

МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ БЛЁКЛЫХ РУД – ИНДИКАТОРЫ РУДОГЕНЕЗА

Спиридонов Э.М., Филимонов С.В., Куликова И.М., Назьмова Г.Н.,
Кривицкая Н.Н., Брызгалов И.А., Гусева Е.В., Коротаева Н.Н.
МГУ, Москва, sefi@geol.msu.ru

Блёклые руды (fahlerz, gray copper ore) – чуткие индикаторы рудогенеза, поскольку отличаются широкими вариациями состава и морфологии, разнообразием эволюции состава.

Состав и классификация минералов группы блёклых руд. Формула блёклых руд по G. Tschermak (1888), F. Machatschki (1928), L. Pauling et al. (1934), Е.А. Радкевич (1940), Е.К. Лазаренко (1956), В.Ј. Wuensch (1964), Н.В. Белову (1965), М. Charlat, С. Levy (1974), А.Ј. Hall et al. (1974), R.O. Sack, R.R. Loucks (1985), Э.М. Спиридонову (1985, 1987), N.E. Johnson et al. (1988), Н.-Ј. Förster, D.Rhede (2004) и др. –

$(\text{Cu}^{1+}, \text{Ag}, \text{Tl}, \text{Au})_{10}(\text{Zn}^{2+}, \text{Fe}, \text{Hg}, \text{Cu}, \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Pb}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Sn})_2(\text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}, \text{Te}, \text{In}, \text{Ge})_4(\text{S}, \text{Se})_{13}$. Компоненты блёклых руд варьируют: S и Se до 13 формульных единиц (ф.е.); Cu до 12 ф.е.; Ag до 10 ф.е.; As и Sb до 4 ф.е.; Te и Bi до 3 ф.е.; Zn, Fe, Hg, Cd, Mn, Pb до 2 ф.е.; Sn, Tl, Ge, In, Ni, Co, Au – 0,00n-0, n мас.%, изредка до 1-3 мас.% (In, Sn, Tl). Формально одновалентная медь обычно почти полностью занимает позицию Me^{1+}_{10} ; формально двухвалентная медь в некоторых блёклых рудах полностью занимает позицию Me^{2+}_2 , которая обычно занята Fe^{2+} или Zn. В позиции Me^{2+}_2 нередко заметное количество $\text{Cu}^{1+} + \text{Fe}^{3+}$ (Куликова, Баринский, 2007).

Прецизионные анализы минералов группы блёклых руд и их синтетических аналогов в гидротермальных системах Cu-Sb-S при 200°C, Cu-Fe-Sb-S, Cu-Fe-As-S, Cu(Ag)-Cd(Fe,Zn)-Sb(As)-S при 200-550°C, исследования их электронной структуры и электрических свойств однозначно свидетельствуют о том, что эти блёклые руды стехиометричны (в пределах точности микрозондового анализа) (R.A.D. Patrick, A.J. Hall, 1985; Johnson, Jeanloz, 1983; Jeanloz, Johnson, 1984; Спиридонов, 1987; Филимонов, Спиридонов, 2005 и др.). Блёклые руды обладают полупроводниковыми свойствами. Наибольшую устойчивость имеют тетраэдриты с максимальным электрическим сопротивлением и с максимально возможным для структуры блёклых руд количеством электронов – 208 (на элементарную ячейку). Исследования (Johnson, Jeanloz, 1983; Jeanloz, Johnson, 1984) показали, что электрическое сопротивление природных и синтетических тетраэдритов с 208 валентными электронами в миллионы раз больше, чем у нестехиометричного синтетического тетраэдрита состава $\text{Cu}_{12,12}\text{Sb}_{4,09}\text{S}_{13}$ с ~ 205 валентными электронами. Зонная модель Бриллюэна согласуется с данными по составу природных и низкотемпературных синтетических блёклых руд – их состав стехиометричен, с двумя двухвалентными катионами в формуле.

В литературе (особенно старой) встречаются анализы блёклых руд с формулой, отличной от $\text{Me}^{1+}_{10}\text{Me}^{2+}_2\text{X}_4\text{Y}_{13}$. Отклонения от неё обусловлены в большинстве случаев микровключениями других минералов (химический и микрозондовый анализ), неправильно подобранными эталонами или параметрами съёмки (микрозондовый анализ).

Зависимости свойств блёклых руд от их химического состава. У серебросодержащих блёклых руд параметр элементарной ячейки линейно возрастает с ростом содержания Ag, для сурьмянистых блёклых руд почти до 11 Å (Спиридонов и др., 1986; Ю.Я. Жданов и др., 1992 и др.). У Cu-Ag-Sb блёклых руд три типа спектров отражения в зависимости от концентрации серебра (рис. 1). Классики П. Рамдор, Г. Шнейдерхён, И.С. Волынский фрайбергитом называли тетраэдрит с 10-25 мас.% Ag, у которого характерный практически прямолинейный спектр отражения, чем обусловлена его нейтральная окраска, в отличие от коричневатого тетраэдрита. Использовать термин фрайбергит для крайне богатых серебром сурьмянистых блёклых руд, голубых в отражённом свете, с принципиально иным спектром отражения (рис. 1) не корректно; их рационально именовать аргентотетраэдритом.

Классификация блёклых руд по преобладающим компонентам с учётом приведенных выше данных: *медисто-сернистые* – теннантит, тетраэдрит, голдфилдит, аннивит; *серебряно-сернистые* – аргентотеннантит, аргентотетраэдрит; *медно-селенистые* – жиродит (селентеннантит) и хакит (селентетраэдрит) (Спиридонов, 1985).

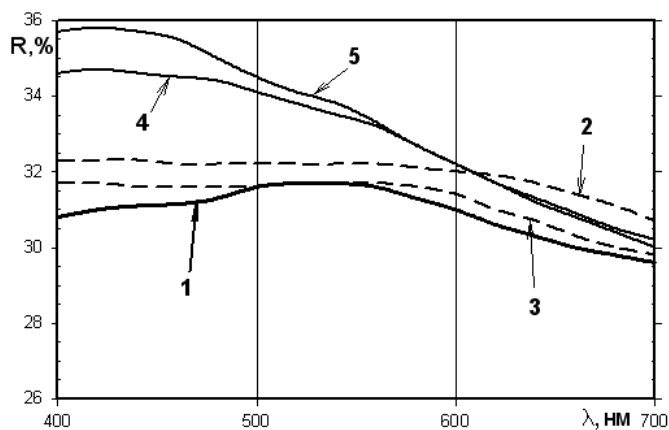


Рис.1. Спектры отражения Cu-Ag-Sb блёклых руд.
1 – тетраэдрит с 0.2 мас.% Ag.
2 и 3 – тетраэдрит с 19.9 и 20.2 мас.% Ag (фрайбергит).
4 и 5 – аргентотетраэдрит с 33.5 и 40.3 мас.% Ag.

Пути и параметры образования блёклых руд. Стандартный путь образования блёклых руд – замещение халькопирита, при этом избыточное железо часто сбрасывается в виде пирита (Дарасун, Восточное Забайкалье): $10 \text{ CuFeS}_2 + 2 \text{ As}_2\text{S}_3_{\text{p-p}} + 3 \text{ S}_{\text{p-p}} \rightarrow \text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{As}_4\text{S}_{13} + 8 \text{ FeS}_2$. Температура и давление: Т более 100°C и менее 400°C, обычно 180-300°C; Р не более 4 кбар. $f \text{ S}_2$ для образования теннантита и тетраэдрита выше, чем для халькопирита, халькостибита и лаутита, но ниже, чем для энаргита и фаматинита. Голдфилдит - индикатор высокой $f \text{ S}_2$. При повышенной $f \text{ O}_2$ возникают цинкистые блёклые руды вместо железистых, а также высокомедистые блёклые руды (медистость - $\text{Cu}^{2+}/\text{Me}^{2+}$, %) (для анализа эволюции блёклых руд удобна треугольная диаграмма с координатами - Fe-Zn-Cu²⁺). При высокой $f \text{ O}_2$ возникают селенистые блёклые руды – хакит и жиродит.

Блёклые руды плутоногенных гидротермальных месторождений. As-Sb блёклые руды известково-скарновых месторождений иногда очень богаты серебром (до 45-55 мас.%). As-Sb блёклые руды цвиттеро-грейзеновых месторождений содержат 1-8 г/т Au. As-Sb блёклые руды сульфидно-касситеритовых месторождений среди кварц-турмалиновых метасоматитов постоянно содержат примесь индия. В молибден-меднопорфировых месторождениях в ассоциации с борнитом и колуситом развиты теннантит, Ви-теннантит, As-голдфилдит с примесью германия. Блёклые руды As, W, Ви месторождений гумбеитовой формации - это полные ряды от Ви-теннантита и Ви-тетраэдрита до аннивита, содержат заметную примесь теллура. Состав блёклых руд - критерий отличия золото-содержащих сульфидно-кварцевых жил гумбеитовой и березитовой формаций: березитовые блёклые руды в отличие от гумбеитовых крайне бедны теллуrom (менее 0.15 мас.%) и висмутом (менее 0.4 мас.%) (рис.2) (Спиридонов, Филимонов, 1998).

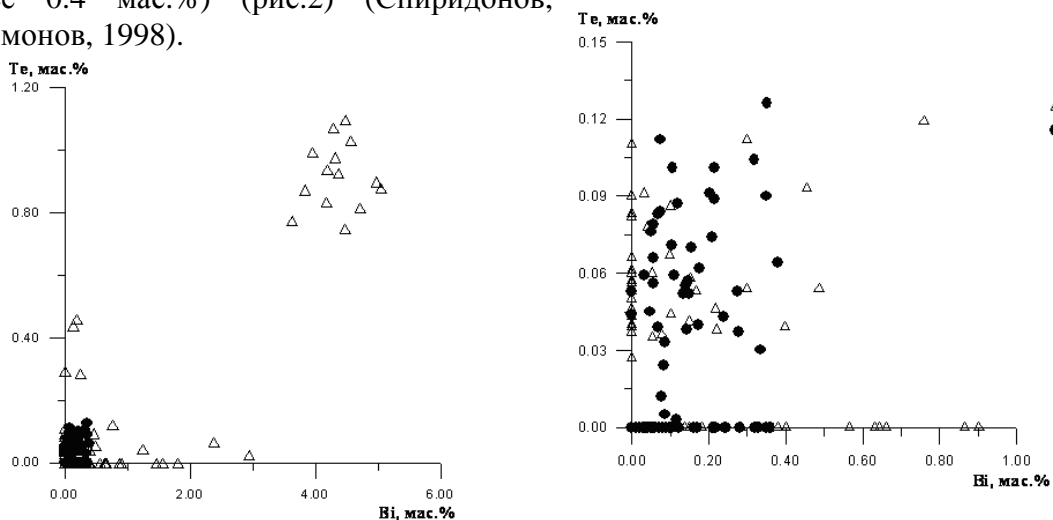


Рис.2. Блёклые руды гумбеитовой формации (1 – м-ния Гумбейское, Шарташское) и березитовой формации (2 – м-ния Кварцитовые Горки, Бестюбе). Справа фрагмент левого графика.

Блёклые руды - индикаторы глубинности формирования плутогенных золото-кварцевых месторождений березит-лиственитовой формации. Гипабиссальные (1-3 км), мезоабиссальные (3-5-7 км) и абиссальные месторождения этой формации чётко различаются по составу блёклых руд продуктивной минеральной ассоциации: в гипабиссальной - они содержат до 7 мас.% Hg и до 40-45 % Ag; в мезоабиссальной до 0.5 % Hg и до 17 % Ag; в абиссальной до 0.1 % Hg и до 0.8 % Ag.

Особенности блёклых руд – возможный признак глубоко проникающих золото-кварцевых месторождений: стандартный тренд эволюции от теннантита к тетраэдриту и далее к фрайбергиту и аргентотетраэдриту; этот ряд также отвечает вертикальной зональности рудно-метасоматической колонны снизу вверх; в глубоко проникающих месторождениях поздние блёклые руды обогащены серебром и мышьяком, развиты As-аргентотетраэдрит и аргентотеннантит (Кварцитовые Горки, Казахстан) (Спиридонов и др., 1986); в глубоко проникающем Берёзовском месторождении (Средний Урал) на нижних горизонтах развит теннантит, на верхних – тетраэдрит.

Блёклые руды - концентраторы и носители Ag и Hg. Поэтому при отсутствии блёклых руд самородное золото существенно более серебристое.

Блёклые руды вулканогенных гидротермальных месторождений. Зональность блёклых руд - критерий отличия разнотипных месторождений золота: блёклые руды плутогенных месторождений не обладают резко выраженной зональностью состава, в отличие от кристаллов блёклых руд вулканогенных и вулканогенно-плутогенных месторождений (рис. 3) (Спиридонов, 1987; Спиридонов и др., 1990; Филимонов и др., 2005).

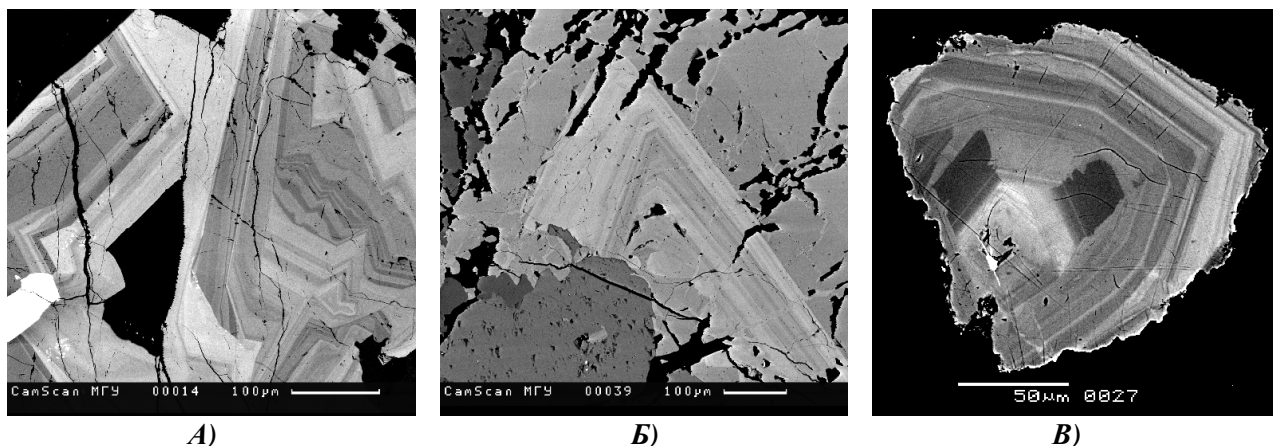


Рис. 3. Резко зональные кристаллы блёклых руд гидротермальных месторождений золота. **А)** Теннантит и тетраэдрит (вулканогенно-плутогенное месторождение Дарасун, Забайкалье); **Б)** теллуристые теннантит и тетраэдрит (вулканогенное колчеданное месторождение Шаумян, Армения); **В)** висмутисто-селенистые Те-теннантит, Те-тетраэдрит, голдфилдит (вулканогенное убого сульфидное месторождение Озерновское, Камчатка). Снимки в отражённых электронах.

В знаменитом вулканогенном месторождении Крипл-Крик в США описаны кристаллы резко зональной блёклой руды с зонами, обогащёнными Ag, Sb, Zn (W. Lindgren, F.L. Ransom, 1906; G.F. Loughlin, A.H. Koschmann, 1935; B.A. Geller, 1993).

Блёклые руды крайне высокотемпературных (ксенотермальных) колчеданных месторождений содержат до 3 мас.% индия. Состав, зональность, эволюция блёклых руд вулканогенных месторождений от колчеданных до убогосульфидных золото-серебряных одни и те же: при низких a_{Te} и a_{Se} тренд от Zn-теннантита до Zn-фрайбергита и аргентотетраэдрита, все они нередко обогащены висмутом; при повышенных a_{Te} и a_{Se} - широко развиты бедные серебром Те-теннантит, Те-тетраэдрит, голдфилдит, нередко селенистые. Голдфилдит чаще развит в ассоциации с самородным теллуридом. Для теллуристых блёклых руд типоморфна примесь олова. Состав блёклых руд - возможный показатель масштаба вулканогенных месторождений золота. Обогащенные висмутом и селеном голдфилдит, Те-теннантит и Те-тетраэдрит, - индикаторы глубоко прошедшей дифференциации рудоносных растворов и, соответственно, крупномасштабного золотого оруденения (Спиридонов и др., 1990).

Блёклые руды телетермальных месторождений. Особенности блёклых руд Pb-Zn-Ag месторождений в карбонатных толщах - повышенные содержания кадмия, до Cd-тетраэдрита (Тундрам, Шотландия) и Cd-аргентотетраэдрита (Ушкатын, Казахстан). В месторождениях As-Sb-Hg проявлены два ряда замещений: халькопирит → лаутит CuAsS → теннантит → Hg-теннантит + киноварь и халькопирит → халькостибит $CuSbS_2$ → тетраэдрит → Hg-тетраэдрит + киноварь, в т.ч. игольчатые псевдоморфозы Hg-тетраэдрита по халькостибиту (Васильев и др., 1975). Блёклые руды U-Ag-Bi-Ni-Co и U-Se месторождений, которые сформированы из щелочных флюидов при резко повышенной fO_2 (обилие гематита), - хакит, ряд жиродит-хакит, ряд теннантит-жиродит с заметной примесью таллия.

Блёклые руды метаморфизованных месторождений. При метаморфизме из сернистых блёклых руд наименее устойчив голдфилдит, по этой причине он редок в колчеданных месторождениях, которые, как правило, захвачены метаморфизмом пренит-пумпеллиитовой фации и более высокоградным. Метаморфогенно-гидротермальные кварцевые жилы с альбитом, хлоритом, ангидритом, дравитом, залегающие среди колчеданных метаруд фации зелёных сланцев, содержат регенерированный теннантит (Карабаш, Урал). При более высокоградном метаморфизме теннантит распадается при $\sim 500^\circ C$, на его месте образуются кучки кристалликов арсенипирита. Выше $550-600^\circ C$ не устойчив и тетраэдрит, на его месте остаются халькопирит и сфалерит, Sb_2S_3 сублимируется; метаморфогенно-гидротермальные жилы мориона, развитые по соседству, содержат длинные призмы антимонита (Кочкарь, Южный Урал). Среди продуктов деструкции богатых серебром блёклых руд - самородное серебро, дискразит, пираргирит и прустит.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 07-05-00057).

Литература

- Куликова И.М., Баринский Р.Л. Исследование валентного состояния атомов Fe, Mn, Cu, As с помощью электронного микроанализатора. В кн.: Минеральное разнообразие. Исследование и сохранение. София: Фондация «Землята и хората». 2007. С. 83-90.
- Спиридонов Э.М. Виды и разновидности блёклых руд и рациональная номенклатура минералов группы. Некоторые замечания об условиях их образования //Тр. Минерал. музея АН СССР им. А.Е. Ферсмана. 1985. Вып. 33. С. 128-146.
- Спиридонов Э.М. О стехиометрии состава блёклых руд //Докл. АН СССР. 1987. Т. 297. С. 1214-1218.
- Спиридонов Э.М. Типоморфные особенности блёклых руд некоторых плутоногенных, вулканогенных, телетермальных месторождений золота //Геология рудных месторождений. 1987. Т. 29. № 6. С. 83-92.
- Спиридонов Э.М., Игнатов А.П., Шубина Е.П. Эволюция блёклых руд вулканогенного месторождения Озерновское (Камчатка) //Изв. АН СССР. Сер. геол. 1990. № 9. С. 82-94.
- Спиридонов Э.М., Соколова Н.Ф., Гапеев А.К. и др. Новый минерал - аргентотеннантит //Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. С. 206-211.
- Спиридонов Э.М., Филимонов С.В. Гумбеиты Урала и сопряжённая рудная минерализация, параметры их образования //Геология рудных месторождений. 1998. Т. 40. С. 171-190.
- Спиридонов Э.М., Чвилёва Т.Н., Качаловская В.М. О влиянии серебра на оптические свойства и параметры решётки блёклых руд. //Докл. АН СССР. 1986. Т. 289. С. 482-488.
- Филимонов С.В., Спиридонов Э.М. Блёклые руды плутоногенного гипабиссального золото-антимонитового месторождения Кварцитовые Горки (север Центрального Казахстана) //Тр. Минерал. музея РАН им. А.Е. Ферсмана. 2005. Вып. 40. С. 96-104.
- Филимонов С.В., Спиридонов Э.М., Матвеев А.А. и др. Особенности блёклых руд золото-колчеданно-полиметаллических месторождений Шаумян (Армения) и Харвана (Иран) //Зап. РМО. 2005. Ч. 134. Вып. 3. С. 85-94.
- Jeanloz R., Johnson M. L. A note on the bonding, optical spectrum and composition of tetrahedrite //Physics and Chemistry of Minerals. 1984. Vol. 11. P. 52-54.
- Johnson M. L., Jeanloz R. A Brillouin-zone model for compositional variation in tetrahedrite //Amer. Mineral. 1983. Vol. 68. P. 220-226.