}$ ) series (Cu-poor sulfides). The confinement of Cu-rich sulfides to primary ores and Cu-poor sulfides to hypergene-altered ores is revealed. At the same time stoichiometric chalcocite and minerals with the crystalline structure based on the sulfur cubic sublattice (digenite, tetragonal  $\text{Cu}_2\text{S}$ ) are more common for high-temperature ore formation conditions. Non-stoichiometric copper sulfides with the structure based on hexagonal anion sublattice (djurleite, roxbyite, spioncopite, yarrowite) are typical for exogenic low-temperature conditions. Such specialization of distribution of copper sulfides in nature may be caused by their different temperature and chemical resistance.

В результате исследований синтетических и природных материалов, проводившихся Е. Розебумом, Р. Поттером, А. Патнисом, С. Джарле, Р. Гоблом, В. Муммом и многими другими начиная с 60-х годов прошлого столетия, в системе медь-сера было установлено 12 фаз, 9 из которых являются природными минералами, две (гексагональный халькозин и высокий дигенит) – высокотемпературными полиморфами, не устойчивыми при обычных температурах. Одна – тетрагональный  $\text{Cu}_{2-2x}\text{S}$  – метастабильное образование, не имеющее статуса минерала, но встречающееся в природных рудах. Большая часть этих минералов имеет нестехиометрический состав - с отношением Cu/S от 1.1 до 1.96. Нестехиометрия обусловлена присутствием в кристаллической решетке наряду с одновалентной определенного количества двухвалентной (окисленной) меди.

По кристаллохимическим особенностям сульфиды меди разделяются на две группы: структуры, основанные на кубической симметрии подрешетки серы (тетрагональный  $\text{Cu}_{2.0-1.96}\text{S}$ , дигенит, анилит, джирит) и основанные на гексагональной анионной подрешетке (халькозин, джарлеит, спонкопит, яроуит, ковеллин). Автором проведена идентификация сульфидов меди из сульфидных руд различного генезиса, а также рассмотрены литературные данные

по их синтезу, устойчивости и кристаллохимическим особенностям. Рассмотрены закономерности распространения сульфидов меди в различных генетических типах руд.

**Материалы и методы исследования.** Основными объектами исследований служили первичные и гипергенно-измененные руды медистых песчаников и сланцев (из месторождений Мансфельд, Любин-Серошовице, Джезказган, Удокан, Гравийское, рудопроявлений Западного Приуралья и Игарского района), гипогенные руды магматогенного месторождения Талнах, руды зоны гипергенеза меднопорфирового месторождения Коунрад, а также медьсодержащие сульфидные руды современных гидротермальных полей Срединно-Атлантического хребта.

Диагностика минералов осуществлялась с помощью рентгеновского анализа (Дебаевский фотометод порошка, Гандольфи), который сочетался с минераграфическими, электронно-микроскопическими исследованиями и рентгено-спектральным микроанализом.

**Результаты исследования и обсуждение.** Установлены все 10 соединений системы медь-сера, известные в природе: халькозин ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), тетрагональная форма  $\text{Cu}_{2.0-1.96}\text{S}$ , джарлеит ( $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ ), роксбит ( $\text{Cu}_{1.72-1.86}\text{S}$ ), дигенит ( $\text{Cu}_{1.75-1.78}\text{S}$ ), анилит ( $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$ ), джирит ( $\text{Cu}_{1.5-1.6}\text{S}$ ), спонкопит ( $\text{Cu}_{1.4}\text{S}$ ), яроуит ( $\text{Cu}_{1.1}\text{S}$ ), ковеллин ( $\text{CuS}$ ). По составу, физическим свойствам и особенностям распространения выделены два ряда: халькозин-дигенитовый ( $\text{Cu}_2\text{S}$  –  $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$ ) – высокомедистые сульфиды, и джирит-ковелиновый ( $\text{Cu}_{1.6}\text{S}$  –  $\text{CuS}$ ) – маломедистые сульфиды. Только два минерала – дигенит и ковеллин встречаются как в экзогенных, так и в эндогенных рудах, что объясняется широкими температурными пределами их устойчивости. Распространенность остальных ограничена условиями рудообразования.

Халькозин присутствует в первичных рудах магматогенных месторождений, в гидротермальных и метаморфизованных рудах, современных океанических гидротермальных сульфидных постройках. Нередко в смеси с ним рентгенометрически идентифицируется тетрагональная форма  $\text{Cu}_{2.0-1.96}\text{S}$ . Джарлеит типичен для руд неметаморфизованных медистых песчаников и сланцев. В зонах гипергенеза сульфидных месторождений и в современных океанических гидротермальных образованиях широким распространением пользуются анилит и джарлеит, часто в виде тонких двухфазных смесей. Нестехиометрические маломедистые сульфиды характерны только для гипергенно-измененных руд континентального и океанического происхождения. В целом выявляется приуроченность высокомедистых сульфидов к первичным рудам, а маломедистых - к гипергенно-измененным рудам. При этом стехиометрический халькозин и минералы с кристаллической структурой, основанной на кубической

подрешетке серы (дигенит, тетрагональный  $\text{Cu}_2\text{S}$ ), более характерны для высокотемпературных условий рудообразования. Нестехиометрические сульфиды меди со структурой, основанной на гексагональной анионной подрешетке (джарлеит, роксбит, спионкопит, яроуит), являются типоморфными для экзогенных низкотемпературных условий. Такая специфика распространения сульфидов меди в природе обусловлена их различной температурной и химической устойчивостью.

Нестехиометрические минералы системы  $\text{Cu} - \text{S}$  отличаются от халькозина, дигенита и ковеллина низкой температурной устойчивостью (93 °C для жарлеита, 90 °C для роксбита и 30 °C для анилита). Высокомедистые минералы не устойчивы в экзогенной обстановке, т.к. присутствие даже небольшого количества кислорода в рудообразующей системе приводит к окислению и выносу меди. Маломедистые сульфиды джирит-ковеллинового ряда обычно являются продуктами выщелачивания меди из более высокомедистых сульфидов в зонах гипергенеза на континентах и в океане.

Как показали эксперименты [1], по парагенезису продуктов выщелачивания можно судить о составе первичного сульфида меди и об условиях выщелачивания. Продуктами растворения дигенита являются анилит и джирит, структура которых, как и исходного минерала, основана на кубической плотнейшей упаковке атомов серы. Растворение халькозина может идти двумя путями в зависимости от концентрации раствора. При медленном выщелачивании (в сильно разбавленном растворе) продуктами замещения могут быть фазы с кубической подрешеткой серы (тетрагональный  $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$  – дигенит – анилит – джирит). При быстром выщелачивании, обусловленном высокой концентрацией растворителя, халькозин переходит в фазы с гексагональной плотнейшей упаковкой серы (джарлеит – роксбит – спионкопит – яроуит – ковеллин).

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 05-05-64952)*

[1] L.S. Whitesid, R.Y.Goble. Structural and compositional changes in copper sulfides during leaching and dissolution // *Canad. Min.*, V. 24, 1986, p. 247-258.

RMS DPI 2007-1-116-0

**О РАЗНООБРАЗИИ ВИДОВ ЗОНАЛЬНОСТИ  
МЕТАСОМАТИЧЕСКИХ ГРАНАТОВ  
CONCERNING THE KINDS VARIETY OF THE METASOMATIC  
GARNETS ZONING.**

**Гаценко В.А., Бондаренко И.Н., Кануникова Л.И.**

**Gatsenko V.A., Bondarenko I.N., Kanunikova L.I.**

*M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of National Academy of Sciences of Ukraine, Kiyv, Ukraine, Vera185@mail.ru*

The results of chemical study of the metasomatic garnets zoning are represented. Garnets were formed as a consequence of reactive interaction between the acid intrusion, carbonate rocks and basite solids which were imbedded into the rocks earlier. The garnet crystals from exoskarn and endoskarn zones as well as garnets from metabasites were analyzed. All the zoning patterns are fundamentally different. The exoskarn garnets displayed the direct zoning while others displayed the mixed zoning types. The conclusions are drawn concerning the factors, which effect the garnet zoning. They effect the zoning nature and its change mobility within short intervals.

Изучались метасоматические гранаты, образованные в результате реакционного взаимодействия кислой магмы с карбонатными и основными породами. Были исследованы зерна граната из зон экзоконтакта, эндоконтакта, из метагабброидов и метасоматитов, по набору малых элементов близких к пироксенитам.

Измерения составов гранатов производились по взаимно перпендикулярным профилям, а в гранате из эндоконтакта – по нескольким профилям в одном зерне. Замеры были выполнены на рентгеновском микроанализаторе JXA-5, GEOL.

Все перечисленные гранаты по химическому составу относятся к альмандиновым.

Экзоскарны. Ассоциация породообразующих минералов: диопсид, биотит (флогопит), калишпат, гранат, скаполит (мейонит). В гранате зафиксированы включения битовнита-анортита (76-95% An), очевидно, возникшего в результате его разложения. В породе присутствуют отдельные зерна карбоната и магнетита. Гранат представлен округлыми, иногда правильными с четкими прямолинейными гранями изотропными зернами размером от 1 мм до 1 см. В шлифах наблюдается отчетливая зональность: многочисленные включения (биотит, анортит, клинопироксен) в центре и чистые краевые части. В более крупных зернах центральная часть может асимметрично смещаться. Химический состав граната соответствует гроссуляр-альмандину со следующими вариациями:  $\text{Alm}_{36-49} \text{Gs} + \text{Anr}_{27-34} \text{Sp}_{9-19} \text{Py}_{11-16}$ . Наблюдается асимметричная прямая