

УДК 549.3

**МИНЕРАЛОГИЯ, ГЕОХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ  
ОБРАЗОВАНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ БЛАГОРОДНЫХ И РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В  
БОРНИТОВЫХ РУДАХ КОЛЧЕДАНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УРАЛА**

***В.П. Молошаг<sup>1</sup>, И.В. Викентьев<sup>2</sup>, Т.Я. Гуляева<sup>1</sup>, С.Г. Тесалина<sup>3</sup>***

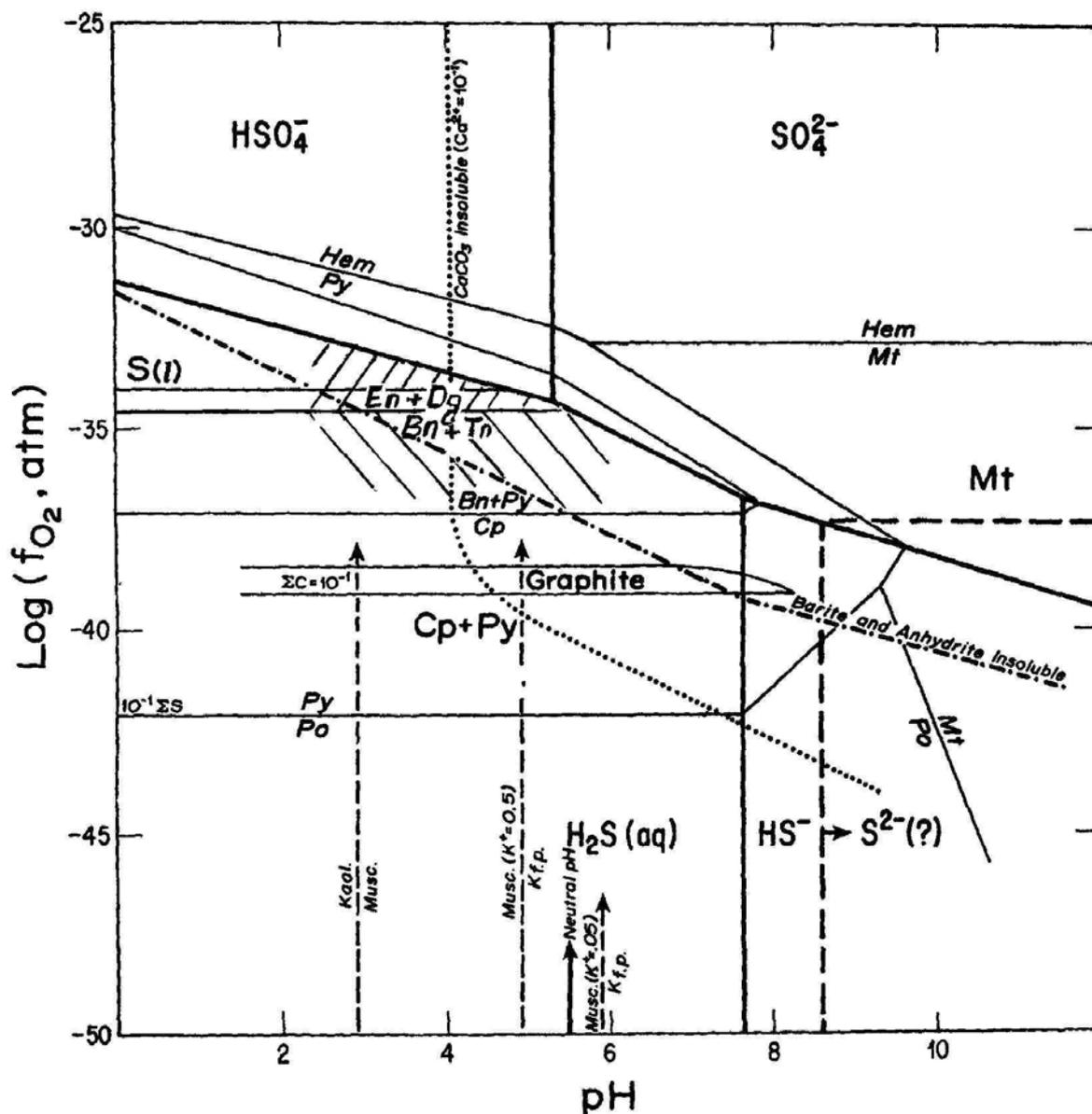
*<sup>1</sup>Институт геологии и геохимии УрО РАН*

*<sup>2</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН*

*<sup>3</sup>Институт минералогии УрО РАН*

Борнитовые руды колчеданных месторождений отличаются повышенной концентрацией меди, золота, серебра, галлия, германия, в отдельных случаях свинца и цинка. Сульфиды меди в них представлены борнитом, халькопиритом, халькозином, дигенитом и анилитом. В рудах присутствует самородное золото. Серебро наряду со штроемeyerитом, джалпаитом, маккинстритом отмечается в виде примесей в борните, дигените и блеклых рудах. Минеральные формы германия, ванадия и олова представлены моусонитом, германитом, станноидитом, реньеритом. Минералогия борнитовых руд изучалась на Гайском, Карабашском, Молодежном месторождениях и месторождении им. III Интернационала. Состав минералов определялся с помощью методов локального микрорентгеноспектрального анализа. Используемые приборы: JXA-5, Институт геологии и геохимии УрО РАН; Camebax microbeam ИГЕМ РАН; Camebax SX-50, Бюро геологических исследований (BRGM), Франция. Количественная оценка примесей золота, платины и палладия в пирите и других сульфидах проведена путем увеличения времени счета до 50 с (ИГЕМ РАН).

Определение температуры  $T$  и летучести серы  $\log f_{S_2}$  (табл. 1) борнитовых руд выполнялось с помощью электрум-сфалеритового геотермометра [13]. Состав дигенита и экспериментальные исследования системы Cu-S позволяют оценить минимальные значения данных параметров для условий образования дигенита в этих рудах [2]. Для интерпретации условий образования борнитовых руд нами также использована диаграмма кислотность pH – летучесть кислорода  $\log f_{O_2}$  (рис. 1), которая дает возможность отображать условия равновесия гидротермальных растворов с рудными и нерудными минералами при постоянной температуре. Расчет летучести кислорода выполнялся на основе привлечения реакции паров серы с водой:  $S_{2(газ)} + 2H_2O = 2H_2S_{(водный\ раствор)} + O_{2(газ)}$  [2]. Расчет выполнен на основе состава раствора с концентрациями:  $\Sigma S = 0,1$ ;  $\Sigma Ba^{2+} = 10^{-3}$ ;



**Рис. 1.** Положение полей устойчивости борнит-теннантитовой и энаргит-дигенитовой ассоциаций в борнитовых рудах колчеданных месторождений при 250°C по [10] с упрощениями. Обозначения: Нем -гематит; Py - пирит; Po - пирротин; Mt - магнетит; Bn - борнит; Cp - халькопирит; Dg – дигенит; En - энаргит; Tn - теннантит; Σ - суммарные в 10<sup>n</sup> молях количества растворимых углерода и серы.

Таблица 1

## Результаты определения температуры и летучести серы борнитовых руд

| М-ние | Обр.   | N <sub>Ag</sub> | X <sub>FeS</sub> | T, °C | log f <sub>S2</sub> | М-ние | Обр.   | S <sub>2</sub> изб. /Cu <sub>2</sub> S | T, °C min | log f <sub>S2</sub> min |
|-------|--------|-----------------|------------------|-------|---------------------|-------|--------|--|-----------|-------------------------|
| Гай   | 501/74 | 0.2449          | 0.0010           | 280   | -7.2                | Гай   | 501/74 | 0.0208                                 | 240       | -13.0                   |
|       | 502/76 | 0.1624          | 0.0020           | 364   | -4.3                | Виш   | -      | 0.0271                                 | 155       | -14.8                   |
|       | 502/76 | 0.2059          | 0.0020           | 330   | -5.6                |       | -      | -                                      | 330       | -12.8                   |
|       | 502/76 | 0.2285          | 0.0020           | 316   | -6.2                |       | -      | -                                      | 320       | -12.7                   |
|       | 536/78 | 0.2441          | 0.0009           | 278   | -7.2                | III И | 1306   | 0.0036                                 | 420       | -12.5                   |
|       | 536/78 | 0.2481          | 0.0009           | 276   | -7.4                |       | 1038   | 0.0145                                 | 300       | -13.0                   |
|       | 536/78 | 0.1986          | 0.0009           | 306   | -6.0                |       | 696    | 0.0062                                 | 380       | -11.5                   |
|       | 507/77 | 0.2705          | 0.0012           | 272   | -7.8                |       | 280    | 0.0037                                 | 410       | -12.5                   |
| III И | 1184   | 0.3338          | 0.0038           | 280   | -8.4                | Кар   | 13-1   | 0.0133                                 | 315       | -12.2                   |
|       | 1184   | 0.2526          | 0.0038           | 326   | -6.4                |       | 13     | 0.0103                                 | 350       | -13.1                   |
|       | 1184   | 0.3008          | 0.0038           | 298   | -7.6                |       | 13-8   | 0.0223                                 | 270       | -13.2                   |
|       | 1184   | 0.3251          | 0.0038           | 285   | -8.2                |       | -      | -                                      | -         | -                       |
|       | 1184   | 0.2763          | 0.0038           | 312   | -7.0                |       | -      | -                                      | -         | -                       |
| Кар   | M-193  | 0.1741          | 0.0010           | 340   | -3.0                |       | -      | -                                      | -         | -                       |

Примечания: Гай – Гайское, III И – им. III Интернационала, Кар – Карабашское, Виш – Вишневецкое месторождения.

Таблица 2

## Химический состав борнитов

| М-ние  | Обр.   | Cu    | Ag    | Fe    | S      | Сумма  | М-ние | Обр.   | Cu    | Ag    | Fe    | S      | Сумма  |
|--------|--------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|--------|--------|
| Гай    | 501/74 | 63.90 | 0.59  | 10.40 | 25.11  | 100.11 | Мол.  | 230/88 | 61.39 | 0.13  | 12.20 | 26.45  | 100.17 |
|        | 502/74 | 66.60 | -     | 8.98  | 22.59  | 98.23  | III И | 1306   | 66.60 | 0.40  | 11.47 | 25.01  | 100.18 |
|        | 502/74 | 61.52 | 1.06  | 12.54 | 26.99  | 102.11 |       | 1182   | 62.52 | 0.59  | 12.72 | 26.46  | 102.30 |
|        | ГС-75  | 62.16 | -     | 13.56 | 26.87  | 101.59 | Кар.  | 1038   | 62.12 | 1.02  | 10.69 | 26.35  | 100.19 |
|        | 502/76 | 61.35 | 0.21  | 11.46 | 27.12  | 100.16 |       | 13-1   | 62.97 | 0.78  | 11.11 | 26.44  | 101.30 |
|        | 517/76 | 62.54 | 0.25  | 11.27 | 26.44  | 100.50 |       | 13-8   | 62.71 | 1.15  | 11.22 | 26.00  | 101.16 |
|        | 518/76 | 62.44 | 0.32  | 11.18 | 26.26  | 100.16 |       | 13     | 62.47 | 1.33  | 11.09 | 26.68  | 101.57 |
|        | 536/76 | 61.40 | 0.71  | 13.06 | 26.82  | 101.99 | XIX   | 14     | 62.15 | 0.33  | 12.29 | 26.14  | 100.95 |
|        | 505/77 | 61.16 | -     | 13.56 | 26.87  | 101.59 |       | -      | 63.53 | 0.26  | 12.64 | 26.53  | 102.99 |
|        | 506/77 | 59.84 | 0.17  | 13.04 | 26.74  | 99.90  |       | Ал.    | 1     | 63.74 | -     | 11.22  | 25.08  |
| 507/77 | 61.43  | 0.37  | 12.91 | 26.98 | 100.05 | 2      | 64.58 |        | 0.05  | 11.25 | 24.83 | 100.84 |        |
| Мол.   | 222/88 | 63.16 | 0.13  | 11.83 | 26.24  | 101.37 | 3     |        | 61.88 | 0.25  | 10.82 | 25.90  | 99.13  |
|        | 223/88 | 59.29 | 0.11  | 13.06 | 26.83  | 99.29  | 4     |        | 63.82 | -     | 11.78 | 24.95  | 100.68 |
|        | 217/88 | 60.12 | 0.09  | 12.04 | 26.72  | 98.99  | -     | -      | -     | -     | -     | -      |        |

Примечание: в образцах Александринского месторождения также измерялись: 1) Se 0.21; Te 0.07; 2) Se 0.15; Te 0.14; 3) не обнаружены; 4) Se не обнаружен; Te 0.13. Сокращения: Мол. – Молодежное, XIX – им. XIX партсъезда и Ал. – Александринское месторождения,

$\Sigma C = 0,1$ ;  $K^+ = 0,5$ ;  $Ca^{2+} = 0,1$  мол.% [10]. Положение линий равновесия энаргита, определяющей границу поля устойчивости энаргит-дигенитовой субфазии, находилось расчетным путем на основе данных оценок летучести серы.

Геологическая обстановка залегания борнитовых руд и физико-химические условия

Таблица 3

## Химический состав сульфидов меди

| М-ние             | Обр.   | Содержание, мас.% |      |      |       | Сумма  | Формульные единицы |       |       |       | Ме/S  | Сумма  |
|-------------------|--------|-------------------|------|------|-------|--------|--------------------|-------|-------|-------|-------|--------|
|                   |        | Cu                | Ag   | Fe   | S     |        | Cu                 | Ag    | Fe    | S     |       |        |
| Дигенит $Cu_9S_5$ |        |                   |      |      |       |        |                    |       |       |       |       |        |
| Гай               | 501/74 | 78.01             | 0.46 | 0.06 | 22.23 | 100.76 | 8.922              | 0.031 | 0.008 | 5.039 | 1.778 | 14.000 |
| Мол.              | 222/88 | 79.70             | 0.64 | 0.19 | 21.40 | 101.84 | 9.093              | 0.043 | 0.025 | 4.839 | 1.893 | 14.000 |
| Ш И               | 1306   | 76.66             | 0.42 | 0.78 | 20.05 | 97.92  | 9.131              | 0.029 | 0.106 | 4.734 | 1.959 | 14.000 |
|                   | 1038   | 77.84             | 0.64 | 0.22 | 21.54 | 100.24 | 8.996              | 0.044 | 0.026 | 4.934 | 1.837 | 14.000 |
|                   | 696    | 79.31             | 0.83 | 0.38 | 20.77 | 100.46 | 9.146              | 0.056 | 0.050 | 4.748 | 1.949 | 14.000 |
|                   | 280    | 78.81             | 0.70 | 0.17 | 20.78 | 100.46 | 9.148              | 0.050 | 0.022 | 4.781 | 1.928 | 14.000 |
| Кар               | 13-1   | 78.76             | 0.65 | 0.31 | 21.65 | 101.37 | 9.008              | 0.044 | 0.040 | 4.908 | 1.852 | 14.000 |
|                   | 13     | 79.76             | 0.58 | 0.19 | 21.51 | 102.04 | 9.082              | 0.039 | 0.025 | 4.855 | 1.884 | 14.001 |
|                   | 13-8   | 76.84             | 0.67 | 0.20 | 22.19 | 99.90  | 8.878              | 0.014 | 0.026 | 5.082 | 1.755 | 14.000 |
| Виш.              | -      | 77.05             | 0.84 | 1.84 | 21.18 | 100.91 | 8.869              | 0.057 | 0.241 | 4.833 | 1.897 | 14.000 |
|                   | -      | 78.75             | 0.65 | 0.77 | 20.74 | 100.90 | 9.103              | 0.044 | 0.101 | 4.752 | 1.946 | 14.000 |
|                   | -      | 78.99             | 0.57 | 0.22 | 20.60 | 100.38 | 9.183              | 0.044 | 0.026 | 4.748 | 1.949 | 14.001 |
| Анилит $Cu_7S_4$  |        |                   |      |      |       |        |                    |       |       |       |       |        |
| Ал.               | 8      | 74.59             | 1.23 | -    | 22.33 | 98.15  | 6.862              | 0.067 | -     | 4.071 | 1.702 | 11.000 |
|                   | 9      | 75.21             | 0.98 | -    | 22.61 | 98.80  | 6.860              | 0.053 | -     | 4.087 | 1.691 | 11.000 |
|                   | 10     | 75.28             | 0.00 | -    | 22.22 | 98.28  | 6.966              | -     | -     | 4.034 | 1.727 | 11.000 |
|                   | 11     | 76.06             | 0.06 | -    | 21.75 | 97.09  | 6.992              | 0.003 | -     | 4.004 | 1.747 | 10.999 |
|                   | 12     | 75.84             | 0.17 | -    | 21.79 | 97.80  | 7.003              | 0.009 | -     | 3.988 | 1.758 | 11.000 |
|                   | 13     | 74.52             | 0.03 | -    | 23.36 | 97.91  | 6.784              | 0.002 | -     | 4.215 | 1.610 | 11.001 |
|                   | 15     | 75.82             | 0.42 | -    | 22.76 | 99.00  | 6.882              | 0.022 | -     | 4.095 | 1.686 | 10.999 |
|                   | 16     | 75.37             | 1.44 | -    | 22.22 | 99.03  | 6.894              | 0.079 | -     | 4.028 | 1.731 | 11.001 |
|                   | 17     | 73.22             | 3.07 | -    | 21.81 | 98.10  | 6.811              | 0.168 | -     | 4.021 | 1.736 | 11.000 |
|                   | 18     | 73.05             | 3.25 | -    | 21.55 | 97.85  | 6.828              | 0.179 | -     | 3.993 | 1.755 | 11.000 |

Примечание: Список сокращений см. выше в приложениях табл. 1, 2.

серы  $\log f_{S_2}$  свидетельствует о том, что их образование носило гипогенный характер (см. табл. 1). Состав природных образцов дигенита и условия синтеза минерала говорят о том, что для него более вероятным являются гипогенные условия образования. Серебро концентрируется в борнитах и дигенитах, где его содержания составляют от десятых долей до полутора процента (табл. 2, 3). Причем концентрации серебра в борните всегда выше, чем в блеклых рудах (см. табл. 2, 4), что подтверждают повторные анализы этих минералов из Гайского месторождения (табл. 5).

Наряду с дигенитом  $Cu_9S_5$  (табл. 3) в борнитовых рудах колчеданных месторождений отмечается анилит  $Cu_7S_4$ , находящийся в тесной ассоциации с дигенитом. Исходя из этого, мы считаем, анилит также имеет гипогенную природу. В рудах с максимальным количеством серебра отмечаются сульфиды меди и серебра, которые ассоциируют с дигенитом. Они представлены штрмейеритом, джалпаитом и маккинстритом (табл. 6). Особого внимания заслуживают две разновидности ковеллина: ковеллин  $CuS$  и «ковеллин остающийся голубым»  $Cu_{1+x}S$  [2]. Эти же разновидности

Таблица 4

**Химический состав блеклых руд колчеданных месторождений (борнитовая фация)**

| №                                 | Содержание, мас.% |       |       |       |      |      |      |      |      |      |      | Сумма  |
|-----------------------------------|-------------------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|--------|
|                                   | As                | S     | Cu    | Sb    | Fe   | Ag   | Zn   | Se   | Te   | Bi   | Hg   |        |
| Гайское JXA-5                     |                   |       |       |       |      |      |      |      |      |      |      |        |
| 501/74                            | 13.08             | 24.78 | 45.48 | 9.03  | 0.08 | 0.11 | 8.05 | -    | Н.о. | -    | -    | 100.61 |
| 502/76                            | 19.73             | 28.91 | 43.20 | 1.42  | 0.20 | Н.о. | 8.47 | -    | 0.18 | -    | -    | 102.11 |
| 514/76                            | 10.26             | 26.85 | 40.82 | 15.21 | 1.03 | 0.27 | 7.42 | -    | 0.08 | -    | -    | 101.94 |
| 515/76                            | 11.38             | 26.88 | 40.91 | 13.81 | 0.11 | 0.10 | 8.37 | -    | 0.08 | -    | -    | 101.60 |
| 516/76                            | 17.45             | 26.44 | 41.90 | 4.65  | 0.75 | 0.10 | 8.42 | -    | 0.11 | -    | -    | 101.78 |
| 517/76                            | 20.79             | 29.34 | 43.32 | 0.13  | 0.23 | 0.06 | 8.50 | -    | 0.08 | -    | -    | 102.36 |
| 518/76                            | 20.00             | 29.22 | 43.01 | 1.48  | 0.22 | 0.05 | 8.53 | -    | 0.07 | -    | -    | 102.65 |
| 505/77                            | 20.16             | 28.35 | 43.26 | 0.85  | 0.47 | Н.о. | 8.44 | -    | -    | -    | -    | 101.53 |
| 506/77                            | 20.43             | 28.52 | 42.81 | 0.46  | 0.26 | Н.о. | 8.72 | -    | -    | -    | -    | 101.20 |
| 507/77                            | 21.07             | 28.56 | 43.22 | 0.17  | Н.о. | Н.о. | 8.59 | -    | -    | -    | -    | 101.74 |
| Александринское Camebax SX-50     |                   |       |       |       |      |      |      |      |      |      |      |        |
| -                                 | 15.45             | 26.72 | 44.10 | 5.08  | 0.11 | Н.о. | 7.52 | -    | 1.31 | -    | -    | 100.29 |
| -                                 | 18.25             | 27.50 | 44.12 | 2.00  | 0.61 | Н.о. | 7.77 | -    | 0.29 | -    | -    | 100.54 |
| -                                 | 18.28             | 27.10 | 43.65 | 1.91  | 0.57 | Н.о. | 8.31 | -    | 0.18 | -    | -    | 100.00 |
| -                                 | 17.19             | 27.51 | 43.95 | 3.12  | 0.07 | -    | 7.80 | -    | 0.40 | -    | -    | 100.00 |
| -                                 | 17.56             | 28.79 | 43.64 | 2.65  | 0.03 | -    | 8.23 | -    | 0.34 | -    | -    | 101.24 |
| Александринское Camebax microbeam |                   |       |       |       |      |      |      |      |      |      |      |        |
| 179,5                             | 18.66             | 27.48 | 43.07 | 2.26  | 0.27 | 0.07 | 7.74 | Н.о. | Н.о. | 0.11 | 0.08 | 99.74  |
| -                                 | 18.73             | 27.91 | 43.23 | 2.06  | 0.21 | Н.о. | 7.78 | Н.о. | 0.05 | 0.43 | Н.о. | 100.43 |
| -                                 | 18.89             | 27.45 | 43.43 | 1.85  | 0.12 | Н.о. | 7.70 | Н.о. | Н.о. | 0.09 | Н.о. | 99.53  |
| 186,5                             | 15.28             | 26.70 | 41.55 | 1.11  | 0.20 | 0.04 | 7.08 | Н.о. | 4.27 | 3.23 | 0.09 | 100.38 |
| -                                 | 17.05             | 27.27 | 42.07 | 0.65  | 1.19 | 0.04 | 7.01 | 0.11 | 2.48 | 1.36 | Н.о. | 99.17  |

ковеллина отмечается в рудах Сафьяновского месторождения, где они образовались в условиях гипергенного окисления безборнитовых руд (табл. 7).

Минералы германия, ванадия и олова обнаружены в борнитовых рудах месторождений имени III Интернационала, Гайского, Александринского, Молодежного и Карабашского. Данные сульфиды образовались синхронно с борнитом и сфалеритом до кристаллизации дигенита. Они представлены германитом, колуситом, реньеритом, моусонитом и станноидитом. При замещении борнита дигенитом моусонит остается устойчивым. Ранее они наблюдались в рудах Гайского и Александринского месторождений. Дополнительные находки этих минералов на других колчеданных месторождениях позволяют считать, что их наличие является типоморфным, генетическим признаком борнитовых руд.

Состав сульфидов германия, ванадия и олова приводится в таблице 8. Расчеты формульных единиц мы проводили исходя из расшифровок кристаллических структур рассматриваемых сульфидов. Для германита и колусита мы исходили из наличия 66

Таблица 5

## Химический состав блеклых руд и борнита Гайского месторождения

| №     | I-754-3 |       |       | 754/3 |       |       | 754/1 |       |       |       | I-754/3 |           |
|-------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|-----------|
|       | Борнит  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |         | Теннантит |
| As    | 0.03    | 0.00  | 0.06  | 0.11  | 0.07  | 0.09  | 0.00  | 0.04  | 0.00  | 0.00  | 20.62   | 20.38     |
| S     | 26.14   | 26.19 | 25.96 | 26.66 | 26.20 | 25.99 | 26.01 | 25.93 | 26.30 | 26.40 | 27.94   | 27.88     |
| Cu    | 62.12   | 62.68 | 62.58 | 61.33 | 61.95 | 62.24 | 61.27 | 60.20 | 60.97 | 60.70 | 42.39   | 42.38     |
| Sb    | 0.05    | 0.00  | 0.02  | 0.00  | 0.00  | 0.02  | 0.03  | 0.02  | 0.00  | 0.00  | 0.70    | 0.47      |
| Fe    | 10.87   | 10.50 | 10.45 | 11.16 | 11.25 | 11.08 | 11.83 | 12.39 | 11.33 | 11.74 | 0.16    | 0.21      |
| Ag    | 0.55    | 0.48  | 0.41  | 0.26  | 0.35  | 0.16  | 0.41  | 0.33  | 0.54  | 0.45  | 0.10    | 0.00      |
| Zn    | 0.00    | 0.03  | 0.00  | 0.02  | 0.00  | 0.14  | 0.14  | 0.02  | 0.10  | 0.14  | 7.74    | 7.70      |
| Te    | 0.00    | 0.07  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.23    | 0.12      |
| Se    | 0.00    | 0.04  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.03  | 0.02  | 0.11  | 0.00  | 0.00  | 0.05    | 0.16      |
| Hg    | 0.00    | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.04  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.22  | 0.00    | 0.00      |
| Pd    | 0.00    | 0.00  | 0.07  | 0.03  | 0.00  | 0.03  | 0.00  | 0.00  | 0.02  | 0.00  | 0.00    | 0.00      |
| Pt    | 0.00    | 0.16  | 0.00  | 0.00  | 0.11  | 0.00  | 0.03  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00    | 0.00      |
| Pb    | 0.00    | 0.00  | 0.00  | 0.04  | 0.00  | 0.00  | 0.17  | 0.54  | 0.06  | 0.47  | 0.00    | 0.00      |
| Sn    | -       | -     | -     | 0.03  | 0.00  | 0.00  | 0.03  | 0.04  | 0.04  | 0.00  | -       | -         |
| Au    | 0.14    | 0.11  | 0.10  | 0.10  | 0.07  | 0.06  | 0.00  | 0.17  | 0.07  | 0.00  | 0.00    | 0.00      |
| Bi    | 0.00    | 0.00  | 0.00  | 0.02  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.12  | 0.00  | 0.00    | 0.00      |
| Сумма | 99.90   | 100.2 | 99.65 | 99.76 | 100.0 | 99.88 | 99.94 | 99.79 | 99.55 | 100.1 | 100.0   | 99.37     |

Примечание: микроанализатор “Самбах-microbeam” ИГЕМ РАН, исполнитель Цепин А.И.

Таблица 6

## Химический состав сульфидов серебра и меди

| Мин   | М-ние | Cu    | Ag     | S     | Сумма  | Cu    | Ag    | S     | Сумма |
|-------|-------|-------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|
| Шт    | Кар   | 27.57 | 56.96  | 13.35 | 97.88  | 0.940 | 1.144 | 0.916 | 3.000 |
|       | М     | 32.14 | 54.83  | 15.16 | 102.13 | 1.020 | 1.026 | 0.954 | 3.000 |
|       |       | 32.16 | 54.27  | 14.24 | 100.67 | 1.045 | 1.039 | 0.917 | 3.001 |
|       |       | 30.94 | 55.19  | 13.82 | 99.85  | 1.022 | 1.074 | 0.905 | 3.001 |
|       |       | 32.62 | 54.90  | 13.51 | 101.02 | 1.067 | 1.058 | 0.876 | 3.001 |
| Мак   | М     | 22.47 | 60.90  | 15.63 | 99.01  | 0.755 | 1.205 | 1.040 | 3.000 |
|       |       | 22.68 | 62.54  | 16.59 | 101.81 | 0.736 | 1.197 | 1.068 | 3.001 |
|       |       | 25.81 | 60.42  | 14.76 | 100.98 | 0.854 | 1.178 | 0.968 | 3.000 |
| Ял    | М     | 24.98 | 64.39  | 11.24 | 100.61 | 0.880 | 1.336 | 0.785 | 3.001 |
|       |       | 15.29 | 74.30  | 13.30 | 102.89 | 1.074 | 3.074 | 1.852 | 6.000 |
|       |       | 16.23 | 72.19  | 14.41 | 102.82 | 1.115 | 2.922 | 1.963 | 6.000 |
| Шт    | Ал    | 15.73 | 74.21  | 12.20 | 102.14 | 1.129 | 3.137 | 1.735 | 6.001 |
|       |       | 29.94 | 53.02  | 15.67 | 98.87  | 0.974 | 1.016 | 1.010 | 3.000 |
|       |       | 35.88 | 50.68  | 15.91 | 102.69 | 1.107 | 0.921 | 0.973 | 3.001 |
|       |       | 30.47 | 51.75  | 15.78 | 98.06  | 0.995 | 0.984 | 1.021 | 3.000 |
|       |       | 28.27 | 53.91  | 14.78 | 97.04  | 0.949 | 1.067 | 0.984 | 3.000 |
|       |       | 33.05 | 52.65  | 15.76 | 101.75 | 1.040 | 0.976 | 0.983 | 2.999 |
| 31.18 | 51.66 | 15.57 | 99.30  | 1.012 | 0.987  | 1.001 | 3.000 |       |       |
| 33.85 | 51.46 | 15.62 | 101.16 | 1.068 | 0.956  | 0.976 | 3.000 |       |       |

Примечание: Шт – штрмейерит, Мак – маккинстрит, Ял – ялпаит.

Таблица 7

**Химический состав ковеллинов**

| NN                 | Ковеллин, Cu <sub>1+x</sub> S |        |       | Ковеллин, CuS |                 |       | Ковеллин, Cu <sub>1+x</sub> S |       |       |
|--------------------|-------------------------------|--------|-------|---------------|-----------------|-------|-------------------------------|-------|-------|
|                    | Сафьяновское                  |        |       |               | Александринское |       |                               |       |       |
|                    | 95.8                          |        | 105.8 | 32.4          | 21              | 22    | 23                            | 19    | 20    |
|                    | Camebax SX-50                 |        | JXA-5 |               | Camebax SX-50   |       |                               |       |       |
| Содержание, мас.%  |                               |        |       |               |                 |       |                               |       |       |
| Cu                 | 74.37                         | 72.80  | 72.17 | 65.96         | 65.52           | 65.63 | 65.10                         | 67.22 | 70.63 |
| Ag                 | 0.10                          | 0.00   | -     | -             | 2.22            | 1.71  | 1.64                          | 1.38  | 0.91  |
| Fe                 | 0.57                          | 0.63   | 0.20  | 0.80          | -               | -     | -                             | -     | -     |
| S                  | 25.29                         | 26.91  | 26.82 | 34.55         | 31.47           | 31.24 | 31.76                         | 28.89 | 26.27 |
| Сумма              | 100.33                        | 100.34 | 99.19 | 101.31        | 99.23           | 98.58 | 98.50                         | 97.49 | 97.71 |
| Формульные единицы |                               |        |       |               |                 |       |                               |       |       |
| Cu                 | 1.483                         | 1.365  | 1.358 | 0.963         | 1.050           | 1.060 | 1.034                         | 1.174 | 1.356 |
| Ag                 | 0.001                         | -      | -     | -             | 0.021           | 0.016 | 0.015                         | 0.014 | 0.010 |
| Fe                 | 0.013                         | 0.013  | 0.000 | 0.013         | -               | -     | -                             | -     | -     |
| S                  | 1.000                         | 1.000  | 1.000 | 1.000         | 1.000           | 1.000 | 1.000                         | 1.000 | 1.000 |

атомов в ячейке в соответствии с последними данными исследований их кристаллических структур [9]. По результатам предыдущих расшифровок кристаллических структур колусита и германита количество атомов в ячейке равно 8 или кратное этому числу. Независимо от того, по какому из этих значений суммарного количества атомов в ячейке, кратных числу 8, вплоть до 64, мы будем проводить расчет формульных чисел, теоретическое значение отношения суммарного количества мышьяка и металлов к сере должно равняться единице. В том случае, если оно больше единицы, то исходя из химического состава минералов и результатов исследований их кристаллических структур, выполненных в последние десятилетия, «в идеале» оно должно составлять 33/32, т.е. 1,0625 [5].

Согласно ранним расшифровкам кристаллических структур рассматриваемых минералов они принадлежат к структурному типу сфалерита, в котором все вершины тетраэдров характеризуются одинаковой ориентировкой. Уточнение структур этих минералов подтверждает, что положение атомов серы соответствует структурному типу сфалерита. Появление дополнительного количества атомов металлов, меди, обнаруженных при уточнении структуры германита и родственных ему минералов группы реньерита Cu<sub>10</sub>(Zn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>)(Ge<sub>2-x</sub>As<sub>x</sub>)Fe<sub>4</sub>S<sub>16</sub> (0 ≤ x ≤ 1) связано с заселением ими тетраэдров с противоположной ориентировкой [9]. Подобное заселение тетраэдров ранее было обнаружено в талнахите Cu<sub>9</sub>Fe<sub>8</sub>S<sub>16</sub> и моихуките Cu<sub>9</sub>Fe<sub>9</sub>S<sub>16</sub>. Кристаллическая структура этих минералов является производной от структуры халькопирита, которая в свою очередь также принадлежит к типу сфалерита. Заселение дополнительных атомов железа

Таблица 8

## Химический состав (в мас.%) Ge-Sn сульфидов колчеданных месторождений Урала

| №                  | Гай      |       |       |       |       | Ш И   |       | Александринское |       |       |       |       |
|--------------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------|-------|-------|-------|-------|
|                    | Германит |       |       |       |       |       |       | Реньерит        |       |       |       |       |
|                    | 501/7    |       | 502/7 | *     | *     | 1306  | 1036  |                 |       |       |       |       |
| Cu                 | 50.71    | 50.90 | 50.14 | 49.50 | 50.41 | 49.30 | 50.72 | 41.33           | 41.09 | 42.18 | 41.32 | 41.04 |
| Fe                 | 0.80     | Н.о.  | 0.86  | 1.34  | 0.58  | 0.13  | 0.27  | 13.36           | 12.91 | 13.23 | 13.54 | 13.60 |
| Ge                 | 4.23     | 3.36  | 3.95  | 2.71  | 2.85  | 3.39  | 4.65  | 5.81            | 5.75  | 5.49  | 5.16  | 5.91  |
| V                  | 3.58     | 3.23  | 3.34  | 3.22  | 3.52  | 3.26  | 0.83  | -               | -     | -     | -     | -     |
| Sn                 | 0.51     | 3.67  | 0.50  | 3.31  | 3.17  | 0.25  | 0.20  | -               | -     | -     | -     | -     |
| Zn                 | 0.20     | 0.47  | 0.17  | 0.55  | 0.35  | 3.56  | 3.62  | 1.45            | 1.27  | 0.89  | 1.13  | 1.48  |
| Sb                 | 0.07     | -     | 0.07  | -     | -     | 0.32  | 1.23  | -               | -     | -     | -     | -     |
| Ag                 | 0.17     | -     | 0.16  | -     | -     | 0.24  | 0.10  | -               | -     | -     | -     | -     |
| As                 | 9.54     | 6.12  | 8.92  | 6.78  | 8.42  | 10.36 | 0.24  | 3.08            | 3.04  | 3.23  | 3.42  | 2.74  |
| S                  | 30.38    | 32.03 | 28.79 | 28.92 | 29.69 | 30.19 | 31.71 | 32.53           | 32.54 | 31.17 | 32.44 | 32.54 |
| Сумма              | 100.2    | 101.4 | 96.91 | 99.33 | 98.69 | 101.0 | 101.6 | 97.56           | 96.60 | 96.19 | 97.03 | 97.31 |
| Формульные единицы |          |       |       |       |       |       |       |                 |       |       |       |       |
| Cu                 | 26.01    | 26.05 | 26.70 | 26.61 | 26.41 | 25.22 | 27.10 | 20.96           | 21.00 | 21.85 | 21.05 | 20.84 |
| Fe                 | 0.47     | -     | 0.52  | 0.82  | 0.35  | 0.08  | 0.16  | 7.71            | 7.51  | 7.80  | 7.85  | 7.86  |
| Ge                 | 1.90     | 1.51  | 1.84  | 1.28  | 1.31  | 1.52  | 2.18  | 2.58            | 2.57  | 2.49  | 2.30  | 2.63  |
| V                  | 2.29     | 2.06  | 2.22  | 2.16  | 2.30  | 2.08  | 0.55  | -               | -     | -     | -     | -     |
| Sn                 | 0.14     | 1.01  | 0.14  | 0.95  | 0.89  | 0.07  | 0.06  | -               | -     | -     | -     | -     |
| Zn                 | 0.10     | 0.23  | 0.09  | 0.29  | 0.18  | 1.77  | 1.88  | 0.72            | 0.63  | 0.45  | 0.56  | 0.73  |
| Sb                 | 0.02     | -     | 0.02  | -     | -     | 0.09  | 0.34  | -               | -     | -     | -     | -     |
| Ag                 | 0.05     | -     | 0.05  | -     | -     | 0.07  | 0.03  | -               | -     | -     | -     | -     |
| As                 | 4.15     | 2.66  | 4.03  | 3.09  | 3.74  | 4.50  | 0.11  | 1.33            | 1.32  | 1.42  | 1.48  | 1.18  |
| S                  | 30.88    | 32.49 | 30.39 | 30.81 | 30.83 | 30.61 | 33.59 | 32.71           | 32.97 | 32.00 | 32.76 | 32.76 |

Таблица 8, окончание.

| №                  | Гайское  |       |       |            |       | Кар      | Учалинское | Молодежное |       |       |       |       |
|--------------------|----------|-------|-------|------------|-------|----------|------------|------------|-------|-------|-------|-------|
|                    | Моусонит |       |       | Станноидит |       | Моусонит |            | Станноидит |       | Моу.  | Энар. |       |
|                    | 501/7    | *     | *     | 501/7      | *     | К14/8    | *          | *          | **    | **    | **    | **    |
| Cu                 | 44.79    | 43.68 | 44.81 | 39.70      | 39.90 | 44.92    | 45.40      | 39.90      | 48.35 | 40.39 | 45.09 | 50.07 |
| Fe                 | 12.54    | 12.67 | 12.73 | 8.94       | 9.10  | 13.08    | 13.30      | 9.10       | 2.36  | 9.11  | 13.09 | 0.64  |
| Ge                 | 2.38     | 0.43  | 0.07  | 0.43       | -     | 0.21     | -          | 0.02       | 0.57  | 0.37  | 0.24  | 0.16  |
| V                  | -        | -     | -     | -          | -     | 0.08     | -          | -          | 2.62  | 0.13  | 0.16  | 0.10  |
| Sn                 | 11.16    | 14.44 | 13.86 | 18.91      | 16.10 | 13.96    | 12.20      | 16.10      | 4.99  | 17.41 | 13.97 | 0.30  |
| Zn                 | -        | 0.33  | 0.47  | 4.78       | 5.00  | 0.13     | -          | 5.00       | 0.22  | 5.09  | 0.11  | 0.16  |
| Sb                 | -        | -     | -     | -          | -     | 0.10     | -          | -          | 0.17  | 0.13  | 0.08  | 0.18  |
| Ag                 | -        | -     | -     | -          | -     | 0.27     | -          | -          | 0.21  | 0.13  | 0.08  | 0.06  |
| As                 | -        | -     | -     | -          | -     | 0.04     | -          | -          | 8.80  | 0.41  | 0.21  | 18.17 |
| S                  | 29.67    | 28.44 | 30.07 | 29.79      | 29.70 | 29.63    | 26.80      | 29.70      | 29.53 | 29.22 | 28.97 | 32.09 |
| Сумма              | 100.5    | 100.0 | 102.0 | 102.5      | 99.82 | 102.4    | 97.70      | 99.82      | 97.82 | 102.4 | 102.0 | 101.4 |
| Формульные единицы |          |       |       |            |       |          |            |            |       |       |       |       |
| Cu                 | 6.05     | 6.04  | 6.01  | 8.00       | 8.14  | 6.03     | 6.19       | 8.14       | 25.76 | 8.15  | 6.10  | 24.55 |
| Fe                 | 1.93     | 1.99  | 1.94  | 2.05       | 2.11  | 2.00     | 2.06       | 2.11       | 1.43  | 2.09  | 2.02  | 0.36  |
| Ge                 | 0.28     | 0.05  | 0.01  | 0.08       | -     | 0.03     | -          | -          | 0.27  | 0.07  | 0.03  | 0.07  |
| V                  | -        | -     | -     | -          | -     | 0.01     | -          | -          | 1.74  | 0.02  | 0.03  | 0.06  |
| Sn                 | 0.81     | 1.07  | 1.00  | 2.04       | 1.76  | 1.00     | 1.52       | 1.76       | 1.42  | 1.88  | 1.01  | 0.08  |
| Zn                 | -        | 0.04  | 0.06  | 0.94       | 0.99  | 0.02     | -          | 0.99       | 0.11  | 1.01  | 0.01  | 0.08  |
| Sb                 | -        | -     | -     | -          | -     | 0.01     | -          | -          | 0.05  | 0.01  | 0.01  | 0.05  |
| Ag                 | -        | -     | -     | -          | -     | 0.02     | -          | -          | 0.07  | 0.02  | 0.01  | 0.02  |
| As                 | -        | -     | -     | -          | -     | 0.01     | -          | -          | 3.98  | 0.07  | 0.02  | 7.56  |
| S                  | 7.94     | 7.80  | 7.99  | 11.90      | 12.00 | 7.88     | 7.24       | 12.00      | 31.18 | 11.69 | 7.77  | 31.19 |

Примечания: Моу. – моусонит, Энар. – энаргит; \* - анализы Г.Н. Пшеничного (1975), \*\* – С.В. Колотова и В.Г. Гмыра (1990). Реньерит – анализы С.Г. Тесалиной и др. (1998).

и меди производится по тетраэдрическим позициям с противоположной ориентировкой вершин тетраэдров. На сходство минералов группы реньерита с талнахитом указывается в работе посвященной исследованиям структуры реньерита [9]. На основе выполненными нами и другими исследователями состава германита и реньерита намечается тенденция увеличения отношения суммарного количества мышьяка и металлов к сере до значений 35/32, т.е. 1,09375. С другой стороны существуют минералы состав, которых характеризуется отношением суммарного количества металлов к сере M/S равным единице. На основе этих данных можно предположить существование группы генетически близких по условиям образования минералов, объединяющей германит, колусит, реньерит и их разновидности. По строению кристаллических структур они являются производными от структуры сфалерита, но отличаются количеством дополнительных атомов либо их отсутствием.

Ванадий, сурьма и мышьяк в структурах данных минералов, включая энаргит, находятся в высшей степени окисления, т.е. являются пентавалентными. Структура энаргита близка кристаллическим структурам, рассмотренных выше сульфидов ванадия, германия и олова и при общем описании кристаллических структур этих минералов их рассматривают как одну группу [12]. В этом отношении представляет интерес находка борнитовых рудах Молодежного месторождения энаргита, содержащего примеси германия, ванадия и олова (табл. 8). Образование борнитовых руд колчеданных месторождений связано с повышением потенциала кислорода (пропорционального его летучести) по сравнению с рудами, не содержащими борнита. Об этом же свидетельствует наличие барита в этих рудах и повышенных содержаниях галлия, германия и серебра.

Согласно исследованиям структур моусонита и станноидита и последующим уточнениям положений атомов олова и железа общее количество атомов в элементарных ячейках их структур соответственно равны 17 и 25 [14]. Расчет формульных коэффициентов данных минералов показывает, что колебания их состава в определенной степени ограничены.

В современных подводных гидротермальных постройках борнит встречается значительно реже халькопирита, кубанита и изокубанита. Борнит наблюдается внутри баритовых труб, отобранных из бассейнов Лау и Восточный Манус [11]. По сравнению с участками, зонами развития борнитовых руд на колчеданных месторождениях в подводных гидротермальных постройках не отмечается достаточно протяженных зон развития борнитовой минерализации. Эти постройки отличаются резкими изменениями количественных соотношений сульфидов на расстояниях, начиная от первых сантиметров.

На колчеданных месторождениях кубанит и изокубанит отмечаются как редковстречающиеся минералы вне связи с борнитовыми рудами. Кристаллизация зерен сульфидов в современных гидротермальных постройках происходит при перемешивании перегретых гидротермальных растворов с холодными придонными водами, что приводит к пространственному и временному совмещению неравновесных минеральных ассоциаций и минералов. Процессы диагенеза и метаморфизма рудовмещающих толщ приводили к нивелированию, выравниванию состава зерен минералов при их перекристаллизации [8].

Разнообразие набора минералов германия, ванадия, олова и серебра подобное колчеданным месторождениям наблюдается в борнитовых рудах стратиформных месторождений: Джезказган, Кипуши и особенно Цумеб, где наиболее полно представлена их минералогия. На Джезказганском месторождении установлены корреляции названных элементов с количеством углеводородов, и выделяются участки, обогащенные медью, ванадием, галлием, серебром, ураном и рением, которые приурочены к борнитсодержащим рудам, где отмечаются халькозин  $\text{Cu}_2\text{S}$ , джарлеит  $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ , дигенит  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  [3]. Примечательно, что в этих же рудах впервые в СССР был обнаружен бетехтинит. В борнитовых рудах Гайского месторождения, проба 501/74, нами также обнаружен бетехтинит. Формирование богатых медных руд Джезказганского месторождения связывается с термальными углеводородно-хлоридными рассолами, поступавшими по проницаемым гравийно-песчаным пластам [3]. В случае колчеданных месторождений естественными путями поступления термальных рассолов являются зоны пострудных тектонических нарушений, которые детально изучены на широко известной Стержневой линзе Гайского месторождения [6]. Наличие повышенных содержаний меди, серебра, галлия и германия допускает возможность переноса и отложения этих элементов в виде металлоорганических соединений аналогично стратиформным месторождениям меди, где также отмечается близкий набор минералов этих элементов. Аналогии геохимии и минералогии меди, серебра, галлия, германия, в рассматриваемых генетических типах месторождений указывают на возможность обнаружения минералов рения в рудах колчеданных месторождений. В гидротермальных растворах платиноиды, так же как и рассмотренные выше элементы, могут переноситься в виде элементоорганических соединений [1]. Подтверждением сказанному служат находки обширного спектра органических веществ в современных и ископаемых гидротермальных постройках [4].

Анализ полученных и ранее опубликованных результатов исследований по геохимии борнитовых руд колчеданных месторождений подтверждает наличие в них повышенных

содержаний золота, серебра, галлия и германия по сравнению с рудами, где не наблюдается развитие борнита. Обнаружение примесей платиноидов в минералах борнитовых руд свидетельствуют об их потенциальной платиноносности. Основная доля серебра в борнитовых рудах рассматриваемых месторождений концентрируется в виде примесей в борнитах, дигенитах и блеклых рудах, где его содержания составляют от десятых долей до полутора процента. Наряду с этим в рудах энаргит-дигенитовой субфации отмечаются сульфиды меди и серебра: штроейерит, джалпаит и маккинстрит. В борнитовых рудах обнаружены и исследованы такие сульфиды меди как дигенит, анилит, ковеллин и ковеллин, остающийся синим. Оценки минимальных температур образования дигенита составляющие 155-420°C свидетельствует о его гипогенной природе. Тесная ассоциация анилита с дигенитом говорят в пользу гипогенного генезиса также и анилита. Сравнительный анализ ковеллинов их руд Сафьяновского месторождения, где борнит, не наблюдается, а также ковеллинов Александринского месторождения, дают основание считать их гипергенными минералами. Борнитовые руды отличаются наличием сложных по составу мышьяк-германий-оловянных сульфидов: германита, реньерита, моуссонита и станноидита. Результаты микронзондовых анализов реньерита и разновидностей германита с учетом опубликованных результатов повторных исследований их структур указывают на возможность существования в природе, по крайней мере, двух серий, разновидностей этих минералов. Первая из них характеризуется сбалансированным отношением суммы металлов М и серы S, т.е.  $M/S = 1$ , для второй разновидности данное отношение больше единицы. Аналогии минерального состава борнитовых руд колчеданных и таких стратиформных месторождений как Джекказган и Цумеб, говорят о возможности новых минералов германия и рения на колчеданных месторождениях.

### Литература

1. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кощеева И.Я. и др. Комплексообразование как причина концентрирования платиновых металлов углеродистым веществом пород и потерь этих металлов в аналитических операциях // Геология и генезис месторождений платиновых металлов. М.: Наука, 1994. С. 277-286.
2. Воган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов. М.: Мир, 1981. 576 с.
3. Кисляков Я.М., Щеточкин В.Н. Гидрогенные рудообразующие системы // Геология рудных месторождений, 2000. Т. 42. № 5. С. 409-439.

4. *Масленников В.В.* Седиментогенез, гальмиролиз и экология колчеданосных палеогидротермальных полей (на примере Южного Урала). Миасс: Институт минералогии УрО РАН, 1999. 348 с.
5. *Ненашева С.Н.* Сложные сульфиды германия и их генетические взаимоотношения // Записки ВМО, 2003. Ч. 132. № 5. С. 59-65.
6. *Нестеренко В.С.* Основные черты геологического строения и вопросы генезиса Гайского медноколчеданного месторождения на Южном Урале // Геология рудных месторождений, 1978. Т. 20. № 3. С. 24-35.
7. *Тесалина С.Г., Масленников В.В., Сурин Т.Н.* Александринское медно-цинково-колчеданное месторождение. Миасс: Институт минералогии УрО РАН, 1998. 228 с.
8. *Ярош П.Я.* Диагенез и метаморфизм колчеданных руд на Урале. М.: Наука, 1973. 237 с.
9. *Bernstein L.R., Rechel D.G., Merlino S.* Reinierite Crystal structure refined from Rietveld analysis of powder neutron-diffraction data // Amer. Mineral., 1989. V. 74. N 9-10. P. 1177-1181.
10. *Crerar D.A., Barnes H.L.* Ore solution chemistry. V. Solubility of chalcopyrite and chalcocite assemblages in hydrothermal solution of 200 to 350°C // Econ. Geol., 1976. V. 71. N 4. P. 772-794.
11. *Fouquet Y., von Stackelberg U., Charlou J.L. et. al.* Metallogenesis in back-arc environments: the Lau basin example // Econ. Geol., 1993. V. 88. N 8. P 2154-2181.
12. *Parthé E., Yvon K., Deitch R.H.* The crystal structure of  $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$  and other quaternary normal tetrahedral structure compounds // Acta Cryst., 1969. V. B 25. N 6. P. 1164-1174.
13. *Shikazono N.A* comparison of temperatures estimated from the electrum-sphalerite-pyrite-argentite assemblage and filling temperatures of fluid implications from epithermal Au-Ag vein-type deposits in Japan // Econ. Geol., 1985. V. 80. N 5. P. 1415-1424.
14. *Szymański J.T.* The crystal structure of mawsonite,  $\text{Cu}_6\text{Fe}_2\text{SnS}_8$  // Canad. Mineral., 1976. V. 14. N 4. P. 529-535.