

Л. М. ЛЕБЕДЕВ, Л. П. ШУРМАНОВ

**СИНТЕЗ ХАЛЬКОПИРИТА
В СЕРОВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ РАССОЛАХ ЧЕЛЕКЕНА**

Исследуя систему Cu-Fe-S П. Б. Бартон и Б. Дж. Скиннер (1970) отмечают, что «несмотря на многократные исследования этой важной для минералогии системы, приходится признать, что она до сих пор относится к числу наиболее запутанных тройных сульфидных систем», поэтому изучение этой системы на основе природных сероводородсодержащих гидротерм представляет определенный интерес.

В течение нескольких лет, при проведении стационарных исследований на Челекене авторами проводились эксперименты по синтезу сульфидов тяжелых металлов (Cu, Pb, Zn, Hg, Bi и др.) на основе термальных рассолов, содержащих сероводород.

Для проведения экспериментов была выбрана скважина У-1, которая ввиду некоторого своеобразия в каптировании оголовка оказалась наиболее удобной для этого.

Скважина У-1 расположена в пределах урочища Кыр-Кызыл-Тепе, в 170 м западнее одноименного разлома. Пробурена она в 1903 г. до глубины 311 м и дренирует первый водоносный горизонт. Вступила в эксплуатацию в 1935 г., а в 1949 г. для повышения дебита скважины было проведено снижение уровня излива на 3,2 м. Оголовок скважины был оборудован в виде квадратного зацементированного бассейна размером 1,70×1,65 м.

Содержащие сероводород (до 8 мг/л) хлоридные натриево-кальциевые рассолы этой скважины представляют собой сильно разбавленные золи, дисперсной фазой которых является моносульфид железа. Коллоидная природа растворов подтверждается исключительно ярко проявляющимся эффектом Тиндаля. При поступлении золь из водоносного горизонта на поверхность, в каптажный бассейн, происходит их частичная коагуляция. Химический состав рассолов приведен в табл. 1.

Изучение взаимодействия этих золь с металлической медью проводилось путем погружения медных стержней или ее стружки (заключенной в перфорированные полиэтиленовые ампулы) в колодец У-1 на глубину 1 м и выдерживании их там в течение нескольких месяцев. Особенностью происходящих реакций является вовлечение в них коагулятов моносульфида железа.

Исследование медных стержней, выдержанных в указанных условиях в течение восьми месяцев, показало, что за этот срок они покрываются довольно толстой (3 мм) коркой новообразованных сульфидов. Изучение под микроскопом позволило установить четыре новообразованных сульфида — халькозин, дигенит, борнит и халькопирит, образующих последовательные зоны вокруг стержня элементарной меди (рис. 1).

Таблица 1

Химический состав рассола скважины У-1
(дата отбора — апрель 1968 г., аналитик И. Б. Никитина)

Компоненты	мг/л	мг-экв/л	% экв.
Na ⁺	70 910	3083	70,76
K ⁺	510	13,28	0,300
Li ⁺	7,6	1,1	0,025
Rb ⁺	<0,4	—	—
Cs ⁺	<0,12	—	—
Ca ²⁺	20 200	100,2	23,17
Mg ²⁺	3 040	250	5,70
Fe ²⁺	4,2	0,15	0,008
Fe ³⁺	≤0,02	—	—
С у м м а катионов	94 671,8	—	99,958
Cl ⁻	158 000	4446,75	99,68
Br ⁻	672	8,40	0,188
I ⁻	25,40	0,20	0,004
SO ₄ ²⁻	149,8	3,12	0,07
HCO ₃ ⁻	33,5	0,55	0,012
HBO ₃ ⁻	109,20	—	—
С у м м а анионов	158 330,70	—	99,954
H ₂ S	7,20	—	—
CO ₂	109,00	—	—
Pb	Следы	—	—
Cu	0,47	—	—
Zn	Нет	—	—
As	0,5	—	—
Общая минерализация	253 777,95	—	—
pH	5,7	—	—
Eh	-95mV	—	—
t °C	58°	—	—

Новообразованные фазы подтверждены рентгенометрически (табл. 2). Дигенит и халькопирит были проанализированы методами рентгено-спектрального анализа на микроанализаторе MS-46 (аналитик В. Ермилов) (табл. 3).

Зона, сложенная халькозином, представлена пористым агрегатом пластинчатых кристалликов его; она непосредственно окружает реликтовый стержень металлической меди (рис. 2, а); на периферии халькозиновая зона переходит в дигенитовую, сложенную однороднозернистым агрегатом изометричных зерен светло-голубого цвета; нередко дигенит непосредственно нарастает на пластинчатые кристаллики халькозина. На границе с последующей, борнитовой зоной многие кристаллики дигенита, а иногда и халькозина псевдоморфно замещены борнитом. Борнитовая зона сложена однородным агрегатом мелких (0,01 мм) изометричных зерен (рис. 2, б). В зернистой массе борнита отмечается большое количество реликтового дигенита и, кроме того, множество зерен его замещается халькопиритом. И, наконец, периферическая зона сложена плотным однороднозернистым халькопиритом. Размеры зерен варьируют от 0,07 до 0,2 мм. Эта зона наиболее плотная. В халькопирите отмечаются редкие округлые включения пирита (рис. 2, в).

Изучение отражательной способности новообразованных дигенита, борнита и халькопирита проводилось на установке ПИОР с автоматиче-

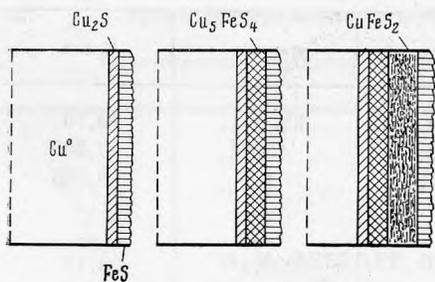


Рис. 1. Схема последовательности образования сульфидов на медных стержнях

Рис. 2. Агрегаты новообразованных сульфидов меди и железа. Ув. 90

- a* — халькозин-дигенитовая зона,
- b* — борнитовая зона,
- в* — халькопиритовая зона

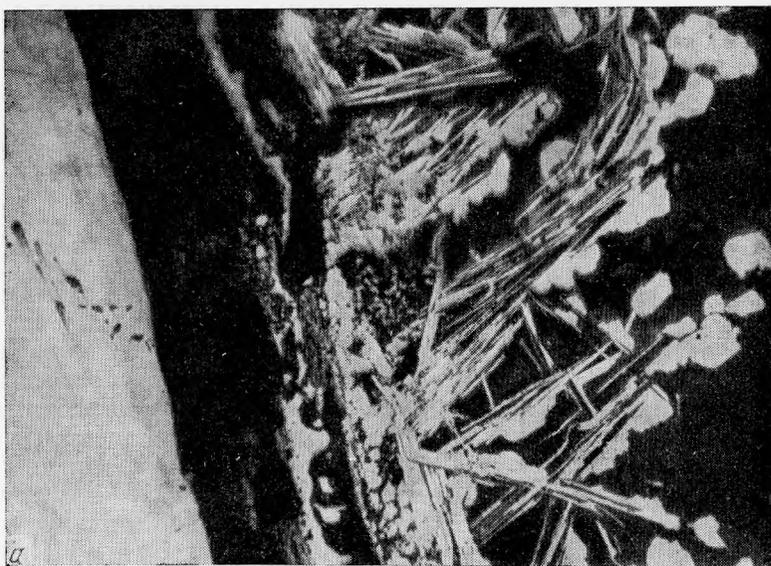


Таблица 2

Значения межплоскостных расстояний новообразованных халькозина, дигенита, борнита и халькопирита

№№ пп	Халькозин+ + дигенит		Халькозин		Дигенит		Борнит				Халькопирит			
	исслед.		B. and T.		B. and T.		исслед.		B. and T.		исслед.		B. and T.	
	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n
1	4	3,32	3	3,39										
2			1	3,31			4	3,26	4	3,31	5	3,33		
3	1	3,18	2	3,21	4	3,21								
4							4	3,15	6	3,18				
5	2	2,99	2	3,05	1	3,05								
6							8	3,00			10	3,04	10	3,03
7									1/2	3,01				
8			1/2	2,97										
9	4	2,85	2	2,83										
10			1/2	2,84										
11	4	2,77			4	2,79	4	2,79	2	2,80				
12							4	2,72	5	2,74				
13			1	2,73										
14	5	2,61	1	2,67			1	2,61	1/2	2,63	1	2,67	1/2	2,63
15			1/2	2,58										
16	2	2,51	1	2,54	1/2	2,53								
17							4	2,49	4	2,50				
18			2	2,47										
19	7	2,35	7	2,40	1/2	2,40								
20	1	2,26	1/2	2,34										
21	2	2,15	2	2,22										
22	1	2,12	1	2,14	1	2,17	4	2,14	2	2,13				
23									1/2	2,11				
24	2	2,04	1	2,06			2	2,04			3	2,03		
25	10	1,948	8	1,969	10	1,973								
26	10	1,922	1/2	1,937			10	1,922	10	1,937				
27	10	1,843	10	1,870	1/2	1,877								
28													4	1,865
29													1	1,859
30							8	1,856			9	1,856	8	1,854
31			1/2	1,787	1/2	1,781	1	1,741			1	1,755		
32	5	1,667	4	1,695	3	1,636								
33							3	1,651	3	1,652				
34	3	1,616	2	1,645										
35														
36			1/2	1,588			4ш	1,580	1	1,584	9ш	1,591	6	1,531
37													1/2	1,587
38							2	1,535	1	1,534			2	1,573
39													1/2	1,518
40	1	1,494	2	1,514										
41							1	1,479	1/2	1,474				
42			1/2	1,471										
43							2	1,422	2	1,427				
44					1	1,335								
45							2	1,372	2	1,370				
46	1	1,337	1	1,351										
47											2	1,325	1	1,323
48					1/2	1,320							1/2	1,303

Таблица 2 (окончание)

№№ пп	Халькозин+ +дигенит		Халькозин		Дигенит		Борнит				Халькопирит			
	исслед.		B. and T.		B. and T.		исслед.		B. and T.		исслед.		B. and T.	
	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n
49	3	1,263	3	1,278			2	1,266						
50	3	1,241					1	1,232						
51													1	1,214
52							2ш	1,204			4ш	1,193	3	1,205
53	3	1,132			2	1,139								
54	3	1,114	1	1,119			7	1,115	5	1,119				
55	3	1,098												
56							1ш	1,079			4ш	1,072	6	1,077
57	3	1,066	6	1,074	1	1,074							3	1,069
58	3	1,058					1	1,052	1	1,053				

Лаборатория рентгено-структурного анализа ИГЕМ АН СССР, аналитик А. С. Анисимова.

Таблица 3
Состав новообразованных дигенита и халькопирита

	Хим. элементы	Cu	Fe	S
Дигенит	%	76,67	—	21,36
	атомн. кол.	1,206	—	0,666
Халькопирит	%	34,95	29,47	33,36
	атомн. кол.	0,550	0,527	1,040

ской регистрацией результатов измерений. Спектры отражения этих минералов в диапазоне длин волн от 440 до 740 нм были любезно сняты Л. Н. Вяльсовым. На рис. 3 приведены кривые дисперсии отражательной способности новообразованных и стандартных дигенита, борнита и халькопирита. При построении этих кривых в расчетах были приняты эталонные данные кремния Si. Колориметрические кривые I_H и I_C имеют подобный характер, но расположены на различных уровнях: кривая

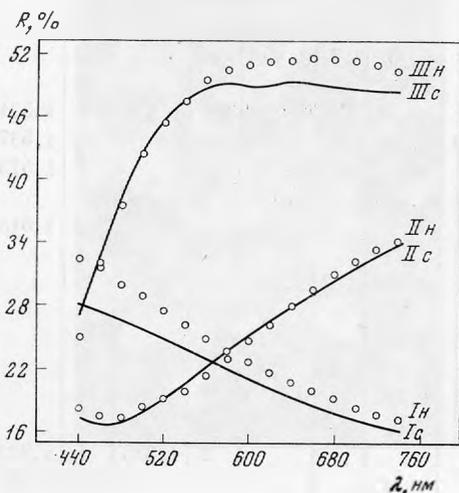
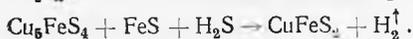
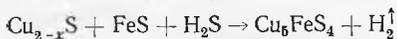
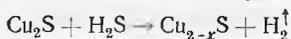
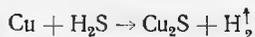


Рис. 3. Кривые дисперсии отражательной способности дигенита (I), борнита (II) и халькопирита (III). Сняты в Лаборатории минералогии АН СССР

новообразованного дигенита на всем протяжении спектра расположена выше. Она отвечает минеральному виду Cu_{2-x}S с x равным $\sim 0,2$. Спектр отражения борнита (кривая *IIIн*) полностью соответствует стандарту (кривая *IIIс*). Кривая *IIIн* графически интерпретирует данные измерений отражательной способности новообразованного халькопирита. Отличия ее от кривой *IIIс* не выходят за пределы точности измерений ($\pm 3\%$ относит.).

Таким образом, в хлоридных натриево-кальциевых рассолах, обогащенных сероводородом и содержащих частицы коллоидного моносulfида железа при поступлении в них меди, в условиях нормального атмосферного давления и относительно низкой температуры, образуются халькозин, дигенит, борнит и халькопирит.

Характер протекающих реакций при образовании этих сульфидов и их последовательность могут быть выражены в следующем виде:



Наличие в системе избытка серы и железа обуславливает образование и устойчивость высокосернистого сульфидов меди и железа — халькопирита.

ЛИТЕРАТУРА

- Баргон П. Б., Скиннер Б. Дж. Устойчивость сульфидных минералов.— В сб. Геохимия гидротермальных рудных месторождений. Изд-во «Мир», 1970.
- Berry L. G. and Thompson R. M. X-ray powder data for ore minerals: the peacock atlas. New York, 1962.