

ЛЕГКООКИСЛЯЮЩИЙСЯ ХАЛЬКОПИРИТ ИЗ ЧЕРНЫХ КУРИЛЬЩИКОВ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ПОЛЯ РЕЙНБОУ

Ф. Фардуст

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

Н.Н. Мозгова

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, mozgova@igem.ru

Ю.С. Бородаев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

Н.И. Органова

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва

Л.А. Левицкая

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва

С помощью комплекса методов (рентгеноспектральный микроанализ, минералогия, сканирующая электронная микроскопия и порошковая рентгеновская микродифракция) изучен аномальный халькопирит из молодых сульфидных трубок черных курильщиков поля Рейнбоу. В отличие от обычного халькопирита минерал в полированных шлифах на воздухе быстро тускнеет (в окисленной пленке установлены высококомедистые сульфиды халькозин-дигенитового ряда). Свежеполированная поверхность в отраженном свете изотропна, кривые дисперсии отражения халькопиритового типа, но коэффициенты R намного ниже эталонных (на 10–15%). Интервал значений микротвердости значительно превышает таковой у обычного халькопирита (114–235 против 181–203 кгс/мм²). По этим характеристикам минерал сходен с двумя кубическими легкоокисляющимися сульфидами халькопиритовой группы – талнахитом и пуроранитом. В химическом составе отмечается превышение содержания меди над железом в пределах, выраженных эмпирической формулой $Cu_{1-x}(Fe,Co,Ni)_{1+x}S_2$, где x меняется приблизительно от 0 до 0.09 при сохранении отношения $Me/S = 1$. По порошковой рентгеновской дифракции минерал отвечает эталонному халькопириту. Однако, если рефлексы, отвечающие маленькой чисто «кубической» ячейке с $a = 5.25 \text{ \AA}$, острые, то многие добавочные «халькопиритовые» отражения широкие, что свидетельствует о нарушениях в правильном распределении атомов Cu и Fe по халькопиритовым кристаллографическим позициям. Таким образом, и рентгеновские данные подтверждают сходство легкоокисляющегося халькопирита с талнахитом и пуроранитом.

В статье 3 таблицы, 4 рисунка, список литературы из 24 названий.

В последние десятилетия прошлого века в высокотемпературных месторождениях норильского типа и в дунитовых пегматитах Бушвельда были открыты четыре сульфида, близкие к халькопириту, но отличающиеся от него дефицитом серы: в них отношение $Me/S > 1$, тогда как в халькопирите оно равно единице. Два из этих минералов – талнахит и пуроранит – относятся к кубической сингонии и характеризуются весьма быстрой окисляемостью на воздухе в полированных шлифах. Оба минерала первоначально описывались как кубический халькопирит (Будько, Кулагов, 1963; Генкин и др., 1966; Филимонова и др., 1974).

В сульфидных илах Красного моря во впадине Атлантис II описан изотропный халькопирит, который было предложено называть изохалькопиритом (Missack *et al.*, 1989). Это название фигурирует в минералогической базе данных (Mineralogy Database) в Интернете как минеральный вид, не прошедший регистрацию в Комиссии по новым минералам и названиям минералов (КНМНМ) ММА.

При исследовании океанских сульфидных руд черных курильщиков гидротермального поля Рейнбоу (Срединно-Атлантический хребет, 35°14' с.ш.) авторами настоящей статьи был встречен легкоокисляющийся на воздухе в полированных шлифах изотропный халькопирит, сходный по свойствам с указанными выше кубическими минералами. Результаты его детального изучения излагаются ниже.

Общая характеристика исследованного материала

Образцы руд были подняты с помощью глубоководного обитаемого аппарата (ГООА) «Мир-1» во время рейса 47 научно-исследовательского судна «Академик Мстислав Келдыш» в 2002 году с глубины около 2300 м. Они представляют собой небольшие трубки – ответвления более крупных труб. Возраст их не более двух лет, т.к. во время предыдущего рейса 2000 года на этом участке рудного поля активная деятельность черных курильщиков не зафиксирована.

Изученные трубки относятся к медному типу, представленному в основном минералами системы Cu-Fe-S и Cu-S в отличие от Zn-трубок, в которых преобладают сфалерит и сульфиды железа. Трубки имеют небольшие размеры: длина — 5–12 см, диаметр — от 2 до 8 см, толщина стенок наиболее крупных экземпляров — 30 мм. В центре трубок находятся один или несколько каналов (рис. 1).

Минералы и их структурно-текстурные соотношения в трубках исследовались в полированных шлифах, изготовленных без нагрева, в отраженном свете под рудным микроскопом и под сканирующим электронным микроскопом (JEM-100С в ИГЕМ РАН). Результаты показали, что стенки трубок имеют отчетливое зональное строение, детально описанное в специальной статье (Бородаев и др., 2004). Все медные трубки имеют одинаковую схему зональности, варьирует лишь ширина зон. В направлении от канала к поверхности трубки следуют зоны: I — сложенная недавно открытой новой фазой Y, близкой к изокубаниту (Mozgova *et al.*, 2002), II — халькопиритовая, представленная описываемой в настоящей статье легкоокисляющейся разновидностью этого минерала, III — борнитовая и IV — образованная ассоциацией сульфидов меди (халькозином, дигенитом и др.).

Интересующая нас халькопиритовая зона имеет по сравнению с другими зонами существенно большую ширину, достигающую в отдельных трубках 5–8 мм. Структура этой зоны (также как и первой) радиально-лучистая, с размером отдельных удлиненных зерен до 400 мкм. В свежеполитованных шлифах в отраженном свете слагающий эту зону минерал имеет желтый цвет, выглядит как обычный халькопирит, а по отражению и цвету практически не отличим от контактирующей с ним фазы Y. Благодаря быстрому окислению на воздухе халькопирит приобретает розовато-коричневый цвет, и граница с фазой Y становится ясно видимой (рис. 2а). На контакте между ними часто наблюдается решетчатая структура, образованная ламеллами потускневшего халькопирита в матрице фазы Y (рис. 2б).

При исследовании в свежеполитованных шлифах легкоокисляющегося халькопирита было установлено, что минерал ведет себя в отраженном свете как изотропный — анизотропия не наблюдается даже в иммерсии. Измерение отражения проведено в ВИМС'е на автоматической спектрофотометрической установке МСФУ-3121 с Si в качестве стан-

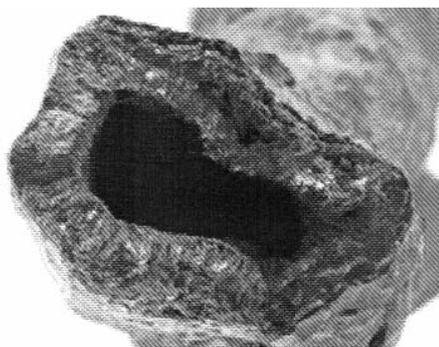


Рис. 1. Поперечное сечение медной зональной трубки с легкоокисляющимся халькопиритом (обр. 4412-M1-6). Увел. в 1.5 раза

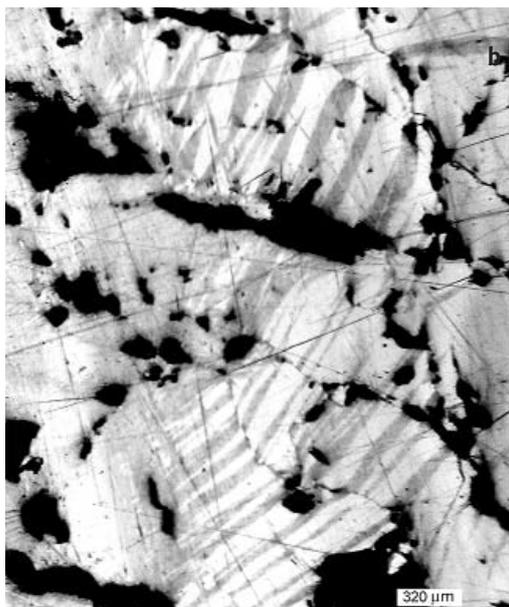
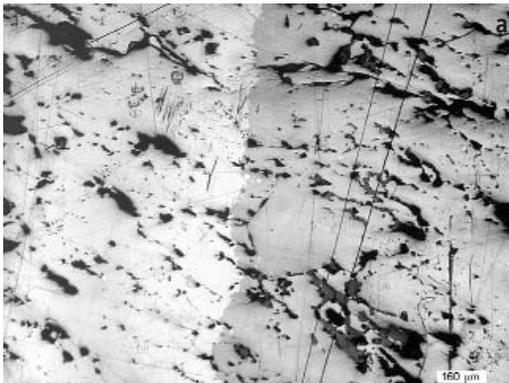
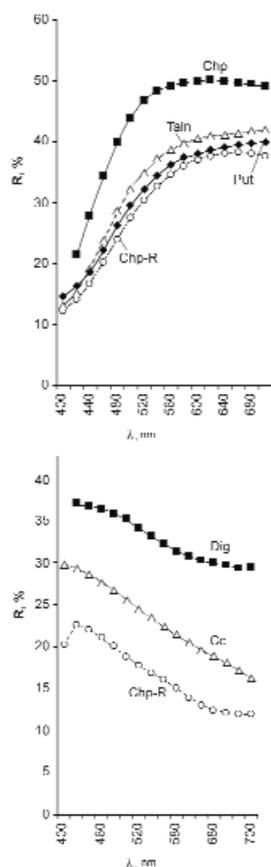


Рис. 2. Контакт зоны легкоокисляющегося халькопирита с зоной фазы Y. Политованный шлиф, в отраженном свете: а — зона фазы Y (белое), зона легкоокисляющегося халькопирита (серое); б — решетчатая структура агрегата непосредственно на контакте обеих зон: ламеллы — легкоокисляющийся халькопирит (серое), матрица — фаза Y (белое)



а Рис. 3. Кривые дисперсии отражения легкоокисляющегося халькопирита в сравнении с литературными данными (по Чвилевой и др., 1988): а – свежеполированный легкоокисляющийся халькопирит из Рейнбоу (Chp-R), путоранит (Put), талнахит (Taln), и эталонный халькопирит (Chp); б – дисперсия отражения легкоокисляющегося халькопирита с пленкой окисления из Рейнбоу (Chp-R), дигенита (Dig) и халькозина (Cc)

Таблица 1. Дисперсия отражения (%) свежеполированного халькопирита из Рейнбоу (1), путоранита (2)*, талнахита (3)* и обычного халькопирита (4)*

| λ, нм | 1 | 2 | 3 | 4 |
|-------|------|------|------|------|
| 400 | 12.3 | 14.6 | 13.0 | — |
| 420 | 14.1 | 16.1 | 15.2 | 21.3 |
| 440 | 16.6 | 18.7 | 19.2 | 27.9 |
| 460 | 20.2 | 22.3 | 23.9 | 34.2 |
| 480 | 23.9 | 26.1 | 28.6 | 39.8 |
| 500 | 27.4 | 29.4 | 32.1 | 43.8 |
| 520 | 30.3 | 32.2 | 34.9 | 46.7 |
| 540 | 32.5 | 34.4 | 37.1 | 48.3 |
| 560 | 34.5 | 36.1 | 38.7 | 49.1 |
| 580 | 36.0 | 37.3 | 39.7 | 49.7 |
| 600 | 36.9 | 38.0 | 40.4 | 49.9 |
| 620 | 37.5 | 38.6 | 40.8 | 50.0 |
| 640 | 38.0 | 39.0 | 41.2 | 49.9 |
| 660 | 38.2 | 39.4 | 41.4 | 49.7 |
| 680 | 38.0 | 39.6 | 41.8 | 49.4 |
| 700 | 37.5 | 39.8 | 42.0 | 49.1 |

Примечание: * по Чвилевой и др., 1988

дарты и объективом 20x0.40. Результаты показали (табл. 1, рис. 3а), что форма кривой дисперсии отражения халькопирита из Рейнбоу очень сходна с кривыми дисперсии R халькопирита и кубических минералов этой группы. В то же время величины отражения исследованного минерала намного ниже (на 10–15%) соответствующих значений обычного халькопирита и незначительно меньше коэффициентов отражения талнахита (на 2–3%) и путоранита (на 1–2%). Измерение значений отражения у халькопирита, покрытого пленкой окисления, показало резкое снижение коэффициентов R по сравнению со свежеполированной поверхностью (на 20–25% в длинноволновой части спектра) и противоположный наклон кривой дисперсии, сходный по конфигурации с кривыми дигенита и халькозина (рис. 3б).

Микротвердость исследуемого халькопирита, измеренная на ПМТ-3 при нагрузке 20 г, лежит в пределах 114–235 кгс/мм², что ниже, согласно справочным данным (Anthony *et al.*, 1990), соответствующих значений у талнахита (261–277 кгс/мм²) и путоранита (263 кгс/мм²) и значительно превышает разброс значений у халькопирита (181–203 кгс/мм²).

Таким образом, легкая окисляемость на воздухе, также как оптические характеристики указывают на существенное отличие описываемого халькопирита из Рейнбоу от обычного халькопирита и на его сходство с кубическими минералами группы халькопирита.

Химический состав

Химический состав определялся с помощью рентгеноспектрального микроанализатора САМЕВАХ-SX-50 (МГУ), а также энергодисперсионного спектрометра Link ISIS на микроскопе JEM-100С. Условия измерения на САМЕВАХ-SX-50: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 30 нА, стандарты (элемент, линия) – CuS (CuKα), FeS (FeKα, SKα).

Полученные результаты в сопоставлении с данными по изохалькопириту и теоретическими составами минералов халькопиритовой группы приведены в табл. 2. Состав изученного минерала варьирует в небольших пределах (мас.%): Cu 31.23–34.75; Fe 27.87–32.26; S 34.98–36.03. В незначительных количествах отмечаются примеси Co (до 0.34, в одном анализе – 3.56 мас.%) и Ni (0.25–1.49 мас.%). В единичных случаях установлены Au (до 0.4 мас.%) и Ag (0.1 мас.%). Анализ хорошо пересчитывается на формулу халькопирита CuFeS₂. Интервалы колебаний формульных

Таблица 2. Химический состав (мас.%) легкоокисляющегося халькопирита из Рейнбоу (по данным рентгеноспектрального микроанализа в сопоставлении с литературными данными)

| № обр. | № ан | Cu | Au | Ag | Fe | Co | Ni | Zn | S | Сумма |
|--|------|-------|------|------|-------|-------------|-------|------|-------|--------|
| Гомогенный халькопирит | | | | | | | | | | |
| 4-10 | 8 | 31.23 | 0.37 | — | 27.87 | 3.56 | 1.49 | — | 35.06 | 99.58 |
| 4-10 | 6 | 32.39 | 0.24 | 0.10 | 32.36 | 0.34 | 0.20 | 0.02 | 35.53 | 101.18 |
| 4412-9 | 6 | 33.35 | — | 0.03 | 31.45 | н.о. | н.о. | — | 35.77 | 100.60 |
| 4412-9 | 5 | 33.56 | — | — | 32.16 | н.о. | н.о. | — | 35.68 | 101.40 |
| 4412-9 | 32* | 34.09 | — | — | 31.22 | н.о. | н.о. | — | 36.03 | 101.34 |
| 4-10 | 9 | 34.17 | 0.09 | — | 30.07 | 0.11 | 0.25 | 0.12 | 35.38 | 100.19 |
| 4412-6 | 15* | 34.75 | — | — | 30.25 | н.о. | н.о. | — | 34.56 | 99.56 |
| Средн. | | 33.36 | 0.10 | 0.02 | 30.77 | 0.57 | 0.28 | 0.02 | 35.43 | 100.55 |
| Ламелли из структур распада | | | | | | | | | | |
| 4412-9 | 3L | 32.63 | 0.40 | — | 31.85 | н.о. | н.о. | 0.02 | 35.55 | 100.45 |
| 4412-6 | 7L | 33.01 | — | 0.03 | 31.75 | н.о. | н.о. | 0.15 | 35.64 | 100.58 |
| 4412-6 | 10L | 33.21 | — | — | 31.42 | н.о. | н.о. | 0.02 | 34.98 | 99.63 |
| Средн. | | 32.63 | 0.13 | 0.01 | 31.42 | 0.06 | | | 35.39 | 100.22 |
| Изохалькопирит (Атлантис II, Красное море) (Missack <i>et al.</i> , 1989) | | | | | | | | | | |
| Гомогенный | | 34.04 | — | — | 32.20 | — | — | 0.15 | 33.87 | 100.26 |
| Ламелли (центр зерна)**(L-1) | | 31.69 | — | — | 34.51 | — | — | 0.20 | 33.85 | 100.25 |
| Ламелли (край зерна)***(L-2) | | 33.08 | — | — | 32.81 | — | — | 0.26 | 33.88 | 100.03 |
| Теоретический состав минералов халькопиритовой группы (Anthony <i>et al.</i> , 1990) | | | | | | | | | | |
| Халькопирит | | 34.56 | | | 30.52 | | | | 34.92 | 100.00 |
| Путоранит 4* | | | | | | | | | | |
| Cu ₁₈ (Fe,Ni) ₁₈ S ₃₂ | | 35.68 | | | 31.22 | | 0.51 | | 32.49 | 99.9 |
| Путоранит 5* | | | | | | | | | | |
| Cu ₁₆ (Fe,Ni) ₁₉ S ₃₂ | | 32.99 | | | 32.11 | | 1.63 | | 33.14 | 99.87 |
| Талнахит | | | | | | | | | | |
| Cu ₉ (Fe,Ni) ₈ S ₁₆ | | 37.15 | | | 29.10 | | 0.75 | | 33.31 | 100.31 |
| Моихукит | | | | | | | | | | |
| Cu ₄ Fe ₉ S ₁₆ | | 36.02 | | | 31.66 | | | | 32.32 | 100.00 |
| Хейкокит | | | | | | | | | | |
| Cu ₄ Fe ₉ S ₈ | | 32.18 | | | 35.35 | | | | 32.47 | 100.00 |
| Формульные коэффициенты (расчет на 4 атома в формуле) | | | | | | | | | | |
| N | Cu | Fe | Co | Ni | Zn | ΣFe, Co, Ni | S | ΣMe | Me/S | Cu/Fe |
| Гомогенный халькопирит | | | | | | | | | | |
| 8 | 0.90 | 0.92 | 0.11 | 0.05 | | 1.08 | 2.01 | 1.99 | 0.99 | 0.83 |
| 6 | 0.92 | 1.05 | 0.01 | 0.01 | | 1.07 | 2.01 | 1.99 | 0.99 | 0.86 |
| 6а | 0.95 | 1.02 | | | | 0.95 | 2.02 | 1.98 | 0.98 | 0.93 |
| 5 | 0.95 | 1.04 | | | | 1.04 | 2.01 | 1.99 | 0.99 | 0.91 |
| 32* | 0.97 | 1.01 | | | | 1.01 | 2.03 | 1.97 | 0.97 | 0.96 |
| 9 | 0.98 | 0.98 | | 0.01 | | 0.99 | 2.02 | 1.98 | 0.98 | 0.99 |
| 15* | 1.01 | 1.00 | | | | 1.00 | 1.99 | 2.01 | 1.01 | 1.01 |
| Средн. | 0.96 | 1.00 | 0.02 | 0.01 | | 1.03 | 2.01 | 1.99 | 0.98 | 0.93 |
| Ламелли из структур распада | | | | | | | | | | |
| 3L | 0.94 | 1.04 | | | | 1.04 | 2.02 | 1.98 | 0.98 | 0.90 |
| 7L | 0.94 | 1.03 | | | | 1.03 | 2.02 | 1.98 | 0.98 | 0.91 |
| 10L | 0.96 | 1.03 | | | | 1.03 | 2.00 | 1.99 | 1.00 | 0.93 |
| Средн. | 0.95 | 1.04 | | | | 1.04 | 2.02 | 1.99 | 0.99 | 0.91 |
| Изохалькопирит (Атлантис II, Красное море) (Missack <i>et al.</i> , 1989) | | | | | | | | | | |
| Гомог. | 0.99 | 1.06 | | | | | 1.95 | 2.05 | 1.05 | 0.93 |
| L-1 | 0.92 | 1.14 | | | 0.01 | | 1.94 | 2.07 | 1.07 | 0.80 |
| L-2 | 0.96 | 1.08 | | | 0.01 | | 1.95 | 2.05 | 1.05 | 0.88 |
| Состав минералов халькопиритовой группы | | | | | | | | | | |
| | Cu | Fe | Ni | S | ΣMe | Me/S | Cu/Fe | | | |
| Халькопирит | 1 | 1 | | 2 | 2 | 1 | 1 | | | |
| Путоранит 4* | 18 | | 18 | 32 | 36 | 1.12 | 1 | | | |
| Путоранит 5* | 16 | | 19 | 32 | 35 | 1.09 | 0.84 | | | |
| Талнахит | 9 | | 8 | 16 | 17 | 1.06 | 1.12 | | | |
| Моихукит | 9 | 9 | | 16 | 18 | 1.12 | 1 | | | |
| Хейкокит | 4 | 5 | | 8 | 9 | 1.12 | 0.8 | | | |

Примечание. Аналитики: И.А. Брызгалов (САМЕВАХ, МГУ); *Н.В. Трубкин (Link, ИГЕМ РАН); ** — среднее из 5 анализов; *** — среднее из 3-х анализов; 4* — среднее из 7 анализов 5* — среднее из 12 анализов; н.о. — компонент не обнаружен; прочерк — компонент не определялся

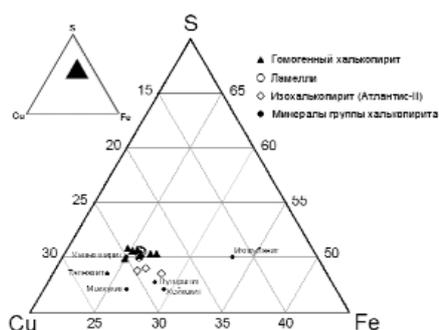


Рис. 4. Распределение составов легкоокисляющегося халькопирита (гомогенный и ламеллы в структурах расплава) из Рейнбоу, изохалькопирита из Атлантик-II (Missack *et al.*, 1989) и минералов группы халькопирита (Anthony *et al.*, 1990) на тройной диаграмме Cu-Fe-S (в ат. %)

коэффициентов: Cu от 0.90 до 1.01, (Fe + Co + Ni) от 0.99 до 1.08, что позволяет представить общую эмпирическую формулу в виде $Cu_{1-x}(Fe,Co,Ni)_{1+x}S_2$, где x меняется приблизительно в пределах от 0 до 0.09. При максимальном значении x (0.09) состав крайнего члена в атомных процентах составляет Cu 22.75, Fe 27.25, S — 50 и отклоняется от идеального (Cu — 25, Fe — 25, S — 50 ат.%) на 2.25 ат.% в содержаниях металлов. Отношение Me/S при этом сохраняется близким к единице, в отличие от изохалькопирита и минералов халькопиритовой группы, где оно всегда больше единицы. На тройной диаграмме Cu-Fe-S (рис. 4) составы проанализированного халькопирита из Рейнбоу лежат на конноде, отвечающей отношению $Me/S = 1$. От теоретического состава халькопирита они несколько сдвинуты в сторону возрастания количества Fe, т.е. в сторону изокубанита. Точки теоретических составов всех остальных минералов группы находятся на диаграмме ниже этой конноды.

Рентгеновские данные

Для исследования использован материал, извлеченный из предварительно проанализированного на микрозонде участка халькопиритовой зоны трубки. Регистрация спектра проводилась на автоматическом дифрактометре Rigaku D/Max-2000/PC, Cu-K α -излучение при непрерывной съемке со скоростью 0.1° (2 θ)/сек. При расчете вводилась поправка на эталон кремния.

Результаты рентгенографического исследования в сопоставлении с эталонными данными для тетраэдрического халькопирита и кубического халькопирита представлены в табл. 3. Сравнение с эталоном халькопирита обнаруживает удовлетворительное совпаде-

ние порошкограмм и вычисленных размеров элементарных ячеек.

Вместе с тем дифрактограмма изученного образца имеет ряд особенностей (табл. 3). Некоторые ее рефлексы заметно уширены. Это видно из третьего столбца, где для каждого отражения приведена полная ширина на середине максимума (FWHM; возрастает с увеличением угла отражения.). Среди них присутствуют в основном слабые рефлексы, определяющие тетрагональность халькопирита (рефлексы № 4, 6, 10.). Острые и сильные рефлексы, как видно из той же таблицы, в основном соответствуют отражениям кубического халькопирита и могут быть проиндиферированы в кубической решетке с несколько меньшим параметром.

Дополнительно проведена съемка порошкограмм по методу Дебая-Шерера (диаметр камеры 114) с кремнием в качестве эталона. Результаты, полученные на материале, экстрагированном из заранее проанализированного участка на свежеполитованном шлифе, соответствуют тетрагональному халькопириту. В порошкограмме, снятой из микроколичеств окисленного халькопирита, покрытого серой пленкой, присутствуют несколько дополнительных слабых линий (интенсивность 1–2) в малоугловой области. Из них линии с межплоскостными расстояниями 2.558 и 2.193 сходны с отражениями в эталонной порошкограмме анилита Cu_7S_4 (2.54, 2.59 и 2.16), минерала, по составу относящегося к высокомедистым сульфидам халькозин-дигенитового ряда (халькозин, джарлеит, анилит, дигенит с Cu/S от 2 до 1.125) (Габлина и др., 2000).

Обсуждение результатов

Как говорилось выше, максимальные отклонения от стехиометрической идеальной формулы для металлов в изученном халькопирите составляют 2.25 ат.%. Это укладывается в пределы, установленные при обработке справочных данных по составу халькопирита из континентальных месторождений — 2.4 ат.%. (Lafitte and Maury, 1982). Как известно из экспериментальных данных, близкие пределы (от $CuFeS_2$ до $Cu_{0.9}Fe_{1.1}S_2$) установлены в гидротермальных условиях для очень узкого поля халькопиритового твердого раствора при 350°C и 300°C в системах Cu-Fe-S, (Sugaki *et al.*, 1975) и Cu-Fe-Zn-S (Ueno *et al.*, 1980). Следовательно, халькопирит из Рейнбоу по составу не отличается от обычных природных и синтетических халькопиритов, несмотря на изотропность, легкую окисляе-

Таблица 3. Расчет дифрактограммы легкоокисляющегося халькопирита в сравнении с эталонами

| Изученный образец № 4412-6 | | | | Эталон халькопирита (83-0983 JCPDS) | | | Эталон кубического халькопирита (75-0253 JCPDS) | | |
|----------------------------|-----|--------------------|-------|-------------------------------------|--------------------|-----|---|--------------|-----|
| № | I | d | FWHM* | I | d | hkl | I | d | hkl |
| 1 | 100 | 3.04 | 0.169 | 100 | 3.036 | 112 | 999 | 3.0183 | 111 |
| 2 | 4 | 2.65 | 0.474 | 4.3 | 2.643 | 200 | 66 | 2.614 | 200 |
| 3 | 20 | 1.871 | 0.258 | 16.8 | 1.869 | 220 | 487 | 1.8483 | 220 |
| 4 | 32 | 1.857 | 0.275 | 32.5 | 1.854 | 204 | | | |
| 5 | 17 | 1.593 | 0.301 | 18.2 | 1.5916 | 312 | 269 | 1.5763 | 311 |
| 6 | 9 | 1.576 | 0.339 | 4.8 | 1.5712 | 116 | | | |
| 7 | 1.5 | 1.520 | 0.726 | 1 | 1.5181 | 224 | 11 | 1.5091 | 222 |
| 8 | 2.5 | 1.3578 | 0.502 | 1 | 1.3506 | 323 | | | |
| 9 | 4 | 1.3225 | 0.438 | 3.5 | 1.3216 | 400 | 52 | 1.3070 | 400 |
| 10 | 1.8 | 1.3033 | 0.567 | 1.8 | 1.3013 | 008 | | | |
| 11 | 3.2 | 1.2132 | 0.488 | 2.6 | 1.2118 | 332 | 76 | 1.1993 | 331 |
| 12 | 5 | 1.2052 | 0.423 | 5.1 | 1.2038 | 316 | | | |
| 13 | 1.4 | 1.1601 | 0.715 | 0.2 | 1.1687 | 208 | 7 | 1.1687 | 420 |
| | | $\bar{1}\bar{4}2d$ | | | $\bar{1}\bar{4}2d$ | | | $F\bar{4}3m$ | |
| | | $a=5.289(2)$ | | | $a=5.2864(1)$ | | | $a=5.228$ | |
| | | $c=10.422(6)$ | | | $c=10.4102(1)$ | | | $V=142.89$ | |
| | | $V=291.56$ | | | $V=290.9$ | | | | |

*FWHM – Full width at half Maximum – полная ширина на середине максимума

мость, низкие значения отражения и микро-твердости.

В пурораните и талнахите сходное изменение свойств предположительно связывалось с характером заполнения дополнительными атомами металлов пустот в халькопиритовой структуре (Филимонова и др., 1974; 1980), поскольку эти минералы отличаются от халькопирита избытком металлов ($Me/S > 1$). Очевидно, объяснение необычных характеристик халькопирита из Рейнбоу также заключается в особенностях структуры. Наиболее вероятно, что отмеченное на дифрактограммах расширение некоторых рентгеновских отражений для данного случая обусловлено дефектностью структуры. Судя по описанному выше сходству сильных и острых рефлексов полученной рентгенограммы с отражениями кубического халькопирита, распределение катионов по тетраэдрам серы мало отличается от кубического. Это означает тенденцию к равновероятному расположению разноразных катионов по тетраэдрам. В обычном тетрагональном халькопирите атомы меди и железа занимают строго упорядоченное расположение, в кубическом халькопирите – они полностью разупорядочены. Размытость рефлексов дифрактограммы, определяющих тетрагональность изученного минерала, с большой долей вероятности свидетельствует о неполном упорядочении распределения халькопиритовых количеств катионов по разным позициям.

Различное уширение рефлексов для разных линий связано, возможно, с конкретным

законом распределения областей с различной упорядоченностью. Вопрос о деталях этого явления требует дополнительного изучения с использованием методов микродифракции и высокоразрешающей электронной микроскопии. Поскольку халькопирит относится к полупроводникам и обладает антиферромагнитными свойствами (Воган, Крейг, 1981) перспективно также исследование магнитных и электрических характеристик.

Полученные данные позволяют рассмотреть некоторые особенности процесса окисления описываемого халькопирита. Как известно, вопрос о валентности меди и железа в халькопирите долгое время был спорным и сведения о мессбауэровских спектрах этого минерала противоречивы. Тем не менее в последнее время формула халькопирита дается в виде $Cu^+Fe^{3+}S_2$, где железо находится в высшей степени окисления, а медь одновалентна (Воган, Крейг, 1981). Если принять эту формулу за основу, то в халькопирите из Рейнбоу окислению могут подвергаться лишь атомы меди: $Cu^+ \rightarrow Cu^{2+}$. Возможно, процесс идет не до конца. Для сохранения баланса зарядов образующийся при этом избыток атомов Cu^+ диффундирует на поверхность шлифа, где образует пленку высокомедистых сульфидов ряда халькозин-дигенит, в которых доминирует одновалентная медь.

Таким образом, процесс окисления меди сопровождается ее диффузией. В связи с этим можно подчеркнуть, что медь в кристаллических структурах Cu-содержащих мине-

ралов нередко имеет высокую подвижность. Так в высокомедистых блеклых рудах, согласно рентгеновским исследованиям (Makovicky and Skinner, 1976), часть ионов меди находится в движении, не закрепляясь по определенным позициям, что во многом определяет нестехиометрию этих минералов (Мозгова, Цепин, 1983). Известно также, что на поверхности полированных шлифов Cu-содержащих минералов при их хранении на воздухе часто появляются новообразования сульфидов меди в виде кустистых агрегатов и пленок (Mozgova *et al.*, 1994).

Проведенное исследование показывает, что система Cu-Fe-S, интенсивно исследовавшаяся в прошлом веке (Merwin and Lombard, 1937; Schlegel und Schuller, 1952; Hiller and Probsthain, 1956; Yund and Kullerud, 1966; Cabri, 1973; Лихачев, 1973 и др.), все еще хранит в себе много загадок, требующих детального дальнейшего изучения с применением комплекса методов.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 01-05-64679) и Министерства науки и технологии РФ (Проект № 3.2.2. Федеральная программа «Мировой Океан»).

Литература

- Бородаев Ю.С., Мозгова Н.Н., Габлина И.Ф., Борганов Ю.А., Старостин В.И., Фаргуст Ф. Зональные трубки черных курильщиков из гидротермального поля Рейнбоу (Срединно-Атлантический хребет 36°14' с.ш.) // Вестн. Моск. ун-та. Сер.4. Геология. **2004**. № 3. С. 40 – 49.
- Будько И. А., Кулагов Э. А. Природный кубический халькопирит // Докл. АН СССР, **1963**. Т. 152, № 2. С. 408 – 410.
- Воган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов. М.: Мир, **1981**. 573 с.
- Генкин А. Д., Филлимонова А. А., Шагун Т. Н., Соболева С. В., Тронева Н. В. О кубическом кубаните и кубическом халькопирите // Геол. рудн. месторожд. **1966**. № 1.
- Габлина И.Ф., Мозгова Н.Н., Бородаев Ю.С. и др. Ассоциации сульфидов меди в современных океанских рудах гидротермального поля Логачев (Срединно-Атлантический хребет, 14°45' с.ш.) // Геология рудн. месторождений. **2000**. Т. 42, № 4. С. 329 – 349.
- Лихачев А. П. Экспериментальное исследование парагенезисов системы Cu-Fe-S. Минералы и парагенезисы минералов рудных месторождений. Л.: Наука, **1973**. С. 3 – 19.
- Мозгова Н.Н., Цепин А.И. Блеклые руды (Особенности химического состава и свойств). М.: Наука, **1983**. 280 с.
- Филлимонова А.А., Евстигнеева Т.Л., Лапутина И.П. Путоранит и никелистый путоранит – новые минералы из группы халькопирита // ЗВМО, **1980**. Вып. 3. С. 335 – 341.
- Филлимонова А.А., Муравьева И.В., Евстигнеева Т.Л. Минералы группы халькопирита в медно-никелевых рудах Норильского месторождения // Геология рудн. месторождений. **1974**. Т. XVI, № 5. С. 36 – 45.
- Чвилева Т.Н., Безмертная М.С., Спиригонов Э.М. и др. Справочник-определитель рудных минералов в отраженном свете. М.: Недра, **1988**. 504 с.
- Anthony J.W., Bideaux R.A., Bladh K.W., Nichols M.C. Handbook of mineralogy. Vol. I. Elements, sulfides, sulfosalts Mineral Data Publishing: Tucson, Arizona. **1990**. 588 p.
- Cabri L. J. New data on phase relations in the Cu-Fe-S system // Econ. Geol. **1973**. V. 68. № 4. P. 443 – 454. *Mineralogy Database*. **09.06.04**. <http://webmineral.com/data/Isocalcopyrite.shtml>
- Hiller J. E., Probsthain K. Thermische und röntgenographische Untersuchungen am Kupferkies // Z. Kristallogr. **1956**. Bd. 108. H. 1 – 2. S. 108 – 129. P. 443 – 454.
- Lafitte M., Maury R. Variations de stochiometrie de chalcopyrites naturelles // Bull. Mineral. **1982**. V. 105. P. 57 – 61.
- Makovicky E, Skinner B.J. Crystal structure of synthetic tetrahedrites Cu_{12+b}Sb₄S₁₃ and Cu_{12-b}Sb₄S₁₃ // N. Jb. Miner. Monatsh. **1976**. №3. S.141 – 143.
- Merwin H. E., Lombard R. H. The system Cu-Fe-S // Econ. Geol. **1937**. V. 32. P. 203 – 284.
- Missack E., Stoffers P., El Goresy A. Mineralogy, parageneses, and phase relations of copper-iron sulfides in the Atlantis II deep, Red Sea // Miner. Deposit. **1989**. V. 24. P. 82 – 91.
- Mozgova N., Borodaev Yu., Cherkashev G., Stepanova T., Zhimov E. High-temperature exsolution structures in submarine serpentinite-related massive sulfides (Mid-Atlantic ridge) // Internation conference: «Minerals of the Ocean». Abstracts. Ministry of Natural Resources, RAS, VNII Okeangeologia. **2002**. 20 – 23 April. Saint-Petersburg. P. 134 – 137.
- Mozgova N.N., Efimov A.V., Kuzmina O.V., Borodaev Yu.S. New growth of sulphides on the surface of polished sections // 16-th. General Meeting of IMA 4 – 9 Sept. **1994**. Abstracts. Piza. Italy. P. 288.
- Schlegel H., Schuller A. Die Schmelz und Kristallisationsgleichgewichte im System Kupfer-Eisen-Schwefel und ihre Bedeutung für die Kupfergewinnung // Freiburger Forschungs. **1952**. Reihe B. H. 2.
- Sugaki A., Shima H., Kitakaze A., Harada H. Isothermal phase relations in the system Cu-Fe-S under hydrothermal conditions at 350°C and 300oC // Econ. Geol. **1975**. V. 70. P. 806 – 823.
- Ueno T., Kitakaze A., Sugaki A. Phase relations in the CuFeS₂-FeS join // Tohoku Univ. Sci. Report. **1980**. Ser. 3. V. 16. P. 283 – 293.
- Yund R.A., Kullerud G. Thermal stability of assemblages in the Cu-Fe-S system // Journal of Petrology. **1966**. V. 7. P. 454 – 488.