

УДК 552.14:551.46:553.2

РОКСБИИТ И УСЛОВИЯ ЕГО ОБРАЗОВАНИЯ В СОВРЕМЕННЫХ РУДОНОСНЫХ ОСАДКАХ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ПОЛЯ ЛОГАЧЕВ-1 (СРЕДИННО-АТЛАНТИЧЕСКИЙ ХРЕБЕТ, 14°45' С.Ш.)

Т.А. Семкова

ВНИИОкеангеология, Санкт-Петербург, semkova@yandex.ru

И.Ф. Габлина

Геологический Институт РАН, Москва, gablina@ilran.ru

Т.В. Степанова

ВНИИОкеангеология, Санкт-Петербург

Н.В. Горькова

Геологический Институт РАН, Москва

Впервые в современных океанских сульфидных рудах установлен и изучен оптическим, электронно-микроскопическим, микрорентгеноспектральным и рентгеновским методами роксбиит ($\text{Cu}_{1.72-1.82}\text{S}$) – мало известный нестехиометрический сульфид системы Cu–S. Получены данные по химическому составу и кристаллической структуре, близкие к опубликованным для роксбиита из месторождения Олимпик-Дам (Австралия). Уточнены индексы hkl и параметры элементарной ячейки роксбиита, которые составляют: $a = 53.693 \pm 0.054 \text{ \AA}$, $b = 30.895 \pm 0.018 \text{ \AA}$, $c = 13.332 \pm 0.017 \text{ \AA}$, $\beta = 89.72 \pm 0.016^\circ$. Рассмотрены условия образования роксбиита. Показано, что в рудоносных осадках поля Логачев-1 роксбиит возникает при неполном окислении первичного халькозина и замещении его нестехиометрическими сульфидами меди по схеме: халькозин-джарлеит-роксбиит. Роксбиит преобладает среди продуктов окисления. Проведено сопоставление ассоциаций сульфидов меди в гидротермальных постройках и рудоносных осадках. Сделан вывод, что благоприятные условия для образования роксбиита в рудоносных осадках связаны с большей скоростью окисления первичного халькозина в обстановке диагенеза осадков по сравнению с обстановкой подводного гипергенеза сульфидов, находящихся в контакте с морской водой.

4 таблицы, 7 рисунков, в списке литературы 34 наименования

В настоящее время известны десять природных соединений системы Cu–S и две синтетические фазы, нестабильные при обычной температуре (гексагональный халькозин и кубический дигенит). Преобладают среди сульфидов меди нестехиометрические минералы, которые образуют последовательный ряд составов между халькозином (Cu_2S) и ковеллином (CuS): жарлеит ($\text{Cu}_{1.93-1.96}\text{S}$), роксбиит ($\text{Cu}_{1.72-1.82}\text{S}$), дигенит ($\text{Cu}_{1.75-1.8}\text{S}$), анилит ($\text{Cu}_{1.75}\text{S}$), джирит ($\text{Cu}_{1.5-1.6}\text{S}$), спионкопит ($\text{Cu}_{1.4}\text{S}$), яроуит ($\text{Cu}_{1.1}\text{S}$). Кроме того в природных образованиях встречается метастабильная тетрагональная форма халькозина, не получившая пока статуса минерала (Djurle, 1958; Roseboom, 1966; Габлина, 2004 и др.). Состав ее может меняться от Cu_2S до $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$.

Сульфиды системы Cu–S разделяются на два ряда: халькозин–дигенитовый или высокомедистых сульфидов (Cu_2S – $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$) и джирит–ковеллиновый или маломедистых сульфидов ($\text{Cu}_{1.5-1.65}$ – CuS) (Габлина, 1993). Многие нестехиометрические минералы имеют узкие пределы устойчивости, что позволяет использовать их в качестве индикаторов условий минералообразования и последующих преобразований (Габлина, 1993; 1997; Gablina, 2004).

Обилие минеральных форм в системе Cu–S связано с тем, что даже незначительное из-

менение состава приводит к структурной перестройке, т.е. к образованию нового минерального вида. Нестехиометрия обусловлена присутствием в кристаллической решетке наряду с одновалентной определенного количества двухвалентной (окисленной) меди. Как показали расчеты Н.В. Белова (1953) и других авторов, подтвержденные впоследствии рентгеновскими исследованиями Р. Гобла (Goble, 1985), чем больше в сульфиде меди окисленных катионов, тем меньше соотношение Cu/S.

Роксбиит – последний из установленных в системе Cu–S нестехиометрических минералов (Mumme *et al.*, 1988). В природных образованиях неназванный минерал со структурой роксбиита впервые был описан (Clarck, 1972) в крупном медно-порфировом месторождении Эл-Тинайт в Чили в ассоциации с жарлеитом. Состав его был определен как $\text{Cu}_{1.83}\text{S}$, структура отнесена к гексагональной сингонии. Позже подобная фаза среднего состава $\text{Cu}_{1.788}\text{S}$ была синтезирована химически, путем выщелачивания меди из синтетического халькозина 1%-ным раствором соляной кислоты при комнатной температуре (Flamini *et al.*, 1973). Промежуточным продуктом реакции в этих экспериментах был жарлеит. Состав полученной новой фазы колебался от

$\text{Cu}_{1.765}\text{S}$ до $\text{Cu}_{1.790}\text{S}$, структура определена как гексагональная ромбоэдрическая с основными отражениями 2.367, 1.932, 1.857. Новая фаза состава $\text{Cu}_{1.788}\text{S}$ сохраняла устойчивость до 50°C , при которых начинался частичный переход ее в дигенит. При 90°C фаза полностью переходила в дигенит.

Сульфид меди с аналогичной рентгеновской характеристикой был синтезирован различными исследователями электрохимическим путем при неполном анодном окислении халькозина. Составы полученных фаз были $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$ (Cavalotti, Salvago, 1969), $\text{Cu}_{1.77}\text{S}$ (Brag *et al.*, 1979), $\text{Cu}_{1.8-1.86}\text{S}$ (Koch, McIntyre, 1976). В 1986 г. минерал с характеристиками роксбиита был впервые установлен в смеси с джарлеитом и предварительно описан (но не назван) в стратиформном Cu-U-Au месторождении Олимпик-Дам в Южной Австралии (Ragozzini *et al.*, 1986). У.Г. Мумм с соавторами (Mumme *et al.*, 1988), давшие название минералу по местности, где расположено это месторождение, выделили его из керн скважины, из медных концентратов флотации и продуктов реакции медных концентратов с H_2SO_4 и изучили его состав, структуру, физи-

ческие свойства. Имя и статус минерала были утверждены Комиссией по новым минералам и названиям минералов ММА в 1986 г. Средний состав фазы, синтезированной химически, $\text{Cu}_{1.75}\text{Fe}_{0.02}\text{S}$ ($\text{Me}_{1.77}\text{S}$) при колебаниях $\text{Me}_{1.72-1.86}\text{S}$; природного минерала – $\text{Cu}_{1.82}\text{Fe}_{0.01}\text{S}$ ($\text{Me}_{1.83}\text{S}$) при колебаниях $\text{Me}_{1.80-1.85}\text{S}$. В отраженном свете природный роксбиит имеет темно-голубой цвет и слабо отличим от джарлеита, обладает заметным плеохроизмом, слабо анизотропен. Отражение при 546 нм 24.5–29.8; твердость 83 кг/мм². Монокристалльные исследования роксбиита из концентрата позволили авторам (Mumme *et al.*, 1988) интерпретировать его структуру как моноклинную, основанную на гексагональной плотнейшей упаковке атомов серы, с параметрами элементарной ячейки $a = 53.79\text{\AA}$, $b = 30.90\text{\AA}$, $c = 13.36\text{\AA}$; $\beta = 89.72 \pm 0.016^\circ$. В экспериментах по выщелачиванию меди из джарлеита в медных концентратах серной кислотой роксбиитоподобная фаза является первым переходным продуктом в серии фаз от джарлеита к ковеллину. При $65-70^\circ\text{C}$ роксбиит в этих экспериментах переходил в дигенит (Mumme *et al.*, 1988).

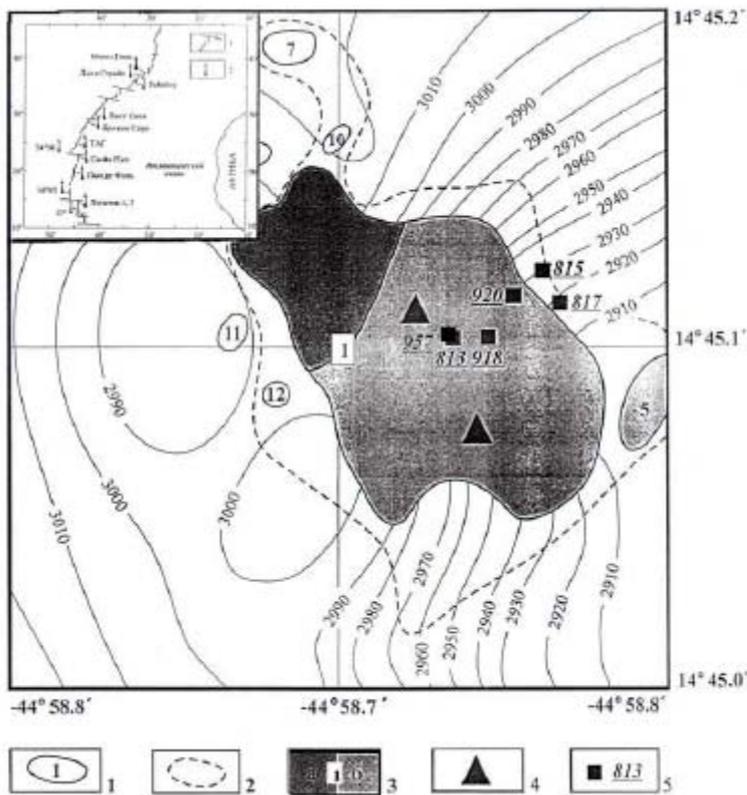


Рис. 1. Гидротермальное поле Логачев-1.

1 – контуры рудных тел и их номера; 2 – контуры рудно-осадочных осадков; 3 – рудное тело 1 и его зоны: а – железозинковая, b – медная; 4 – активные высокотемпературные источники; 5 – станции опробования и их номера

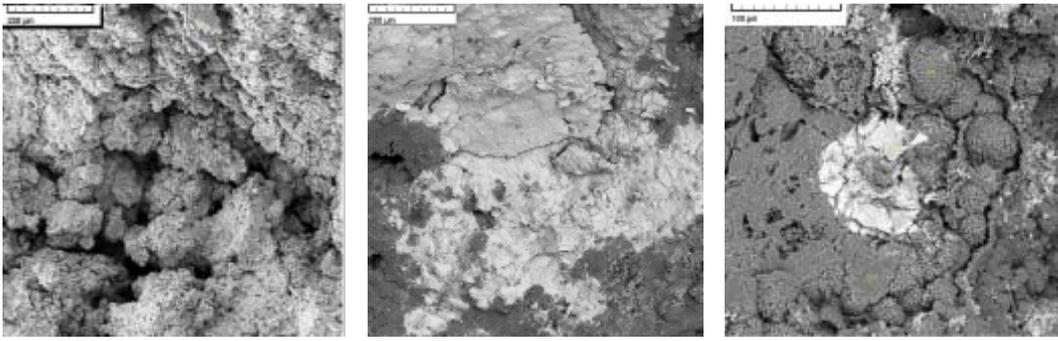


Рис. 2. Строение сульфидных образований под электронным микроскопом.

а – общий вид поверхности сульфидного стяжения, обр. 918-5 (ст. 918, инт. 57–62 см); б – замещение сульфидов меди (светлое) карбонатами (темно-серое), обр. 918-2 (ст. 918, инт. 35–37 см); в – органогенная (по фораминиферам) структура сульфидных выделений (белое), по которым развивается ромбоэдрический голомит (серое), обр. 918-2. (в-с – в обратно-рассеянных электронах). Цифры здесь и далее – номера анализов

В океане этот минерал установлен впервые сначала в осадках (Семкова, Степанова, 2004; Semkova, Stepanova, 2004), затем в гидротермальной постройке поля Логачев-1 Срединно-Атлантического хребта (САХ) (Мозгова и др., 2005). В обеих работах минерал был идентифицирован по рентгенографическим данным.

По составу роксбиит занимает промежуточное положение между джарлеитом и дигенитом и часто близок к дигениту, но отличается от него и анилита строением кристаллической решетки. Основное отличие связано с тем, что структура роксбиита базируется на гексагональной плотнейшей упаковке атомов серы, а дигенита и анилита – на кубической. Экспериментально установлено (Whiteside, Goble, 1986), что соединение, близкое к роксбииту по составу и структуре, образуется при особых физико-химических условиях.

В настоящей работе детально рассмотрены условия нахождения и образования роксбиита в современных океанских рудах, представлены результаты исследований его химического состава и структуры.

Местонахождение и характеристика образцов

Изучены образцы сульфидных руд из рудоносных осадков поля Логачев-1 (САХ, 14°45'с.ш.), полученных в 20 и 22 рейсах ФГУП «Полярная экспедиция» на НИС «Профессор Логачев» в 2003–2004 годах. Гидротермальное поле Логачев-1, открытое в 1994–1995 гг. в рейсе НИС «Профессор Логачев» ассоциации «Севморгеология» (Batuev *et al.*, 1994; Krasnov *et al.*, 1995a,b), относится к современным сульфидным обра-

зованиям, приуроченным к серпентинизированным ультраосновным породам. Особенностью этих гидротермальных полей является существенно медная специализация сульфидных руд.

Гидротермальное поле Логачев-1 находится на глубинах 2920–2980 м. В пределах поля установлено 15 рудных построек в виде холмов высотой до 20 м. Самым крупным из них является рудное тело 1 (200x100 м), вытянутое в юго-восточном направлении (Batuev *et al.*, 1994). Основная часть рудного холма в настоящее время неактивна. В центральной и южной частях его наблюдались активные черные курильщики (рис. 1). По содержанию главных рудообразующих элементов и минеральному составу в пределах рудного тела 1 выявлена латеральная зональность: железо-цинковая зона, развитая на северо-западе, в центральной и юго-восточной части сменяется медной зоной (Бородаев и др., 2000). Последняя сложена преимущественно сульфидами меди, среди которых преобладают нестехиометрические минералы (Габлина и др., 2000). Сульфиды цементируются и замещаются ангидритом. По результатам изучения флюидных включений в ангидрите из фрагментов труб (Бортников и др., 2004) содержание солей в рудообразующем гидротермальном флюиде составляло от 4.2 до 26 мас.%-экв. NaCl, температура флюидов достигала 270–365°C при гидростатическом давлении на глубине около 3 км 300 бар.

Рудоносные осадки развиты как в пределах рудного тела 1, так и за его контурами. Образцы отобраны в медной зоне рудного тела 1 из осадков, вскрытых колонками на разных расстояниях от активного курильщика (рис. 1) на глубину до 3 м. Осадки

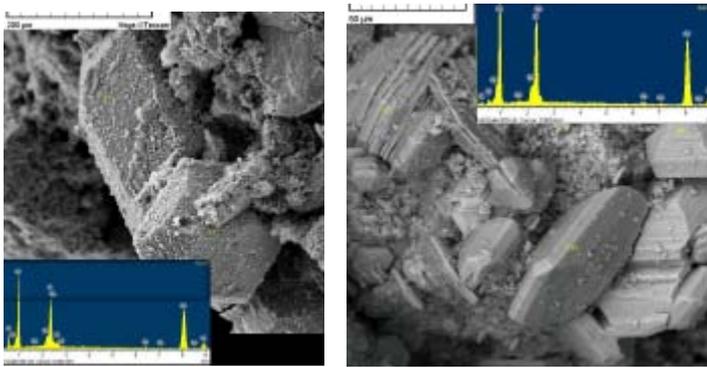


Рис. 3. Форма кристаллов халькозина на поверхности сульфидных образований в рудоносных осадках. Пог электронным микроскопом; напыление золотом.

a – удлиненные гексагональные призмы (тип 1), обр. 957-4А (ст. 957, инт. 35–50 см); *b* – короткие плоские призмы (тип 2), обр. 957-3А (ст. 957, инт. 20–35 см)

представляют собой сильно обводненные карбонатные илы с обломками обводненных перидотитов субстрата в нижних горизонтах. При высыхании пробы рассыпаются и покрываются зеленым порошкообразным налетом – кристаллизующимся на воздухе брошантитом. В разрезе наблюдается переослаивание осадков различной окраски: оранжевой, бежевой, красно-коричневой, серо-зеленой, коричнево-черной и черной мощностью от 5–10 см до 1 м. В черных, коричнево-черных и серо-зеленых илах в существенном количестве присутствуют сульфиды в виде рыхлого тонкокристаллического цемента и (или) плотных сульфидных желваков овальной и комковато-изометричной формы размером от 5–7 мм до 4–6 см, пористая шлакообразная поверхность которых (рис. 2а) обычно покрыта черным порошковатым налетом, реже бурыми железистыми охрами, медной зеленью. Некоторые темноокрашенные прослои (например, в скважинах 957, 813) представляют собой брекчированные сульфидные руды, сцементированные карбонатами и погруженные в черный ил.

По составу сульфидов меди гидротермальные сульфидные постройки рудного тела 1, выступающие над поверхностью дна поля Логачев-1, существенно отличаются от рудоносных осадков. В гидротермальных постройках действующих и реликтовых черных курильщиков сульфиды меди представлены преимущественно тонкими полиминеральными смесями, среди которых идентифицированы халькозин, джарлеит, анилит, джирит, спионкопит, ярроуит и ковеллин. Наиболее распространены двухфазные анилит-джарлеитовые смеси. Халькозин отмечен лишь в виде редких реликтов в смеси с нестехиометрическими минералами (Габлина и др., 2000). В единичных случаях на внешних стенках труб отмечен роксбиит (Мозгова и др., 2005). В то же время в

рудоносных осадках главным рудообразующим минералом меди наряду с джарлеитом и ярроуитом является роксбиит (Семкова, Степанова, 2004; Semkova, Stepanova, 2004).

Методы исследования

Использованы оптический, электронно-микроскопический, микрорентгеноспектральный (РСМА) и рентгеновский методы анализа. Оптические исследования проводились на рудном микроскопе в полированных шлифах, которые изготавливались без нагрева, электронно-микроскопические – на сканирующем электронном микроскопе CamScan MV2300 с встроенной энергодисперсионной микроаналитической системой INCA Energy 200 в ГИН РАН. Химический состав минералов изучен на микроскопе JEM-100С с помощью энергодисперсионного спектрометра Link ISIS (ИГЕМ РАН, оператор Н.В. Трубкин). Условия измерения: ускоряющее напряжение 25 кВ, ток зонда 30 нА, стандарты на S и Fe – природный пирит, на остальные элементы – чистые металлы.

Основным методом идентификации минералов являлся рентгеновский анализ (рентгеновская дифракция, дебаевский фотометод порошка), для которого минералы выделялись под микроскопом или биноклем. Условия рентгеновских анализов: дифрактометр ДРОН-2, Co-излучение, скорость вращения гониометра 0.5°/мин., скорость движения диаграммной ленты 600 мм/час, внутренний эталон – германий (рентгеновская лаборатория кафедры кристаллографии геологического факультета СПбГУ, аналитик Т.А. Семкова); камеры Гандольфи-57.3 и РКД-57.3 в нефилтрованном Fe-излучении, время экспозиции 6 ч. (рентгеновская лаборатория ИГЕМ РАН, аналитики О.Ю. Кузнецова и Л.А. Левицкая).

Результаты исследования

Минераграфические исследования образцов из металлоносных осадков показали, что сульфидные скопления представлены преимущественно сульфидами меди с реликтами марказита, пирита, халькопирита, сфалерита, борнита в разных количествах. Структура скоплений аллотриоморфно-зернистая, иногда напоминающая раскристаллизованный коллоид, более отчетливо проявляющаяся после травления 10% HNO_3 , текстура комковатая. Сульфиды меди в большинстве образцов представлены тонкими эмульсионно-пластинчатыми прорастаниями двух или более минералов халькозин-дигенитового ряда: халькозина и джарлеита, джарлеита и роксбита, иногда джарлеита и анилита. Реже отмечаются мономинеральные выделения роксбита. Сульфидные агрегаты сильно затронуты процессами растворения и выщелачивания. Они пронизаны трещинами, порами и пустотами выщелачивания, по которым развиваются арагонит, атакамит, кальцит, доломит, реже сидерит, гидроксиды железа. Максимально развиты описанные процессы по периферии сульфидных образований.

Электронно-микроскопические исследования. Под электронным микроскопом изучалась поверхность и внутреннее строение (на свежем сколе и полированных шлифах) фрагментов сульфидных образований в рудоносных осадках. Сульфидные скопления имеют изометричную или неправильно-овальную форму с неровными извилистыми границами, корродированными арагонитом, кальцитом, доломитом (рис. 2b). Иногда выяв-

ляется органогенная текстура стяжений (рис. 2с). Как внутри, так и с поверхности сульфидные агрегаты в осадках неплотные, пористые, состоят из сросшихся, в различной степени корродированных кристаллов. По форме и размерам выделяется несколько типов кристаллов. Тип 1 – правильные, довольно плотные гексагональные призмы со штриховкой, нормальной к оси с на отдельных гранях, шероховатой поверхностью (рис. 3a). Они отличаются наиболее крупными размерами (до 0.22 мм в поперечнике и более 0.4 мм по длинной оси), встречаются на поверхности сульфидных скоплений. Тип 2 – характерные для халькозина короткопризматические, слегка вытянутые по оси а довольно крупные (до 40x60 мкм) плотные кристаллы со штриховкой, параллельной оси а, по которой кристаллы распадаются на пластины при разрушении (рис. 3b). Тип 3 – мелкие псевдогексагональные бипирамидальные кристаллы размером 15–20 мкм по длинной оси и диаметром от 4–8 мкм на вершинах до 10–15 мкм в их средней части (рис. 4). Для них также характерна поперечная параллельная оси а слоистость по спайности. Ширина слоев меняется в пределах 1 мкм. Первые два типа встречаются редко и наблюдались нами только в колонке ст. 957, расположенной в центральной части рудного тела и целиком представленной дезинтегрированными рудными образованиями. Наиболее широким распространением пользуются кристаллы третьего типа. Они обычно слагают массивные сульфидные агрегаты. Лишь отдельные участки таких агрегатов, состоящих из сросшихся разноориентированных кристаллов сульфидов меди, сохраняются в виде плотных одно-

Рис. 4. Изменение сульфидов меди в осадках поля Логачев-1 под электронным микроскопом. Обр. 918-5 (ст. 918, инт. 57–62 см). а – свежий скол образца, начальная стадия разрушения, в массивных рудах при растворении выявляется псевдогексагональная форма сульфида меди (тип кристаллов 3), на вершинах кристаллов и в пустотах выщелачивания – единичные глобулярные образования, сформированные микроорганизмами(?), состав кристаллов Cu_2S с примесью O и C; б – окисленная поверхность образца, более интенсивные изменения: в кристаллах появляются многочисленные поры, пустотки растворения, на гранях и в пустотах – колонии микроорганизмов; в – полное замещение сульфидов карбонатами, возможно, представляющими собой фоссиллизированные колонии микроорганизмов, в пустотке – кристаллы арагонита



Таблица 1. Сульфиды меди в осадках и гидротермальных трубах поля Логачев-1 (по данным рентгеновского анализа – дифрактометрия, дебаеграммы – и РСМА)

Название минерала	Химическая формула	Осадки	Трубы
Халькозин	$\text{Cu}_{2.01-2.03}\text{S}^*$	+	+
Джарлеит	$\text{Cu}_{1.94-1.97}\text{S}^*$	■	■
Роксбит	$\text{Cu}_{1.72-1.90}\text{S}^*$	■	+
Дигенит	$\text{Cu}_{1.75-1.78}\text{S}$	□	□
Анилит	$\text{Cu}_{1.75}\text{S}$	+	■
Джирит	$\text{Cu}_{1.5-1.6}\text{S}$	+	□
Спионкопит	$\text{Cu}_{1.4}\text{S}$	+	□
Ярроуит	$\text{Cu}_{1.1}\text{S}$	□	□
Ковеллин	CuS	□	□

Примечание: минералы: ■ – главные; □ – второстепенные; + – редкие; * – составы минералов, исследованных в данной работе (см. табл. 4)

родных масс. Из-за интенсивного растворения, которое обычно начинается вдоль границ зерен, сульфидные скопления приобретают пористость. При этом выявляется хорошо выраженная кристаллическая структура агрегатов (рис. 4а). Кристаллы становятся сильно трещиноватыми, особенно вдоль плоскостей спайности. На поверхности сульфидных скоплений и в пустотах растворения трещиноватость кристаллов увеличивается, на их боковых гранях появляются многочисленные поры выщелачивания размером от десятых долей микрона до 8–10 мкм (рис. 4б). На кристаллы сульфида меди нарастают мелкие (1–2 мкм) шарообразные конкреции атакамита, карбонатов(?), мельчайшие глобулы и их скопления, тонковолокнистые образования в виде «мха», представляющие собой, вероятно, колонии частично фоссилезированных микроорганизмов (рис. 4б,с). Энергодисперсионные спектры показывают в составе измененных сульфидных кристаллов присутствие кроме меди и серы значимых количеств углерода и(или) кислорода. Подобные скоп-

ления развиваются и по трещинам спайности, в пустотках выщелачивания, вследствие чего отдельные кристаллы теряют свою форму и почти полностью замещаются (рис. 4с). Крупные пустоты на поверхности сульфидных образований выполнены друзами хорошо оформленных шестоватых кристаллов арагонита. В более плотных массах карбонаты (арагонит, кальцит, доломит, иногда сидерит) образуют псевдоморфозы по сульфидным агрегатам.

Рентгенометрические исследования. Результаты рентгенометрических исследований сульфидов меди в осадках и сульфидных постройках на дне океана в районе поля Логачев-1 представлены в таблице 1. Как видно из таблицы, в сульфидных рудах поля Логачев-1 присутствуют практически все известные в настоящее время минералы системы Cu–S.

В рудоносных осадках наиболее широким распространением пользуются высокомедистые сульфиды халькозин-дигенитового ряда. Минералы джирит-ковеллинового ряда присутствуют в качестве второстепенных и редких. В большинстве проб идентифицируется роксбит мономинеральный или в смеси с джарлеитом, иногда с джарлеитом и анилитом, реже – мономинеральный джарлеит и смесь его с анилитом, дигенитом. В некоторых пробах вместе с роксбитом и джарлеитом присутствует в небольшом количестве халькозин, в единичных пробах идентифицируется мономинеральный халькозин. Роксбит и джарлеит в рудоносных осадках являются главными рудообразующими минералами.

Межплоскостные расстояния роксбита из осадков и сульфидной постройки приведены в таблице 2. Как видно из таблицы, значение основных отражений идентичны приведенным в картотеке ASTM (23–958, Mumme *et al.*, 1988), лишь значение наиболее сильной линии в кристалликах, проанализированных в камере Гандольфи, несколько выше (1.948 и 1.943) по сравнению с данными ASTM (1.938), что может быть связано с примесью джарлеита в наших образцах. Наиболее точные

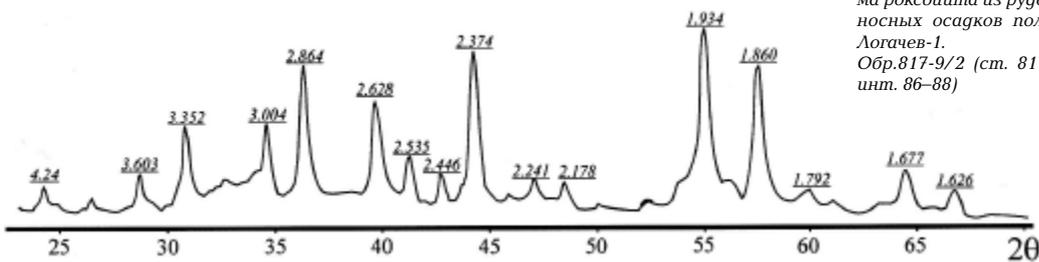


Рис. 5. Дифрактограмма роксбита из рудоносных осадков поля Логачев-1. Обр. 817-9/2 (см. 817, инт. 86–88)

Таблица 2. Межплоскостные расстояния роксбита

Джарлеит (Roseboom, 1962)		Роксбит JCPDS23-958 [Mumme <i>et al.</i> , 1988]		Роксбит поля Логачев-1 Обр. М-2 (стенка, канала) камера Гандольфи		Обр. 918-6 (осадки, ст. 918 камера Гандольфи)		Обр. 817-9/2 (осадки, ст. 817) дифрактограмма	
-I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å
		10	6.72						
				2	5.208				
		10	4.75						
1	4.28	20	4.24					20	4.24
1	3.89	10	3.88						
2	3.752								
2	3.586	30	3.60					35	3.603
5	3.386								
1	3.35	55	3.35	2	3.348 ¹	4	3.34	65	3.352
		5	3.16	1	3.165				
3	3.282								
3	3.192								
2	3.100								
3	3.04	45	3.00	2	3.003	3	2.990	50	3.004
3	3.01								
2	2.89								
2	2.87	75	2.864	2	2.871 ¹	4	2.859	90	2.864
1	2.82								
1/2	2.78								
1	2.69								
1	2.654	65	2.630	5	2.629	7	2.631	60	2.628
1/2	2.595								
1	2.557	35	2.537	2	2.5181			40	2.535
1/2	2.514								
1	2.477	25	2.452					25	2.446
1/2	2.41								
9	2.387	90	2.374	8	2.3891	9	2.381	90	2.374
1/2	2.289	10	2.300						
		15	2.238						
1/2	2.142	10	2.178						
		10	2.123	3	2.132	5	2.133		
1	2.107								
1	2.069								
1/2	2.047	10	2.023	1	2.035				
		10	1.979						
9	1.964	5	1.962						
9	1.957	100	1.938	10	1.9481	9	1.943	100	1.934
		10	1.896						
10	1.871	90	1.861	9	1.863	10	1.861	75	1.860
		10	1.794						
		10	1.762						
1	1.693	5	1.705						
1	1.683	40	1.678	4	1.675	6	1.672	30	1.677 ^A
		5	1.656						
		20	1.628	3	1.631	4	1.624		
		5	1.584						
		10	1.560						
		10	1.540						
		5	1.526						
		20	1.501			3	1.497		
		10	1.482						
		10	1.463						
		10	1.444						
		10	1.431						
		10	1.399						
			1.342			2	1.340		
			1.268						
			1.246						
			1.186						
			1.134						
						3	1.086		
						1	1.070		
				2			1.032		

Примечание: жирным выделены наиболее характерные линии роксбита и джарлеита;
1 – отражения роксбита, смещенные или ослабленные из-за присутствия джарлеита; g – широкие, диффузные рефлексы

Таблица 3. Межплоскостные расстояния и параметры элементарной ячейки роксбиита

Роксбиит, ASTM 23-958 (Mumme <i>et al.</i> , 1988)			Роксбиит поля Логачев-1 (обр. 817-9/2, инт. 86-88 см)		
d(Å)	I	hkl	d(Å)	I	hkl
6.72	10	4 4 0			
6.72	10	0 0 2			
4.75	10	8 0 2			
4.75	10	4 4 2			
4.25	20	12 2 0			
4.24	20	10 0 2	4.24*	20	12 0 1
3.88	10	8 6 1			
3.88	10	0 8 0			
3.600	30	3 7 2	3.603*	35	3 7 2
3.600	30	1 5 3			
3.350	55	16 0 0	3.352*	65	12 4 2
3.160	5	6 0 4			
3.000	45	8 0 4	3.004*	50	16 0 2
2.864	75	18 2 1	2.864*	90	18 2 1
2.864	75	12 8 1			
2.630	65	20 0 1	2.628*	60	10 10 1
2.630	65	10 10 1			
2.537	35	20 4 0	2.535*	40	16 4 3
2.537	35	0 10 3			
2.452	25	1 5 5	2.446*	25	12 8 3
2.452	25	22 0 0			
2.374	90		2.374*	95	20 4 2
2.300	10	10 10 3			
2.300	10	6 6 5			
2.238	15	1 13 2			
2.238	15	8 6 5			
2.178	10	5 1 6			
2.178	10	1 3 6			
2.123	10	6 14 1			
2.023	10				
1.979	10				
1.962	5				
1.938	100	0 16 0	1.934*	100	25 1 3
1.938	100	0 8 6			
1.896	10	1 1 7			
1.896	10	0 2 7			
1.861	90	8 8 6	1.860*	75	12 6 6
1.794	10				
1.762	10				
1.705	5				
1.679	40		1.677 ^А	30	24 12 1
	<i>a</i> 53.79Å		<i>a</i> 53.693±0.054Å		
	<i>b</i> 30.90Å		<i>b</i> 30.895±0.018Å		
	<i>c</i> 13.36Å		<i>c</i> 13.332±0.017Å		
	β 90.0°		β 89.72±0.16°		

Примечание: ^А – широкие, диффузные рефлексы, * – рефлексы, использованные для расчета параметров элементарной ячейки

рентгеновские данные получены методом дифрактометрии мономинеральных скоплений (табл. 3, рис. 5). Индексы *hkl* были вычислены Т.В. Семковой на основе теоретической рентгенограммы (Руководство ..., 1975) с использованием компьютерной программы PowderCell v. 2. Уточнение индексов *hkl* позволило более корректно проиндифференцировать полученную дифрактограмму (табл. 3), точнее определить параметры элементарной ячейки роксбиита из осадков поля Логачев-1, которые составляют: $a = 53.693 \pm 0.054 \text{Å}$, $b = 30.895 \pm 0.018 \text{Å}$, $c = 13.332 \pm 0.017 \text{Å}$, $\beta = 89.72 \pm 0.016^\circ$.

Химический состав роксбиита. В таблице 4 представлены результаты РСМА роксбиита и ассоциирующих с ним халькозина и джарлеита из рудоносных осадков. Составы халькозина и джарлеита соответствуют стандартным. Состав роксбиита колеблется от $\text{Cu}_{1.72}\text{S}$ до $\text{Cu}_{1.90}\text{S}$, составляя в среднем $\text{Cu}_{1.80}\text{S}$. По опубликованным данным состав природного и синтетического роксбиита может меняться в пределах соотношений Cu/S от 1.72 до 1.86 (Cavalotti, Salvago, 1969; Flamini *et al.*, 1973; Koch, McIntyre, 1976; Brag *et al.*, 1979; Mumme *et al.*, 1988). В экспериментах по химическому синтезу подобная фаза имела средний состав $\text{Cu}_{1.788}\text{S}$ при колебаниях от $\text{Cu}_{1.765}\text{S}$ до $\text{Cu}_{1.790}\text{S}$ (Flamini *et al.*, 1973). В образцах с максимальным содержанием меди ($\text{Cu}_{1.79}\text{S}$) по данным рентгеновского анализа присутствовала примесь джарлеита, а в образцах с самым низким содержанием меди ($\text{Cu}_{1.765}\text{S}$) – примесь анилита. Вероятно, в полученных нами результатах крайние значения отношения Cu/S также могут быть связаны с примесями ассоциирующих с роксбиитом минералов: анилита, дигенита или джарлеита, что отражается и в результатах рентгеновских анализов. Особенностью роксбиита из месторождений Эл-Тинайт и Олимпик-Дам является примесь Fe в составе минерала, которой придается стабилизирующая роль (Mumme *et al.*, 1988). Так состав природного роксбиита в стратиформном Cu–U–Au месторождении Олимпик-Дам в среднем соответствует формуле $\text{Cu}_{1.82}\text{Fe}_{0.01}\text{S}$ ($\text{Me}_{1.83}\text{S}$) при колебаниях $\text{Me}_{1.80-1.85}\text{S}$. В роксбиите поля Логачев-1 содержание железа колеблется от 0 до 1.35%, составляя в среднем 0.52%, что дает формулу $\text{Cu}_{1.80}\text{Fe}_{0.01}\text{S}$, близкую к составу роксбиита из Олимпик-Дам. Интересно, что в проанализированных нами образцах халькозина и джарлеита поля Логачев-1 железо в значимых количествах не содержится.

Таблица 4. Состав роксбиита и ассоциирующих с ним сульфидов меди в осадках поля Логачев-1 по данным РСМА

№ обр.	Местонахождение образца	№ ан.	Cu	Fe	Ca	S	Сумма	Формула	Минералы (по данным рентгеновского анализа)
918-5	Станция 918 инт. 57–62 см	4	80.54	–	0.30	21.37	102.21	Cu _{1.90} S	Роксбиит (с примесью джарлеита)
	Станция 918 инт. 57–62 см	5	75.82	1.35	0.14	21.45	98.78	Cu _{1.78} Fe _{0.01} S	Роксбиит
	Станция 918 инт. 57–62 см	6	76.95	0.21	0.43	21.50	99.09	Cu _{1.80} S	Роксбиит
	Станция 918 инт. 57–62 см	8	76.97	0.52	0.25	22.54	100.29	Cu _{1.72} Fe _{0.01} S	Роксбиит
	Среднее из 4		77.57	0.52	0.28	21.71	100.08	Cu_{1.80}Fe_{0.01}S	Роксбиит
918–5	Станция 918 инт. 57–62 см	1	78.36	–	0.20	20.10	98.66	Cu _{1.97} S	Джарлеит
	Станция 918 инт. 57–62 см	2	80.26	–	0.25	20.63	101.15	Cu _{1.96} S	Джарлеит
	Станция 918 инт. 57–62 см	3	79.01	–	–	20.60	99.61	Cu _{1.94} S	Джарлеит
	Среднее из 3		78.512		0.15	20.597	99.273	Cu_{1.95}S	Джарлеит
918-2	Станция 918 инт. 35–37 см	9	78.63	0.21	0.19	19.53	98.56	Cu _{2.03} S	Халькозин
	Станция 918 инт. 35–37 см	11	78.39	–	–	19.65	98.03	Cu _{2.01} S	Халькозин
	Теоретический состав халькозина		79.86	–	–	20.14		Cu ₂ S	
	Состав джарлеита*		79.53	–	–	20.47		Cu _{1.96} S	
	Состав природного роксбиита**		79.27	0.20	–	21.35		Cu _{1.82} Fe _{0.01} S	

Примечание: * Roseboom, 1966; ** средний состав по 8 анализам образца роксбиита из керна скважины месторождения Олимпик-Дам (по материалам Mumme et al., 1988)

Обсуждение результатов

Присутствие роксбиита в океанских сульфидных рудах и широкое его распространение в современных рудоносных осадках имеет большое значение для восстановления условий образования и последующих изменений руд и вмещающих осадков.

Роксбиит является надежным индикатором процесса растворения (окисления) высокомедистых сульфидов меди, т.к. это – единственный минерал халькозин-дигенитового ряда, не известный в продуктах высокотемпературного синтеза или распада высокотемпературного дигенитового твердого раствора. Дигенитовые твердые растворы при охлаждении в зависимости от исходного состава переходят в низкотемпературный дигенит, анилит, смеси анилита с джарлеитом или минералами джирит-ковелинового ряда (Morimoto, Koto, 1970; Flamini, Grubessi, 1970). В то же время роксбиит – обычный продукт в экспериментах

по химическому и электрохимическому выщелачиванию меди из халькозина при комнатной температуре (Cavalotti, Salvago, 1969; Flamini et al., 1973; Brag et al., 1979; Koch, McIntyre, 1976).

Роксбиит является показателем температуры среды минералообразования. Он устойчив до 65–70°C, после чего переходит в дигенит. Этот переход необратим, т.к. высокотемпературный дигенит при охлаждении переходит в низкотемпературный, а роксбиит не восстанавливается (Flamini et al., 1973).

Наконец, по присутствию роксбиита можно судить о физико-химической обстановке, в которой протекал диагенез рудоносных осадков.

Сопоставление состава и характера изменения сульфидов меди в сульфидных гидротермальных образованиях на дне океана (Габлина и др., 2000) и в рудоносных осадках обнаруживает в них ряд общих черт, но и существенные различия. Сходство заключается

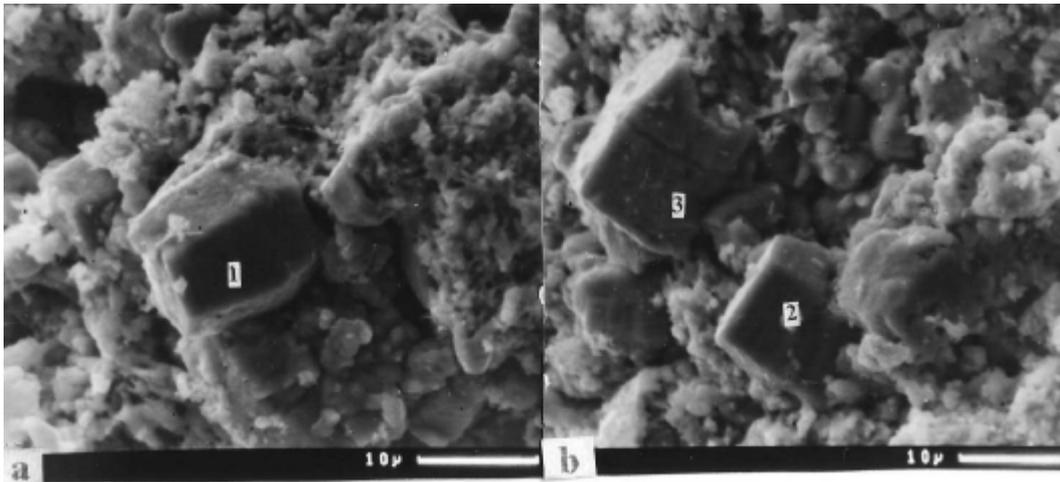


Рис. 6. Кристаллы сульфидов меди на стенках активной трубы поля Логачев-1 под электронным микроскопом. а – кристалл сульфида меди в форме гексагональной бипирамиды состава $Cu_{1.86}S$ (1); б – трещиноватые и корродированные гексагональные кристаллы сульфидов меди, состав нижнего кристалла $Cu_{1.56}S$ (2), верхнего, более интенсивно корродированного – $Cu_{1.49}S$ (3)

прежде всего в преобладании в составе Суруд высокомедистых нестехиометрических минералов халькозин-дигенитового ряда и в присутствии реликтов первичного гексагонального(?) халькозина. Основные различия заключаются в составе новообразованных нестехиометрических сульфидов меди и в особенностях их изменения.

Присутствие реликтов гексагонального(?) халькозина означает, что и те и другие образования были изначально сформированы в условиях повышенных температур – под действием гидротермальных флюидов, в которых концентрация меди со временем возрастала, а содержание сульфид-иона падало. Известно (Roseboom, 1966; Djurle, 1958 и др.), что высокотемпературная гексагональная форма халькозина не закаливается и при снижении температуры окружающей среды $<103^{\circ}C$ переходит в моноклинную модификацию, стабильность которой в свою очередь ограничена химическими параметрами: в водной среде в присутствии даже небольшого количества реакционноспособного кислорода халькозин теряет часть меди и переходит в джарлеит. Последующими продуктами растворения (выщелачивания меди) могут быть роксбит, анилит и минералы джирит-ковеллинового ряда.

Сульфиды меди в сульфидных постройках на дне океана представлены нестехиометрическими минералами, в основном двухфазными джарлеит-анилитовыми смесями, а также маломедистыми сульфидами джирит-ковеллинового ряда и в редких случаях рокс-

битом. Как и в осадках, здесь наблюдались параморфозы нестехиометрических сульфидов меди по гексагональным кристаллам первичного халькозина (рис. 6). Преобладание нестехиометрических минералов и наблюдаемые структуры замещения свидетельствуют о том, что сразу после отложения халькозин, находящийся в постоянном контакте с морской водой, под ее воздействием начал разрушаться – терять медь и замещаться все менее медистыми сульфидами системы Cu-S. Широкое распространение анилита в этих рудах связывается с хорошей сохранностью его в холодной морской воде (его устойчивость ограничена $30^{\circ}C$) и позволило отнести его к типоморфным минералам океанских гидротермальных образований (Габлина и др., 2000).

В рудоносных осадках сульфидные образования почти полностью состоят из сульфидов меди, иногда с реликтовыми включениями пирита, халькопирита, борнита, сфалерита. Из сульфидов меди преобладают роксбит и джарлеит, присутствуют халькозин и небольшие количества анилита и дигенита. Халькозин в виде мономинеральных участков мог сохраниться во внутренней части скоплений, сложенных кристаллами характерного для него гексагонального, псевдогексагонального и уплощенно-призматического габитуса. С поверхности сульфидные скопления интенсивно растворяются и разрушаются иловыми водами, по-видимому, с участием окисляющих микроорганизмов (рис. 4), что сопровождается преобразованием халькозина в нестехиометрические содер-

жащие окисленную медь сульфиды меди, замещением сульфидов арагонитом и другими карбонатами и, вероятно, обогащением органическим углеродом. Одним из самых распространенных продуктов начального окисления халькозина в осадках является роксбит. Это – наиболее существенное отличие диагенетических (в осадке) преобразований сульфидов меди от гипергенных изменений их на дне океана в непосредственном контакте с морской водой, индикатором которых является анилит.

Различие минерального состава продуктов преобразования первичного халькозина, по-видимому, объясняется особенностями среды, в которых происходили эти преобразования. Экспериментально установлено, что при обычной температуре (-25°C) с ростом кислотности среды и увеличением окислительного потенциала более устойчивы сульфиды с меньшим количеством меди, что обусловлено окислением части меди до двухвалентного состояния. Д.Т. Рикард (Rickard, 1973), синтезировавший сульфиды меди в низкотемпературных условиях, близких к зоне окисления, путем взаимодействия Na_2S и Cu_2O , в щелочной среде ($\text{pH} > 7.65$) получил джарлеит, в кислой ($\text{pH} < 7$) – ковеллин. А. Уайтсайд и Р. Гобл (Whiteside, Goble, 1986) проводили эксперименты по выщелачиванию меди из синтетического халькозина и дигенита кислым раствором сульфата железа различной концентрации (рис. 7).

Растворение синтетического дигенита приводило к образованию сначала анилита, а затем – метастабильных не известных в природных условиях полиморфов джирита, спионкопита, ярроуита, ковеллина и CuS_2 , структура которых основана на кубической плотнейшей упаковке атомов серы. При растворении халькозина наблюдались два варианта выщелачивания меди. В сильно разбавленном растворе (J10-2M) выщелачивание протекало медленно по схеме: халькозин-тетрагональный $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ -дигенит-анилит-джирит-ковеллиноподобные метастабильные фазы с кубической подрешеткой серы, не существующие в природе. Тетрагональный $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ здесь образуется как переходная структура от халькозина с гексагональной плотнейшей упаковкой атомов серы к дигениту с кубической подрешеткой серы. При быстром выщелачивании, обусловленном высокой концентрацией растворителя ($> 10\text{-}1\text{M}$), халькозин никогда не переходил в структуры, базирующиеся на кубической плотнейшей упаковке. Он вначале переходил в джарлеит, а затем в спионкопит и ярроуит, минуя переходные фазы (дигенит, анилит, джирит), для образования которых необходима структурная перестройка анионной подрешетки. Переходным продуктом выщелачивания после джарлеита была роксбитоподобная фаза состава $\text{Cu}_{1.9}\text{S}$ с основным рефлексом $d = 1.93\text{\AA}$, как и у роксбита (Whiteside, Goble, 1986).

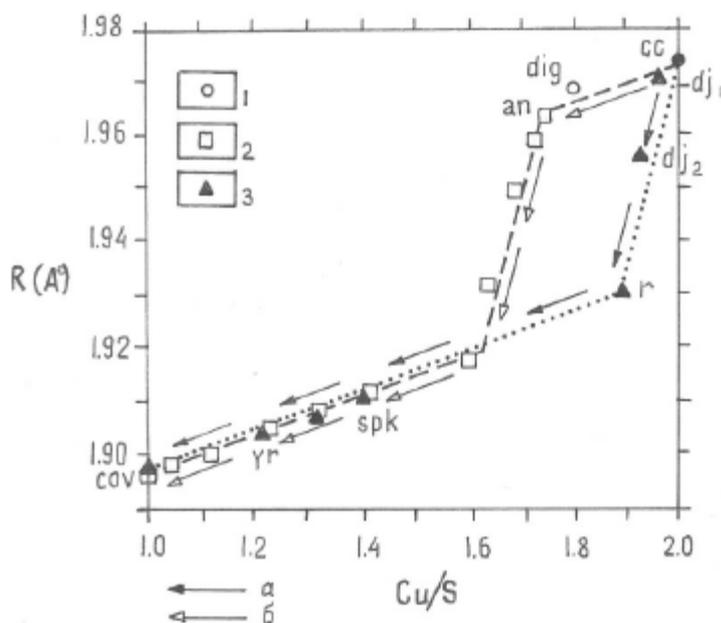


Рис. 7. Отношение состава и расстояния d при растворении зерен дигенита и халькозина по (Whiteside, Goble, 1986).

1 – исходный материал; 2 – фазы выщелачивания со структурами, базирующимися на кубической плотнейшей упаковке; 3 – фазы выщелачивания со структурами, основанными на гексагональной плотнейшей упаковке. Стрелками показаны два варианта выщелачивания халькозина: а – быстрое выщелачивание при высокой концентрации растворителя; б – медленное выщелачивание при слабой концентрации растворителя; cc – халькозин, dig – дигенит, an – анилит, dj1 – джарлеит состава $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$, dj2 – джарлеит состава $\text{Cu}_{1.9}\text{S}$, r – роксбитоподобная фаза, spk – спионкопит, yr – ярроуит, cov – ковеллин

Исходя из этого, можно предположить, что растворение сульфидов меди в осадках протекало быстрее, чем в сульфидных постройках на дне океана. В постройках выделившиеся сульфиды контактируют непосредственно с морской водой. Морская вода – разбавленный реагент, концентрация солей в которой не превышает 4 мас. %-экв. NaCl. Она характеризуется слабощелочной реакцией (pH = 7.8), низкой температурой (2–5°C) и присутствием растворенного кислорода (Гурвич, 1998). В ней растворение халькозина и джарлеита идет медленно, и в продуктах выщелачивания возможно появление нестехиометрических сульфидов с кубической анионной подрешеткой – анилита и джирита, переход к которым сопровождается перестройкой гексагональной плотнейшей упаковки анионов серы в кубическую, что требует большего времени.

К сожалению, прямых замеров солёности, температуры, окислительного потенциала и pH при отборе проб осадков не проводилось. Но можно предположить, что быстрое растворение сульфидов в осадках связано с повышенной агрессивностью окружающей среды. При этом кислотность иловых вод, по видимому, не была высокой. Напротив, осаждение карбонатов свидетельствует о щелочной обстановке диагенеза. Образец с роксбитом, полученный из уже высохших рудоносных осадков (ст. 918, инт. 57–62 см) и помещенный в водную среду, также дал щелочную реакцию (устное сообщение Т.А. Пивоваровой). Скорость процесса окисления меди и серы при диагенетических преобразованиях сульфидов в осадке, вероятно, стимулируется деятельностью микроорганизмов. Эксперименты Л.К. Яхонтовой и Л.Г. Нестерович (1984) показали, что окисление природного халькозина при комнатной температуре в присутствии кислорода (Eh > +0.5) сопровождается экстракцией меди в раствор при существенном отставании выделения серы. Присутствие в растворе тионовых окисляющих бактерий значительно ускоряет этот процесс. В разрушении сульфидов меди осадков поля Логачев-1 могли участвовать микроорганизмы, окисляющие сульфидную серу. Возможно, их следы сохранились в виде глобулярных скоплений, замещающих сульфиды (см. рис. 4). На участие микроорганизмов в окислении восстановленных соединений в современных океанских образованиях, связанных с гидротермальной деятельностью, приводящее к хемосинтезу органического вещества, указывается в работах (Гальченко, 2002; Леин, 2004 и др.). А.Ю. Леин (2004, стр.

31) подчеркивает, что «именно сообщества микроорганизмов повышают pH среды, что создает условия для осаждения карбоната кальция». Подтверждением этому служит слабое развитие в осадках маломедистых сульфидов джирит-ковелинового ряда, устойчивых в кислой среде, и непосредственное замещение высокомедистых сульфидов халькозин-дигенитового ряда джарлеита и роксбита, устойчивых в более щелочной среде, карбонатами и, предположительно, органическим углеродом. При высыхании на воздухе осадки покрываются налетом вновь образованного брошантита – $\text{Cu}_4(\text{SO})_4(\text{OH})_6$, что свидетельствует о наличии в поровых водах илов значительного количества ионов Cu^{2+} и $[\text{SO}_4]^{2-}$, перешедших в раствор в результате окисления сульфидов.

Авторы благодарят Г.А. Черкашева за содействие в проведении совместных работ, Н.В. Трубкина, А.Т. Савичева и С.С. Степанова за помощь в проведении анализов, Н.Д. Самойлова, В.М. Горленко и Т.А. Пивоварову за полезные консультации.

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

Литература

- Белов Н.В. Некоторые особенности кристаллохимии сульфидов // Вопросы петрологии и минералогии. **1953**. Т.2. С.7-13.
- Борогаев Ю.С., Мозгова Н.Н., Степанова Т.В., Черкашев Г.А. Благородные металлы в сульфидных ассоциациях гидротермального поля Логачев (Срединно-Атлантический хребет, 14°45' с.ш.) // Вестн. МГУ. Сер. 4. Геология. **2000**. № 3. С. 40-49.
- Бортников Н.С., Симонов В.А., Богданов Ю.А. Флюидные включения в минералах из современных сульфидных построек: физико-химические условия минералообразования и эволюция флюида // Геол. руд. м-ний. **2004**. Т. 46. № 1. С. 74-87.
- Габлина И.Ф. Минералы системы медь-сера. М.: Геоинформмарк, **1993**. 45 с.
- Габлина И.Ф. Сульфиды меди как индикаторы среды рудообразования // ДАН. **1997**. Т. 356. № 5. С. 657-661.
- Габлина И.Ф., Мозгова Н.Н., Борогаев Ю.С., Степанова Т.В., Черкашев Г.А., Ильин М.И. Ассоциации сульфидов меди в современных океанских рудах гидротермального поля Логачев (Срединно-Атлантический хребет, 14°45' с.ш.) // Геол. рудных м-ний. **2000**. Т. 42, № 4. С. 329-349.

- Габлина И.Ф., Борогаев Ю.С., Мозгова Н.Н., Богданов Ю.А., Кузнецова О.Ю., Старостин В.И., Фаргуст Ф.Ф. Тетрагональная форма Cu_2S в современных гидротермальных рудах Рейнбоу (САХ, $36^\circ 14' \text{ с. ш}$) // Новые данные о минералах. **2004**. Вып. 39. С. 102-109.
- Гальченко В.Ф. Микроорганизмы в гидротермальных сообществах // Биология гидротермальных систем. М.: КМК Press, **2002**. С. 113-130.
- Гурвич Е.Г. Металлоносные осадки Мирового океана. М.: Научный мир, **1998**. 340 с.
- Леин А.Ю. Аутигенное карбонатообразование в океане // Лит. и пол. ископ. **2004**. № 1. С. 3-35.
- Мозгова Н.Н., Борогаев Ю.С., Габлина И.Ф., Черкашев Г.А., Степанова Т.В. Минеральные ассоциации как показатели степени зрелости океанских гидротермальных сульфидных построек // Лит. и пол. ископ. **2005**. № 4. С. 339-367.
- Руководство по рентгеновскому исследованию минералов. Под ред. В.А. Франк-Каменецкого. Л.: Недра, **1975**. 399 с.
- Семкова Т.А., Степанова Т.В. Роксбиит ($\text{Cu}_{1.75-1.82}\text{S}$) из осадков гидротермального поля Логачев (Срединно-Атлантический хребет) // Металлогения древних и современных океанов – **2004**. Достижения на рубеже веков. Том 2. Месторождения благородных металлов, проблемы минералого-геохимических и геоэкологических исследований. Миасс. **2004**. С. 191-192.
- Яхонтова Л.К., Нестерович Л.Г. О механизме химического и бактериального окисления халькозина // Геохимия. **1978**. № 8. С. 1267-1272.
- Batuev B.N., Krotov A.G., Markov V.F. et al. Massive sulphide deposits discovered and sampled at $14^\circ 45' \text{ N}$, Mid-Atlantic ridge // BRIDGE Newsletter. **1994**. V. 6. P. 6-10.
- Brage M.C., Lamache M. Contributions a l'etude des sulfures de cuivre non stoechiometriques // Electrochim. Acta. **1979**. V. 24. P. 25-30.
- Cavalotti P., Salvago G. Electrode behaviour of copper sulphides in aqueous solutions // Electrochim. Metall. **1969**. V. 4. P. 181-210.
- Clark A. H. A natural occurrence of hexagonal $\text{Cu}_{1.83}\text{S}$ in Rancagua, Chile // Nature (London) Phys. Sci. **1972**. V. 238. P. 123-124.
- Djurle C. An X-ray study of the system Cu-S // Acta Chem. Scan. **1958**. V. 12. № 7. P. 1415-1426.
- Gablina I.F. Copper sulfides as indicators of the ore forming condition on the ocean and continents // Minerals of the Ocean – integrated strategies-2. International conference. Conference abstracts/ VNIIOceangeologia. St.-P. **2004**. P. 142-144.
- Goble R.Y. The relationship between crystal structure, bonding and cell dimension in the copper sulfides // Canad. Miner. **1985**. V. 23. P. 61-76.
- Flamini A., Graziani G., Grubessi O. A new synthetic phase in the Cu-S system // Periodico di Mineralogia. **1973**. V. 42. P. 257-260.
- Flamini A., Grubessi O. Sintesi di solfuri di rame in ambiente idrotermale. Nota II. «Period. Mineral. Roma». **1970**. 39-A. P. 243-263.
- Koch D.F.A., McIntyre R.J. The application of reflectance spectroscopy to a study of the anodic oxidation of cuprous sulphide // J. Electroanal. Chem. **1976**. V. 71. P. 285-296.
- Krasnov S.G., Poroshina I.M., Cherkashev G.A. Geological settings of hightemperature hydrothermal activity and massive sulfide formation on fast- and slowspreading ridges // Hydrothermal Vents and Processes. Geol. Soc. London: Geol. Spec. Publ. **1995a**. V. 87. P. 17-32.
- Krasnov S.G., Cherkashev G.A., Stepanova T.V. et al. Detailed studies of hydrothermal fields in the North Atlantic // Hydrothermal Vents and Processes. Geol. Soc. London: Geol. Spec. Publ. **1995b**. V. 87. P. 43-64.
- Morimoto N., Koto K. Phase relations of the Cu-S system at low temperatures: Stability of anilite. // Amer. Mineral. **1970**. V. 55. P. 106-117.
- Mumme W. G., Sparrow G. J., Wolker G.S. Roxbyite, a new sulphide mineral from the Olympic Dam deposit, Roxby Downs, South Australia // Mineral. Mag. **1988**. V. 52. P. 323-330.
- Ragozzini R.J., Sparrow G.J. Selective dissolution of uranium from Olympic Dam copper concentrates // Hydrometallurgy. **1987**. V. 18. P. 367-382.
- Rickard D.J. Copper sulphides formation chemistry at low temperatures // Tschernaks Mineral. Petrogr. Mag. **1973**. V. 19. № 1. P. 60-75.
- Roseboom E.H., jr. Djurleite, $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$, a new mineral // Amer. Mineral. **1962**. V. 47. P. 1181-1186.
- Roseboom E.H., jr. An investigation of the system Cu-S and some natural copper sulfides between 25° and 700°C // Econ. Geol. **1966**. V. 61. P. 641-671.
- Semkova T.A., Stepanova T.V. Nonstoichiometric sulfides of cuprum from sediments of the Logatchev hydrothermal field // Minerals of the Ocean – integrated strategies-2. International conference. Conference abstracts/ VNIIOceangeologia. St.-P. **2004**. P. 157-158.
- Whiteside, L.S., R.Y. Goble. Structural and compositional changes in copper sulfides during leaching and dissolution // Canad. Min. **1986**. V. 24. P. 247-258.