

В. П. Молошаг, С. В. Колотов, Т. Я. Гуляева

НОВЫЕ ДАННЫЕ О СУЛЬФИДАХ МЕДИ И СЕРЕБРА В РУДАХ КОЛЧЕДАНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УРАЛА

V.P. MOLOSHAG, S.V. KOLOTOV, T.YA. GULYAEVA. NEW
DATA ABOUT COPPER AND SILVER SULFIDES IN
ORES OF THE URALS MASSIVE SULFIDE DEPOSITS

In bornite-containing ores of the III-International, Karabash, and Molodezhnoe deposits, stromeyerite, jalpaite, and mackinstryite are established. Their origin is connected with final processes of bornite mineralization, that are distinguished by authors as separate enargite-digenite subfacies of bornite facies of ore metamorphism at the massive sulfide deposits.

В рудах колчеданных месторождений Урала сульфиды меди и серебра встречаются сравнительно редко. Предыдущими исследователями [2, 3] отмечался только штромейерит. Выполненные нами исследования руд месторождений им. III Интернационала, Карабашского и особенно Молодежного, позволили установить и подтвердить наличие в них штромейерита, а также впервые на Урале обнаружить ялпайт $Ag_{1.55}Cu_{0.45}S$ и маккинстриит $Ag_{1.2}Cu_{0.8}S$.

Большинство находок штромейерита в колчеданных рудах приурочено к участкам развития борнитовой минерализации, а точнее, к участкам развития дигенита по борниту. В этих же образцах также часто отмечаются бетехтинит и самородное золото. Развитие сульфидов серебра в рудах часто сопровождается повышенными концентрациями серебра в борните и дигените (табл. 1). Особенно высокие его содержания отмечаются в зернах сульфидов, приуроченных к выделениям самородного золота или находящихся в сростании с ним (до 6 мас. % Ag).

Среди рассматриваемых сульфидов серебра наибольшим распространением пользуется штромейерит. Обычно он развивается внутри выделений дигенита без реакционных взаимоотношений. Характер выделений зерен и агрегатов штромейерита чаще всего напоминает структуры распада твердых растворов в дигените или, по крайней мере, не противоречит такой возможности. Оптические свойства штромейерита аналогичны ранее описанным [10]. Маккинстриит светлее штромейерита, но темнее галенита, с голубоватым оттенком. В отличие от штромейерита, двойники не наблюдаются. Ялпаит несколько светлее маккинстриита, но темнее галенита. Отражательная способность этих минералов возрастает с увеличением количества серебра. Анизотропия ялпаита и маккинстриита, в отличие от штромейерита, проявлена слабо. Иногда в ялпаите наблюдаются структуры распада (?), образованные тонкозернистыми, иногда закономерно ориентированными выделениями серебра (?), которые трудно диагностировать ввиду очень мелких размеров выделений (менее 5 микрон).

Химические анализы серебросодержащих сульфидов приведены в табл. 2. Они показывают переменное количество меди и серебра в анализируемых зернах минералов. Переменный состав этих сульфидов наблюдался также в экспериментальных исследованиях, обобщенных в монографии Д. Вогана и Дж. Крейга [1].

Выделения штромейерита и других сульфидов серебра нередко сопровождаются энаргитом, образующимся по блеклым рудам, причем этот процесс идет одновременно с развитием халькозина (дигенита) по борниту. В связи с изложенным имеет смысл рассмотреть условия образования штромейерита и сопровождающих его других сульфидов серебра совместно с процессами замещения блеклых руд (теннангита) и борнита. Развитие этих минералов мы рассматриваем как проявление наиболее поздней стадии метаморфизма руд, которая в генетическом смысле является заключительным этапом развития борнитовой минерализации. Поскольку процессы развития энаргита и особенно дигенита, происходят на фоне наиболее полного развития борнитовой фации, характеризующейся преобладанием борнита над халькопиритом, вплоть до полного замещения последнего, то данные процессы мы рассматриваем как субфацию борнитовой фации. Итог таких преобразова-

Таблица 1

Химический состав борнитов и дитенитов

	им. III Интернационала													
	Борниты			Дитениты			Карабашское							
	1306x	1038	280	696	1306	1038	280	696	13-1	13-8	13	Дигениты		
Cu	63.30	62.12	63.38	64.91	76.66	77.84	78.81	79.31	62.97	62.71	62.47	78.76	76.94	79.76
Fe	11.47	10.69	10.49	10.33	0.78	0.22	0.17	0.38	11.11	11.22	11.09	0.31	0.20	0.19
S	25.01	26.35	25.03	25.48	20.05	21.54	20.78	20.77	26.44	26.00	26.68	21.65	22.19	21.51
Ag	0.40	1.03	1.49	0.82	0.42	0.64	0.70	0.83	0.78	1.15	1.33	0.65	0.67	0.58
Σ	100.18	100.2	100.39	101.54	97.92	100.24	100.46	101.29	101.3	101.16	101.57	101.37	99.90	102.04

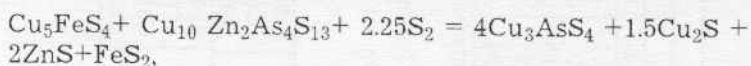
Примечание: x — рабочая нумерация образцов сохранена для сопоставления анализов минералов из различных проб

Таблица 2

Химический состав серебросодержащих сульфидов Молодежного и Карабашского (*) месторождений

	Штрөмейрит*			Маккинстриит			Ялпайт			Фаза Cu _{0,75} Ag _{4,17} S			
	32.14	32.16	30.94	32.62	27.57	22.47	22.68	25.81	24.98		15.29	16.23	15.73
Cu	54.83	54.27	55.19	54.90	56.96	60.90	62.54	60.42	64.39	74.30	72.19	74.21	84.93
Ag	15.16	14.24	13.82	13.51	13.35	15.63	16.59	14.76	11.24	13.30	14.41	12.20	6.06
S	102.13	100.67	99.95	101.02	97.88	99.01	101.81	100.98	100.61	102.89	102.82	102.14	100.00

ний руд и взаимоотношений минералов можно представить в виде следующей реакции:



линия равновесия которой в координатах активность серы — температура показана на рис. 1. За нижний температурный предел образования данной ассоциации принято нижнее значение температуры образования дигенита, составляющее 78°C. Верхний предел образования дигенит-содержащих руд, определенный с помощью злектрум-сфалеритового геотермометра, составляет 220°C. Ниже 200°C определение температур кристаллизации этих руд зачастую бывает ограничено возможностями надежного определения низких (0.0n мас. %) содержаний железа в сфалеритах. Выделение штромейерита и других сульфидов серебра естественно объяснить процессами распада твердых растворов этих сульфидов в дигените и в ранее образованном борните.

Надо иметь в виду, что температуры выделения при распаде твердых растворов ряда $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{S}$ составляют для ялпайта 117, маккинстрита 90 и штромейерита 94°C. Если обобщить эти данные, то температура образования сульфидов серебра в условиях колчеданных месторождений составляет от 90 до 120°C. С другой стороны, образование сульфидов серебра в рудах колчеданных месторождений возможно за счет теллуридов серебра и других металлов, которые в процессе развития борнитовой минерализации могут замещаться сульфидами по схемам реакций сульфидизации. Геологические предпосылки реализации такого способа образования сульфидов серебра на колчеданных месторождениях заключаются в том, что участки их развития в рудах расположены в тех рудных телах или их фрагментах, которые наряду с повышенными содержаниями золота и серебра характеризуются широким развитием теллуридов и практически отсутствием признаков проявления борнитовой минерализации. Когда же на эти обогащенные теллуридами участки (фрагменты) рудных тел по их восстанию или простиранию накладывается борнит, теллуриды серебра и других металлов замещаются сульфидами. Такие случаи наблюдались на Кара-

башском, Молодежном, Гайском и месторождении им. III Интернационала. Хотя на Гае штрмейерит в изученных нами образцах не был обнаружен, но там были найдены сопровождающие его в ряде месторождений бетехтинит и самородное золото. В переходной к корневым частям зоне (ныне отработанной) Стержневой линзы встречен и описан сульфотеллурид серебра, а в самых корневых ее частях — «проводниках» найден обширный ряд теллуридов: гессит, теллуровисмутит, калаверит, колорадоит и др. Особый интерес представляет месторождение Молодежное, поскольку здесь встречен наиболее полный набор сульфидов серебра, включающий, помимо штрмейерита, ялпаит и маккинстриит. Сульфиды серебра здесь отмечаются в обогащенной теннантитом зоне II рудного тела, на которую последовательно накладывается борнитовая минерализация, в свою очередь, сменяемая дигенитом с энарги-

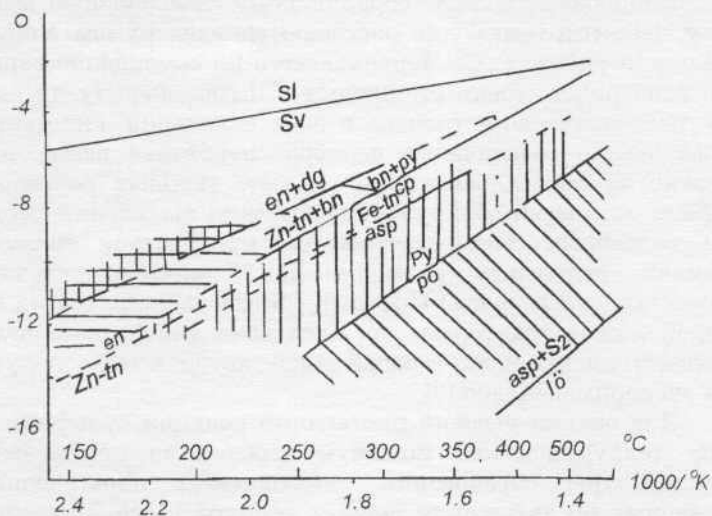


Рис. 1. Положение фаций метаморфизма колчеданных месторождений на диаграмме активность паров серы — температура. Обозначение: dg—дигенит; bn—борнит; en—энаргит; tn—теннантит; Fe+tn—железистый теннантит; Zn+tn—цинковистый теннантит; asp — арсенопирит; lō—леллингит; Py—пирит; ро—пирротин. Области фаций (показаны штрихами): борнитовая — горизонтальные; халькопиритовая — вертикальные; пирротиновая — наклонные; двойная штриховка — энаргит-дигенитовая субфация.

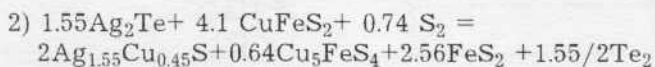
том. За пределами этого участка борнитовая минерализация не наблюдается, и в рудах отмечается широкое развитие теллуридов. Участок развития теллуридов располагается вблизи нижней границы борнитовых руд.

Самородное серебро описывалось ранее на Карабашском колчеданном месторождении П. Я. Ярошем [4], причем им отмечался поздний, наложенный характер его выделения как по отношению к борниту, так и к самородному золоту. Однако применявшиеся в данной работе методы оптической диагностики не позволяют уверенно отличить самородное серебро от электрума. Позднее [5] подобные структурные взаимоотношения наблюдались в образцах самородного золота из Гайского месторождения. Их исследование методом локального рентгеноспектрального анализа показало, что выделения электрума образуют наложенные, прожилковые агрегаты по отношению к более высокопробному золоту, образующему своеобразную мозаику, цементируемую или рассекаемую электрумом. Упомянутое в работе Г. Ф. Червяковского [2] самородное серебро непосредственного отношения к штрмейериту не имеет, поскольку оно встречено в зоне окисления. Гипогенное образование самородного серебра, вероятнее всего, возможно за счет ялпаита при распаде твердых растворов. Кроме оптически обнаруженных мелких выделений серебра, косвенным свидетельством его присутствия является наличие отдельных (размером до 15 микрон) участков, представленных фазой $\text{Cu}_{0.75}\text{Ag}_{4.17}\text{S}$ (см. табл. 2), состав которой можно трактовать как следствие диффузного взаимодействия дигенита с фазой Ag_4S , которая была получена экспериментально [9].

Для оценки условий протекания реакций сульфидизации теллуридов как минимум необходимо привлечение температуры образования наблюдаемых парагенезисов и данных по активности серы и теллура в минералообразующей среде. Такой анализ проводят при фиксированных температурах. Мы остановились на значении 100°C . Его выбор основан на тех фактах, что приведенные выше оценки нижнего предела температур выделения дигенита и сульфидов серебра попадают в интервал $83 - 117^\circ\text{C}$. Другая оценка температур образования теллуридных ассоциаций основывалась на исследовании фазовой диаграммы $\text{AuAg}_3\text{Te}_2 - \text{Ag}_2\text{Te}$ [8]. Исходя из максимальных наблюдавшихся нами содержаний серебра в гесситах, она

не превышает 140°C. На основании этих оценок, а также недавно выполненных исследований [7], в качестве базовой температуры для рассмотрения парагенетических ассоциаций сульфидов и теллуридов серебра мы остановились на значении 100°C, дополнив приведенную в вышеуказанной работе диаграмму нашими исследованиями.

Образование сульфидов серебра мы рассмотрели, исходя из реакций сульфидизации гессита, как наиболее часто встречающегося в условиях колчеданных месторождений теллурида серебра. Нами были рассмотрены следующие реакции:



Необходимые для расчетов значения констант равновесия реакций данные по свободной энергии Гиббса сульфидов и гессита взяты из монографии Д. Вогана и Кж. Крейга [1]. Ввиду отсутствия таковых для исследуемых нами сульфидов серебра, они были получены расчетным путем по методу смешанных компонентов, изложенному в этой же монографии. Область возможного образования изучаемых нами минералов в координатах активность серы — активность теллура для температуры 100°C отображена на рис. 2. Как видно из приведенной диаграммы, развитие сульфидов серебра за счет его теллуридов является вполне возможным процессом, контролируемым соотношениями активностей серы и теллура в минералообразующей среде и согласующимся с сонахождением сульфидов серебра с галенитом и отсутствием теллурида ртути, по линии равновесия которого нами была сужена область выделения сульфидов серебра. Возрастание активности серы в процессе твердофазных реакций замещения, по-видимому, не всегда приводит к образованию сульфидов отдельных металлов за счет теллуридов. Так, для колчеданов практически неизвестны находки киновари и аргентита, хотя гессит и колорадоит являются одними из наиболее часто встречающихся на данных месторождениях теллуридов. На наш взгляд, их отсутствие, вероятнее всего, связано с широко

энаргит-дигенитовую субфацию борнитовой фации метаморфизма руд колчеданных меторождений. Применительно к сульфидам серебра принципиально возможны два способа их образования: распад твердых растворов серебра в дигените и борните и замещение теллуридов серебра при их сульфидизации.

Литература

1. *Воган Д., Крейг Дж.* Химия сульфидных минералов. М.: Мир, 1981. 576 с.
2. *Червяковский Г. Ф.* Штрмейерит и самородное серебро из месторождения им. III Интернационала // Зап. Всес. мин. об-ва. 1951, ч. 80, 1, с. 75.
3. *Ярош П. Я.* Штрмейерит в рудах Карабашских медных месторождений // Зап. Всес. мин. об-ва, 1951, ч. 80, 3, с. 210—211.
4. *Ярош П. Я.* О явлениях сростания самородного золота и серебра на одном из колчеданных месторождений Урала // Тр. Свердл. горн. ин-та. Материалы по геологии Урала. 1955, вып. 22, с. 204—205.
5. *Ярош П. Я., Покровский П. В., Нестеренко В. С.* Распределение серебра в самородном золоте из Гайского колчеданного месторождения (Южный Урал // В кн.: Ежегодник-1974. Ин-т геологии и геохимии УНЦ АН СССР. Свердловск, 1975, с. 92—94.
6. *Afifi A. M., Kelly C. W., Essene E. J.* Phase relations among tellurides, sulfides and oxides: I. Thermochemical data and calculated equilibria. // *Econ. Geol.*, 1988, v. 83, № 2, p. 377—394.
7. *Afifi A. M., Kelly C. W., Essene E. J.* Phase relations among tellurides, sulfides and oxides: II Applications to telluride-bearing ore deposit // *Econ. Geol.*, 1988, v. 83, № 2, p. 395—404.
8. *Carbi L. J.* Phase relations in the Au-Ag-Te system and their mineralogical significance // *Econ. Geol.* 1965, v. 60, № 8, p. 1569—1606.
9. *Jeanot C., Perrot P., Tridot G.* Sur la equilibres argent-soufre // *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C.* 2177—2180.
10. *Ramdohr P.* Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. Berlin. Akademie Verlag. 1975. 1280 s.